



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

---

# **INFLUENCIA DE LA HISTORIA TÉRMICA SOBRE LA RESISTENCIA A EROSIÓN A ALTA TEMPERATURA DE RECUBRIMIENTOS DE BARRERA TÉRMICA (TBC)**

**Edison Berrio Ortiz**

[eberrio@unal.edu.co](mailto:eberrio@unal.edu.co)

Trabajo de grado para optar por el título de:  
**Magister en ingeniería Área Materiales y procesos**

**DIRECTOR**

Alejandro Toro, PhD.

[atoro@unal.edu.co](mailto:atoro@unal.edu.co)

**Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín  
Maestría en ingeniería - Materiales y Procesos  
FACULTAD DE MINAS  
2016**

## **Agradecimientos**

Agradecimientos especiales a mi padre Donelio Berrio y a mi madre Consuelo Ortiz, por su apoyo moral, sentimental y económico.

Karen Alejandra Bueno por su guía y apoyo emocional.

Alejandro Toro y a Pablo Gómez por permitirme ser parte del Proyecto Pro-TBC.

Luis Tobón, Augusto Barrios, Carlos Mario Serna, Alexander Arboleda, Daniel Guerra, Pablo Pantoja, Julián Mateo Ruiz, José David Acosta y Miguel Ortega por su guía y apoyo moral.

Compañeros proyecto Pro – TBC por sus recomendaciones.

## **Influencia de la historia térmica sobre la resistencia a erosión a alta temperatura de recubrimientos de barrera térmica (TBC)**

### **Resumen**

En este trabajo, recubrimientos de barrera térmica depositados por APS fueron sometidos a ciclos térmicos y desgaste por erosión de partículas, con el fin de evaluar la influencia del historial térmico en muestras de TBC sobre su resistencia a la erosión por partículas. Se determinaron mecanismos que participan en la remoción del material y el efecto del ángulo medio de impacto en dichos mecanismos. Con el fin de evaluar y simular los cambios estructurales y microestructurales del recubrimiento expuesto a temperaturas de una turbina, se realizó la implementación de mejoras y puesta a punto del equipo de fatiga térmica, y se desarrolló y puso a punto el equipo de erosión por partículas. Se observaron cambios en bandas correspondientes a las estructuras tetragonal y monoclinica de la YSZ, diferencias en textura de desgaste superficial de acuerdo a los ángulos medios de impacto y se establecieron correlaciones con los mecanismos de desgaste observados.

**Palabras Claves:** TBC, erosión, historial térmico, ciclos térmicos, fatiga térmica.

## **Influence of thermal history on resistance to high temperature erosion of thermal barrier coatings (TBC)**

### **Abstract**

In this work, thermal barrier coatings deposited by APS were subjected to thermal cycling and erosive wear particle, in order to evaluate the influence of thermal history on samples TBC on their resistance to particle erosion. Mechanisms involved in the removal of material and the effect of the average angle of impact such mechanisms were determined. In order to evaluate and simulate the structural and microstructural changes coating was exposed to temperatures of a turbine, implementation of improvements and tuning equipment thermal fatigue it was performed, and developed and tuned the equipment particle erosion. Changes were observed in the bands corresponding to tetragonal and monoclinic YSZ structures, differences in wear surface texture according to the media impact angles and correlations were established with wear mechanisms observed.

**Key Words:** TBC, erosion, thermal history, thermal cycles, thermal fatigue.

# CONTENIDO

1	INTRODUCCION .....	10
2	MARCO TEÓRICO .....	11
2.1	TURBINAS DE GENERACIÓN TERMOELÉCTRICA .....	11
2.2	RECUBRIMIENTOS TBC (THERMAL BARRIER COATINGS).....	13
2.3	FATIGA TÉRMICA .....	14
2.4	CONCEPTOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR .....	14
2.5	NOCIONES DE COMBUSTIÓN .....	16
2.6	TIPOS DE COMBUSTIÓN .....	18
2.7	COMBUSTIÓN ESTEQUIOMÉTRICA .....	18
2.8	COMBUSTIÓN COMPLETA CON EXCESO DE AIRE .....	18
2.9	COMBUSTIÓN INCOMPLETA CON DEFICIENCIA DE AIRE .....	19
2.10	COMBUSTIÓN INCOMPLETA CON MEZCLA DEFICIENTE .....	19
2.11	CONCEPTOS DE USO COMÚN EN COMBUSTIÓN .....	20
2.12	CALORES ASOCIADOS A LA COMBUSTIÓN.....	22
2.13	CÁLCULOS DE LAS PÉRDIDAS DE CALOR .....	24
2.14	POTENCIA DE COMBUSTIÓN .....	25
2.15	FUNDAMENTOS DE DESGASTE POR EROSIÓN.....	26
3	ESTADO DEL ARTE .....	30
3.1	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	34
3.2	JUSTIFICACIÓN .....	36
4	OBJETIVOS .....	38
4.1	OBJETIVO GENERAL .....	38
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	38
5	MATERIALES Y METODOLOGÍA .....	39
5.1	PRIMERA FASE: PRUEBAS DE FATIGA TÉRMICA.....	40
5.2	SEGUNDA FASE: PRUEBAS DE EROSIÓN A ALTA TEMPERATURA .	43
5.3	INTRODUCCIÓN DE MATERIAL PARTICULADO .....	46
5.4	SISTEMA DE MEDICIÓN DOBLE DISCO .....	48
5.5	CONTROL Y MEDICIONES PARA PRIMERA Y SEGUNDA FASES .....	49
5.6	PREPARACIÓN METALOGRAFICA.....	50
5.7	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	51
5.8	CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL.....	52

5.9	ESTEREOSCOPIA Y MICROSCOPIA OPTICA .....	52
5.10	MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO .....	53
5.11	TRATAMIENTO DIGITAL DE IMAGENES.....	54
6	RESULTADOS Y DISCUSION.....	55
6.1	ANALISIS DE LA TOPOGRAFIA SUPERFICIAL .....	55
6.1.1	Condición antes de erosión .....	55
6.1.2	Cambios superficiales causados por la erosión.....	59
6.2	INFLUENCIA DEL ANGULO MEDIO DE IMPACTO A 0 CICLOS .....	65
6.3	INFLUENCIA DEL ANGULO MEDIO DE IMPACTO EN MUESTRAS CON HISTORIAL TERMICO.....	67
6.4	ANALISIS MORFOLÓGICO Y MICROESTRUCTURAL .....	70
6.4.1	Análisis de porosidad y grietas .....	70
6.4.2	Transformaciones de fase .....	71
6.5	ANALISIS DE VARIACIONES DE MASA.....	79
6.5.1	Oxidación durante fatiga térmica .....	79
6.5.2	Tasa de erosión .....	80
6.6	VARIACION DE PROPIEDADES TERMICAS .....	81
7	CONCLUSIONES .....	83
8	Recomendaciones para trabajos futuros.....	85
9	BIBLIOGRAFIA .....	86
10	ANEXOS .....	92
10.1	Combustión.....	92
10.2	Artículo presentado como poster en el VIII Congreso Internacional de Materiales (CIM 2015)- Boyacá Colombia. ....	94

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Turbina de generación termoeléctrica - sección transversal. A) Imagen Real B) Esquema.

Figura 2. Etapas de expansión de una turbina GE 7FA con sus respectivos álabes fijos y móviles A) Esquema B) Imagen Real (Informe UNAL 2010)

Figura 3. Sistema TBC en un alabe de turbina de primera etapa (D.-J. Kim et al. 2010).

Figura 4. Representación esquemática de los mecanismos por los cuales se da la transferencia de calor en los sistemas TBC (Golosnoy, Cipitria, and Clyne 2009).

Figura 5. Fenómeno de combustión (García, Amell, and Burbano 2006)

Figura 6. Modos de falla por erosión para un sistema TBC por APS y un sistema TBC por EB-PVD (Nicholls, Deakin, and Rickerby 1999).

Figura 7. a) Dominio 1 b) Dominio 2 c) Dominio 3 de fallas reportadas por la literatura para sistemas TBC depositados por EB-PVD (Chen et al. 2004).

Figura 8. Etapas del trabajo de investigación

Figura 9. Corte y las muestras obtenidas con sus dimensiones finales para los ensayos posteriores.

Figura 10. A) Equipo de fatiga térmica B) Curva de respuesta de muestra TBC.

Figura 11. Equipo de fatiga térmica. a) Etapa de calentamiento con la muestra en el hogar b) Etapa de enfriamiento con la muestra en la parte superior.

Figura 12. Montaje de muestra de TBC en equipo de fatiga térmica.

Figura 13. A) Distribución física equipo de ensayos de ablación/erosión. B) Distribución esquemática vista en planta.

Figura 14. Porta-muestras equipo de erosión-ablación.

Figura 15. Ángulos medios de mayor desgaste erosivo en alabes de turbina G7FA (Boyce 2002).

Figura 16. Sistema de proyección de partículas

Figura 17. Tolva y sistema de flujo

Figura 18. Esquema sistema de doble disco para medición de la velocidad media de impacto de partículas erosivas

Figura 19. Pirómetros A) Extech 42570 B) Omega OS 3750.

Figura 20. Proceso de montaje de muestras TBC, (Barrios Tamayo 2013), Ubicado en Laboratorio de caracterización de materiales de la facultad de minas - UNAL

Figura 21. Mecanismo Impregnación al vacío (<http://metaseal.com/home> n.d.).

Figura 22. Esquema difracción de rayos X.

Figura 23. A) Estereoscopio NIKON SMZ-1500, B) Microscopio óptico Carl Zeiss AXIO SCOPE A1.

Figura 24. A) Imagen original B) Imagen con función Treshold C) Imagen Binarizada.

Figura 25. Aspecto de la superficie de las probetas (imágenes tomadas a 100 aumentos) a) 0 ciclos, b) 500 ciclos, c) 2000 ciclos.

Figura 26. Evolución de los espectros PSD en función del tiempo de ensayo.

Figura 27. Detalle de PSD de 0 a 2000 ciclos en frecuencias de 1.2 mm<sup>-1</sup> a 5 mm<sup>-1</sup> (ondulación y rugosidad).

Figura 28. Espectros PSD de muestras a P1-V) 0 Ciclos y P1-E90°) 0 ciclos Erosionadas a 90°

Figura 29. Aspecto de la superficie de la TC mostrando la presencia de grietas Intrasplat.

Figura 30. Aspecto de la superficie de la TC A) 0 Ciclos B) 0 Ciclos Erosionada a 90°. SEM.

Figura 31. PSD para muestras en diferentes condiciones: V= 0 Ciclos, F= 500 Ciclos y E90°= 500 ciclos + Erosión a 90°.

Figura 32. Micrografías SEM A) 0 Ciclos- Erosión 90° B) 500 Ciclos – Erosión 90°

Figura 33. PSD a 0 Ciclos E90°) Erosión 90° E60°) Erosión 60° y E45°) Erosión 45°

Figura 34. Micrografías SEM muestras erosionadas a A) 0 Ciclos – E 90° B) 0 Ciclos – E 60° y C) 0 Ciclos – E 45°.

Figura 35. PSD muestras con 500 Ciclos de fatiga térmica sometidas a erosión con ángulo medio de impacto de 45°, 60° y 90°.

Figura 36. Micrografías SEM A) 500 Ciclos- 90° B) 500 Ciclos – E 60° y C) 500 Ciclos - E45°.

Figura 37. Estereoscopias a 100 aumentos, gráfica de superficies sometidas a erosión.

Figura 38. Porcentaje de Poros y Grietas en muestras con 0 Ciclos y 500 Ciclos erosionadas a 90°.

Figura 39. Porcentaje Poros y Grietas de muestras 0 ciclos erosionadas a 90°, 60° y 45°. NE=No erosionada.

Figura 40. Porcentaje Poros y Grietas de muestras con 500 ciclos erosionadas a 90°, 60° y 45°. NE=No erosionada.

Figura 41. Difractograma de rayos X de muestra sin historial térmico

Figura 42. Mecanismo de aumento de tenacidad a la fractura por transformación de fase (Tabares 2012).

Figura 43. Sección transversal de sistemas TBC, a) 0 ciclos b) 500 ciclos.

Figura 44. SEM de muestras erosionadas a 90° A) 0 Ciclos B) 500 Ciclos

Figura 45. Thermally Grown Oxide (TGO) en muestra TBC sometida a 500 ciclos de fatiga térmica.

Figura 46. Mapas composicionales en muestra TBC sometida a 500 ciclos de fatiga térmica.

Figura 47. Espectros Raman a) 500 ciclos b) 0 ciclos.

Figura 48. Mapeo Raman en muestra 0 ciclos erosionada a un ángulo de 90°

Figura 49. Mapeo Raman en muestra con 500 ciclos erosionada a un ángulo de 90°

Figura 50. Masa de las muestras vs. Número de ciclos de fatiga térmica.

Figura 51. Tasa de erosión vs. Ángulo medio

Figura 52. a) Temperatura vs tiempo, ciclos 1 y 500; b) Gradiente térmico vs tiempo ciclo 1 y 500.



## **LISTA DE TABLAS**

Tabla 1. Tipos de combustión

Tabla 2. Parámetros de los ciclos térmicos.

Tabla 3. Parámetros de combustión, Gas Oxígeno y Gas Natural.

Tabla 4. Parámetros sistema doble disco

Tabla 5. Parámetros del perfil de ondulación

Tabla 6. Porcentaje en peso de fases tetragonal, monoclinica y cúbica

# 1 INTRODUCCIÓN

El surgimiento de los Recubrimientos de Barrera térmica o *Thermal Barrier Coatings* (TBC, por sus siglas en inglés) se remonta a los años 40 del siglo XX cuando los aviones impulsados por motores a reacción eran una opción muy costosa debido a la poca vida útil de los materiales que componían las turbinas, por lo cual se empezaron a dar los primeros pasos hacia la creación de recubrimientos que tuvieran la capacidad de soportar elevadas temperaturas manteniendo su estabilidad estructural y adhesión al sustrato (Miller 1997). Los sistemas TBC se han utilizado para proteger las piezas del calor y el desgaste e incrementar la eficiencia. Actualmente se consideran sistemas de cuatro componentes: un sustrato de una superaleación, una capa de anclaje o *Bond Coat* (BC) resistente a la oxidación y a la corrosión a altas temperaturas, una capa de óxido que crece durante el tiempo de operación conocida como *Thermally Grown Oxide* (TGO) y una capa cerámica *Top Coat* (TC) que protege del desgaste y altos flujos de calor al resto del sistema. La importancia en el desarrollo de los sistemas TBC radica en la tendencia hacia un aumento continuo de la temperatura de entrada - *Turbine Entry Temperature* (TET) en los motores a reacción, con el objetivo de incrementar la potencia y reducir el consumo de combustible. Sin embargo, investigaciones previas muestran que los sistemas de barrera térmica pueden sufrir fallas durante el servicio por efecto de fatiga térmica cuando se apaga y se enciende constantemente una turbina (Mideksa and Kallbekken 2010)(Ministerio de Minas y Energía 2013). La fatiga térmica se genera debido a que el material se somete a gradientes térmicos, induciendo esfuerzos residuales en el material, además de cambios en la microestructura y propiedades de la TC (Trunova et al. 2008). Durante la etapa de enfriamiento, el sustrato, con mayor coeficiente de expansión térmica tiende a contraerse más, mientras la capa con menor coeficiente se contrae con menor rapidez; como consecuencia surgen esfuerzos de tracción y compresión en el componente. Tan pronto como las temperaturas se elevan estos esfuerzos se “alivian”, sin embargo por debajo de determinada temperatura permanecen en el volumen generando nucleación y propagación de grietas lo cual termina en fractura frágil (Jaroslav 2015). Los cambios morfológicos y/o estructurales en el sistema TBC debidos a la fatiga térmica, así como la respuesta diferencial de materiales fatigados y no fatigados frente a una acción erosiva a alta temperatura son la razón de estudio en este trabajo.

## 2 MARCO TEÓRICO

### 2.1 TURBINAS DE GENERACIÓN TERMOELÉCTRICA

Las turbinas a gas son dispositivos de gran envergadura, diseñados para transformar la energía potencial química de un combustible en energía mecánica útil de tipo rotacional directamente transformable a su vez en energía eléctrica. En la Figura 1 se muestra la sección transversal de una turbina a gas.

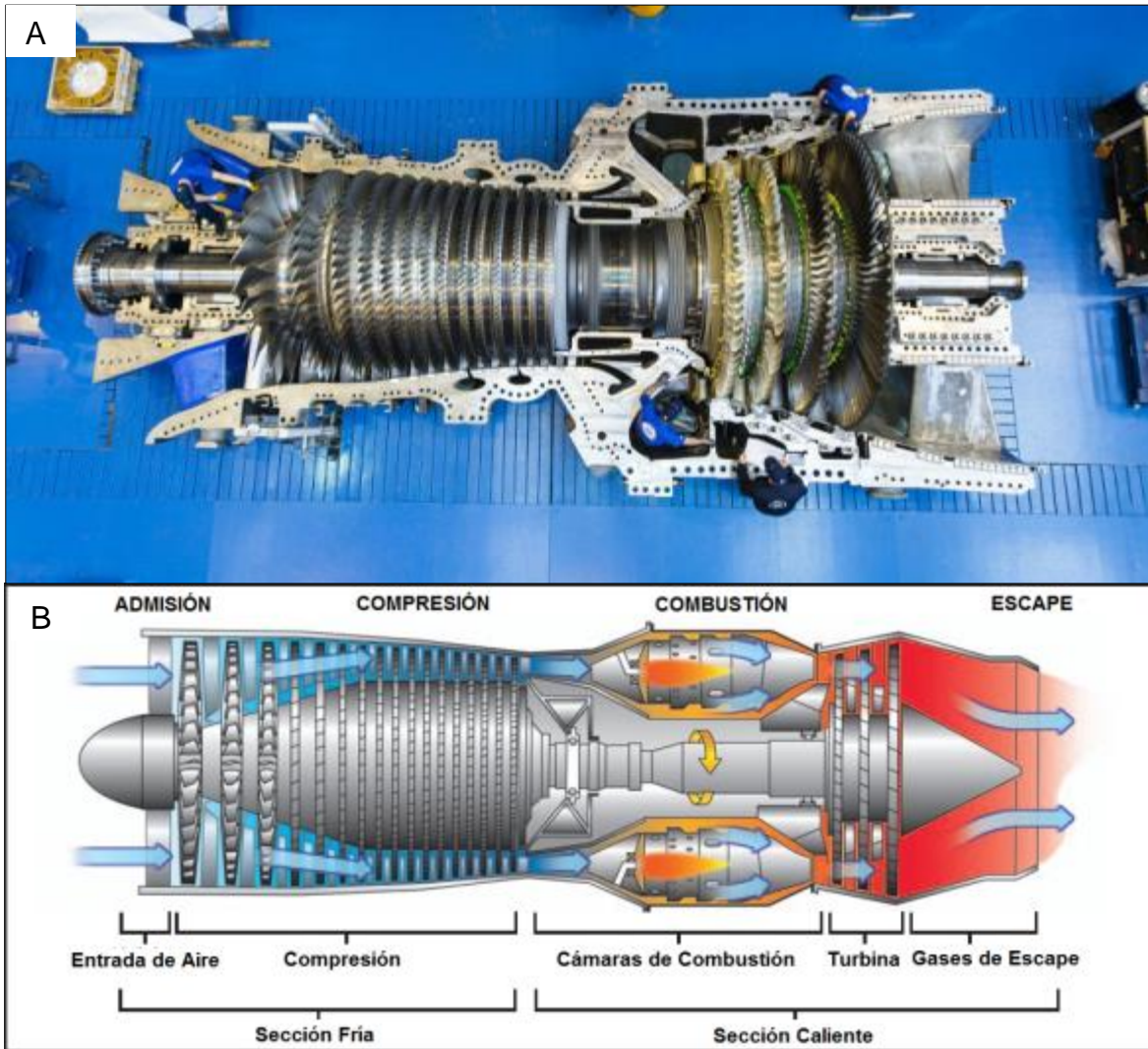
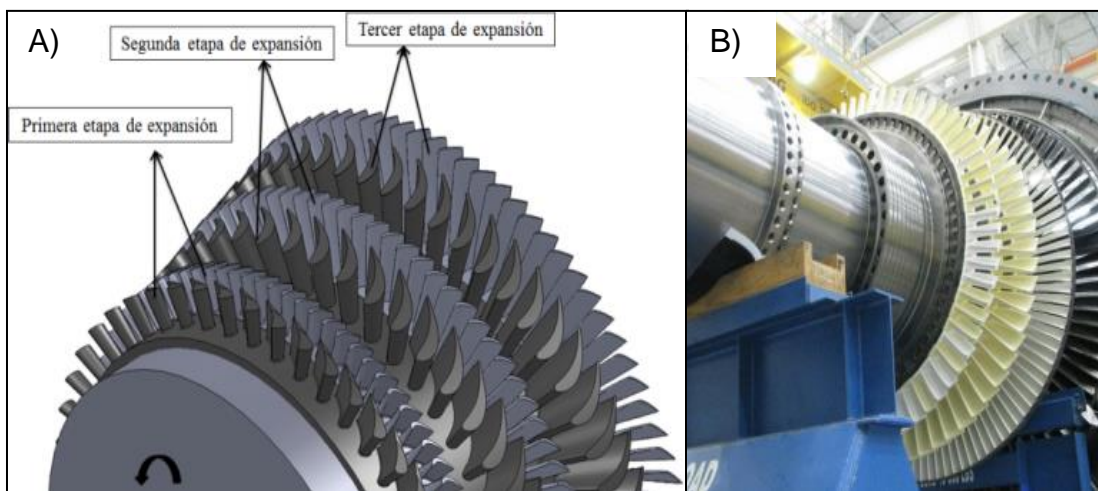


Figura 1. Turbina de generación termoeléctrica - sección transversal. A) Imagen Real B) Esquema.

Como se describe en la Figura 1 el mecanismo de funcionamiento de la turbina inicia con la captación de aire filtrado tomado directamente de la atmósfera en la zona de admisión, éste es comprimido pasando por diferentes etapas de álabes en la zona de compresión hasta alcanzar la presión de trabajo requerida para dar inicio a la reacción de combustión. Seguidamente el aire comprimido se mezcla con el combustible (gas natural) en la zona de combustión para dar lugar a la reacción exotérmica de combustión. Posterior al proceso de combustión en la zona de escape se evacúan a alta temperatura y presión gases de combustión con un alto nivel energético, éstos son direccionados rumbo a la sección de rotores de turbina o etapa de turbina.

La primera etapa a la cual se enfrentan estos gases se conoce como estator, el cual es un disco fijo de carácter estático no solidario al eje de turbina, compuesto de una serie de álabes los cuales tienen la misión de re-direccionar y acelerar el flujo de gases, con el fin de que choquen contra los álabes del rotor de turbina como se muestra en la Figura 2, y se pueda así aprovechar al máximo la energía que poseen para transmitir de manera eficiente una gran cantidad de movimiento al rotor (Informe UNAL 2010), finalmente este eje rotor se encuentra acoplado a un generador eléctrico en el cual mediante campos magnéticos convierte el movimiento mecánico angular en corriente eléctrica al interior de una bobina de cobre.



**Figura 2. Etapas de expansión de una turbina GE 7FA con sus respectivos álabes fijos y móviles A) Esquema B) Imagen Real (Informe UNAL 2010)**

Para incrementar la eficiencia de las turbinas las temperaturas de combustión son llevadas a niveles cada vez más altos, sin embargo el aumento en las temperaturas de operación va acompañado de una inevitable degradación de los componentes como álabes y *liners*. Los sistemas TBC ofrecen una alternativa para

operar a temperaturas superiores a los 1000°C evitando la degradación de estos componentes al proporcionar aislamiento y una reducción en la temperatura de las partes estructurales del componente, en este caso el Inconel 625.

## 2.2 RECUBRIMIENTOS TBC (THERMAL BARRIER COATINGS)

Un sistema **TBC** consta de cuatro capas diferenciadas (figura 1): sustrato, capa intermetálica o **BC** (Bond Coat) tipo MCrAlY, Oxido térmicamente crecido o **TGO** (Thermally Grown Oxide) de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_2$  y espinelas tipo  $\text{CrAlO}$ , que se desarrollan durante la exposición a alta temperatura, y la Capa cerámica o **TC** (Top Coat) de  $\text{ZrO}_2$  estabilizada con 7-8% de  $\text{Y}_2\text{O}$  depositada por aspersión térmica plasma o APS (Atmospheric plasma spray) (Eriksson et al. 2014).

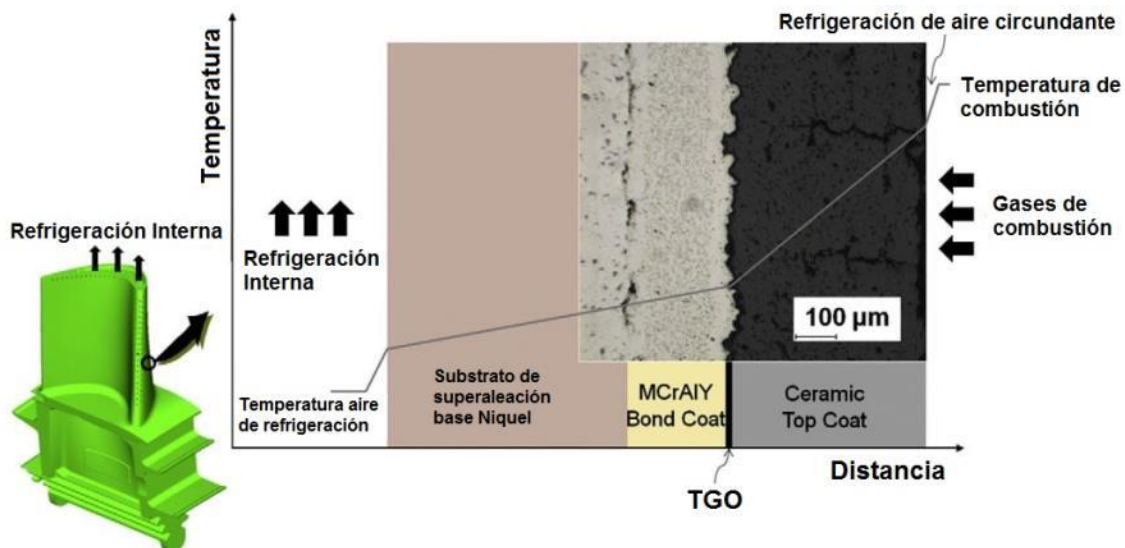


Figura 3. Sistema TBC en un alabe de turbina de primera etapa (D.-J. Kim et al. 2010).

La Figura 3 muestra un perfil de temperatura a través de un sistema TBC en un alabe de primera etapa. El gradiente negativo de temperatura resultante en la TC se ha reportado de aproximadamente 100 a 150°C, y de 400°C en el sistema TBC (D.-J. Kim et al. 2010). Gran parte del descenso de temperatura ocurre en la TC, pero la deposición directa de la TC en el sustrato incrementa la probabilidad de falla en la intercara TC/sustrato debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica CTE (Coefficient of Thermal Expansion), así que una capa intermedia de BC es aplicada entre la TC y el sustrato, aumentando así la resistencia del sistema y aliviando el estrés térmico causado por la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre la TC y el sustrato (D.-J. Kim et al. 2010).

Los principales cambios microestructurales encontrados en los sistemas TBC en condiciones de operación se deben a diferentes factores como esfuerzos

causados por la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica, la sinterización de la TC asociada al tiempo de exposición a altas temperaturas, y finalmente a la oxidación de la BC. La TGO que resulta de la oxidación de la BC se ha considerado como una de las primeras causas de falla en el sistema TBC, los sistemas TBC usados en los álabes de turbina se exponen a condiciones de oxidación isotérmica y de fatiga térmica, de las cuales ésta última tiene mayor influencia sobre la falla del recubrimiento (D.-J. Kim et al. 2010).

### **2.3 FATIGA TÉRMICA**

La fatiga térmica se genera debido a que el material se somete a gradientes térmicos que inducen en el material esfuerzos residuales, además de cambios en la microestructura y en las propiedades de la capa superficial. Los esfuerzos residuales de tipo compresivo en la capa superficial se pueden producir debido a un rápido enfriamiento, en lo que constituye un fenómeno de temple.

Los coeficientes de dilatación térmica de los materiales cerámicos son inferiores a los metálicos, durante el proceso de fatiga térmica específicamente en el enfriamiento, la capa con mayor coeficiente de dilatación térmica (BC) intenta contraerse más, mientras la capa con menor coeficiente (TC) se lo impide. Como consecuencia surgen esfuerzos en el componente, tan pronto como las temperaturas se elevan estos esfuerzos se relajan, sin embargo por debajo de determinada temperatura estos esfuerzos permanecen en el cuerpo de manera permanente (Novikova, 1974).

### **2.4 CONCEPTOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR**

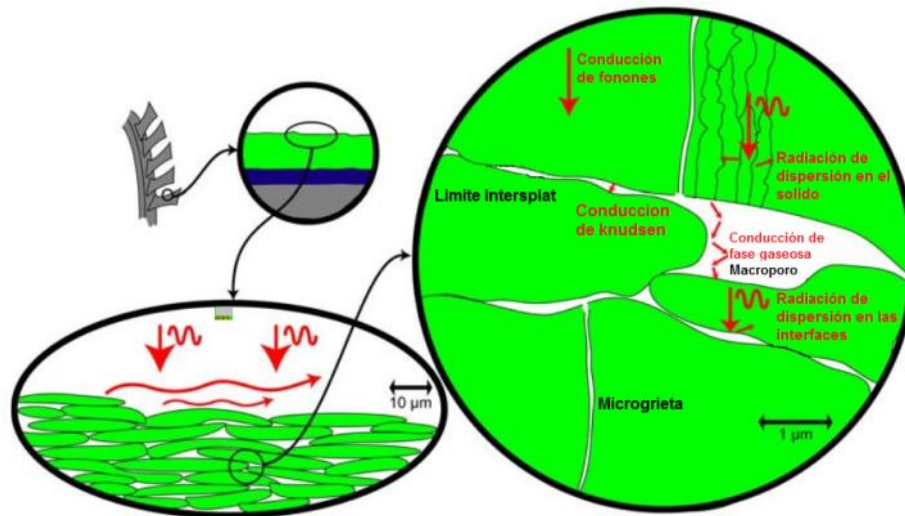
Conocer la transferencia de calor al interior de los sistemas TBC es de importancia para entender su funcionamiento. En la actualidad los sistemas TBC obtenidos mediante deposición por plasma (APS) tienen niveles relativamente altos de porosidad (~ 15%) y la arquitectura de los poros, es decir, su morfología, la conectividad y la escala, tiene una fuerte influencia en el flujo de calor. Las contribuciones de transferencia de calor por convección, conducción y radiación deben también ser consideradas, de hecho, el flujo de calor por convección dentro de un sistema TBC generalmente hace una contribución insignificante a la transferencia de calor total a través del recubrimiento, aunque lo que podría describirse como la convección puede ser importante si hay defectos a través del espesor tales como las llamadas grietas de segmentación (Ahmaniemi et al. 2004)(Guo, Murakami, and Kuroda 2006).

Los mecanismos por los cuales ocurre la transferencia de calor en los sistemas de barrera térmica son la conducción en sólidos, transmisión por radiación, y conductividad en los gases.

La transferencia de calor por conducción es en gran parte predominante. Sin embargo, no es solamente la conducción a través de cerámica sólida que es importante. Dependiendo de la arquitectura de poros, la conducción a través del gas en los poros puede desempeñar un papel significativo, especialmente en las altas presiones de gas normalmente actuando en turbinas de gas (aunque raramente aplicado en mediciones de laboratorio de la conductividad). La durabilidad de la estructura de poros en condiciones de servicio es también de importancia, y esta revisión cubre algunos trabajos recientes sobre cómo la arquitectura de los poros, y por lo tanto la conductividad, se ve afectada por los fenómenos de sinterización. Parte de la información se presenta en relación con las áreas en las que la investigación y el desarrollo de trabajo necesitan ser enfocados si se quieren lograr mejoras en el comportamiento del revestimiento.

La conductividad es dependiente del camino medio libre molecular ( $\lambda$ ), que a su vez se determina en función de la presión y la temperatura. A presión y temperatura ambiente el valor de  $\lambda$  es de 60 nm cayendo hasta 2 nm a 30 bar y subiendo hasta 400 nm a 2000 grados Kelvin. (Golosnoy, Cipitria, and Clyne 2009).

Incluso si se supone que la convección puede ser ignorada dentro de TBCs, la radiación es potencialmente significativa y esta contribución al flujo de calor es sensible a las temperaturas absolutas de la fuente de calor, en lugar de sólo la diferencia entre ellos, como para la conducción. Por supuesto, es posible atribuir una contribución aproximada a la conductividad de la radiación, siempre que las temperaturas implicadas sean especificadas.



**Figura 4.** Representación esquemática de los mecanismos por los cuales se da la transferencia de calor en los sistemas TBC (Golosnoy, Cipitria, and Clyne 2009).

Las dimensiones del poro son mucho más grandes que el camino libre medio. Sin embargo, queda por debajo del valor del gas libre si la estructura de poros es más fina, y se debe exclusivamente a las colisiones moleculares del gas con la pared (límites de los intersplat) también denominado conducción Knudsen, como se muestra en la Figura 4.

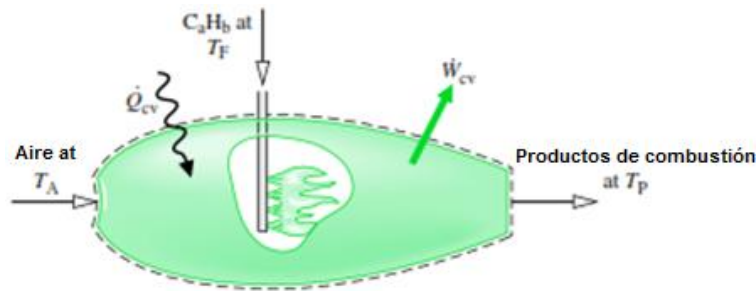
La escala de la estructura de los poros (y el tamaño de grano) puede también afectar la transferencia de calor por radiación, ya que la radiación puede ser dispersada por las intercaras (y por los límites de grano). Así una estructura a escala fina tiende a resultar en un aumento de la dispersión y reducción de la transmisión. Otro efecto de escala se refiere a la posibilidad de convección dentro o entre los poros (T.J. Lu, Stone and Ashby 1998)(T J Lu 1998)(Zhao et al. 2004)(Zhao et al. 2004). La transferencia de calor por convección dentro de los poros cerrados sólo es probable que sea significativa si éstos son mayores a ~ 10 um (Clyne et al. 2006). Si la presión es alta (pero la temperatura no lo es), entonces este tamaño mínimo cae, pero en general la transferencia de calor por convección a través de la red de la porosidad es despreciada (Clyne et al. 2006).

## 2.5 NOCIONES DE COMBUSTIÓN

La combustión es una reacción de oxidación en la que los elementos combustibles (C, H y S) reaccionan con el Oxígeno, liberándose calor y formando productos de combustión. El calor liberado proviene de la energía química almacenada en las moléculas de los combustibles, con el objetivo principal de generar a partir de



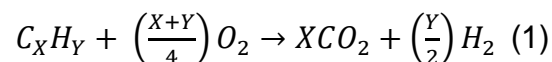
energía química del gas una cantidad de calor para un determinado proceso como se muestra en la Figura 5 (Amell 2002).



**Figura 5. Fenómeno de combustión** (García, Amell, and Burbano 2006)

La presencia de un combustible y el comburente no es condición suficiente para que la combustión se inicie, se auto sostenga y se propague. Es necesaria la existencia de otras condiciones complementarias para su ocurrencia, las cuales están asociadas a propiedades físicas y químicas de la mezcla combustible y comburente. Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, la combustión de un combustible ocurre de manera sostenida cuando se dan simultáneamente las siguientes condiciones:

- Combustible y comburente en proporciones adecuadas, ello está relacionado con que la mezcla combustible – comburente debe encontrarse en su respectivo intervalo de inflamabilidad. Adicionalmente se requiere que se dé un contacto óptimo entre las moléculas de combustible y comburente
- La mezcla del combustible y comburente se debe energizar hasta alcanzar su temperatura de ignición. Esta condición está asociada a dos propiedades características de una mezcla combustible – comburentes como son: la energía y temperatura de ignición. Como puede observarse la ocurrencia y propagación de combustión, dependerá de si se tienen condiciones coincidentes con tres propiedades de combustión: intervalos de inflamabilidad, energía de ignición y temperatura de ignición.



Dónde:

X= Número de átomos de carbono en el gas

Y= Número de átomos de hidrógeno en el gas

La ecuación 1 representa una combustión completa a condiciones estequiométricas, si no se completa esta reacción adicionalmente comenzarán a aparecer productos como el monóxido de carbono y el hidrógeno en los productos finales. Es de aclarar que la formación de dióxido de carbono y vapor de agua a partir de los reactivos no es directa, la ruptura de las moléculas de gas y la formación de productos proceden a través de numerosas reacciones en cadena, estas reacciones son procesos químicos auto-sostenidos que consisten en una serie de reacciones en las cuales se forman productos intermedios en unas etapas y se consumen en otras, las reacciones elementales se llaman pasos propagadores de la cadena y los átomos y radicales que participan en la propagación de la misma se denominan transportadores de cadena (Amell 2002).

## 2.6 TIPOS DE COMBUSTIÓN

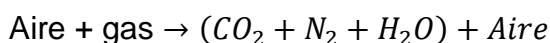
Para quemar  $1 \text{ m}^3$  de gas se necesita un volumen teórico de aire,  $V_a$ , para obtener una combustión neutra o estequiométrica, el aire y el gas tienen un movimiento rápido y su contacto se produce en un periodo muy corto; la mezcla gas-aire no es siempre homogénea ya que en muchos casos el aire admitido no se utiliza en su totalidad, bien sea por falta o por exceso, por esta razón se han definido varios tipos de combustión dependiendo del volumen de aire realmente empleado. Este volumen se expresa como:  $V_t = n \cdot V_a$  (Gregotio 2006), donde  $n$  es el factor de aire, que se define como la relación entre el volumen de aire realmente usado para combustión y la cantidad de aire necesario para la combustión estequiométrica  $V_a$ , ambos bajo las mismas condiciones, así, de acuerdo con el valor de  $n$  se tendrán diferentes niveles de combustión (Fristrom 1969).

## 2.7 COMBUSTIÓN ESTEQUIOMÉTRICA

Esta se consigue cuando el aire y el gas reaccionan en cantidades teóricas dadas por las reacciones balanceadas, en este caso, la proporción de aire  $n$  es igual a uno y los productos no contienen oxígeno libre ni elementos inquemados presentándose el máximo volumen de  $CO_2$ .

## 2.8 COMBUSTIÓN COMPLETA CON EXCESO DE AIRE

En este caso se utiliza un volumen de aire mayor al teórico, siendo  $n > 1$ , el exceso no toma parte en la reacción y se encuentra en los productos, absorbiendo parte del calor que se genera



Como en los productos se encuentra oxígeno, la combustión también se denomina oxidante.

## 2.9 COMBUSTIÓN INCOMPLETA CON DEFICIENCIA DE AIRE

Esta se presenta cuando el aire utilizando es menor que el teórico y todo el oxígeno se consume en el proceso. La deficiencia se expresa como  $1-n$ . El combustible no es completamente oxidado y en los productos de la reacción se encuentran, además del  $CO_2$  y el vapor de agua, monóxido de carbono e hidrogeno, productos de una reacción incompleta. Debido a la presencia de elementos reductores en los productos ( $CO, H_2$ ) esta combustión se denomina también *reductora* (Moran, Shapiro, and Turégano 2004)

## 2.10 COMBUSTIÓN INCOMPLETA CON MEZCLA DEFICIENTE

Esta combustión es obtenida cuando en los humos se encuentran productos de una combustión completa ( $CO_2, H_2O$ ), gases combustibles y oxígeno. La situación puede presentarse cuando al tenerse temperatura bastante elevada en la zona de reacción, mayores de  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , ocurre disociación de los productos iniciales, en el caso más general, esto puede suceder cuando se realice localmente una combustión por mezcla no homogénea, por temperatura insuficiente o por un enfriamiento brusco.

Se suelen considerar los productos de esta combustión como la suma de los productos de una combustión incompleta con deficiencia de aire, mas aire adicional sin usar, así en la mayor parte de los casos el aire admitido no se utilice en su totalidad en el proceso, por esto se debe considerar el factor de aire total  $n$  como la suma de una cantidad de aire  $n_1$  que realmente reacciona con el gas más una cantidad de aire  $n_2$  que no interviene en la combustión y actúa como diluyente de los productos finales.

Dependiendo de los valores de  $n_1$  y  $n_2$  se pueden clasificar los diferentes tipos de combustión, esto se muestra en la siguiente Tabla 1 (García, Amell, and Burbano 2006)

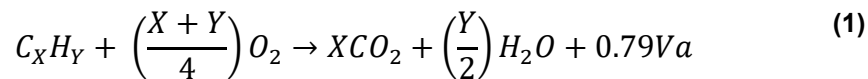
Tabla 1. Tipos de combustión

<b>n1</b>	<b>n2</b>	<b>Tipo de combustión</b>
1	0	Neutra
1	>0	Oxidante

<1	0	Reductora
<1	>0	Mixta

## 2.11 CONCEPTOS DE USO COMÚN EN COMBUSTIÓN

**Volumen de aire teórico:** volumen de aire en  $m^3$  que se necesita para quemar completamente un metro cubico de gas cuando estos se mezclan en proporciones estequiometricas de acuerdo a la reacción que se muestra en la ecuación 1, asumiendo comportamiento ideal , se observa que por cada  $1 m^3$  gas  $C_XH_Y$  se necesitan  $\frac{X+Y}{4} m^3$  de oxígeno , si se toma el nitrógeno presente en el aire como inerte (sin reaccionar ni formar productos), este aparece en los productos sin quemarse en la reacción mostrada en 1 se puede escribir también como:



$$Va = \frac{V_{O_2}}{0.21} = 4.76V_{O_2} = 4.76\left(\frac{X+Y}{4}\right) \quad (2)$$

**Volumen total de dióxido de carbono ( $V_{CO_2}$ ),** es el volumen en  $m^3$ , de  $CO_2$  producido en la combustión completa de  $1 m^3$  de gas de la reacción mostrada en 1 se tiene

$$V_{CO_2} = X \quad (3)$$

**Volumen total de agua ( $V_{H_2O}$ ),** son los  $m^3$  de vapor de agua producida por la combustión completa de  $1 m^3$  de gas

$$V_{H_2O} = \frac{Y}{2} \quad (4)$$

**Volumen total de nitrógeno ( $V_{N_2}$ )** son los  $m^3$  ( $n$ ) de  $N_2$  presentes en los humos al quemar  $1 m^3$ ( $n$ ) de gas con una cantidad de aire igual a la estequiometria se calcula como

$$V_{N_2} = 0.79Va + yN_2 \quad (5)$$

Donde:

$yN_2 = \text{fracción volumétrica de } N_2 \text{ en el gas combustible}$

**Volumen de humos húmedos ( $V_{HH}$ )**, son  $1m^3(n)$  de humos producidos por la combustión completa de  $1m^3(n)$  de gas con el aire teórico, la expresión general es:

$$1m^3(n)gas + Va \rightarrow V_{CO_2} + V_{H_2O} + V_{N_2} \quad (6)$$

De acuerdo a la expresión anterior el  $V_{HH}$  se calcula como:

$$V_{HH} = V_{CO_2} + V_{H_2O} + V_{N_2} \quad (7)$$

**El volumen de humos secos  $V_{HS}$**  es el volumen de productos secos (sin vapor de agua) producidos por la combustión de  $1 m^3(n)$  de gas con el aire teórico, se calcula como:

$$V_{HS} = V_{CO_2} + V_{N_2} \quad (8)$$

**Porcentaje máximo de dióxido de carbono  $g_0CO_2$** , es la relación entre el volumen de  $CO_2$  producido en la combustión completa y el volumen de humos secos

$$g_0CO_2 = \left( \frac{V_{CO_2}}{V_{HS}} \right) \quad (9)$$

Esta característica es muy importante ya que al compararla con el porcentaje de  $CO_2$  real leído en un analizador de humos secos, se pueden conocer las condiciones en las cuales se desarrolla la combustión.

**Poder calorífico (P.C):** es la cantidad de calor que se obtiene por la combustión de  $1 m^3 (n)$  de gas con un volumen de aire  $Va$ , obteniendo los productos a  $0^\circ C$  y  $1 \text{ atm}$ . Cuando se considera que el agua presente en los humos se encuentra en forma líquida, se habla de poder calorífico superior, si se considera en estado de vapor, se habla de poder calorífico inferior (Fristrom 1969).

**Índice de wobbe  $W$ .** se define como la relación entre el poder calorífico superior y la raíz cuadrado de la gravedad o densidad específica del gas:

$$W = \frac{PCS}{\sqrt{d}} \quad (10)$$

**Límites de inflamabilidad**, estos límites hacen referencia al porcentaje en volumen de gas que se debe tener en la mezcla gas-aire para que pueda darse la reacción. Existe un límite inferior (L.I) y un límite superior (LSI) fuera de los cuales, aunque la mezcla está expuesta a una temperatura alta, mezcla no se enciende.

**Temperatura de rocío (tr)** es la temperatura de los humos en la cual se inicia la condensación del vapor de agua presente en ellos, para calcularla es necesario hallar primero la presión de vapor, que en el momento de la condensación del agua es igual a la presión de saturación de los humos esta presión se calcula según la siguiente ecuación.

$$P_{sat} = P_{vap} = \frac{V_{H_2O}}{V_{HH}} * Pt \quad (11)$$

Donde Pt es la presión total, la cual por lo general es la atmosférica, con este valor de presión de saturación se obtiene la temperatura correspondiente por medio de la tabla de vapor saturado.

## 2.12 CALORES ASOCIADOS A LA COMBUSTIÓN

En un proceso de combustión se debe garantizar que todo calor generado se transfiera eficientemente a la carga, por lo cual es necesario controlar las pérdidas de calor que se presentan básicamente por la salida de los gases de combustión a alta temperatura y el calentamiento del equipo. Es necesario entonces conocer las pérdidas de calor que se presentan básicamente por el calentamiento de estos productos. La presencia de agua en forma de vapor y la presencia de gases sin quemar (CO, H<sub>2</sub>) como resultado de una combustión incompleta.

Con un diagrama de eficiencia, y conociendo las concentraciones de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en los humos secos a partir del muestreo de los productos por un analizador, y la temperatura de salida de estos humos es posible calcular el rendimiento teórico de un proceso cualquiera.

$$\eta_t = \frac{Q_{total} - Q_{perdido}}{Q_{total}} \quad (12)$$

Donde  $Q_{total}$  poder calorífico superior del gas que se quema  $Q_{perdido}$  Calor total que se pierde en el proceso las pérdidas de calor que se presentan están asociadas principalmente a los humos y la transferencia de calor por radiación y convección hacia el equipo y los alrededores, debido a lo difícil de cuantificar las

pérdidas de calor alrededor de la llama y el quemador, se define la eficiencia de combustión como:

$$\eta_c = \frac{Q_{total} - Q_{humos}}{Q_{total}} \quad (13)$$

- $Q_{humos}$  es el calor que se pierde en los productos de la combustión.

El calor que se pierde con los productos de la combustión corresponde básicamente a lo siguiente:

- **Vaporización del agua** presente en los productos. Teóricamente, para liberar todo el calor que lleva el gas representado en su poder calorífico superior (P: C: S) se debería eliminar el agua de los productos en estado líquido. En realidad el agua se evacua como vapor y se toma su calor de vaporización de ella como un calor perdido con los humos.
- **Calentamiento de los humos.** Además de lo dicho anteriormente, para liberar durante la reacción de combustión un calor igual al P.C.S, se deben obtener los productos a condiciones normales estos es 0°C y 1 Atm. Como estos productos salen a temperaturas muy altas se presenta una pérdida de calor que es igual al calor sensible de cada componente de los humos
- **Combustión incompleta** cuando no se quema todo el gas de los reactivos aparece CO y H<sub>2</sub> en los humos, estos gases son combustibles y por lo tanto se pierde un calor potencial al evacuarlos. En este estudio se considera que todo el gas combustible se quema ya sea en una combustión completa o incompleta, por lo que no se tiene en cuenta la presencia hidrocarburos en los productos.
- Otro factor que contribuye a las pérdidas de energía es el calentamiento del aire en exceso.

Luego de estas pérdidas iniciales, se tiene un calor disponible, que corresponde al poder calorífico del gas menos las pérdidas en los humos, este calor representa el remanente en el equipo para calentar la carga, sin embargo, esta carga llega a un calor menor, el calor útil, debido a que se cede calor en las cercanías de la llama, al equipo, a la pre-mezcla que sale y a la atmosfera. Este calor disponible es máximo cuando se tiene combustión completa, esto es, sin exceso o deficiencia de aire y con el máximo de CO<sub>2</sub> en los humos.

En la industria se utiliza el poder calorífico inferior (P.C.I) para calcular la eficiencia de combustión, esto es, no se tiene en cuenta el calor perdido por la vaporización del agua, aunque generalmente este calor no se recupera totalmente, se puede recuperar algo del si se trabaja el sistema a modo de condensación, lo cual constituye una de las tendencias tecnológicas recientes para mejorar la eficiencia.

### 2.13 CÁLCULOS DE LAS PÉRDIDAS DE CALOR

**Vaporización del agua.** El calor de vaporización del agua a 15 °C es igual a 44,3 KJ/mol (0.55 kWh/m<sup>3</sup>), así a partir del porcentaje de vapor de agua presente en los productos se calcula este calor latente como:

$$L(H_2O) = \frac{g_{H_2O}}{100} * V_{HH} * 0.55 \quad (14)$$

Dónde:

L(H<sub>2</sub>O): calor latente de caporizacion del agua kWh/m<sup>3</sup>

gH<sub>2</sub>O porcentaje del agua presente en los humos

V<sub>HH</sub>: volumen de humos humedos m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>gas

**Calentamiento de los humos.** Calentamiento de los humos. a partir de la composición de los humos se calcula la entalpia de cada componente como:

$$\Delta H_i = \frac{g_i}{100} * V_{HH} * \int_{T_0}^{T_f} C_{Pi} dT \quad (15)$$

Donde:

ΔH<sub>i</sub>: calor sensible de los diferentes componentes de los humos  $\frac{kWh}{m^3 gas}$

g<sub>i</sub>: Porcentajes de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO en los humos humedos

C<sub>Pi</sub>: capacidad calorifica a presion constante de cada componente , MJ/m<sup>3</sup>K

T<sub>f</sub>: temperatura de salida de los humos K

T<sub>0</sub>: temperatura a condiciones estandar 288.15 K

Donde la capacidad calorífica se puede calcular con la expresión

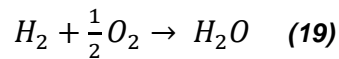
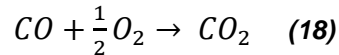
$$C_{Pi} = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (16)$$

Por conveniencia se define una capacidad calorífica media.



$$C_{Pm} = \frac{\int_{T_0}^{T_f} C_{Pi} dT}{T_f - T_0} \quad (17)$$

**Combustión incompleta.** Para la combustión de CO y H<sub>2</sub> se tienen las siguientes reacciones



Así, a partir de los volúmenes de CO y H<sub>2</sub> en los humos se calculan las pérdidas de calor como:

$$L(CO) = \frac{g_{CO}}{100} * V_{HH} * 3.325 \quad (20)$$

$$L(H_2) = \frac{g_{H_2}}{100} * V_{HH} * 2.839 \quad (21)$$

L(CO): calor que se pierde por la no combustión de CO que sale de la llama kWh  
/m<sup>3</sup>gas

L(H<sub>2</sub>): calor que se pierde por la no combustión de H<sub>2</sub> que sale de la llama kWh  
/m<sup>3</sup>gas

g<sub>CO</sub> porcentaje de CO en los humos

g<sub>H<sub>2</sub></sub> porcentaje de h<sub>2</sub> en los humos

Las pérdidas de calor se calculan sumando las pérdidas por calor sensible, las pérdidas por vaporización del agua, y las pérdidas por combustión incompleta.

## 2.14 POTENCIA DE COMBUSTIÓN

La potencia es la medida de cuanto energía en kilowatts (kw) es liberada en una cantidad de tiempo determinada, la cantidad de potencia o liberación de calor que sale de un quemador, depende de la cantidad de combustible y del poder calórico del combustible, se escribe matemáticamente como:

$$HR = m * HV \quad (22)$$

Donde el **HR** es el calor liberado del quemador y **m** el flujo másico de combustible, los quemadores industriales relacionan en algunas ocasiones la longitud de llama con el calor liberado del quemador.

## 2.15 FUNDAMENTOS DE DESGASTE POR EROSIÓN

Como se ha reportado en la literatura la erosión en cerámicos estructurales policristalinos, como la alúmina por ejemplo, está dominada por la transferencia de la energía cinética de las partículas erosivas a los límites de grano adyacentes a la zona del impacto generando la fractura y desprendimiento del grano completo. Bajo esa presunción se establece que la cantidad de material removido se puede determinar a partir de una energía de remoción o generación de nueva superficie multiplicada por el número de granos removidos y el área de cada grano (Yang et al. 2012).

En los sistemas TBC la erosión puede ser causada por partículas sólidas, líquidas o gases que colisionan continuamente con la superficie, el medio de transporte por el cual se transportan es por medio de una corriente de gas o arrastradas por un líquido que fluye.

Las propiedades intrínsecas de estas partículas externas que impactan la superficie, tales como la dureza, la forma y el tamaño, son de mucha importancia, ya que definen la tasa en la que la superficie impactada se desgasta. Otros factores del proceso erosivo extrínsecos al material de impacto son la temperatura de la partícula, su ángulo y velocidad de impacto (R G Wellman and Nicholls 2000).

La dureza, tenacidad y microestructura del material de la superficie que los recibe, determinan la manera como se remueve material y los mecanismos y resistencia a la erosión del material.

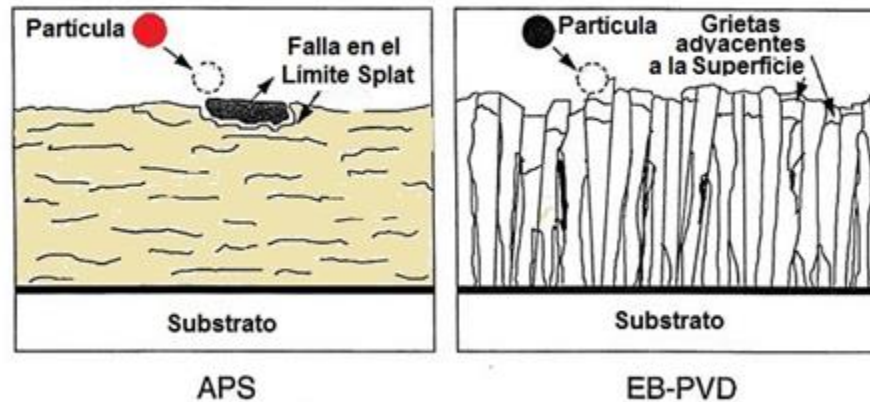
Se sugieren múltiples mecanismos por medio de los cuales se da la remoción de un material en función de diversas variables, así: (R G Wellman and Nicholls 2004), (Evans et al. 2006), (Steenbakker, Wellman, and Nicholls 2006)(J. J. I. P. Kim, Kim, and Cho 2001), (Chen et al. 2004) (R.G Wellman and Nicholls 2004)(Nicholls and Wellman n.d.).

- i. Tamaño y material de la partícula que impacta, implica variaciones geométricas, de densidad y sus puntos de fusión que influyen en los mecanismos de desgaste.
- ii. Momentum de dicha partícula al impactar la superficie TC.
- iii. Temperatura de la partícula y superficie de la barrera.

- iv. Tipo de material base o TBC, si es por APS, EB-PVD y, el porcentaje y tipo de dopante lo que varía su porosidad. Esto influencia su tenacidad a la fractura.
- v. Tiempos y dominios de respuesta del material, microestructuralmente hablando.
- vi. Absorción de la energía de impacto, es decir, si es deformación plástica, elástica o fractura, lo mismo que su capacidad para transportar energía por medio de ondas elásticas.
- vii. Ángulo y velocidad de impacto de la partícula, su momentum por ende se transforma en energía cinética de impacto que se transfiere al material.

Así como también el tipo de material, su proceso de manufactura, composición y morfología influyen en el desgaste erosivo, ya que la rapidez en el desgaste erosivo depende fuertemente de propiedades tales como el módulo de young, la dureza y la resistencia a la fractura, todas ellas afectadas a su vez por la temperatura.

Es generalmente reconocido que los recubrimientos de TBC depositados por APS poseen una menor resistencia a la erosión que las barreras térmicas por Deposición física de vapor asistida por haz de electrones (EB-PVD), debido principalmente a que estas últimas poseen estructura columnar y una distribución de porosidad uniforme y más compacta; en las barreras térmicas depositadas por APS, la energía de impacto de las partículas puede propagarse a través de los límites de los "*splats*", removiéndolos completamente de la estructura de la TC como se describe en la Figura 6 (Nicholls, Deakin, and Rickerby 1999) (R.G. Wellman, Deakin, and Nicholls 2005).



**Figura 6. Modos de falla por erosión para un sistema TBC por APS y un sistema TBC por EB-PVD (Nicholls, Deakin, and Rickerby 1999).**

Una aproximación de mecanismos de erosión para TBC se desarrolló en sistemas EB-PVD, que se describen como sigue:

- El primero de estos dominios de desgaste ocurre cuando partículas con alta velocidad impactan sobre la superficie del recubrimiento, la energía de impacto de las partículas supera el límite elástico del material generando fractura frágil y densificación de la TC, esto se puede identificar con la formación de pliegues o micro-fracturas en la superficie del recubrimiento, estas grietas intersectan las grietas debidas a la TGO y en la intercara BC/TC ocurriendo la delaminación, los autores Cheng, He, Spitsberg y sus colaboradores identificaron estas micro-fracturas como deformación plástica alrededor de la huella de impacto, sin embargo, esto es básicamente por la formación de micro-grietas que aprisionan y densifican el material como se muestra en la Figura 7 (Chen et al. 2004).
- El segundo dominio de desgaste erosivo a alta temperatura se muestra en la Figura 7 e involucra una menor energía de impacto de las partículas, esta energía se disipa en forma de ondas elásticas, sin embargo el impacto múltiple de estas partículas genera acumulación de esfuerzos y pueden llevar a largo plazo a generar fenómenos de fatiga.

- El tercer dominio de desgaste se genera por acumulación de energía, debido al transporte de ondas generadoras de esfuerzos de tensión cerca de la superficie en columnas adyacentes al sitio de impacto; estos esfuerzos son generados principalmente por la flexión a la que son sometidas las columnas y llevan a mediano/largo plazo a la configuración de fenómenos de fatiga como se muestra en la Figura 7 (R. Vaßen 2007).

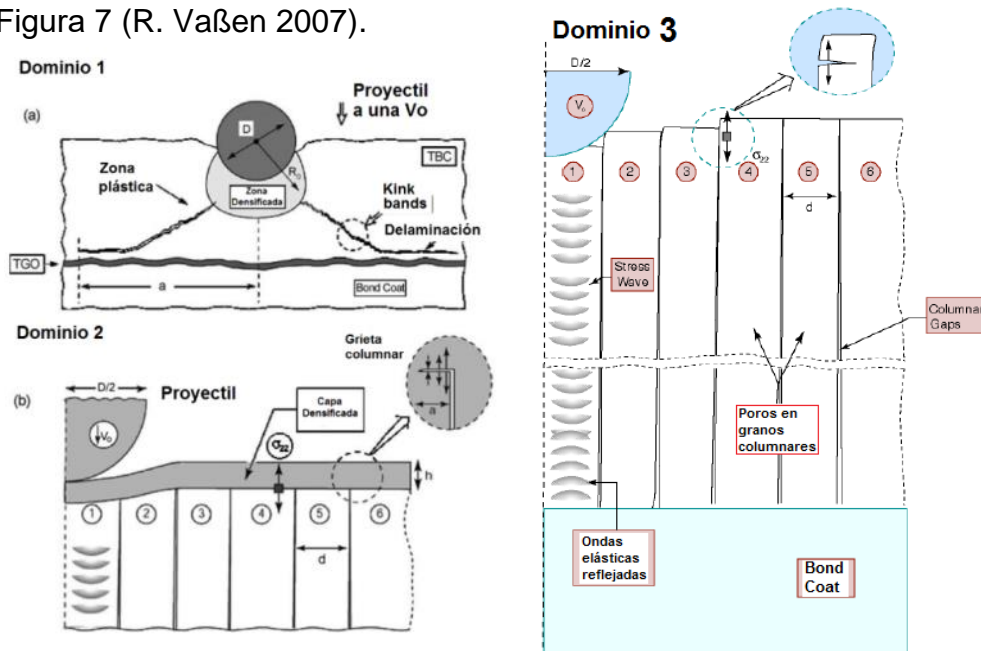


Figura 7. a) Dominio 1 b) Dominio 2 c) Dominio 3 de fallas reportadas por la literatura para sistemas TBC depositados por EB-PVD (Chen et al. 2004).

Los mecanismos de desgaste y remoción de material en una TC en los dominios descritos anteriormente pueden verse afectados fuertemente por el crecimiento de la TGO, la sinterización, distribución y forma de poros, el módulo de Young de la TC y cambios de fase en la YSZ. Estas características dependen de la forma como el calor actúa en el sistema y de las variaciones en los gradientes de temperatura o ciclos térmicos, por esta razón se vuelve pertinente el estudio del efecto que tiene la fatiga térmica sobre el desgaste por erosión.

### 3 ESTADO DEL ARTE

Ritter estableció en 1985 que el material removido por erosión en materiales cerámicos se puede determinar a partir de una energía de remoción o generación de nueva superficie multiplicada por el número de granos removidos y el área de cada grano, Ritter con Wiederhorn y Hockey (1983), establecen que hasta una temperatura de 1000°C este parámetro no es de importancia en el desgaste erosivo de cerámicos frágiles y no se ven afectados otros parámetros de erosión, se concluye que las ondas elasto-plásticas no son visibles cuando en los límites de grano la red de largo alcance predomina en la estructura, produciendo la desviación de la energía de impacto en estos límites. Se conocían entonces dos principales sistemas de grietas que se propagaban a partir del lugar de impacto:

- Grietas radiales, debido a fatiga (*strength degradation*)
- Grietas laterales, responsables de la remoción de material de la superficie por delaminación y desprendimiento

Ritter consideró que un modelo elasto-plástico predecía la relación entre el daño erosivo (fatiga, pérdida de material), con la energía cinética de las partículas (Ritter 1985). Para impactos normales, el daño erosivo a temperaturas bajas presentaba zonas fracturadas con remoción y zonas de impacto traslapadas, esas zonas coincidían con la geometría y área ocupadas por un grano, y no encontró presencia de grietas laterales o radiales que la rodearan. El llamó a este fenómeno "*intergranular chipping*". A 23°C y un ángulo de 15° se encontró daño intergranular con la diferencia de que se encontraban "pits" alargados en la misma dirección del impacto. Sin embargo, para 1000°C se encontró que el daño era más de carácter abrasivo, similar al de erosión de un material dúctil, las partículas literalmente araban la superficie. Con base en estos resultados experimentales y la microestructura de la alúmina policristalina  $Al_2O_3$ , Ritter concluyó que toda la energía cinética se transfería a los límites de grano del *splat*, propagando las grietas, terminando con la remoción de dicho grano, como resultado se tenía una grieta anular con el diámetro del grano.

$$D = [d U k \gamma]^{1/3} \quad (23)$$

Donde

$D$ : Tamaño del "pit" o cráter.

$Uk$ : Energía cinética de las partículas que impactan.

$\gamma$ : Energía de fractura del límite de grano.

La energía de impacto es proporcional a la energía de fractura del límite de grano, obteniendo:

$$U k \alpha n \gamma d^2 \quad (24)$$

$n$ : número de granos incluidos en el "pit"

$d$ : diámetro promedio de grano

El resultado cuantitativo de esta relación está limitado en la práctica porque:

- i) No hay conocimiento del  $K_{1c}$  de una imperfección elipsoidal
- ii) La dependencia de la relación entre el eje mayor y menor de la elipse con el ángulo de impacto no es conocida.

No obstante, los resultados cualitativos del modelo indican que la erosión debida a impactos normales sobre la alúmina sinterizada se caracteriza por tener "pits" o vacíos creados por remoción intergranular de granos dejando una huella semiesférica. Es posible que los esfuerzos de contacto generados por esos impactos no excedan el límite de fractura elastoplástica.

Eaton y Novak en 1987 llevaron a cabo ensayos de erosión en TBC's a 1287°C con partículas de alúmina de 27 $\mu$ m, un ángulo de 15° y una velocidad de 244m/s. Hicieron un intento para correlacionar la rapidez erosiva a partir de los tipos y distribución de poros: Poros discretos esféricos a través de la estructura y poros laminares los cuales están entre los *splats*. Identificaron tres regímenes de desgaste a partir del análisis de superficies erosionadas:

- i) Baja tasa de erosión, con marcas y surcos superficiales, abrasión localizada.
- ii) Tasa media de erosión, las partículas causan fractura superficial que se propaga hasta liberar *splats* completos.
- iii) Alta tasa de erosión, se generan zanjas profundas debido a que la partícula penetra la superficie, ingresa a la TC e interconecta poros y *splats* para remover grandes volúmenes de material.

Eaton y Novak lograron relacionar las diferentes tipos y concentraciones de porosidad obtenidas en el proceso de deposición por plasma con la tasa de

erosión. Cuando se depositaba a mayores temperaturas se lograba obtener poros altamente localizados y dispersos entre las lamellas, lo que incrementaba la resistencia a la erosión. La sinterización con el cambio en distribución y forma de poros también se relacionó con las tasas de erosión reflejando que éstas disminuían con dicho fenómeno. También encontraron que la tasa de erosión cambia en un factor de 2.5 entre 15° y 90°, (H. E. Eaton and Novak 1987) (Harry E. Eaton and Zajchowski 1999).

McPerson, en 1989, correlacionó la porosidad y los límites de los *splats* con el  $K_{IC}$ , la conductividad térmica y resistencia al choque térmico. Introdujo un nuevo factor: el efecto de la estructura interna del *splat* y lamella en dichas propiedades. Encontró grietas finas de forma columnar, perpendiculares a los planos de contacto entre *splats*, formadas durante el enfriamiento rápido de un *splat*, inmediatamente después de la deposición.

Esta estructura se forma debido a una solidificación rápida de los *splats*, posteriormente se da una nucleación donde los cristales crecen opuestamente al flujo de calor; ese patrón de crecimiento cambia a medida que se incrementa el espesor de la capa, las columnas se desarrollan de forma radial en los *splats* que van quedando cerca a la superficie final, ya que el calor no logra salir fácilmente.

Ésta microestructura puede tener un efecto en los mecanismos de erosión, ya que los *splats* pueden irse degradando gradualmente por esta vía. Chang-Jiu Li, Guan-Jun Yang y Akira Ohmori, 2006, similar al trabajo de Mc. Pherson y Eaton & Novak, mencionan que las propiedades de las PS-TBC son fuertemente influenciadas por su estructura lamellar y su tenacidad a la fractura, cuyos valores dependen de la baja cohesión entre los *splats* o Lamelas, inherente al método de fabricación. Esto implica que la estructura lamellar, en particular, la “razón de cohesión laminar”, puede dominar los mecanismos de erosión de la TC. Debido a la falta de información sobre morfología inter-*splats*, los trabajos deben ir dirigidos a correlacionar directamente la relación entre la erosión de la capa de cerámica y los parámetros estructurales de los *splats*. También consideran importante definir el espesor característico de las lamellas, la relación o razón entre las lamellas y la densidad de grietas verticales, esto sugiere claramente el efecto dominante de la unión en las intercaras de las lamelas en la erosión de la PS TBC. Tal morfología superficial implica que la erosión se efectúa en las interfaces de las lamelas. Li comprobó que muchas de las intercaras entre *splats* no se logran unir o adherir una con otra. Esas intercaras existen como pre-grietas laterales en la TC; bajo el impacto de material abrasivo tienden a propagarse a través de ese límite y una vez propagadas en todo el *splat*, este se delamina. La erosión de la capa de la TC se da como resultado de una delaminación sucesiva de *splats* expuestos en la



superficie. Li y su equipo concluyeron que la tasa de erosión está dominada por el nivel de adhesión o unión de los *splats* y su espesor; se puede suponer que la tasa de erosión es inversamente proporcional a la razón de unión de los *splats* y es directamente proporcional al espesor del *splat*.

$$Wc=C\delta\alpha \text{ y } Ac=C'\alpha\delta\rho c$$

Dónde:  $\delta$  es el espesor del *splat*,  $\alpha$  es la relación de unión de la interfase entre los *splats*,  $C$  y  $C' (=1/C)$  las constantes que dependen de las condiciones de los ensayos de erosión y la energía superficial efectiva del material de la TC. De acuerdo a la dependencia de la tenacidad a la fractura con la razón de cohesión laminar, los resultados revelaron que la resistencia a la erosión está controlada por la tenacidad a la fractura.

Recientemente (Loghman-Estarki et al. 2014)(Golosnoy, Cipitria, and Clyne 2009) plantean que la ventaja radica en mejorar la microestructura de las PS-TBC para que sean resistentes a la erosión y menos costosas que las EB-PVD, por ejemplo las PS-TBC segmentadas. Reconocen que el principal mecanismo de falla de una TBC está relacionado con el crecimiento de la TGO y la gran diferencia entre los coeficientes de expansión térmica. Ambos fenómenos son los principales causantes de la nucleación, crecimiento y propagación de grietas laterales entre la capa cerámica TC y la BC, terminando en delaminación. También le dan la importancia debida a la erosión como causa de falla en la TBC, en turbinas de propulsión, que operan en ambientes arenosos o con ceniza y en ambientes muy húmedos donde gotas entran en contacto con los álabes de compresión, y en turbinas de generación eléctrica, donde el aire que utilizan es filtrado inmediatamente antes de entrar a la zona de compresión, pero eventualmente alguna partícula sólida puede escapar o generarse en la compresión o en la cámara de combustión. En sus ensayos expusieron las barreras térmicas a ángulos de impacto de 30 y 90°, representativos del impacto de partículas en el lado posterior y en los bordes de los álabes de turbinas a gas. Asocian la pérdida de presión, los cambios en la geometría del álabe y el sobrecalentamiento del sustrato como principales efectos de la erosión en las turbinas, (Li, Yang, and Ohmori 2006)(Barrios Tamayo 2013).

### 3.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la competencia de generación energética hay un constante incremento en los requerimientos de eficiencia y potencia acorde al crecimiento de las necesidades de consumo energético en el mundo. En Colombia el consumo de energía eléctrica se produce generalmente por medio de turbinas de generación hidráulicas, sin embargo hay un incremento constante de generación térmica, entre ellas la generación con turbinas a gas y Diesel. En este escenario, la durabilidad y el comportamiento de los componentes de la ruta de gases calientes y su efecto sobre la eficiencia de generación han tomado suma importancia; para este caso, la investigación de superficies sometidas a alta temperatura y velocidades del gas de combustión ha sido importante para los avances tecnológicos en la industria de generación y propulsión (R G Wellman and Nicholls 2004).

Los materiales de los cuales se encuentran compuestos las barreras de protección se encuentran limitados por el punto máximo al cual soportan cambios cíclicos en sus propiedades, debido a la acumulación de esfuerzos de origen mecánico y térmico (Vaßen, Sebold, and Stöver 2008). En la industria de las turbinas de propulsión y generación eléctrica, los sistemas TBC son utilizados como protección de los componentes que se encuentran en contacto directo con los gases de combustión, estos actúan aislándolos del sustrato aumentando así el gradiente de temperatura y disminuyendo la temperatura a la que se exponen los componentes incrementando de esta manera su vida útil.

En la actualidad la importancia en el desarrollo de nuevos recubrimientos de barrera térmica radica en la tendencia hacia un aumento continuo de la temperatura de entrada TET del gas en las turbinas, con el objetivo de aumentar la potencia y reducir el consumo de combustible. Para ello es necesaria la mejora de las propiedades termo-mecánicas de los sistemas TBC en ambientes con altas temperaturas y velocidades de impacto, razón por la cual es importante el estudio de los mecanismos de desgaste que ocurren bajo estas condiciones.

La fatiga térmica es una de las principales causas de desgaste de los sistemas TBC. La TC sufre cambios en sus propiedades mecánicas y térmicas; fenómenos como sinterización, cambios en la distribución de poros, acumulación de esfuerzos generan un deterioro estructural de esta capa, de tal manera que puede haber una reducción en la resistencia a la erosión y cambios en la respuesta microestructural bajo impacto de gases calientes (Vaßen et al. 2001). Esta relación es compleja y depende de las características particulares de cada sistema, siendo uno de los

aspectos a estudiar la influencia que tiene la historia térmica en el comportamiento de la TC en la erosión.

### 3.2 JUSTIFICACIÓN

El cambio climático es una realidad. Se ha observado un aumento generalizado en la temperatura del planeta en las últimas décadas, además de cambios en los patrones de precipitaciones fluviales. Adicional a esto, la ocurrencia de eventos climatológicos extremos ha aumentado (Gudenschawer 2013). Los principales problemas que puede acarrear el cambio climático en la generación hidroeléctrica se deben a cambios en los flujos de los ríos, en la evaporación y en el nivel de las represas. Cabe señalar que el agua disponible para la generación se debe a las reservas de agua menos la evaporación que se produce en éstas, por lo cual, altas temperaturas acarrearán un mayor grado de evaporación afectando la disponibilidad del recurso hídrico para la generación. Cada central hidroeléctrica es construida tomando en cuenta la variación histórica de los flujos de agua. Por esta razón, un cambio en las condiciones climáticas afecta los sistemas existentes de generación hidráulica y también los futuros por flujos de agua mayores o menores a los históricos (Mideksa and Kallbekken 2010).

Debido a lo anterior la obtención de energía eléctrica por otros medios se ha ido incrementando, entre ellas la generación de energía a partir de centrales termoeléctricas se ha ido estableciendo como una de las más importantes debido a su economía y eficiencia. En Colombia la demanda de energía eléctrica en el año 2013 alcanzó los 66.6 GWh, lo cual demuestra un crecimiento del 4.2% con relación al año anterior, convirtiéndose en la mayor demanda registrada en los últimos años. La generación de energía eléctrica en el país se da principalmente mediante el aprovechamiento de recursos hidráulicos, y en menor medida con sistemas cogeneradores y térmicos, estos últimos producen energía eléctrica mediante la quema de gases utilizando turbinas a gas tipo F, dichas turbinas han mostrado un aumento significativo ya que el consumo pasó del año 2012 al 2013 de 9.384 GWh a 11.506 GWh, un aumento del 19.2%, lo cual evidencia gran interés en la optimización en esta forma de generación de energía eléctrica (Ministerio de Minas y Energía 2013).

EPM, empresa de generación energética en el país busca optimizar los procesos de generación termoeléctrica, invirtiendo en convenio con la Universidad Nacional de Colombia en el desarrollo del proyecto de investigación en recubrimientos de barrera térmica (TBC) del cual hace parte este trabajo. El estudio de los sistemas TBC repercute no sólo en el desarrollo de la investigación energética del país, sino que también se hace de suma importancia aumentar la eficiencia de producción energética en un mundo con cada vez mayores necesidades energéticas y con recursos no renovables y limitados para producirla.

En trabajos previos se ha encontrado que uno de los mecanismos predominantes por medio del cual se genera el deterioro de sistemas TBC en condiciones erosivas es el de fatiga térmica (Barrios Tamayo 2013). Adicional a esto las condiciones de operación de las turbinas tipo GE7FA en la central termoeléctrica La Sierra de EPM son de carácter intermitente, es decir funcionan por disponibilidad cuando hay bajo nivel de agua de los embalses y/o el precio del KW es lo suficientemente alto para justificar su generación térmica. Esto hace que los sistemas TBC estén sujetos a ciclos térmicos en los continuos encendidos y apagados de las turbinas, situación que se aleja bastante de las condiciones previstas de diseño. Acorde con esta perspectiva, se hace importante estudiar de manera independiente la implicación de esta variable sobre el proceso erosivo en las TBC's.

## **4 OBJETIVOS**

### **4.1 OBJETIVO GENERAL**

- Establecer la influencia de la historia térmica sobre el comportamiento al desgaste por erosión a alta temperatura de barreras térmicas de zirconia estabilizada con itria depositadas por APS.

### **4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Estimar y reproducir condiciones de fatiga térmica y erosión a alta temperatura similares a las condiciones de operación en una turbina de generación eléctrica.
- Determinar la evolución microestructural del sistema TBC bajo el efecto de ciclos térmicos controlados y erosión a alta temperatura.
- Identificar las características y patrones de desgaste por fatiga térmica e impacto de gases de combustión de los sistemas TBC acorde a esos ciclos térmicos.

## 5 MATERIALES Y METODOLOGÍA

Esta tesis se llevó a cabo en tres etapas generales como se representa en la Figura 8: i) Caracterización de muestras vírgenes, es decir en condición *as-sprayed*, identificadas de ahora en adelante como “0 ciclos” ii) Ejecución de pruebas de fatiga térmica y iii) Ejecución de pruebas de erosión por gases de combustión. Se usaron muestras con 0 ciclos de fatiga térmica de sistemas TBC cuyas cuatro capas diferenciadas son: un sustrato de superaleación Inconel 625, una capa de anclaje o Bond Coat (BC) de tipo MCrAlY aplicada mediante la técnica HVOF, resistente a la oxidación y a la corrosión a altas temperaturas, una capa de óxido que crece durante el tiempo de operación conocida como Thermally Grown Oxide (TGO) y una capa cerámica o Top Coat (TC) que protege del desgaste y de altos flujos de calor al resto del sistema, y se encuentra compuesta de  $ZrO_2$  estabilizada con 7-8%  $Y_2O_3$ , depositada por medio de la técnica APS.

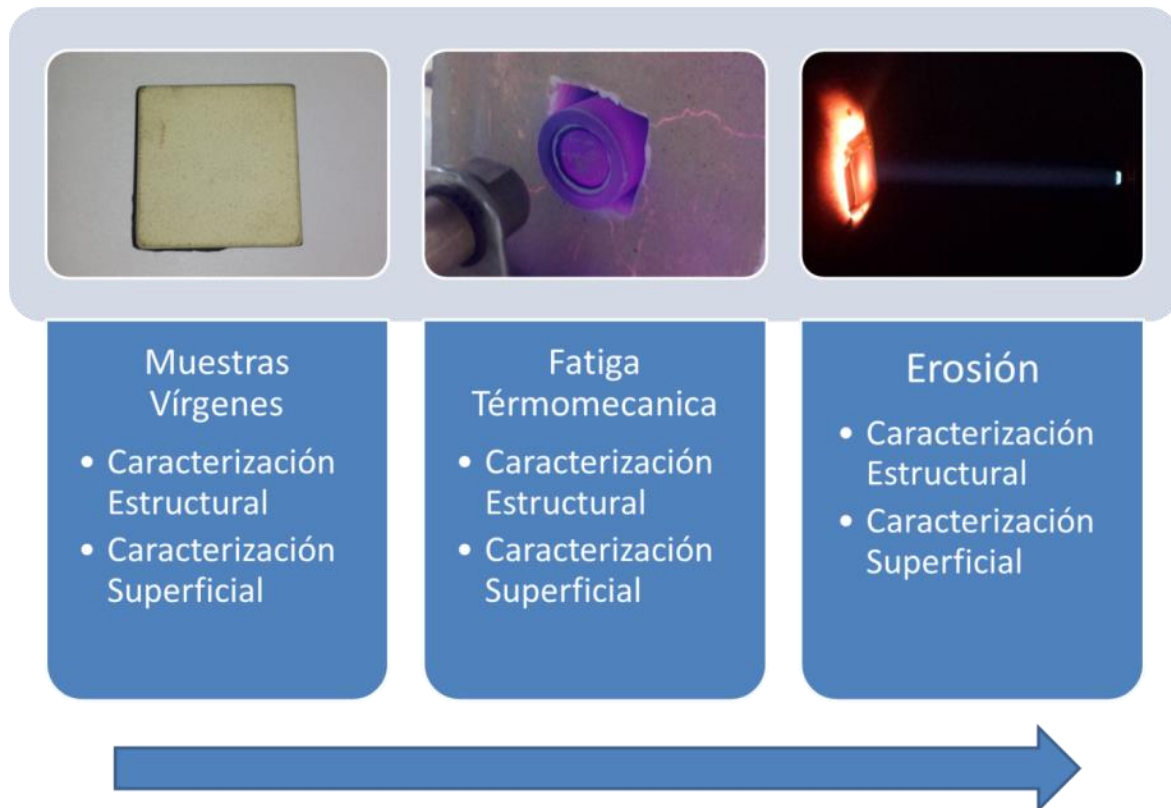
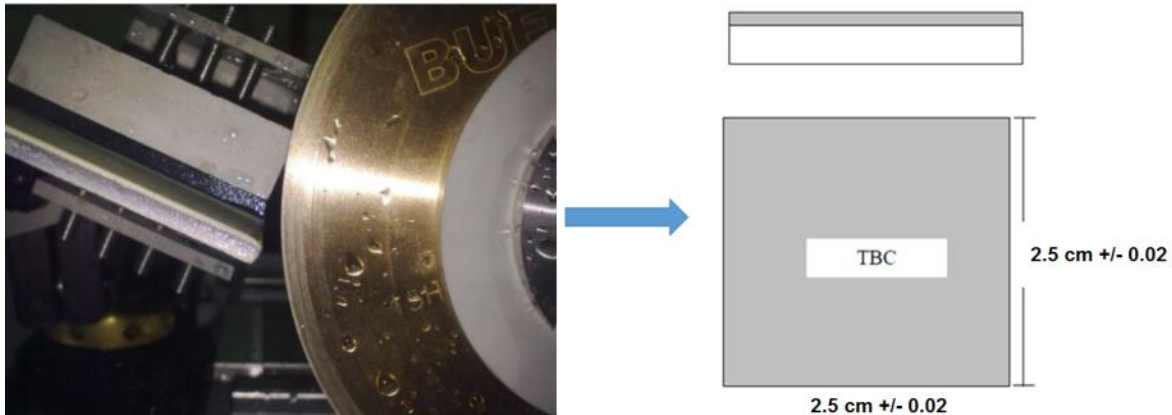


Figura 8. Etapas del trabajo de investigación

Todo el estudio se realizó usando cupones con dimensiones 5 cm x 5 cm, los cuales se seccionaron a probetas de 2.5 cm x 2.5 cm. El corte se realizó en una cortadora de precisión marca Buehler referencia ISOMET 5000 y el disco utilizado fue Buehler series 15 HC de 13 mm de diámetro.

El corte se hizo a una velocidad de giro de 3000 RPM y velocidad de avance de 1.2 mm/min. Los cortes se realizaron de manera que el recubrimiento siempre permaneciera a compresión contra el sustrato durante el seccionamiento como se presenta en la Figura 9. Antes de cada ensayo las muestras pasaron a lavado con alcohol y secado, con el fin de eliminar cualquier tipo de contaminante y humedad.

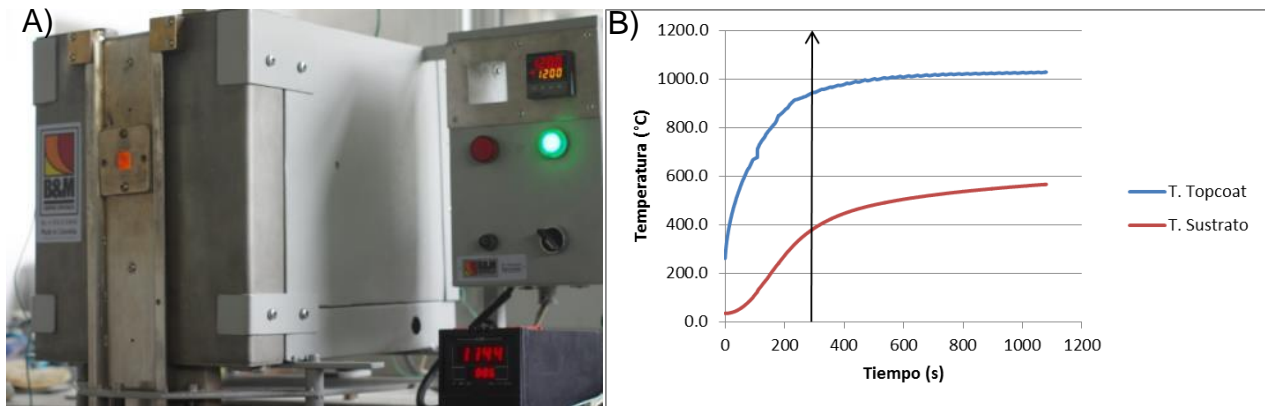


**Figura 9. Corte y las muestras obtenidas con sus dimensiones finales para los ensayos posteriores.**

## **5.1 PRIMERA FASE: PRUEBAS DE FATIGA TÉRMICA**

Para efectuar los ensayos de fatiga térmica por ciclos térmicos se usó un equipo de fatiga térmica instalado en el laboratorio de tribología y superficies de la Facultad de Minas, el cual cuenta con resistencias eléctricas tipo APM capaces de mantener temperaturas superiores a los 1100°C con tiempos de sostenimiento de más de 2000 horas continuas. El equipo posee una compuerta deslizante y dos fijas, con el fin de someter las muestras a ciclos térmicos con mínimo desgaste del actuador neumático, bajo nivel de fugas de calor y por lo tanto alta eficiencia de trabajo. Una imagen del equipo y curvas típicas de respuesta de temperatura desarrolladas para esta investigación se muestran en la Figura 10.

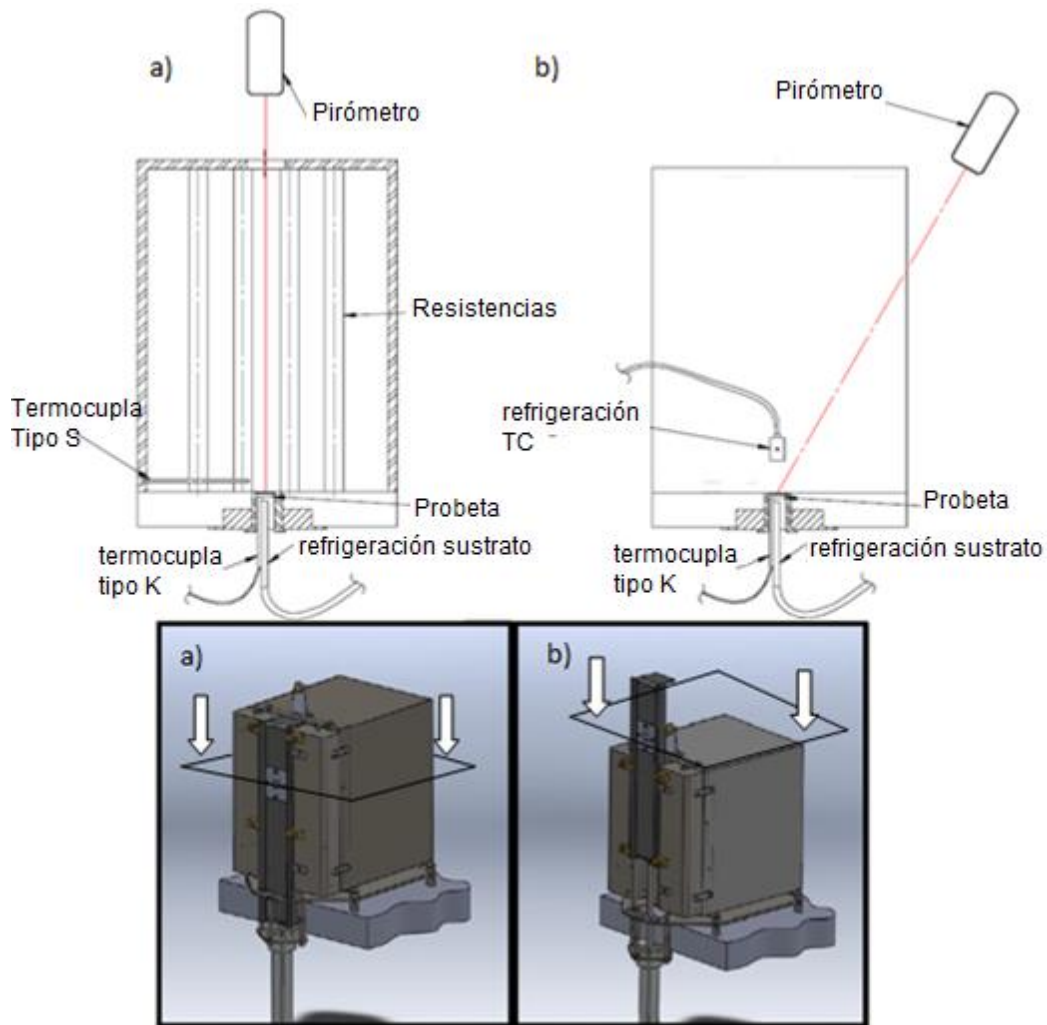




**Figura 10. A) Equipo de fatiga termo-mecánica B) Curva de respuesta de muestra TBC.**

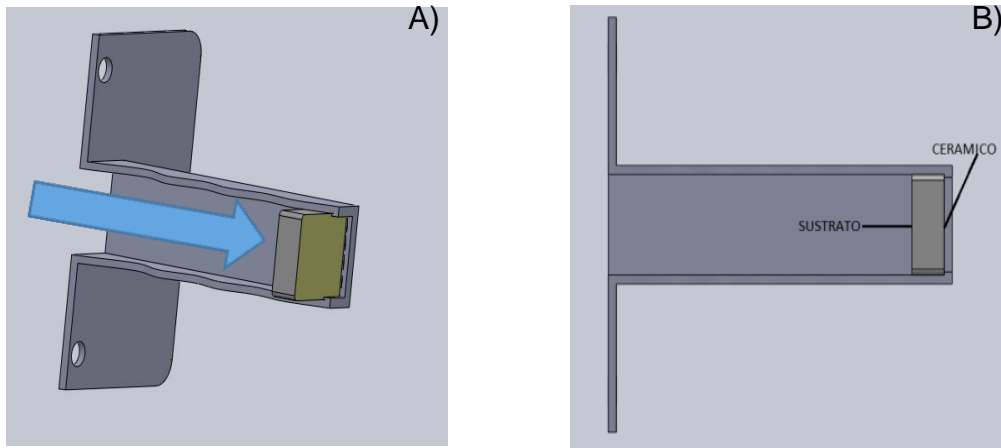
Los parámetros de cada ciclo fueron formulados con el objetivo de emular las condiciones de encendido y apagado de una turbina de generación térmica. La temperatura del sustrato fue medida por medio de un termopar tipo K ubicado a 1 cm de la superficie de la TC de la muestra dentro del hogar del horno, mientras que la temperatura de la superficie de la TC fue medida usando un pirómetro Extech serie 42570. Ambos, termopar y pirómetro, fueron usados para monitorear constantemente el proceso, registrando la temperatura durante todos los ciclos térmicos.

La disposición de los sensores de temperatura y componentes del equipo de fatiga térmica se pueden ver en la Figura 11.



**Figura 11. Equipo de fatiga térmica. a) Etapa de calentamiento con la muestra en el hogar b) Etapa de enfriamiento con la muestra en la parte superior.**

El montaje de las probetas en el equipo de fatiga térmica se describe de manera gráfica en la Figura 12. El material del porta-muestras utilizado es Inconel 625 para que las altas temperaturas no lo degraden rápidamente evitando así que pueda haber desacople con la muestra de TBC durante el funcionamiento del equipo.



**Figura 12. Montaje de muestra de TBC en equipo de fatiga térmica.**

Las muestras fueron sometidas a condiciones de gradiente térmico similares a las condiciones a las que se exponen los álabes de una turbina de clase G7FA. Los factores que se mantuvieron fijos en el equipo de fatiga térmica fueron la presión y la cantidad de ciclos térmicos. Los valores de los parámetros utilizados se describen en la Tabla 2.

**Tabla 2. Parámetros de los ciclos térmicos.**

<b>PARÁMETROS DE CICLOS TÉRMICOS</b>	
Tiempo de Calentamiento (s)	360
Tiempo de Activación térmica (s)	60
Tiempo de Enfriamiento (s)	120
Tiempo Total Ciclo (s)	540
Cantidad Total de Ciclos Térmicos	500

## **5.2 SEGUNDA FASE: PRUEBAS DE EROSIÓN A ALTA TEMPERATURA**

Para la realización de estos ensayos se utilizó un equipo de ensayos de ablación/erosión bajo Norma ASTM E-203, el cual posee un tren de válvulas para diferentes quemadores. Con el fin de simular condiciones de erosión de una turbina de generación termoeléctrica el quemador seleccionado utiliza boquillas para mezcla de gas natural y oxígeno al 99.5% de pureza.

El oxígeno fue utilizado en vez de aire atmosférico debido a que proporciona hasta un 20% más de eficiencia en la reacción de combustión como lo mencionan (Turns 2000) (García, Amell, and Burbano 2006). Esto es relevante para acelerar el fenómeno de degradación por erosión a tiempos razonables de estudio, la temperatura que puede alcanzar esta mezcla de gases es de hasta 1900°C. La disposición y componentes del equipo se pueden ver en la Figura 13.



B

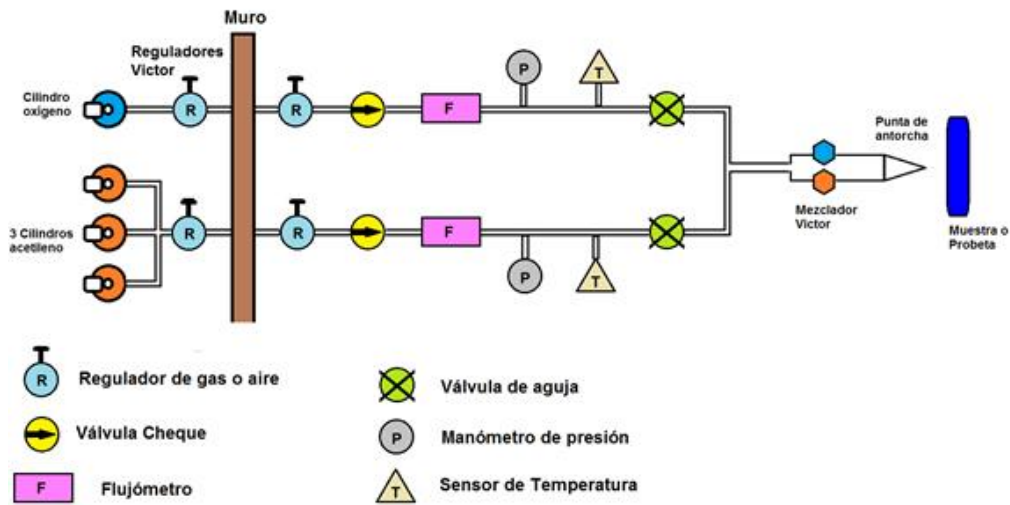


Figura 13. A) Distribución física equipo de ensayos de ablación/erosión. B) Distribución esquemática vista en planta.

Para el montaje en el equipo de ablación/erosión se requiere acoplar la muestra entre las mordazas del porta-muestras como se observa en la Figura 14, posteriormente se giran las mordazas presionando las láminas de Inconel y

asegurando así la muestra, el material utilizado para el portaprobetas es Inconel 625 para que las altas temperaturas no lleven a su degradación acelerada.

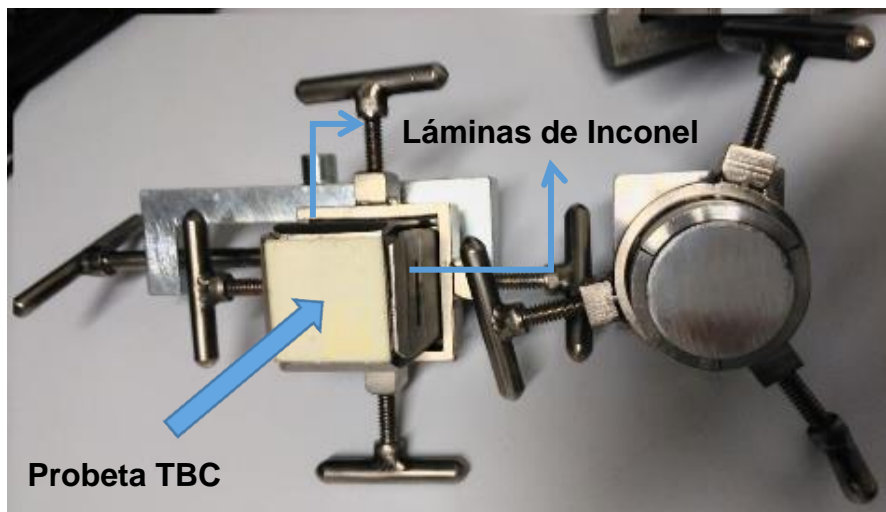


Figura 14. Porta-muestras equipo de erosión-ablación.

Se establecieron parámetros en los gases de combustión para lograr condiciones de erosión en tiempos razonables, estos parámetros fueron escogidos con base en la relación de equivalencia descrita en el marco teórico, obteniendo las condiciones para una mayor eficiencia en el proceso de desgaste erosivo. Los parámetros en la combustión de la llama y en los gases de combustión se describen en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros de combustión, Gas Oxígeno y Gas Natural.

COMBUSTIÓN			
Distancia Antorcha/Probeta (cm)		10	
Tiempo de Exposición (s)		180	
Temperatura Top Coat (°C)		1200 +- 15	
GAS OXÍGENO		GAS NATURAL	
Flujo (l/m)	15	Flujo (l/m)	1
Presión (psi)	80	Presión (psi)	20
Temperatura (°C)	27	Temperatura (°C)	28

Para efectos de comparación del desgaste erosivo al que se encuentran expuestos componentes de turbina de geometría compleja como álabes, se realizó

una segunda fase de ensayos de erosión por gases de combustión a ángulos medios representativos de las zonas de mayor degradación erosiva en álabes de segunda etapa de una turbina G7FA, como se presenta en la Figura 15. Los ángulos medios de mayor desgaste son: el ángulo medio de entrada de los gases de combustión (AE), el ángulo medio de mayor erosión (AME), el ángulo medio de rotor de borde de ataque (ABA), el ángulo medio axial (AA) y el ángulo medio de salida o de fuga (ASA).

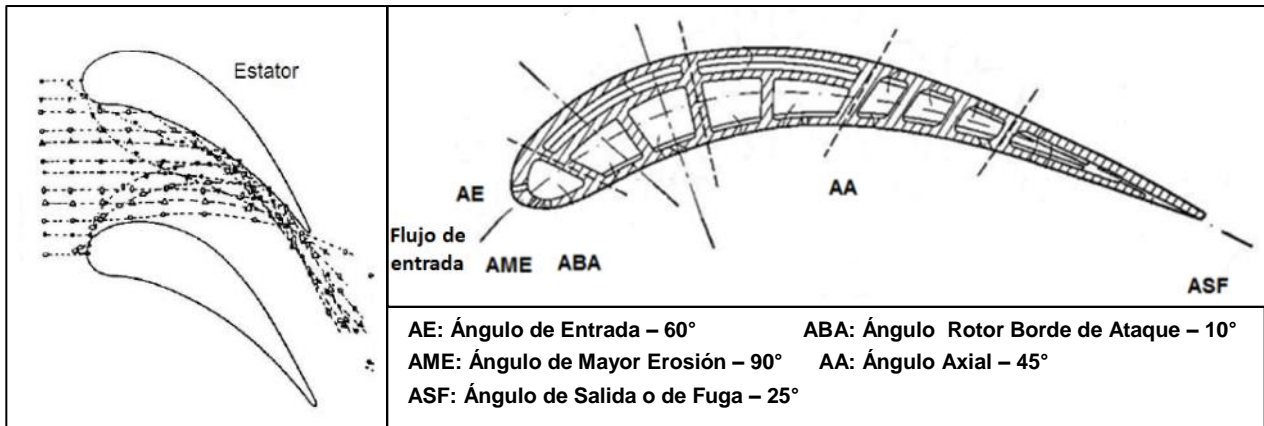
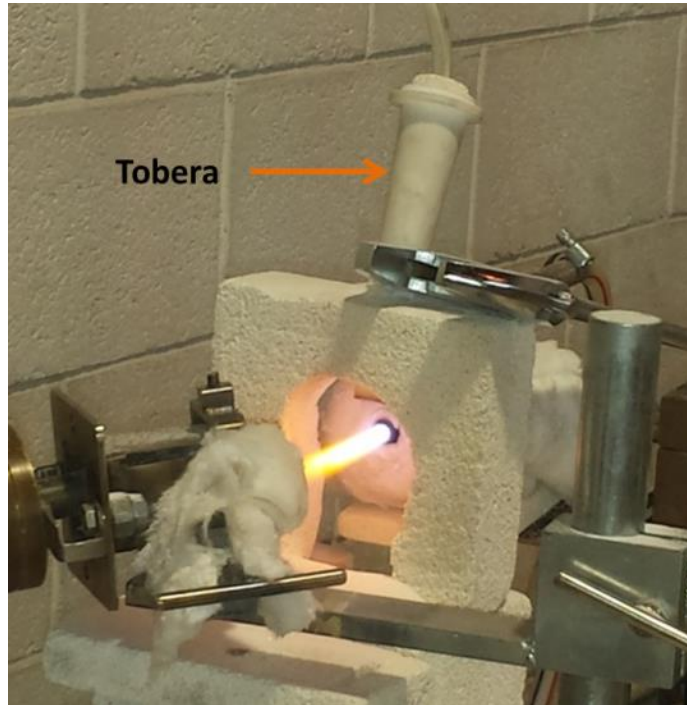


Figura 15. Ángulos medios de mayor desgaste erosivo en alabes de turbina G7FA (Boyce 2002).

### 5.3 INTRODUCCIÓN DE MATERIAL PARTICULADO

Con el fin de acelerar el desgaste erosivo en las muestras de sistemas TBC se proyectaron partículas de alúmina ( $Al_2O_3$ ) con una dispersión granulométrica de 149 – 210  $\mu m$  (Clasificación comercial corindón F80), las partículas de  $Al_2O_3$  fueron seleccionadas debido a su alto punto de fusión  $\sim 2054$  °C y dureza  $\sim 1365$  Vickers, su dispersión granulométrica fue seleccionada por efectos de desviación por velocidades de flujos secundarios que pueden desviar la partícula de la superficie de impacto cuando son de tamaño muy reducido. Otro criterio fue el tamaño de posibles partículas al interior de turbinas de generación termoeléctrica (Handsuh and California 1985).

Las partículas fueron introducidas a aproximadamente 2 cm de la boquilla por medio de una tobera compuesta de alúmina sinterizada para soportar altas temperaturas, las partículas descienden por gravedad desde una tolva a través de tubería flexible de polietileno aislada por medio de material cerámico K23 maquinado como se muestra en la Figura 16.



**Figura 16. Sistema de proyección de partículas**

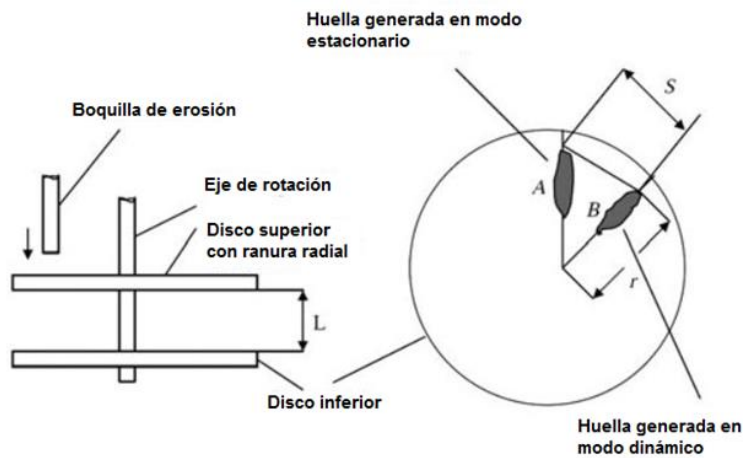
Para lograr un flujo constante de las partículas a través de todo el sistema de proyección fue necesario realizar un procedimiento de secado a una temperatura de  $\sim 200^{\circ}\text{C}$  de todo el material particulado a utilizar e instalar vibradores en la tolva y en la llave de control de flujo como se muestra en la Figura 17. El flujo másico de partículas erosivas con el que se realizaron los ensayos fue de  $1.04 \pm 0.06 \text{ g/s}$ , este se seleccionó con base en los tiempos de erosión de las muestras y la disminución de flujo y temperatura de los gases de combustión debido a la saturación de partículas.



**Figura 17. Tolva y sistema de flujo**

## 5.4 SISTEMA DE MEDICIÓN DOBLE DISCO

El sistema de medición doble disco fue utilizado para lograr una medición aproximada de la velocidad en vuelo de partículas proyectadas que impactan para erosionar el material a evaluar (Ruff and Ives 1975)(Egemen 2012). El sistema se basa en una configuración mecánica simple en la que dos discos solidarios a un eje rotan a una velocidad angular conocida, el primero de estos discos posee un orificio por medio del cual pasan las partículas en modo estacionario y en modo dinámico como se muestra en la Figura 18.



**Figura 18. Esquema sistema de doble disco para medición de la velocidad media de impacto de partículas erosivas**

El modo estacionario produce un patrón referente por la huella de desgaste que deja en el segundo disco cuando todo el sistema se encuentra estático, en el modo dinámico todo el sistema gira a una velocidad angular conocida generando otra huella de desgaste en el segundo disco, el ángulo de diferencia que se encuentra entre estas dos huellas de desgaste se usa para determinar la velocidad a la que las partículas en vuelo se desplazan. La ecuación utilizada es la siguiente:

$$V = \frac{L\omega}{\theta}$$

Donde V es la velocidad de las partículas en vuelo, L es la distancia entre discos,  $\omega$  es la velocidad angular de los discos y  $\theta$  es el desplazamiento angular entre las huellas generadas en el modo estacionario y dinámico (Fry et al. 2013).

**Tabla 4. Parámetros sistema doble disco**

Velocidad de partículas en vuelo (m/s)	Distancia entre discos (m)	Velocidad Angular (°/s)	Desplazamiento angular (°)
14,50	0,025	17400	30



Para las condiciones establecidas en este trabajo y mostradas en la Tabla 4 la velocidad final obtenida de las partículas de alúmina en vuelo fue de 14,5 +- 0.6 m/s.

## 5.5 CONTROL Y MEDICIONES PARA PRIMERA Y SEGUNDA FASE

Durante los ensayos de la primera fase para la medición y monitoreo de las pruebas de ciclos térmicos se utilizó el pirómetro marca Extech serie 42570, Figura 19A, el cual trabaja con longitudes de onda entre 8  $\mu\text{m}$  y 14  $\mu\text{m}$  y se seleccionó una emisividad de 0.93 de acuerdo con trabajos realizados en fatiga térmica por llama (Ebert et al. 2013) (Feist et al. 2014). Con un termopar tipo K y un pirómetro se registraron las temperaturas durante todo el proceso de ciclos térmicos.

El pirómetro marca omega OS 3750, Figura 19B, fue utilizado para las mediciones de la segunda etapa: proceso de erosión a altas temperaturas. Este equipo trabaja con longitudes de onda de entre 0.9  $\mu\text{m}$  y 1.55  $\mu\text{m}$ , el rango de temperaturas que maneja es de 400 a 3000°C y la emisividad utilizada para la medición de los ensayos erosivos fue de 0.172 debido a que la emitancia en una TC de YSZ-8% va desde 0.3 en longitudes de onda de 1  $\mu\text{m}$  hasta valores cercanos a 1 para longitudes de onda de 8 a 14  $\mu\text{m}$ ; para estos últimos valores de onda (de 8 a 14 micras) la transmitancia es prácticamente despreciable a través de la YSZ-8% y no hay reflexión por parte de ella (Liebert 1977) (Liangde Xie et al. 2006).

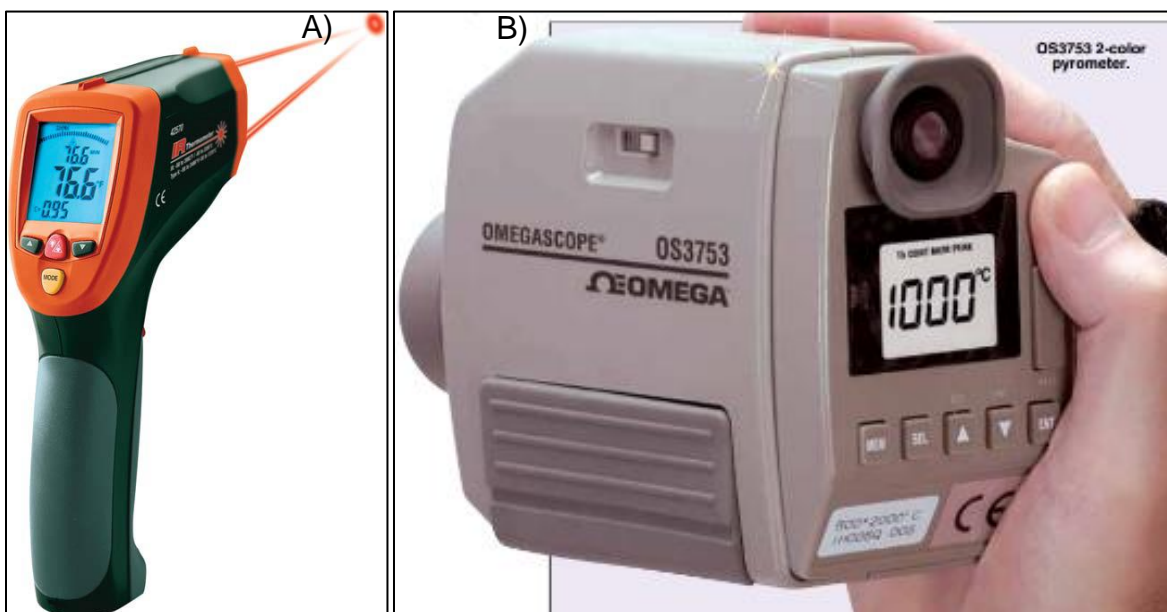


Figura 19. Pirómetros A) Extech 42570 B) Omega OS 3750.

Las muestras obtenidas en los ensayos de las dos etapas fueron caracterizadas con el objetivo de hacer un seguimiento de los cambios microestructurales y su posible implicación en el comportamiento al desgaste erosivo. A continuación se presentan los pasos de cada análisis realizado.

## 5.6 PREPARACIÓN METALGRÁFICA

Las muestras fueron impregnadas al vacío como se muestra en la Figura 20, luego desbastadas y pulidas para evaluación superficial de la estructura por microscopía óptica y electrónica de barrido.

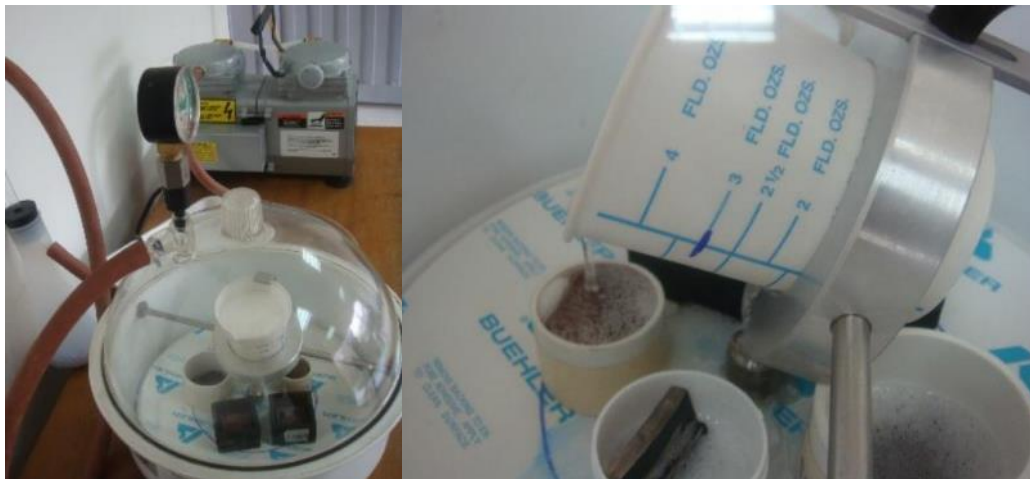
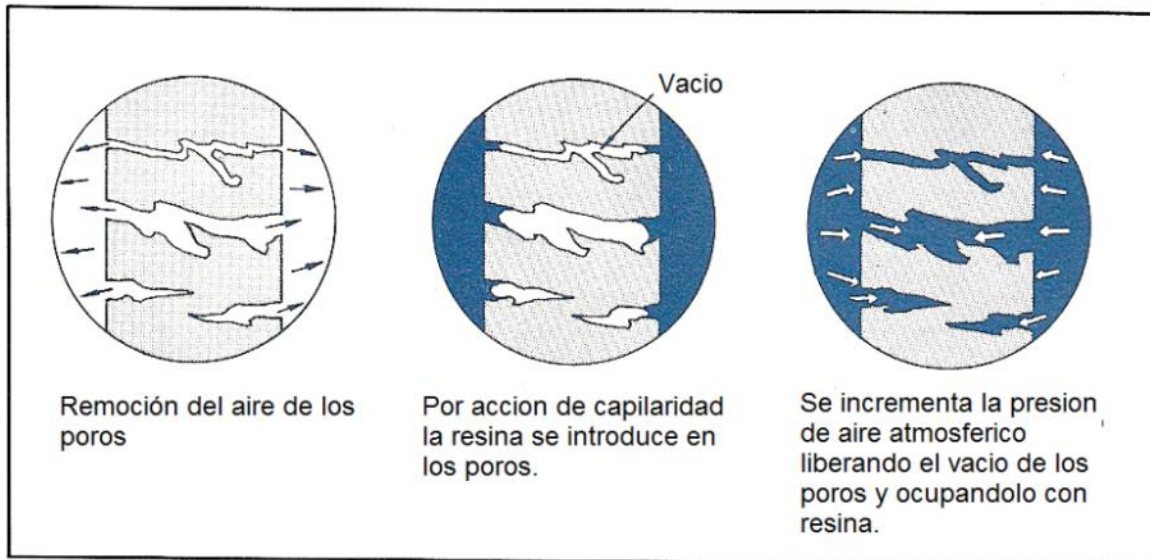


Figura 20. Proceso de montaje de muestras TBC, (Barrios Tamayo 2013), Ubicado en Laboratorio de caracterización de materiales de la facultad de minas - UNAL

El proceso de impregnación se realiza para obtener una buena penetración de la resina en la estructura de la TC como se muestra en la Figura 21, protegiendo de esta forma la superficie y microestructura del posterior corte y pulido, además de conservar la morfología de la superficie de la TC depositada por APS y las topografías superficiales generadas por los ciclos térmicos y/o erosión.



**Figura 21. Mecanismo Impregnación al vacío** (<http://metaseal.com/home> n.d.).

Para el proceso de desbastado de la sección transversal de las probetas se utilizó papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) en una serie creciente desde grado 240 pasando por 320, 400 y terminando en la serie 600 hasta obtener un buen acabado superficial. Posteriormente se realizó el pulido en paños con suspensión de diamante en una serie decreciente iniciando por 9  $\mu\text{m}$  pasando por 6, 3, y finalizando con el paño de 1  $\mu\text{m}$ , finalmente las probetas se limpiaron con agua desmineralizada y fueron secadas en aire caliente.

## 5.7 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

Para la caracterización microestructural se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Panalytical X Pert Pro MPD X-Ray con fuente de radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) como se muestra en la Figura 22, este se encuentra ubicado en el laboratorio de caracterización de materiales de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. Por medio de esta técnica se logra la identificación y cuantificación de fases presentes en la TC y su cambio al ser sometida a ciclos térmicos y erosión. Para propósitos de comparación de los difractogramas, los parámetros de medida fueron los mismos para todas las muestras. El rango  $2\theta$  utilizado para todas las caracterizaciones fue de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ , paso de  $0.003^\circ/\text{s}$ , potencia eléctrica de 45KV y 40 mA, y cuentas por encima de 40000, además para identificar el material, cuantificar sus fases y calcular los parámetros de red de las fases tetragonal y cúbica, se realizó utilizando el método de Rietveld (McCusker, Von Dreele, Cox, Louer, & Scardi, 1999)(Thompson, Cox, & Hastings, 1987).

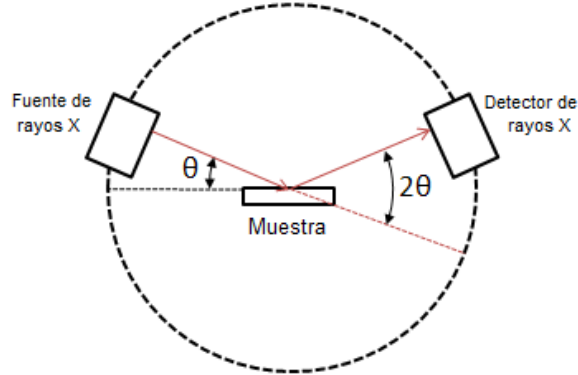


Figura 22. Esquema difracción de rayos X.

## 5.8 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL

Para realizar la caracterización superficial de la TC se usó un rugosímetro Mitutoyo SurfTest® SV 3000 dotado con el software MITUTOYO SurfPack®. Con este equipo se obtuvieron los parámetros de rugosidad Ra, Rq, Rsm y las curvas de Densidad Espectral de Potencia PSD (Power Spectral Density). Finalmente estos resultados fueron comparados entre muestras erosionadas con historial térmico y sin historial térmico.

## 5.9 ESTEREOCOPIA Y MICROSCOPIA ÓPTICA

Las muestras de TBC fueron analizadas mediante estereoscopio NIKON SMZ-1500 con variación de apertura focal y con cámara digital NIKON DS-2MV (Figura 23A). Este equipo se utilizó para establecer las condiciones iniciales en la microestructura de TC y TGO en muestras vírgenes y sus variaciones luego de ser sometidas a fatiga térmica y erosión. Los aumentos a los que se trabajó fueron 7.5, 50 y 100 observándose variaciones morfológicas correspondientes a partículas sin fundir, *splats* y grietas.

Las muestras con corte transversal fueron observadas por medio de un microscopio óptico de luz plana y polarizada marca Carl Zeiss AXIO SCOPE A1 a aumentos de 10X, 20X, 50X y 100X el cual se muestra en la Figura 23B, por medio del cual se encontraron grietas y poros correspondientes a la estructura regular del sistema.

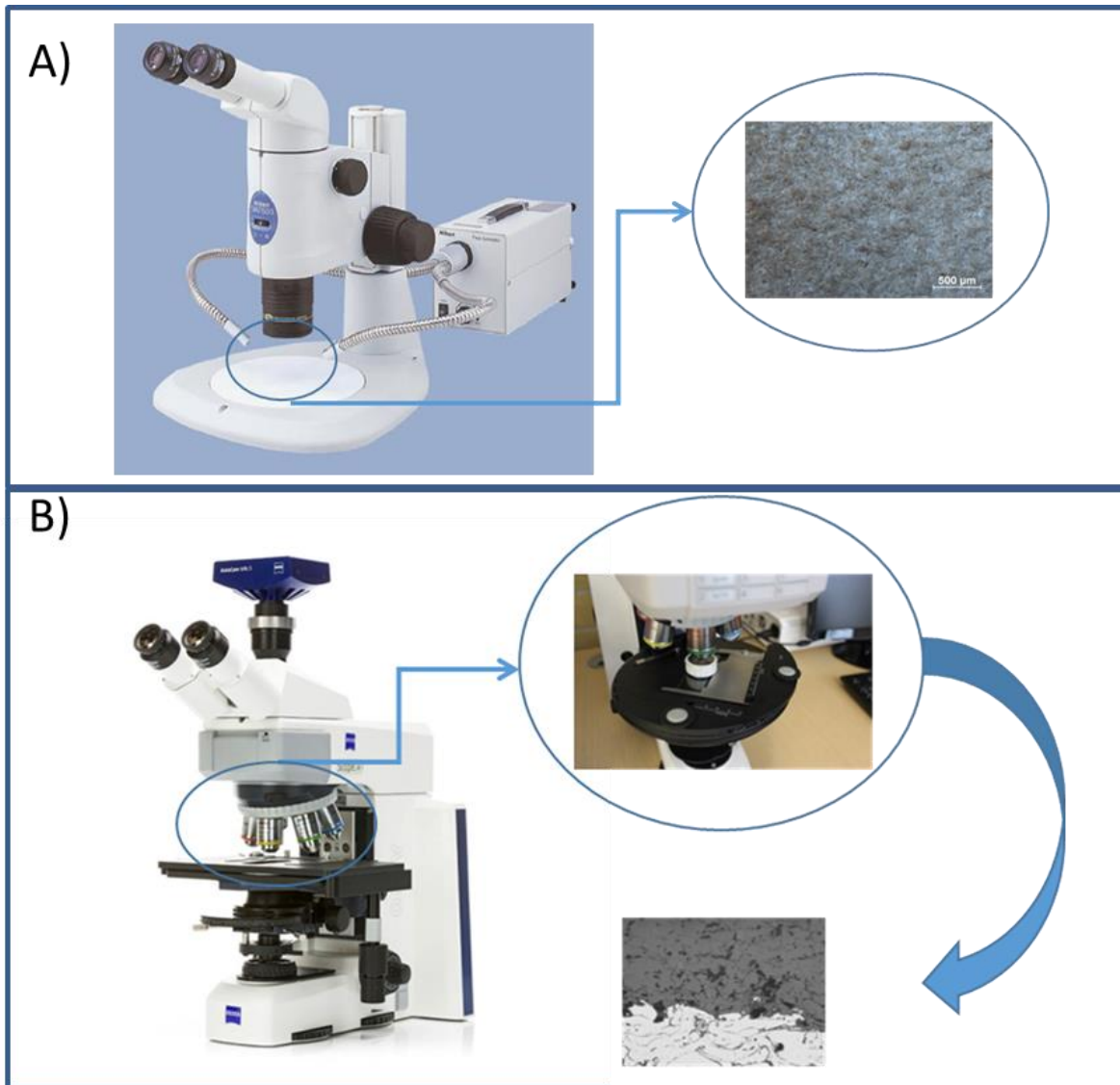


Figura 23. A) Estereoscopio NIKON SMZ-1500, B) Microscopio óptico Carl Zeiss AXIO SCOPE A1.

### 5.10 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Se usó Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en un equipo marca JEOL 5910 LV con el fin de analizar la morfología asociada a las muestras con historial térmico sin historial térmico y/o sometidas a erosión.

Se tomaron múltiples micrografías entre 400 y 20000 aumentos con el fin de identificar características estructurales de la TC y sus respectivas variaciones después de cada ensayo. Por medio de la técnica de EDS se realizó la identificación de los elementos químicos que componen la TC al igual que de

contaminantes presentes debido a los ensayos de fatiga y erosión realizados sobre las muestras.

### 5.11 TRATAMIENTO DIGITAL DE IMÁGENES

Con base en la norma ASTM E2109-01 se realizó caracterización de la sección transversal de las muestras en términos del porcentaje de porosidad. Esto se realizó con un total de 20 imágenes por muestra. Las imágenes fueron capturadas en formato .tiff por medio del microscopio óptico *Nikon Eclipse LV100* equipado con una cámara *Nikon* de 1600x1200 píxeles como se muestra en la Figura 23, las condiciones de iluminación fueron las mismas para todas las imágenes capturadas y la magnificación utilizada para cada micrografía fue de 500 aumentos.

Posteriormente se utilizó el software ImageJ para realizar tratamiento digital de imágenes a las micrografías, logrando así una estimación en la porosidad de los recubrimientos. Por medio de este software las imágenes fueron transferidas a un formato de 8 bits, a continuación se normalizó el histograma de niveles de gris y luego se utilizó la función “*Threshold*” para identificar los poros resaltados y se binarizó la imagen tomando los píxeles de color negro como poros en la micrografía como se visualiza en la Figura 24, finalmente estos se cuantifican mediante el programa “Análisis de partículas” del software ImageJ.



Figura 24. A) Imagen original B) Imagen con función *Threshold* C) Imagen Binarizada.

## 6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 ANÁLISIS DE LA TOPOGRAFÍA SUPERFICIAL

#### 6.1.1 Condición antes de erosión

En la condición *as-sprayed* la superficie de la TC posee patrones de rugosidad y ondulación aleatorios, con un color claro característico de la zirconia. Como consecuencia de los ensayos de fatiga térmica se evidenciaron algunas señales de daño que también han sido reportadas en otros trabajos, como por ejemplo el de (Khan and Lu 2003). A 500 ciclos se pueden observar en la Figura 25B algunos cambios morfológicos asociados a posibles fenómenos de sinterización en la muestra. En la Figura 25C se observa un cambio más notorio, relacionado con la fractura y desprendimiento de algunos *splats* debido a fatiga.

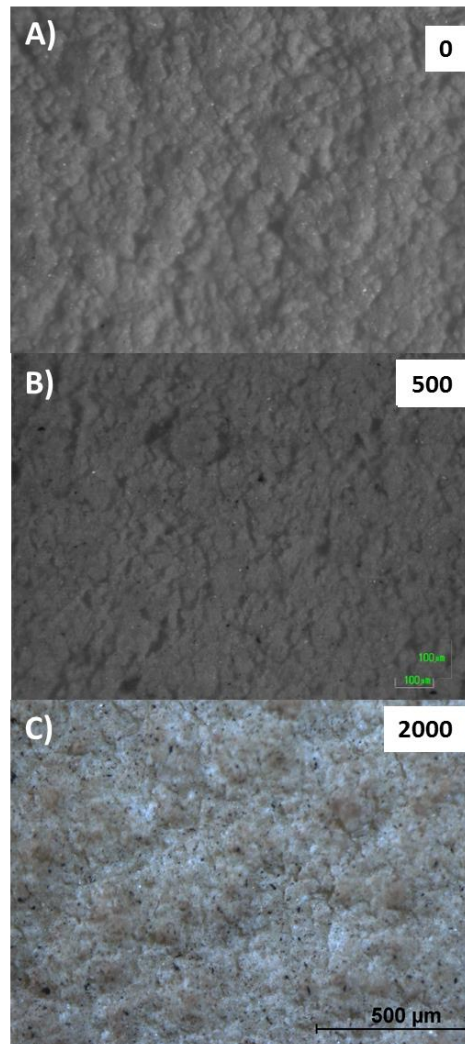


Figura 25. Aspecto de la superficie de las probetas (imágenes tomadas a 100 aumentos) a) 0 ciclos, b) 500 ciclos, c) 2000 ciclos.

Los cambios en la TC con los ciclos se corroboraron con el análisis de parámetros de textura superficial. En la Tabla 5 se muestran algunos parámetros estudiados, extraídos del perfil de ondulación, el cual en adelante se identificará como perfil P para diferenciarlo del perfil de rugosidad o perfil R.

**Tabla 5. Parámetros del perfil de ondulación**

<b>Número de ciclos</b>	<b>Pa(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Pq(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Psk(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Pku(<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>0</b>	9,507	11,928	35	2,917
<b>200</b>	10,164	12,841	444	3,229
<b>400</b>	9,872	11,998	264	2,484
<b>500</b>	9,596	12,221	438	3,367
<b>1000</b>	9,549	11,833	314	2,743
<b>1200</b>	10,548	13,102	414	3,030
<b>1400</b>	10,290	12,925	253	2,959
<b>2000</b>	12,464	15,309	184	2,667

Los parámetros de amplitud (Pa, Pq) aumentan debido a cambios generados por la actuación de diferentes mecanismos de desgaste como crecimiento de TGO, aumento en la cantidad de grietas y remoción del material. A partir de los parámetros de textura fue construido el espectro de densidad espectral de potencia (PSD) que se muestra en la Figura 26 para evaluar su evolución con respecto a la cantidad de ciclos.



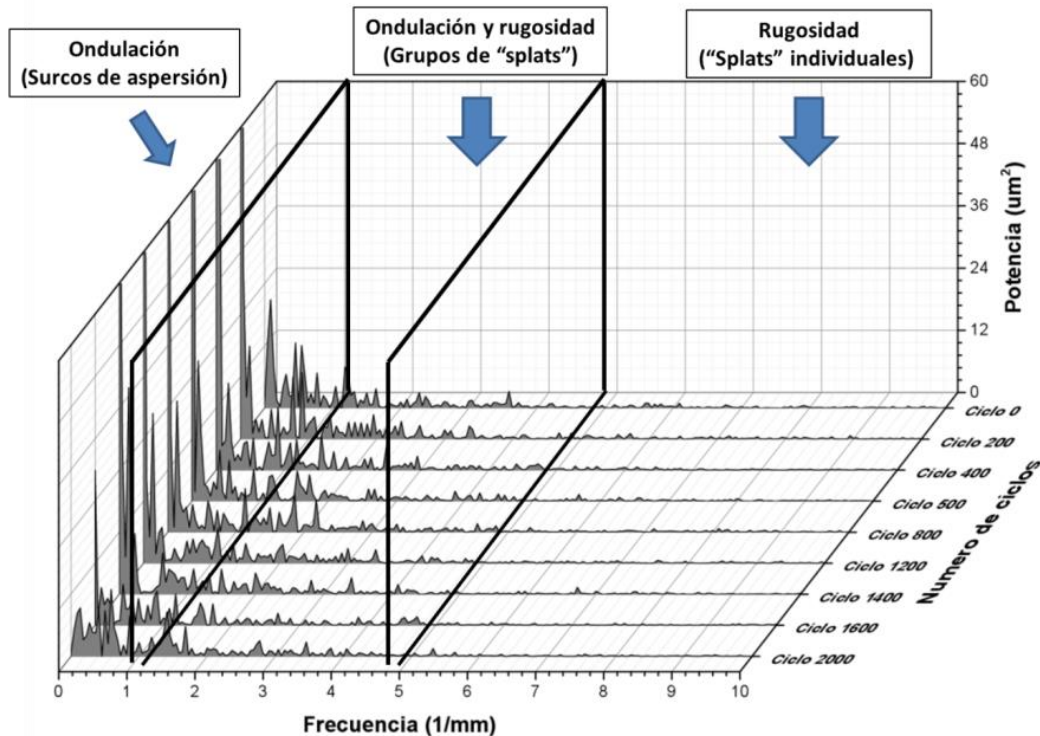


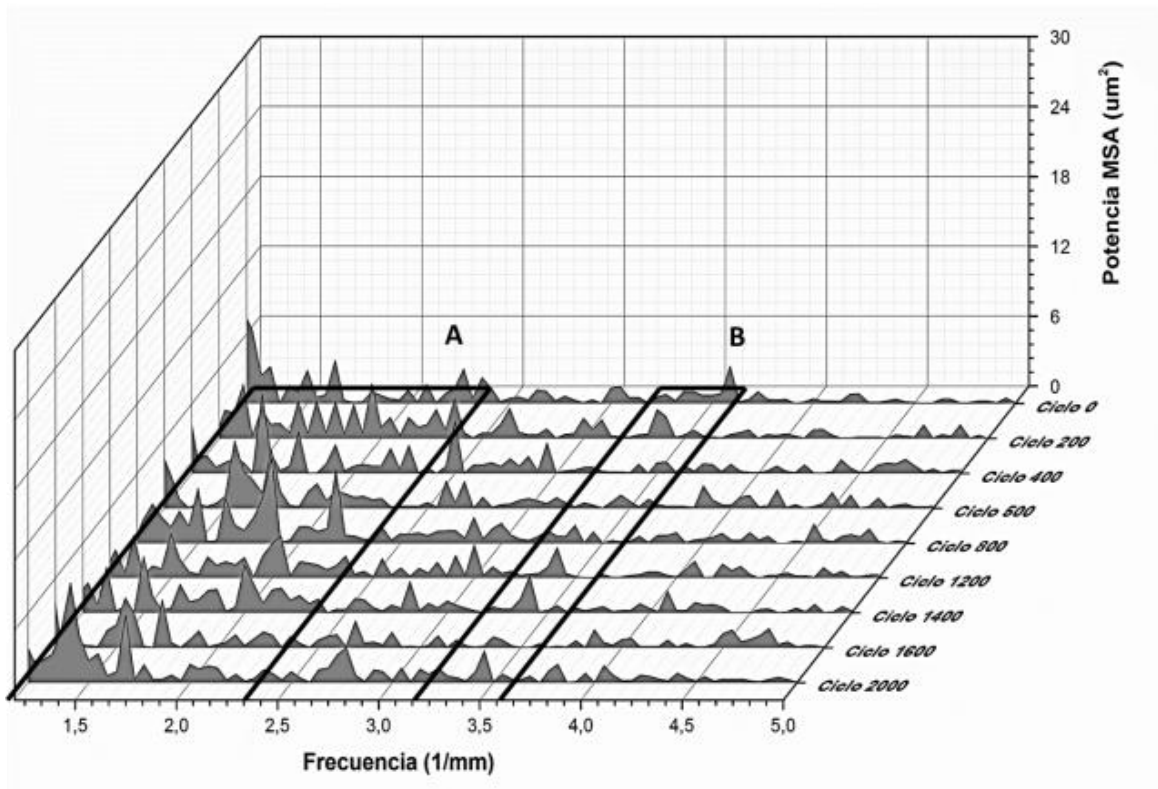
Figura 26. Evolución de los espectros PSD en función del tiempo de ensayo.

La zona comprendida entre las frecuencias  $0 \text{ mm}^{-1}$  y  $1.2 \text{ mm}^{-1}$  corresponde a dimensiones de más de  $830 \text{ }\mu\text{m}$  relacionadas con la ondulación de la superficie, específicamente con los surcos de aspersion durante la deposición de la TC. La zona comprendida entre  $1.2 \text{ mm}^{-1}$  y  $5 \text{ mm}^{-1}$  corresponde a dimensiones de  $830 \text{ }\mu\text{m}$  a  $200 \text{ }\mu\text{m}$  e informa tanto acerca de la ondulación como de la rugosidad de la superficie, éstas son morfologías comunes de grupos de *splats*. La zona entre  $5 \text{ mm}^{-1}$  y  $10 \text{ mm}^{-1}$  corresponde a dimensiones de  $200 \text{ }\mu\text{m}$  a  $100 \text{ }\mu\text{m}$ , tamaños característicos de *splats* individuales (Sampath et al. 2012). Las zonas de interés son las últimas dos mencionadas, ya que la ondulación de la superficie no da cuenta de fallas en el sistema TBC a menos que haya una delaminación considerable de la TC.

En la

Figura 27 se observa que entre 0 y 200 ciclos, en la zona B aparecen picos con frecuencia espacial de  $3.5 \text{ mm}^{-1}$  correspondientes a un espaciado medio de  $\sim 280 \text{ }\mu\text{m}$ , esta distancia característica corresponde a la morfología de grupos de *splats*, aproximadamente de 2 a 3. Estos picos disminuyen su intensidad entre los 400 y 800 ciclos, y vuelven a incrementar su potencia a partir del ciclo 1200 en adelante. En la zona A, entre los ciclos 0 y 200, los picos en frecuencias  $1.5 \text{ mm}^{-1}$  describen dimensiones cercanas a  $\sim 650 \text{ }\mu\text{m}$ , mientras que entre los ciclos 400-

1400 los picos se mueven a frecuencias de  $2.0 \text{ mm}^{-1}$  ( $\sim 500 \mu\text{m}$ ) y hasta 2000 ciclos retornan a frecuencias de  $1.5 \text{ mm}^{-1}$  ( $\sim 650 \mu\text{m}$ ).



**Figura 27. Detalle de PSD de 0 a 2000 ciclos en frecuencias de  $1.2 \text{ mm}^{-1}$  a  $5 \text{ mm}^{-1}$  (ondulación y rugosidad).**

En términos del fenómeno de degradación del material estos cambios en el espectro PSD pueden explicarse de la siguiente manera: pequeños grupos de entre 2 y 3 *splats* ( $\sim 280 \mu\text{m}$ ) son removidos constantemente durante todo el proceso de ciclos térmicos por la acción de los esfuerzos residuales, la dilatación térmica y el eventual desgaste debido a la acción del aire de refrigeración; de esta manera, antes de someter las muestras a fatiga térmica, la superficie de la TC muestra mesetas y cavidades de  $\sim 650 \mu\text{m}$  de longitud con una morfología accidentada, y a partir de los 200 ciclos se remueven los primeros grupos dejando una morfología suavizada con distancias medias de alrededor de  $500 \mu\text{m}$  que se mantienen entre los ciclos 400 y 800, luego estos grupos siguen siendo desprendidos de la TC y las distancias características vuelven a magnitudes de  $\sim 650 \mu\text{m}$  con morfología “accidentada” hasta el ciclo 2000.

También, entre  $200 \mu\text{m}$  ( $5 \text{ mm}^{-1}$ ) y  $100 \mu\text{m}$  ( $10 \text{ mm}^{-1}$ ) (ver Figura 26) se identificó la remoción de *splats* individuales. Los *splats* se pudieron desprender de uno en uno formando cavidades del tamaño de 2 ó 3 de ellos, sin embargo no hubo un

aporte significativo de potencia espectral que indicara un efecto marcado en la textura superficial.

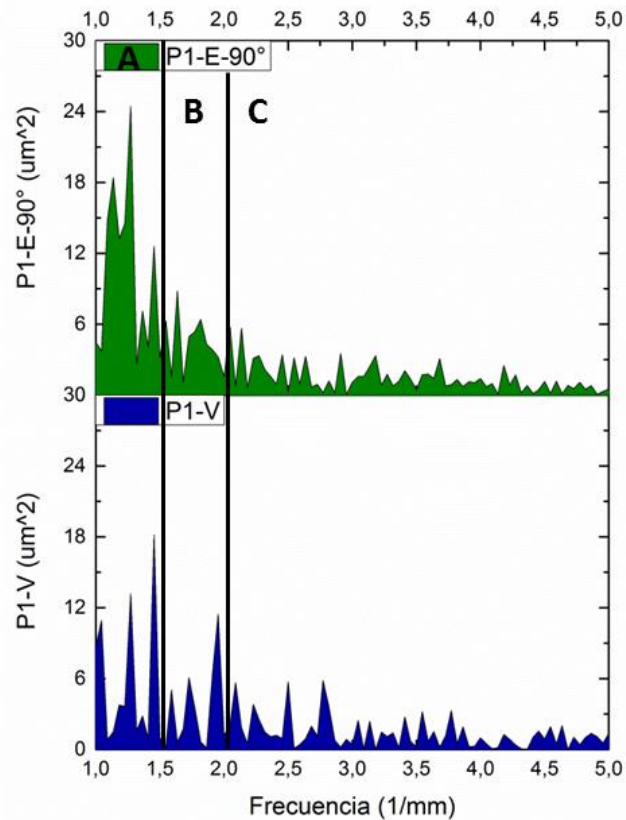
Después de 400 ciclos de fatiga térmica se obtiene una textura más suavizada siendo una incidencia positiva sobre la morfología superficial de la TC, razón por la cual se determinó el uso de 500 ciclos de fatiga térmica como la condición de referencia para todas las pruebas de erosión a alta temperatura cuyos resultados se presentan más adelante.

## **6.1.2 Cambios superficiales causados por la erosión**

### **6.1.2.1 Muestras sin fatiga térmica (muestras 0 ciclos)**

En la Figura 28 la **zona A** comprendida entre  $1 \text{ mm}^{-1}$  y  $1.5 \text{ mm}^{-1}$  corresponde a dimensiones de  $1000 \text{ }\mu\text{m}$  a  $666 \text{ }\mu\text{m}$ , la **zona B** comprendida entre  $1.5 \text{ mm}^{-1}$  y  $2 \text{ mm}^{-1}$  corresponde a dimensiones entre  $666 \text{ }\mu\text{m}$  y  $500 \text{ }\mu\text{m}$  y la **zona C** comprendida entre  $2 \text{ mm}^{-1}$  y  $5 \text{ mm}^{-1}$  que corresponde a dimensiones entre  $500 \text{ }\mu\text{m}$  y  $200 \text{ }\mu\text{m}$ .

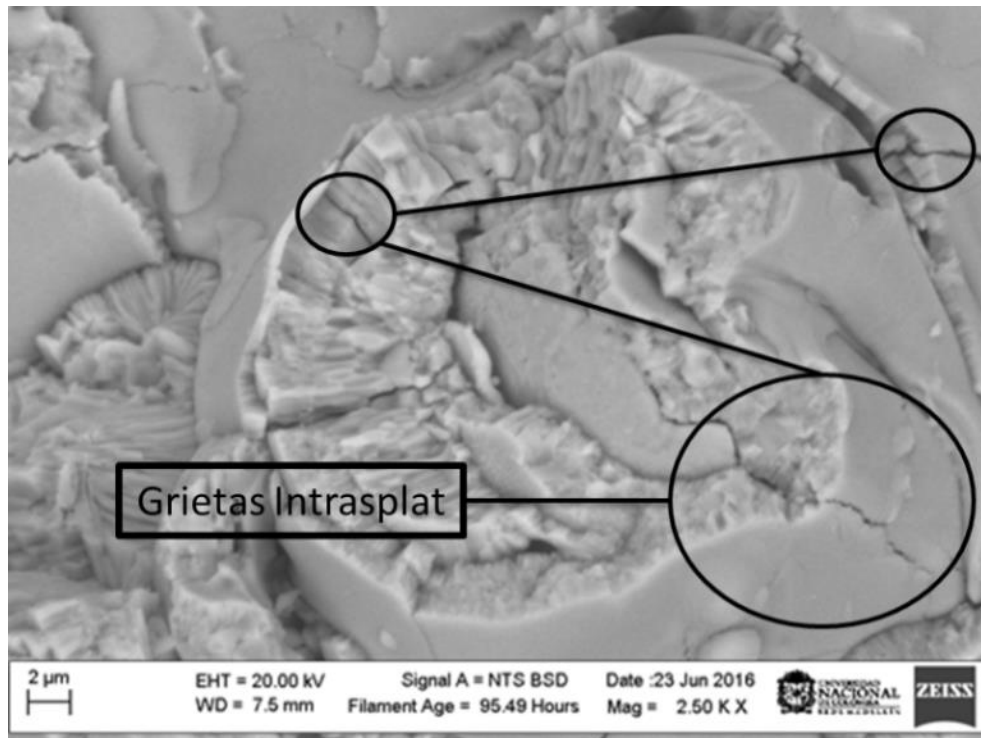
En la zona A podemos observar un aumento en la intensidad de los picos de entre  $1 \text{ mm}^{-1}$  y  $1.25 \text{ mm}^{-1}$  que corresponde a dimensiones de entre  $1000 \text{ }\mu\text{m}$  y  $800 \text{ }\mu\text{m}$ , estas dimensiones corresponden a cavidades en la zona central de la huella de desgaste formadas debido al impacto erosivo de las partículas de alúmina y posterior delaminación, en la zona B se observa un aumento en la intensidad de la frecuencia  $\sim 1.8 \text{ mm}^{-1}$  correspondiente a una dimensión de  $\sim 555 \text{ }\mu\text{m}$ , la cual puede indicar de igual forma cavidades en la zona de transición de la huella de desgaste. En la zona C, aunque menos significativos, se encuentran también incrementos de algunas frecuencias como  $2.8 \text{ mm}^{-1}$  que corresponde a una dimensión característica de  $357 \text{ }\mu\text{m}$ , la cual puede indicar cavidades en la superficie de la TC que no fue atacada directamente por las partículas de alúmina, sino por el rebote o dispersión por flujos secundarios de éstas, la otra opción es la fundición o anclaje mecánico de grupos de 2 o 3 partículas de alúmina en la superficie de la TC.



**Figura 28. Espectros PSD de muestras a P1-V) 0 Ciclos y P1-E90°) 0 ciclos Erosionadas a 90°**

La estructura superficial de las muestras en las diferentes condiciones analizadas: 0 ciclos, fatigadas y erosionadas, permitió identificar mecanismos globales de remoción superficial en la TC. Los mecanismos de degradación gradual de un *splat* o grupos de *splats* se activan debido a la presencia de grietas, poros y estructuras columnares internas en la estructura.

Las grietas intrasplat se propagan a través de las paredes de los granos columnares que forman el *splat*, estos granos columnares pueden tener varios tamaños que varían del orden de los nanómetros hasta los micrómetros, los límites de grano facilitan la creación de nueva superficie en forma de grietas como se puede identificar en la Figura 29.



**Figura 29. Aspecto de la superficie de la TC mostrando la presencia de grietas Intrasplat.**

En la Figura 30 se observa la delaminación de *splats* individuales y también de agrupaciones de *splats*, también es posible observar mecanismos de fractura de *splats* completos y secciones grandes de *splats* delaminados por la propagación de grietas. La energía aportada por el múltiple impacto de partículas de alúmina es la que finalmente remueve *splats* individuales o conjuntos de algunos *splats* de la superficie.

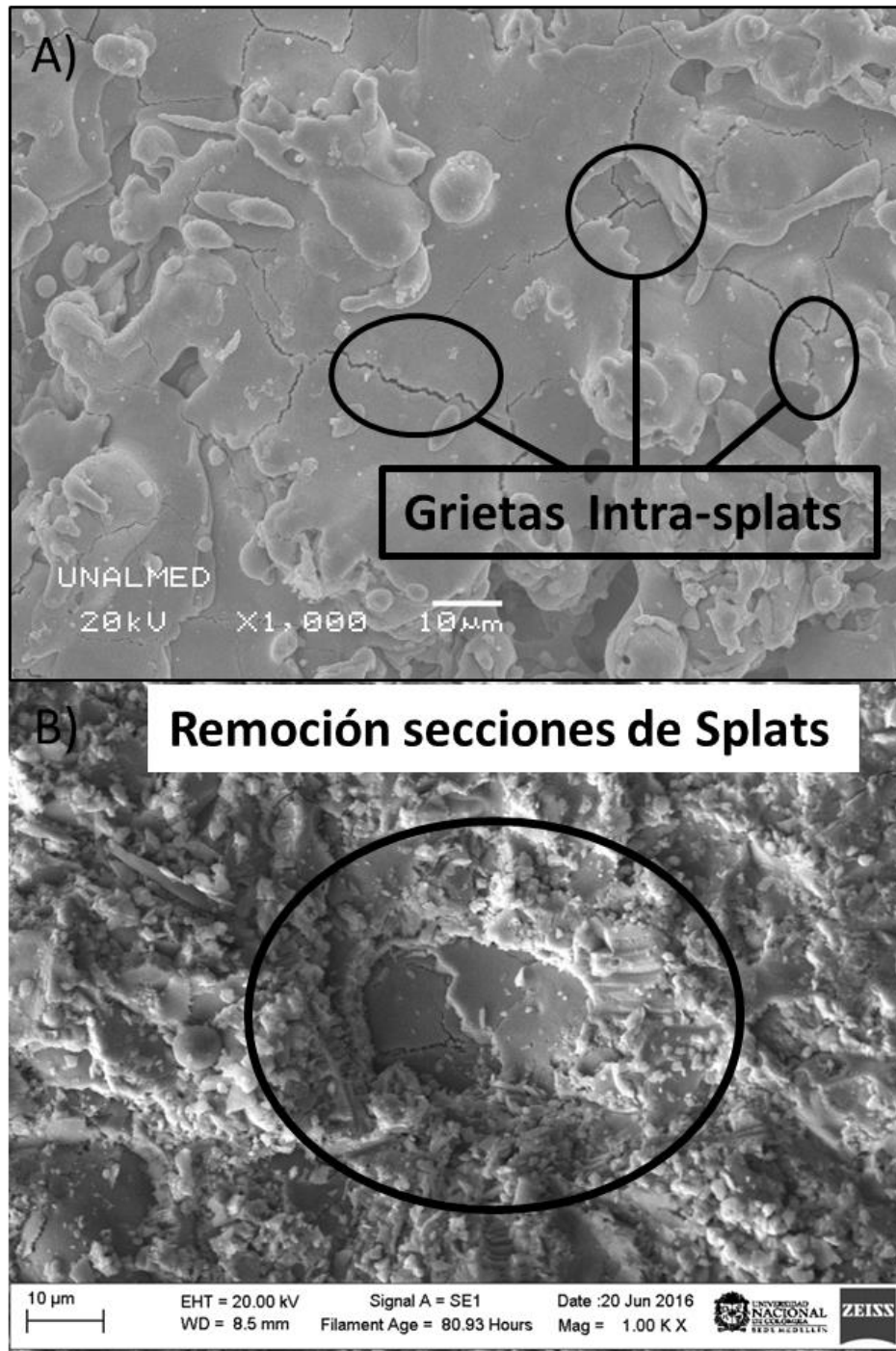


Figura 30. Aspecto de la superficie de la TC A) 0 Ciclos B) 0 Ciclos Erosionada a 90°. SEM.

### 6.1.2.2 Muestras fatigadas térmicamente

En la zona A de la Figura 31 puede observarse un aumento en la intensidad de los picos que corresponden a espaciamentos medios de entre 1000 μm y 800 μm. Este comportamiento es diferente a lo mostrado en la Figura 28, en donde las muestras sin historial de fatiga térmica previa a la erosión presentan una reducción

de la intensidad de la frecuencia correspondiente a  $800 \mu\text{m}$ . Las intensidades varían progresivamente en todo el espectro debido a posibles fenómenos de sinterización que permiten la obtención de una superficie suavizada por la unión de grupos de *splats* en diferentes sectores.

Por otro lado, en la zona B se observa que en las muestras con historial térmico se da un incremento en la intensidad de frecuencias correspondientes a tamaños aproximados de  $555 \mu\text{m}$ ; esta intensidad decrece una vez se erosiona la muestra debido a la remoción por delaminación de dimensiones de mayor tamaño ya visto en la zona A ( $\sim 800 \mu\text{m}$ ). La zona C, por su parte, muestra variaciones regulares de menor intensidad.

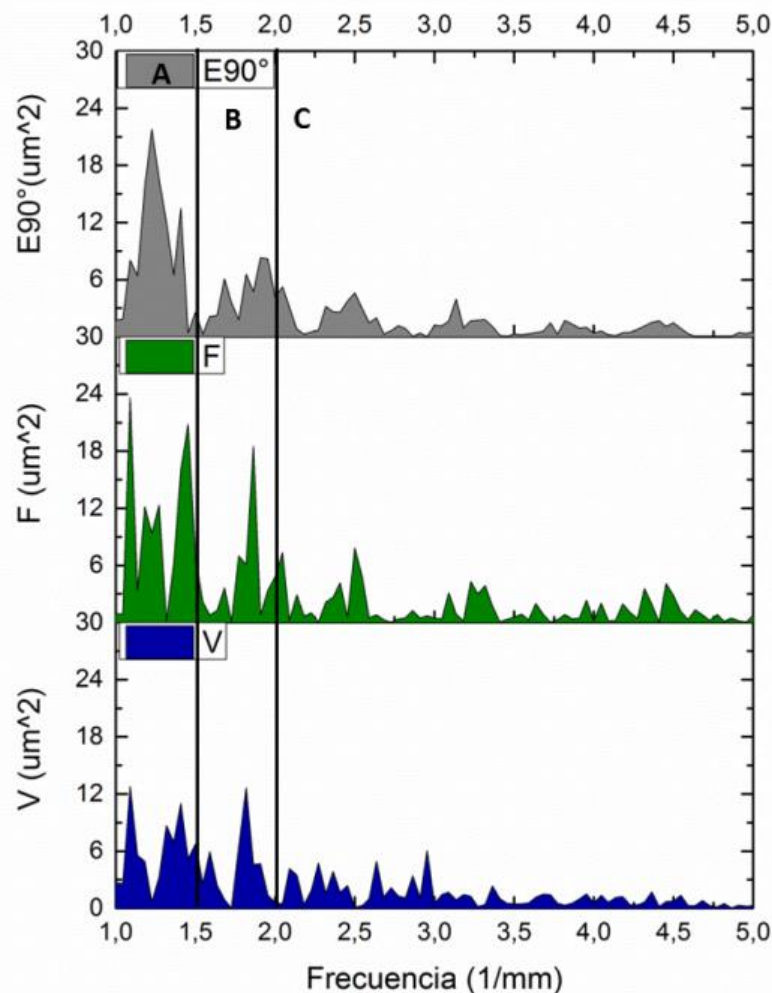
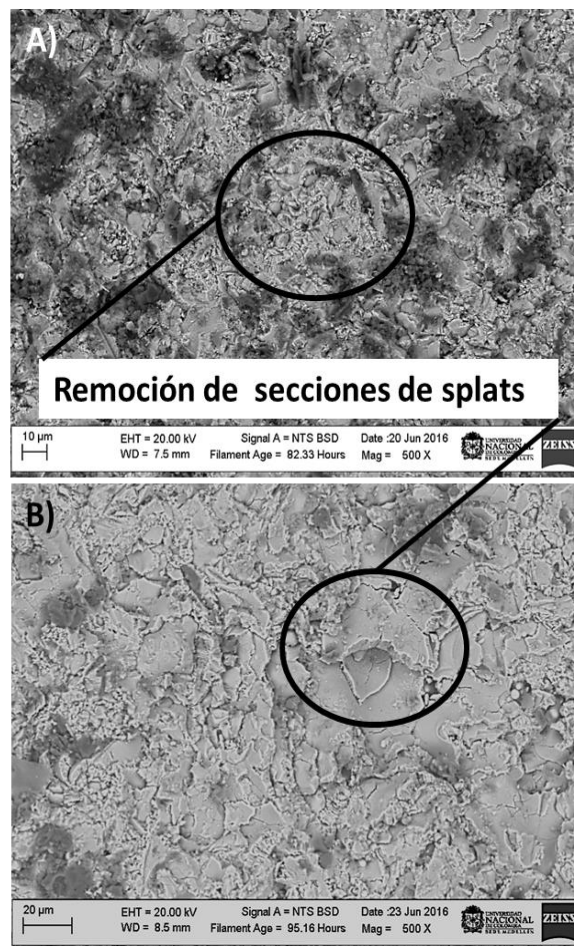


Figura 31. PSD para muestras en diferentes condiciones: V= 0 Ciclos, F= 500 Ciclos y E90°= 500 ciclos + Erosión a 90°.

En la Figura 32 en las muestras erosionadas con 500 ciclos de fatiga térmica se pueden observar secciones de *splats* aún sin delaminar, mientras que en las muestras sin fatigar ensayadas bajo las mismas condiciones se presenta una delaminación mayor de los *splats* y es posible identificar la propagación de grietas inter-*splats* debido a la energía aportada por el múltiple impacto de partículas de alúmina. Estas grietas inter-*splats* coalescen con las grietas intra-*splats* y detienen su propagación, en ese momento se pueden remover *splats* individuales o conjuntos de *splats* en la superficie, mientras que en muestras sin historial térmico hay un menor porcentaje de grietas inter e intra *splats* por lo que las grietas generadas se propagan hasta llegar a la superficie y pueden remover conjuntos grandes de *splats*, generando de este modo un daño más agresivo en la TC.



**Figura 32. Micrografías SEM A) 0 Ciclos- Erosión 90° B) 500 Ciclos – Erosión 90°**



## 6.2 INFLUENCIA DEL ÁNGULO MEDIO DE IMPACTO A 0 CICLOS

En la Figura 33, al analizar la influencia de los ángulos medios se observa que en la zona A para ángulos de 60° y 90° las frecuencias de mayor intensidad se encuentran entre 1 mm<sup>-1</sup> y 1.25 mm<sup>-1</sup> correspondientes a dimensiones entre 1000 μm y 800 μm que están asociadas a conjuntos de *splats* delaminados, mientras que a un ángulo medio de 45° la intensidad de esta frecuencia no es representativa.

En la zona B se observa a un ángulo de impacto de 45° una intensidad alta a una frecuencia de ~1.6 mm<sup>-1</sup>, la cual no es representativa a ángulos medios de 90° y 60°; esta frecuencia corresponde a una dimensión aproximada de 625 μm, que es consistente con la remoción de conjuntos de *splats* de manera superficial, los cuales son de menor tamaño que los *splats* removidos a 90° y 60°.

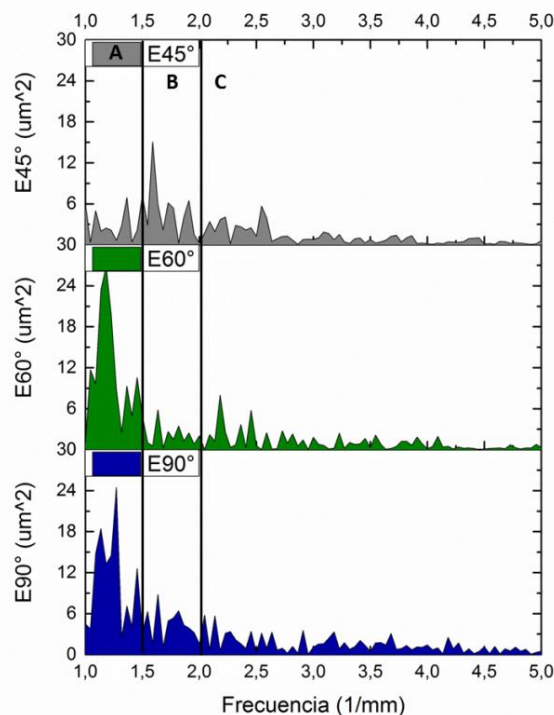


Figura 33. PSD a 0 Ciclos E90° Erosión 90° E60° Erosión 60° y E45° Erosión 45°

Las micrografías de la

Figura 34 muestran un efecto directo del ángulo medio de incidencia de las partículas de alúmina sobre la morfología superficial de la TC. Se puede observar que a menor ángulo medio de incidencia la morfología superficial de la TC no es significativamente alterada ya que sólo se encuentran unas pocas secciones de *splats* delaminados. Para un ángulo de incidencia de 60 grados como se muestra en la

Figura 34B se aprecia una morfología más irregular con fracturas de varias secciones de *splats*, y para un ángulo de 90° como se muestra en la

Figura 34A los cambios son más notorios, presentándose múltiples fracturas y fisuras de la TC.

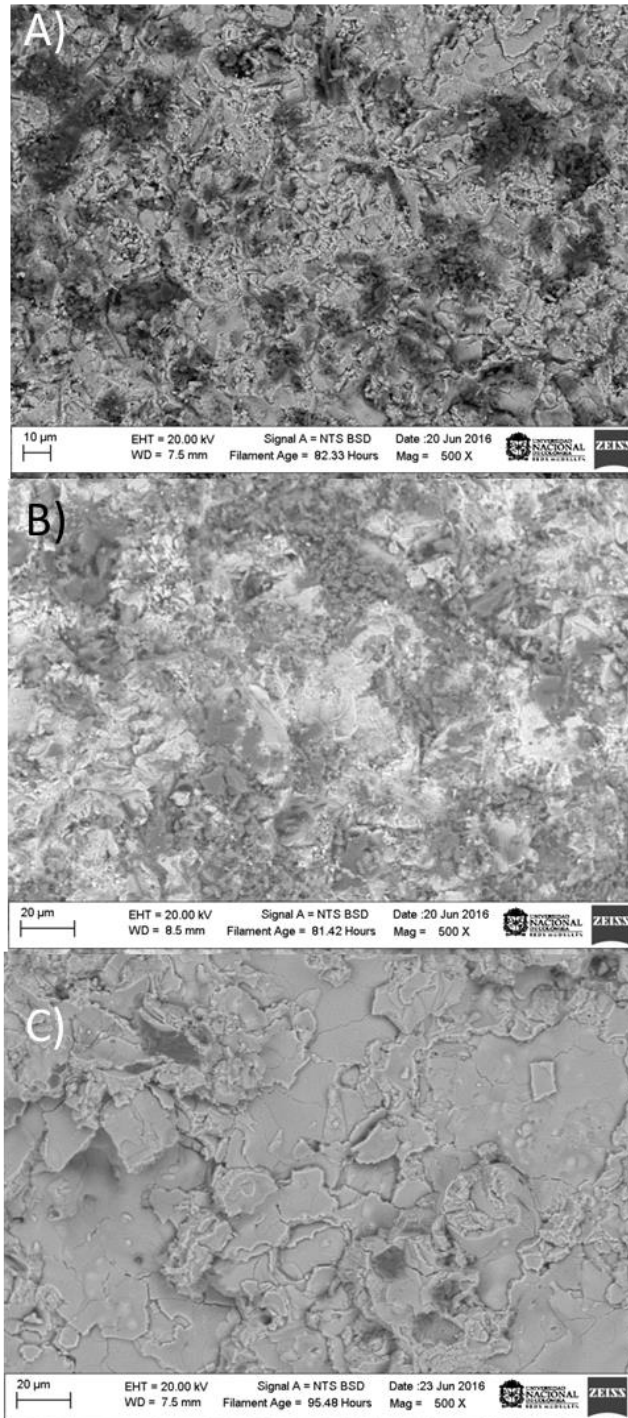


Figura 34. Micrografías SEM muestras erosionadas a A) 0 Ciclos – E 90° B) 0 Ciclos – E 60° y C) 0 Ciclos – E 45°.

### 6.3 INFLUENCIA DEL ÁNGULO MEDIO DE IMPACTO EN MUESTRAS CON HISTORIAL TÉRMICO.

Las muestras con historial térmico presentaron algunas diferencias en su respuesta frente a la erosión con respecto a las muestras de 0 ciclos. De modo general, en las muestras fatigadas se observó un menor efecto del aumento del ángulo de impacto sobre el deterioro de grandes áreas de la superficie, lo cual se puede verificar por ejemplo al observar la menor intensidad de picos en la zona A de la Figura 35 en comparación con las mismas frecuencias en la Figura 33.

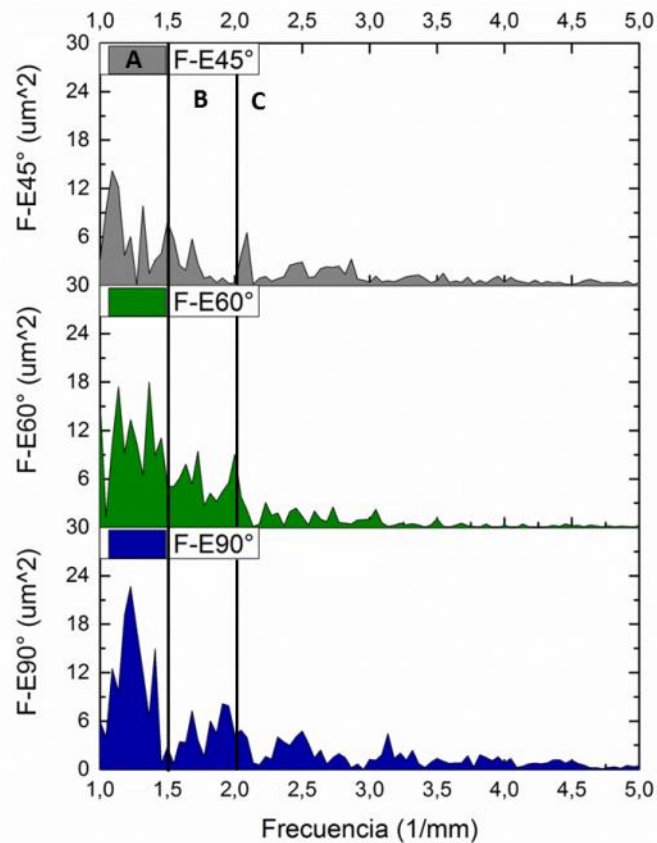


Figura 35. PSD muestras con 500 Ciclos de fatiga térmica sometidas a erosión con ángulo medio de impacto de 45°, 60° y 90°.

En la Figura 36 se observan las micrografías de las muestras erosionadas a diferentes ángulos con un historial térmico común de 500 ciclos de fatiga. Se observa el mismo efecto del ángulo medio de erosión que se identificó en las muestras a 0 ciclos, donde a un ángulo de 45° se ve poca remoción de *splats* y a medida que la

incidencia se hace más perpendicular a la superficie se observa una mayor remoción de *sp/ats* así como múltiples fracturas y fisuras en la TC.

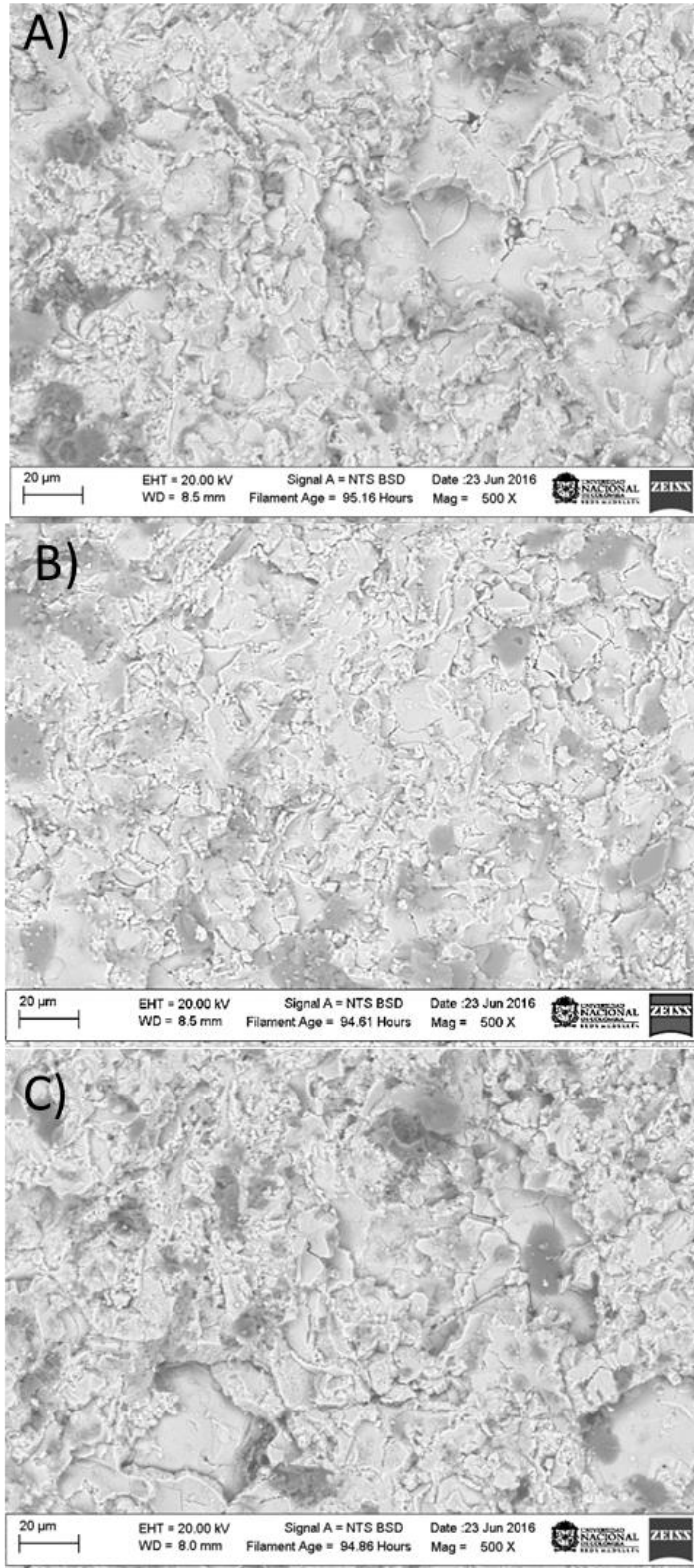


Figura 36. Micrografías SEM A) 500 Ciclos- 90° B) 500 Ciclos – E 60° y C) 500 Ciclos - E45°.

En la Figura 37 se observa la disminución del tamaño de la huella de desgaste a medida que el ángulo medio decrece. Esta disminución en el tamaño de la huella de desgaste está acompañada de una reducción en la masa total removida, como se mostrará más adelante en este trabajo.

Se observa también una clara influencia del historial térmico sobre la resistencia a la erosión por partículas: para ángulos de 90 y 60 grados se tiene una reducción en la huella de desgaste en muestras sometidas previamente a 500 ciclos de fatiga térmica con respecto a lo que se observa en las muestras 0 ciclos, debido a cambios estructurales como sinterización y liberación de esfuerzos en generación de nueva superficie.

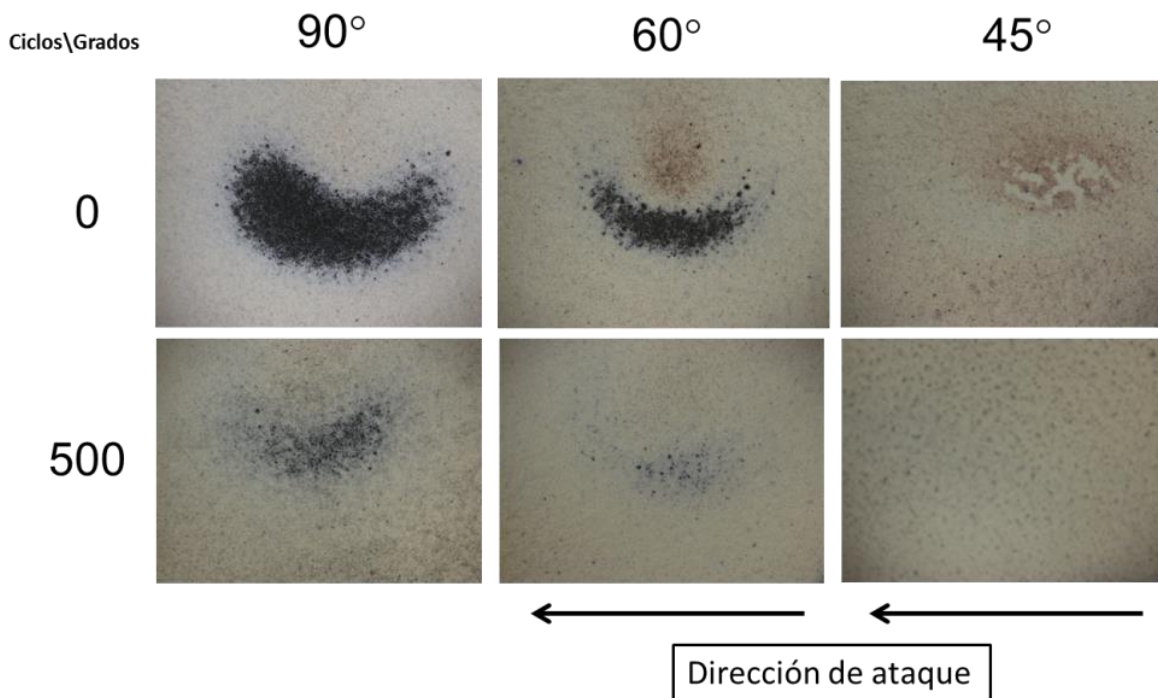


Figura 37. Estereoscopias a 100 aumentos, gráfica de superficies sometidas a erosión.

## 6.4 ANÁLISIS MORFOLÓGICO Y MICROESTRUCTURAL

### 6.4.1 Análisis de porosidad y grietas

En la Figura 38 se puede observar una reducción en el porcentaje de porosidad en sistemas con un historial térmico de 500 ciclos cuando se comparan con muestras en condición *as-sprayed*. Con el porcentaje de grietas, por otro lado, ocurre lo contrario, lo cual es consistente con lo que se espera en un material con baja

tenacidad a la fractura sometido a ciclos térmicos al que se le imponen esfuerzos alternantes en regiones susceptibles de agrietamiento como superficies de poros, intercaras entre *splats*, etc.

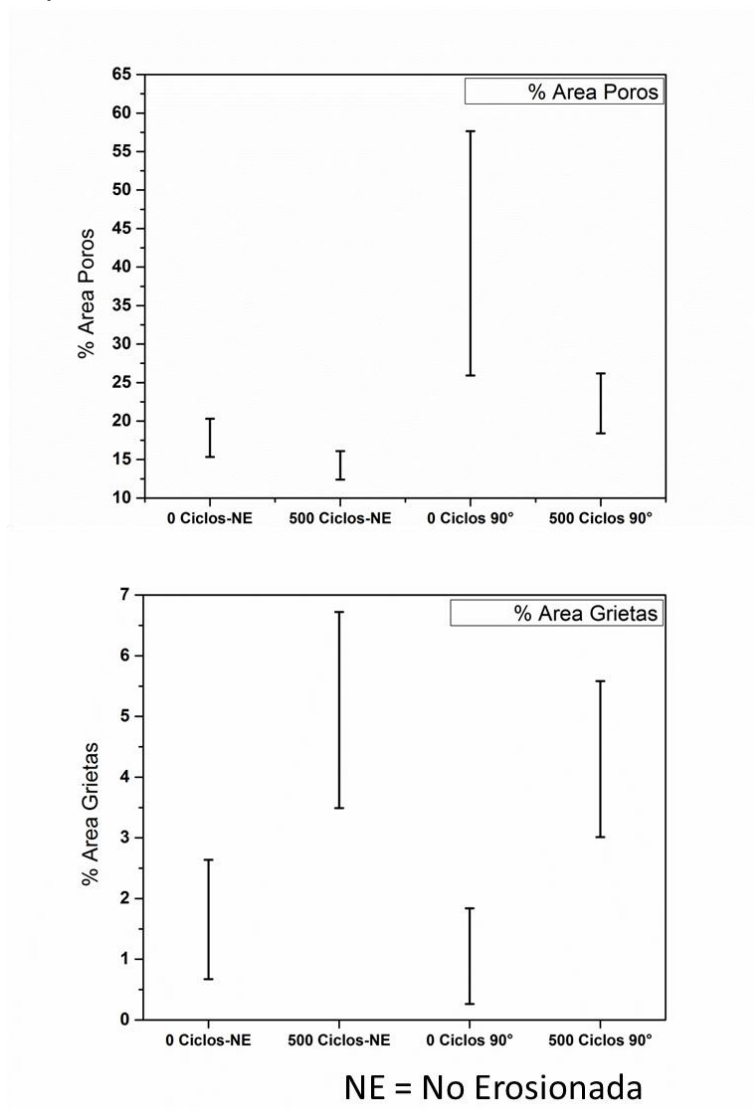
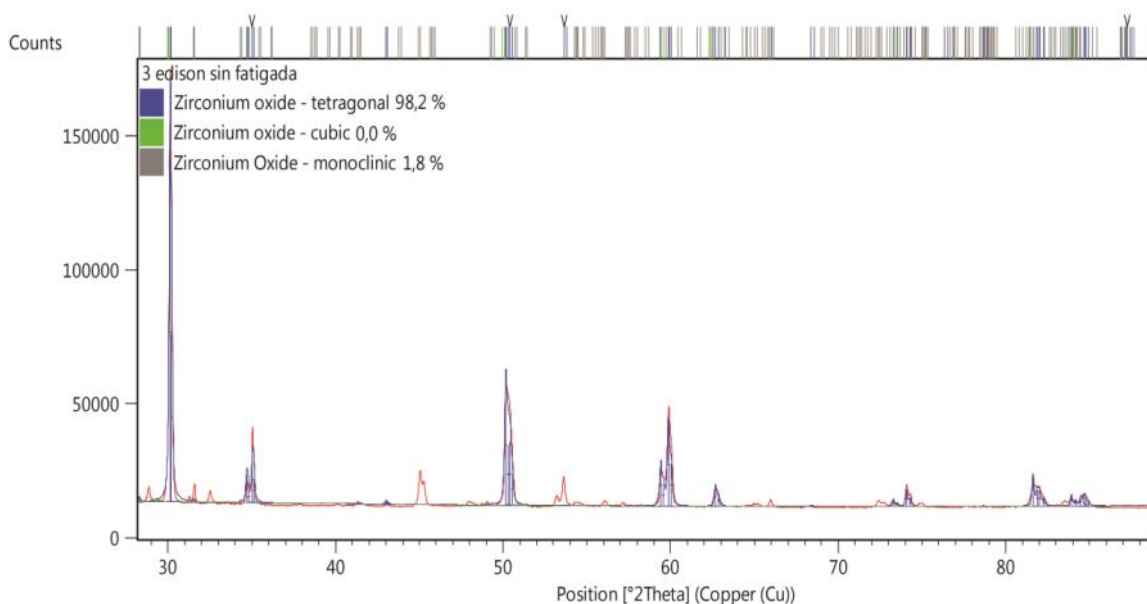


Figura 38. Porcentaje de Poros y Grietas en muestras con 0 Ciclos y 500 Ciclos erosionadas a 90°.

#### 6.4.2 Transformaciones de fase

En la Figura 39 se presenta el difractograma de rayos X correspondiente a las muestras sin historial térmico, en el que es posible identificar las fases tetragonal, monoclinica y cúbica presentes en la circonia estabilizada con itria. La fase cristalina dominante en estas muestras es la fase tetragonal, la cual se encuentra orientada principalmente en el plano (101) y es la responsable de las propiedades

térmicas del material (Witz et al., 2007), dándole estabilidad química a altas temperaturas y resistencia mecánica (McPherson, 1989).



**Figura 39. Difractograma de rayos X de muestra sin historial térmico**

En la Tabla 6 se observan las variaciones en los porcentajes de las fases presentes en el material al ser expuesto a condiciones de erosión por partículas y fatiga térmica. La fase tetragonal se reduce a medida que la fase monoclinica incrementa su porcentaje en peso. Algunos autores indican que la fase tetragonal metaestable se descompone en monoclinica y cúbica cuando el contenido de itria de la fase tetragonal se reduce (Witz et al. 2007).

**Tabla 6. Porcentaje en peso de fases tetragonal, monoclinica y cúbica**

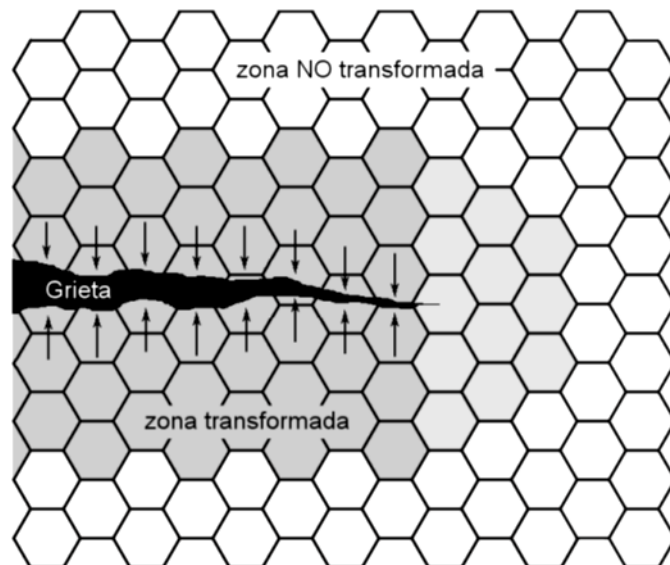
<b># Ciclos \ % en peso de Fase</b>	<b>Tetragonal</b>	<b>Monoclinica</b>	<b>Cúbica</b>
<b>0 Ciclos</b>	98,2	1,8	0
<b>500 Ciclos</b>	94,7	5	0,3
<b>500 Ciclos- 90 grados</b>	98,5	1,4	0,1
<b>500 Ciclos - 60 grados</b>	86,6	13,4	0
<b>500 Ciclos - 45 grados</b>	76,6	23,4	0
<b>0 Ciclos- 90 grados</b>	99,4	0,6	0
<b>0 Ciclos - 60 grados</b>	98,6	1,2	0,2
<b>0 Ciclos - 45 grados</b>	98,5	0,9	0,6



Se observa la influencia del ángulo medio directamente sobre la fase tetragonal: a medida que el ángulo normal de incidencia se reduce la fase tetragonal se ve reducida y transformada en fase monoclinica, las muestras con historial térmico muestran un mayor valor de fase tetragonal transformada con respecto a las muestras no fatigadas, de hasta el 23% en peso de fase tetragonal transformada, mientras que las muestras sin historial térmico no logran superar el 1,5% en peso de fase tetragonal transformada.

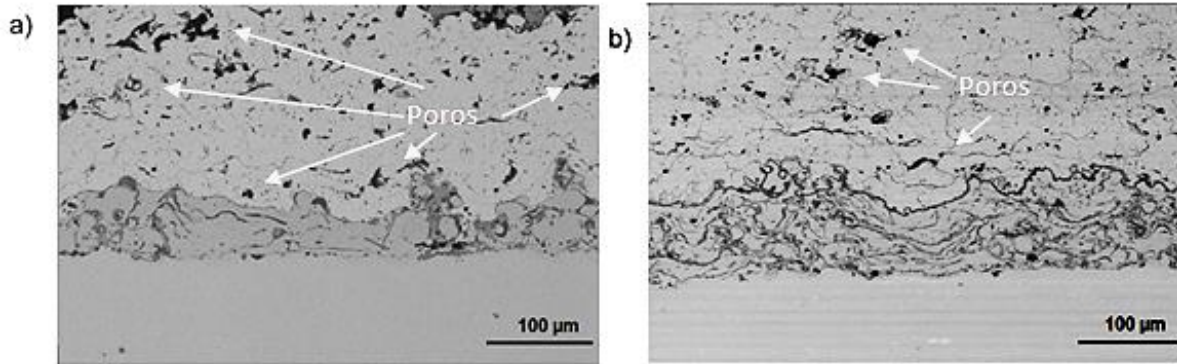
La transformación de fase de tetragonal a monoclinica (t-m) es la más importante ya que es la responsable de la mejora de la resistencia a propagación de grietas. Se trata de una transformación martensítica, es decir que ocurre por cizalladura adifusional (Kelly and Francis Rose 2002). El cambio de estructura involucra el movimiento simultáneo y cooperativo de átomos una distancia menor al diámetro de un átomo, lo que produce un cambio abrupto en los parámetros de red.

El aumento de tenacidad ocurre cuando las tensiones de tracción en la proximidad de la punta de una fisura activan la transformación t-m, lo cual genera un campo de tensiones de compresión asociado a la constricción del material transformado (aumento de volumen) por el material circundante. Esta compresión se opone a la propagación de la fisura e induce una tenacidad adicional a la intrínseca del material como se muestra en la Figura 40 (Smith 1975)(Brandon and Taylor 1991)(McMeeking and Evans 1982)(Tabares 2012)



**Figura 40. Mecanismo de aumento de tenacidad a la fractura por transformación de fase** (Tabares 2012).

Comparando la sección transversal de la TC sometida a 500 ciclos con la muestra 0 ciclos se observa la aparición de grietas *inter* e *intra-lamella* asociadas a: i) las diferencias de los coeficientes de expansión térmica durante los cambios de temperatura, y ii) la compactación y densificación de los *splats* debido a la sinterización durante el tiempo de activación térmica. Así mismo, se observa una reducción en el tamaño y angularidad de los poros globulares menores a 10  $\mu\text{m}$  dentro de los *splats*, también asociado a su sinterización y densificación, Figura 41.



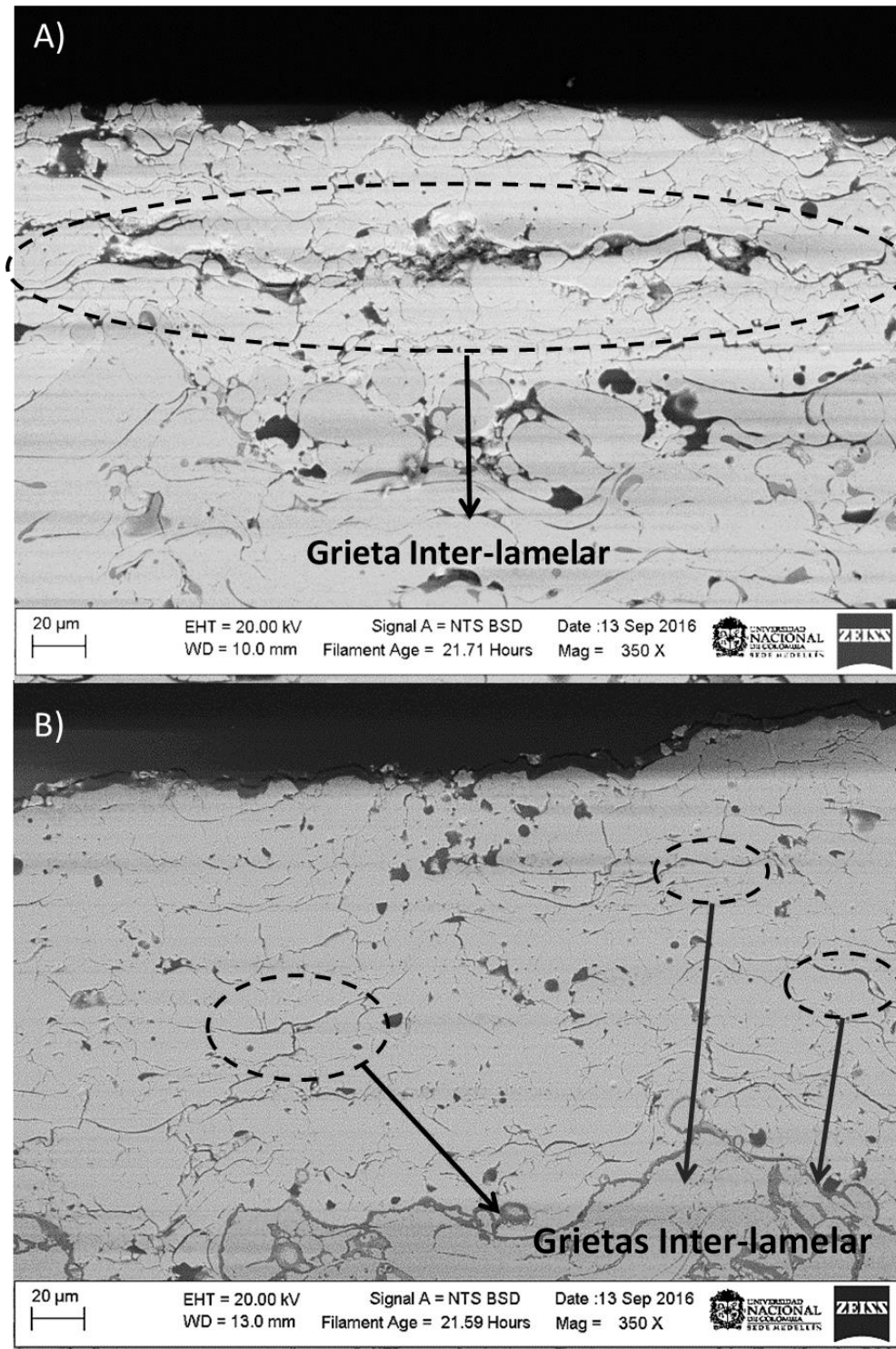
**Figura 41. Sección transversal de sistemas TBC, a) 0 ciclos b) 500 ciclos.**

En la

Figura 42 se observa la comparación de la capa TC entre muestras sometidas a erosión con un historial térmico de 500 ciclos de fatiga térmica (

Figura 42A) y de 0 Ciclos para la

Figura 42B, donde se encuentra que en muestras con 0 ciclos hay una menor cantidad de grietas que se propagan por un área mayor, mientras que en muestras con 500 ciclos existe una mayor cantidad de grietas que se propagan en un área menor.



**Figura 42. SEM de muestras erosionadas a 90° A) 0 Ciclos B) 500 Ciclos**

Los cambios en la TC mencionados anteriormente van acompañados de la aparición e incremento de la TGO, Figura 43. Esta capa alcanzó un espesor aproximado de 3  $\mu$ m, generando acumulación de esfuerzos y creación de nueva superficie en la TC adyacente a ella, efecto que ha sido reportado en anteriores

trabajos (Rabiei and Evans 2000), y que, además, incentivan la nucleación, propagación y apertura de grietas, en este caso, *inter e intra-lamella*.

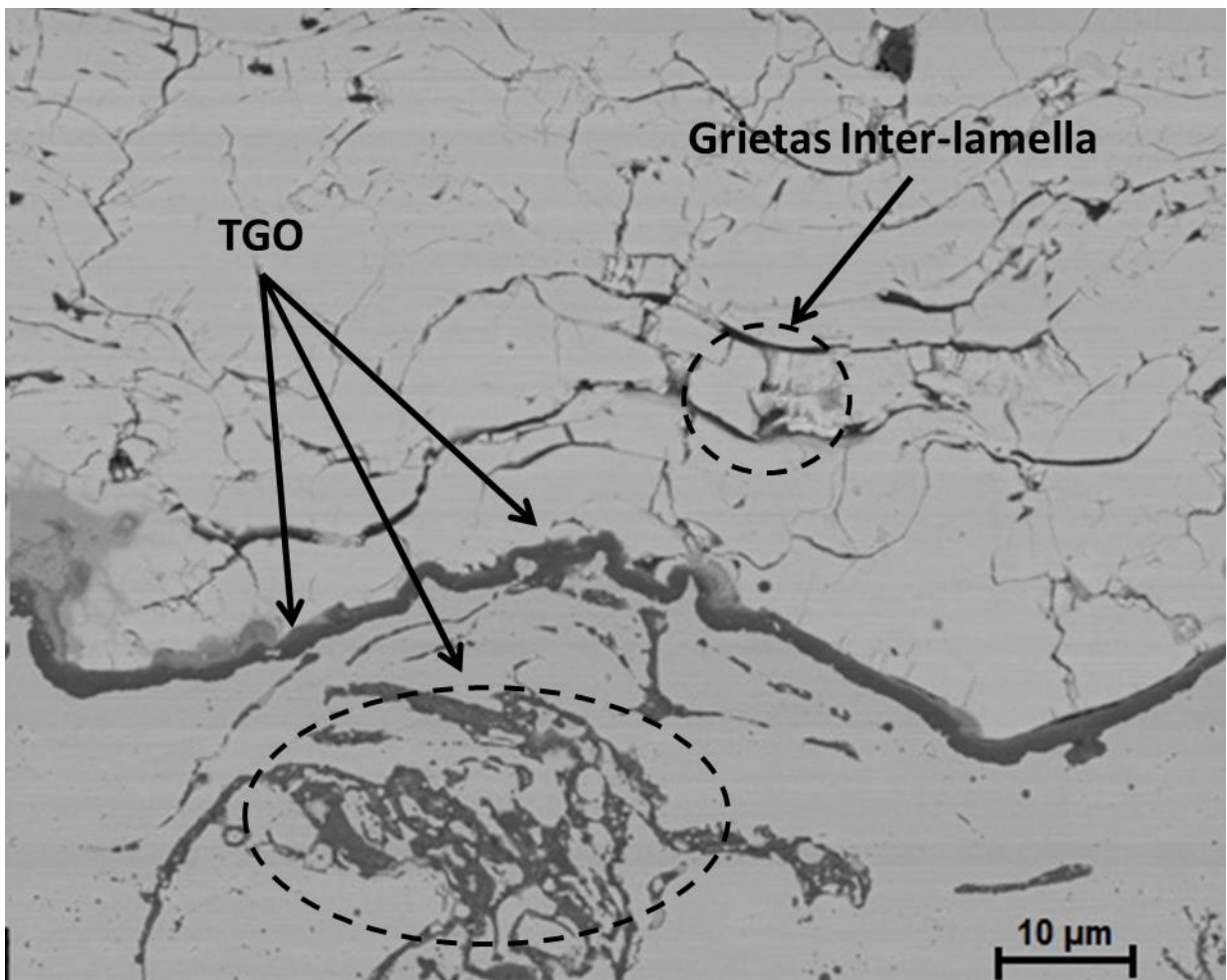
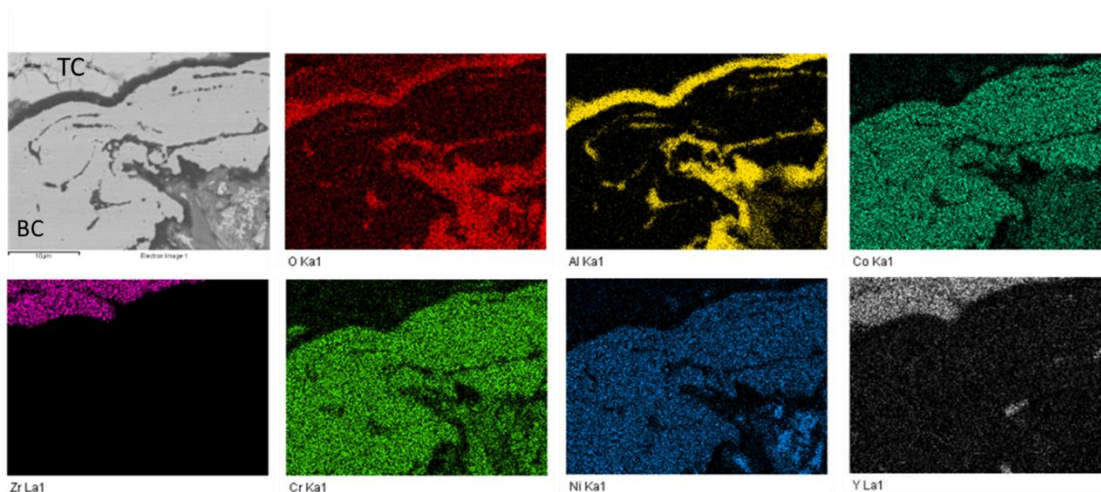


Figura 43. Thermally Grown Oxide (TGO) en muestra TBC sometida a 500 ciclos de fatiga térmica.

En el mapeo químico de la intercara BC-TC sobre la muestra TBC sometida a 500 ciclos, se comprobó que los elementos presentes en la TGO son mayormente Aluminio y Oxígeno, Figura 44. Mientras que en algunas zonas de la intercara BC-TC hay contenido de Cromo, Cobalto y Níquel, indicando la presencia posible de un óxido secundario tipo espinela, que morfológicamente se caracteriza por no ser tan uniforme ni tan denso como la TGO de alfa alúmina.



**Figura 44. Mapas composicionales en muestra TBC sometida a 500 ciclos de fatiga térmica.**

La Figura 45a muestra el espectro Raman de la muestra 0 ciclos, en el que se pueden observar las bandas correspondientes a las vibraciones 148, 247, 316, 435, 695  $\text{cm}^{-1}$  pertenecientes a los modos activos  $1A_g+2B_g+3E_g$  de la fase tetragonal de la YSZ, así como las vibraciones 82, 370, 500, 563, 636, 855, 983  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la estructura monoclinica (Benner and Nagelberg 1981)(Zhou et al. 2015)(Hamilton and Nagelberg 1984). Por otro lado, la muestra sometida a fatiga térmica a 500 ciclos (Figura 45b), presenta la mismas bandas evidenciadas en la muestra 0 ciclos, sin corrimientos ni cambios significativos en intensidad.

Esta técnica posee una penetración máxima de 1.4 micras, mientras que la técnica de DRX es de máximo 10  $\mu\text{m}$  por lo que el análisis se ve complementado al utilizar Raman en la zona específica de mayor ataque por partículas.

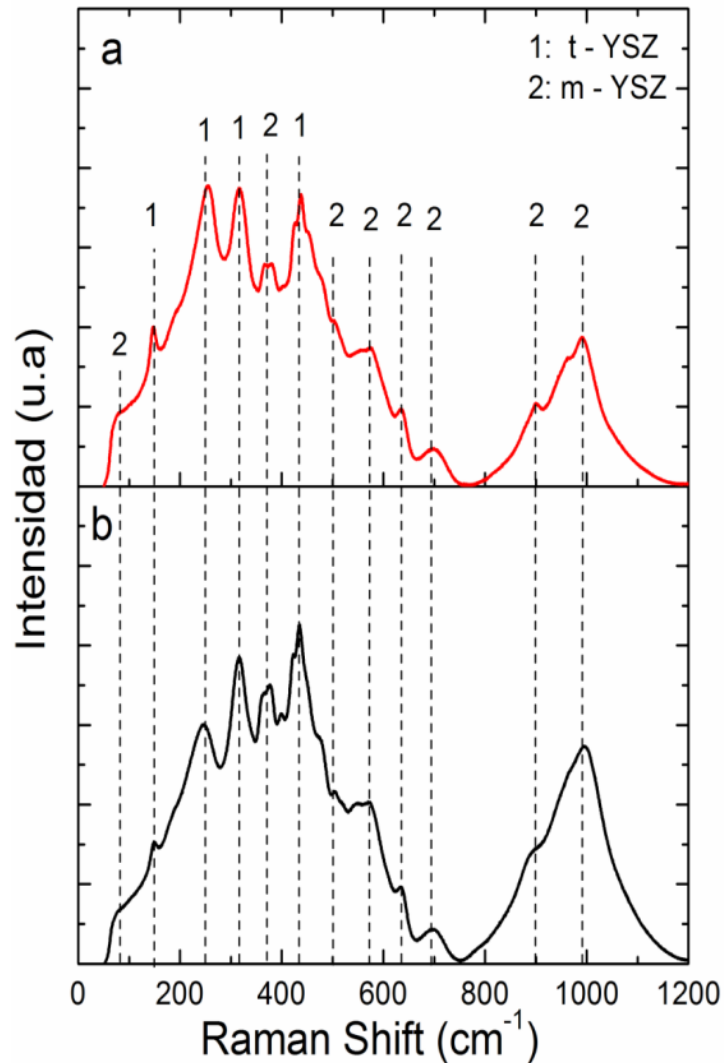


Figura 45. Espectros Raman a) 500 ciclos b) 0 ciclos.

Se realizó un mapeo por espectroscopia Raman a la muestra 0 ciclos sometida a erosión por partículas como se muestra en la Figura 46, tomando como punto de referencia la zona de mayor impacto de las partículas y sectores aledaños a este. Se identifican tres zonas: sin daño (verde), de transición (rojo) y de mayor impacto (amarillo) con sus respectivos espectros (Figura 46b). Se observa en estas zonas la desaparición progresiva de bandas correspondientes a las estructuras tetragonal y monoclinica de la YSZ identificadas en la figura anterior, esto evidencia la pérdida paulatina de integridad estructural de la TC en esa región.

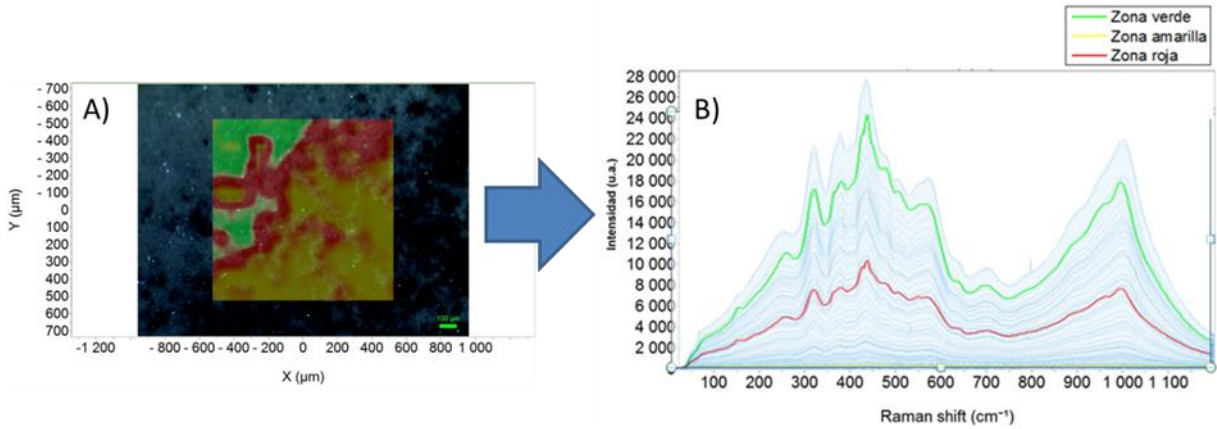


Figura 46. Mapeo Raman en muestra 0 ciclos erosionada a un ángulo de 90°

A 500 ciclos térmicos (Figura 47), se observa también reducción en la intensidad de manera progresiva de bandas correspondientes a estructuras tetragonal y monoclinica de la YSZ, lo cual demuestra evidencia mecanismos similares de degradación y pérdida de integridad estructural de la TC en muestras con y sin historial térmico.

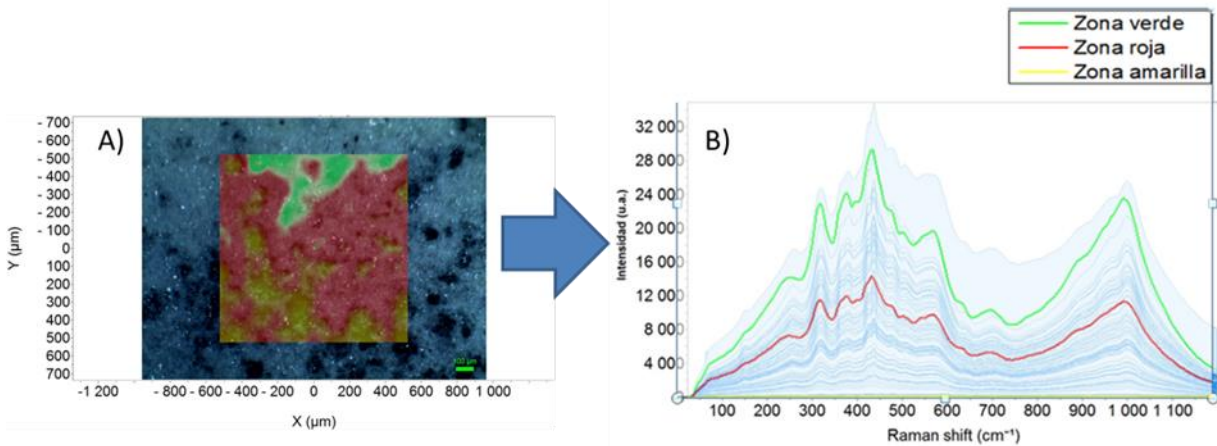
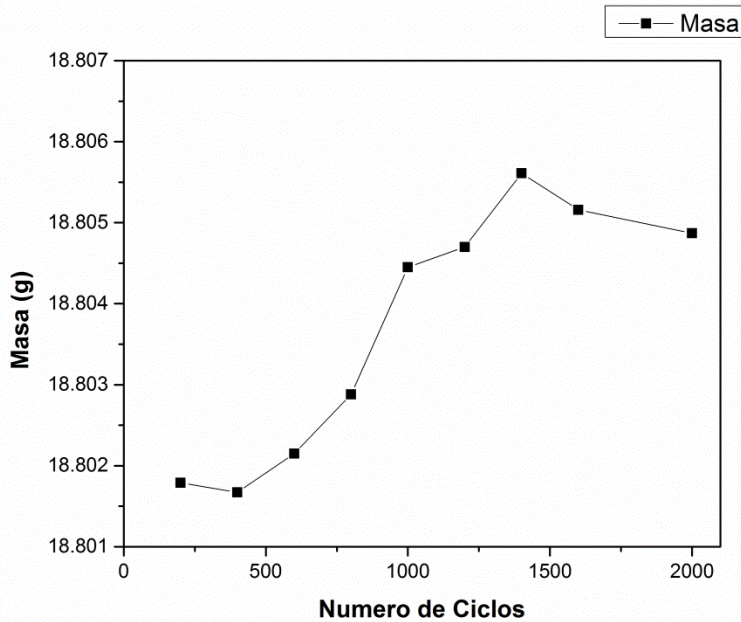


Figura 47. Mapeo Raman en muestra con 500 ciclos erosionada a un ángulo de 90°

## 6.5 ANÁLISIS DE VARIACIONES DE MASA

### 6.5.1 Oxidación durante fatiga térmica

En general se observó un aumento de masa en las muestras en función del número de ciclos de fatiga térmica (Figura 48), el cual se puede atribuir en primera instancia a los procesos oxidativos que suceden a alta temperatura, especialmente en la superficie del sustrato y en la intercara BC-TC.



**Figura 48. Masa de las muestras vs. Número de ciclos de fatiga térmica.**

### 6.5.2 Tasa de erosión

La tasa de erosión encontrada en los sistemas TBC con 0 ciclos de fatiga térmica con respecto al ángulo de incidencia de las partículas de alúmina se muestra en la Figura 49, en estos sistemas TBC se encuentra que a mayor ángulo medio de incidencia se da una mayor tasa de erosión, lo cual es un comportamiento esperado en materiales frágiles como lo reportan en la literatura diferentes autores (Oka, Mihara, and Yoshida 2009) (Harry E. Eaton and Zajchowski 1999) (Tabakoff and Shanov 1995) (R G Wellman and Nicholls 2000).

La resistencia a la erosión aumenta con un menor ángulo de incidencia debido a la naturaleza frágil de las muestras. El momento de las partículas actúa sobre la superficie de la muestra infiriéndole una mayor acumulación de esfuerzos a ángulos perpendiculares, ya que a ángulos menores la transferencia de momento se descompone entre la transferida a la superficie de la muestra y la que continúa la partícula desviada por el impacto.

Comparando las tasas de erosión de sistemas TBC sin historial térmico y sistemas TBC con un historial térmico definido de 500 ciclos, se observa un mayor desgaste erosivo en las muestras sin historial térmico a ángulos de 90° y 60°, mientras que a 45° encontramos un desgaste erosivo similar de ~0.15 g/Kg. Este comportamiento se atribuye a la baja remoción de partículas a este ángulo en la



superficie de la TC, la cual no es suficiente para evidenciarse en la tasa de erosión (Figura 49).

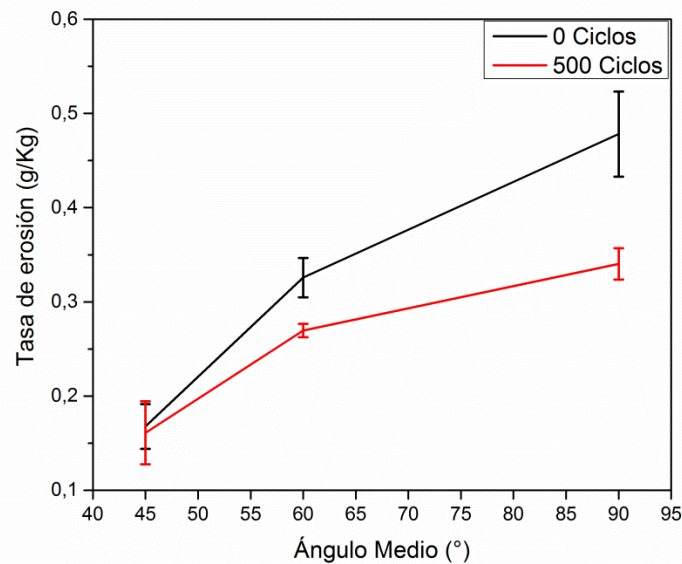


Figura 49. Tasa de erosión vs. Ángulo medio

## 6.6 VARIACIÓN DE PROPIEDADES TÉRMICAS

La Figura 50a muestra la variación de temperatura de la superficie de la TC y del sustrato de superaleación durante algunos ciclos específicos de las pruebas de fatiga térmica, así como el correspondiente gradiente de temperatura que se estableció (Figura 50b). La sección más estable del ciclo se da entre 100 y 400 segundos, aquí el ciclo 1 tuvo un gradiente térmico mayor en comparación al de 500, por lo tanto la conductividad térmica del sistema era menor; luego, a medida que transcurrían los ciclos térmicos, el gradiente disminuía; es decir, debido a la evolución de la microestructura la barrera térmica ofrece variaciones dinámicas en su capacidad de protección (incremento en la conductividad térmica), ya que se combinan fenómenos como la sinterización, el crecimiento de la TGO y la formación de grietas (Witz et al. 2007)(Tobón et al. 2014)(L. Xie et al. 2007).

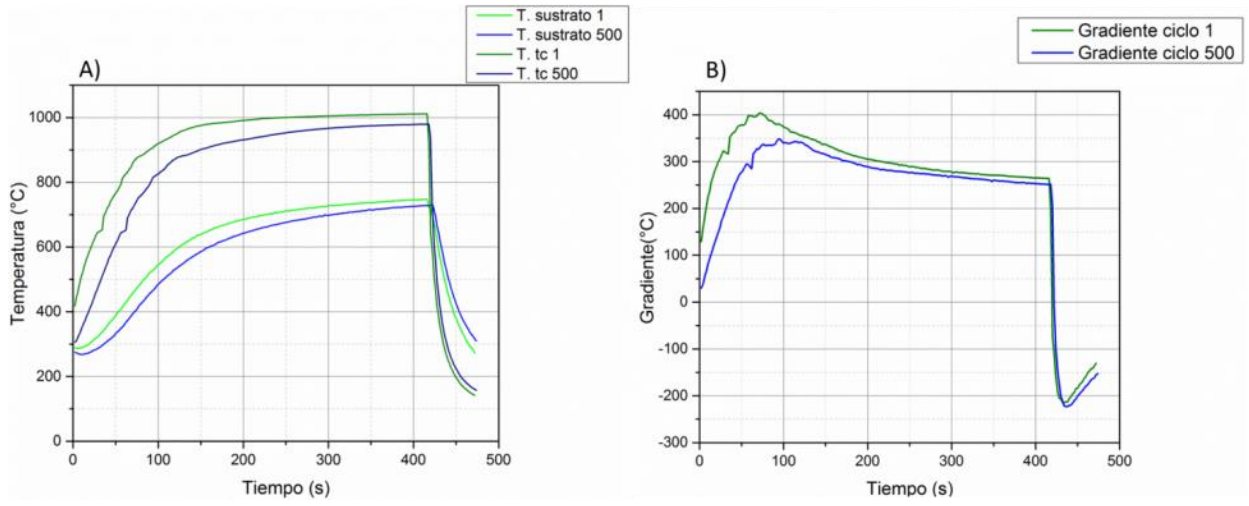


Figura 50. a) Temperatura vs tiempo, ciclos 1 y 500; b) Gradiente térmico vs tiempo ciclo 1 y 500.

## 7 CONCLUSIONES

- En este trabajo fue posible implementar en laboratorio pruebas controladas de fatiga térmica y erosión en sistemas TBC de YSZ con condiciones cercanas a las que experimentan diversos componentes de una turbina de generación termoeléctrica.
- El impacto de partículas de corindón a alta temperatura sobre las muestras sin historial térmico mostró efectos de delaminación predominantemente en grupos de *splats* con dimensiones entre 1000  $\mu\text{m}$  y 800  $\mu\text{m}$ , a diferencia de las muestras con historial térmico en las que se observa una reducción en la delaminación de *splats* con dimensiones en este rango y se incrementa el daño en regiones de la superficie con tamaño aproximado de 555  $\mu\text{m}$ .
- Fue observada una influencia del historial térmico sobre la tasa de erosión y el área desgastada de las muestras, evidenciada en un menor daño en las superficies de muestras con historial térmico.
- En todas las muestras estudiadas se encontró mayor desgaste por erosión de partículas a un ángulo de 90°, seguido de un ángulo de 60°, y finalizando con mayor protección a un ángulo de 45°, lo cual es consistente con el comportamiento típico de materiales frágiles sometidos a erosión.
- Las muestras con historial térmico mostraron en general un mayor porcentaje de transformación de fase de tetragonal a monoclinica, esta transformación es responsable en buena medida de la mejora en la resistencia a propagación de grietas, lo cual se confirmó mediante análisis estructural en la sección transversal de las muestras y explica la reducción en las dimensiones de *splats* delaminados en muestras con historial térmico respecto a muestras sin historial térmico.
- En muestras con historial térmico se observa un mayor porcentaje de grietas con respecto a las muestras sin historial térmico, lo cual se atribuye a diferentes mecanismos: crecimiento de TGO y espinelas lo cual fue evidenciado en secciones transversales, aumento del porcentaje en peso de la fase monoclinica cuantificado por difracción de rayos X, y diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre la TC y la BC.
- En la zona de mayor impacto de las partículas de corindón tanto en muestras con y sin historial térmico se observa por mapeo *Raman* la desaparición progresiva de

bandas correspondientes a las estructuras tetragonal y monoclinica de la YSZ lo cual evidencia la pérdida paulatina de integridad estructural de la TC en esa región.

-En muestras con historial térmico el gradiente de conductividad térmica del sistema aumenta con respecto a las muestras sin historial térmico, debido a la evolución de la microestructura de la barrera térmica por medio de fenómenos ya descritos como sinterización de poros, crecimiento de la TGO y formación de grietas.

## **8 Recomendaciones para trabajos futuros**

- Se recomienda realizar pruebas de erosión en muestras con más de 500 ciclos térmicos, debido a que la incidencia de un historial térmico de 500 ciclos tuvo un efecto positivo sobre la resistencia a la erosión de sistemas TBC, por lo que se hace necesario saber la incidencia de mayor cantidad de ciclos térmicos sobre la resistencia a la erosión de estos sistemas TBC.
- Se recomienda continuar con la investigación a escala y en geometrías complejas como alabes de turbina para determinar si los efectos del historial térmico son positivos de igual forma a escala real y a estas geometrías.

## 9 BIBLIOGRAFIA

- Ahmaniemi, S. et al. 2004. "Modified Thick Thermal Barrier Coatings: Thermophysical Characterization." *Journal of the European Ceramic Society* 24(9): 2669–79.
- Amell, Andrés. 2002. "Estimación de Las Propiedades de Combustión de Combustibles Gaseosos." : 1–73.
- Barrios Tamayo, Augusto César. 2013. 141 Medicina Clínica "Efecto Del Ángulo de Impacto En La Resistencia a La Erosión a Alta Temperatura En Barreras Térmicas de Zirconia Estabilizada Con Itria." <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025775313007902>.
- Benner, R E, and a S Nagelberg. 1981. "Charac ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> THERMAL BARRIER COATINGS BY RAMAN SPECTROSCOPY\*." *Thin solid films* 84: 89–94.
- Boyce, Meherwan P. 2002. *GasTurbine Engineering Handbook*.
- Brandon, J. R., and R. Taylor. 1991. "Phase Stability of Zirconia-Based Thermal Barrier Coatings Part I. Zirconia-Yttria Alloys." *Surface and Coatings Technology* 46(1): 75–90.
- Chen, X. et al. 2004. "Mechanisms Governing the High Temperature Erosion of Thermal Barrier Coatings." *Wear* 256(7-8): 735–46. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043164803004460> (November 9, 2014).
- Clyne, T W, I O Golosnoy, J C Tan, and a E Markaki. 2006. "Porous Materials for Thermal Management under Extreme Conditions." *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* 364(1838): 125–46.
- Eaton, H. E., and R. C. Novak. 1987. "Particulate Erosion of Plasma-Sprayed Porous Ceramic." *Surface & Coatings Technology* 30: 41–50.
- Eaton, Harry E., and Paul Zajchowski. 1999. "High Temperature Particulate Erosion of Plasma Sprayed YSZ versus Selected Powder Characteristics and Plasma Torch Designs." *Surface and Coatings Technology* 120-121: 28–33.
- Ebert, Svenja et al. 2013. "Failure Mechanisms of Magnesia Alumina Spinel Abradable Coatings under Thermal Cyclic Loading." *Journal of the European Ceramic Society* 33(15-16): 3335–43. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095522191300321X> (September 8, 2014).

- Egemen, Avcu. 2012. "Solid Particle Erosive Wear Behavior of Glass Mat Reinforced PPS Composites: Influence of Erodent Particle Size, Pressure, Particle Impingement Angle, and Velocity." *Advances in Polymer Technology* 32(2013): 474–85.
- Eriksson, Robert et al. 2014. "Fractographic and Microstructural Study of Isothermally and Cyclically Heat Treated Thermal Barrier Coatings." *Surface and Coatings Technology* 243: 82–90. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897212001429> (November 16, 2014).
- Evans, a.G. et al. 2006. "Scaling Laws Governing the Erosion and Impact Resistance of Thermal Barrier Coatings." *Wear* 260(7-8): 886–94. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043164805003637> (November 17, 2014).
- Feist, J P, P.Y. Sollazzo, C. Pilgrim, and J.R. Nicholls. 2014. "Operation of a Burner Rig for Thermal Gradient Cycling of Thermal Barrier Coatings." *Proceedings of the ASME Turbo Expo 2014*: 1–10.
- Fristrom, R.M. 1969. 13 Combustion and Flame *Fundamentals of Combustion*.
- Fry, A.T. et al. 2013. "Metrology to Enable High Temperature Erosion Testing - a New European Initiative." *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, 7th International Conference*: 400–411.
- García, Jorge Mario, Andrés Amell, and Hugo Javier Burbano. 2006. "Análisis Comparativo de Las Propiedades de Combustión de Las Mezclas Metano-Hidrógeno Con Respecto Al Metano." *Ingeniería & Desarrollo* (020): 19–34.
- Golosnoy, I O, A Cipitria, and T W Clyne. 2009. "Heat Transfer Through Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings in Gas Turbines: A Review of Recent Work." 18(December): 809–21.
- Gregotio, Jose. 2006. "Ahorro Energético Controlando La Combustión." : 1–6.
- Gudenschawer, Sebastián adolfo ellena. 2013. "Cambio Climático : Efectos En La Generación Hidroelectrica En El Mercado Chileno."
- Guo, Hongbo, Hideyuki Murakami, and Seiji Kuroda. 2006. "Thermal Cycling Behavior of Plasma Sprayed Segmented Thermal Barrier Coatings." *Materials Transactions* 47(2): 306–9. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33645780122&partnerID=tZOtx3y1>.
- Hamilton, J. C., and a. S. Nagelberg. 1984. "In Situ Raman Spectroscopic Study of Yttria-Stabilized Zirconia Attack by Molten Sodium Vanadate." *Journal of the*

*American Ceramic Society* 67(10): 686–90.  
<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19683.x>.

Handschuh, R F, and Monterey California. 1985. "High-Tem Perat Ure Erosion of Zirconia in a Simulated Turbine Environment AIAAISAEIASMEIASEE 21st Joint Propulsion Conference."

<http://metaseal.com/home>. "American Metaseal Corporation of Maryland."

Informe UNAL. 2010. "Informe Proyecto Colciencias-EPM-UNAL." : 1–48.

Jaroslav, Mencik. 2015. 1 PhD Proposal *Mechanics of Components with Treated or Coated Surfaces*.

Kelly, P M, and L R Francis Rose. 2002. "The Martensitic Transformation in Ceramics--Its Role in Transformation Toughening." *Progress in Materials Science* 47(5): 463–557. [papers2://publication/uuid/4879555D-AB69-472F-A092-EFC962EB3543](http://papers2://publication/uuid/4879555D-AB69-472F-A092-EFC962EB3543).

Khan, a. N., and J. Lu. 2003. "Behavior of Air Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings, Subject to Intense Thermal Cycling." *Surface and Coatings Technology* 166(1): 37–43.

Kim, Dae-Jin et al. 2010. "Failure Mechanisms of Coin-Type Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings with Thermal Fatigue." *Surface and Coatings Technology* 205: S451–58.  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897210007875> (November 16, 2014).

Kim, Jong J I P, Dong J I N Kim, and Seong J A I Cho. 2001. "Erosion of MgO-Partially-Stabilized Zirconia at Elevated Temperatures." : 427–29.

Li, Chang J., Guan J. Yang, and Akira Ohmori. 2006. "Relationship between Particle Erosion and Lamellar Microstructure for Plasma-Sprayed Alumina Coatings." *Wear* 260(11-12): 1166–72.

Liebert, Curt H. 1977. "Emittance and Absorptance of the National Aeronautics and Space Administration Ceramic Thermal Barrier Coating." 53: 235–40.

Loghman-Estarki, Mohammad Reza et al. 2014. "Life Time of New SYSZ Thermal Barrier Coatings Produced by Plasma Spraying Method under Thermal Shock Test and High Temperature Treatment." *Ceramics International* 40(1): 1405–14. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884213008171> (August 27, 2014).



- Lu, T J. 1998. "Heat Transfer Efficiency of Metal Honeycombs." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 42: 1920–29.
- Lu, T.J., H.a. Stone, and M.F. Ashby. 1998. "Heat Transfer in Open-Cell Metal Foams." *Acta Materialia* 46(10): 3619–35.
- McMEEKING, R. M., and a.G. G. Evans. 1982. "Mechanics of Transformation-Toughening in Brittle Materials." *Journal of the American Ceramic Society* 65(5): 242–46. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0020129343&partnerID=tZOtx3y1\nhttp://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1982.tb10426.x>.
- Mideksa, Torben K., and Steffen Kallbekken. 2010. "The Impact of Climate Change on the Electricity Market: A Review." *Energy Policy* 38(7): 3579–85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2010.02.035>.
- Miller, R A. 1997. "Thermal Barrier Coatings for Aircraft Engines : History and Directions." 6(March): 35–42.
- Ministerio de Minas y Energía. 2013. "Memorias Al Congreso de La República 'Energía Eléctrica.'"
- Moran, M J, H N Shapiro, and J A Turégano. 2004. *Fundamentos de Termodinámica Técnica*. Revert{é}.
- Nicholls, J R, and R G Wellman. "Erosion and Foreign Object Damage of Thermal Barrier Coatings." (June 2003): 7–9.
- Nicholls, J.R, M.J Deakin, and D.S Rickerby. 1999. "A Comparison between the Erosion Behaviour of Thermal Spray and Electron Beam Physical Vapour Deposition Thermal Barrier Coatings." *Wear* 233-235: 352–61. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043164899002148>.
- Oka, Y.I., S. Mihara, and T. Yoshida. 2009. "Impact-Angle Dependence and Estimation of Erosion Damage to Ceramic Materials Caused by Solid Particle Impact." *Wear* 267(1-4): 129–35. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043164809002191> (September 16, 2014).
- R. Vaßen, D. Sebold. 2007. "Corrosion Behavior of New Thermal Barrier Coatings."
- Rabiei, A, and A G Evans. 2000. "FAILURE Mechanisms Associated WITH THE THERMALLY GROWN OXIDE IN PLASMA-SPRAYED THERMAL BARRIER COATINGS." 48: 3963–76.

- Ritter, John E. 1985. "Erosion Damage in Structural Ceramics." *Materials Science and Engineering* 71(C): 195–201.
- Ruff, a.W., and L.K. Ives. 1975. "Measurement of Solid Particle Velocity in Erosive Wear." *Wear* 35(1): 195–99.
- Sampath, Sanjay, Uwe Schulz, Maria Ophelia Jarligo, and Seiji Kuroda. 2012. "Processing Science of Advanced Thermal-Barrier Systems." *MRS Bulletin* 37(10): 903–10.
- Smith, Peter. 1975. "© 1975 Nature Publishing Group." *Nature Publishing Group* 253.  
<http://www.nature.com.proxy1.lib.uwo.ca/nature/journal/v253/n5486/pdf/253009a0.pdf>.
- Steenbakker, R.J.L., R.G. Wellman, and J.R. Nicholls. 2006. "Erosion of Gadolinia Doped EB-PVD TBCs." *Surface and Coatings Technology* 201(6): 2140–46.  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897206002611> (November 17, 2014).
- Tabakoff, W., and V. Shanov. 1995. "Erosion Rate Testing at High Temperature for Turbomachinery Use." *Surface and Coatings Technology* 76-77: 75–80.  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0257897295025073> (September 8, 2014).
- Tabares, Ja Muñoz. 2012. "Una Visión General de Los Cerámicos de Circonestructura, Propiedades Y Aplicaciones." *Revista Colombiana de materiales*: 1–18.  
<http://aprendeonline.udea.edu.co/revistas/index.php/materiales/article/view/11289>.
- Tobón, Luis, Cesar Barrios, Darío Zambrano, and Alejandro Toro. 2014. "Análisis Morfológico de La Porosidad de Un Sistema de Barrera Térmica Sometido a Cargas Térmicas Constantes." *Revista Colombiana de Materiales* (5): 35–41.
- Trunova, O. et al. 2008. "Damage Mechanisms and Lifetime Behavior of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coating Systems for Gas Turbines-Part I: Experiments." *Surface and Coatings Technology* 202(20): 5027–32.
- Turns, M. 2000. "An Introduction To Combustion: Concepts and Applications."
- Vaßen, R. et al. 2001. "Influence of Impurity Content and Porosity of Plasma-Sprayed Ytria-Stabilized Zirconia Layers on the Sintering Behaviour." *Surface and Coatings Technology* 141(2-3): 135–40.

- Vaßen, R., D. Sebold, and D. Stöver. 2008. "Corrosion Behavior of New Thermal Barrier Coatings." In *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, , 27–38. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-49549112874&partnerID=tZOtx3y1>.
- Wellman, R G, and J R Nicholls. 2000. "Some Observations on Erosion Mechanisms of EB PVD TBCS." : 89–96.
- . 2004. "High Temperature Erosion – Oxidation Mechanisms , Maps and Models." 256: 907–17.
- Wellman, R.G, and J.R Nicholls. 2004. "A Monte Carlo Model for Predicting the Erosion Rate of EB PVD TBCs." *Wear* 256(9-10): 889–99. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043164803006367> (September 16, 2014).
- Wellman, R.G., M.J. Deakin, and J.R. Nicholls. 2005. "The Effect of TBC Morphology on the Erosion Rate of EB PVD TBCs." *Wear* 258(1-4): 349–56. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043164804002157> (November 16, 2014).
- Witz, Grégoire et al. 2007. "Phase Evolution in Ytria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Studied by Rietveld Refinement of X-Ray Powder Diffraction Patterns." *Journal of the American Ceramic Society* 90(9): 2935–40.
- Xie, L. et al. 2007. "Properties and Performance of High-Purity Thermal Barrier Coatings." *Journal of Thermal Spray Technology* 16(5-6): 804–8.
- Xie, Liangde et al. 2006. "Formation of Vertical Cracks in Solution-Precursor Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings." *Surface and Coatings Technology* 201(3-4): 1058–64.
- Yang, Jing-Zhou et al. 2012. "Solid Particle Impact Erosion of Alumina-Based Refractories at Elevated Temperatures." *Journal of the European Ceramic Society* 32(2): 283–89. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221911004195> (September 16, 2014).
- Zhao, C., H. Hodson, T. Kim, and T. Lu. 2004. "Thermal Transport in High Porosity Cellular Metal Foams." *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* 18(3): 309–17. <http://doi.aiaa.org/10.2514/1.11780>.
- Zhou, Yongjiang et al. 2015. "Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition on the Phase Composition and Crystal Growth Behavior of YSZ Nanocrystals Prepared via Coprecipitation Process." *Ceramics International*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.003>.

## ANEXOS

### 9.1 Combustión

Se desea evaluar los mecanismos de erosión que se producen en una turbina de generación termoeléctrica, estos se pueden simular de manera efectiva con gases de combustión de propano, la utilización de gas combustible acetileno quedo descartada debido a que la energía entregada es tan alta que degrada térmicamente de forma rápida el sistema TBC, esta degradación se da por altas temperaturas y no por mecanismos de erosión progresivos.

Teniendo en cuenta que la reacción de combustión tiene lugar a temperatura ambiente, a una presión de 1 atm, se asume que las moléculas de propano no interactúan entre sí. Se hace uso de la ecuación del gas ideal para calcular el número de moles de propano y oxígeno utilizados en la reacción:

$$PV = \frac{m}{M}RT \quad (1)$$

Siendo:

$$P: \text{Presión} = 1 \text{ ATM} = 101325 \text{ Pa} = 101325 \frac{\text{Kg}}{\text{s}^2 \cdot \text{m}}$$

$$V: \text{Volumen} = 100 \text{ L} = 0,1 \text{ m}^3$$

m: Masa del Propano

$$R: \text{Constante universal de los gases ideales}, 8,314472 \frac{\text{Kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2 \cdot \text{k} \cdot \text{mol}}$$

T: Temperatura ambiente, 25°C, 298.15 K

$$M: \text{masa molecular de propano} = 44 \frac{\text{Kg}}{\text{Kmol}}$$

La masa de propano presente en los reactivos viene dada por la ecuación 2:

$$m = \frac{PV}{RT}M \quad (2)$$
$$m_{\text{propano}} = \frac{101325 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2 \cdot \text{m}} \cdot 0,1 \text{m}^3}{8,134472 \frac{\text{Kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298,15 \text{ K}} \cdot 44 \frac{\text{Kg}}{\text{Kmol}}$$
$$m = 183,825 \text{ Kg}$$

Por medio de la ecuación (3) se obtienen las moles propano en los reactivos:

$$n_{\text{propano}} = \frac{m}{M} = \frac{1838,25 \text{ Kg}}{44 \text{ Kg/Kmol}} = \mathbf{41,78 \text{ mol}} \quad (3)$$

Las moles de oxígeno para un volumen de 1000 litros y su correspondiente peso molecular de  $32,00 \text{ Kg/Kmol}$  utilizando la ecuación 3 es de **417,78 mol**.

## 9.2 Artículo presentado como poster en el VIII Congreso Internacional de Materiales (CIM 2015)- Boyacá Colombia.

Resistencia a la fatiga térmica de barreras térmicas de zirconia estabilizada con itria al 8% depositadas por air plasma spray.

Thermo-mechanical fatigue resistance of 8% YSZ thermal barrier coatings deposited by air plasma spray.

D. Guerra (Est. Ing.), P. Pantoja (Est. Ing.), E. Berrio (Ing.), J. De la Roche (Msc.), A. Barrios (Msc.), D. Zambrano (Ing.), L. Tobón (Msc), A. Toro (Ph.d).

Grupo de Tribología y Superficies, Facultad de minas, Universidad Nacional de Colombia- Sede Medellín

E-Mail: [eberrioo@unal.edu.co](mailto:eberrioo@unal.edu.co), [dguerrav@unal.edu.co](mailto:dguerrav@unal.edu.co), [papantojag@unal.edu.co](mailto:papantojag@unal.edu.co), [lij58b@gmail.com](mailto:lij58b@gmail.com), [jdey@unal.edu.co](mailto:jdey@unal.edu.co), [taugusn@gmail.com](mailto:taugusn@gmail.com), [dariozmera@gmail.com](mailto:dariozmera@gmail.com), [altoro44@gmail.com](mailto:altoro44@gmail.com)

**Resumen:** Las barreras térmicas son ampliamente utilizadas a nivel mundial para protección, entre otros componentes, de álabes, piezas de transición y *liners* de turbinas de generación y propulsión. La fatiga térmica es considerada una de las principales causas de desgaste en las barreras térmicas ya que genera cambios en sus propiedades mecánicas y térmicas debido a la acumulación de esfuerzos asociados a diferencias en los coeficientes de expansión térmica y crecimiento de TGO. Se realizaron ciclos térmicos sobre sistemas de barrera térmica (TBC) de zirconia estabilizada con Itria (8%-YSZ) depositadas por la técnica *Air Plasma Spray* (APS), estos ciclos fueron realizados en un equipo desarrollado en la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín el cual genera calor por medio de resistencias eléctricas con el fin de emular las condiciones de encendido y apagado a las que se encuentran sometidos los recubrimientos de los componentes de una turbina estándar de generación termoeléctrica G7FA. Las muestras de 8%-YSZ-TBC fueron sometidas a etapas de calentamiento hasta 1100°C y de enfriamiento hasta ~100°C en ciclos continuos. La caracterización morfológica de la TBC fatigada se llevó a cabo con espectroscopía Raman, análisis de rugosidad y microscopía electrónica de barrido (MEB), lo que permitió evidenciar mecanismos globales de falla en la TBC tales como crecimiento de TGO y nucleación de grietas.

**Palabras clave:** Fatiga térmica, gradiente térmico, TBC.

**Abstract:** Thermal barrier coatings (TBC's) are commonly used to protect blades, liners and transition parts in gas turbines; therefore, they play a key role in increasing the efficiency of electric and propulsive energy generation. Thermal fatigue is considered one of the principal causes of damage in these components as the system suffers changes in the mechanical and thermal properties due to stress accumulation between layers, which induces structural failure on the top coat (TC). Thermal cycling tests were carried out in a rig developed in "Universidad Nacional de Colombia: Sede Medellín" to emulate the operation conditions of a standard G7FA thermoelectrical turbine in order to characterize the TC failure mechanisms. Air plasma sprayed samples with yttria stabilized zirconia (YSZ wt-8%) were heated by electrical resistances to 1100°C and cooled to approximately 100°C in continuous cycling. The surface characterization of the degraded samples was performed by Raman spectroscopy, roughness analysis and Scanning Electron Microscopy, which has allowed identifying the general damage mechanisms on the TBC such as TGO growth and cracks nucleation.

**Keywords:** TBC, thermal fatigue, thermal gradient, thermal cycling, thermal barrier, plasma spray.

## Introducción

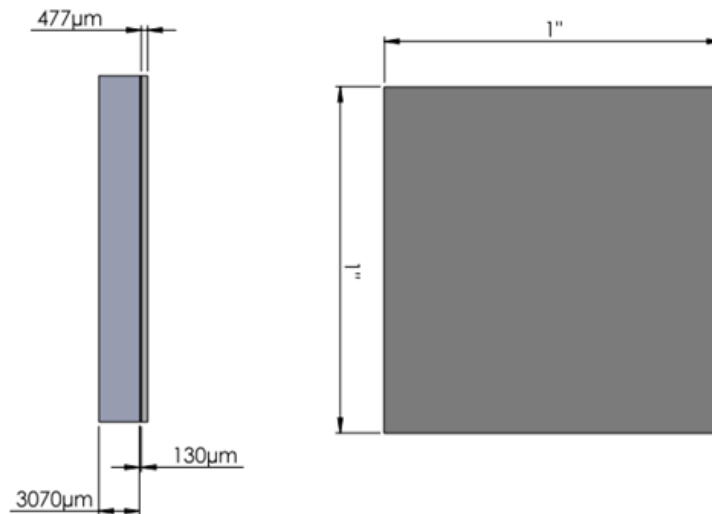
El surgimiento de los Recubrimientos de Barrera térmica o *Thermal Barrier Coatings* (TBC's, por sus siglas en inglés) se remonta a los años 40 del siglo XX cuando los aviones impulsados por motores a reacción eran una opción muy costosa debido a la poca vida útil de los materiales que componían las turbinas, por lo cual se empezaron a dar los primeros pasos hacia la creación de recubrimientos que tuvieran la capacidad de soportar elevadas temperaturas manteniendo su estabilidad estructural y adhesión al sustrato [1]. Los sistemas TBC's se han utilizado para proteger las piezas del calor, el desgaste e incrementar la eficiencia. Actualmente se consideran sistemas de cuatro componentes: un sustrato de superaleación, una capa de cohesión o *Bond Coat* (BC) resistente a la oxidación y a la corrosión a altas temperaturas, una capa de óxido que crece durante el tiempo de operación conocida como *Thermally Grown Oxide* (TGO) y una capa cerámica *Top Coat* (TC) que protege del desgaste y altos flujos de calor al resto del sistema. La importancia en el desarrollo de los sistemas TBC radica en la tendencia hacia un aumento continuo de la temperatura de entrada *Turbine Entry Temperature* (TET) en los motores a reacción, con el objetivo de incrementar la potencia y reducir el consumo de combustible, Sin embargo, investigaciones previas muestran que los sistemas de barrera térmica pueden sufrir fallas durante el servicio por efecto de fatiga térmica cuando se apaga y se prende constantemente una turbina [2, 3]. Ésta se genera debido a que el material se somete a gradientes térmicos, induciendo esfuerzos residuales en el

material, además de cambios en la microestructura y propiedades de la TC [4]. Durante la etapa de enfriamiento, el sustrato, con mayor coeficiente de expansión térmica, tiende a contraerse más, mientras la capa con menor coeficiente se contrae a menor rapidez, como consecuencia surgen esfuerzos de tracción y compresión en el componente. Tan pronto como las temperaturas se elevan estos esfuerzos se “alivian”, sin embargo por debajo de determinada temperatura permanecen en el volumen generando nucleación y propagación de grietas lo cual termina en fractura frágil [5]. Los cambios morfológicos y/o estructurales en el sistema TBC debidos a la fatiga térmica son razón de estudio en este trabajo.

## 1. Materiales y métodos

### 1.1. Muestras TBC

Se utilizaron probetas cuadradas de sistemas TBC con dimensiones de 1"x1" (**figura 1**) conformadas por una TC de zirconia estabilizada con Itria al 8% (8%-YSZ), depositada sobre un sustrato de superaleación base níquel mediante la técnica de *Air Plasma Spray* (APS) y una capa de anclaje *Bond Coat* (BC) tipo MCrNiAlY aplicada por *High Velocity Oxy-Fuel* (HVOF), manufacturadas por Oerlikon Metco.



**Figura 1.** Geometría de las muestras del sistema TBC estudiado

Previo a los ensayos las probetas fueron pulidas en los bordes y esquinas a 45° con lijas de carburo de silicio N°600 para evitar desprendimientos de material durante su manipulación, posteriormente fueron lavadas con alcohol isopropílico.



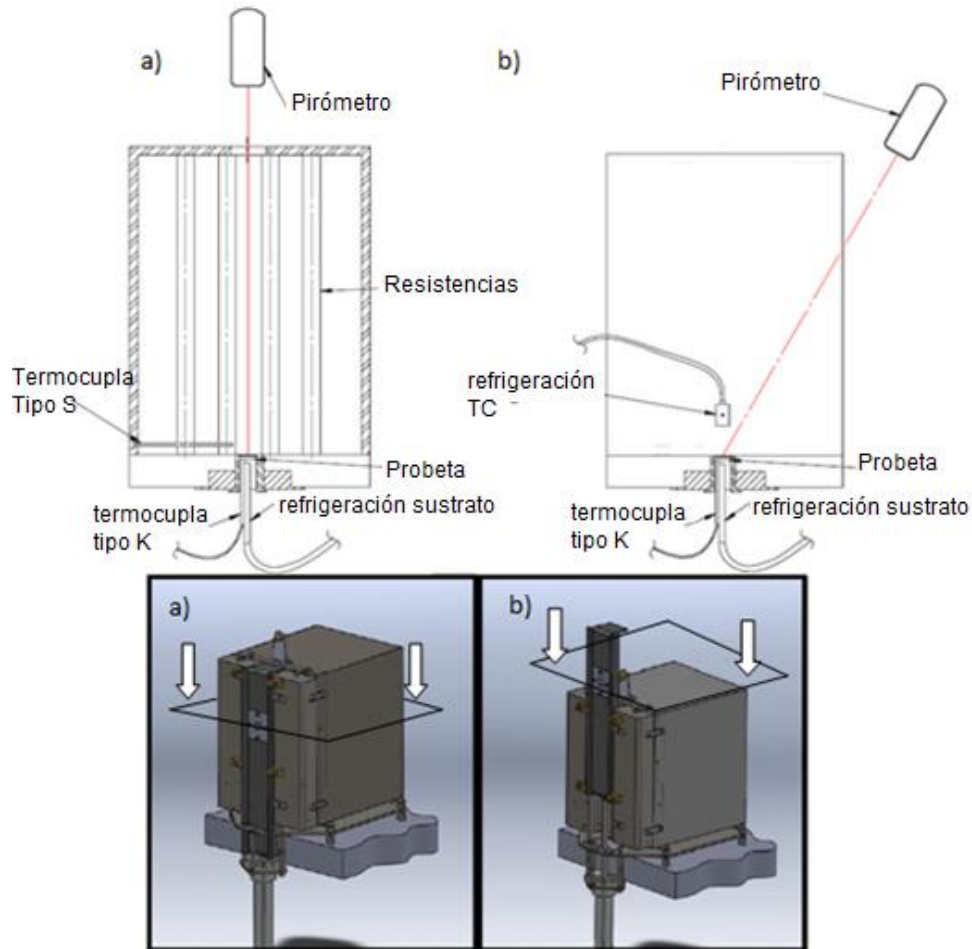
## 1.2. Ensayos de fatiga térmica

Los ciclos térmicos fueron realizados en un equipo de fatiga térmica que genera el calor, mayormente por radiación, usando resistencias eléctricas, el sistema TBC fue llevado desde temperatura ambiente hasta una temperatura máxima de  $\sim 1100^{\circ}\text{C}$  y de ahí en adelante la etapa de enfriamiento llegaba a los  $\sim 100^{\circ}\text{C}$  para repetir el ciclo hasta completar un total 2000 ciclos; cada 200 ciclos se extraía la muestra para su caracterización. Los parámetros establecidos para cada ciclo térmico completo pueden verse en la **tabla 1**.

PARÁMETROS DE CICLOS TÉRMICOS	
Tiempo de Calentamiento (s)	360
Tiempo de Activación térmica (s)	60
Tiempo de Enfriamiento (s)	120
Tiempo Total Ciclo (s)	540

**Tabla 1.** Parámetros de los ciclos térmicos.

Los parámetros del ciclo fueron formulados con el objetivo de emular las condiciones de encendido y apagado de un turbina de generación térmica. La temperatura del sustrato fue medida por medio de un termopar tipo K, mientras que la temperatura de la superficie de la TC fue medida usando un pirómetro Extech 42570 con longitudes de onda  $8\ \mu\text{m}$  y  $14\ \mu\text{m}$ , se seleccionó una emisividad de 0.93 [6]. Ambos, termopar y pirómetro registraron la temperatura durante todo el proceso de ciclos térmicos. La distribución de los sensores de temperatura y componentes del equipo de fatiga se pueden ver en la **figura 2**.



**Figura 2.** Equipo de fatiga térmica en: a) Etapa de calentamiento b) Etapa de enfriamiento.

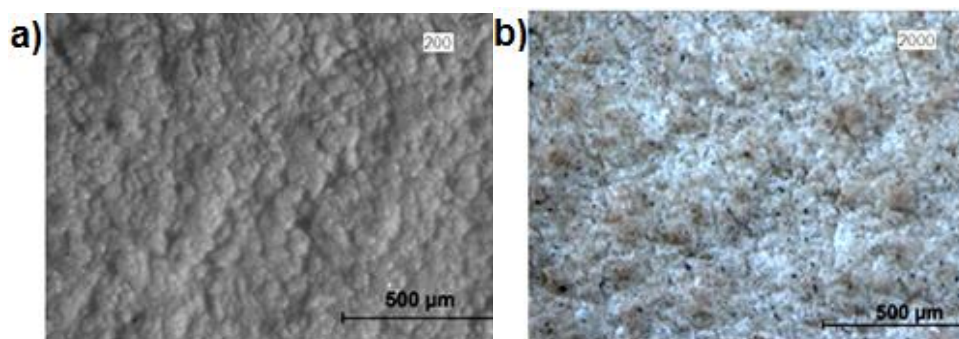
### 1.3. Caracterización de las muestras ensayadas

Las muestras TBC sometidas a ciclos térmicos se caracterizaron cada 200 ciclos mediante análisis en estereoscopio NIKON SMZ-1500, la medición de masa se llevó a cabo en una balanza analítica Sartorius CPA225D y análisis superficial fue por medio de rugosímetro MITUTOYO SurfTest SV-3000 dotado con el software MITUTOYO SurfPack®. Al finalizar los 2000 ciclos se analizó la superficie con Espectrometría Raman en un equipo Horiba LabRAM HR Evolution con una rejilla 1800, láser 532 nm, tiempo de acumulación de 10 para un total de 7 acumulaciones. La muestra fue cortada transversalmente con un equipo de corte de precisión Buehler ISOMET 5000 con disco de diamante de alta concentración a 4000 rpm y una velocidad de avance de 1.2 mm/min para posteriormente ser pulida con lijas de carburo de silicio y suspensiones de diamante hasta 1  $\mu\text{m}$ ; finalmente se usó Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con un equipo JEOL 5910 LV para analizar la morfología asociada a fatiga térmica.

## 2. Resultados y Discusión

### 2.1. Análisis de la topografía superficial

Inicialmente, la superficie de la TC poseía patrones de rugosidad y ondulación aleatorios, con un color claro característico de la zirconia. Como consecuencia de los ensayos de fatiga térmica se evidenciaron algunas señales de daño características de los ciclos térmicos, que también han sido reportadas en otros trabajos [7]: Al cabo de 200 ciclos las diferencias en morfología con respecto a la superficie no sometida a ciclos son poco significativas (**figura 3a**), mientras que en la **figura 3b** se pueden observar algunos puntos negros sobre la superficie, debido a inclusiones de contaminantes externos del compresor, también a fractura y desprendimiento de los splats debidos a fatiga.



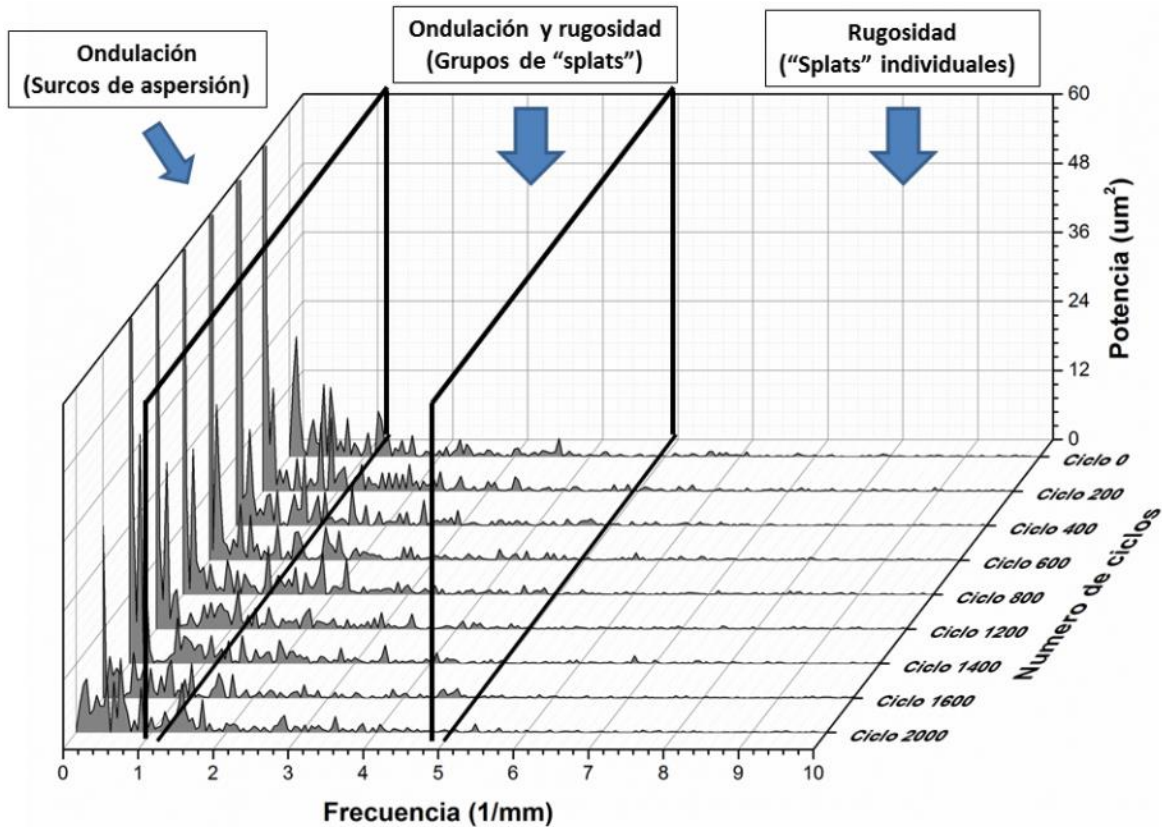
**Figura 3.** Aspecto de la superficie de las probetas. a) 200 ciclos b) 2000 ciclos.

Los cambios en la textura de la TC con los ciclos se corroboraron con el análisis de parámetros de textura indicando un aumento en la rugosidad. En la **tabla 2** se muestran los relacionados con el perfil de ondulación (en adelante perfil P).

Número de ciclos	Pa( $\mu\text{m}$ )	Pq( $\mu\text{m}$ )	Psk( $\mu\text{m}$ )	Pku( $\mu\text{m}$ )
0	9,507	11,928	35	2,917
200	10,164	12,841	444	3,229
400	9,872	11,998	264	2,484
500	9,596	12,221	438	3,367
1000	9,549	11,833	314	2,743
1200	10,548	13,102	414	3,030
1400	10,290	12,925	253	2,959
2000	12,464	15,309	184	2,667

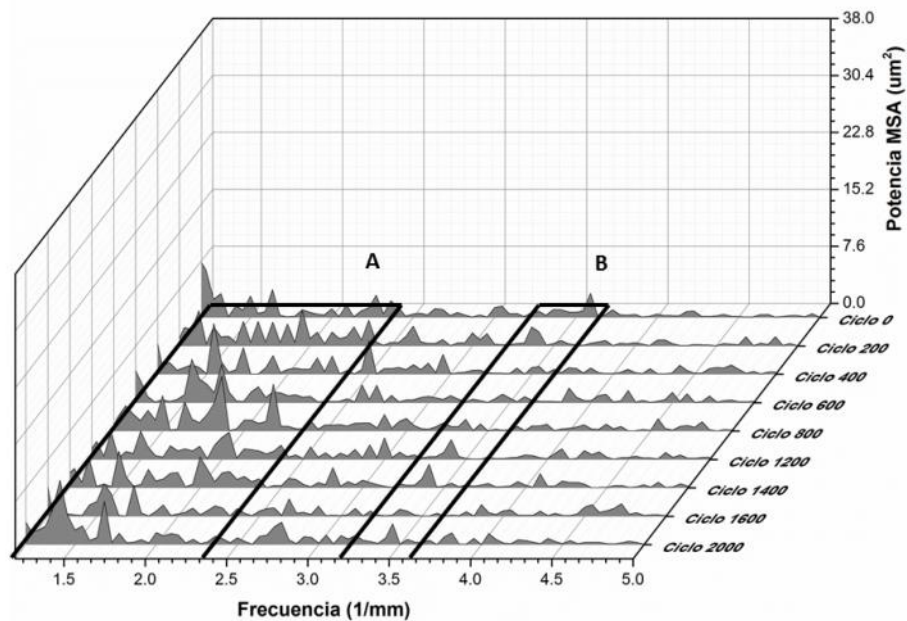
**Tabla 2.** Parámetros de rugosidad

Los parámetros de amplitud ( $P_a$ ,  $P_q$ ) aumentan debido a cambios en la textura superficial generados por la actuación de diferentes mecanismos de desgaste como crecimiento de TGO, aumento en la cantidad de grietas y remoción del material. A partir de los parámetros de textura fue construido el espectro de densidad espectral de potencia (PSD) que se muestra en la **figura 4** para diferentes ciclos del ensayo.



**Figura 4.** Evolución de los espectros PSD en función del tiempo de ensayo.

La zona comprendida entre las frecuencias  $0 \text{ mm}^{-1}$  y  $1.2 \text{ mm}^{-1}$  corresponde a dimensiones de más de  $830 \text{ }\mu\text{m}$  relacionadas con la ondulación de la superficie, específicamente con los surcos de aspersion durante la deposición de la TC. La zona comprendida entre  $1.2 \text{ mm}^{-1}$  y  $5 \text{ mm}^{-1}$  corresponde a dimensiones de  $830 \text{ }\mu\text{m}$  a  $200 \text{ }\mu\text{m}$  e informa tanto acerca de la ondulación como de la rugosidad de la superficie, estas son morfologías comunes de grupos de *splats*. La zona entre  $5 \text{ mm}^{-1}$  y  $10 \text{ mm}^{-1}$  corresponde a dimensiones de  $200 \text{ }\mu\text{m}$  a  $100 \text{ }\mu\text{m}$ , tamaños característicos de *splats* individuales [8]. Las zonas de interés son las últimas dos mencionadas, ya que la ondulación de la superficie no da cuenta de fallas en el sistema TBC a menos que haya una delaminación considerable de la TC.



**Figura 5.** PSD de 0 a 2000 ciclos entre frecuencias de  $1.2 \text{ mm}^{-1}$  y  $5 \text{ mm}^{-1}$  (ondulación y rugosidad).

En la **figura 5** se observa que entre 0 y 200 ciclos, en la zona B aparecen picos con frecuencia espacial de  $3.5 \text{ mm}^{-1}$  para un espacio recíproco de  $\sim 280 \mu\text{m}$ , esta distancia característica corresponde a la morfología de grupos de *splats*, aproximadamente de dos a tres. Estos picos disminuyen su intensidad entre los 400 y 800 ciclos, y vuelven a incrementar su potencia a partir del ciclo 1200 en adelante. En la zona A, entre los ciclos 0 y 200, los picos en frecuencias  $1.5 \text{ mm}^{-1}$  describen dimensiones cercanas a  $\sim 650 \mu\text{m}$ , mientras que entre los ciclos 400-1400 los picos se mueven a frecuencias de  $2.0 \text{ mm}^{-1}$  ( $\sim 500 \mu\text{m}$ ) y hasta 2000 ciclos retornan a frecuencias de  $1.5 \text{ mm}^{-1}$  ( $\sim 650 \mu\text{m}$ ).

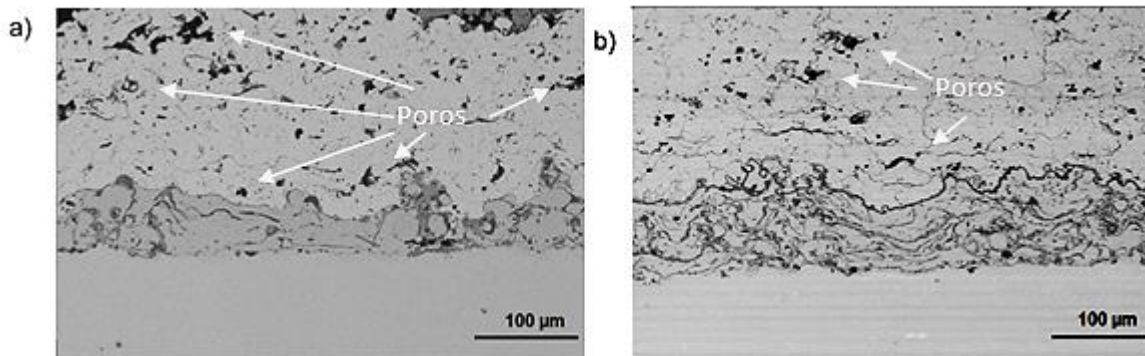
En términos del fenómeno de degradación del material, estos cambios en el espectro PSD pueden explicarse de la siguiente manera: pequeños grupos de entre 2 y 3 *splats* ( $\sim 280 \mu\text{m}$ ) son removidos constantemente durante todo el proceso de ciclos térmicos por la acción de esfuerzos residuales y la dilatación térmica y el desgaste debido al aire de refrigeración, de esta manera, antes de los ciclos térmicos, la superficie de la TC muestra mesetas y cavidades de  $\sim 650 \mu\text{m}$  de longitud con una morfología accidentada, y a partir de los 200 ciclos se remueven los primeros grupos dejando una morfología suavizada con distancias medias de alrededor de  $500 \mu\text{m}$  que se mantienen entre los ciclos 400 y 800, luego estos grupos siguen siendo desprendidos de la TC y las distancias

características vuelven a magnitudes de  $\sim 650 \mu\text{m}$  con morfología “accidentada” hasta el ciclo 2000.

También, entre  $200 \mu\text{m}$  ( $5 \text{ mm}^{-1}$ ) y  $100 \mu\text{m}$  ( $10 \text{ mm}^{-1}$ ) (ver **figura 4**) se encontraron remociones de *splats* individuales. Los *splats* se pudieron desprender de uno en uno y formar cavidades del tamaño de 2 ó 3 de ellos, sin embargo no hubo un aporte significativo de potencia espectral que indicara su peso en la textura superficial.

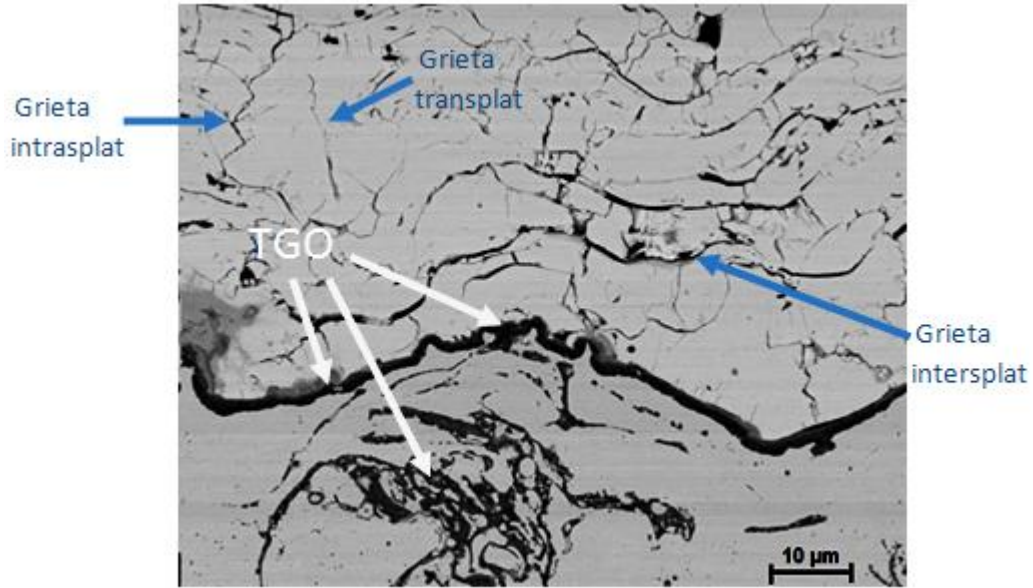
## 2.2. Análisis morfológico y microestructural

Comparando la sección transversal de la TC sometida a 500 ciclos con la TBC a 0 ciclos se pudo observar la aparición de grietas *inter e intra-splat* asociadas a: i) las diferencias de los coeficientes de expansión térmica durante los cambios de temperatura, ii) la compactación y densificación de los *splats* debidos a la sinterización durante el tiempo de activación térmica. Así mismo, se observa una reducción en el tamaño y angularidad de los poros globulares menores a  $10 \mu\text{m}$  dentro de los *splats*, también asociado a su sinterización y densificación, **figuras 6 y 7**.



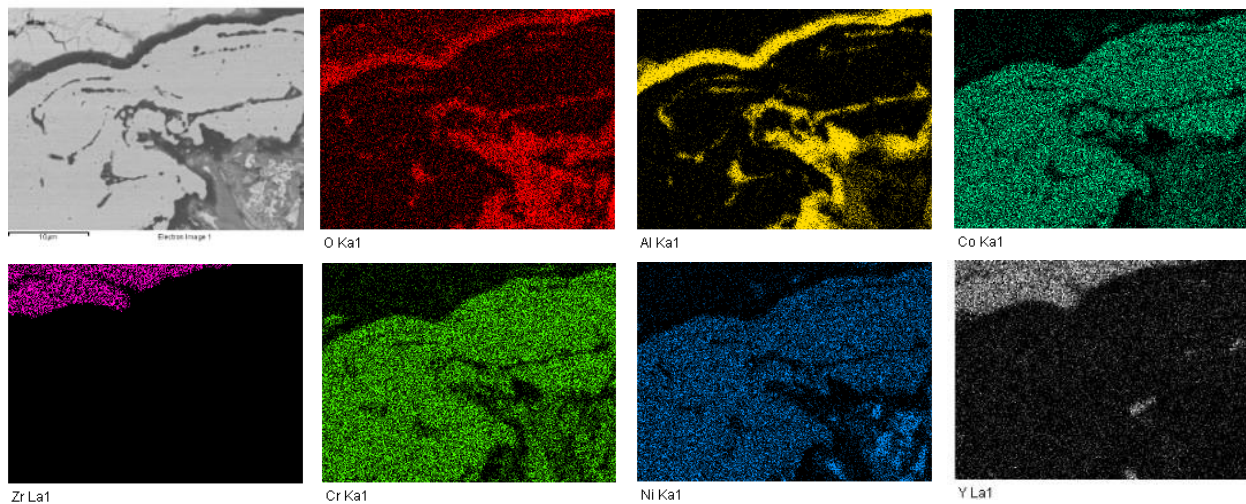
**Figura 6.** FESEM a 200x y 15 kV, sistema TBC imágenes a **a)** 0 ciclos **b)** 500 ciclos.

Los cambios en la TC mencionados anteriormente van acompañados de la aparición e incremento de la TGO, **figura 7**, esta capa alcanzó un espesor aproximado de  $3 \mu\text{m}$ , generando acumulación de esfuerzos y creación de nueva superficie en la TC adyacente a ella, efecto que ha sido reportado en anteriores trabajos [9], y que, además, incentivan la nucleación, propagación y apertura de grietas, en este caso, *inter e intra-splat*. También se lograron identificar formaciones de óxidos tipo espinela y alúmina dentro de la BC.



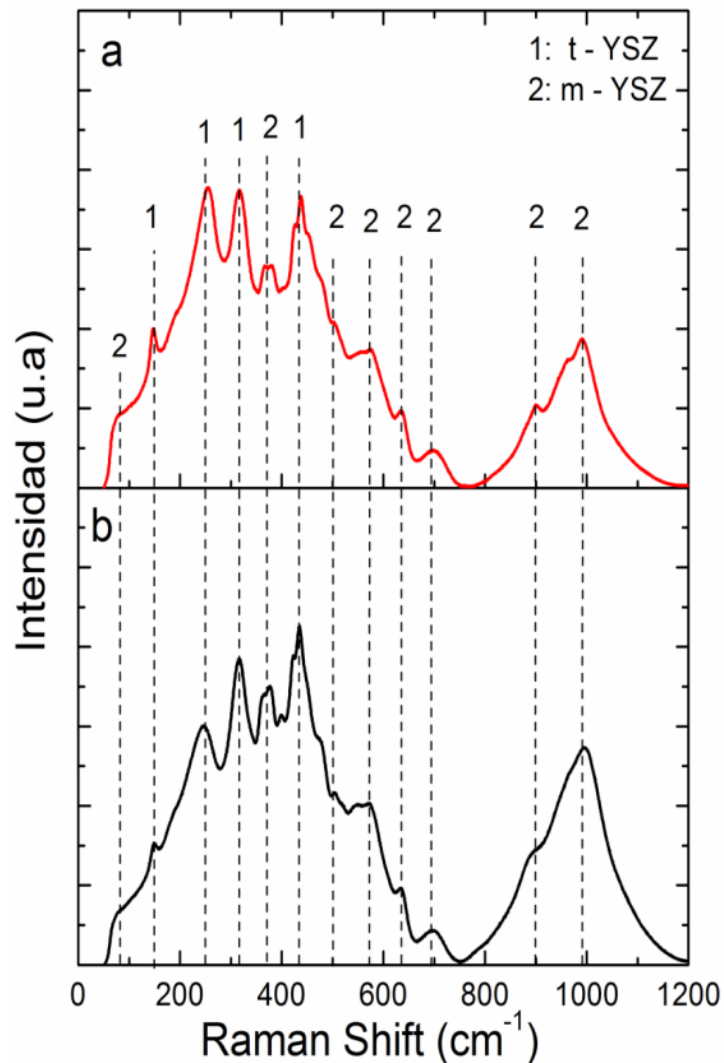
**Figura 7.** Thermally Grown Oxide (TGO) TBC fatigada.

En el mapeo químico de la intercara BC-TC sobre la muestra TBC sometida a 500 ciclos, se comprueba que los elementos presentes en la TGO, son mayormente Aluminio y Oxígeno, **figura 8**. Mientras que en algunas zonas de la intercara BC-TC hay contenido de Cromo, Cobalto y Níquel, indicando la presencia de un óxido secundario tipo espinela, que morfológicamente se caracteriza por no ser tan uniforme ni tan denso como la TGO de alfa alúmina. También se pudo observar como dentro de la BC, algunos óxidos inmersos, poseen elementos asociados a óxidos de aluminio (TGO), **figura 7 y 8**.



**Figura 8.** Mapas composicionales TBC fatigada.

La **figura 9a)** muestra el espectro Raman de la muestra sin ciclos, en el que se pueden observar las bandas correspondientes a las vibraciones 148, 247, 316, 435, 695  $\text{cm}^{-1}$  pertenecientes a los modos activos  $1A_g+2B_g+3E_g$  de la fase tetragonal de la YSZ, así como las vibraciones 82, 370, 500, 563, 636, 855, 983  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la estructura monoclinica [10, 11, 12], esta última presentándose en mayor proporción. La muestra sometida a fatiga térmica a 500 ciclos (**figura 9b)**, presenta la mismas bandas evidenciadas en la muestra virgen, sin corrimientos ni cambios significativos en intensidad, lo que indica que no hubo cambios relevantes en la estructura del material.



**Figura 9.** Espectros Raman a) Muestra Fatigada b) Muestra Virgen

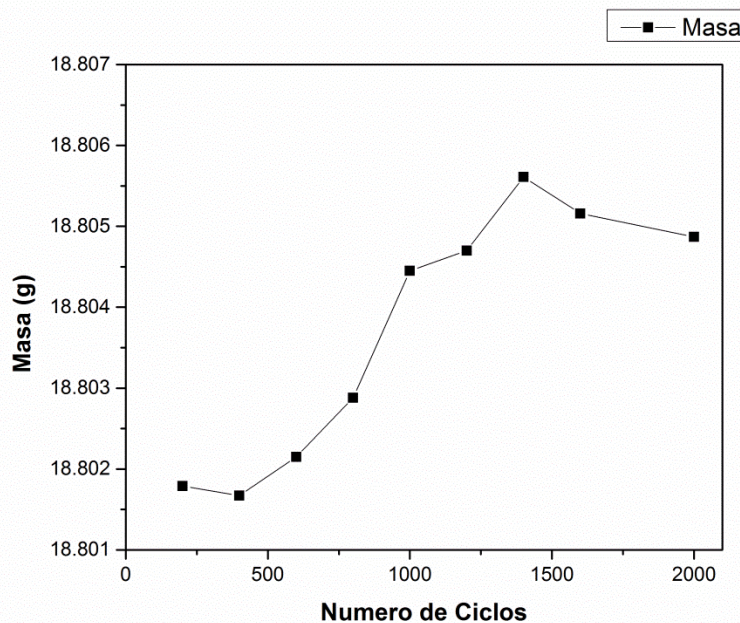
No se observaron cambios de fase en la TC como indicador de degradación, a pesar de que en condiciones de equilibrio ésta cambiaría de tetragonal a monoclinica alrededor de los 850°C [13]. Esto debido a que la técnica de



espectrometría Raman solo penetra unas cuantas micras en la superficie de la TC, mientras que los cambios más agresivos en la composición de fases suelen darse en zonas cercanas a la BC. Por otro lado, la naturaleza del ensayo realizado somete el material a condiciones térmicas y mecánicas muy alejadas de las que se requerirían para lograr el equilibrio termodinámico, lo cual también es un factor que influye en los cambios de fase que son factibles en la microestructura de la TC.

### 2.3 Análisis de variaciones de masa de las muestras

En general se observó un aumento de masa en las muestras en función del número de ciclos (**figura 10**), el cual se puede atribuir en primera instancia a los procesos oxidativos que suceden en diferentes zonas de la probeta. La primera zona es la superficie del sustrato, y la segunda es la TGO.

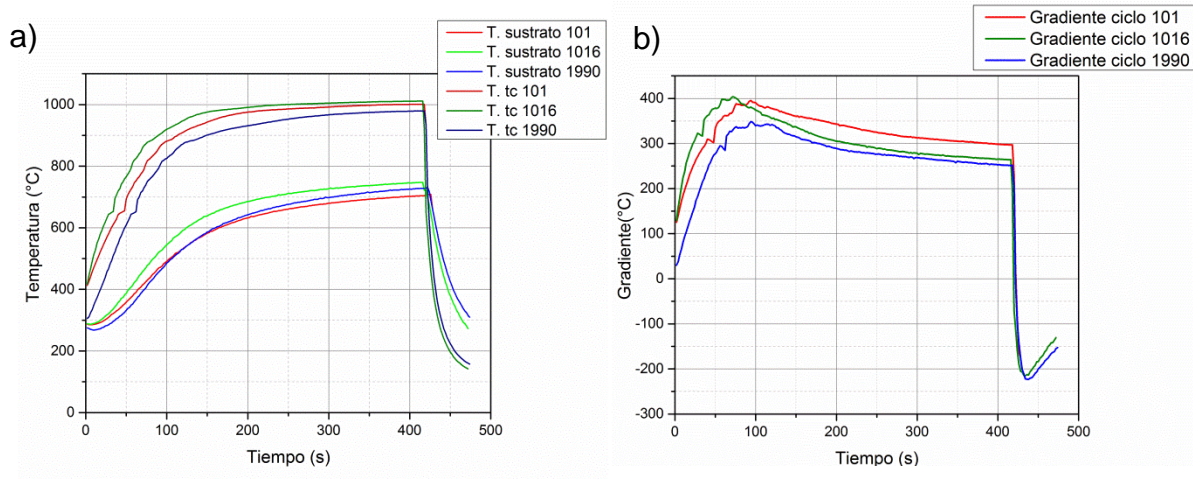


**Figura 10.** Peso en gramos vs. Número de ciclos.

### 2.4 Variación de propiedades térmicas

La **figura 11a** muestra la variación de temperatura de la superficie de la TC y del sustrato de superaleación durante algunos ciclos específicos de las pruebas de fatiga térmica, así como el correspondiente gradiente de temperatura que se estableció (**figura 11b**). La sección más estable del ciclo se da entre 100 y 400 segundos, aquí el ciclo 101 tuvo un gradiente térmico mayor en comparación a los otros dos, por lo tanto la conductividad térmica del sistema era menor; luego, a medida que transcurrían los ciclos térmicos, el gradiente disminuía; es decir,

debido a la evolución de la microestructura la barrera térmica ofrece variaciones dinámicas en su capacidad de protección (incremento en la conductividad térmica), ya que se combinan fenómenos como la sinterización, el crecimiento de la TGO y la formación y propagación de grietas [14, 15, 16].



**Figura 11.** a) Temperatura vs tiempo, ciclos 101,1016 y 1990; b) Gradiente térmico vs tiempo ciclo 101, 1016 y 1990.

### 3. Conclusiones

-Las pruebas controladas de fatiga térmica en sistemas TBC de YSZ emularon satisfactoriamente el prendido y apagado de una turbina de generación eléctrica. Se analizaron los mecanismos de daño presentes en el material. Se determinó que el crecimiento de una capa de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  de espesor de óxidos de aluminio y tipo espinela (TGO) en la intercara TC-BC fue uno de los mecanismos dominantes en el agrietamiento de la TC.

-Los cambios en la porosidad globular interna de los splats y en su densificación por sinterización se reflejan en la reducción del gradiente térmico, lo que indica un incremento en la conductividad térmica del sistema TBC, reduciendo su capacidad protectora, a pesar de la creación y crecimiento de grietas inter e intra-splat.

-El impacto del aire de refrigeración sobre la TC y su posterior calentamiento generó desprendimientos de *splats* individuales y grupos de 2 a 3 *splats* cambiando la textura superficial por desgaste erosivo, esfuerzos residuales y dilataciones térmicas, mecanismos consecuentes de los diferentes coeficientes de expansión térmica entre los componentes del sistema TBC.

#### 4. Referencias

- [1] Miller, Robert A., Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions, *Journal of thermal spray technology* 6(1) (1997) 35-42.
- [2] Mideksa, T. K., & Kallbekken, S., The impact of climate change on the electricity market: A review, *Energy Policy* 38(7) (2010) 3579-3585.
- [3] Memorias al congreso de la república [en línea]. Colombia, Ministerio de minas y energía, 2014 Disponible en:  
<http://www.minminas.gov.co/documents/10180/614096/MemoriasCongreso2014.pdf/f47744ac-9e21-4e61-b970-e22377ffec1d>.
- [4] T. Beck, R. Herzog, O. Trunova, et al., Damage mechanisms and lifetime behavior of plasma-sprayed thermal barrier coating systems for gas turbines, *Journal of Surface and Coatings Technology* 202 (24) (2008) 5901-5908.
- [5] - J.M., *Mechanics of Components with Treated or Coated Surfaces*, Waterloo, Ontario: Springer, 1996, pp. 2-6.
- [6] J. P. Feist, J. R. Nicholls, P. Y. Sollazzo, C. Pilgrim, Operation of a Burner Rig for Thermal Gradient Cycling of Thermal Barrier Coatings , in *Proceedings of the ASME Turbo Expo*, Düsseldorf, Germany, 2014, 1-10.
- [7] A. Nusair Khan, J. Lu, Behavior of air plasma sprayed thermal barrier coatings, subject to intense thermal cycling, *Surface and Coatings Technology* 166 (2003) 37–43
- [8] Sanjay Sampath , Uwe Schulz , Maria Ophelia Jarligo , and Seiji Kuroda, "Processing science of advanced thermal-barrier systems", *MRS Bulletin*, Vol. 37, No. 10, pp. 903-910, Oct. 2012.
- [9] Rabiei, A., & Evans, G., Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings, *Acta mater.* 48 (2000) 3963-3976.
- [10] Benner, R., & Nagelberg, A., Characterization of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermal barrier coatings by Raman spectroscopy, *Thin Solid Films*, 84(1) (1981) 89-94.
- [11] Zhou, Y., Yuan, W., Huang, Q., Huang, W., Cheng, H., & Liu, H., Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the phase composition and crystal growth behavior of YSZ nanocrystals prepared via coprecipitation process, *Ceramics International* (2015).

[12] Hamilton, J., & Nagelberg, A., In Situ Raman Spectroscopic Study of Yttria Stabilized Zirconia Attack by Molten Sodium Vanadate, *Journal of the American Ceramic Society* 67(10) (1984) 686-690.

[13] D. Zambrano, "Estudio calorimétrico mediante análisis por DSC y TGA de la degradación de recubrimientos de YSZ depositados por air plasma spray", Tesis M.S., Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia, 2015.

[14] Grégoire Witz, Valery Shklover, Walter Steurer, Phase Evolution in Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Studied by Rietveld Refinement of X-Ray Powder Diffraction Patterns, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 (9) (2007) 2935–2940.

[15] Luis Tobón, César Barrios, Darío Zambrano, Alejandro Toro, ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE LA POROSIDAD DE UN SISTEMA DE BARRERA TÉRMICA SOMETIDO A CARGAS TÉRMICAS CONSTANTES, *Revista Colombiana de Materiales*, N. 5, pp. 35-41, Nov. 2014.

[16] L. Xie, M.R. Dorfman, A. Cipitria, S. Paul, I.O. Golosnoy, and T.W. Clyne, Properties and Performance of High-Purity Thermal Barrier Coatings, *ASM International*, (16) (2007) 804-808.