

# MODELO DIFUSIONAL DE LA ESTABILIDAD DE LA FASE TETRAGONAL EN BARRERAS TÉRMICAS DE YSZ

por

**Paula Andrea Piedrahita Muñoz**



Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Departamento de materiales y minerales  
Medellín, Colombia  
2017

# MODELO DIFUSIONAL DE LA ESTABILIDAD DE LA FASE TETRAGONAL EN BARRERAS TÉRMICAS DE YSZ

**Paula Andrea Piedrahita Muñoz**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ingeniería - materiales y procesos**

Director:

Ph.D., Juan Pablo Hernández Ortíz

Codirector:

Ph.D., Alejandro Toro



Departamento de materiales y minerales  
Facultad de Minas  
Universidad Nacional de Colombia  
Sede Medellín  
2017

El conocimiento y la habilidad suman pero la actitud multiplica.

Victor Küpers

# Agradecimientos

Gracias a mi esposo, Andres Forero, el hombre que Dios puso en mi camino, para acompañar y apoyar mis proyectos personales y profesionales. Infinitas gracias, por su paciencia y comprensión, a lo largo de este proceso académico.

Gracias a mi familia, especialmente mi mamá Patricia, mi papá Sergio y mis hermanos, Isa, Cata y Checho. Han sido, son y seguirán siendo mi fuerza, mi motivación, mi ejemplo y mi más grande inspiración, para crear, desarrollar y culminar los proyectos que emprendo.

Gracias a mis compañeros y Maestros de Taekwondo, de la Universidad Nacional y de la liga de Antioquia, por brindarme un espacio que me permitió liberar la presión que implica una maestría.

Gracias a mis directores, Juan Pablo Hernández y Alejandro Toro, por ayudarme con sus conocimientos y acompañamiento.

Gracias a Juan Ospina, Ximena Cano y Alejandro Olaya por sus consejos y paciencia.

Gracias a todos los compañeros del Grupo de Tribología y Superficie (GTS).

Gracias a todos los compañeros del grupo Ciencia y Tecnología de Materiales (CTM).

Gracias a Empresas Publicas de Medellín (EPM) por su financiamiento, a través del proyecto "Protección y Recuperación de Componentes de la Ruta de gases calientes de turbinas a gas clase F mediante aplicación de revestimientos de barrera térmica – TBC."

Gracias a Colciencias por su apoyo económico, a través de la convocatoria nacional jóvenes investigadores e innovadores 2015.

Gracias a la Universidad Nacional de Colombia por su apoyo económico, a través de la beca exención de derechos de matrícula que premia la excelencia académica, y la convocatoria Nacional para el Apoyo a la Movilidad Internacional de la Universidad Nacional de Colombia 2017-2018.

# Contenido

<b>Agradecimientos</b>	<b>iv</b>
<b>Lista de abreviaturas</b>	<b>xi</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2 ESTADO DEL ARTE</b>	<b>5</b>
2.1 Estabilidad de fase en barreras térmicas de YSZ . . . . .	5
2.1.1 Transformaciones alotrópicas de YSZ . . . . .	5
2.1.2 Estabilización de la zirconia . . . . .	8
2.1.3 Factores potenciadores de la desestabilización . . . . .	11
2.1.4 Modelos teóricos utilizados en el estudio de la estabilidad de fase . . . . .	15
<b>3 JUSTIFICACIÓN</b>	<b>17</b>
<b>4 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS</b>	<b>18</b>
4.1 Hipótesis . . . . .	18
4.2 Objetivo General . . . . .	18
4.3 Objetivos específicos . . . . .	18
<b>5 METODOLOGÍA</b>	<b>19</b>
5.1 Esquema árbol de probabilidad . . . . .	19
5.1.1 Difusión . . . . .	20
5.1.2 Reacción . . . . .	21
5.2 Balance de masa . . . . .	22
5.2.1 Balance de masa local sin contaminantes . . . . .	22
5.3 Balance de masa local con contaminantes . . . . .	24
5.4 Método de solución . . . . .	26
5.4.1 Discretización del sistema . . . . .	26
5.4.2 Simulación Monte Carlo para la cadena de Markov . . . . .	27
5.4.3 Análisis de zonas probables de desestabilización de fase . . . . .	29
<b>6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>30</b>
6.1 Validación modelo difusional . . . . .	30
6.1.1 Estudio de sensibilidad . . . . .	30

---

6.1.2	Relación número de estados y escala de tiempo . . . . .	36
6.1.3	Fluctuaciones . . . . .	39
6.1.4	Parámetros . . . . .	44
6.2	Aplicación del TIDMC en barreras térmicas de YSZ para estudiar la estabilidad de la fase tetragonal . . . . .	45
6.2.1	Influencia del gradiente temperatura en la distribución de itria . . . . .	45
6.2.2	Influencia del gradiente de temperatura y la concentración de $V_2O_5$ en la distribución de itria . . . . .	52
6.2.3	Análisis de la probabilidad de desestabilización de la fase tetragonal . . . . .	66
6.2.4	Discusión . . . . .	70
<b>7</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>73</b>
	<b>Recomendación</b>	<b>74</b>
	<b>Referencias</b>	<b>75</b>

# Lista de Figuras

1-1. Sistema TBC [21]. . . . .	4
1-2. Eficiencia de una planta de generación en ciclo combinado en función de la temperatura de operación. Adaptado de F.W. Zok [32]. . . . .	4
2-1. Estructuras de la zirconia a) Monoclínica b) Tetragonal y c) Cúbica. La celda de átomos azules corresponde a los cationes de $Zr^{4+}$ y la celda de átomos rojos corresponde a los aniones de $O^{2-}$ [106]. . . . .	5
2-2. Vida útil del sistema TBC en función de la concentración de $Y_2O_3$ en % p/p (definida como el tiempo donde aparece la primera grieta) [25,88]. . . . .	6
2-3. Esquema de la zona de proceso de un material ferroelástico. Si se aplica un esfuerzo mayor al esfuerzo coercitivo se presenta un cambio de dominios de la fase tetragonal [26]. . . . .	7
2-4. Relación entre la celda cúbica y la tetragonal. La celda de átomos azules corresponde a los cationes de $Zr^{4+}$ y la celda de átomos rojos corresponde a los aniones de $O^{2-}$ [219]. . . . .	7
2-5. Variación de la tetragonalidad del sistema en función de la concentración de diferentes dopantes trivalentes [131]. . . . .	10
2-6. Variación de la tetragonalidad del sistema en función de la concentración de diferentes dopantes tetravalentes [220]. . . . .	11
2-7. Diagrama de fase de YSZ [54,55]. . . . .	12
5-1. Cadena de Markov . . . . .	19
5-2. Árbol de probabilidad de los mecanismos utilizado en el modelo de difusión . . . . .	20
5-3. Esquema de la reacción $V_2O_5$ y $Y_2O_3$ en un sitio del sistema . . . . .	21
5-4. Representación de la distribución de volúmenes en un sitio . . . . .	22
5-5. Proceso de difusión entre los nodos i y j . . . . .	23
5-6. Distribución de volúmenes en el nodo i con contaminantes . . . . .	24
5-7. Sistema inicial . . . . .	26
5-8. Discretización del sistema en n nodos . . . . .	26
5-9. Esquema del método de solución Monte Carlo . . . . .	27
5-10. Diagrama de fase ilustrando los límites de las zonas probables de desestabilización . . . . .	29
6-1. Distribución inicial para simular difusión de una fuente puntual. . . . .	31

<b>6-2.</b> a) Muestra la periodicidad de un sistema de concentración homogénea a el 7% y dimensiones $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ . b) Concentraciones en las rectas $y=20, 100$ y $180 \mu\text{m}$ .	33
<b>6-3.</b> Variación de los perfiles de concentración para los casos $k_1= 0.8, 0.6$ y $0.5$ . Nota: Las curvas de concentración de la columna izquierda son los mismos de la derecha pero, cambia la escala del eje x.	34
<b>6-4.</b> Variación de los perfiles de concentración para los casos $k_1= 0.4$ y $0.6$ . Nota: Las curvas de concentración de la columna izquierda son los mismos de derecha pero, cambia la escala del eje x.	35
<b>6-5.</b> Evolución de la distribución de la concentración del solvente en función de los PMC y su correlación con el tiempo en la malla de $101 \times 101$	37
<b>6-6.</b> Evolución de la distribución de la concentración del solvente en función de los PMC y su correlación con el tiempo en la malla de $101 \times 101$ . Nota: Es la misma figura <b>6-5</b> , pero se cambia la escala del eje x.	37
<b>6-7.</b> Relación PMC y escala de tiempo en función de las mallas de $201 \times 201$ y $101 \times 101$ . Nota: Las figuras de la izquierda y derecha son la misma pero, se cambia la escala del eje x.	38
<b>6-8.</b> Relación PMC y escala de tiempo en función de las mallas de $301 \times 301$ y $101 \times 101$ . Nota: Las figuras de la izquierda y derecha son la misma pero, se cambia la escala del eje x.	38
<b>6-9.</b> Distribución inicial no uniforme de dopante.	39
<b>6-10.</b> Perfiles de concentración de dopante, en la recta $y=100 \mu\text{m}$ . La influencia de la temperatura y la energía de activación en las fluctuaciones se visualiza. Izquierda: $E_a = 0.5$ y Derecha: $E_a = 1.0$ .	40
<b>6-11.</b> Campos de concentración en 2-D, en función de un número de estados definidos. La influencia de la temperatura y la energía de activación en las fluctuaciones se visualiza. Izquierda: $E_a = 0.5$ y Derecha: $E_a = 1.0$ .	41
<b>6-12.</b> Orden de las fluctuaciones en función de la temperatura y la energía de activación, corresponde a la desviación estándar (std), de la masa que en promedio reciben y entregan los nodos que se ubican en un mismo radio. Izquierda: $E_a = 0.5$ eV y Derecha: $E_a = 1.0$ eV. Nota: Las escalas en el eje vertical son diferentes.	42
<b>6-13.</b> Verificación conservación de masa durante la evolución de estados. El orden del error es de $1 \times 10^{-14} \% \sim 0.0 \%$ .	43
<b>6-14.</b> Distribución de temperatura utilizado para generar un $\nabla T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$	45
<b>6-15.</b> Distribución de temperatura utilizado para generar un $\nabla T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$	46
<b>6-16.</b> Distribución de temperatura utilizado para generar un $\nabla T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$	46
<b>6-17.</b> Distribución de itria después de $340'700.000$ estados ( $\sim 100$ h) y $\nabla T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$	46
<b>6-18.</b> Distribución de itria después de $340'700.000$ estados ( $\sim 100$ h) y $\nabla T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$	47
<b>6-19.</b> Distribución de itria después de $340'700.000$ estados ( $\sim 100$ h) y $\nabla T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$	47
<b>6-20.</b> Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales después de $340'700.000$ estados ( $\sim 100$ h) y $\nabla T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ .	48

<b>6-21.</b> Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales después de 340'700.000 estados ( $\sim 100$ h) y $\nabla T = 300$ °C. . . . .	48
<b>6-22.</b> Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales después de 340'700.000 estados ( $\sim 100$ h) y $\nabla T = 200$ °C. . . . .	49
<b>6-23.</b> Distribución de itria después de 681'400.000 estados ( $\sim 200$ h) y $\nabla T = 400$ °C. . . . .	49
<b>6-24.</b> Distribución de itria después de 681'400.000 estados ( $\sim 200$ h) y $\nabla T = 300$ °C. . . . .	50
<b>6-25.</b> Distribución de itria después de 681'400.000 estados ( $\sim 200$ h) y $\nabla T = 200$ °C. . . . .	50
<b>6-26.</b> Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales después de 681'400.000 estados ( $\sim 200$ h) y $\nabla T = 400$ °C. . . . .	51
<b>6-27.</b> Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales después de 681'400.000 estados ( $\sim 200$ h) y $\nabla T = 300$ °C. . . . .	51
<b>6-28.</b> Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales después de 681'400.000 estados ( $\sim 200$ h) $T = 200$ °C. . . . .	51
<b>6-29.</b> Distribución de contaminantes para $V_2O_5 = 0.01$ % p/p. . . . .	52
<b>6-30.</b> Distribución de contaminantes para $V_2O_5 = 0.1$ % p/p. . . . .	53
<b>6-31.</b> Distribución de contaminantes para $V_2O_5 = 1$ % p/p. . . . .	53
<b>6-32.</b> Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 100$ h) $\nabla T = 400$ °C y $V_2O_5 = 0.01$ % p/p. . . . .	54
<b>6-33.</b> Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 100$ h) $\nabla T = 400$ °C y $V_2O_5 = 0.1$ % p/p. . . . .	54
<b>6-34.</b> Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 100$ h) $\nabla T = 400$ °C y $V_2O_5 = 1$ % p/p. . . . .	54
<b>6-35.</b> Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 200$ h), $\nabla T = 400$ °C y $V_2O_5 = 0.01$ % p/p. . . . .	56
<b>6-37.</b> Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura ( $\sim 200$ h) $\nabla T = 400$ °C y $V_2O_5 = 1$ % p/p. . . . .	56
<b>6-36.</b> Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 200$ h) $\nabla T = 400$ °C y $V_2O_5 = 0.1$ % p/p. . . . .	57
<b>6-38.</b> Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 100$ h) $\nabla T = 300$ °C y $V_2O_5 = 0.01$ % p/p. . . . .	58
<b>6-39.</b> Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 100$ h) $\nabla T = 300$ °C y $V_2O_5 = 0.1$ % p/p. . . . .	58
<b>6-40.</b> Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 100$ h) $\nabla T = 300$ °C y $V_2O_5 = 1$ % p/p. . . . .	58
<b>6-41.</b> Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 200$ h) $\nabla T = 300$ °C y $V_2O_5 = 0.01$ % p/p. . . . .	60
<b>6-42.</b> Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 200$ h) $\nabla T = 300$ °C y $V_2O_5 = 0.1$ % p/p. . . . .	60
<b>6-43.</b> Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 200$ h) $\nabla T = 300$ °C y $V_2O_5 = 1$ % p/p. . . . .	60

<b>6-44.</b> Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 100$ h) $\nabla T = 200$ °C y $V_2O_5 = 0.01$ % p/p . . . . .	62
<b>6-45.</b> Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 100$ h) $\nabla T = 200$ °C y $V_2O_5 = 0.1$ % p/p. . . . .	62
<b>6-46.</b> Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 100$ h) $\nabla T = 200$ °C y $V_2O_5 = 1$ % p/p. . . . .	62
<b>6-47.</b> Concentración de itria en a)cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 200$ h) $\nabla T = 200$ °C y $V_2O_5 = 0.01$ % p/p. . . . .	64
<b>6-48.</b> Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 200$ h)y $V_2O_5 = 0.1$ % p/p. . . . .	64
<b>6-49.</b> Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 200$ h) $\nabla T = 200$ °C y $V_2O_5 = 1$ % p/p. . . . .	64
<b>6-50.</b> Sistemas sometidos a gradiente de temperatura ( $\sim 100$ h) . . . . .	66
<b>6-51.</b> Sistemas sometidos a gradiente de temperatura y $V_2O_5$ ( $\sim 100$ h). . . . .	67
<b>6-52.</b> Sistemas sometidos a gradiente de temperatura ( $\sim 200$ h). . . . .	67
<b>6-53.</b> Sistemas sometidos a gradiente de temperatura y $V_2O_5$ ( $\sim 200$ h). . . . .	67
<b>6-54.</b> Zonas de alta y baja estabilidad en sistemas sometidos a gradiente de temperatura. $P_d$ : Fracción de área probable de desestabilización. . . . .	69
<b>6-55.</b> Zonas de alta y baja estabilidad en sistemas sometidos a gradiente de temperatura y contaminante (1 % p/p $V_2O_5$ ). $P_d$ : Fracción de área probable de desestabilización. . . . .	69
<b>6-56.</b> Zonas de alta y baja estabilidad en sistemas sometidos a la mayor temperatura ( $\nabla T = 200$ °C) y contaminantes. $P_d$ : Fracción de área probable de desestabilización. . . . .	70

# Lista de abreviaturas

Símbolo	Término
BC	Capa de anclaje
DRX	Difracción de rayos X
$P_d$	Probabilidad de desestabilización
pg	Picogramo
PMC	Estado o Paso de Monte Carlo
p/p	Proporcional por peso
<i>bond coat</i>	Capa de anclaje
TBC	Revestimiento de barrera térmica
TC	Capa cerámica
TIDMC	<i>Theoretically informed diffusive Monte Carlo</i>
<i>top coat</i>	Capa cerámica
YSZ	Ziconia estabilizada con itria
$V_2O_5$	Pentóxido de vanadio
$Y_2O_3$	Itria
$YVO_4$	Vanadato de itrio
$ZrO_2$	Zirconia

# 1 INTRODUCCIÓN

El crecimiento de la demanda energética ha motivado la búsqueda de alternativas para aumentar la eficiencia de las turbinas de gas [1, 2]. El camino para satisfacer este reto es maximizar la temperatura de operación sin afectar las propiedades mecánicas [3] (fig.1-2), las plantas termogeneradoras persiguen un ambicioso objetivo de llegar a operar a temperaturas superiores de los 1500°C [4–6]. Sin embargo, este incremento de temperatura no puede realizarse indiscriminadamente, es limitado por la resistencia mecánica de los componentes metálicos de la turbina. Los principales enfoques para enfrentar este reto han sido el mejoramiento de la microestructura de los materiales, innovaciones en el diseño del sistema de enfriamiento y la aplicación de revestimientos cerámicos de protección térmica (TBC) [7].

Las TBCs son sistemas multicapa depositados por aspersion térmica sobre el sustrato (superaleación base Ni) para protegerlo de la oxidación y la erosión a alta temperatura [8,9]. Se compone de una capa de anclaje intermetálica (BC) y una capa cerámica (TC), en medio de ellas y durante las condiciones de servicio se forma un óxido que crece estimulado por las altas temperaturas (TGO) (fig.1-1). Cada una de las capas se caracterizan por cumplir funciones específicas, además, cada una con propiedades físicas, térmicas, químicas y mecánicas que interactúan entre sí forman el complejo sistema de revestimiento que controla el desempeño y la durabilidad de la TBC [10].

La BC es un material intermetálico aplicado sobre el sustrato. Es de gran importancia en la conformación de la TBC porque minimiza los efectos de expansión térmica entre el sustrato metálico y la TC, garantizando la adherencia de la capa superior [11, 12]. La TGO es principalmente  $\alpha$ -alúmina formada por la reacción entre el oxígeno que ingresa y el aluminio que conforma la BC [13] lo cual, la convierte en un sumidero de oxígeno aprovechado para proteger los componentes metálicos de la oxidación [14]. La TC es la capa aislante depositada sobre la BC, su función principal es proveer un gradiente térmico a través de un espesor pequeño para proteger al sustrato de la degradación a alta temperatura [15]. Es permeable al oxígeno, por consiguiente no ofrece resistencia a la oxidación de la superaleación [16]. Los métodos comúnmente utilizados para su aplicación son por plasma atmosférico (APS) o deposición física por proyección de electrones (EB-PVD) [17–19]. Estos métodos de aplicación generan una microestructura porosa la cual ayuda a la obtención de una baja conductividad térmica y aumento de la tolerancia a la deformación [19, 20]. El APS es una alternativa de más bajo costo, genera una microestructura en forma de lamela que conduce a una tolerancia a la deformación más baja y una conductividad más alta en comparación con el EB-PVD. El EB-PVD forma una estructura de grano columnar

que aumentan la tenacidad y limitan el esfuerzo responsable de la falla por delaminación.

El material convencionalmente utilizado como TC es la zirconia estabilizada con 6-8% en peso de itria (6-8YSZ). Este material es convencionalmente seleccionado porque sus propiedades lo hacen idóneo para aplicaciones a alta temperatura [21]. En particular, se caracteriza por tener una conductividad térmica baja e independiente de la temperatura [22] y una alta tenacidad que le permite, por tiempos prolongados y con ciclos de encendidos y apagados no muy frecuentes, mitigar la iniciación y extensión de los mecanismos de falla por agrietamiento [23]. Adicionalmente, se ha probado experimentalmente que dentro de este rango el 7% es la composición de mayor confiabilidad y durabilidad porque brinda la mejor combinación de propiedades y corresponde a la fase tetragonal metaestable  $T'$  que es la estructura cristalina y configuración atómica que la solución sólida de YSZ debe exhibir para alcanzar su máximo desempeño [24, 25]. La fase tetragonal metaestable  $T'$  brinda a la barrera una apropiada tenacidad a la fractura vía el mecanismo de cambio de dominios ferroelásticos; consiste en la reorientación de la estructura tetragonal, no hay cambio de fase causado por cambio en el estado de esfuerzos [26].

Por lo tanto, adicional a la función de baja conductividad térmica y resistencia a la oxidación el revestimiento cerámico es diseñado para resistir fenómenos de daño como transformación de fase [27–30], crecimiento de la TGO [31, 32], erosión [33, 34], sinterización [35], fatiga [36, 37], creep [38, 39], entre muchos otros que suceden en simultaneo y conducen a una pérdida parcial de las propiedades [40]. Estos fenómenos de daño son potenciados con la temperatura y hacen que el material se reorganice estructuralmente en la mayoría de casos de forma no deseada generando una degradación en las propiedades y el desempeño de la TBC [41, 42].

En particular, dentro de este gran grupo, la desestabilización de la fase  $T'$  ha sido un tema de interés por décadas [43–53]. Este fenómeno limitante de la temperatura de carga de la turbina puede ser entendido utilizando el diagrama de equilibrio de la  $ZrO_2-Y_2O_3$  fig.2-7 [54, 55]. La fase tetragonal  $T'$  formada en un material de 7YSZ es estable o “no transformable” en los rangos de operación de la turbina, temperatura ambiente hasta alta temperatura ( $\sim 1200-1500$  °C). La transformación debe evitarse porque además de formarse fases no deseables la descomposición de tetragonal a monoclinica ( $T \rightarrow M$ ) genera una dilatación de 3-4% en la celda unitaria que promueve esfuerzos residuales que comprometen la integridad mecánica de los componentes, induciendo micro agrietamiento, crecimiento y propagación de grietas, y consecuente delaminación en el material [56, 57].

La transformación de la fase tetragonal ha sido observada experimentalmente por difracción de rayos X (DRX) [43–45, 48, 51], dispersión de neutrones [58] y microscopia por transmisión de electrones (TEM) [59], han concluido que la fase tetragonal  $T'$  tiende a descomponerse en una mezcla de fase tetragonal de bajo contenido de itria  $T$  y fase cúbica de alto contenido de itria  $C$  ( $T' \rightarrow T+C$ ). Este resultado es consistente con el diagrama de fase en el que se observa que

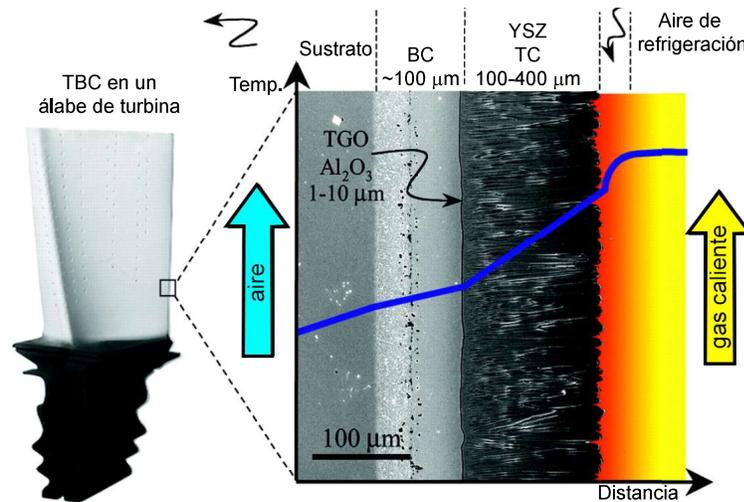
la composición del 7% corresponde al campo de equilibrio de las fases tetragonal más cúbica (T+C). La fase cúbica es no deseable porque su formación genera en el material cambios de las propiedades de tenacidad ofrecidas por la fase tetragonal T' y la fase tetragonal T es no deseable incluso a alta temperatura porque es susceptible a cambio de fase monoclinica (T→M) [47] vía transformación martensítica; significa que los átomos se mueven distancias interatómicas dentro de la celda sin rompimiento de enlaces [60].

Los factores principales que a alta temperatura cambian localmente el contenido nominal de itria y genera condiciones probables de descomposición de la fase T'→ T+C son: la difusión de itrio, oxígeno y zirconio potenciada por gradientes de temperatura, distribución de concentración [44, 51], y el ingreso de contaminantes como el V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NaVO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [61–64], Calcia-Magnesia-Alumina-Silicate (CMAS) [65–67] que disuelven el YSZ y reaccionan con la itria generando zonas locales de bajo contenido del elemento estabilizante y la formación de nuevos compuestos [68, 69]. La difusión en estado sólido de itrio y oxígeno promueve la formación de zonas de YSZ locales de alto (mayor a 7%) y bajo (menor a 7%) contenido de itria [47]. El alto contenido de dopante promueve la formación de la fase cúbica y el bajo contenido la formación de la fase tetragonal T, susceptible a transformar a monoclinica durante el enfriamiento [49, 70]. Por consiguiente, el cambio de las concentraciones relativas locales de dopantes es un factor clave que influencia las condiciones probables de desestabilización de la fase tetragonal T'.

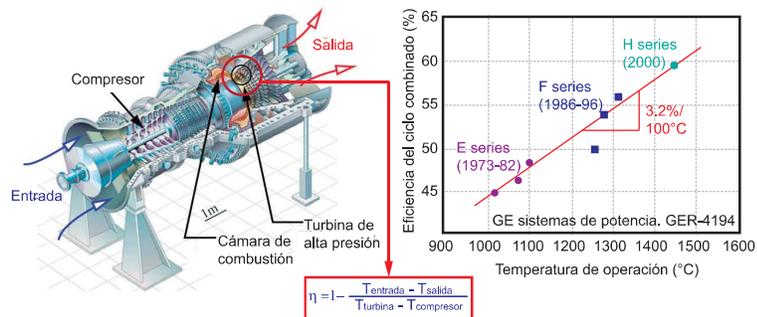
Adicionalmente, a los estudios experimentales, la estabilidad de la fase T' se ha estudiado teóricamente a través de dos aproximaciones tradicionales: los potenciales interatómicos [71, 72] y modelos en la escala continua [73, 74]. Ambos tienen en común el uso de una representación de la energía libre del sistema la cual es minimizada para determinar la evolución de la configuración inicial [74, 75]. Se utilizan potenciales interatómicos para determinar la estructura cristalina y las propiedades, como conductividad térmica y coeficiente de difusión en la celda [76, 77]. Sin embargo, la principal desventaja es el límite de moléculas a simular de máximo 10<sup>6</sup> (~ nm) en una escala de tiempo de microsegundos [75, 78] lo cual, no es comparable con los tiempos de operación de la turbina. Por el contrario, los modelos del continuo, utilizados para reproducir las principales características cristalográficas, morfológicas y cinéticas del mecanismo de transformación [28], permiten simular la transformación en escalas de longitud de micras e incluso milímetros pero, tienen como desventaja que hay información relacionada con los mecanismos microscópicos que no se pueden tener en cuenta [79, 80].

El desarrollo de la era computacional plantea el reto de realizar simulaciones a diferentes escalas. En respuesta a esta necesidad, se propone estudiar el área probable de desestabilización de la fase tetragonal a partir del desarrollo de un "Theoretical informed diffusive Monte Carlo" (TIDMC). El TIDMC es una cadena de Markov en un árbol de probabilidad, que contiene toda la información atómica del proceso de difusión y la reacción con el contaminante (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). El método Monte Carlo se utiliza para tomar decisiones en el árbol de probabilidad y generar las distribuciones

de concentración (estados) en la cadena de Markov. Las concentraciones relativas del sistema cambian bajo factores de desestabilización como gradientes de temperatura, concentración de dopante y adición de agentes contaminantes ( $V_2O_5$ ), que actúan como fuerzas conductoras de la difusión. La evolución de la concentración de itria  $Y_2O_3$  se contrasta con el diagrama de fase de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ , para estimar las cantidad de área probable de desestabilización, y proveer un entendimiento más completo de las factores difusionales que afectan la estabilidad de fase.



**Figura 1-1:** Sistema TBC [21].



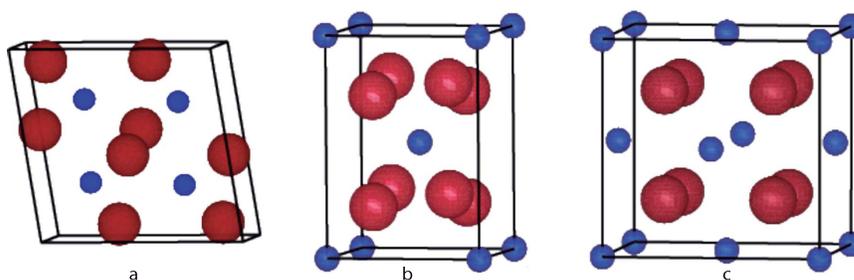
**Figura 1-2:** Eficiencia de una planta de generación en ciclo combinado en función de la temperatura de operación. Adaptado de F.W. Zok [32].

## 2 ESTADO DEL ARTE

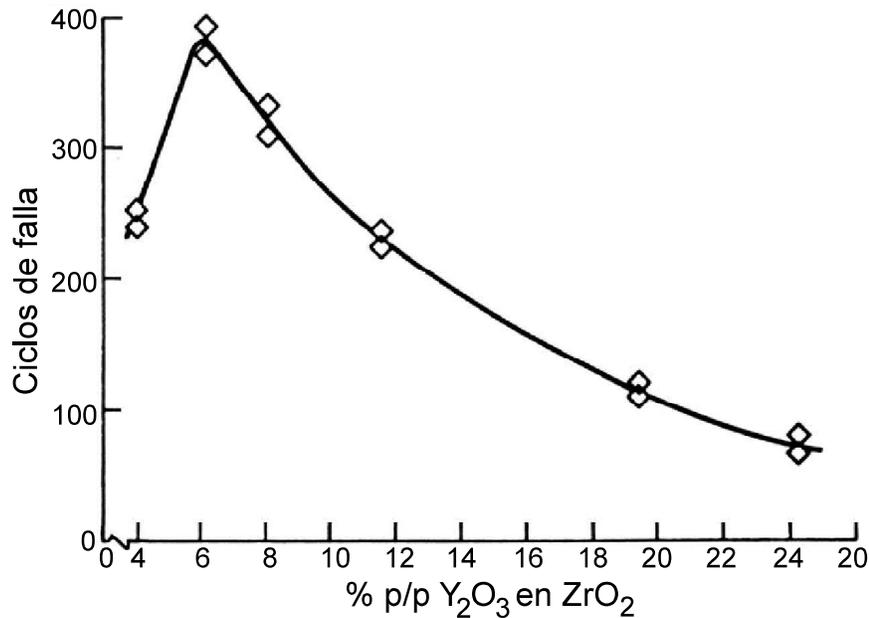
### 2.1. Estabilidad de fase en barreras térmicas de YSZ

#### 2.1.1. Transformaciones alotrópicas de YSZ

La zirconia pura a presión atmosférica y en función de la temperatura puede existir en tres diferentes estructuras cristalinas bien definidas; monoclinica (M-ZrO<sub>2</sub>), tetragonal (T-ZrO<sub>2</sub>) y cúbica (C-ZrO<sub>2</sub>) [60, 81] (fig.(2-1)). La monoclinica (M), es estable a baja temperatura (temperatura ambiente hasta 1170 °C). La fase tetragonal (T) se presenta a temperaturas intermedias (1170 °C hasta 2360 °C). La fase cúbica (C) o de alta temperatura, es estable desde los 2360 °C hasta el punto de fusión de la ZrO<sub>2</sub> (2360 °C hasta 2680 °C). La zirconia estabilizada con itria (YSZ) se usa convencionalmente como barrera térmica en turbinas de gas [82–87]. La fase que se desea estabilizar es la estructura cristalina y configuración atómica que la barrera debe exhibir a una temperatura y composición dada para alcanzar su máximo desempeño. La fase retenida depende de la cantidad de itria adicionada a la ZrO<sub>2</sub> [60, 88]. En los primeros usos del YSZ como barrera térmica se recomendaba adicionar un alto porcentaje de itria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> % p/p ≥ 10 ) para estabilizar la fase cúbica [89]. Luego, la fase tetragonal “no transformable” T', se descubre como un material de alta tenacidad que ofrece una mayor resistencia [81, 87, 90–94]. La fase T' consiste de la estructura tetragonal retenida a temperaturas mayores de los 1000 °C [60, 81, 95], se obtiene en una composición de 6-8% en peso de itria. Dentro de este rango, la composición de 7% p/p se considera la de mayor durabilidad [25] (fig.2-2). La fase estabilizada T', a estas composiciones (6-8% p/p), se retiene desde temperatura ambiente hasta alta temperatura (~1200 °C).

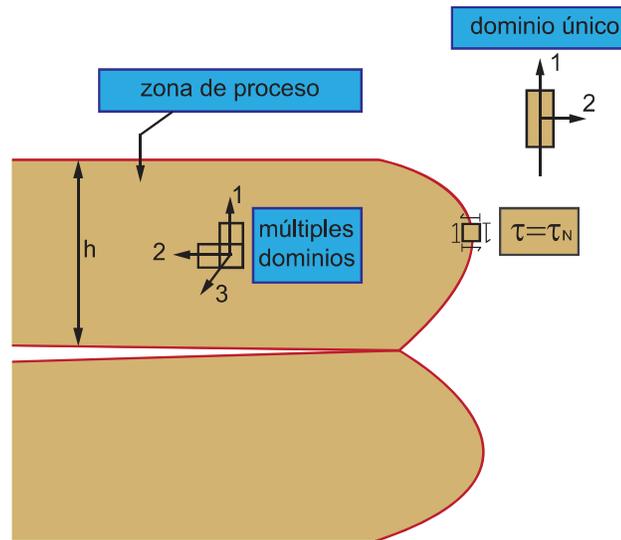


**Figura 2-1:** Estructuras de la zirconia a) Monoclinica b) Tetragonal y c) Cúbica. La celda de átomos azules corresponde a los cationes de Zr<sup>4+</sup> y la celda de átomos rojos corresponde a los aniones de O<sup>2-</sup> [106].

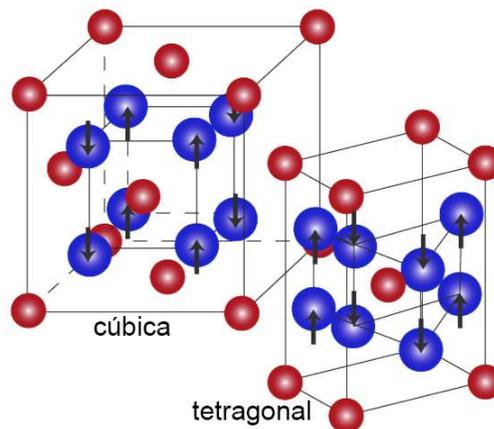


**Figura 2-2:** Vida útil del sistema TBC en función de la concentración de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en % p/p (definida como el tiempo donde aparece la primera grieta) [25,88].

La fase tetragonal T' se obtiene al bajar la temperatura de la fase cúbica. Esta transformación es posible porque la estructura cúbica de la zirconia tiene una estabilidad limitada, debido a la proporción de 0.608 dada por el tamaño del ion del catión Zr<sup>4+</sup> ( $r_a=0.84 \text{ \AA}$ ) en relación con el del anión O<sup>2-</sup> ( $1.38 \text{ \AA}$ ). De acuerdo a las reglas de Pauling, para predecir la estructura de los cristales y compuestos iónicos, la proporción está por debajo del caso ideal de un número de coordinación de 8 (0.645). Por lo tanto, el sistema tiende a compensar este radio atómico, menor al requerido, reduciendo su simetría. Lo que ocurre es que la celda experimenta una elongación del eje c debido a el desplazamiento de los átomos de oxígeno a lo largo de las direcciones [001], obteniéndose la simetría tetragonal. El mecanismo detrás de esta transformación, responsable de la alta tenacidad de la fase T', es el cambio de dominios ferroelásticos [96]; consiste en la aplicación de un esfuerzo mecánico adecuado que induce una deformación en el sistema, la cual permanece aún en ausencia del estímulo que la generó [97]. La energía que entra, debido al campo externo aplicado, es utilizada en el cambio de dominios ferroelásticos, lo que impide que la grieta avance, y conduce a un aumento en la tenacidad sin cambio de fase [98]. El esfuerzo que se debe superar para que los dominios ferroelásticos cambien es el esfuerzo coercitivo  $\sigma_c$  [26]. La aplicación de un esfuerzo de tensión o compresión mayor que  $\sigma_c$  causa reorientación del eje c, dentro de los dominios de la estructura tetragonal (fig.2-3). El mecanismo de cambio de dominios ferroelásticos utilizado para retener la fase tetragonal T' también se utiliza para aumentar la tenacidad del sistema, simplemente incrementando la tetragonalidad [99–103].



**Figura 2-3:** Esquema de la zona de proceso de un material ferroelástico. Si se aplica un esfuerzo mayor al esfuerzo coercitivo se presenta un cambio de dominios de la fase tetragonal [26].



**Figura 2-4:** Relación entre la celda cúbica y la tetragonal. La celda de átomos azules corresponde a los cationes de  $Zr^{4+}$  y la celda de átomos rojos corresponde a los aniones de  $O^{2-}$  [219].

La fase T' es la clave para la estabilidad mecánica del revestimiento [24], ha sido estudiada por décadas para evitar su transformación [43, 45, 46, 58]. La fase tetragonal "no transformable" (T') puede transformarse a tetragonal "transformable" (T) o cúbica (C), durante la exposición a alta temperatura, en función del cambio nominal de la concentración de itria. La fase tetragonal es susceptible a transformarse a monoclinica durante el enfriamiento. El mecanismo por el cual la fase tetragonal se transforma a monoclinica se denomina *transformation toughening* [104, 105], consiste en tomar un material en el rango de composición de la fase tetragonal "no transforma-

ble” y adicionarle partículas de fase tetragonal transformable. La transformación de tetragonal a monoclinica se induce a través de un frente de grieta, que se propaga hasta que se encuentra una partícula transformable [106–109]. La transformación reduce la fuerza conductora de propagación de grieta y aumenta la tenacidad del material [110]. Sin embargo, es un proceso negativo en barreras térmicas porque lidera la formación de grietas y microgrietas; la transformación ( $T \rightarrow M$ ) se asocia con una dilatación de 3-4 % en la celda unitaria que promueve desacoples que comprometen la integridad del material [111]. La transformación de tetragonal a cúbica genera un expansión volumétrica menor a el 1 % que se considerada despreciable [112] pero, en barreras térmicas continúa siendo una fase no deseable, porque sí se afectan las propiedades mecánicas, como la alta tenacidad [26]. La transformación de la fase es martensítica; ocurre por la distorsión de los iones de oxígeno en relación a los iones de zirconia [113] fig.2-4. El desplazamiento de los iones de oxígeno está directamente relacionado con la relación  $c/a$  a temperatura ambiente [114]. La relación  $c/a$  define la tetragonalidad del sistema, que se relaciona con la tenacidad [115].

### 2.1.2. Estabilización de la zirconia

El propósito de optimizar la tetragonalidad del material demanda un entendimiento de los mecanismos que gobiernan la estabilización de la zirconia, los cuales están relacionados con la cantidad y el tipo de dopante adicionado.

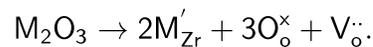
La estabilización de la fase cúbica o de alta temperatura, se logra por la adición de óxidos de cationes aliovalentes que entran en la estructura de la zirconia. El catión dopante sustituye a el zirconio y para garantizar el balance de cargas promueve la formación de vacancias de oxígeno [116, 117]. Según [118], la estabilización se alcanza cuando el 50 % de los cationes alcanzan un número de coordinación de siete, lo cual es posible para una concentración de vacancias del 5-6 %. La fase cubica se estabiliza y se permite la conductividad iónica. Si se requiere una estructura más estable y menos conductora se recomienda aumentar la cantidad de dopante ( $>20\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ) lo cual, baja el movimiento de iones de oxígeno y permite el número de coordinación sugerido de siete para la estabilización [118].

La fase tetragonal se estabiliza en temperaturas intermedias, en este caso hay un grado de incertidumbre sobre el mecanismo de estabilización. Según Kisit et al [112] la formación de vacancias no juegan un role principal, la fase tetragonal se forma a partir de la cubica por el reordenamiento de los oxígenos en dos tetraedros impenetrables, suficientes para brindar estabilidad. Kountouros et al [119] sostienen la formación de vacancias de oxígeno como el principal mecanismos estabilizante de  $T\text{-ZrO}_2$ , atribuye la estabilidad de T en el rango de 1.7-3.3 % molar de vacancias.

En la aplicación de barreras térmicas de YSZ, la fase a estabilizar es la tetragonal  $T'$ , se caracteriza por ser cristalográficamente igual a T pero con una baja proporción  $c/a$ . El mecanismo de estabilización esta en discusión, pero es claro que la adición de dopantes cambia la tetragonalidad

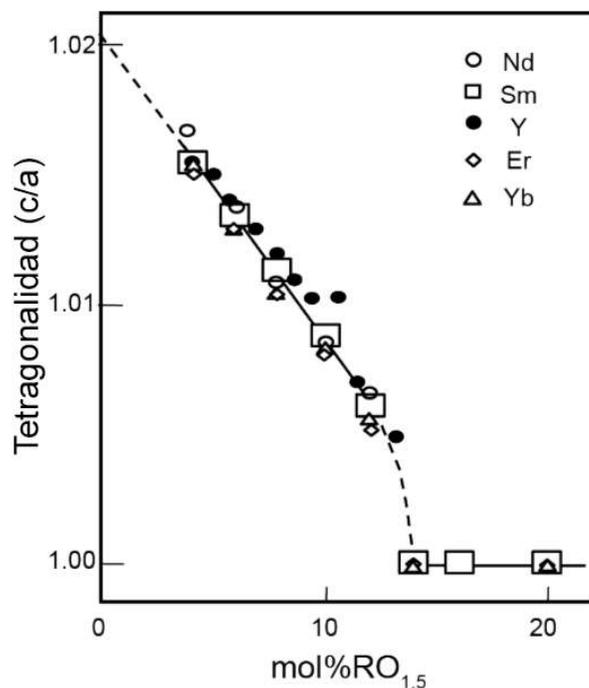
dad del sistema o relación c/a afectando la microestructura y propiedades del sistema [120]. El mecanismo de estabilización intrínseco se emula adicionando dopantes, los cuales dependiendo de sus características pueden estabilizar la simetría cúbica o la tetragonal. Los dopantes trivalentes ( $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ) [117] o tetravalentes ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ) [116] se utilizan. El catión  $\text{Y}^{3+}$  es por excelencia el dopante que se utiliza para estabilizar tanto la fase tetragonal como la fase cúbica, su radio iónico (1.019) es superior a el de la zirconia, por lo que su presencia genera vacancias y dilatación de la subcelda del catión [121–126]. Para seleccionar el catión estabilizador de la fase se tiene en cuenta el radio y estado de oxidación de preferencia, en relación con el catión hospedero [116, 117].

La influencia de óxidos de la forma  $\text{M}_2\text{O}_3$  en la  $\text{ZrO}_2$  se puede expresar utilizando la notación Kroger-Vink [127].



$\text{M}'_{\text{Zr}}$ : Número de cationes M ocupando puntos de red de Zr.  $\text{O}_\text{o}^x$ : Número de oxígenos ubicados correctamente en la red.  $\text{V}_\text{o}^\cdot$ : Número de vacancias de oxígeno que se forman.

La fig.2-5 [128], muestra el cambio de la tetragonalidad para diferentes tipos de dopantes trivalentes, se incluyen algunas tierras raras. Se ilustra como la concentración del dopante estabilizador cambia la tetragonalidad de la celda, y como la fase cúbica puede ser estabilizada independiente del dopante, siempre y cuando se cumpla que el radio iónico es mayor a el del catión hospedero  $\text{Zr}^{4+}$ . Esto sugiere empíricamente que la introducción de vacancias es el método más eficiente para estabilizar la fase cúbica, y ha sido confirmado por la comunidad teórica, quienes han estudiado la estabilidad de fase utilizando aproximaciones vía primeros principios, han encontrado que en la presencia de una adecuada concentración de vacancias el sistema en promedio permanece cúbico dando la idea de que la estabilidad es potenciada por la distorsión de las vacancias de oxígeno generadas por la concentración de dopante [129–131]. Lo anterior muestra el panorama de la naturaleza de la transformación de cúbica a tetragonal.



**Figura 2-5:** Variación de la tetragonalidad del sistema en función de la concentración de diferentes dopantes trivalentes [131]

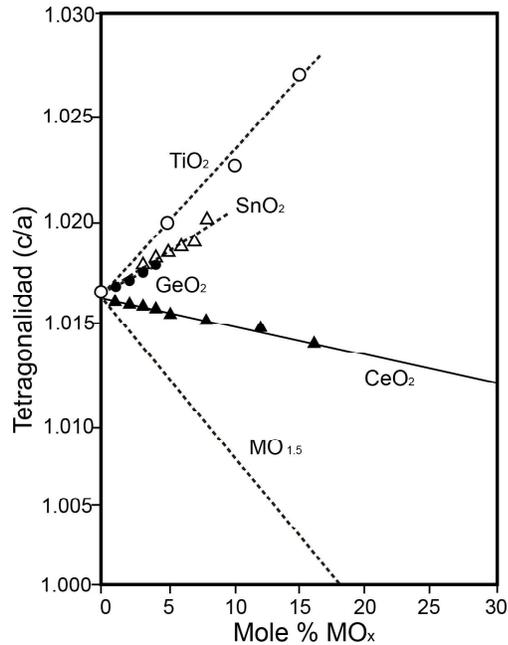
Los dopantes tetravalentes utilizados como estabilizadores también distorsionan la celda pero más sutilmente lo que genera un efecto estabilizador positivo en la estructura. La influencia de óxidos de la forma  $MO_2$  se puede representar de la siguiente forma en notación Kroger-Vink [127].



$M'_{Zr}$ : Número de cationes M puntos de red de Zr.  $O_o^x$ : Número de oxígenos ubicados correctamente en la red. La fig.2-6 muestra la influencia de la concentración de dopantes tetravalentes en la tetragonalidad de la celda. En este caso, el tamaño del catión dopante es un factor relevante y dicta si se está estabilizando la fase cúbica o tetragonal [132]. Dopar con Ceria (0.97Å) conduce a una reducción más gradual de la tetragonalidad de la celda hasta que se llega a la estructura tipo fluorita totalmente estabilizada. En contraste, la incorporación de otros dopantes como  $Ge^{4+}$  (0.66Å) conduce a un incremento en la tetragonalidad. La ventaja de utilizar cationes tetravalentes de radio iónico mayor al del catión hospedero es la disminución de la población de vacancias para obtener una estabilización más gradual y accesibilidad a una tetragonalidad más alta. Para obtener este objetivo, se ha realizado experimentos en los que mezclan diferentes dopantes. Por ejemplo co-dopar con  $Nb_2O_5$ , Ta y Ti [133–136]. La compensación de carga de un material co-dopado se puede expresar de la siguiente forma en notación Kroger-Vink [127].



$M'_{Zr}$ : Número de cationes M ocupando puntos de red de Zr.  $L'_{Zr}$ : Número de cationes L ocupando puntos de red de Zr.  $O_o^x$ : Número de oxígeno que ubicados correctamente en la red.



**Figura 2-6:** Variación de la tetragonalidad del sistema en función de la concentración de diferentes dopantes tetravalentes [220].

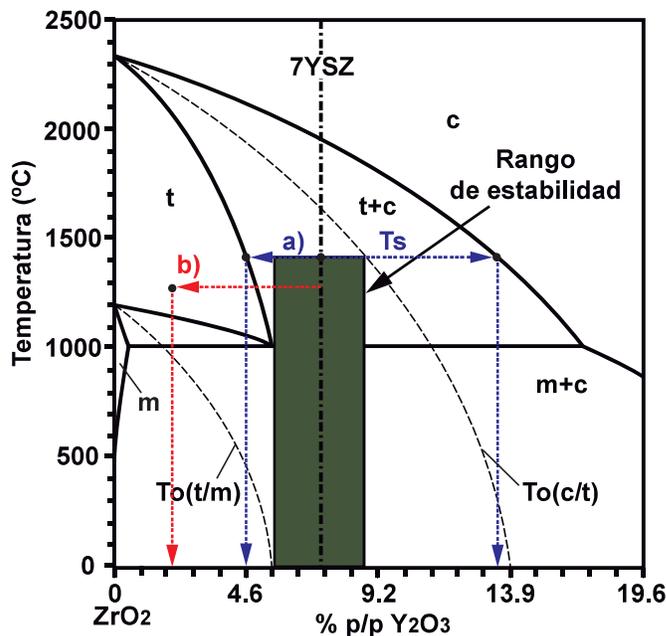
### 2.1.3. Factores potenciadores de la desestabilización

Las condiciones bajo las cuales la transformación de la fase tetragonal es altamente probable, dependen directamente de los procesos que potencian los cambios de concentración de itria; difusión de dopante [23, 49, 89] y reacción con contaminantes (óxidos, sales fundidas, elementos del medio ambiente (CMAS)) [65, 137, 138].

#### Difusión de itrio

La difusión es un proceso termodinámico causado por un aumento en la entropía cuando las especies se mueven desde una región de alta concentración a una región de menor concentración, reduciendo así la energía del sistema [139]. La energía libre de Gibbs cambia cuando dopantes o contaminantes se introducen en el material cristalino. Por lo tanto, para alcanzar el equilibrio, los dopantes se redistribuirán hasta que el potencial químico sea constante. El dopante experimenta una fuerza  $f$  la cual opera en orden de restaurar el potencial químico [140, 141].

El diagrama de fase de la  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  [54,55] (fig.2-7) es una clara esquematización de los rangos de estabilidad de las fases de la zirconia en función de la cantidad de dopante ( $Y_2O_3$ ) adicionado. La fase cúbica y tetragonal pueden estar en equilibrio a temperatura ambiente utilizando concentraciones intermedias de  $Y_2O_3$  (<19% en peso de  $Y_2O_3$ ). A esta temperatura ( $T \sim 25^\circ C$ ) la condición de equilibrio es fase monoclinica de bajo contenido de itrio y cúbica con alto contenido de itrio [142]. Las fases formadas en función de la concentración de itrio son dadas por las líneas de metaestabilidad de la transformación de tetragonal a monoclinica ( $T_o(t/m)$ ) y de cúbica a tetragonal ( $T_o(c/t)$ ). Las líneas  $T_o$  son líneas de solvus, representan para una temperatura dada la composición a la cual la energía libre de Gibbs es la misma. Por encima de la línea ( $T_o(c/t)$ ) la fase cúbica es termodinámicamente favorable, y por debajo hasta la línea ( $T_o(t/m)$ ) la fase tetragonal es la favorable. La línea ( $T_o(t/m)$ ) para una temperatura dada delimita el rango de composición sobre el cual la simetría tetragonal es estable a alta temperatura, y termodinámicamente tiende a transformarse a monoclinica durante el enfriamiento. El diagrama también muestra la fase tetragonal metaestable “no transformable” con una composición de itria de 7% p/p, correspondiente a la composición óptima utilizada en aplicaciones de barrera térmica de YSZ [25]. Esta composición se relaciona con la tenacidad y alta durabilidad, por fuera de este rango la vida útil del revestimiento cae y se considera el comienzo de la desestabilización de la fase tetragonal  $T'$  [25]. Entre más lejos este el sistema de la composición del rango de estabilidad, mayor es la probabilidad de desestabilización, debido a que se favorece la formación de monoclinica o cúbica y se disminuye la durabilidad de la barrera [47].



**Figura 2-7:** Diagrama de fase de YSZ [54,55]

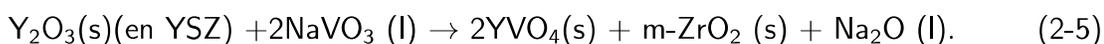
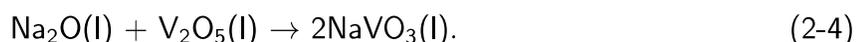
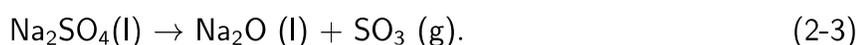
. Descomposición causada por a) difusión b) reacción

La composición local de itria da las condiciones bajo las cuales las transformaciones de tetragonal T a monoclinica y de cubica a T'' son probables [47, 58]. Experimentalmente [77] y teóricamente [143, 144] se ha probado que la difusividad de los cationes de  $Y^{3+}$  y  $Zr^{4+}$ , tanto en la estructura cristalina como en las fronteras de grano, es más lenta comparada con la difusividad del anión. Sin embargo, se hace importante a alta temperatura, siendo la tasa a la cual la fase tetragonal se descompone en monoclinica, el factor más crítico a controlar, para evitar la afectación de la integridad mecánica y la estabilidad de fase del material [23, 48, 89, 145]. Los valores para de energía de activación para la difusión en la frontera de grano se ha estimado por dinámica molecular en 2.2 eV [144], y para el volumen en un rango de 4.2 a 5.3 eV [146–149]. Esta energía corresponde a una entalpía libre efectiva que incluye la entalpía libre de formación y de migración [150, 151]. El orden del coeficiente de difusión en 7YSZ para un rango de temperatura de (1500–3000) K obtenidos fue de  $10^{-11}$  hasta  $10^{-15}$  m/s para los cationes de  $Y^{3+}$  y  $Zr^{4+}$  [151].

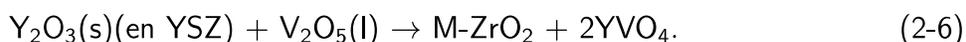
La trayectoria seguida por una TBC utilizada en una turbina de gas durante su ciclo de calentamiento, sostenimiento y enfriamiento se puede observar en la figura 2-7. El sistema inicial corresponde a una simetría tetragonal denotada como T' con una composición media de 7% p/p de  $Y_2O_3$ . Durante la exposición a alta temperatura ( $\sim 1400^\circ C$ ) se favorecen procesos difusivos del dopante potenciados por gradientes de concentración y temperatura promoviendo la formación de zonas locales ricas y otras empobrecidas en itrio. Este proceso difusivo favorece la coexistencia de la fase tetragonal T' con la fase cubica de alto contenido de itrio (C) y la fase tetragonal de bajo contenido de itrio (T) [48, 70]. Dependiendo de la temperatura de exposición y la concentración de  $Y_2O_3$ , la composición de las fases en equilibrio varía, y se promueven durante el enfriamiento la formación de las fases monoclinica (T  $\rightarrow$  M) y tetragonal T'' (C  $\rightarrow$  T''), consistente con un mecanismo de nucleación y crecimiento, debido a la difusión de itrio y zirconio [44, 152]. El sistema no se transforma si las composiciones locales permanecen en el rango de 6-8% p/p durante el ciclo. La naturaleza de la transformación ha sido un tema de interés por décadas [43, 52, 153], se ha observado experimentalmente por difracción de rayos X (DRX) [43–45, 48, 51], dispersión de neutrones [58], y microscopia por transmisión de electrones (TEM) [59]. En estos ensayos, se evidencia que la difusión de itria controla las zonas que favorecen la formación de fases y está directamente relacionada con la temperatura, el tiempo del proceso, la concentración de itria y potenciales que potencian la difusión. La tasa de difusión incrementa a medida que la energía cinética de las moléculas aumenta, cuando se adiciona al sistema energía en forma de calor, las moléculas se mueven más rápido y aumentan la fracción con la energía requerida para difundirse [154]. Además, en la YSZ el mecanismo más probable de la difusión de itrio es a través de vacancias, y si se transmite energía al sistema en forma de calor, se aumenta el número de vacancias de los componentes (anion-cation) [155], y la probabilidad de que el cation salte. Generar vacancias de oxígeno por adición de itrio tiene un efecto indirecto en la difusividad del cation ya que el valor de la barrera energética se hace menor y al subir la temperatura va a ser más fácil superarla [131].

### Degradación inducida por óxidos fundidos contaminantes

Las turbinas de gas por circunstancias de costo y disponibilidad son operadas con combustible líquido como el diesel [156]. El mayor problema asociado al uso de combustible líquido es la presencia admisible de contaminantes elementales como el Vanadio (V), el Sodio (Na), el Fósforo (P) y el Calcio (Ca) [61] los cuales, durante periodos de operación prolongados y alta temperatura entran en contacto con la superficie de los componentes y penetran el revestimiento cerámico a través de la red de poros y grietas causando desestabilización de fase y degradación química y mecánica del material [157, 158]. Aunque la cantidad de contaminantes en el combustible sea de ppm, el flujo de combustible es constante y se genera una acumulación relevante como lo estima la General Electric para turbinas de gas de trabajo pesado, en las cuales 1 ppm de contaminante es equivalente a 0.45 Kg entrando a la turbinas cada 50 horas [159]. Adicionalmente, en ambientes cargados de polvo los componentes entran en contacto con CMAS (Calcia-Magnesia-Alumino Silicatos) [160]. Los CMAS similar a los compuestos formados por las impurezas del combustible se adhieren a la superficie de los componentes y a temperaturas mayores a los 1200°C ingresan en estado líquido a el sistema e inducen degradación de la barrera por transformación a fase monoclinica [161, 162]. La atención se ha enfocado en los compuestos de Na<sub>2</sub>O y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> los cuales se mezclan y producen NaVO<sub>3</sub> el cual, a las temperaturas de operación de la turbina reacciona instantáneamente con el Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> generando una disminución importante del dopante estabilizador y causando una progresiva desestabilización de T' a M-ZrO<sub>2</sub> [163]. El Na<sub>2</sub>O proviene de la disociación del Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y actúa como fuente ácida para formar el perjudicial NaVO<sub>3</sub> [164]. El sulfuro es nocivo para la desestabilización sólo en presencia de sodio y vanadio por la formación de sulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) como lo sugieren las reacciones (2-3), (2-4), (2-5) [165].



El óxido de vanadio se forma por la reacción del vanadio en el combustible con el oxígeno del ambiente, es importante en barreras térmicas porque reacciona directamente con la itria sin necesidad de combinarse con más elementos y tiene un punto de fusión ( $\sim 690^\circ\text{C}$ ) menor al de operación de la turbina ( $\sim 1200^\circ\text{C}$ ) [62, 63]. Estudio previos han concluido que el V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sólo ataca la itria en el YSZ y la zirconia puede considerarse inerte porque la cinética es más lenta, ecuación [61, 166].



### 2.1.4. Modelos teóricos utilizados en el estudio de la estabilidad de fase

Los diagramas de fase son utilizados para conocer las condiciones de presión composición y temperatura bajo las cuales la fase a estabilizar es posible. El *software* de cálculo de diagrama de fase (CALPHAD), es la herramienta comúnmente aceptada para construir diagramas de fases de sistemas multicomponentes [167]. Utiliza datos experimentales y teóricos para ajustar los parámetros de un modelo matemático que describe la energía libre de Gibbs [168–170]. Sin embargo, al igual que los resultados obtenidos por técnicas experimentales no provee información sobre el mecanismos que conducen la estabilidad [171].

La estabilidad de fase en la zirconia estabilizada con itria (YSZ) se ha estudiado utilizando primeros principios, potenciales interatómicos y modelos de campo de fase (PFM). Las aproximaciones tienen en común el uso de una representación de la energía libre, la cual a partir de su minimización determina la evolución de la configuración del sistema. Estos modelos teóricos ofrecen ventajas como, el control sobre la composición, la microestructura, facilidad de trabajar a alta temperatura y determinación de propiedades con alta precisión [50, 71, 75, 76, 131, 172].

#### Primeros principios

La energía del sistema es calculada a partir de la configuración electrónica utilizando principios físicos [173]. Esta aproximación se utiliza para describir el mecanismo de dominios ferroelásticos de la zirconia [172], explorar propiedades físicas del sistema en función del dopante [174, 175], y demostrar el rol de las vacancias de oxígeno en la estabilidad [50]. Carbogno et al. [176] simularon el mecanismo de cambio de dominios ferroelásticos en la zirconia utilizando una supercelda de 96 átomos. Demuestran que la ferroelasticidad de la zirconia es un mecanismo viable de disipación de energía durante la propagación de grietas. En el estudio realizado por [131] se muestra que la estabilización de la estructura cubica puede ser alcanzado "dopando" los cristales de zirconia sólo con vacancias de oxígeno. Este resultado soporta la idea en la cual las propiedades estructurales y electrónicas de la zirconia son controladas por la distorsión alrededor de las vacancias de oxígeno, y no por el cation sustitucional. La principal desventaja de esta aproximación es el tamaño del sistema que se puede simular, de  $\sim 100$  átomos, en una escala de tiempo de picosegundos, no comparable con los tiempos ingenieriles de operación de la turbina [75, 78].

#### Potenciales interatómicos

En general la física de la transición es sensible a el tamaño del sistema. Es deseable simular sistemas más grandes en comparación a los posibles por primeros principios [71]. En esta aproximación los átomos son considerados puntos de carga y su interacción es dada por potenciales termodinámicos, que representan la estructura de la zirconia y capturan la física esencial de la transición. La parametrización se realiza por ajuste de propiedades experimentales o cálculos reali-

zados por primeros principios [75]. El potencial más comúnmente aceptado consiste de un término de Coulomb, para describir las interacciones electrostáticas, y un potencial de Buckingham, para las interacciones de corto alcance [71]. Los métodos más utilizados para la evolución del sistema a partir de la minimización del potencial, han sido dinámica molecular [76, 177, 178] y Monte Carlo [179–181]. Li et al. [178] y Sisov et al. [72] usaron dinámica molecular para evolucionar el sistema de YSZ. Calcularon las distribuciones de el anión, los defectos, y los cationes, dopantes y hospedero, para conocer la estructura del sistema en función de la composición y la temperatura. Good et al. [182] utilizaron el método de Monte Carlo cinético, para calcular la difusividad del cation, en la zirconia pura y dopada; con itrio, Gadolinio, Neodimio e Iterbio. Encontraron que la energía de activación del YSZ es menor a la de la zirconia pura, y decrece con el incremento en la concentración de itria. La principal desventaja de esta aproximación continúa siendo el tamaño del sistema que se puede simular, de  $\sim 10^4$ - $10^6$  moléculas, en una escala de tiempo de microsegundos [75, 78], el cual tampoco es comparable con los tiempos de ingeniería de operación de la turbina, y exige un alto costo computacional.

### **Modelos de campo medio (PFM)**

Los modelos de campo medio utilizan un funcional de energía en función de un parámetro de orden y las variables termodinámicas del sistema [79]. Los PFM son fenomenológicos y simulan la transformación de fase en escalas macrométricas. El modelo comúnmente utilizado es la expansión de la energía libre de Landau [74]. El parámetro de orden o variable auxiliar  $\phi$  indica el estado del sistema en cada punto.  $\phi$  varía desde un valor uniforme correspondiente a un tipo de fase o dominio a otro valor uniforme de otra fase o dominio. Ejemplo:  $\phi = 1$  indica fase ordenada y  $\phi=0$  indica fase desordenada. Mamivand et al. [28] estudiaron la transformación de tetragonal a monoclinica de la zirconia en un dominio en 2-D del orden de micras, en función de la temperatura y el campo de esfuerzos. El modelo reproduce las principales características cristalográficas, morfológicas y cinéticas del mecanismo de transformación. Uno de los retos al usar esta aproximación es la determinación, experimental o teórica, de los parámetros fenomenológicos y ecuaciones constitutivas que representen efectivamente las propiedades del sistema. [79, 80]. Tiene como desventaja que se se pierde control sobre información física fundamental [79, 80].

### 3 JUSTIFICACIÓN

La estabilidad de la fase tetragonal T' en barreras térmicas de YSZ es un factor limitante en el aumento de la rentabilidad del modelo de negocio de las plantas de termogeneración, que buscan en las próximas turbinas de gas incrementar la eficiencia a través del aumento de la temperatura. El rango de estabilidad de T' es aumentado adicionando al sistema una composición nominal de itria. La composición de 6-8% p/p de  $Y_2O_3$  en la estructura de la zirconia inhibe la transformación de la fase; desde temperatura ambiente hasta alta temperatura ( $1300^\circ C$ ). Sin embargo, garantizar esta composición localmente es difícil. Procesos de difusión, y reacción de itria ( $Y_2O_3$ ) con contaminantes ( $V_2O_5$ ) se presentan en la TBC, durante su funcionamiento por tiempos prolongados a alta temperatura. Estos procesos causan que la concentración del elemento dopante en áreas locales del material se salga de los rangos de estabilidad de fase, y se aumente la probabilidad de descomposición de la fase tetragonal "no transformable" T', en fases indeseables; tetragonal transformable T y cubica C.

Los enfoques principales disponibles para estudiar el fenómeno son: La aproximación experimental que incluye todos los mecanismos de desestabilización y corresponde a la realidad. Sin embargo, no permite hacer un control independiente sobre cada factor desestabilizante. El enfoque teórico en la escala discreta, ya sea por primeros principios o potenciales interatómicos, los cuales son limitados en el tamaño del sistema que se puede simular. Finalmente, el modelo PFM utilizado para simular las transformaciones en escalas macrométricas, que no permite obtener información sobre los mecanismos físicos fundamentales, porque no es posible introducir información atómica directamente.

Para enfrentar este problema se desarrolla en la mesoescala un método que utiliza física fundamental para simular el proceso de difusión. Es una cadena de Markov en un árbol de probabilidad que contiene información atómica del proceso de difusión y la reacción con  $V_2O_5$ . El método Monte Carlo se utiliza para tomar decisiones en el árbol de probabilidad y generar los estados en la cadena de Markov. El método se nombra en inglés como "Theoretically informed diffusive Monte Carlo" (TIDMC) y se aplica a un material de YSZ, usado como barrera térmica, para conocer de manera dinámica las configuraciones de la concentración de  $Y_2O_3$ , en función de la temperatura y la adición de contaminante ( $V_2O_5$ ), y de esta forma obtener la cantidad de área probable de desestabilización.

Se plantearon la siguiente hipótesis y objetivos.

# 4 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

## 4.1. Hipótesis

A través de la implementación de una cadena de Markov en un árbol de probabilidad, que incluya los procesos cinéticos difusivos que a alta temperatura potencian la desestabilización de la fase tetragonal en recubrimientos cerámicos de YSZ usados como barrera térmica, es posible establecer condiciones bajo las cuales la transformación es altamente probable.

## 4.2. Objetivo General

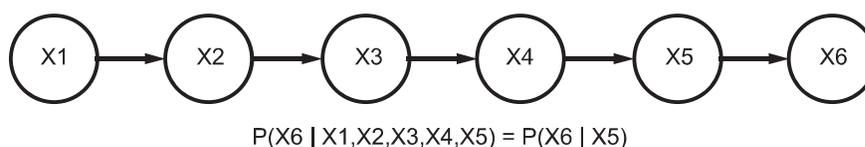
Modelar a alta temperatura el proceso de difusión en estado sólido mediante una cadena de Markov, informada teóricamente desde la física fundamental, para establecer condiciones bajo las cuales la desestabilización de la fase tetragonal en recubrimientos cerámicos de YSZ usados como barrera térmica es altamente probable.

## 4.3. Objetivos específicos

- Identificar los mecanismos físicos que a alta temperatura potencian la difusión en el recubrimiento cerámico de zirconia estabilizada con itria.
- Correlacionar, a partir de la evolución general de los campos de concentración de itria, la influencia de la temperatura en la probabilidad de desestabilización del sistema mediante la implementación de cadenas de Markov y árboles de probabilidad.
- Correlacionar, a partir de la evolución general de los campos de concentración de itria, la influencia del efecto combinado de la temperatura y la concentración de vanadio en la probabilidad de desestabilización del sistema mediante la implementación de cadenas de Markov y árboles de probabilidad.

# 5 METODOLOGÍA

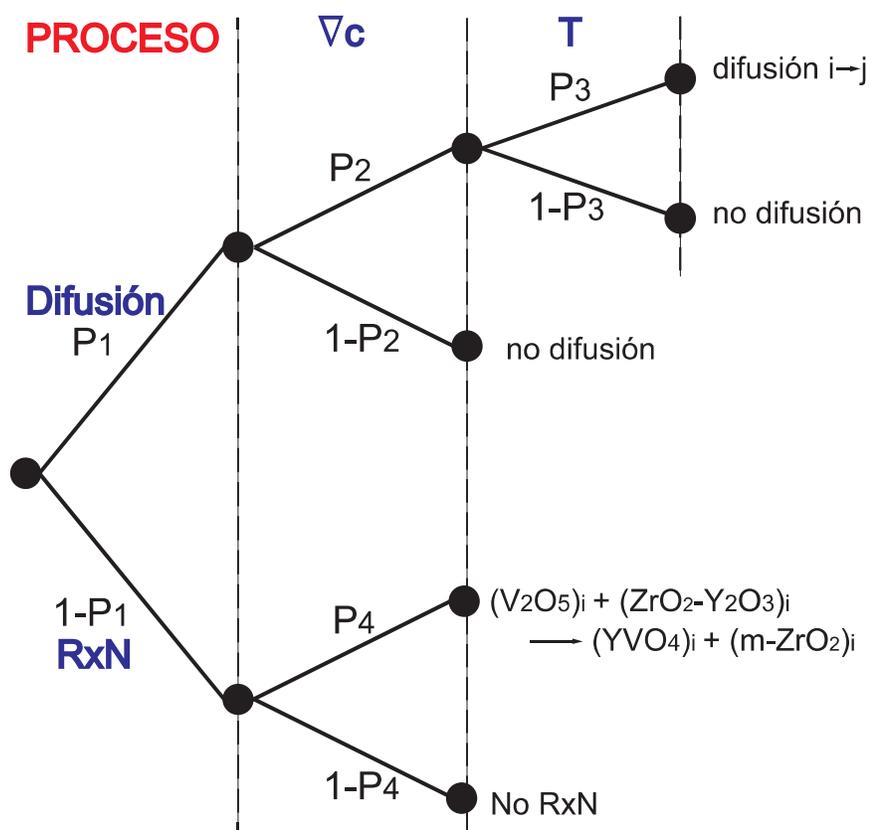
El procedimiento realizado se basó en el desarrollo del método "Theoretically informed diffusive Monte Carlo" (TIDMC). El TIDMC se aplicó a una barrera térmica de YSZ para estudiar, bajo diferentes condiciones de temperatura y concentración de contaminantes ( $V_2O_5$ ), la probabilidad de desestabilización de la fase tetragonal T'. El TIDMC es un modelo en la mesoescala que utiliza física fundamental para simular el proceso de difusión. Es una cadena de Markov en un árbol de probabilidad informado teóricamente, que utiliza un Monte Carlo para tomar decisiones, y generar en el sistema millones de estados o campos de concentración. El árbol contiene información atómica de los procesos de difusión de itrio, y reacción entre la itria ( $Y_2O_3$ ) y el contaminante ( $V_2O_5$ ). La cadena de Markov se caracteriza porque la probabilidad de que un cierto estado sea alcanzado, depende únicamente del estado previo en la cadena, y no de toda la evolución del proceso estocástico [183] (fig.5-1). En la cadena se propone a partir de un estado actual  $X_k$  un próximo estado  $X_{k+1}$ . El nuevo estado se acepta o rechaza en función de una probabilidad de transición.



**Figura 5-1:** Cadena de Markov

## 5.1. Esquema árbol de probabilidad

El árbol de probabilidad (fig.5-2) contiene las características físicas de los mecanismos cinéticos utilizados en la evolución del sistema; difusión del cation dopante ( $Y^{3+}$ ) y reacción entre  $V_2O_5$  e  $Y_2O_3$ . Se utiliza para a través de un Monte Carlo, tomar decisiones, generar la cadena de Markov y evolucionar el sistema.



**Figura 5-2:** Árbol de probabilidad de los mecanismos utilizado en el modelo de difusión

La evolución del sistema a través del árbol se fundamenta en la aceptación o el rechazo de las probabilidades  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  y  $P_4$ . La probabilidad 1 ( $P_1$ ) representa la activación de los mecanismos principales y determina si el sistema evolucionará por difusión o reacción.

### 5.1.1. Difusión

En el modelo se tiene en cuenta el mecanismos de difusión explicado en la escala atómica. La difusión es una migración aleatoria potenciada por gradientes, representados por la alta temperatura y la diferencia de concentración de dopante. La probabilidad  $P_2$  define, en función de la concentración de itrio en un sitio y sus alrededores, si efectivamente el itrio se difunde. Si la probabilidad  $P_2$  se acepta, la distribución de Maxwell-Boltzmann [184, 185] (ec.(5-1)) se usa para calcular la fracción de cationes que se puede difundir. Esta fracción de itrio, tiene la energía suficiente para superar la barrera energética entre el estado inicial y final, se hace mayor a medida que se aumenta la temperatura.

$$f = \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right), \quad (5-1)$$

$E_a$  es la energía de activación,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta en Kelvin. La energía de activación se calculó en trabajos anteriores [144, 151], corresponde a una energía efectiva; se compone de la energía de migración y la de formación de vacancias. Por lo tanto, en el TIDMC se tiene en cuenta el mecanismo de difusión sustitucional de itrio. El cation  $Y^{3+}$  se ubica en las vacancias de  $Zr^{4+}$ . La concentración de vacancias es función exclusiva de la temperatura (ec.(5-2)). La difusión de itrio implica difusión de los otros elementos. Los iones de itrio forman  $Y_2O_3$  y los de zirconia forman  $ZrO_2$ . Las concentraciones locales de las especies cambian debido a este proceso de difusión. El detalle físico de la difusión explica que no toda la fracción con la energía mayor a la energía de activación se difunde. La coincidencia en tiempo de todas las circunstancias, para que el itrio efectivamente se difunda hacia sus vecinos, se representa por la probabilidad  $P_3$ .

$$X_{vac} = \exp\left(\frac{-E_f}{k_B T}\right), \quad (5-2)$$

### 5.1.2. Reacción

El modelo tiene en cuenta el proceso de reacción entre la itria ( $Y_2O_3$ ) y el óxido de vanadio  $V_2O_5$ , para formar vanadato de itrio ( $YVO_4$ ) (ec.(5-3)) [61]. La temperatura de simulación excede la de fusión del  $V_2O_5$  ( $690^\circ C$ ). El  $V_2O_5$  se ubica en la fracción porosa del YSZ. La probabilidad  $P_4$  define si aún en presencia de los dos compuestos químicos la reacción efectivamente procede. Esta probabilidad es alta porque, de acuerdo a el diagrama de fase del  $V_2O_5$  y la  $Y_2O_3$  [62], a las altas temperaturas de operación ( $\sim 1200^\circ C$ ) la reacción se puede considerar instantánea. La cantidad de  $YVO_4$  que se puede formar es limitada por el espacio físico ocupado por los reactivos y la fracción porosa (fig.5-3). La estructura de YSZ baja el contenido de dopante, si se acepta la probabilidad  $P_4$ , debido a el consumo de itria durante la reacción. La difusión de itrio se potencia hacia las zonas de reacción debido a el cambio local del potencial químico, lo cual induce zonas probables de desestabilización.

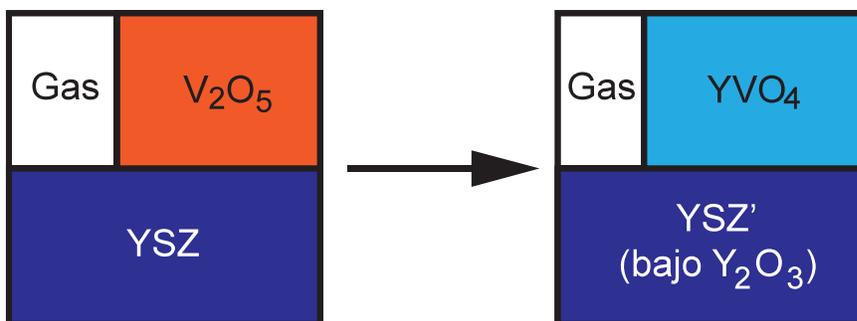
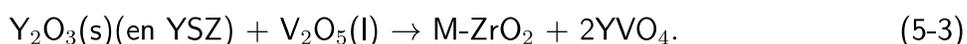


Figura 5-3: Esquema de la reacción  $V_2O_5$  y  $Y_2O_3$  en un sitio del sistema

## 5.2. Balance de masa

### 5.2.1. Balance de masa local sin contaminantes

El balance de masa se plantea para verificar la conservación de especies químicas cuando se presenta difusión desde el sitio  $i$  hacia el sitio  $j$ . Los sitios se consideran espacios físicos constituidos por volúmenes de fracción porosa ( $V_{gas}$ ) y material sólido de YSZ ( $V_{ysz}$ ) (fig.5-4). Las concentraciones de itria ( $Y_2O_3$  p/p) y zirconia ( $ZrO_2$  p/p) se conocen en cada sitio. La densidad de YSZ ( $\rho_{ysz}$ ) se asume constante durante la simulación. La masa de YSZ en  $i$  ( $m_{i,ysz}$ ) y  $j$  ( $m_{j,ysz}$ ) se calcula utilizando  $\rho_{ysz}$  y el volumen. Teniendo en cuenta los datos anteriores se halla la cantidad de masa de  $ZrO_2$  y  $Y_2O_3$ . Ver ecuaciones (5-4)-(5-7).



**Figura 5-4:** Representación de la distribución de volúmenes en un sitio

$$m_{i,zro2} = m_{i,ysz} * (1 - Y_2O_3 \text{ p/p}) \quad (5-4)$$

$$m_{i,y2o3} = m_{i,ysz} * Y_2O_3 \text{ p/p} \quad (5-5)$$

$$m_{j,zro2} = m_{j,ysz} * (1 - Y_2O_3 \text{ p/p}) \quad (5-6)$$

$$m_{j,y2o3} = m_{j,ysz} * Y_2O_3 \text{ p/p} \quad (5-7)$$

Antes de la difusión, la masa total, de YSZ ( $m_{ysz}$ ),  $Y_2O_3$  ( $m_{y2o3}$ ) y  $ZrO_2$  ( $m_{zro2}$ ), se cuenta. Ver ecuaciones (5-8)-(5-10).

$$m_{zro2} = m_{zro2,i} + m_{zro2,j} \quad (5-8)$$

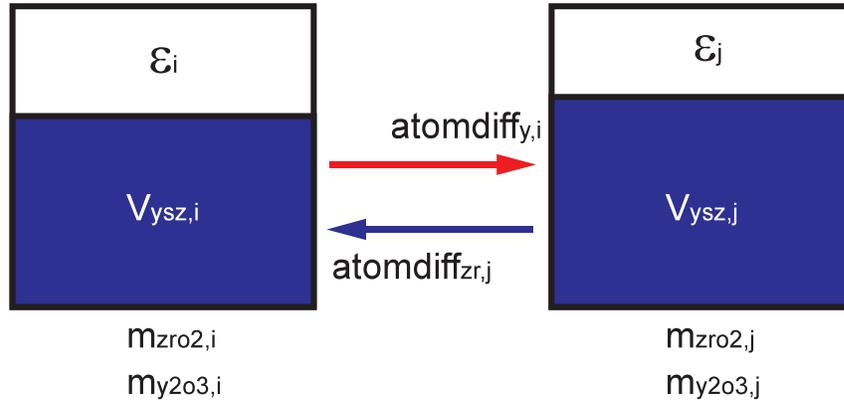
$$m_{y2o3} = m_{y2o3,i} + m_{y2o3,j} \quad (5-9)$$

$$m_T = m_{ysz} = m_{zro2} + m_{y2o3} \quad (5-10)$$

La distribución de Maxwell-Boltzmann se emplea para conocer la fracción de itrio en el sitio  $i$  ( $f_i$ ) que cumple con las condiciones de frecuencia de salto y tiene la energía suficiente para difundirse. La masa de itrio en el sitio  $i$  ( $m_{y,i}$ ) y  $f_i$  se utilizan para estimar la cantidad de itrio que efectivamente migra desde  $i$  hacia  $j$  ( $mdiff_{y,i}$ ). Ver ecuación 5-11.

$$mdiff_{y,i} = m_{y,i} * f_i \quad (5-11)$$

El número de átomos de itrio ( $\text{atomdiff}_{y,i}$ ), que van a ubicarse en las vacancias de zirconio, se halla a partir de  $\text{mdiff}_{y,i}$ . Esta cantidad de átomos de itrio corresponde a la cantidad de zirconios  $\text{atomdiff}_{zr,j}$  que migran del sitio  $j$  hacia el sitio  $i$ . En la fig.5-5 se esquematiza este proceso difusivo.



**Figura 5-5:** Proceso de difusión entre los nodos  $i$  y  $j$

Después de la difusión, el valor de la nueva masa de zirconia e itria, en cada uno de los sitios  $i$  y  $j$ , se computa. Ver ecuaciones (5-12)-(5-15).

$$m_{\text{nueva } y2o3,i} = m_{y2o3,i} - \text{mdiff}_{y2o3,i} \quad (5-12)$$

$$m_{\text{nueva } y2o3,j} = m_{y2o3,j} + \text{mdiff}_{y2o3,i} \quad (5-13)$$

$$m_{\text{nueva } zro2,i} = m_{zro2,i} + \text{mdiff}_{zro2,j} \quad (5-14)$$

$$m_{\text{nueva } zro2,j} = m_{zro2,j} - \text{mdiff}_{zro2,j} \quad (5-15)$$

La masa total de los sitio  $i$  y  $j$ , de YSZ ( $m_{ysz}$ ),  $Y_2O_3$  ( $m_{y2o3}$ ) y  $ZrO_2$  ( $m_{zro2}$ ), se cuenta nuevamente. Ver ecuaciones. (5-16)-(5-18).

$$m_{zro2}^* = m_{\text{nueva } zro2,i} + m_{\text{nueva } zro2,j} \quad (5-16)$$

$$m_{y2o3}^* = m_{\text{nueva } y2o3,i} + m_{\text{nueva } y2o3,j} \quad (5-17)$$

$$m_T^* = m_{zro2}^* + m_{y2o3}^* \quad (5-18)$$

Luego, la conservación de las especies químicas,  $Y_2O_3$  y  $ZrO_2$ , se verifica después de la difusión. Ver ecuaciones (5-19)-(5-21).

$$m_{zro2} = m_{zro2}^* \quad (5-19)$$

$$m_{y2o3} = m_{y2o3}^* \quad (5-20)$$

$$m_T = m_T^* \quad (5-21)$$

Finalmente, la nueva concentración de itria se calcula en los sitio  $i$  y  $j$ , expresada en porcentaje en peso, para realizar el análisis de probabilidad de desestabilización de fase. Ver ecuaciones (5-22) (5-25)

$$(Y_2O_3 \text{ p/p})_i = \frac{m_{y2o3,i}}{m_{y2o3,i} + m_{zro2,i}} \quad (5-22)$$

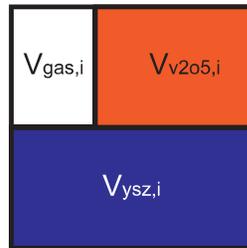
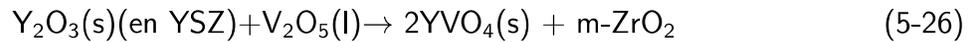
$$(ZrO_2 \text{ p/p})_i = 1 - (Y_2O_3 \text{ p/p})_i \quad (5-23)$$

$$(Y_2O_3 \text{ p/p})_j = \frac{m_{y2o3,j}}{m_{y2o3,j} + m_{zro2,j}} \quad (5-24)$$

$$(ZrO_2 \text{ p/p})_j = 1 - (Y_2O_3 \text{ p/p})_j \quad (5-25)$$

### 5.3. Balance de masa local con contaminantes

El balance de masa se plantea para verificar la conservación de especies químicas cuando se presenta la reacción, de  $V_2O_5$  y  $Y_2O_3$  para formar  $YVO_4$  (ec.(5-26)) [61]. El sitio se considera un espacio físico constituido por volúmenes de fracción porosa ( $V_{gas}$ ), óxido de vanadio ( $V_{v2o5}$ ) y material sólido de YSZ ( $V_{ysz}$ ) (fig.5-6). Las concentraciones de itria ( $Y_2O_3 \text{ p/p}$ ), zirconia ( $ZrO_2 \text{ p/p}$ ) y óxido de vanadio se conocen. Las densidades de YSZ ( $\rho_{ysz}$ ) y  $V_2O_5$  ( $\rho_{v2o5}$ ) se asumen constantes durante la simulación. La masa de YSZ en el sitio  $i$  ( $m_{i,ysz}$ ) se calcula utilizando  $\rho_{ysz}$  y el volumen de YSZ. La masa de  $V_2O_5$  ( $m_{v2o5,i}$ ) se calcula utilizando  $\rho_{v2o5}$  y el volumen ocupado por el contaminante. Antes de la reacción, la masa total, de YSZ,  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$  y  $V_2O_5$ , se cuenta. Ver ecuación (5-27).



**Figura 5-6:** Distribución de volúmenes en el nodo  $i$  con contaminantes

$$m_{T,i} = m_{v2o5,i} + m_{ysz,i} = m_{zro2,i} + m_{y2o3 \text{ en } ysz,i} + m_{v2o5,i} \quad (5-27)$$

La cantidad de moles de  $Y_2O_3$  ( $mol_{y2o3,i}$ ) y  $V_2O_5$  ( $mol_{v2o5,i}$ ) se hallan a partir de los datos de masa de cada especie. El reactivo límite y en exceso se definen dependiendo de la cantidad de moles de  $Y_2O_3$  ( $mol_{y2o3,i}$ ) y  $V_2O_5$  ( $mol_{v2o5,i}$ ) disponibles para la reacción. Si el óxido de vanadio es el

reactivo limite, las moles de itria que se consumen ( $\text{mol}_{\text{y2o3}} \text{ consumen, } i$ ) son iguales a las moles de óxido de vanadio (ec.(5-28)-(5-29)). Si la itria es el reactivo limite, las moles de óxido de vanadio que se consumen ( $\text{mol}_{\text{v2o5}} \text{ consumen, } i$ ) son iguales a las de óxido de itria. (ec.(5-30)-(5-31)).

$$\text{mol}_{\text{y2o3}} \text{ consumen, } i = \text{mol}_{\text{v2o5},i} \quad (5-28)$$

$$\text{mol}_{\text{v2o5}} \text{ consumen, } i = \text{mol}_{\text{y2o5},i} \quad (5-29)$$

$$\text{mol}_{\text{y2o3}} \text{ consumen, } i = \text{mol}_{\text{y2o3},i} \quad (5-30)$$

$$\text{mol}_{\text{v2o5}} \text{ consumen, } i = \text{mol}_{\text{y2o3},i} \quad (5-31)$$

Después de la reacción, el nuevo valor de moles de itria, zirconia, óxido de vanadio y vanadato de itrio se computa (ecs.(5-32-5-35)). La cantidad de  $\text{YVO}_4$  a formar se calcula teniendo en cuenta las moles de óxido de vanadio que se consumen ( $\text{mol}_{\text{v2o5}} \text{ consumen, } i$  y  $\text{mol}_{\text{y2o3}} \text{ consumen, } i$ ). El volumen ocupado por los productos es diferente a el de los reactivos. Por consiguiente, el volumen de fracción porosa ( $V_{\text{gas}}$ ) cambia. Las moles de  $\text{ZrO}_2$  se conservan.

$$\text{mol}_{\text{yvo4}}^* = 2 * \text{mol}_{\text{y2o3}} \text{ consumen, } i = 2 * \text{mol}_{\text{v2o5}} \text{ consumen, } i \quad (5-32)$$

$$\text{mol}_{\text{y2o3}}^* \text{ en } \text{ysz, } i = \text{mol}_{\text{y2o3},i} - \text{mol}_{\text{y2o3}} \text{ consumen, } i \quad (5-33)$$

$$\text{mol}_{\text{v2o5}}^* \text{ en } \text{ysz, } i = \text{mol}_{\text{v2o5},i} - \text{mol}_{\text{v2o5}} \text{ consumen, } i \quad (5-34)$$

$$\text{mol}_{\text{zro2}}^* = \text{mol}_{\text{zro2}} \quad (5-35)$$

La nueva masa total de itria ( $m_{\text{y2o3}}^* \text{ en } \text{ysz}$ ), zirconia ( $m_{\text{zro2}}^*$ ), óxido de vanadio ( $m_{\text{v2o5}}^*$ ) y vanadato de itrio ( $m_{\text{y2o3}}^* \text{ en } \text{ysz}$ ) se obtiene a partir de las cantidad de moles de las especies químicas. La masa antes y despues de la reacción se comparan para verificar el balance. Ver ecuaciones (5-36)-(5-37).

$$m_{\text{T, } i}^* = m_{\text{y2o3}}^* \text{ en } \text{ysz, } i + m_{\text{zro2},i}^* + m_{\text{yvo4},i} + m_{\text{v2o5},i} \quad (5-36)$$

$$m_{\text{T, } i} = m_{\text{T, } i}^* \quad (5-37)$$

## 5.4. Método de solución

### 5.4.1. Discretización del sistema

El TIDMC se implementó en una solución sólida de zirconia estabilizada con 7% p/p de itria (7YSZ). Las condiciones periódicas (PBC) en la dirección longitudinal se utilizaron para conservar el tamaño finito. El espesor se escogió de  $200\ \mu\text{m}$  y la longitud de  $800\ \mu\text{m}$ . El espesor corresponde a valores en el rango de las capas obtenidas por plasma atmosférico (APS). La longitud de  $800\ \mu\text{m}$  se calculó de cuatro veces el espesor para evitar la influencia de las fronteras periódicas en la solución. La muestra se sometió a un gradiente térmico a alta temperatura a través del espesor, calculado utilizando, en las fronteras superior e inferior, condiciones Dirichlet. El dopante ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) se distribuyó homogéneamente. El óxido de vanadio, proveniente del combustible, se ubicó en la fracción porosa del material. (fig.5-7). El sistema se discretizó en una malla en 2-D, de  $n$  sitios o nodos,  $n = n_x * n_y$  (fig.5-8). Los nodos se ocuparon inicialmente por una concentración de  $\text{ZrO}_2$  p/p,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  p/p, fracción porosa, y algunos con concentración de  $\text{V}_2\text{O}_5$  p/p. Las interacciones entre los nodos se describieron por características físicas de la difusión en estado sólido, de los cationes  $\text{Y}^{3+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$ , y la reacción, del dopante con el contaminante. Ver sección 5.1. El flux de dopante se restringió a interacciones entre primeros vecinos y la reacción se consideró en el mismo nodo.

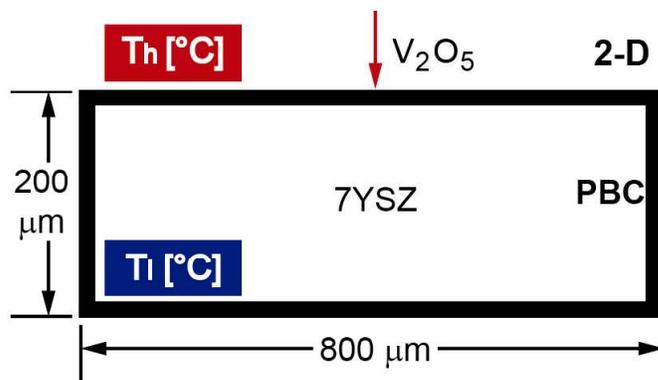


Figura 5-7: Sistema inicial

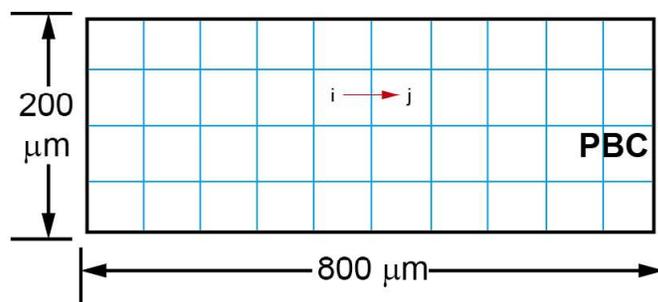


Figura 5-8: Discretización del sistema en  $n$  nodos

## 5.4.2. Simulación Monte Carlo para la cadena de Markov

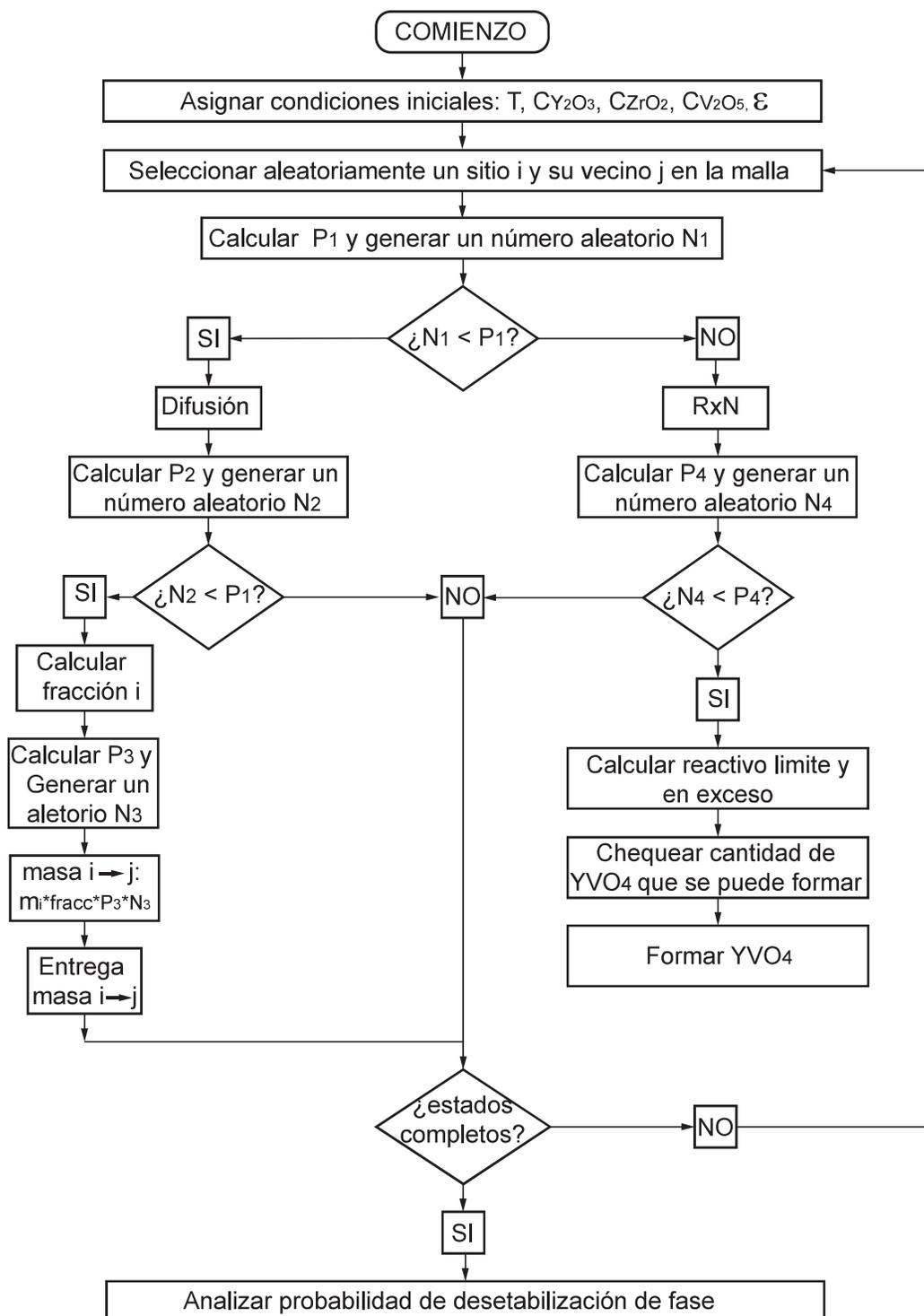


Figura 5-9: Esquema del método de solución Monte Carlo

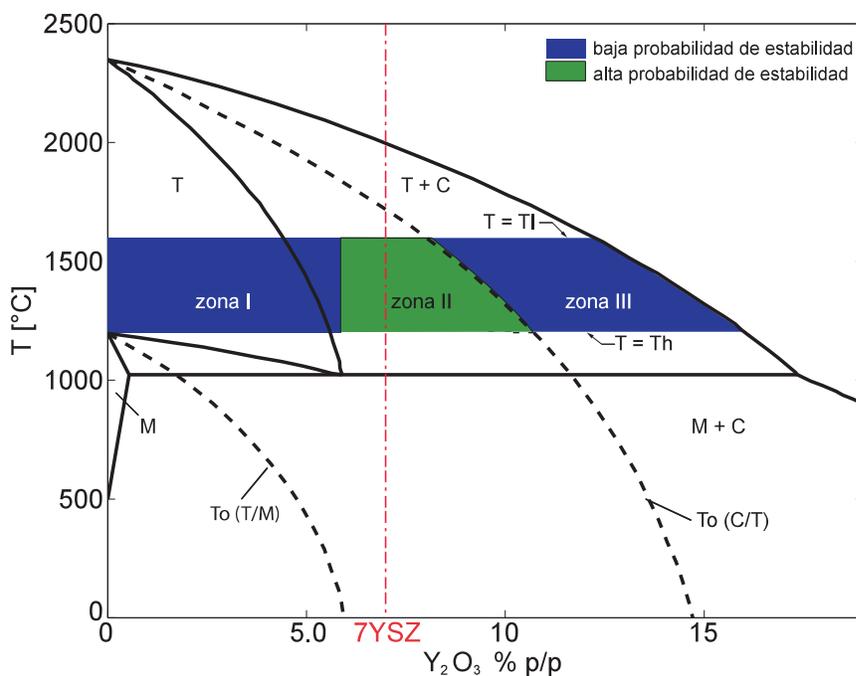
La fig.5-9 muestra el esquema de solución del Mote Carlo que se usó para generar los diferentes estados en la cadena de Markov. En este algoritmo, las características de concentración, de especies químicas, en cada uno de los nodos se explica como un microestado. El cambio de estado o paso de Monte Carlo (PMC) se define como el cambio de la concentración de especies químicas en los  $n$  nodos. Con base, en este esquema temporal, el cambio en un microestado se plantea de la siguiente manera: Un número aleatorio distribuido uniformemente ( $N_1$ ) se genera y compara con la probabilidad  $P_1$ . Si la condición  $N_1 < P_1$  se cumple, se analiza el mecanismos de difusión, en caso contrario el de reacción. Si el proceso de difusión se activa, se calcula en función del gradiente de concentración, entre los sitios  $i$  y  $j$ , la probabilidad de transición  $P_2$ , para la migración de  $i$  hacia  $j$ . Un nuevo número aleatorio se calcula ( $N_2$ ), para aceptar o rechazar la probabilidad  $P_2$ . Si la probabilidad  $P_2$  de transición se acepta, se calcula, utilizando la distribución de Maxwell-Boltzmann, la fracción de  $Y^{3+}$  con la energía suficiente para superar la energía de activación. Una vez conocida la fracción, la probabilidad  $P_3$  se usa para conocer cuanta cantidad de  $Y^{3+}$  realmente se puede difundir. Un nuevo número aleatorio ( $N_3$ ) se genera, para seleccionar de esa fracción la cantidad que efectivamente se difunde. La fracción que se difunde de  $Y^{3+}$  se ubica en las vacancias de  $Zr^{4+}$ . La difusión de  $Zr^{4+}$  del sitio  $j$  hacia  $i$  se presenta para garantizar el número de vacancias en equilibrio. Las concentraciones en los nodos  $i$  y  $j$  se actualiza, y se verifica el balance de masa local sin contaminantes (sección 5.2.1). En el caso en el que no se acepta la probabilidad  $P_2$  o  $P_3$  la concentración de los nodos permanece sin cambiar. El número de pasos de Monte Carlo o estados se verifica si se ha completado. En caso contrario, si la probabilidad  $P_1$  se rechaza el proceso de reacción es seleccionado se calcula la probabilidad de transición para la reacción  $P_4$ . Un número aleatorio de distribución uniforme ( $N_4$ ) es generado y comparado con la probabilidad  $P_4$ . Si la condición  $N_4 < P_4$  se cumple la reacción procede. Se calculan los reactivos limite y en exceso y el sistema evoluciona por reacción presentándose un consumo de  $Y_2O_3$  de la estructura de YSZ y formación un nuevo compuesto  $YVO_4$ . Se actualiza la concentración de  $Y_2O_3$ ,  $V_2O_5$  y fracción porosa en el nodo  $i$  y se verifica la conservación de masa en el procesos de reacción. En caso contrario la concentración de los componentes en el nodo  $i$  permanece constante y se verifica si el número de pasos de Monte Carlo se ha completado. Si el número de pasos de Monte Carlo no se completa, se realiza un nuevo muestreo en el microestado. En caso contrario, la simulación se finaliza. La probabilidad de desestabilización de la fase tetragonal se analiza utilizando los estados o campos de concentración generados y el diagrama de fase.

### 5.4.3. Análisis de zonas probables de desestabilización de fase

El diagrama de fase de YSZ se utiliza para calcular en función del gradiente de temperatura y la cantidad de contaminantes ( $V_2O_5$  % p/p), la fracción de área probable de desestabilización en sistema (5-7), después de simular un número específico de estados. En la fig.5-10, las zonas II y III delimitan los rangos, de composición y temperatura, de las áreas con alta probabilidad de desestabilización, y la zona I delimita el rango de estabilidad. La fracción de área probable de desestabilización ( $P_d$ ) se calcula utilizando los valores discretos de temperatura y concentración en cada uno de los nodos. La suma de las fracciones de microestados en la zona I y III corresponde a este valor. Ver ecuación 5-38.

$$P_d = \frac{\text{microestados zona I} + \text{microestados zona III}}{\text{microestados totales}} \quad (5-38)$$

$P_d$  = Fracción de área probable de desestabilización.



**Figura 5-10:** Diagrama de fase ilustrando los límites de las zonas probables de desestabilización

# 6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 6.1. Validación modelo difusional

### 6.1.1. Estudio de sensibilidad

En el método TIDMC la difusión de masa se simula por medio de caminos aleatorios, de partículas “virtuales”, que representan una cantidad de materia. Los caminos aleatorios se dirigen por las probabilidades  $P_2$  y  $P_3$ . La probabilidad de difusión de itrio en función de la concentración de dopante en un sitio y sus alrededores se define por  $P_2$ . La cantidad de itrio que efectivamente se difunde se define por  $P_3$ . La probabilidad  $P_3$  se asume igual a 1. Por consiguiente, la cantidad de masa que efectivamente se difunde depende de la fracción dada por la distribución de Maxwell-Boltzmann y la aleatoriedad de la cadena de Markov. Ver sección 5.4.2. La probabilidad  $P_2$  se selecciona basada en un estudio de sensibilidad. La  $P_2$  se propone en el TIDMC para, a través de la concentración en un sitio y sus alrededores, dirigir la observación macroscópica de la difusión. Por lo tanto, si se analiza la probabilidad  $P_2$ , desde un sitio  $i$  hacia un sitio  $j$ , se espera sea máxima cuando la diferencia de concentración  $C_i - C_j \rightarrow +\infty$ , mínima cuando  $C_i - C_j \rightarrow -\infty$  y 0.5 cuando  $C_i = C_j$ . Basado en la hipótesis anterior, el estudio de sensibilidad se realiza asumiendo la probabilidad  $P_2$  constante ( $P_2 = k_1$ ). Cinco casos de estudio se evalúan ( $k_1 = 0.8, 0.6, 0.5, 0.4$  y  $0.2$ ) (ec.6-1-6-5). En los primeros dos casos ( $k_1 = 0.8$  y  $0.6$ ) se incluye la observación macroscópica de la difusión, en la cual las especies químicas migran con mayor probabilidad de mayor a menor concentración. Por lo tanto, se impuso una probabilidad  $P_2$  mayor cuando  $C_i$  es mayor a  $C_j$ . En el tercer caso ( $k_1 = 0.5$ ) el sistema se evoluciona sólo por migración aleatoria hasta alcanzar un estado homogéneo. Adicionalmente, Los dos últimos casos ( $k_1 = 0.4$  y  $0.2$ ) se proponen para confirmar la importancia de esta probabilidad en la solución y su influencia en la distribución de concentración, la probabilidad de difusión es mayor cuando  $C_i$  es menor a  $C_j$ .

$$\text{caso 1 : Si } C_i > C_j \rightarrow P_2 = 0.8 \text{ y si } C_i \leq C_j \rightarrow P_2 = 1 - 0.8. \quad (6-1)$$

$$\text{caso 2 : Si } C_i > C_j \rightarrow P_2 = 0.6 \text{ y si } C_i \leq C_j \rightarrow P_2 = 1 - 0.6. \quad (6-2)$$

$$\text{caso 3 : Si } C_i > C_j \rightarrow P_2 = 0.5 \text{ y si } C_i \leq C_j \rightarrow P_2 = 1 - 0.5. \quad (6-3)$$

$$\text{caso 4 : Si } C_i > C_j \rightarrow P_2 = 0.4 \text{ y si } C_i \leq C_j \rightarrow P_2 = 1 - 0.4. \quad (6-4)$$

$$\text{caso 5 : Si } C_i > C_j \rightarrow P_2 = 0.2 \text{ y si } C_i \leq C_j \rightarrow P_2 = 1 - 0.2. \quad (6-5)$$

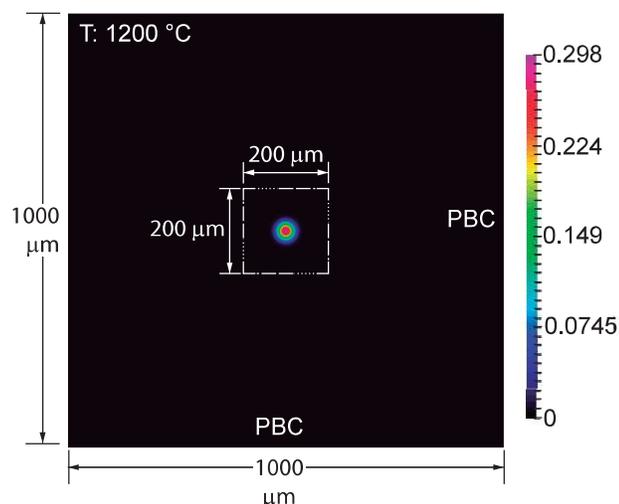
El estudio de sensibilidad, para conocer la influencia de  $P_2$  en los perfiles de concentración, consiste en implementar el método en un problema de solución analítica conocida y revisar cual de los cinco casos de estudio es el que mejor se ajusta a un proceso físico difusivo. El fenómeno de difusión espacial en una fuente puntual instantánea [141] se selecciona, consiste en lanzar en el tiempo cero un soluto inerte en el punto  $(x,y)=(0,0)$ . La difusión causa que la concentración en el punto se extienda hacia sus alrededores formando una Gaussiana. La máxima concentración decrece en el tiempo pero, la masa sobre el dominio 2-D permanece constante. La solución analítica (ec.(6-6), de este problema permite predecir la concentración  $c(x,y,t)$  en un tiempo  $t>0$ , y depende de la masa introducida por unidad de área ( $M$ ), y la difusividad en las direcciones 'x' y 'y'.

$$c(x,y,t) = \frac{M}{4\pi t(D_x D_y)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_x t} - \frac{y^2}{4D_y t}\right) \quad (6-6)$$

El coeficiente de difusión para solucionar de este problema se asume constante en las direcciones 'x' y 'y'. Por lo tanto,  $D_x = D_y = D$ . La solución analítica se puede reescribir como la ecuación (6-7).

$$c(x,y,t) = \frac{M}{4\pi D t} \exp\left(-\frac{x^2+y^2}{4Dt}\right) \quad (6-7)$$

El estudio de sensibilidad se hizo en un sistema periódico, de zirconia estabilizada con itria (YSZ), de dimensiones  $1000 \times 1000 \mu\text{m}^2$ . Las condiciones periódicas (PBC) se utilizan para conservar el tamaño finito del sistema. El dopante se encuentra distribuido no homogéneo. La muestra se somete a una temperatura constante de  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . La energía de activación se asume constante, corresponde a la reportada para YSZ [144,151]. El ingreso de contaminantes no se tuvo en cuenta para parametrizar la probabilidad  $P_2$ . Ver fig.6-1.



**Figura 6-1:** Distribución inicial para simular difusión de una fuente puntual.

La distribución de masa inicial se realiza teniendo en cuenta la restricción de máxima masa que físicamente puede llenar el sistema, dada por la densidad de YSZ ( $\rho_{ysz} = 6.037 \text{ pg}/\mu\text{m}^3$ ). La masa inicial se encuentra concentrada en el centro ocupando un volumen de  $200 \times 200 \times 1 \mu\text{m}^3$ . La concentración mayor se localiza en el centro del sistema y disminuye en los bordes, formando una distribución Gaussiana en el dominio 2-D. La distribución de masa se realiza de esta manera porque la solución analítica corresponde a un dominio infinito y el modelo fue solucionado utilizando condiciones periódicas; en consecuencia, si se aumenta la longitud del sistema y se disminuye el espacio en el que se esta concentrando la cantidad de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , se puede controlar la influencia de las PBC.

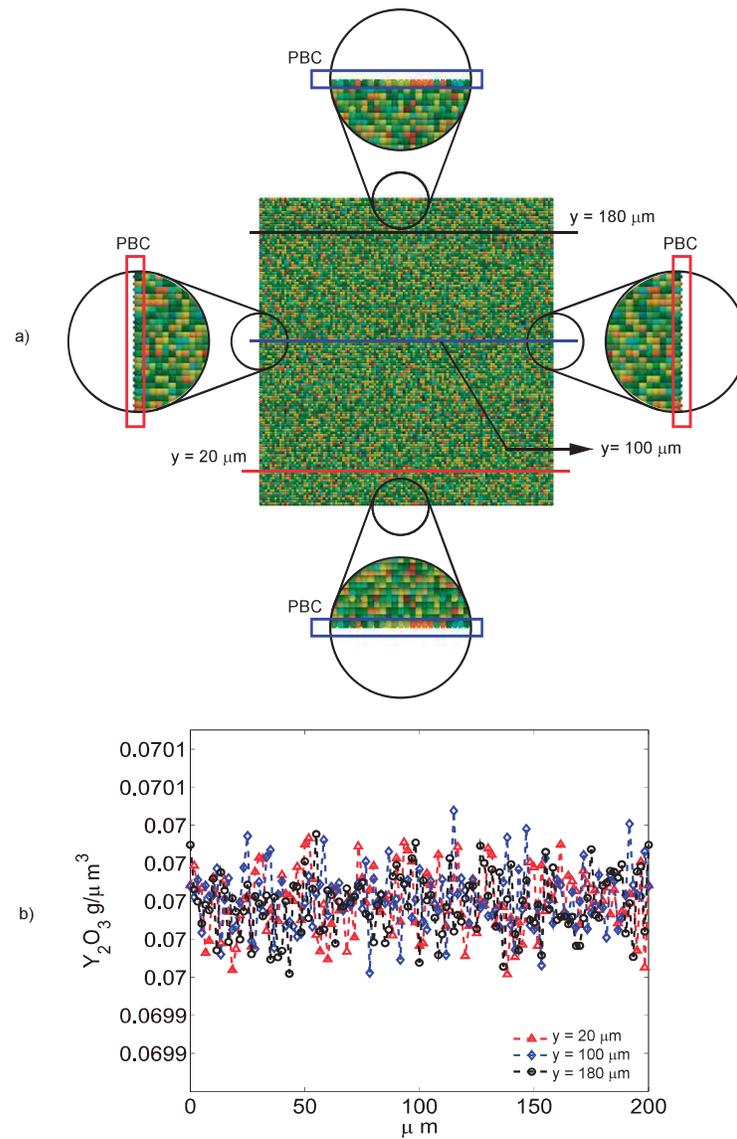
$$\begin{aligned} V &= 200 \times 200 \times 1 \mu\text{m}^3 \\ m_{ysz} &= 6.037 \text{ pg}/\mu\text{m}^3 * V \\ m_{y2o3} &= m_{ysz} * 0.07 \end{aligned}$$

Se distribuye la masa de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $m_{y2o3}$ ) en el sistema de  $1000 \times 1000 \times 1 \mu\text{m}^3$  y el resto de masa posible en cada uno de los sitios es ocupado por  $\text{ZrO}_2$ . Obteniendo las siguientes cantidades de masa en el sistema de  $1000 \times 1000 \times 1 \mu\text{m}^3$ .

$$\begin{aligned} m_{y2o3} &= 16903.6 \text{ pg} \\ m_{zro2} &= 6141440.28 \text{ pg} \\ m_T &= m_{y2o3} + m_{zro2} \end{aligned}$$

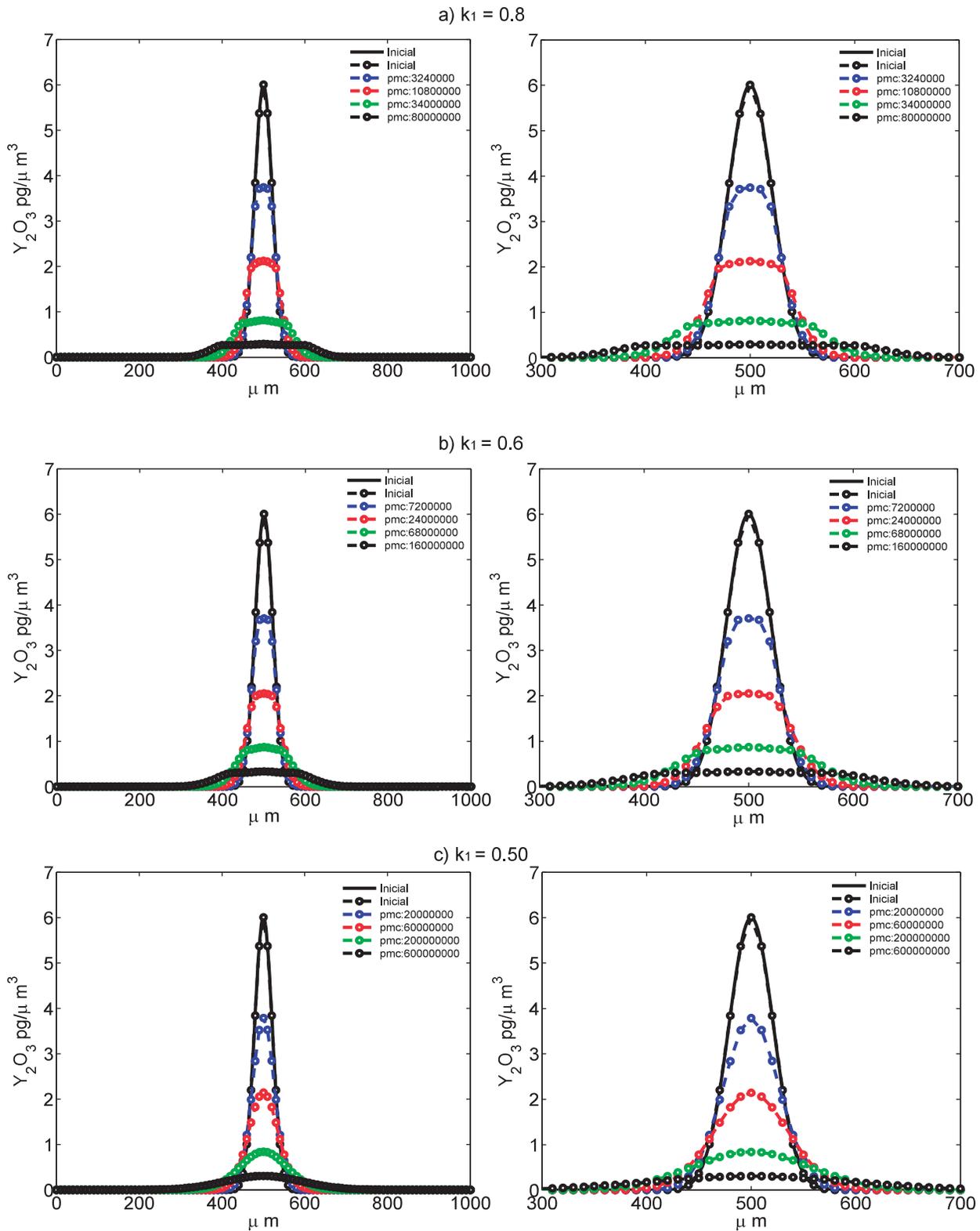
### Condiciones periódicas

La verificación de las condiciones periódicos (PBC) se realiza, antes del estudio de sensibilidad, en un sistema de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ . La concentración del dopante (0.07 p/p  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) y la temperatura son constantes ( $\sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en todos los sitios (0.07 p/p  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Por lo tanto, la masa de itrio, independiente de su localización, tiene la misma probabilidad de difundirse en cualquier dirección. La malla de  $121 \times 121 = 14641$  nodos se emplea para la solución. La figura 6-2 se utiliza para verificar la periodicidad, corresponde a una distribución de concentración después de evolucionar el sistema 60'000.000 de estados o PMC. Adicionalmente, en los resultados, se evidencia que el método TIDMC considera el efecto térmico. La migración de itrio se presenta, aún en ausencia de un gradiente químico, durante la exposición a temperatura constante. La concentración fluctúa alrededor de 0.07, En cualquier zona del sistema, tendiendo a permanecer homogéneo. Ver figura 6-2 b).

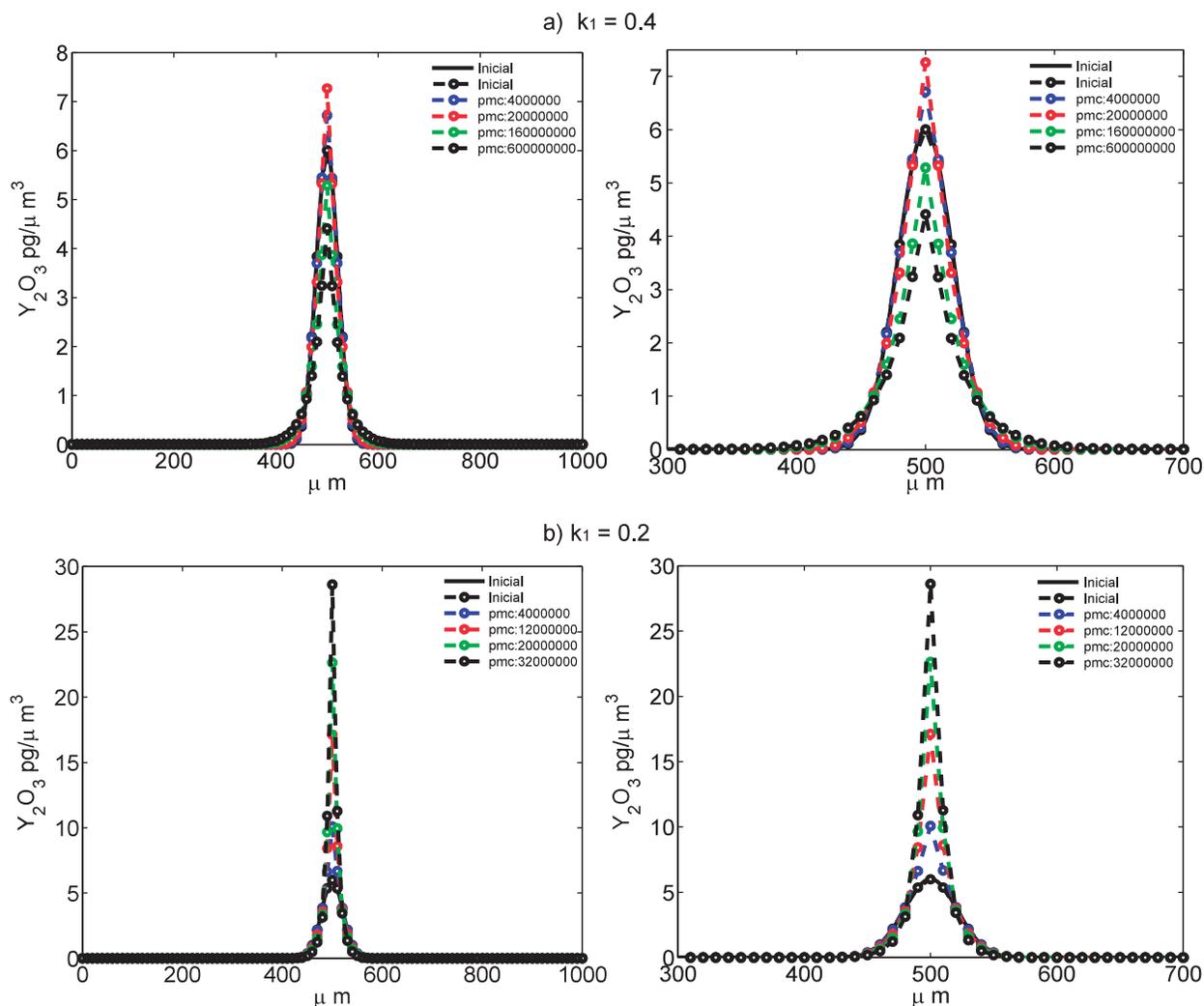


**Figura 6-2:** a) Muestra la periodicidad de un sistema de concentración homogénea a el 7% y dimensiones  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ . b) Concentraciones en las rectas  $y=20$ ,  $100$  y  $180 \mu\text{m}$ .

Luego de verificar la periodicidad, se realizan las simulaciones del estudio de sensibilidad. Las figuras **6-3** y **6-4** son los resultados de los perfiles de concentración en función de diferentes pasos de Monte Carlo (PMC), para los diferentes casos ( $k_1 = 0.8, 0.6, 0.5, 0.4$  y  $0.2$ ). El sistema (fig. **6-1**) se discretiza en una malla de  $101 \times 101 = 10201$  nodos. Las curvas, asumiendo que los sistemas se encuentra centrados en el origen de un eje de coordenadas cartesianas, corresponden a un corte en  $x = 500$ .



**Figura 6-3:** Variación de los perfiles de concentración para los casos  $k_1 = 0.8, 0.6$  y  $0.5$ . Nota: Las curvas de concentración de la columna izquierda son los mismos de la derecha pero, cambia la escala del eje x.



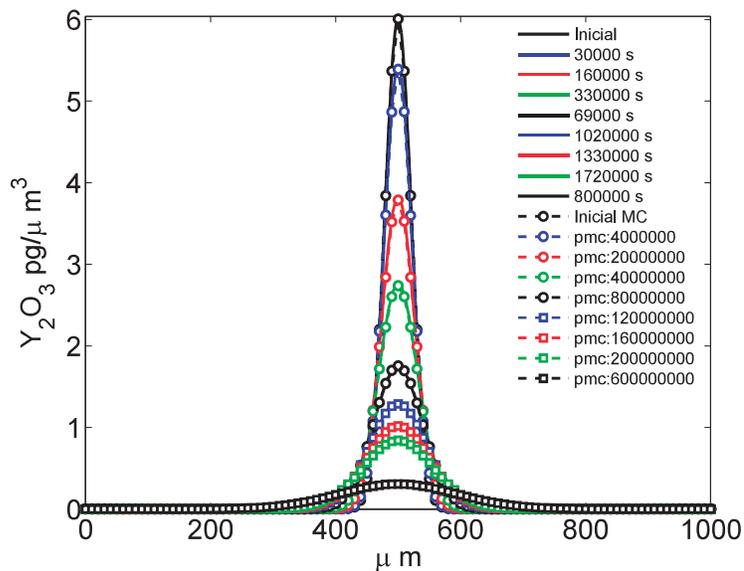
**Figura 6-4:** Variación de los perfiles de concentración para los casos  $k_1 = 0.4$  y  $0.6$ . Nota: Las curvas de concentración de la columna izquierda son los mismos de derecha pero, cambia la escala del eje x.

Los casos 1 y 2 ( $k_1 = 0.8$  y  $0.6$ ) (fig.6-3 a y b) generan una extra difusión que propicia la formación de mesetas, y distorsiona la forma Gaussiana de los perfiles de concentración. El caso 3 ( $k_1 = 0.5$ ) (fig.6-3 c) se ajusta a las Gaussianas, reproduce la consecuencia observada en la escala macroscópica (continuo), en la cual las especies químicas se difunden con más alta probabilidad de mayor a menor concentración. Los casos 4 y 5 (fig.6-4) generan perfiles de concentración que no corresponden a una Gaussiana, se potencia la difusión de menor a mayor concentración, el sistema nunca llega a ser homogéneo. Por lo tanto,  $P_2 = 0.5$  es el caso que mejor se ajusta a el comportamiento físico difusivo, reproduce las características de la difusión observadas en la escala macroscópica y microscópica, sin necesidad de ser incluidas como una condición adicional. A temperatura constante la fracción de partículas dada por la distribución de Maxwell-Boltzmann

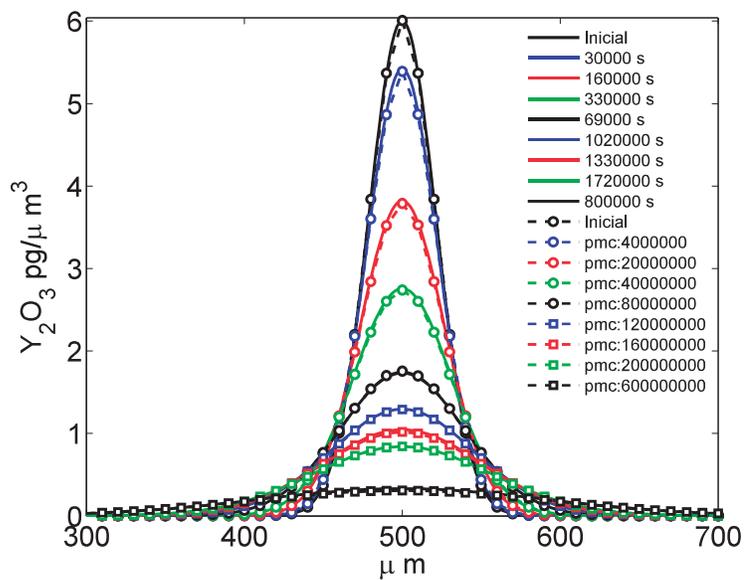
es constante. Sin embargo, la cantidad de masa correspondiente a la fracción cambia en función de la concentración, los sitios de mayor concentración tienen una mayor frecuencia de salto. El estudio de sensibilidad encuentra  $P_2=0.5$ . Este valor es usado, en adelante, para garantizar la evolución del sistema siguiendo el proceso físico difusivo y hallar una correlación entre el número de estados o PMC, el tiempo de difusión del solvente y los nodos de la malla. Ver sección 6.1.2.

### 6.1.2. Relación número de estados y escala de tiempo

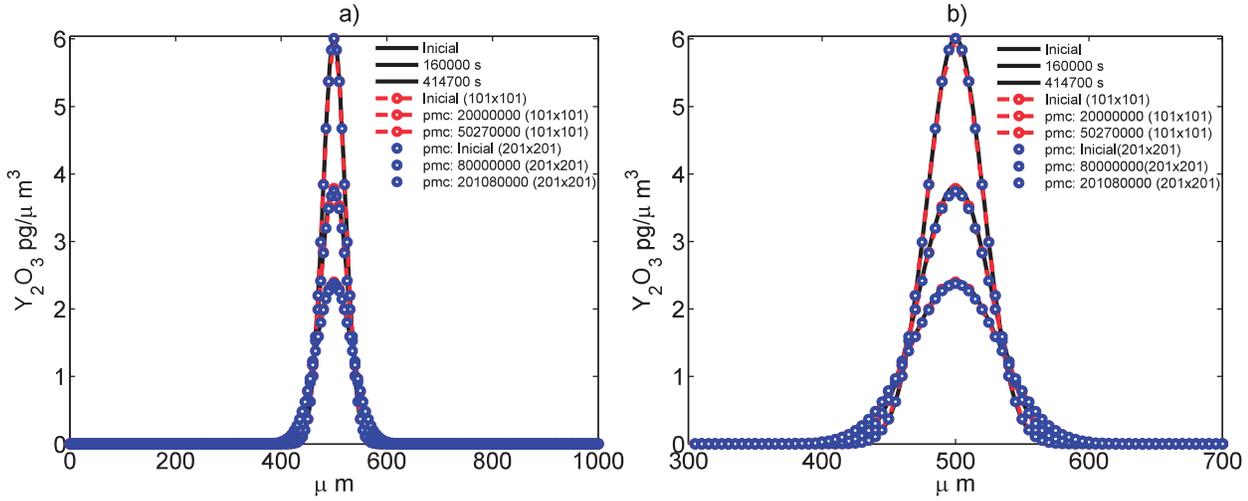
El TIDMC es difusivo cuando se define  $P_2 = 0.5$ . En consecuencia, la relación del número de estados o PMC con la escala de tiempo, depende únicamente de los parámetros de la malla ( $n=n_x*n_y$ ). Las mallas de 101x101 ( $dx=dy=10\mu\text{m}$ ), 201x201 ( $dx=dy=5\mu\text{m}$ ) y 301x301 ( $dx=dy=3.33\mu\text{m}$ ) se emplean, en el sistema de la figura 6-1, para correlacionar el número de estados o PMC con la escala del tiempo de difusión. La solución analítica, de el fenómeno de difusión espacial en una fuente puntual instantánea (sección 6.1.1) [141], se usa, en las diferentes mallas, para hallar esta correlación, y verificar la convergencia y estabilidad del método. Primero, la malla de 101x101 ( $dx=dy=10\mu\text{m}$ ) se usa para ajustar el número de estados con el tiempo difusivo, se halla promediando el número de PMC que representan un segundo en cada una de las curvas de las figuras 6-5 y 6-6. La relación para la malla de 101x101 es 118 PMC $\sim$ 1s (ec.(6-8)). Luego, las malla de 201x201 y 301x301 se usan para conocer como cambia esta relación. En el caso de la malla de 201x201 se grafica la distribución de concentración de la malla de 101x101 para un tiempo difusivo de 414700 s, se encuentra que 50'270.000 PMC corresponden a este tiempo. La relación entre PMC en función de las mallas de 101x101 y 201x201 se halla (ec.6-9). El resultado se verifica comparando la cantidad de PMC que se deben simular en la malla de 201x201 para evolucionar el sistema una escala de tiempo de  $t\sim 160000$  s (fig.6-7). En el caso de la malla de 301x301, se grafica la distribución de concentración de la malla de 101x101 para un tiempo difusivo de 76125 s, se encuentra que 32'000.000 de PMC corresponden a este tiempo. La relación entre PMC en función de las mallas de 101x101 y 301x301 se halla (ec.6-9). El resultado se verifica comparando la cantidad de PMC que se deben simular en la malla de 301x301 para evolucionar el sistema una escala de tiempo  $t\sim 30000$  s (figs.6-7 y 6-8).



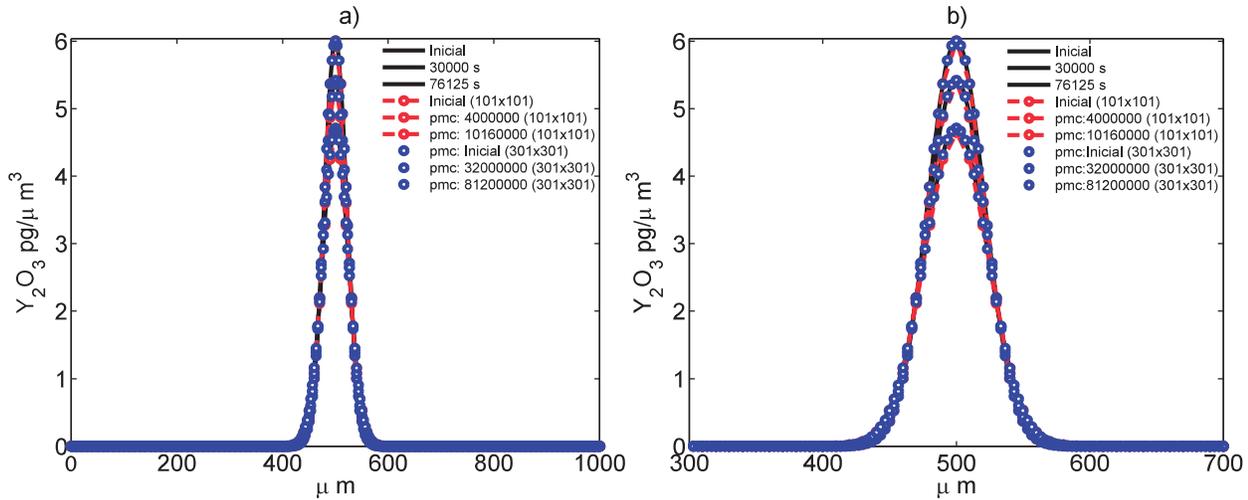
**Figura 6-5:** Evolución de la distribución de la concentración del solvente en función de los PMC y su correlación con el tiempo en la malla de 101x101



**Figura 6-6:** Evolución de la distribución de la concentración del solvente en función de los PMC y su correlación con el tiempo en la malla de 101x101. Nota: Es la misma figura 6-5, pero se cambia la escala del eje x.



**Figura 6-7:** Relación PMC y escala de tiempo en función de las mallas de 201x201 y 101x101.  
Nota: Las figuras de la izquierda y derecha son la misma pero, se cambia la escala del eje x.



**Figura 6-8:** Relación PMC y escala de tiempo en función de las mallas de 301x301 y 101x101.  
Nota: Las figuras de la izquierda y derecha son la misma pero, se cambia la escala del eje x.

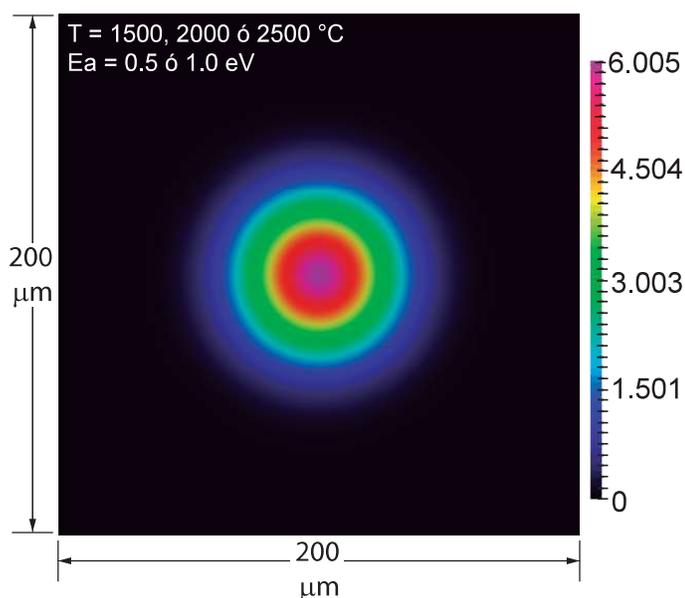
$$t \sim 1 \text{ s} \sim 118 (\text{Estados o PMC})_{101 \times 101} = \quad (6-8)$$

$$(\text{Estados o PMC})_{201 \times 201} = 4 * (\text{Estados o PMC})_{101 \times 101} \quad (6-9)$$

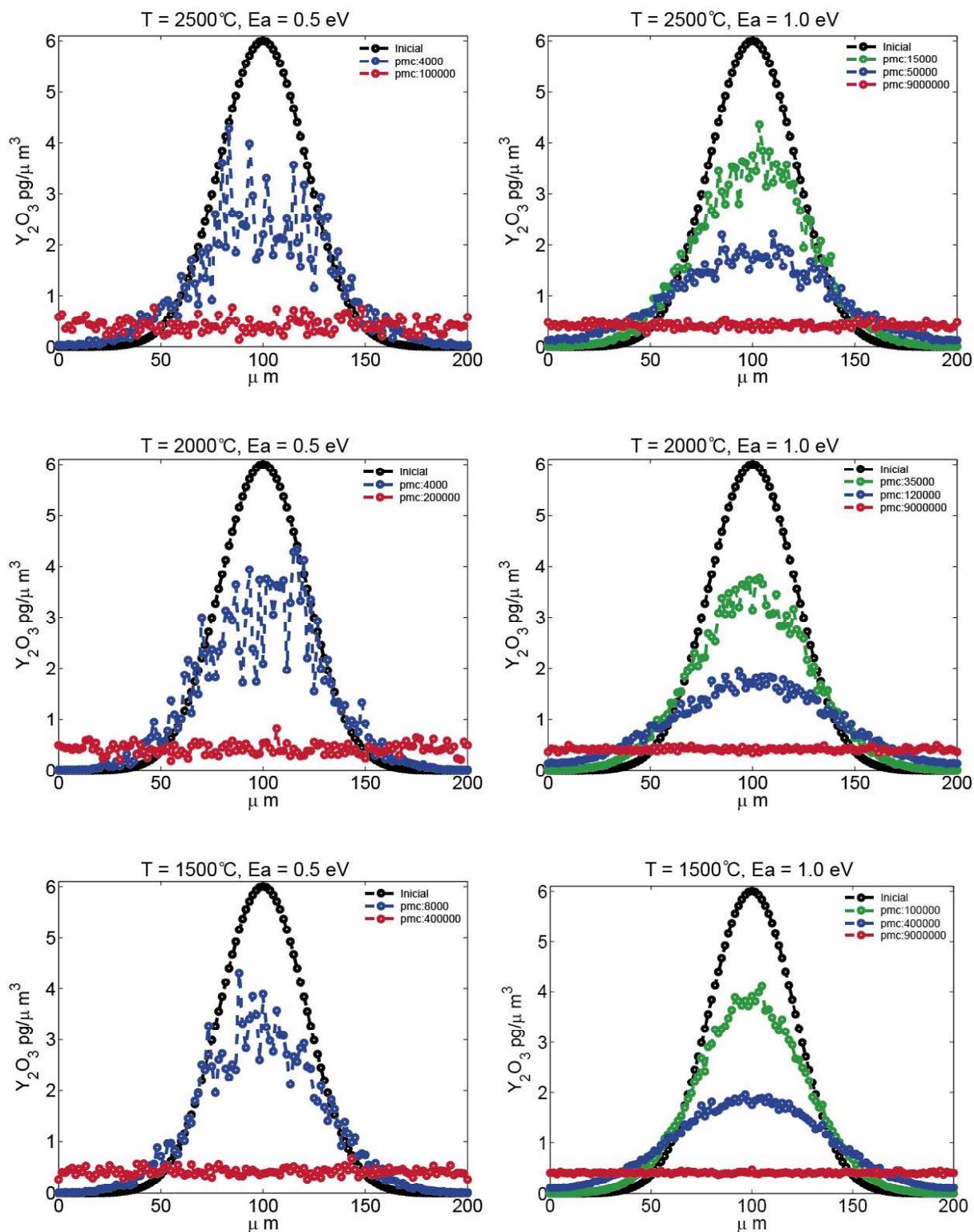
$$(\text{Estados o PMC})_{301 \times 301} = 8 * (\text{Estados o PMC})_{101 \times 101} \quad (6-10)$$

### 6.1.3. Fluctuaciones

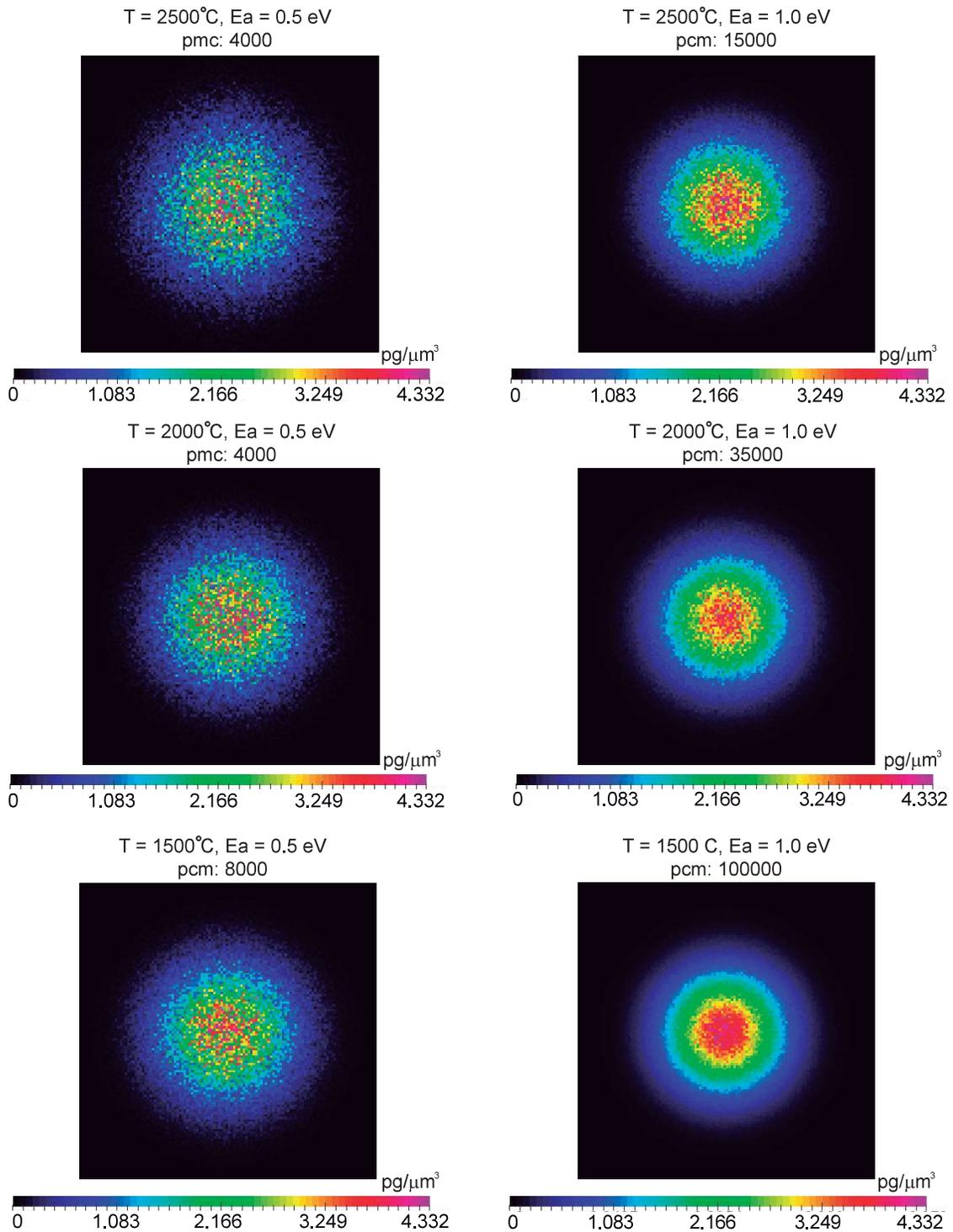
El TIDMC reproduce el proceso de difusión bajo condiciones de temperatura y gradientes de concentración. La evolución del sistema se dirige por la introducción de fluctuaciones térmicas aleatorias, en este modelo están dadas por la cantidad de masa que de forma aleatoria se entrega. La presencia de fluctuaciones se verifica aplicando el TIDMC a diferentes sistemas periódicos (pbc), de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ , sometidos a diferentes temperaturas uniformes ( $T_1=1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_2=2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_3=2500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y energías de activación ( $E_a = 0.5 \text{ eV}$  y  $1.0 \text{ eV}$ ). La distribución inicial de dopante es no homogénea, la concentración mayor está localizada en el centro del sistema y disminuye en los bordes formando una distribución Gaussiana (fig.6-9). La masa total de solvente ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), en todos los sistemas, es de 16903,53 pg. La malla de  $121 \times 121 = 14641$  nodos se emplea para la solución. La evolución de la distribución de concentración  $\text{Y}_2\text{O}_3$  se grafica en un estado específico y en el homogéneo (fig.6-10). La fluctuación aumenta con el incremento de la temperatura y la disminución de la energía de activación. El peso de la temperatura, en la fluctuación, se hace mayor en los sistemas con energías de activación altas. El orden de la fluctuación se revisa hallando la desviación estándar (std), de la masa que en promedio reciben y entregan los nodos que se encuentran a un mismo radio (fig.6-12). El peso de la temperatura, en la fluctuación, se hace mayor en los sistemas con energías de activación altas, del orden de  $1.0 \text{ eV}$ . La conservación de masa se verifica durante la evolución de los sistemas (fig.6-13). El error es de error es de  $1 \times 10^{-14} \% \sim 0.0$ . La consecuencia macroscópica que se observa en el continuo, en la cual un gradiente químico genera un flujo de mayor a menor concentración, se continua observando. Los sistemas se homogeneizan alcanzando un estado estacionario, en este punto, el sistema continúa difundiéndose y fluctuando alrededor de ese valor medio de concentración.



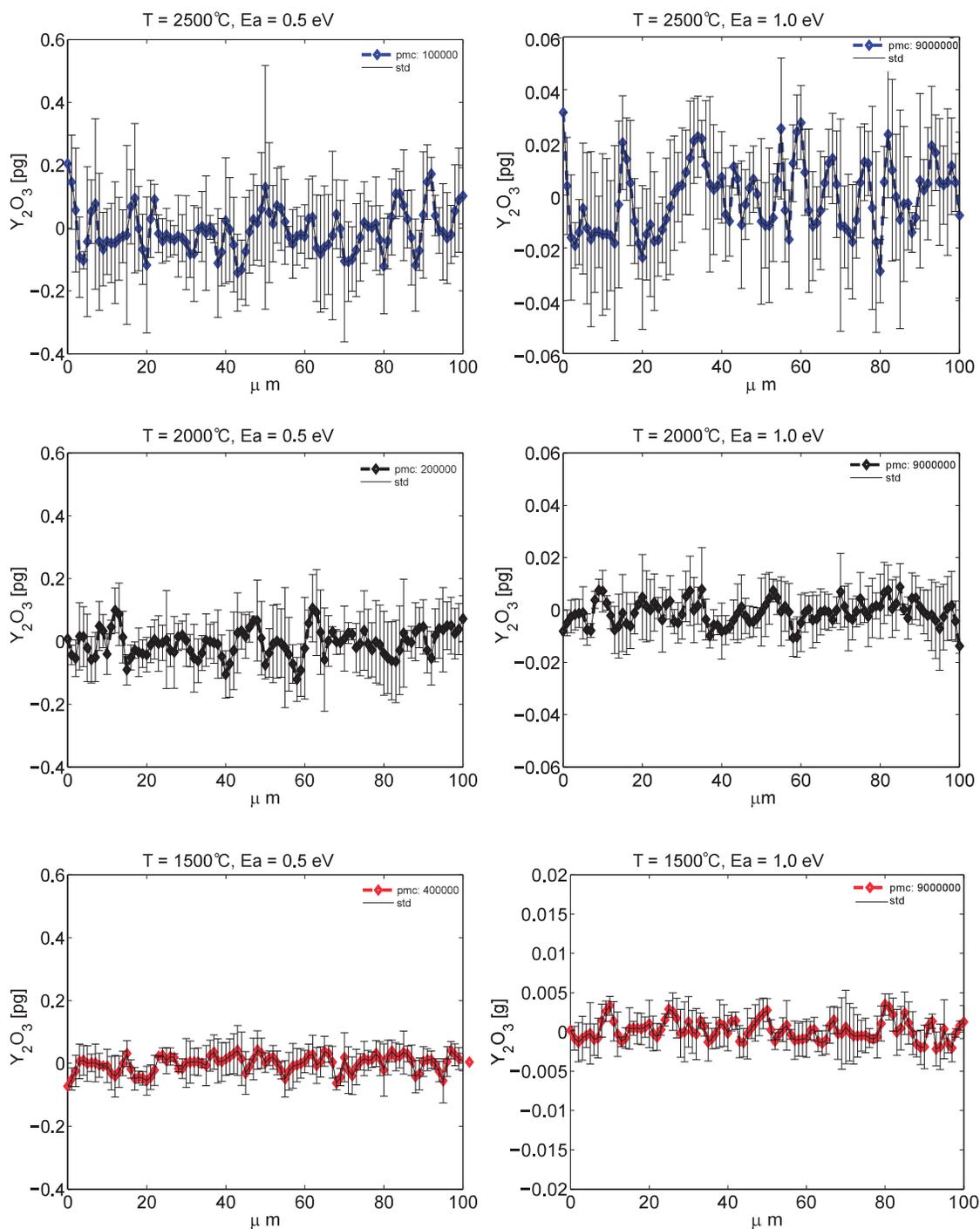
**Figura 6-9:** Distribución inicial no uniforme de dopante.



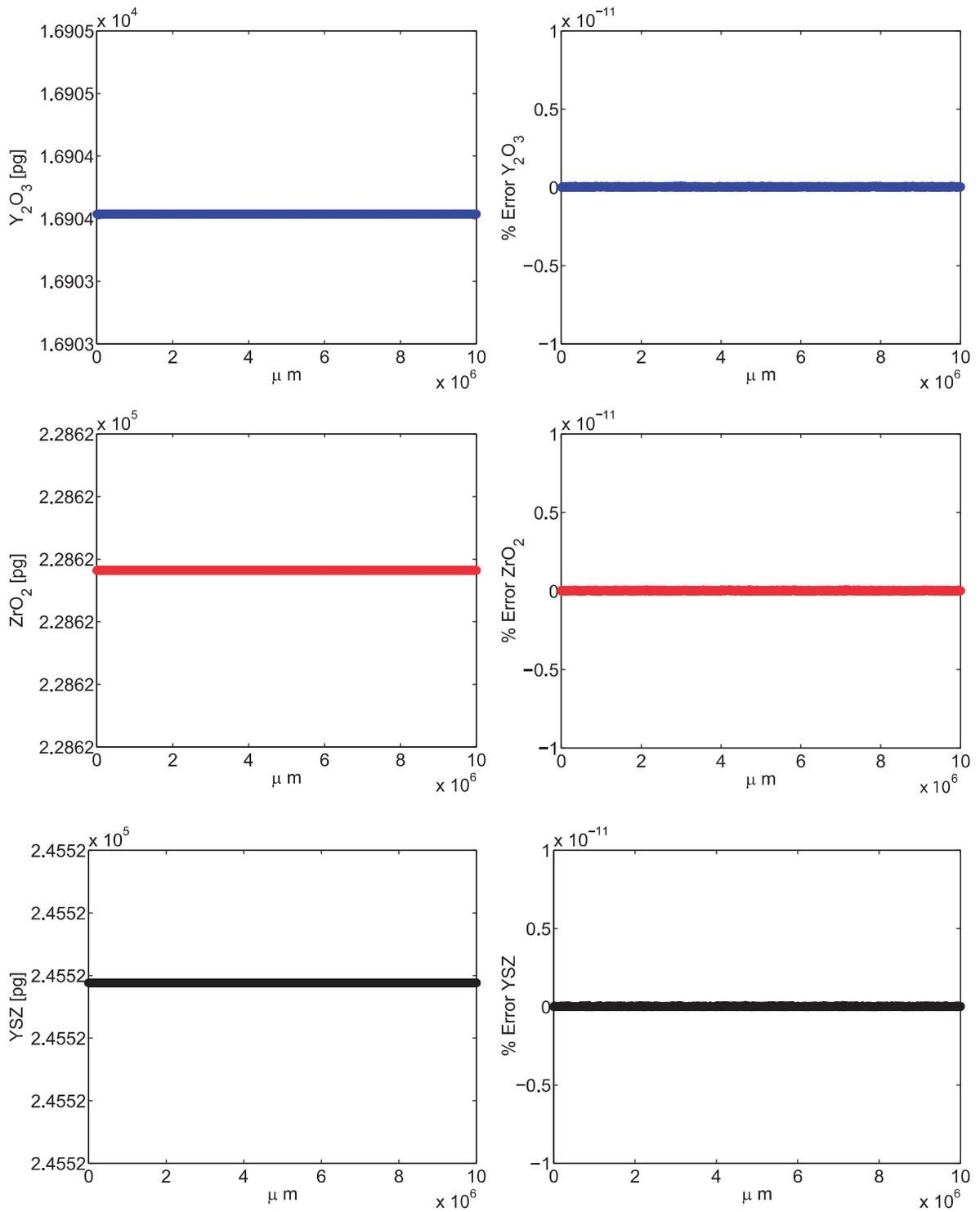
**Figura 6-10:** Perfiles de concentración de dopante, en la recta  $y=100 \mu m$ . La influencia de la temperatura y la energía de activación en las fluctuaciones se visualiza. Izquierda:  $E_a = 0.5$  y Derecha:  $E_a = 1.0$ .



**Figura 6-11:** Campos de concentración en 2-D, en función de un número de estados definidos. La influencia de la temperatura y la energía de activación en las fluctuaciones se visualiza. Izquierda:  $E_a = 0.5$  y Derecha:  $E_a = 1.0$ .



**Figura 6-12:** Orden de las fluctuaciones en función de la temperatura y la energía de activación, corresponde a la desviación estándar (std), de la masa que en promedio reciben y entregan los nodos que se ubican en un mismo radio. Izquierda:  $E_a = 0.5$  eV y Derecha:  $E_a = 1.0$  eV. Nota: Las escalas en el eje vertical son diferentes.



**Figura 6-13:** Verificación conservación de masa durante la evolución de estados. El orden del error es de  $1 \times 10^{-14} \% \sim 0.0 \%$ .

### 6.1.4. Parámetros

En resumen, los parámetros y variables del modelo son: las probabilidades ( $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  y  $P_4$ ), los nodos de la malla ( $n$ ), los pasos de Monte Carlo o número de estados (PMC) de la cadena de Markov, la temperatura ( $T$ ), la concentración de itria ( $Y_2O_3$ ) % p/p, la cantidad de vanadio que ingresa a el sistema ( $V_2O_5$ ) % p/p, el espesor( $l_y$ ) y la longitud de la capa ( $l_x$ ). Los valores enumerados se utilizan en la sección 6.2.

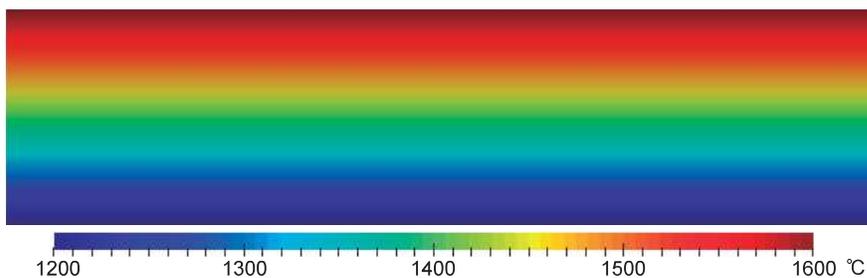
- $P_1$ : La difusión se define como el mecanismo físico más relevante.  $P_1 \sim 0.999$ .
- $P_2$ : El método TIDMC reproduce el proceso de difusión cuando  $P_2=0.5$ . Ver sección 6.1.1.
- $P_3$ : La cantidad de masa que efectivamente se difunde se define por la cadena de Markov, considerando una distribución de probabilidad uniforme.  $P_3=1$ .
- $P_4$ : La reacción entre  $Y_2O_3$  y  $V_2O_5$ , a las altas temperaturas a las que se realizan las simulaciones ( $1400 \leq T \leq 1600$  °C), se considera instantánea.  $P_4=0.8$ .
- $l_x$ : El espesor de la capa corresponde a un valor en el rango de las capas obtenidas por plasma atmosférico (APS).  $l_x = 200 \mu\text{m}$ .
- $l_y$ : La longitud, se calcula teniendo en cuenta que el sistema es periódico en la dirección  $x$ , se asume de cuatro veces el espesor.  $l_y = 800 \mu\text{m}$ .
- $n$ : El número de nodos en la malla se selecciona dependiendo de la resolución de interés en la simulación (mesoescala). La longitud de salto se considero constante ( $dx = dy$ ). La malla es de  $241 \times 61$  nodos correspondiente a un  $dx = dy = 3.33$  ( $\sim 10^{11}$  moléculas/nodo).
- El números de pasos de Monte Carlo (PMC) o estados se definen de  $340'000.000$  y  $680'000.000$ , corresponden a tiempos difusivos de  $\sim 100$  y  $\sim 200$  h respectivamente.
- $T$ : La transformación de fase comienza a ser importante en barreras térmicas de YSZ a temperaturas de  $1443$  °C [186].  $T$  se define mayor a este valor.  $1400$  °C  $\leq T \leq 1600$  °C.
- $Y_2O_3$  % p/p : El rango de estabilidad de la fase tetragonal es  $6-8$  % p/p  $Y_2O_3$ . La condición inicial es una distribución homogénea correspondiente a una concentración promedio de  $7$  % p/p.
- $V_2O_5$  % p/p : La cantidad de contaminantes se basa en la cantidad de vanadia utilizada a nivel experimental, para acelerar la desestabilización de la fase en función de la concentración de contaminantes. Estos valores son  $0.01$ ,  $0.1$  y el  $1$  % p/p.

## 6.2. Aplicación del TIDMC en barreras térmicas de YSZ para estudiar la estabilidad de la fase tetragonal

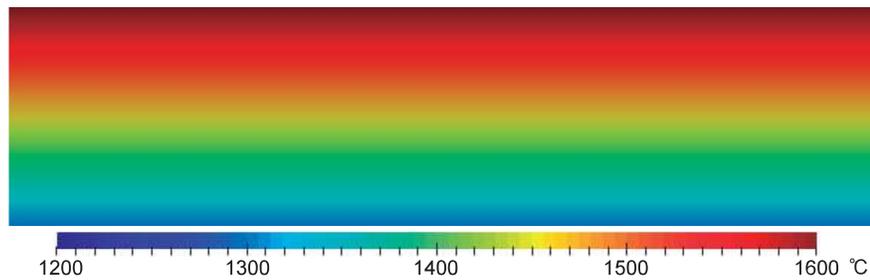
El TIDMC se utiliza para evaluar la probabilidad de desestabilización de la fase tetragonal de un recubrimiento cerámico de YSZ, usado como barrera térmica. Los parámetros explicados en la sección 6.1.4 se utilizan en este análisis. El sistema es la capa cerámica o *top coat* de zirconia estabilizada con 7% p/p de itria (7YSZ), de espesor  $l_x = 200 \mu\text{m}$  y longitud  $l_y = 800 \mu\text{m}$ . El dopante se encuentra inicialmente distribuido homogéneamente. El gradiente de temperatura y la concentración de contaminante ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) son las variables de estudio. La temperatura en la superficie es de  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  y en el borde inferior se modifica ( $T=1200, 1300$  y  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ ), para generar gradientes de  $400, 300$  y  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Las cantidades de contaminantes son  $0, 0.01, 0.1, 1 \text{ V}_2\text{O}_5 \%$  p/p.

### 6.2.1. Influencia del gradiente temperatura en la distribución de itria

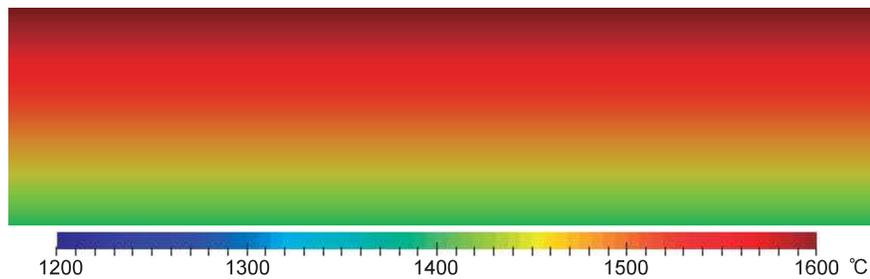
Las muestras se someten sólo a gradiente de temperatura. La superficie se expone a una temperatura  $T_h = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ , y el borde inferior a  $T_l = 1200, 1300$  ó  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ . La distribución de concentración de itria se analiza en función de gradientes de temperatura, de  $400, 300$  y  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Las temperaturas se definen de este valor para acelerar el proceso de difusión. El comportamiento se espera sea análogo a un caso en el cual se analice el sistema en escalas de tiempo mayores y temperaturas menores. Los tiempos de simulación se establecen en una escala de  $\sim 100$  h y  $\sim 200$  h. Las  $\sim 100$  h y  $\sim 200$  h se alcanzan después de evolucionar el sistema  $340'700.000$  y  $681'400.000$  de estados. Las distribuciones de temperatura para cada uno de los gradientes evaluados se muestran en las figuras **6-14, 6-15** y **6-16**.



**Figura 6-14:** Distribución de temperatura utilizado para generar un  $\nabla T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$

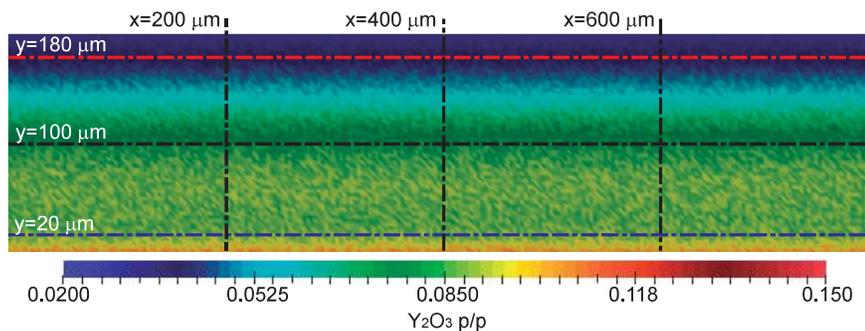


**Figura 6-15:** Distribución de temperatura utilizado para generar un  $\nabla T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$

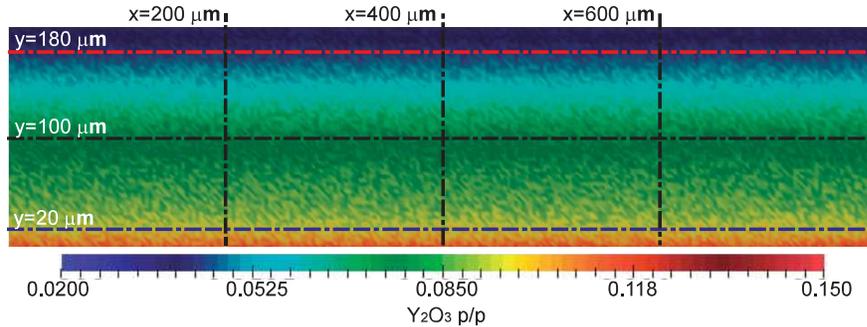


**Figura 6-16:** Distribución de temperatura utilizado para generar un  $\nabla T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$

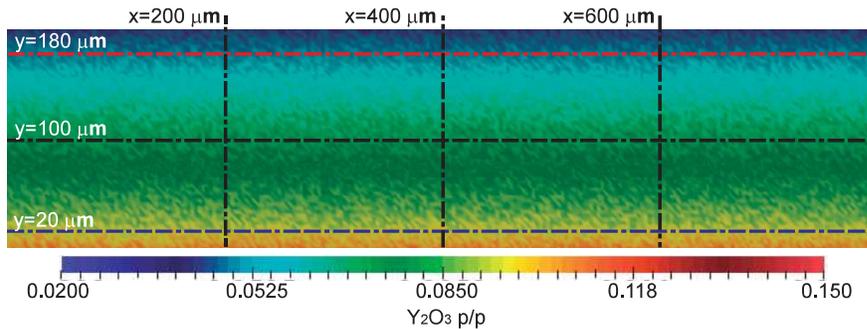
Los mapas en 2-D de la distribución de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  se grafican después de una consecución de estados equivalentes en tiempo a  $\sim 100$  h (figuras. **6-17**, **6-18** y **6-19**). El flujo neto de masa de itria de mayor a menor temperatura se observa en todas las muestras. La concentración se disminuye en la superficie y aumenta a través del espesor. La cinética de enriquecimiento y empobrecimiento de la concentración depende del gradiente de temperatura, es más rápido a medida que se aumenta. Por lo tanto, hubo una mayor disminución en la superficie y enriquecimiento en el borde inferior del dopante para el gradiente de temperatura de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 6-17:** Distribución de itria después de 340'700.000 estados ( $\sim 100$  h) y  $\nabla T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$



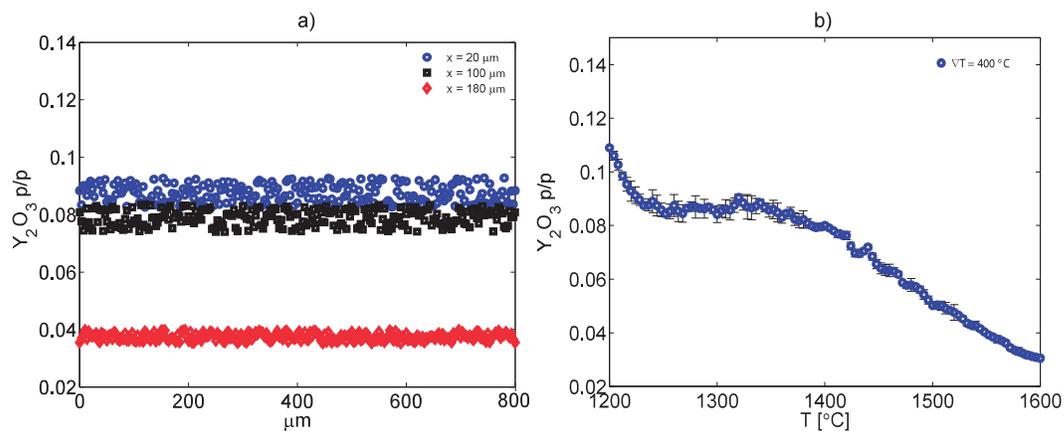
**Figura 6-18:** Distribución de itria después de 340'700.000 estados ( $\sim 100$  h) y  $\nabla T = 300$  °C



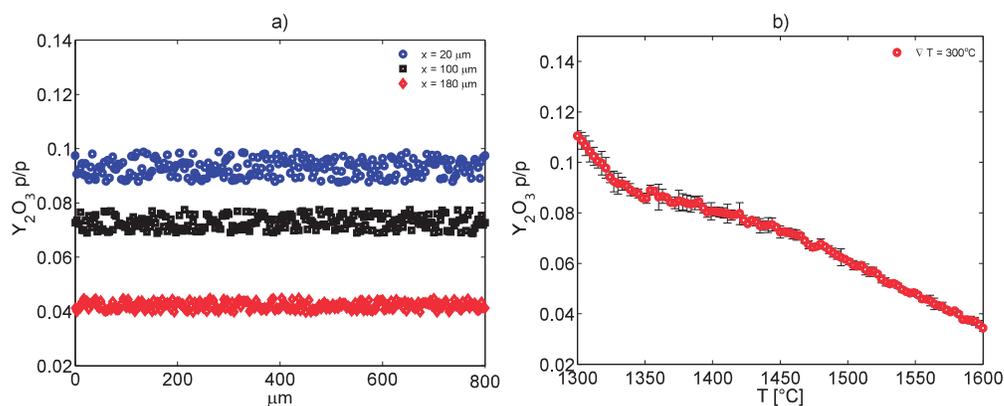
**Figura 6-19:** Distribución de itria después de 340'700.000 estados ( $\sim 100$  h) y  $\nabla T = 200$  °C

La concentración de itria en cortes longitudinales específicos se muestra en las figuras **6-20a)**, **6-21a)** y **6-22a)**, después de una consecución de estados equivalentes en tiempo a  $\sim 100$  h. Los marcadores rojos son los valores de concentración en un corte cerca de la superficie ( $x = 180 \mu\text{m}$ ), los negros en la mitad de la muestra ( $x = 100 \mu\text{m}$ ) y los azules cerca de la base ( $x = 20 \mu\text{m}$ ). Los resultados se analizan por zonas; superior, media e inferior. El rango de estabilidad de 6-8 % p/p se toma como referencia para el análisis. La cinética de disminución local de itria en la superficie es más rápida en el gradiente de 400 °C; se forman zonas locales con concentraciones menores a el 4 % p/p de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . La concentración de itria en la zona media es estable en todas las muestras, se encuentra en promedio en un rango de 6-8 % p/p. La concentración en la zona inferior se presenta fuera del rango de estabilidad (8-10 % p/p) para todos los gradientes. La cinética de enriquecimiento de itria en esta zona, es mayor en los gradientes de 200 y 300 °C. Adicionalmente, los perfiles de concentración de itria en función de la temperatura se obtienen en cortes transversales, (figuras. **6-20 b)**, **6-21 b)** y **6-22 b)**). En este caso, la concentración en las rectas  $x= 200, 400$  y  $600 \mu\text{m}$  se promedian con su respectiva desviación estándar. La curva que describe la disminución de la concentración a través del espesor se observa. El perfil de concentración en el gradiente de 400 °C es lineal en la zona superior; desde 1600 hasta 1400 °C. Luego, el comportamiento en la zona media es favorable porque promueve dentro de un rango de temperatura una zona estable la cual se mantiene entre 8-9 % p/p; desde la temperatura de

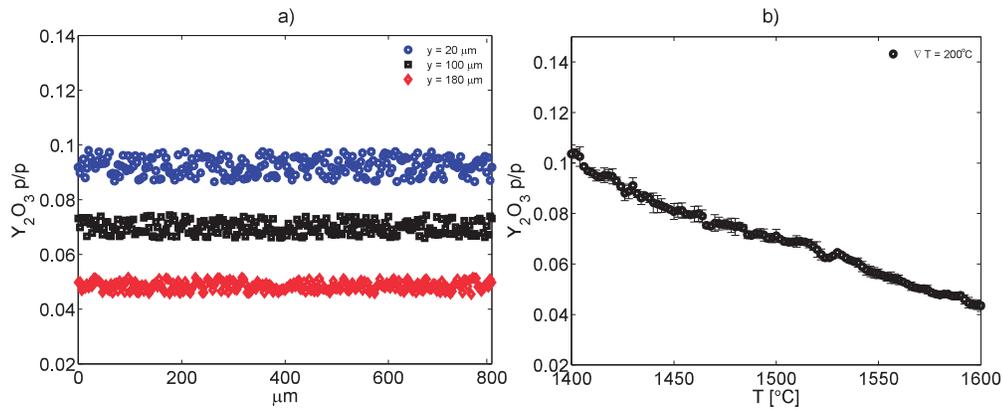
1400 °C hasta los 1250 °C. La concentración en la zona inferior, aumenta linealmente, con una pendiente más pronunciada que en la zona superior. El perfil de concentración a través del espesor en el gradiente de 300 °C es lineal. El valor de la pendiente aumenta por zona, es mayor en la zona inferior seguida por la zona superior y se atenúa en la zona media. El perfil de concentración a través del espesor en el gradiente de 200 °C es lineal, la pendiente se conserva en las zonas superior, media e inferior. De manera que, si se aumenta el gradiente de temperatura, se genera una difusión más lenta en la zona media del sistema, este comportamiento es deseable, siempre y cuando se garantice el rango de estabilidad de 6-8% p/p. En general, a mayor gradiente mayor es la probabilidad de que la concentración en la zona media este en el rango de estabilidad pero, mayor es la probabilidad de desestabilización local en la superficie.



**Figura 6-20:** Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales después de 340'700.000 estados ( $\sim 100$  h) y  $\nabla T = 400$  °C.

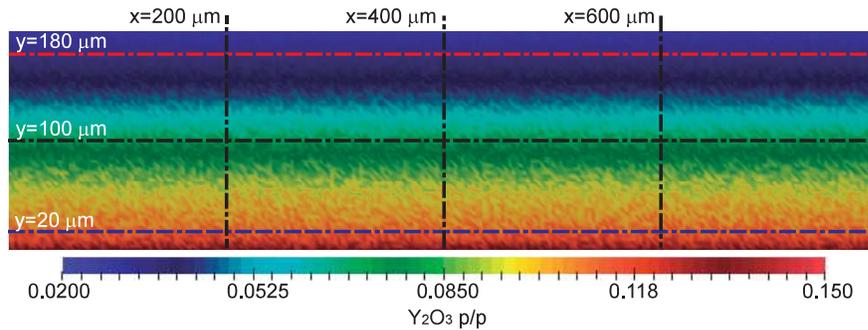


**Figura 6-21:** Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales después de 340'700.000 estados ( $\sim 100$  h) y  $\nabla T = 300$  °C.

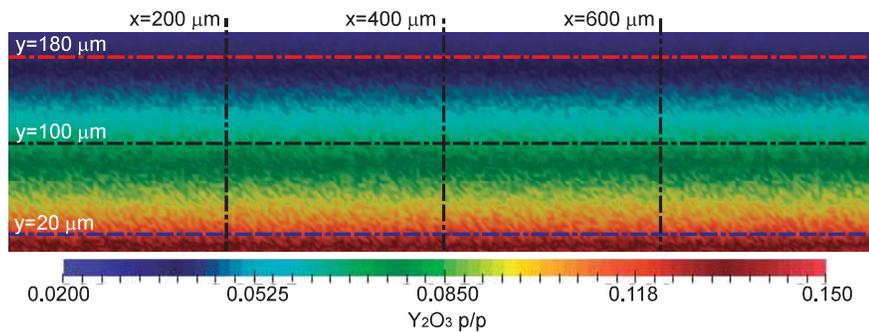


**Figura 6-22:** Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales después de 340'700.000 estados ( $\sim 100$  h) y  $\nabla T = 200^{\circ}C$ .

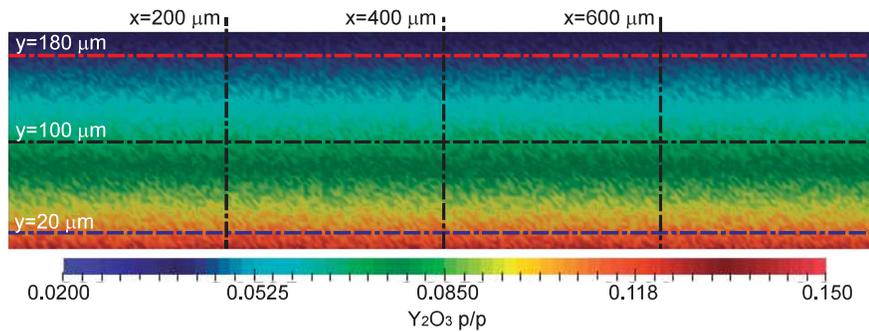
Los mapas en 2-D de la distribución de  $Y_2O_3$  se grafican después de una consecución de estados equivalentes en tiempo a  $\sim 200$  h (figuras.6-23,6-24 y 6-25). El flujo neto de masa de itria de mayor a menor temperatura se observa en todas las muestras. La disminución local de la concentración de itria continua disminuyendo en la zona de la superficie por el efecto térmico. El enriquecimiento en la zona inferior es mayor en las muestras sometidas a  $300$  y  $400^{\circ}C$ .



**Figura 6-23:** Distribución de itria después de 681'400.000 estados ( $\sim 200$  h) y  $\nabla T=400^{\circ}C$ .

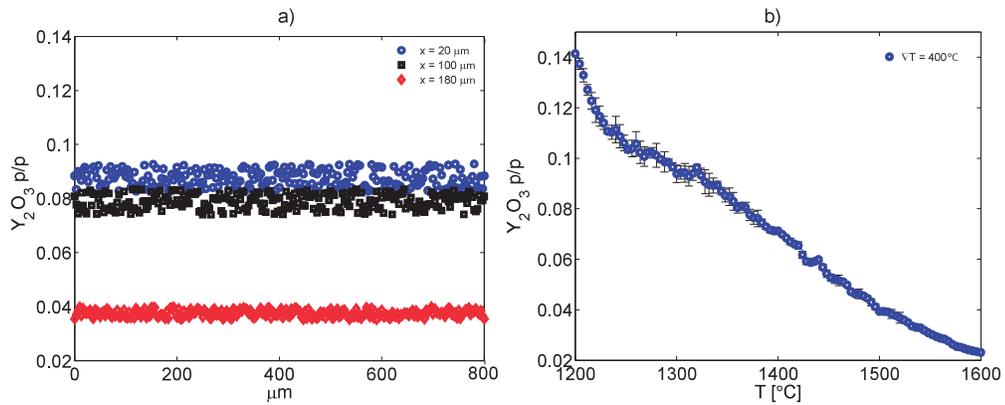


**Figura 6-24:** Distribución de itria después de 681'400.000 estados ( $\sim 200$  h) y  $\nabla T=300$  °C.

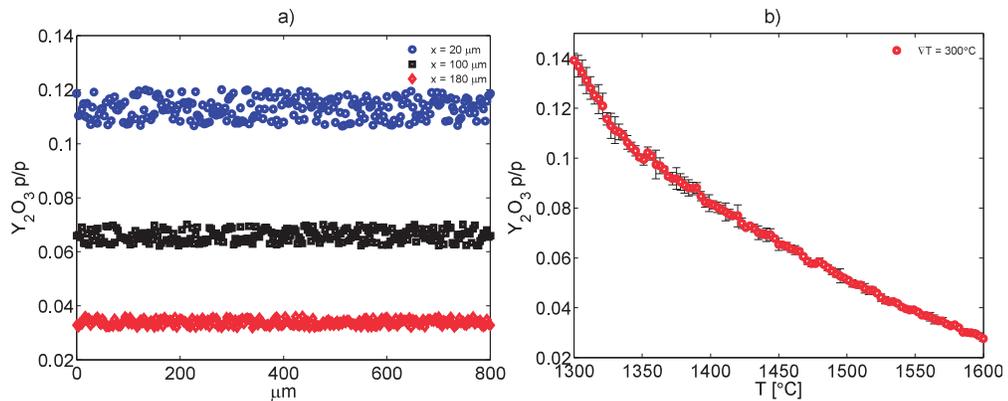


**Figura 6-25:** Distribución de itria después de 681'400.000 estados ( $\sim 200$  h) y  $\nabla T=200$  °C.

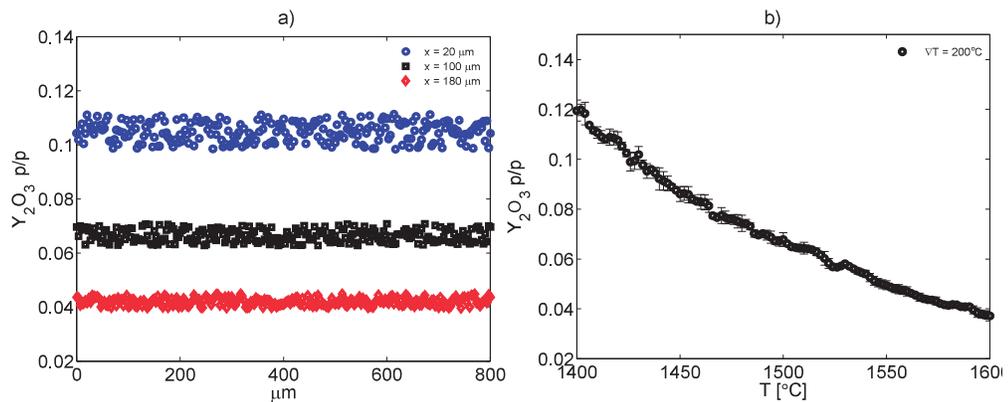
La concentración de itria en cortes longitudinales específicos se muestra en las figuras **6-26a**), **6-27a**) y **6-28a**), después de una consecución de estados equivalentes en tiempo a  $\sim 200$  h. Los marcadores rojos son los valores de concentración en un corte cerca de la superficie ( $x = 180$   $\mu\text{m}$ ), los negros en la mitad de la muestra ( $x = 100$   $\mu\text{m}$ ) y los azules cerca de la base ( $x = 20$   $\mu\text{m}$ ). Los resultados se analizan por zonas; superior, media e inferior. El rango de estabilidad de 6-8 % p/p se toma como referencia para el análisis. El promedio de concentración en la zona local de la superficie se reduce; es más crítica en el gradiente de 300 °. La concentración en la zona se mantuvo dentro del rango de estabilidad (6-8 % p/p). El enriquecimiento en itria de la zona inferior es similar en todos los gradientes (10-12 % p/p). Adicionalmente, los perfiles de concentración de itria en función de la temperatura se obtienen en cortes transversales, (figuras. **6-26 b**), **6-27 y b**), **6-28 b**). En este caso, la concentración en las rectas  $x= 200, 400$  y  $600$   $\mu\text{m}$  se promedian con su respectiva desviación estándar. La curva de perfil de concentración en la muestra expuesta a un gradiente de 400 °C se vuelve lineal, con pendientes similares en la zona inferior, media y superior; la zona media de concentración constante se desaparece. El promedio de concentración en la superficie continua similar debido a la zona de concentración constante que se observa a 100 h. Los gradiente de 300 y 200 °C continúan mostrando un comportamiento lineal de aumento de concentración a través del espesor.



**Figura 6-26:** Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales después de 681'400.000 estados ( $\sim 200$  h) y  $\nabla T = 400^\circ C$ .



**Figura 6-27:** Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales después de 681'400.000 estados ( $\sim 200$  h) y  $\nabla T = 300^\circ C$ .



**Figura 6-28:** Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales después de 681'400.000 estados ( $\sim 200$  h)  $T = 200^\circ C$ .

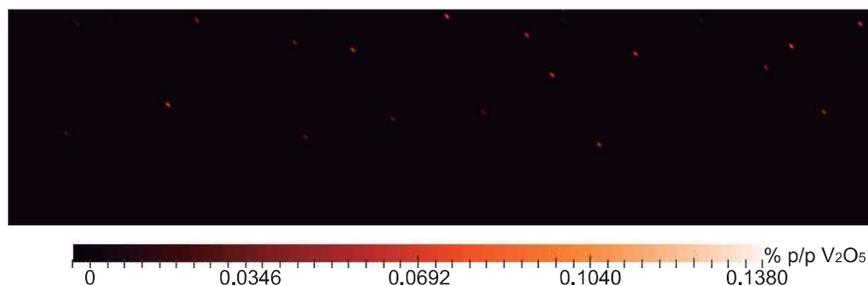
En general, la difusión debido a el efecto térmico se presenta en todas las muestras. Las fuerzas de difusión dadas por el gradiente de temperatura promueven formación de gradientes de concentración 6-12. La mayor concentración se presenta e la zona inferior (baja temperatura) y la menor concentración en la superficie (alta temperatura). Por lo tanto, bajo las condiciones de estudio, la selección de una barrera térmica en función del gradiente de temperatura, sugiere aumentar el gradiente, para generar la zona media de estabilidad y complementar con diseños adiciones que protejan la superficie. Sin embargo, para saber si realmente la barrera que genera un menor gradiente es la más inestable, se debe realizar un análisis, no a nivel local sino, en toda la barrera. que Este análisis fue realizado en la sección 6.2.3, permite calcular la probabilidad de desestabilización en todo el sistema.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla \cdot j \text{ (Balance sin convección)} \quad (6-11)$$

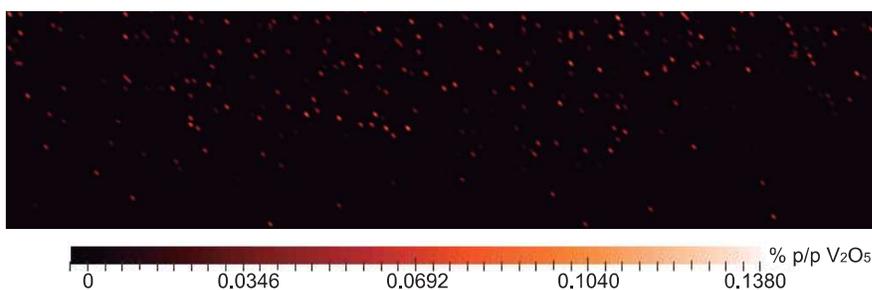
$$j = -D\nabla C - D^T \nabla \ln T \quad (6-12)$$

### 6.2.2. Influencia del gradiente de temperatura y la concentración de $V_2O_5$ en la distribución de itria

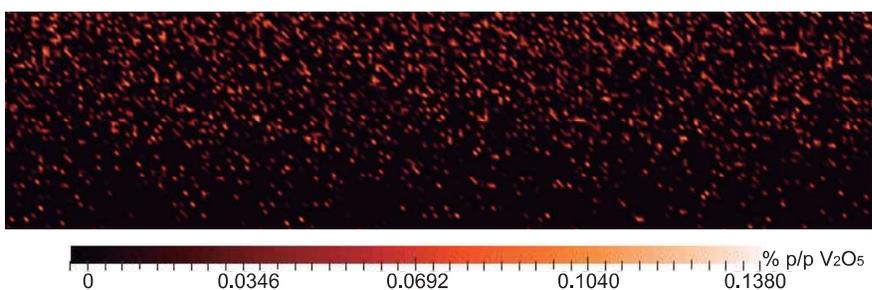
Las muestras se someten a los gradientes utilizados en la sección 6.2.1 y a presencia de contaminante ( $V_2O_5$ ). La distribución de concentración de itria se analiza en función de gradientes de temperatura, de 400, 300 y 200 °C. La superficie se expone a una temperatura  $T_h = 1600$  °C, y el borde inferior a  $T_l = 1200, 1300$  ó  $1400$  °C. Las cantidades de contaminante se varía (0.01, 0.1 y 1 % p/p). La ubicación de los contaminantes se realiza utilizando una distribución lineal; se tiene más probabilidad de encontrar  $V_2O_5$  en la superficie que en el borde inferior de la muestra. El porcentaje en peso (% p/p) de  $V_2O_5$  es respecto a la masa total de YSZ. Los tiempos de simulación se establecen en una escala de  $\sim 100$  h y  $\sim 200$  h. Las  $\sim 100$  h y  $\sim 200$  h se alcanzan después de evolucionar el sistema 340'700.000 y 681'400.000 de estados. Las distribuciones de temperatura para cada uno de los gradientes evaluados se muestran en las figuras 6-14,6-15 y 6-16. La disposición del  $V_2O_5$  se ilustra en las figuras 6-29, 6-30 y 6-31.



**Figura 6-29:** Distribución de contaminantes para  $V_2O_5 = 0.01$  % p/p.



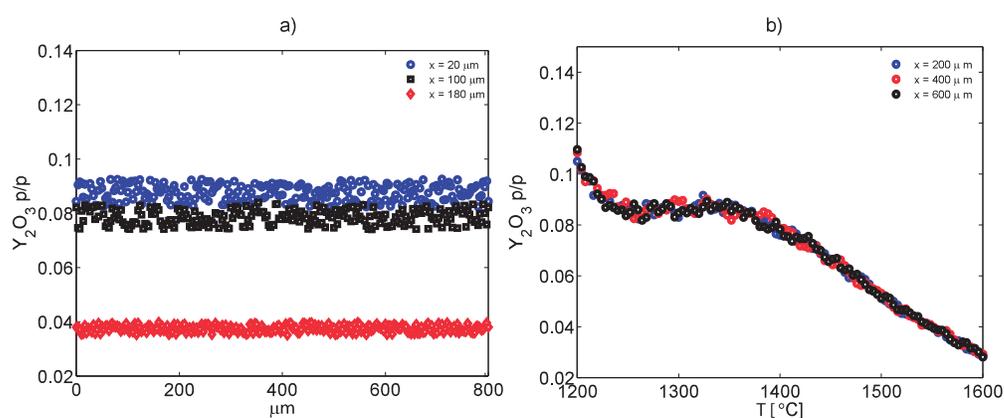
**Figura 6-30:** Distribución de contaminantes para  $V_2O_5=0.1\%$  p/p.



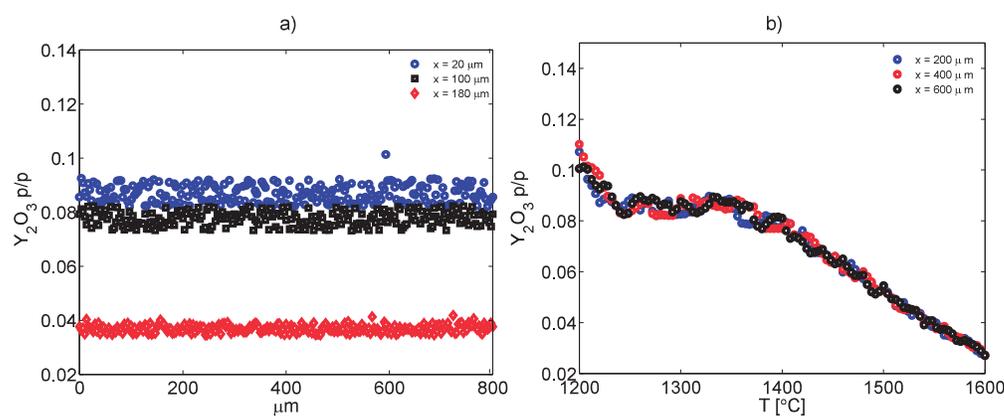
**Figura 6-31:** Distribución de contaminantes para  $V_2O_5=1\%$  p/p.

### Caso $\nabla T = 400\text{ }^\circ\text{C}$ con contaminantes ( $\sim 100\text{ h}$ )

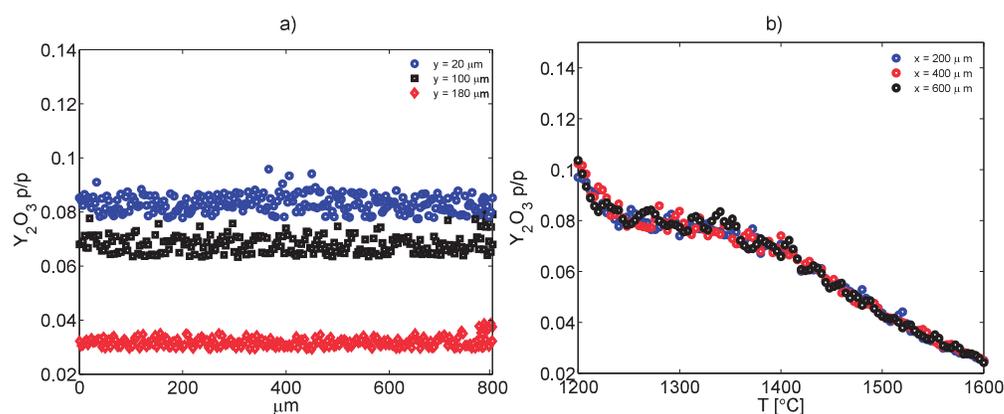
La concentración de itria en cortes longitudinales específicos, para diferentes cantidades de contaminante (0.01, 0.1 y 0.1 p/p  $V_2O_5$ ) se muestra en las figuras **6-32a**), **6-33a**) y **6-34a**), después de una consecución de estados equivalentes en tiempo a  $\sim 100\text{ h}$ . Los marcadores rojos son los valores de concentración en un corte cerca de la superficie ( $x = 180\text{ }\mu\text{m}$ ), los negros en la mitad de la muestra ( $x = 100\text{ }\mu\text{m}$ ) y los azules cerca de la base ( $x = 20\text{ }\mu\text{m}$ ). Los resultados se analizan por zonas; superior, media e inferior. Adicionalmente, los perfiles de concentración de itria en función de la temperatura se obtienen en cortes transversales, (figuras **6-32b**), **6-33b**) y **6-34b**). Los resultados se superponen con los obtenidos bajo la misma condición de temperatura sin contaminantes. El rango de estabilidad de (6-8% p/p) se toma como referencia para el análisis. Los perfiles de concentración en función de la temperatura, independiente de la cantidad de contaminante, tienen forma similar a los que se obtienen en las muestras sometidas solo a el gradiente de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . En todas los casos (0.01, 0.1 y 1% p/p  $V_2O_5$ ) se continua presentando la pendiente constante en la zona media de la barrera. La pendiente de esta zona aumenta con el ingreso de contaminantes. Esta zona intermedia se favorece por los contaminantes, debido a que la concentración local promedio baja por la integración de los procesos difusión y reacción. El sistema se reorganiza en el rango de estabilidad de 6-8% p/p. La temperatura domina la concentración local promedio en las muestras.



**Figura 6-32:** Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 100$  h)  $\nabla T = 400$  °C y  $V_2O_5 = 0.01$  % p/p.



**Figura 6-33:** Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 100$  h)  $\nabla T = 400$  °C y  $V_2O_5 = 0.1$  % p/p.



**Figura 6-34:** Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 100$  h)  $\nabla T = 400$  °C y  $V_2O_5 = 1$  % p/p.

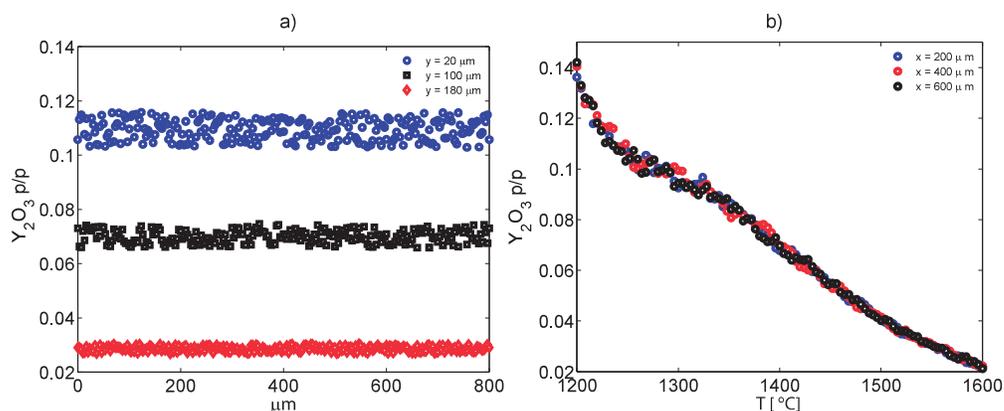
Los límites máximo y mínimo de la concentración de itria, en la muestra con una cantidad de 0.01 % p/p  $V_2O_5$ , son similares a los que se obtienen bajo condición de solo temperatura. Por lo tanto, la probabilidad de desestabilización no se afecta por esta cantidad de contaminante. La evolución de la concentración, después de adicionar 0.01 % p/p de  $V_2O_5$ , se logra compensar en las zonas locales donde hubo reacción. Los promedios de concentración en las zonas local inferior, media y superior se conservan alrededor de los siguientes valores  $8.75 \pm 0.031$ ,  $7.89 \pm 0.028$  y  $3.75 \pm 0.013$ . No se observan puntos locales por fuera de este promedio.

El perfil de concentración, después de adicionar 0.1 % p/p de  $V_2O_5$ , es similar a el generado bajo la condición de solo gradiente de temperatura de 400 °C. Un cambio sutil del promedio de concentración a través del espesor se presenta. Pero, continua próximo a el valor obtenido sólo por la condición de temperatura. La concentración local promedio en las zonas inferior, media y superior se calcula alrededor de  $8.69 \pm 0.033$ ,  $7.77 \pm 0.026$  y  $3.69 \pm 0.014$ . Zonas específicas se enriquecen en  $Y_2O_3$  debido a el potencial químico que se genera localmente por la reacción. Esto se puede visualizar en la zona inferior, donde la temperatura es más baja. En la zona inferior se requiere de más tiempo de simulación, para que los puntos locales ricos en itria alcancen el promedio de concentración de los alrededores. En la superficie o zona superior, la concentración local se encuentra en un el promedio porque la alta temperatura promueve la difusión. El tiempo de simulación es suficiente para que en esta zona la itria se reorganice alrededor del valor promedio de  $3.69 \pm 0.014$ .

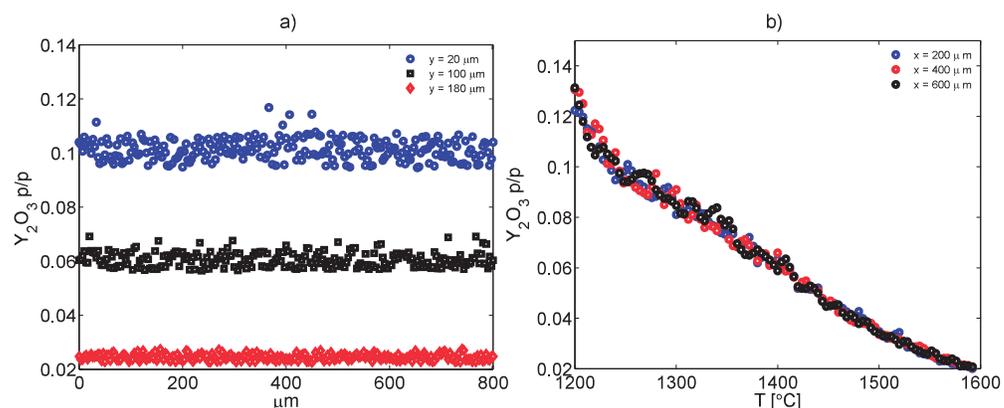
El perfil de concentración, después de adicionar 1 % p/p de  $V_2O_5$ , es cualitativamente similar a el que se genera solo por el gradiente de temperatura. Sin embargo, el aumento significativo de la cantidad de contaminante genera una disminución importante en las cantidades locales de concentración de  $Y_2O_3$ . El aumento de contaminante a 1 % p/p, es positivo en la zona intermedia, en la cual la concentración se mantiene en el rango de estabilidad, ( 6-8 % ) pero, es crítico en la superficie en la cual el sistema esta bajando la composición local promedio a valores menores del 4 %. Los puntos locales con presencia de vanadio, generaron un aumento de concentración y propiciaron una disminución de la concentración promedio a sus alrededores. En la zona de baja temperatura, las zonas locales con presencia de  $V_2O_5$ , no alcanzaron a hacer el proceso de homogeneización. Por lo tanto su concentración es mayor comparada con el valor promedio en la muestra de solo temperatura. En contraste, la zona de alta temperatura baja el promedio en todo el perfil de concentración (cambio de  $3.75 \pm 0.013$  a  $3.10 \pm 0.014$ ). La reducción en la concentración local promedio ocasiona que el sistema se mueva hacia la zona probable de degradación de tetragonal a monoclinica.

### Caso $\nabla T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ con contaminantes ( $\sim 200 \text{ h}$ )

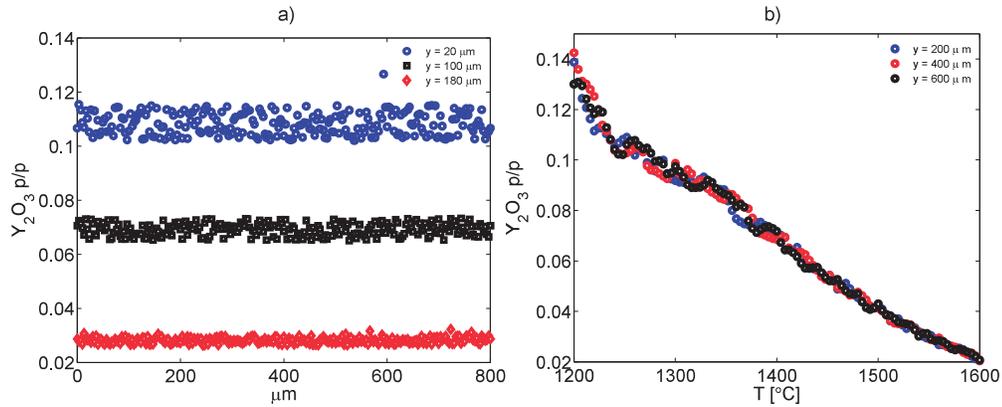
La concentración de itria en cortes longitudinales específicos, para diferentes cantidades de contaminante (0.01, 0.1 y 0.1 p/p  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) se muestra en las figuras **6-35a)**, **6-36a)** y **6-37a)**, después de una consecución de estados equivalentes en tiempo a  $\sim 200 \text{ h}$ . Los marcadores rojos son los valores de concentración en un corte cerca de la superficie ( $x = 180 \text{ } \mu\text{m}$ ), los negros en la mitad de la muestra ( $x = 100 \text{ } \mu\text{m}$ ) y los azules cerca de la base ( $x = 20 \text{ } \mu\text{m}$ ). Los resultados se analizan por zonas; superior, media e inferior. Adicionalmente, los perfiles de concentración de itria en función de la temperatura se obtienen en cortes transversales, (figuras **6-35b)**, **6-36b)** y **6-37b)**). Los resultados se superponen con los obtenidos bajo la misma condición de temperatura sin contaminantes. El rango de estabilidad de (6-8 % p/p) se toma como referencia para el análisis. Los perfiles de concentración en función de la temperatura, independiente de la cantidad de contaminante, continúan siendo similares a a los que se obtienen en las muestras sometidas solo a el gradiente de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  en un instante de  $\sim 200 \text{ h}$ .



**Figura 6-35:** Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 200 \text{ h}$ ),  $\nabla T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.01 \text{ } \%$  p/p.



**Figura 6-37:** Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura ( $\sim 200 \text{ h}$ )  $\nabla T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $\text{V}_2\text{O}_5 = 1 \text{ } \%$  p/p.

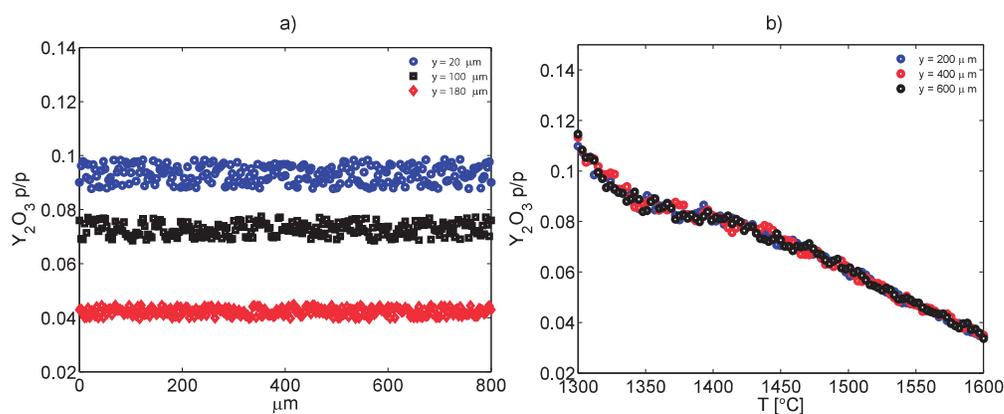


**Figura 6-36:** Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 200$  h)  $\nabla T = 400$  °C y  $V_2O_5 = 0.1$  % p/p.

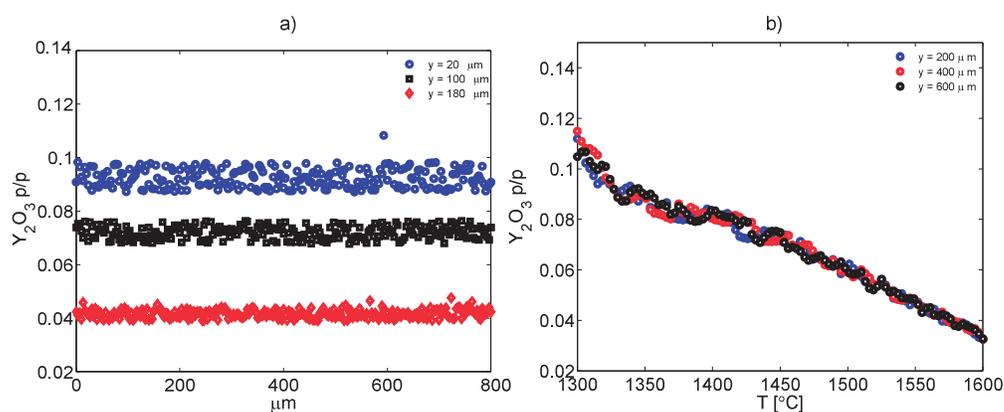
El cambio en los valores de concentración máximo y mínimo, después de adicionar 0.01 % de  $V_2O_5$  y 0.1 % de  $V_2O_5$ , no es significativo. El cambio del perfil de concentración en el tiempo continua siendo dominado por el valor del gradiente de temperatura. La concentración promedio, en la zona superior, media e inferior, se disminuye en la muestra con una adición de contaminante de 1 % p/p. Este cambio es positivo en la zona central e inferior, porque ayuda a que la concentración se aproxime a el rango de estabilidad de la zona tetragonal metaestable (6-8 % p/p) pero, crítica en la zona superior o de alta temperatura, en la cual, se esta llegando a valores incluso de 2 % p/p. Este valor esta muy por debajo del limite donde empieza la degradación de tetragonal a monoclinica. El perfil de concentración en el corte longitudinal confirma esta observación. La concentración en la zona superior (alta temperatura) esta en un rango de de  $\sim 4$  % p/p de  $Y_2O_3$  hasta llegar a un valor cercano a el  $\sim 2$  % p/p de  $Y_2O_3$ .

#### Caso $\nabla T = 300$ °C con contaminantes ( $\sim 100$ h)

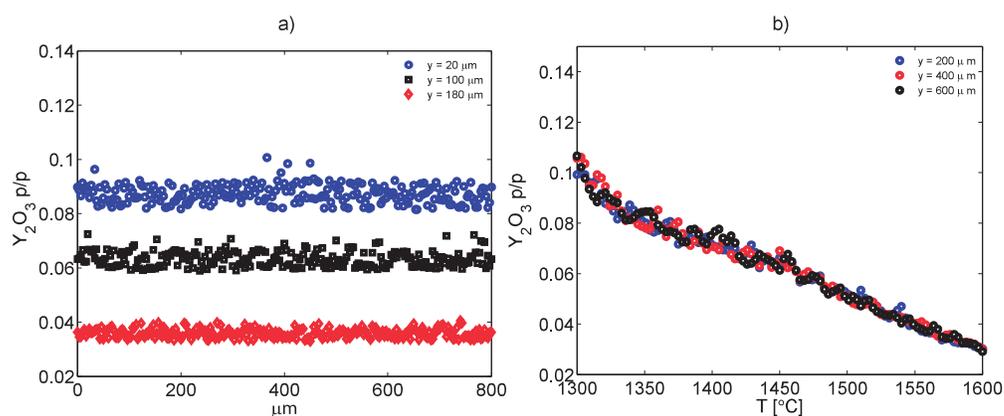
La concentración de itria en cortes longitudinales específicos, para diferentes cantidades de contaminante (0.01, 0.1 y 0.1 p/p  $V_2O_5$ ) se muestra en las figuras **6-38a**), **6-39a**) y **6-40a**), después de una consecución de estados equivalentes en tiempo a  $\sim 100$  h. Los marcadores rojos son los valores de concentración en un corte cerca de la superficie ( $x = 180$   $\mu m$ ), los negros en la mitad de la muestra ( $x = 100$   $\mu m$ ) y los azules cerca de la base ( $x = 20$   $\mu m$ ). Los resultados se analizan por zonas; superior, media e inferior. Adicionalmente, los perfiles de concentración de itria en función de la temperatura se obtienen en cortes transversales, (figuras **6-38b**), **6-39b**) y **6-40b**)). Los resultados se superponen con los obtenidos bajo la misma condición de temperatura sin contaminantes. El rango de estabilidad de ( 6-8 % p/p) se toma como referencia para el análisis.



**Figura 6-38:** Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 100$  h)  $\nabla T = 300$  °C y  $V_2O_5 = 0.01$  % p/p.



**Figura 6-39:** Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 100$  h)  $\nabla T = 300$  °C y  $V_2O_5 = 0.1$  % p/p.



**Figura 6-40:** Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 100$  h)  $\nabla T = 300$  °C y  $V_2O_5 = 1$  % p/p.

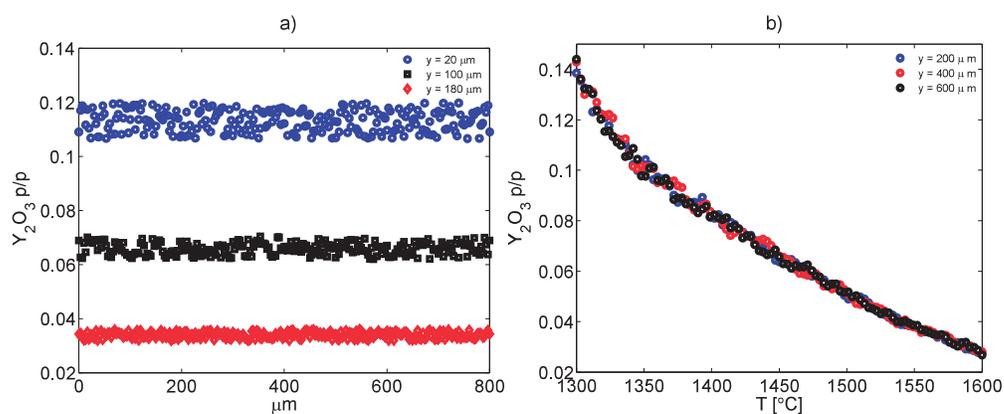
Los límites máximo y mínimo de concentración, en las muestras de 0.01 % p/p de  $V_2O_5$ , son similares a los que se obtienen bajo condiciones de solo temperatura. La concentración en los cortes longitudinales confirman esta observación. La concentración promedio en las rectas analizadas ( $y = 20, 100$  y  $180 \mu\text{m}$ ) continua siendo equivalente con la adición de esta cantidad de contaminante. Los promedios en las zonas inferior, media y superior son  $9.29 \pm 0.032$ ,  $7.29 \pm 0.025$  y  $4.21 \pm 0.014$ .

El aumento de la cantidad de  $V_2O_5$  a 0.1 % p/p presenta, en los cortes transversales y longitudinales, valores de concentración de  $Y_2O_3$  similares a los de solo temperatura,  $9.24 \pm 0.035$ ,  $7.21 \pm 0.024$  y  $4.16 \pm 0.016$ . Por lo tanto, esta cantidad de contaminante no aumenta significativamente la probabilidad de desestabilización.

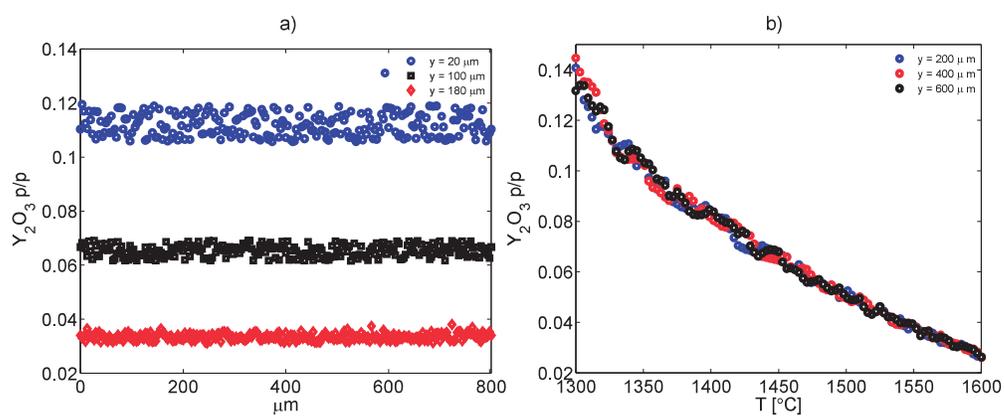
En contraste, a la adición de 0.01 y 0.1 % p/p de  $V_2O_5$ , la muestra con un contenido de 1 % p/p, presenta un cambio en la concentración local promedio. Este cambio se observa en el valor de concentración proporcionado en los cortes longitudinales y en función de la temperatura. La zona más crítica es la de la superficie o de alta temperatura, en la cual hubo un cambio local de la concentración promedio a valores por debajo de 4 % p/p de  $Y_2O_3$ . Estos valores se consideran probables de propiciar zonas de desestabilización a monoclinica durante el enfriamiento.

### **Caso $\nabla T = 300$ con contaminantes $^{\circ}\text{C}$ ( $\sim 200$ h)**

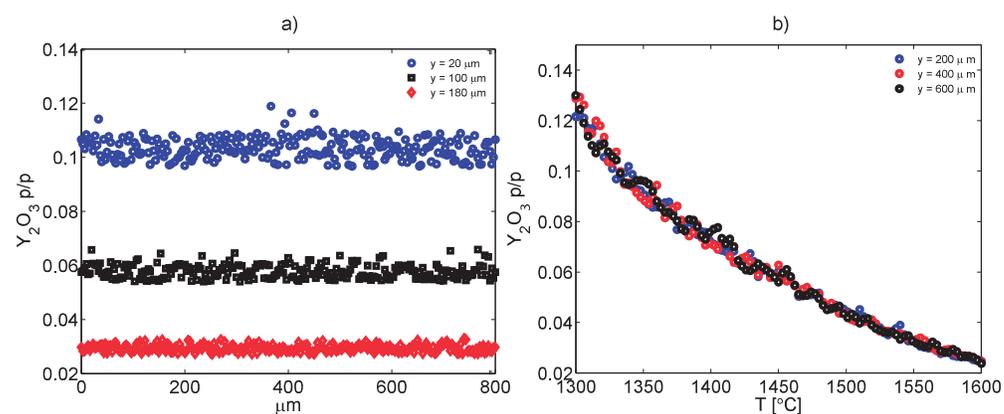
La concentración de itria en cortes longitudinales específicos, para diferentes cantidades de contaminante (0.01, 0.1 y 0.1 p/p  $V_2O_5$ ) se muestra en las figuras **6-41a**), **6-42a**) y **6-43a**), después de una consecución de estados equivalentes en tiempo a  $\sim 100$  h. Los marcadores rojos son los valores de concentración en un corte cerca de la superficie ( $x = 180 \mu\text{m}$ ), los negros en la mitad de la muestra ( $x = 100 \mu\text{m}$ ) y los azules cerca de la base ( $x = 20 \mu\text{m}$ ). Los resultados se analizan por zonas; superior, media e inferior. Adicionalmente, los perfiles de concentración de itria en función de la temperatura se obtienen en cortes transversales, (figuras **6-41b**), **6-42b**) y **6-43b**). Los resultados se superponen con los obtenidos bajo la misma condición de temperatura sin contaminantes. El rango de estabilidad de ( 6-8 % p/p) se toma como referencia para el análisis.



**Figura 6-41:** Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 200$  h)  $\nabla T = 300$   $^{\circ}C$  y  $V_2O_5 = 0.01$  % p/p.



**Figura 6-42:** Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 200$  h)  $\nabla T = 300$   $^{\circ}C$  y  $V_2O_5 = 0.1$  % p/p.



**Figura 6-43:** Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 200$  h)  $\nabla T = 300$   $^{\circ}C$  y  $V_2O_5 = 1$  % p/p.

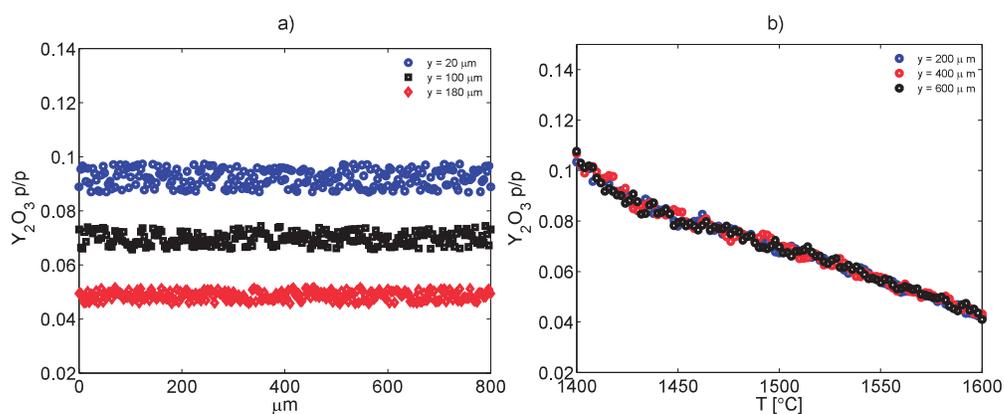
En el avance en el tiempo, los perfiles de concentración son similares a los de las muestra sometida solo a gradiente de temperatura. En la zona central, la pendiente que se observa, después de generar 340'700.000 estados, comienza a desaparecer. El perfil de concentración se vuelve lineal, de igual pendiente, a través del espesor.

Los perfiles de concentración, después de adicionar 0.01 y 0.1 % p/p de  $V_2O_5$ , es similar a el que se genera bajo la condición de solo temperatura. No se muestran cambios importantes en la concentración promedio de los cortes longitudinales, ni en los valores máximo y mínimo de concentración de los cortes transversales.

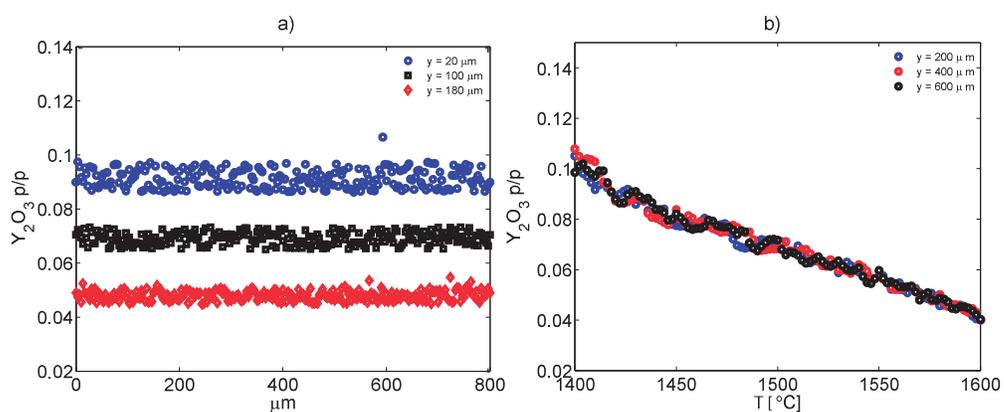
Durante el avance en la consecución de estados, La disminución de la concentración de itria en la zona superior y enriquecimiento en la zona inferior se sigue presentando. Estos valores se modifican en la muestra con un contenido nominal de 1 % p/p de  $V_2O_5$ . Las zonas media y superior son las más afectadas; el promedio bajo a valores por debajo de 6 % y 4 % p/p de  $Y_2O_3$  respectivamente. Por lo tanto, la reacción genera un potencial químico que promueve la difusión alrededor zonas pobres en  $Y_2O_3$ . Adicionalmente, la zona central, que es estable durante la evolución del sistema 340'700.000 estados, se vuelve crítica; porque su valor promedio esta por debajo de 4 % p/p de  $Y_2O_3$ . Este valor es menor a el valor limite, de transformación de tetragonal a monoclinica, en el diagrama de fase (5.8 % p/p). La zona inferior es la menos afectada durante la exposición a el grandiente de 300 °C y una cantidad de contaminantes de 1 % p/p. En esta zona (baja temperatura), comparada con la zona de la superficie (alta temperatura), la cantidad de contaminante es menor y la difusión más lenta.

### **Caso $\nabla T = 200$ con contaminantes °C (~100 h)**

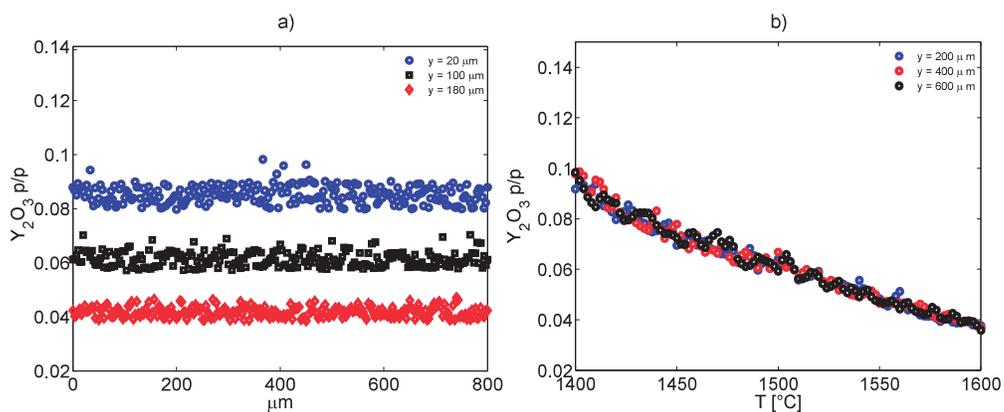
La concentración de itria en cortes longitudinales específicos, para diferentes cantidades de contaminante (0.01, 0.1 y 1 p/p  $V_2O_5$ ) se muestra en las figuras **6-44a**), **6-45a**) y **6-46a**), después de una consecución de estados equivalentes en tiempo a ~100 h. Los marcadores rojos son los valores de concentración en un corte cerca de la superficie ( $x = 180 \mu m$ ), los negros en la mitad de la muestra ( $x = 100 \mu m$ ) y los azules cerca de la base ( $x = 20 \mu m$ ). Los resultados se analizan por zonas; superior, media e inferior. Adicionalmente, los perfiles de concentración de itria en función de la temperatura se obtienen en cortes transversales, (figuras **6-44b**), **6-45b**) y **6-46b**)). Los resultados se superponen con los obtenidos bajo la misma condición de temperatura sin contaminantes. El rango de estabilidad de ( 6-8 % p/p) se toma como referencia para el análisis. Se superpusieron estos resultados con los obtenidos bajo la misma condición de temperatura sin contaminantes para analizar la influencia de la presencia de contaminantes en el cambio local de concentración de itria.



**Figura 6-44:** Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 100$  h)  $\nabla T = 200$  °C y  $V_2O_5 = 0.01$  % p/p



**Figura 6-45:** Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 100$  h)  $\nabla T = 200$  °C y  $V_2O_5 = 0.1$  % p/p.



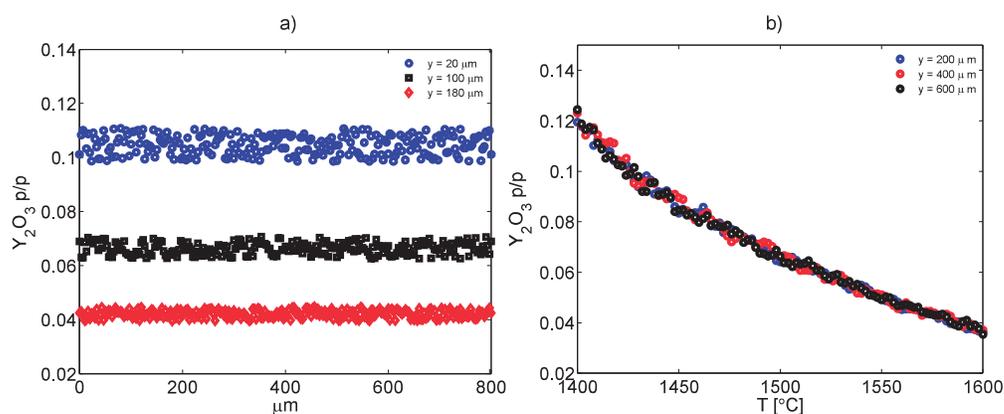
**Figura 6-46:** Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 100$  h)  $\nabla T = 200$  °C y  $V_2O_5 = 1$  % p/p.

La adición de 0.01 y 0.1 % p/p de  $V_2O_5$  se genera valores de concentración en la concentración de los cortes longitudinales, en función de la temperatura, similares a los de la muestra sometida solo a gradiente de 200 °C. La reacción no aumenta los valores de concentración promedios potenciados por el gradiente de temperatura. Las zonas donde hubo reacción son compensadas por la migración de itrio. El valor promedio continua siendo similar en la muestra con y sin contaminante.

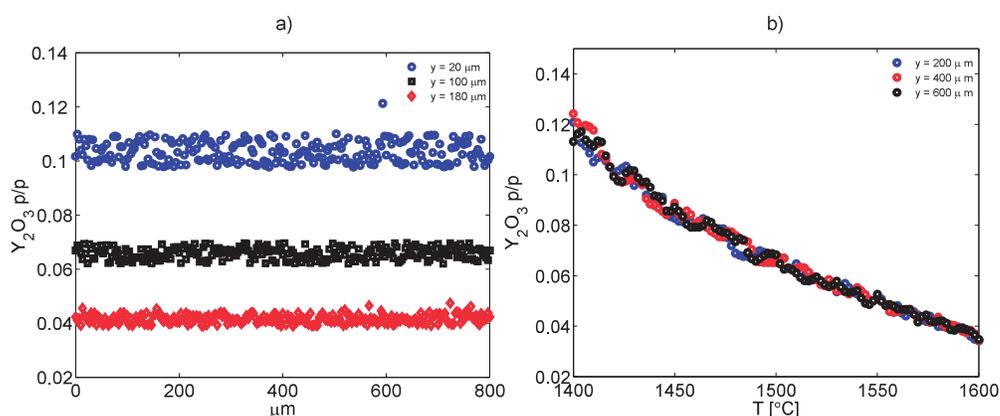
En el caso de la muestra con una adición de 1 % p/p de  $V_2O_5$  es reincidente la afectación de los valores promedios de concentración. La concentración promedio local baja en las zonas superior, media e inferior. La zona inferior presentó un valor promedio entre 8-9 % p/p de  $Y_2O_3$ . La zona central se mantuvo en el rango de estabilidad de 6-8 % p/p de  $Y_2O_3$ . La zona superior o de alta temperatura estuvo en un valor de concentración por encima del 4 % p/p. Estos valores fueron modificados con el incremento en el tiempo.

#### **Caso $\nabla T = 200$ °C con contaminantes ( $\sim 200$ h)**

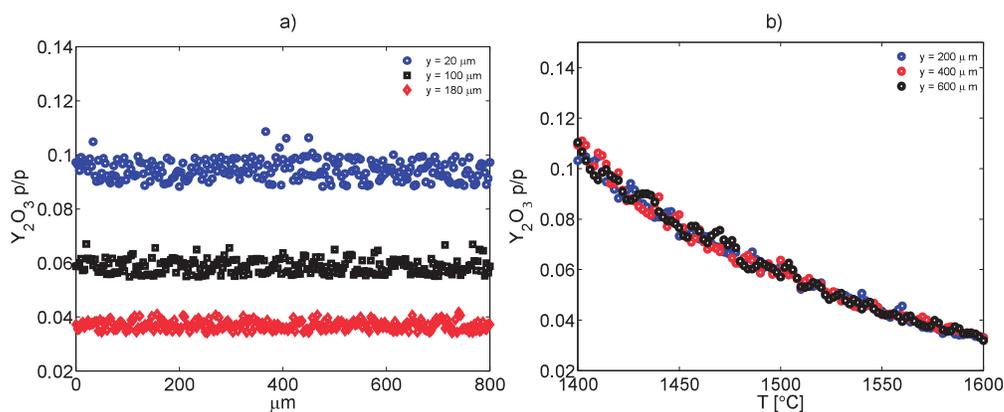
La concentración de itria en cortes longitudinales específicos, para diferentes cantidades de contaminante (0.01, 0.1 y 0.1 p/p  $V_2O_5$ ) se muestra en las figuras **6-47a**), **6-48a**) y **6-49a**), después de una consecución de estados equivalentes en tiempo a  $\sim 100$  h. Los marcadores rojos son los valores de concentración en un corte cerca de la superficie ( $x = 180 \mu m$ ), los negros en la mitad de la muestra ( $x = 100 \mu m$ ) y los azules cerca de la base ( $x = 20 \mu m$ ). Los resultados se analizan por zonas; superior, media e inferior. Adicionalmente, los perfiles de concentración de itria en función de la temperatura se obtienen en cortes transversales, (figuras **6-47b**), **6-48b**) y **6-49b**). Los resultados se superponen con los obtenidos bajo la misma condición de temperatura sin contaminantes. El rango de estabilidad de ( 6-8 % p/p) se toma como referencia para el análisis. Se superpusieron estos resultados con los obtenidos bajo la misma condición de temperatura sin contaminantes para analizar la influencia de la presencia de contaminantes en el cambio local de concentración de itria.



**Figura 6-47:** Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 200$  h)  $\nabla T = 200$  °C y  $V_2O_5 = 0.01$  % p/p.



**Figura 6-48:** Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 200$  h) y  $V_2O_5 = 0.1$  % p/p.



**Figura 6-49:** Concentración de itria en a) cortes longitudinales y b) función de la temperatura en cortes transversales ( $\sim 200$  h)  $\nabla T = 200$  °C y  $V_2O_5 = 1$  % p/p.

El avance en el tiempo de simulación, genera independiente de la cantidad de contaminante, un aumento en la concentración promedio en las zonas inferior, media y superior. Por lo tanto, el cambio en la distribución de concentración durante la consecución de estados, es dominado por la temperatura y en menor no por la presencia de contaminantes. El caso más crítico continua siendo en la superficie y zona central en la cual el valor promedio fue de 6 % p/p y 4 % p/p de  $Y_2O_3$  respectivamente.

En general, es más factible desestabilizar localmente el sistema en la zona central y superior, a medida que se disminuye el gradiente, y se aumenta el tiempo de simulación. Por lo cual, el caso más crítico, sugerido por los resultados en muestras sometidas a gradiente de temperatura y contaminante, para propiciar la desestabilización, es el de 200 °C con una adición de 1 % p/p de  $V_2O_5$ . El resultado corresponde a la barrera sometida a la más alta temperatura y mayor cantidad de contaminantes. Un análisis global de la desestabilización se realiza en los casos críticos para revisar esta afirmación. Ver sección 6.2.3.

### 6.2.3. Análisis de la probabilidad de desestabilización de la fase tetragonal

#### Diagrama de fase

El diagrama de fase se utiliza para definir las zonas de alta y baja probabilidad de estabilidad. La zona de estabilidad (zona II) se delimita por la temperatura de la superficie ( $T_h = 1600$  °C), la temperatura en la base de la barrera ( $T = T_l$ ), la concentración de 5.8% de  $Y_2O_3$  p/p, corresponde a el menor valor posible para evitar la transformación de tetragonal a monoclinica, y el valor de concentración en la curva  $T_o(T/C)$  a la temperatura correspondiente. Las zona I o de baja cocentración de itria y la zona II o de alta concentración de itria se consideran de baja estabilidad. La cantidad de área en la zona I es susceptible de transformar a cúbica ( $T' \rightarrow C$ ) y la cantidad de área en la zona II es susceptible de transformar a tetragonal transformable ( $T' \rightarrow T$ ). Las secciones 6.2.1 y 6.2.2 proponen las muestras sometidas solo a gradiente de temperatura y, gradiente de temperatura con adición de 1% p/p como los casos críticos de probabilidad de desestabilización. La distribución de concentración para estos casos, después de una consecución de estados equivalentes en tiempo a  $\sim 100$  h y 200 h se muestran en las figuras 6-50, 6-51, 6-52 y 6-53. La esquematización de los resultados en el diagrama de fase confirma que la temperatura genera una descomposición en zonas de mayor y menor cantidad de itria. Algunas zonas se ubican en las zonas probables de desestabilización. La cinética de disminución de itria, para generar sitios en la zona I, es mayor en el gradiente de 400 °C, seguido por los de 300 y 200 °C. La cinética de enriquecimiento de itria, para generar sitios en la zona III, es mayor en los gradientes de 300 y 200 °C. La itria prefiere reorganizarse en la zona II en el gradiente de 400 °C. La adición de contaminante (1% p/p) genera una disminución local de itria de los sitios que se encuentra en la zona I y II. La evolución en tiempo de la concentración hace que las muestras continúen descomponiéndose en zonas cada vez más pobres en itria y zonas cada vez más ricas en itria.

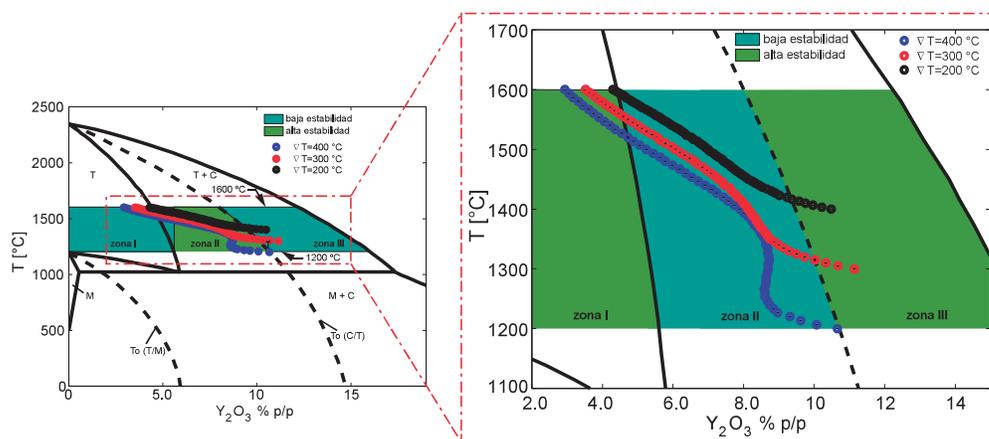
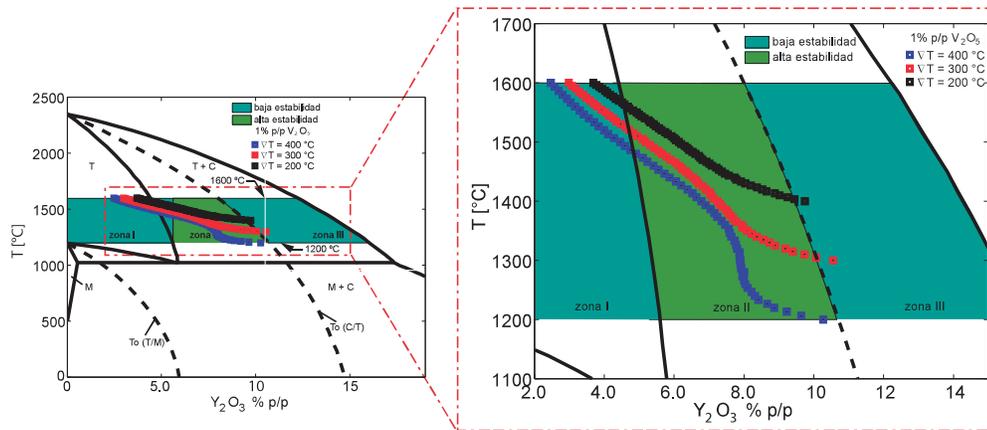
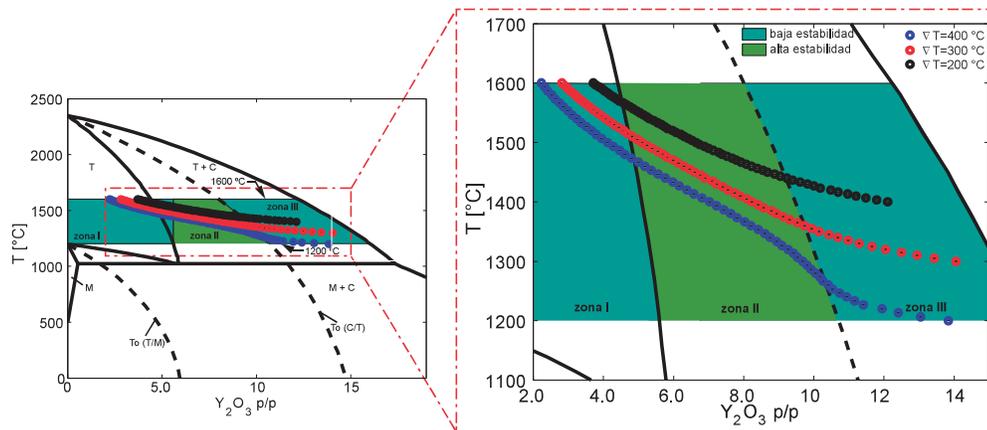


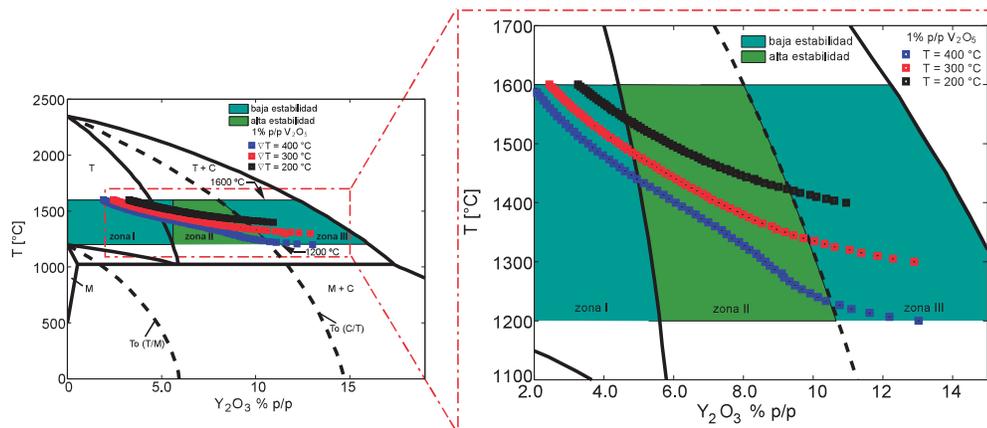
Figura 6-50: Sistemas sometidos a gradiente de temperatura ( $\sim 100$  h)



**Figura 6-51:** Sistemas sometidos a gradiente de temperatura y  $V_2O_5$  ( $\sim 100$  h).



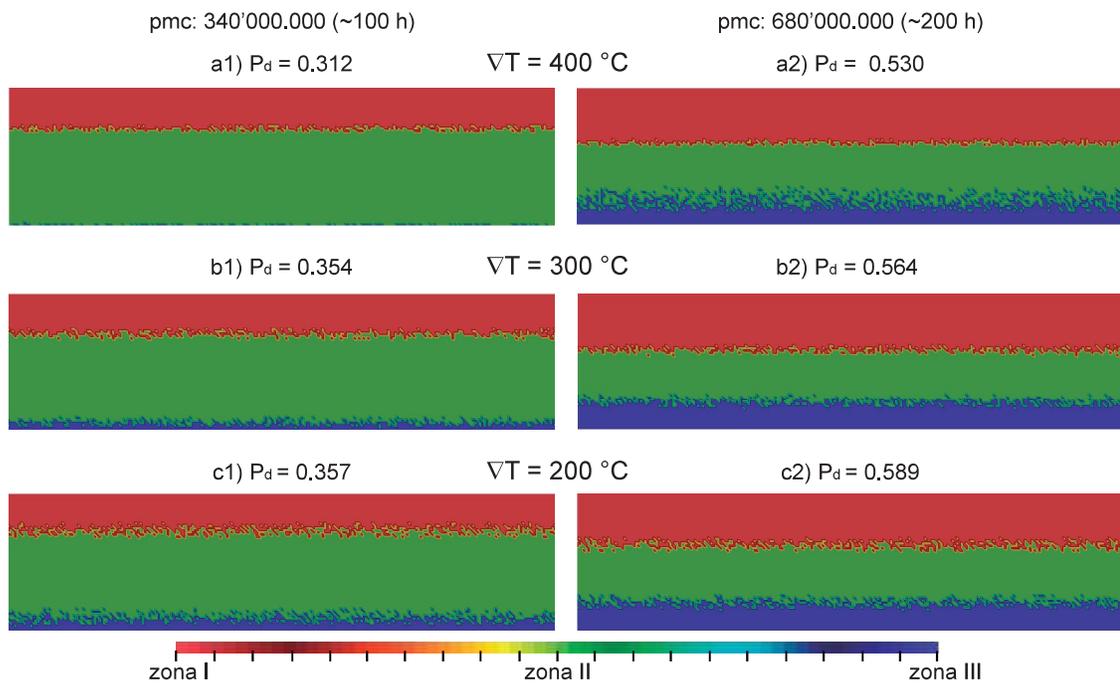
**Figura 6-52:** Sistemas sometidos a gradiente de temperatura ( $\sim 200$  h).



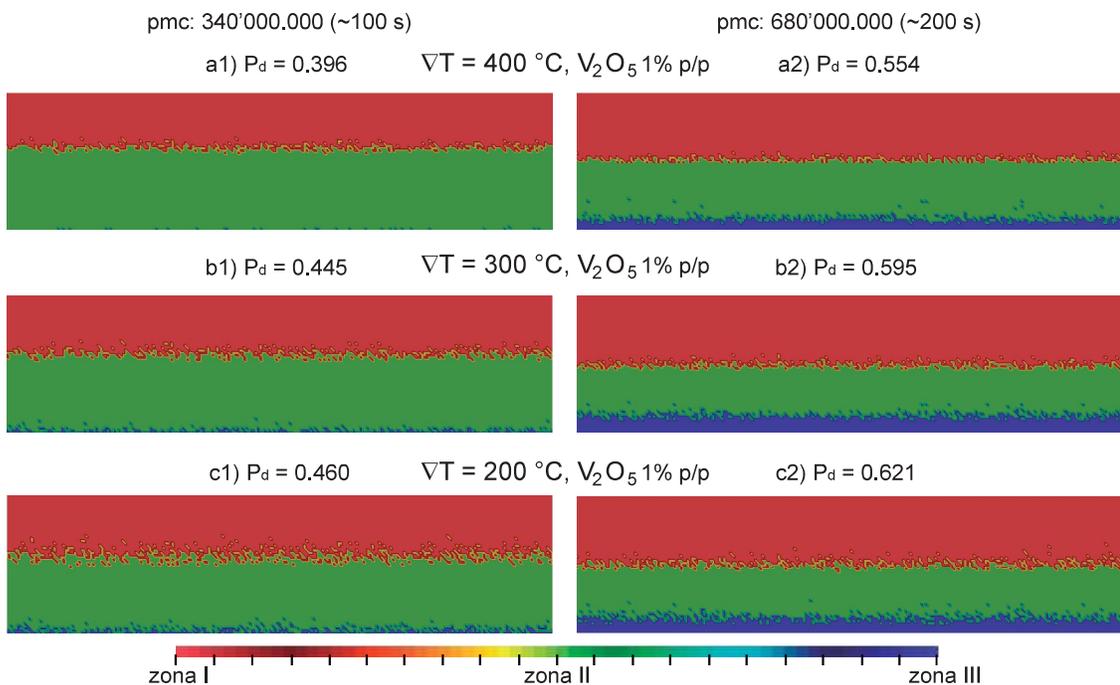
**Figura 6-53:** Sistemas sometidos a gradiente de temperatura y  $V_2O_5$  ( $\sim 200$  h).

### Mapas de estabilidad

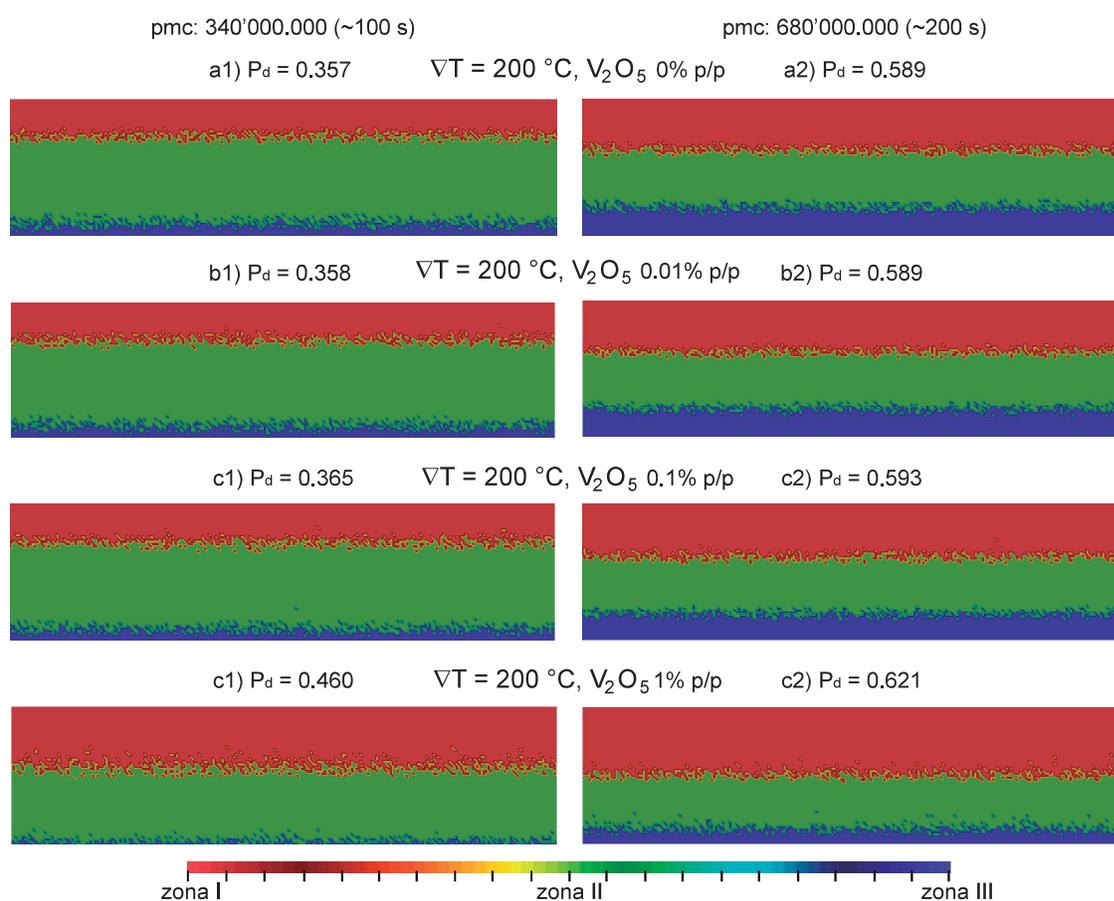
La sección 6.2.3 muestra la descomposición en zonas pobres y ricas en itrio por efectos de la temperatura pero, calcular realmente la cantidad de sitios en las zonas I y III se hace necesario para aproximar la probabilidad de desestabilización ( $P_d$ ). La fracción de área de datos en las zonas I y III corresponde a  $P_d$ . La probabilidad de desestabilización se analiza en las muestras sometidas solo a gradiente de temperatura, gradiente de temperatura y una alta concentración de contaminante (1 % p/p de  $V_2O_5$ ) y, alta temperatura (200 °C) con variaciones de cantidad de contaminante (0, 0.01, 0.1 y 1 % p/p de  $V_2O_5$ ). Las figuras 6-54, 6-55, 6-56 muestran las áreas en las cuales se espera una mayor probabilidad de desestabilización de la fase tetragonal. Las zonas de alta y baja estabilidad se representan en el mapa de colores. Las zonas de alta y baja estabilidad se esquematizan en el mapa de colores; el color rojo es la zona I (pobre en itria), el verde es la zona II (estabilidad) y el azul es la zona III (rica en itria). La probabilidad de desestabilización aumenta con el incremento de la temperatura. Los valores de  $P_d$  para los gradientes de temperatura son similares en 300 y 200 °C. La evolución del sistema en tiempo aumenta la probabilidad de desestabilización, porque las zonas ricas en itria (borde inferior) aumenta el contenido nominal y las zonas pobres en itria lo disminuyen (superficie). La probabilidad de desestabilización aumenta con la adición de 1 % p/p de itria debido a la disminución local del contenido de itria en la estructura de YSZ. La probabilidad de desestabilización para las muestras con adición de contaminante, aumenta con la temperatura; es mayor en el gradiente de 200 °C y menor en el de 400 °C. La evolución en tiempo en las muestras con adición de 1 % de óxido de vanadio hace que la probabilidad de desestabilización aumente. El caso de alta temperatura ( $\nabla T = 200$  °C) en función de la cantidad de contaminante muestra que la probabilidad de desestabilización aumenta con la cantidad de contaminante (fig. 6-56). Sin embargo el valor de desestabilización de las muestras con 0.01 y 0.1 % p/p es similar a el de la muestra sin contaminante. Por lo tanto, la temperatura y la adición de contaminantes influyen la probabilidad de desestabilización pero, es la temperatura la que domina. Una cantidad significativa de dopante (1 % p/p) se requiere para aumentar el valor de  $P_d$  que se genera por la temperatura.



**Figura 6-54:** Zonas de alta y baja estabilidad en sistemas sometidos a gradiente de temperatura.  $P_d$ : Fracción de área probable de desestabilización.



**Figura 6-55:** Zonas de alta y baja estabilidad en sistemas sometidos a gradiente de temperatura y contaminante (1 % p/p  $\text{V}_2\text{O}_5$ ).  $P_d$ : Fracción de área probable de desestabilización.



**Figura 6-56:** Zonas de alta y baja estabilidad en sistemas sometidos a la mayor temperatura ( $\nabla T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y contaminantes.  $P_d$ : Fracción de área probable de desestabilización.

#### 6.2.4. Discusión

La discusión se hace cualitativamente comparando los resultados con los hallazgos experimentales. El modelo contribuye a conocer, en una barrera de YSZ sometida a gradiente de temperatura y presencia de contaminante ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), las condiciones críticas de descomposición de la tetragonal  $T'$ , en fase tetragonal de alto y bajo contenido de itria. Este resultado, es consistente con el fenómeno de descomposición observado experimentalmente por [49, 187, 188], quienes a través de técnicas de caracterización, como difracción de rayos X (DRX), observaron, en función del tiempo y la alta temperatura, la formación de la fase tetragonal  $T_1$  (bajo contenido de itria) y  $T_2$  (alto contenido de itria). La fase  $T_1$  tiene las condiciones probables de transformación a monoclinica durante el enfriamiento, se representa en el método por la zona I, y la fase  $T_2$  tiene condiciones probables de transformar a cúbica, se representa por la zona III [189]. El método a partir de la concentración de itria, en función del tiempo de simulación y el gradiente de temperatura, brinda un resultado valioso acerca de las condiciones que favorecen la probabilidad de desestabilización de la fase tetragonal  $T'$ . Sin embargo, no puede predecir la cantidad que efectivamente transforma

a monoclinica o cubica. El análisis sobre el mecanismo de transformación y los factores que lo activan, como la tasa de enfriamiento y calentamiento [190], las características microestructurales [191], la coherencia de la intercara durante la descomposición [70] y la formación de esfuerzos residuales [56], están fuera del alcance de esta tesis.

En cuanto a la influencia de los contaminantes, la probabilidad de desestabilización aumenta por la formación de  $YVO_4$ . El valor de concentración promedio se modifica, principalmente en la superficie, donde hubo más probabilidad de encontrar  $V_2O_5$ . La disminución local de concentración de itrio se potencia para alto contenido de  $V_2O_5$  (1 % p/p), y se mantiene constante para contenidos bajos de  $V_2O_5$  (0.01 y 0.1 % p/p). La cantidad de área en la zona I aumenta con la adición de contaminante. Este resultado es consistente con investigaciones previas en las que se observa el fenómeno, en el cual el óxido de vanadio penetra la barrera y desestabiliza la ziconia para formar  $YVO_4$  [164, 192, 193]. Adicionalmente, durante la evolución en estados, la cantidad de área con una concentración perteneciente a la zona I aumenta. Este resultados es consistente con la observación experimental realizada por [68], en el cual la fase monoclinica aumenta con el tiempo y la temperatura, a expensas de la disminución de la fase tetragonal metaestable. Los tiempos y las condiciones de temperatura usadas en esta método permiten conocer como la difusión reorganiza el sistema. En contraste, la temperatura y tiempos de los trabajos experimentales de la degradación de la barrera, por presencia de sales fundidas, de 1000 °C durante minutos o horas (1-20 h) [61, 63, 69, 158, 194–196] no lo permiten.

Los mapas de áreas probables de desestabilización muestran que la condición de mayor gradiente ( $\nabla T = 400$  °C) tienen una menor probabilidad de desestabilización, en comparación con las muestras de 300 y 200 °C. Por lo tanto, los resultados proponen que a menor temperatura menor es la cinética de descomposición, en zonas ricas y pobres en itria. Adicionalmente, el aumento de la degradación en el tiempo también se reproduce. La cantidad de área con una alta probabilidad de desestabilización aumenta, en todos los casos de estudio, durante el avance en tiempo de simulación (estados). Este fenómeno de desestabilización en función del tiempo y la temperatura se correlaciona con las observaciones experimentales de [30, 44, 47, 58, 81, 111, 189, 197, 198], quienes midieron la degradación de la fase tetragonal metaestable en función del tiempo y la alta temperatura, encontraron utilizando DRX, que el aumento en tiempo y temperatura incrementa las fases tetragonal transformable T (bajo contenido de itrio), cubica (alto contenido de itrio) y monoclinica, a expensas de la disminución de la tetragonal transformable T'. Es importante agregar, que hubo estudios en los cuales a pesar de que se dio la salida de itria de la estructura tetragonal en función del tiempo y la temperatura no hubo formación de fase monoclinica [59, 70, 199, 200].

En general, los resultados sugieren que la probabilidad de desestabilización se afecta por la temperatura y la cantidad de contaminante pero, domina la temperatura. Además, la distribución de itria en la fase tetragonal es un indicativo que permite identificar características potenciales para mejorar la estabilidad en recubrimientos de YSZ usados como barrera térmica. Las condiciones

críticas se presentan en muestras de sometidas a gradientes de 200 °C y un alto contenido de  $V_2O_5$  (1 % p/p). La zona local má propensa a desestabilizarse es la superficie donde se integra la mayor cantidad de contaminantes y mayor temperatura. Si se inspecciona la barrera a través de este método, la potencial falla debido a la desestabilización de YSZ puede ser evaluada. Sin embargo, es importante entender que la predicción de la vida útil para TBCs es un problema complejo del cual la estabilidad de fase es solo una parte. Otros efectos tales como acumulación de la deformación, oxidación de la BC, sinterización y cambios micro estructurales también juegan un rol primordial.

## 7 CONCLUSIONES

La formulación completa del desarrollo del método *Theoretically informed diffusive Monte Carlo* TIDMC se obtiene. El TIDMC permite solucionar problemas de difusión en estado sólido bajo condiciones de gradientes de temperatura, concentración y presencia de contaminantes. La teoría que se utiliza para el desarrollo del modelo se valida, dado que la herramienta computacional reproduce la solución analítica de un proceso específico de difusión. Esto permite verificar la convergencia y estabilidad del método. Adicionalmente, se puede a partir del estudio de sensibilidad encontrar una relación entre la evolución del sistema en estados de la cadena de Markov, la malla que se utiliza para discretizar el sistema y la escala de tiempo.

La aplicación del método a un material complejo de YSZ sugiere que el método TIDMC reproduce las características principales del proceso de difusión, potenciado por alta temperatura y la concentración de óxido de vanadio ( $V_2O_5$ ), en una escala espacial consistente con el tamaño típico de las barreras térmicas de YSZ aplicadas por aspersión térmica, generando condiciones bajo las cuales la transformación de la fase tetragonal es probable. En el caso de los sistemas sometidos solo a gradientes de temperatura, es posible reproducir el efecto térmico, se genera una difusión neta de mayor a menor temperatura. Se encuentra que el mayor gradiente ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ ) es el que menor probabilidad de desestabilización causa, mientras que los gradientes de  $200$  y  $300\text{ }^\circ\text{C}$  generan probabilidades de desestabilización más altas y similares.

En el caso de la difusión potenciada por gradientes de temperatura y reacción del estabilizante con el óxido de vanadio se encuentra que, para los rangos de temperatura y contaminantes estudiados, es la temperatura y no los contaminantes la que domina la formación de gradientes de concentración. Pero aún así, la presencia de contaminantes también juega un rol primordial en la probabilidad de desestabilización, porque la reacción genera un potencial químico a través de la disminución local relativa de itria. La difusión se potencia hacia los sitios donde hubo reacción y baja la concentración local promedio generando por el gradiente de temperatura a valores donde es probable la transformación. Estos valores se hacen críticos principalmente en la superficie, y en zonas donde se acumulan cantidades altas de contaminantes (mayores a  $1\%$  p/p de  $V_2O_5$ ) porque se une el efecto de la alta temperatura con el de la reacción.

## Recomendación

Se recomienda en futuros trabajos, extender el método, e incluir otros factores que afectan la probabilidad de desestabilización de la fase tetragonal en barreras térmicas de YSZ, como los ciclos de encendido y apagado, la microestructura y el mecanismo de transformación, para así poder conocer, a partir del área probable de desestabilización, la cantidad que efectivamente se transforma.

# Referencias

- [1] D. Roddy, *Advanced power plant materials, design and technology*, ch. 1. Elsevier, 2010.
- [2] R. Dennis *et al.*, "The gas turbine handbook," *US Department of Energy*, 2006.
- [3] M. P. Boyce, *Gas turbine engineering handbook*, ch. 2. Elsevier, 2011.
- [4] R. L. Jones, "Scandia, yttria-stabilized zirconia for ultra-high temperature thermal barrier coatings," Apr. 4 2000. US Patent 6,044,830.
- [5] J.-C. Zhao and J. H. Westbrook, "Ultrahigh-temperature materials for jet engines," *MRS bulletin*, vol. 28, no. 9, pp. 622–630, 2003.
- [6] X. Xie, H. Guo, S. Gong, and H. Xu, "Thermal cycling behavior and failure mechanism of  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3-\delta}/\text{YSZ}$  thermal barrier coatings exposed to gas flame," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 17, pp. 4291–4298, 2011.
- [7] R. Vaßen, M. O. Jarligo, T. Steinke, D. E. Mack, and D. Stöver, "Overview on advanced thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 4, pp. 938–942, 2010.
- [8] D. Clarke and C. Levi, "Materials design for the next generation thermal barrier coatings," *Annual Review of Materials Research*, vol. 33, no. 1, pp. 383–417, 2003.
- [9] D. R. Clarke, M. Oechsner, and N. P. Padture, "Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines," *MRS bulletin*, vol. 37, no. 10, pp. 891–898, 2012.
- [10] J. Sun, N. Tao, D. E. Chimenti, and L. J. Bond, "Thermal property measurement for thermal barrier coatings using pulsed thermal imaging–multilayer analysis method," in *AIP Conference Proceedings*, vol. 1706, p. 100004, AIP Publishing, 2016.
- [11] D. Pan, M. Chen, P. Wright, and K. Hemker, "Evolution of a diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings during thermal cycling," *Acta Materialia*, vol. 51, no. 8, pp. 2205–2217, 2003.
- [12] Y. Chen, X. Zhao, M. Bai, L. Yang, C. Li, L. Wang, J. Carr, and P. Xiao, "A mechanistic understanding on rumpling of a nicocraly bond coat for thermal barrier coating applications," *Acta Materialia*, vol. 128, pp. 31–42, 2017.

- [13] D. Mumm, A. Evans, and I. Spitsberg, "Characterization of a cyclic displacement instability for a thermally grown oxide in a thermal barrier system," *Acta Materialia*, vol. 49, no. 12, pp. 2329–2340, 2001.
- [14] P. Wright and A. G. Evans, "Mechanisms governing the performance of thermal barrier coatings," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 4, no. 3, pp. 255–265, 1999.
- [15] N. P. Padture, "Advanced structural ceramics in aerospace propulsion," *Nature Materials*, vol. 15, no. 8, pp. 804–809, 2016.
- [16] Z. Yu, H. Zhao, and H. N. Wadley, "The vapor deposition and oxidation of platinum-and yttria-stabilized zirconia multilayers," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 8, pp. 2671–2679, 2011.
- [17] U. Schulz, S. Terry, and C. Levi, "Microstructure and texture of eb-pvd tbc's grown under different rotation modes," *Materials science and engineering: A*, vol. 360, no. 1, pp. 319–329, 2003.
- [18] T. J. Lu, C. G. Levi, H. N. Wadley, and A. G. Evans, "Distributed porosity as a control parameter for oxide thermal barriers made by physical vapor deposition," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, no. 12, pp. 2937–2946, 2001.
- [19] A. Feuerstein, J. Knapp, T. Taylor, A. Ashary, A. Bolcavage, and N. Hitchman, "Technical and economical aspects of current thermal barrier coating systems for gas turbine engines by thermal spray and ebpvd: a review," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 17, no. 2, pp. 199–213, 2008.
- [20] J. Nicholls, M. Deakin, and D. Rickerby, "A comparison between the erosion behaviour of thermal spray and electron beam physical vapour deposition thermal barrier coatings," *Wear*, vol. 233, pp. 352–361, 1999.
- [21] N. P. Padture, M. Gell, and E. H. Jordan, "Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications," *Science*, vol. 296, no. 5566, pp. 280–284, 2002.
- [22] D. R. Clarke and S. R. Phillpot, "Thermal barrier coating materials," *Materials Today*, vol. 8, no. 6, pp. 22–29, 2005.
- [23] A. G. Evans, D. R. Clarke, and C. G. Levi, "The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 7, pp. 1405–1419, 2008.
- [24] C. G. Levi, "Emerging materials and processes for thermal barrier systems," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 8, no. 1, pp. 77–91, 2004.

- [25] S. Stecura, "Effects of compositional changes on the performance of a thermal barrier coating system.[yttria-stabilized zirconia coatings on gas turbine engine blades]," 1978.
- [26] C. Mercer, J. Williams, D. Clarke, and A. Evans, "On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal-prime (t') yttria-stabilized zirconia," in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 463, pp. 1393–1408, The Royal Society, 2007.
- [27] A. Suresh, M. J. Mayo, W. D. Porter, and C. J. Rawn, "Crystallite and grain-size-dependent phase transformations in yttria-doped zirconia," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, no. 2, pp. 360–362, 2003.
- [28] M. Mamivand, M. A. Zaeem, H. El Kadiri, and L.-Q. Chen, "Phase field modeling of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in zirconia," *Acta Materialia*, vol. 61, no. 14, pp. 5223–5235, 2013.
- [29] N. Navruz\*, "Crystallography of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in ceria-zirconia," *Phase Transitions*, vol. 78, no. 7-8, pp. 539–545, 2005.
- [30] J. A. Krogstad, R. M. Leckie, S. Krämer, J. M. Cairney, D. M. Lipkin, C. A. Johnson, and C. G. Levi, "Phase evolution upon aging of air plasma sprayed t'-zirconia coatings: II—microstructure evolution," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, no. 1, pp. 299–307, 2013.
- [31] S. Darzens, D. Mumm, D. Clarke, and A. Evans, "Observations and analysis of the influence of phase transformations on the instability of the thermally grown oxide in a thermal barrier system," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 34, no. 3, pp. 511–522, 2003.
- [32] J. Frachon, *Multiscale approach to predict the lifetime of EB-PVD thermal barrier coatings*. PhD thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009.
- [33] X. Chen, M. He, I. Spitsberg, N. Fleck, J. Hutchinson, and A. Evans, "Mechanisms governing the high temperature erosion of thermal barrier coatings," *Wear*, vol. 256, no. 7, pp. 735–746, 2004.
- [34] R. Wellman, J. Nicholls, and K. Murphy, "Effect of microstructure and temperature on the erosion rates and mechanisms of modified eb pvd tbc's," *Wear*, vol. 267, no. 11, pp. 1927–1934, 2009.
- [35] A. Cipitria, I. Golosnoy, and T. Clyne, "A sintering model for plasma-sprayed zirconia tbc's. part i: Free-standing coatings," *Acta Materialia*, vol. 57, no. 4, pp. 980–992, 2009.
- [36] A. Evans, M. He, and J. Hutchinson, "Mechanics-based scaling laws for the durability of thermal barrier coatings," *Progress in Materials Science*, vol. 46, no. 3, pp. 249–271, 2001.

- [37] S.-W. Myoung, S.-S. Lee, H.-S. Kim, M.-S. Kim, Y.-G. Jung, S.-I. Jung, T.-K. Woo, and U. Paik, "Effect of post heat treatment on thermal durability of thermal barrier coatings in thermal fatigue tests," *Surface and Coatings Technology*, vol. 215, pp. 46–51, 2013.
- [38] D. Zhu and R. A. Miller, "Sintering and creep behavior of plasma-sprayed zirconia- and hafnia-based thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 108, pp. 114–120, 1998.
- [39] R. Soltani, T. W. Coyle, and J. Mostaghimi, "Creep behavior of plasma-sprayed zirconia thermal barrier coatings," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 9, pp. 2873–2878, 2007.
- [40] A. G. Evans, D. Mumm, J. Hutchinson, G. Meier, and F. Pettit, "Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings," *Progress in materials science*, vol. 46, no. 5, pp. 505–553, 2001.
- [41] R. Dutton, R. Wheeler, K. Ravichandran, and K. An, "Effect of heat treatment on the thermal conductivity of plasma-sprayed thermal barrier coatings," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 9, no. 2, pp. 204–209, 2000.
- [42] K. W. Schlichting, N. Padture, E. Jordan, and M. Gell, "Failure modes in plasma-sprayed thermal barrier coatings," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 342, no. 1, pp. 120–130, 2003.
- [43] R. A. Miller, J. L. Smialek, and R. G. Garlick, "Phase stability in plasma-sprayed, partially stabilized zirconia-yttria," 1981.
- [44] U. Schulz, "Phase transformation in eb-pvd yttria partially stabilized zirconia thermal barrier coatings during annealing," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, no. 4, pp. 904–910, 2000.
- [45] J. Brandon and R. Taylor, "Thermal properties of ceria and yttria partially stabilized zirconia thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 39, pp. 143–151, 1989.
- [46] W. Qin, C. Nam, H. Li, and J. Szpunar, "Tetragonal phase stability in zro 2 film formed on zirconium alloys and its effects on corrosion resistance," *Acta materialia*, vol. 55, no. 5, pp. 1695–1701, 2007.
- [47] G. Witz, V. Shklover, W. Steurer, S. Bachegowda, and H.-P. Bossmann, "Phase evolution in yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings studied by rietveld refinement of x-ray powder diffraction patterns," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 9, pp. 2935–2940, 2007.

- [48] J. A. Krogstad, M. Lepple, Y. Gao, D. M. Lipkin, and C. G. Levi, "Effect of yttria content on the zirconia unit cell parameters," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 12, pp. 4548–4555, 2011.
- [49] J. A. Krogstad, S. Krämer, D. M. Lipkin, C. A. Johnson, D. R. Mitchell, J. M. Cairney, and C. G. Levi, "Phase stability of t'-zirconia-based thermal barrier coatings: Mechanistic insights," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. s1, 2011.
- [50] H. Ding, A. V. Virkar, and F. Liu, "Defect configuration and phase stability of cubic versus tetragonal yttria-stabilized zirconia," *Solid State Ionics*, vol. 215, pp. 16–23, 2012.
- [51] D. M. Lipkin, J. A. Krogstad, Y. Gao, C. A. Johnson, W. A. Nelson, and C. G. Levi, "Phase evolution upon aging of air-plasma sprayed t'-zirconia coatings: I—synchrotron x-ray diffraction," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, no. 1, pp. 290–298, 2013.
- [52] L. Guo, M. Li, and F. Ye, "Phase stability and thermal conductivity of  $re_2O_3$  ( $re = La, Nd, Gd, Yb$ ) and  $Yb_2O_3$  co-doped  $Y_2O_3$  stabilized  $ZrO_2$  ceramics," *Ceramics International*, vol. 42, no. 6, pp. 7360–7365, 2016.
- [53] P.-C. Chen, C.-W. Cheng, I.-C. Kao, W.-H. Tuan, T.-W. Lian, and M. Naito, "Effect of co-doping  $NiO$  and  $Nb_2O_5$  on phase stability and mechanical properties of  $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2/Al_2O_3$  composites," *Advanced Powder Technology*, vol. 27, no. 3, pp. 877–881, 2016.
- [54] O. Fabrichnaya, C. Wang, M. Zinkevich, F. Aldinger, and C. Levi, "Phase equilibria and thermodynamic properties of the  $ZrO_2$ - $GdO_1.5$ - $Y_2O_3$  system," *Journal of phase equilibria and diffusion*, vol. 26, no. 6, pp. 591–604, 2005.
- [55] A. R. Krause, X. Li, and N. P. Padture, "Interaction between ceramic powder and molten calcium-magnesia-alumino-silicate (cmas) glass, and its implication on cmas-resistant thermal barrier coatings," *Scripta Materialia*, vol. 112, pp. 118–122, 2016.
- [56] A. H. Heuer, M. Ruhle, and D. B. Marshall, "On the thermoelastic martensitic transformation in tetragonal zirconia," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 4, pp. 1084–1093, 1990.
- [57] A. Sibil, T. Douillard, C. Cayron, N. Godin, M. R'mili, and G. Fantozzi, "Microcracking of high zirconia refractories after  $t \rightarrow m$  phase transition during cooling: An ebsd study," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, no. 9, pp. 1525–1531, 2011.
- [58] J. Ilavsky and J. K. Stalick, "Phase composition and its changes during annealing of plasma-sprayed  $YSZ$ ," *Surface and Coatings Technology*, vol. 127, no. 2, pp. 120–129, 2000.

- [59] A. Azzopardi, R. Mévrel, B. Saint-Ramond, E. Olson, and K. Stiller, "Influence of aging on structure and thermal conductivity of  $\gamma$ -psz and  $\gamma$ -fsz eb-pvd coatings," *Surface and coatings technology*, vol. 177, pp. 131–139, 2004.
- [60] R. Stevens, *An introduction to zirconia*. Magnesium Elektron Limited, 1983.
- [61] P. Mohan, B. Yuan, T. Patterson, V. H. Desai, and Y. H. Sohn, "Degradation of yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings by vanadium pentoxide, phosphorous pentoxide, and sodium sulfate," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 11, pp. 3601–3607, 2007.
- [62] A. A. Abubakar, S. S. Akhtar, and A. F. M. Arif, "Phase field modeling of  $v_2o_5$  hot corrosion kinetics in thermal barrier coatings," *Computational Materials Science*, vol. 99, pp. 105–116, 2015.
- [63] W. Hertl, "Vanadia reactions with yttria stabilized zirconia," *Journal of applied physics*, vol. 63, no. 11, pp. 5514–5520, 1988.
- [64] I. N. Qureshi, M. Shahid, and A. N. Khan, "Hot corrosion of yttria-stabilized zirconia coating, in a mixture of sodium sulfate and vanadium oxide at 950 °c," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 25, no. 3, pp. 567–579, 2016.
- [65] P. Mohan, T. Patterson, B. Yao, and Y. Sohn, "Degradation of thermal barrier coatings by fuel impurities and cmas: thermochemical interactions and mitigation approaches," *Journal of thermal spray technology*, vol. 19, no. 1-2, pp. 156–167, 2010.
- [66] H. Peng, L. Wang, L. Guo, W. Miao, H. Guo, and S. Gong, "Degradation of eb-pvd thermal barrier coatings caused by cmas deposits," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 22, no. 5, pp. 461–467, 2012.
- [67] G. Witz, V. Shklover, W. Steurer, S. Bachegowda, and H.-P. Bossmann, "High-temperature interaction of yttria stabilized zirconia coatings with cao–mgo–al<sub>2</sub>o<sub>3</sub>–sio<sub>2</sub> (cmas) deposits," *Surface and Coatings Technology*, vol. 265, pp. 244–249, 2015.
- [68] Z. Chen, S. Speakman, J. Howe, H. Wang, W. Porter, and R. Trice, "Investigation of reactions between vanadium oxide and plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 8, pp. 1403–1411, 2009.
- [69] S. Park, J. Kim, M. Kim, H. Song, and C. Park, "Microscopic observation of degradation behavior in yttria and ceria stabilized zirconia thermal barrier coatings under hot corrosion," *Surface and Coatings Technology*, vol. 190, no. 2, pp. 357–365, 2005.
- [70] J. A. Krogstad, Y. Gao, J. Bai, J. Wang, D. M. Lipkin, and C. G. Levi, "In situ diffraction study of the high-temperature decomposition of t'-zirconia," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 98, no. 1, pp. 247–254, 2015.

- [71] P. K. Schelling, S. R. Phillpot, and D. Wolf, "Mechanism of the cubic-to-tetragonal phase transition in zirconia and yttria-stabilized zirconia by molecular-dynamics simulation," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, no. 7, pp. 1609–1619, 2001.
- [72] V. V. Sizov, M. J. Lampinen, and A. Laaksonen, "Molecular dynamics simulation of oxygen diffusion in cubic yttria-stabilized zirconia: Effects of temperature and composition," *Solid State Ionics*, vol. 266, pp. 29–35, 2014.
- [73] M. Mamivand, M. A. Zaeem, and H. El Kadiri, "A review on phase field modeling of martensitic phase transformation," *Computational Materials Science*, vol. 77, pp. 304–311, 2013.
- [74] L. D. Landau, "On the theory of phase transitions. i.," *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, vol. 11, p. 19, 1937.
- [75] X. Xia, *Computational modelling study of yttria-stabilized zirconia*. PhD thesis, UCL (University College London), 2010.
- [76] X. Xie, R. Kumar, J. Sun, and L. Henson, "Structure and conductivity of yttria-stabilized zirconia co-doped with  $\text{gd}_2\text{o}_3$ : A combined experimental and molecular dynamics study," *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 17, pp. 5660–5665, 2010.
- [77] M. Kilo, M. Taylor, C. Argirusis, G. Borchardt, B. Lesage, S. Weber, S. Scherrer, H. Scherrer, M. Schroeder, and M. Martin, "Cation self-diffusion of 44 ca, 88 y, and 96 zr in single-crystalline calcia-and yttria-doped zirconia," *Journal of applied physics*, vol. 94, no. 12, pp. 7547–7552, 2003.
- [78] G. Lu and E. Kaxiras, "An overview of multiscale simulations of materials," *arXiv preprint cond-mat/0401073*, 2004.
- [79] L.-Q. Chen, "Phase-field models for microstructure evolution," *Annual review of materials research*, vol. 32, no. 1, pp. 113–140, 2002.
- [80] N. Moelans, B. Blanpain, and P. Wollants, "An introduction to phase-field modeling of microstructure evolution," *Calphad*, vol. 32, no. 2, pp. 268–294, 2008.
- [81] J. Ballard, J. Davenport, C. Lewis, R. Doremus, L. Schadler, and W. Nelson, "Phase stability of thermal barrier coatings made from 8 wt. % yttria stabilized zirconia: A technical note," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 12, no. 1, pp. 34–37, 2003.
- [82] P. Boch, P. Fauchais, D. Lombard, B. Rogeaux, and M. Vardelle, "Plasma-sprayed zirconia coatings," in *Science and technology of zirconia II*, 1983.
- [83] E. Duderstadt and P. Agarwal, "Energy efficient engine, high pressure turbine thermal barrier coating. support technology report," 1983.

- [84] S. Levine and R. Miller, "Thermal-barrier coatings for utility gas turbines," 1982.
- [85] R. A. Miller and C. E. Lowell, "Failure mechanisms of thermal barrier coatings exposed to elevated temperatures," *Thin solid films*, vol. 95, no. 3, pp. 265–273, 1982.
- [86] F. Toriz, A. Thakker, and S. Gupta, "Thermal barrier coatings for jet engines," in *ASME 1988 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition*, pp. V005T13A012–V005T13A012, American Society of Mechanical Engineers, 1988.
- [87] M. Gupta, G. Dwivedi, P. Nylén, A. Vackel, and S. Sampath, "An experimental study of microstructure-property relationships in thermal barrier coatings," *Journal of thermal spray technology*, vol. 22, no. 5, pp. 659–670, 2013.
- [88] P. M. Rice, W. D. Kingery, H. Bowen, D. R. Uhlmann, G. Y. Onoda, L. L. Hench, J. B. Wachtman, W. R. Cannon, and M. J. Matthewson, "Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering," 1997.
- [89] R. A. Miller, "Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions," *Journal of thermal spray technology*, vol. 6, no. 1, p. 35, 1997.
- [90] V. Kumar and K. Balasubramanian, "Progress update on failure mechanisms of advanced thermal barrier coatings: A review," *Progress in Organic Coatings*, vol. 90, pp. 54–82, 2016.
- [91] S. Badwal, F. Ciacchi, and D. Milosevic, "Scandia–zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation," *Solid State Ionics*, vol. 136, pp. 91–99, 2000.
- [92] S. Litzelman, J. Hertz, W. Jung, and H. Tuller, "Opportunities and challenges in materials development for thin film solid oxide fuel cells," *Fuel Cells*, vol. 8, no. 5, pp. 294–302, 2008.
- [93] M. Yashima, M. Kakihana, and M. Yoshimura, "Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application," *Solid State Ionics*, vol. 86, pp. 1131–1149, 1996.
- [94] N. Curry, W. Janikowski, Z. Pala, M. Vilémová, and N. Markocsan, "Impact of impurity content on the sintering resistance and phase stability of dysprosia- and yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 23, no. 1-2, pp. 160–169, 2014.
- [95] A. Heuer and M. Rühle, "Overview no. 45: On the nucleation of the martensitic transformation in zirconia (zro<sub>2</sub>)," *Acta metallurgica*, vol. 33, no. 12, pp. 2101–2112, 1985.
- [96] G. V. Srinivasan, J.-F. Jue, S.-Y. Kuo, and A. V. Virkar, "Ferroelastic domain switching in polydomain tetragonal zirconia single crystals," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 72, no. 11, pp. 2098–2103, 1989.

- [97] D. Michel, L. Mazerolles, and M. Perez Y Jorba, "Fracture of metastable tetragonal zirconia crystals," *Journal of Materials Science*, vol. 18, no. 9, pp. 2618–2628, 1983.
- [98] A. V. Virkar and R. L. Matsumoto, "Ferroelastic domain switching as a toughening mechanism in tetragonal zirconia," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 69, no. 10, 1986.
- [99] A. G. Evans, "Perspective on the development of high-toughness ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 2, pp. 187–206, 1990.
- [100] M. N. Rahaman, J. R. Gross, R. E. Dutton, and H. Wang, "Phase stability, sintering, and thermal conductivity of plasma-sprayed zro 2–gd 2 o 3 compositions for potential thermal barrier coating applications," *Acta Materialia*, vol. 54, no. 6, pp. 1615–1621, 2006.
- [101] Y. Zhang, L. Guo, X. Zhao, C. Wang, and F. Ye, "Toughening effect of yb 2 o 3 stabilized zro 2 doped in gd 2 zr 2 o 7 ceramic for thermal barrier coatings," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 648, pp. 385–391, 2015.
- [102] H. Liu, S. Li, Q. Li, and Y. Li, "Investigation on the phase stability, sintering and thermal conductivity of sc 2 o 3–y 2 o 3–zro 2 for thermal barrier coating application," *Materials & Design*, vol. 31, no. 6, pp. 2972–2977, 2010.
- [103] M. Helminiak, N. Yanar, F. Pettit, T. Taylor, and G. Meier, "Factors affecting the microstructural stability and durability of thermal barrier coatings fabricated by air plasma spraying," *Materials and Corrosion*, vol. 63, no. 10, pp. 929–939, 2012.
- [104] D. Marshall, A. Evans, and M. Drory, "Transformation toughening in ceramics," *Fracture Mechanics of Ceramics*, vol. 6, pp. 289–307, 1983.
- [105] A. Evans and A. Heuer, "Review—transformation toughening in ceramics: Martensitic transformations in crack-tip stress fields," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 63, no. 5-6, pp. 241–248, 1980.
- [106] B. Basu, "Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics," *International Materials Reviews*, vol. 50, no. 4, pp. 239–256, 2005.
- [107] A. G. Evans and R. Cannon, "Overview no. 48: Toughening of brittle solids by martensitic transformations," *Acta metallurgica*, vol. 34, no. 5, pp. 761–800, 1986.
- [108] P. M. Kelly and L. F. Rose, "The martensitic transformation in ceramics—its role in transformation toughening," *Progress in Materials Science*, vol. 47, no. 5, pp. 463–557, 2002.
- [109] F. Lang, "Transformation toughening: Part 3, experimental observations in the zro2–y2o3 system," *J. Mater. Sci*, vol. 17, no. 1, pp. 240–6, 1982.

- [110] H. Tsukamoto, "Design against fracture of functionally graded thermal barrier coatings using transformation toughening," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, no. 13, pp. 3217–3226, 2010.
- [111] J. D. Osorio, A. Lopera-Valle, A. Toro, and J. P. Hernández-Ortiz, "Phase transformations in air plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings," *Dyna*, vol. 81, no. 185, pp. 13–18, 2014.
- [112] E. H. Kisi and C. Howard, "Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation," in *Key Engineering Materials*, vol. 153, pp. 1–36, Trans Tech Publ, 1998.
- [113] D. Hull and D. J. Bacon, *Introduction to dislocations*. Butterworth-Heinemann, 2001.
- [114] C. J. Howard, B. A. Hunter, and D.-J. Kim, "Oxygen position and bond lengths from lattice parameters in tetragonal zirconias," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, no. 1, pp. 241–243, 1998.
- [115] D. F. Zambrano Mera *et al.*, *Estudio calorimétrico mediante análisis por DSC y TGA de la degradación de recubrimientos de YSZ depositados por Air Plasma Spray*. PhD thesis, Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín.
- [116] P. Li, I.-W. Chen, and J. E. Penner-Hahn, "Effect of dopants on zirconia stabilization—an x-ray absorption study: II, tetravalent dopants," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, no. 5, pp. 1281–1288, 1994.
- [117] P. Li, I.-W. Chen, and J. E. Penner-Hahn, "Effect of dopants on zirconia stabilization—an x-ray absorption study: I, trivalent dopants," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, no. 1, pp. 118–128, 1994.
- [118] S.-M. Ho, "On the structural chemistry of zirconium oxide," *Materials science and engineering*, vol. 54, no. 1, pp. 23–29, 1982.
- [119] P. Kountouros and G. Petzow, "Defect chemistry, phase stability and properties of zirconia polycrystals," *Science and technology of zirconia V*, pp. 30–48, 1993.
- [120] H. Scott, "Phase relationships in the zirconia-yttria system," *Journal of Materials Science*, vol. 10, no. 9, pp. 1527–1535, 1975.
- [121] A. Ghosh, A. Suri, M. Pandey, S. Thomas, T. R. Mohan, and B. Rao, "Nanocrystalline zirconia-yttria system—a raman study," *Materials Letters*, vol. 60, no. 9, pp. 1170–1173, 2006.
- [122] J. Cho, J. Park, and J. An, "Low thermal conductivity of atomic layer deposition yttria-stabilized zirconia (ysz) thin films for thermal insulation applications," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, no. 9, pp. 3131–3136, 2017.

- [123] S. Ji, G. Y. Cho, W. Yu, P.-C. Su, M. H. Lee, and S. W. Cha, "Plasma-enhanced atomic layer deposition of nanoscale yttria-stabilized zirconia electrolyte for solid oxide fuel cells with porous substrate," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 5, pp. 2998–3002, 2015.
- [124] L. Gao, H. Guo, L. Wei, C. Li, S. Gong, and H. Xu, "Microstructure and mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings prepared by plasma spray physical vapor deposition," *Ceramics International*, vol. 41, no. 7, pp. 8305–8311, 2015.
- [125] S. Hong, D. Lee, Y. Lim, J. Bae, and Y.-B. Kim, "Yttria-stabilized zirconia thin films with restrained columnar grains for oxygen ion conducting electrolytes," *Ceramics International*, vol. 42, no. 15, pp. 16703–16709, 2016.
- [126] J. Zhang, "Thermal cycling effect on mechanical properties of yttria-stabilized tetragonal zirconia," in *Key Engineering Materials*, vol. 538, pp. 121–124, Trans Tech Publ, 2013.
- [127] B. S. Mitchell, *An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers*. John Wiley & Sons, 2004.
- [128] M. Yoshimura, "Phase stability of zirconia," *Am. Ceram. Soc. Bull.:(United States)*, vol. 67, no. 12, 1988.
- [129] M. Finnis, A. Paxton, M. Methfessel, and M. Van Schilfgaarde, "Crystal structures of zirconia from first principles and self-consistent tight binding," *Physical review letters*, vol. 81, no. 23, p. 5149, 1998.
- [130] S. Fabris, A. T. Paxton, and M. W. Finnis, "Relative energetics and structural properties of zirconia using a self-consistent tight-binding model," *Physical Review B*, vol. 61, no. 10, p. 6617, 2000.
- [131] S. Fabris, A. T. Paxton, and M. W. Finnis, "A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only," *Acta Materialia*, vol. 50, no. 20, pp. 5171–5178, 2002.
- [132] D.-J. Kim, H.-J. Jung, and I.-S. Yang, "Raman spectroscopy of tetragonal zirconia solid solutions," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, no. 8, pp. 2106–2108, 1993.
- [133] X. Huang, D. Wang, M. Lamontagne, and C. Moreau, "Experimental study of the thermal conductivity of metal oxides co-doped yttria stabilized zirconia," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 149, no. 1, pp. 63–72, 2008.
- [134] J. E. Petitjean, R. M. Kearsey, and X. Huang, "On the thermodynamics and microstructure of variably cooled and co-doped  $y_2 o_3$ -zro<sub>2</sub> for application to thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 7, pp. 1843–1849, 2010.

- [135] G. Yan, Z. F. Qiang, H. Hui, L. Yuan, and L. Ying, "Sintering behavior of  $\gamma$ -doped zro<sub>2</sub> ceramics: the effect of additive rare earth oxides," *J Ceram Process Res*, vol. 14, pp. 270–276, 2008.
- [136] S.-Y. Yang, J.-H. Lee, J.-J. Kim, and J.-S. Lee, "Sintering behavior of  $\gamma$ -doped zro<sub>2</sub> ceramics: the effect of al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> and nb<sub>2</sub>o<sub>5</sub> addition," *Solid State Ionics*, vol. 172, no. 1, pp. 413–416, 2004.
- [137] B. R. Marple, J. Voyer, C. Moreau, and D. R. Nagy, "Corrosion of thermal barrier coatings by vanadium and sulfur compounds," *Materials at high temperatures*, vol. 17, no. 3, pp. 397–412, 2000.
- [138] A. Khalid and Z. M. Gasem, "Effect of vanadium contaminated fuel on bond coat and bond coat/top coat interface of thermal barrier coatings," in *Applied Mechanics and Materials*, vol. 110, pp. 886–891, Trans Tech Publ, 2012.
- [139] L. A. Girifalco, *Statistical mechanics of solids*, vol. 58. OUP USA, 2003.
- [140] P. Shewmon and M. Janßen, *Diffusion in solids*. Springer, 2016.
- [141] W. M. Deen, *Analysis of Transport Phenomena, Topics in Chemical Engineering*. Oxford University Press, New York, second edition ed., 2012.
- [142] J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, and D. R. Clarke, "The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 9, pp. 1901–1920, 2009.
- [143] v. n. p. y. p. Khan, M and áSaiful Islam, M and Bates, DavidáR, journal=Journal of Materials chemistry, "Cation doping and oxygen diffusion in zirconia: a combined atomistic simulation and molecular dynamics study,"
- [144] R. González-Romero, J. Meléndez, D. Gómez-García, F. Cumbreira, A. Domínguez-Rodríguez, and F. Wakai, "Cation diffusion in yttria-zirconia by molecular dynamics," *Solid State Ionics*, vol. 204, pp. 1–6, 2011.
- [145] S. Tsiapas, "Effect of dopants on the phase stability of zirconia-based plasma sprayed thermal barrier coatings," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, no. 1, pp. 61–72, 2010.
- [146] H. Solmon, J. Chaumont, C. Dolin, and C. Monty, "Zr, y and o self diffusion in zr<sub>1-x</sub>yo<sub>2-x/2</sub>(x= o. 17)," *Ceramic transactions*, vol. 24, pp. 175–184, 1991.
- [147] D. Gómez-García, J. Martínez-Fernández, A. Domínguez-Rodríguez, and J. Castaing, "Mechanisms of high-temperature creep of fully stabilized zirconia single crystals as a function of the yttria content," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, no. 7, pp. 1668–1672, 1997.

- [148] D. Dimos and D. L. Kohlstedt, "Diffusional creep and kinetic demixing in yttria-stabilized zirconia," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 70, no. 8, pp. 531–536, 1987.
- [149] W. Mackrodt and P. Woodrow, "Theoretical estimates of point defect energies in cubic zirconia," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 69, no. 3, pp. 277–280, 1986.
- [150] F. Chien and A. Heuer, "Lattice diffusion kinetics in  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized cubic  $\text{ZrO}_2$  single crystals: a dislocation loop annealing study," *Philosophical Magazine A*, vol. 73, no. 3, pp. 681–697, 1996.
- [151] Y. Dong, L. Qi, J. Li, and I.-W. Chen, "A computational study of yttria-stabilized zirconia: II. cation diffusion," *Acta Materialia*, 2017.
- [152] C. Lee, H. Kim, H. Choi, and H. Ahn, "Phase transformation and bond coat oxidation behavior of plasma-sprayed zirconia thermal barrier coating," *Surface and Coatings Technology*, vol. 124, no. 1, pp. 1–12, 2000.
- [153] S. Chen, Y. Xu, and Y. Jiao, "Modeling morphology evolution and densification during solid-state sintering via kinetic monte carlo simulation," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 24, no. 8, p. 085003, 2016.
- [154] C. B. Meher-Homji and G. Gabriles, "Gas turbine blade failures—causes, avoidance, and troubleshooting," in *27th Turbomachinery Symposium, Houston, TX, Sept*, pp. 20–24, 1998.
- [155] I. V. Belova, G. E. Murch, D. Samuelis, and M. Martin, "Diffusion kinetics analysis of cation diffusion in ysz and lsgm," in *Defect and Diffusion Forum*, vol. 273, pp. 445–454, Trans Tech Publ, 2008.
- [156] J. W. Fairbanks and R. J. Hecht, "The durability and performance of coatings in gas turbine and diesel engines," *Materials Science and Engineering*, vol. 88, pp. 321–330, 1987.
- [157] R. Jones, "Thermal barrier coatings," in *Metallurgical and ceramic protective coatings*, pp. 194–235, Springer, 1996.
- [158] R. L. Jones, "Some aspects of the hot corrosion of thermal barrier coatings," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 6, no. 1, pp. 77–84, 1997.
- [159] A. Foster, H. Von Doering, and M. Hilt, "Fuels flexibility in heavy-duty gas turbines," *GE Company*, 1983.
- [160] M. P. Borom, C. A. Johnson, and L. A. Peluso, "Role of environment deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 86, pp. 116–126, 1996.

- [161] M. Bacos, J. Dorvaux, O. Lavigne, R. Mévrel, M. Poulain, C. Rio, and M. Vidal-Sétif, "Performance and degradation mechanisms of thermal barrier coatings for turbine blades: a review of onera activities," *AerospaceLab*, no. 3, pp. p-1, 2011.
- [162] C. G. Levi, J. W. Hutchinson, M.-H. Vidal-Sétif, and C. A. Johnson, "Environmental degradation of thermal-barrier coatings by molten deposits," *MRS bulletin*, vol. 37, no. 10, pp. 932-941, 2012.
- [163] H.-f. Liu, X. Xiong, X.-b. Li, and Y.-l. Wang, "Hot corrosion behavior of sc 2 o 3-y 2 o 3-zro 2 thermal barrier coatings in presence of na 2 so 4+ v 2 o 5 molten salt," *Corrosion Science*, vol. 85, pp. 87-93, 2014.
- [164] M. Habibi, L. Wang, and S. Guo, "Evolution of hot corrosion resistance of ysz, gd 2 zr 2 o 7, and gd 2 zr 2 o 7+ ysz composite thermal barrier coatings in na 2 so 4+ v 2 o 5 at 1050 c," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 8, pp. 1635-1642, 2012.
- [165] Z. Xu, L. He, R. Mu, S. He, G. Huang, and X. Cao, "Hot corrosion behavior of rare earth zirconates and yttria partially stabilized zirconia thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, no. 21, pp. 3652-3661, 2010.
- [166] R. Jones, C. Williams, and A. Jones, "Reaction of vanadium compounds with ceramic oxides," *J. Electrochem. Soc.:(United States)*, vol. 133, no. 1, 1986.
- [167] H. L. Lukas, S. G. Fries, and B. Sundman, *Computational thermodynamics: the Calphad method*, vol. 131. Cambridge university press Cambridge, 2007.
- [168] P. Spencer, "A brief history of calphad," *Calphad*, vol. 32, no. 1, pp. 1-8, 2008.
- [169] A. Miodownik, "Phenomenological calculations of phase-equilibria: the calphad approach," in *Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations*, pp. 45-79, Springer, 1994.
- [170] M. Asadikiya, H. Sabarou, M. Chen, and Y. Zhong, "Phase diagram for a nano-yttria-stabilized zirconia system," *RSC Advances*, vol. 6, no. 21, pp. 17438-17445, 2016.
- [171] F. C. Campbell, *Phase diagrams: understanding the basics*. ASM International, 2012.
- [172] D. Sangalli and A. Debernardi, "Exchange-correlation effects in the monoclinic to tetragonal phase stabilization of yttrium-doped zro 2: A first-principles approach," *Physical Review B*, vol. 84, no. 21, p. 214113, 2011.
- [173] J. M. Sanchez, "First principles calculation of phase diagrams," in *Structural and Phase Stability of Alloys*, pp. 151-165, Springer, 1992.
- [174] G. Cousland, X. Cui, S. Ringer, A. Smith, A. Stampfl, and C. Stampfl, "Electronic and vibrational properties of yttria-stabilised zirconia from first-principles for 10-40mol % y 2 o 3," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 75, no. 11, pp. 1252-1264, 2014.

- [175] Y. Zhang and J. Zhang, "First principles study of structural and thermodynamic properties of zirconia," *Materials Today: Proceedings*, vol. 1, no. 1, pp. 44–54, 2014.
- [176] C. Carbogno, C. G. Levi, C. G. Van de Walle, and M. Scheffler, "Ferroelastic switching of doped zirconia: Modeling and understanding from first principles," *Physical Review B*, vol. 90, no. 14, p. 144109, 2014.
- [177] M. Kilo, R. A. Jackson, and G. Borchardt, "Computer modelling of ion migration in zirconia," *Philosophical Magazine*, vol. 83, no. 29, pp. 3309–3325, 2003.
- [178] X. Li and B. Hafskjold, "Molecular dynamics simulations of yttrium-stabilized zirconia," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 7, no. 7, p. 1255, 1995.
- [179] G. Murch, "Monte carlo calculation as an aid in teaching solid-state diffusion," *American Journal of Physics*, vol. 47, no. 1, pp. 78–80, 1979.
- [180] J. P. Valleau, "Thermodynamic-scaling methods in monte carlo and their application to phase equilibria," *Advances in Chemical Physics: Monte Carlo Methods in Chemical Physics, Volume 105*, pp. 369–404, 1999.
- [181] R. Khanna and V. Sahajwalla, "Atomistic simulations of properties and phenomena at high temperatures," *Treatise on Process Metallurgy, Volume 1: Process Fundamentals*, vol. 1, p. 287, 2013.
- [182] B. Good, "Kinetic monte carlo simulation of cation diffusion in low-k ceramics," 2013.
- [183] S. M. Ross, *Introduction to probability models*. Academic press, 2014.
- [184] P. Atkins, J. d. Paula, and J. d. P. Peter Atkins, "Atkins's physical chemistry," tech. rep., 2010.
- [185] T. L. Hill, *An introduction to statistical thermodynamics*. Courier Corporation, 1960.
- [186] X. Cao, R. Vassen, and D. Stoeber, "Ceramic materials for thermal barrier coatings," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 1, pp. 1–10, 2004.
- [187] H. Q. Lavasani, Z. Valefi, N. Ehsani, and S. T. Masoule, "Comparison of the effect of sintering on the microstructure, micro hardness and phase composition of conventional and nanostructured ysz tbc's," *Ceramics International*, vol. 43, no. 15, pp. 12497–12504, 2017.
- [188] V. Lughì and D. R. Clarke, "Transformation of electron-beam physical vapor-deposited 8 wt % yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, no. 9, pp. 2552–2558, 2005.

- [189] S. Guo and Y. Kagawa, "Isothermal and cycle properties of eb-pvd yttria-partially-stabilized zirconia thermal barrier coatings at 1150 and 1300 c," *Ceramics international*, vol. 33, no. 3, pp. 373–378, 2007.
- [190] J. Brandon and R. Taylor, "Phase stability of zirconia-based thermal barrier coatings part i. zirconia-yttria alloys," *Surface and Coatings Technology*, vol. 46, no. 1, pp. 75–90, 1991.
- [191] B. Liang, C. Ding, H. Liao, and C. Coddet, "Phase composition and stability of nanostructured 4.7 wt. % yttria-stabilized zirconia coatings deposited by atmospheric plasma spraying," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 14, pp. 4549–4556, 2006.
- [192] N. Reddy and A. S. Gandhi, "Molten salt attack on t' yttria-stabilised zirconia by dissolution and precipitation," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, no. 10, pp. 1867–1874, 2013.
- [193] Z. Chen, N. Wu, J. Singh, and S. Mao, "Effect of al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> overlay on hot-corrosion behavior of yttria-stabilized zirconia coating in molten sulfate-vanadate salt," *Thin solid films*, vol. 443, no. 1, pp. 46–52, 2003.
- [194] A. A. Abubakar, S. S. Akhtar, A. F. M. Arif, and J. Mostaghimi, "The effect of porosity on the hot corrosion failure of thermal barrier coatings," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 23, no. 7, p. 075001, 2015.
- [195] M. Saremi, A. Keyvani, and M. Heydarzadeh Sohi, "Hot corrosion resistance and mechanical behavior of atmospheric plasma sprayed conventional and nanostructured zirconia coatings," in *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, vol. 5, pp. 720–727, World Scientific, 2012.
- [196] M. Loghman-Estarki, R. S. Razavi, and H. Jamali, "Effect of molten v<sub>2</sub>o<sub>5</sub> salt on the corrosion behavior of micro-and nano-structured thermal sprayed sysz and ysz coatings," *Ceramics International*, vol. 42, no. 11, pp. 12825–12837, 2016.
- [197] J. Ilavsky, J. Wallace, and J. K. Stalick, "Thermal spray yttria-stabilized zirconia phase changes during annealing," *Journal of thermal spray technology*, vol. 10, no. 3, pp. 497–501, 2001.
- [198] N. R. Rebollo, A. S. Gandhi, and C. G. Levi, "Phase stability issues in emerging tbc systems," *High temperature corrosion and materials chemistry iv*, pp. 431–442, 2003.
- [199] K. Jiang, S. Liu, and X. Wang, "Phase stability and thermal conductivity of nanostructured tetragonal yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings deposited by air-plasma spraying," *Ceramics International*, vol. 43, no. 15, pp. 12633–12640, 2017.

- 
- [200] D. Zambrano, A. Barrios, L. Tobón, C. Serna, P. Gómez, J. Osorio, and A. Toro, "Thermal properties and phase stability of yttria-stabilized zirconia (ysz) coating deposited by air plasma spray onto a ni-base superalloy," *Ceramics International*, 2017.