CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS S.C. DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Análisis de la rugosidad progresiva en una capa de enlace NiCoCrAlYTa para aplicaciones en recubrimientos de barrera térmica

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRIA EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

Ing. Aureliano Martínez Hernández

Asesor:

Dr. José Martín Herrera Ramírez

Co-asesor:

Dra. Bárbara Bermudez Reyes

CHIHUAHUA, CHIH. **Agosto, 2018**

Resumen

Las superaleaciones base-níquel como NiCoCrAlYTa son ampliamente utilizadas en aplicaciones de alta temperatura, como componentes de turbinas de gas en la industria energética y aeroespacial, debido a su resistencia, alto módulo de elasticidad y resistencia a la oxidación a altas temperaturas. Sin embargo, el procesamiento de estas aleaciones es complejo y costoso, y las aleaciones se usan actualmente como una capa de enlace (bond coat) en recubrimientos de barrera térmica (TBC).

Una de las formas más importantes de degradación de los TBC está asociada con la rugosidad progresiva, también denominada Rumpling, a lo largo de la superficie de la capa de enlace junto con la capa TGO, el Rumpling se ve favorecido durante el curso de la oxidación cíclica.

En este trabajo, la oxidación cíclica se realizó con un temple al aire, entre temperatura ambiente y 1150 °C utilizando un horno tubular. Se realizaron 3 ciclos térmicos distintos con distintas velocidades de calentamiento y tiempos de permanencia, a 1150 °C. además el recubrimiento muestra otros mecanismos de degradación concomitantes como son heterogeneidades de espesor en el TGO, acompañado crecimientos de óxidos no homogéneos sobre la capa TGO esto es debido a los óxidos formados durante la preparación de los recubrimientos, ya que estos promueven la formación de óxidos mixtos en la superficie del recubrimiento, así como también desprendimientos de la capa de óxido.

.

Contenido

Resumen 1
Justificación 6
Capítulo I: Introducción 7
Desarrollo de materiales para motores de turbina a reacción 8
Introducción a las superaleaciones base Níquel 8
Introducción a los recubrimientos de barrera térmica 8
Introducción a la pulverización térmica 9
Concepto de pulverización térmica 10
Capitulo II: Revisión bibliográfica 12
Recubrimientos protectores 13
Recubrimientos de barrera térmica (TBCs) 13
Capa cerámica 16
Requerimientos de la capa cerámica 16
Materiales para recubrimiento cerámico 16
Capa de enlace 18
Requerimiento para la capa de enlace 18
Materiales de capa de enlace 18
Recubrimientos de superposición (MCrAlY) 18
Oxido crecido térmicamente 19
Tensiones en el TGO 19
Mecanismos de falla de los TBC 20
Rugosidad progresiva (Rumpling) 20
Degradación ambiental 22
Procesos de rociado térmico 24
Pulverización por plasma atmosférico (APS) 24
Proyección térmica de alta velocidad (HVOF) 25
Hipótesis y Objetivos 26
Hipótesis. 26
Objetivo general 26
Objetivos específicos. 26

Capítulo III: Experimentación 27
Descripción de técnicas utilizados para la caracterización de las muestras 28
Difracción de Rayos X (DRX) 28
Microscopia electrónica de barrido (MEB) 28
Perfilómetro (Microscopio de escaneo láser) 29
Preparación de muestras 29
Acondicionamiento del sustrato Inconel 718 29
Aplicación del recubrimiento por los procesos Plasma spray y HVOF 30
Caracterización del polvo 30
Consolidación de polvos NiCoCrAlYTa 31
Preparación de las superficies 32
Tratamientos térmicos 33
Medición de la rugosidad 34
Capitulo IV: Resultados y análisis de resultados 36
Caracterización del polvo NiCoCrAlYTa 37
Consolidación de los polvos NiCoCrAlYTa 38
Carburización durante el proceso SPS 39
Recubrimientos por los procesos HVOF y Plasma spray 40
Obtención de distintos espesores en los recubrimientos 40
Difracción de rayos X 41
Mapeo de recubrimeintos por HVOF y Plsama Spray 43
Análisis de la rugosidad 45
Conclusiones: 55

Figura 3 Morfología y tamaño de particula de polvo NiCoCrAlYTa **¡Error! Marcador no definido.**
Figura 4 Graficas de distribución de tamaños de partícula **¡Error! Marcador no definido.**
Figura 5 Identificación de fases por EDS en la muestra SPS **¡Error! Marcador no definido.**
Figura 6 difracto grama de aleación consolidada por SPS. **¡Error! Marcador no definido.**
Figura 7 Micrografías por MEB en sección transversal del recubrimiento por plasma (P6-1 izquierda) y HVOF (H6-2derecha). ..... **¡Error! Marcador no definido.**
Figura 8 Espesores de los recubrimiento ~60 μm (izquierda), ~120 μm (centro) y ~180 μm (derecha). ..... **¡Error! Marcador no definido.**
Figura 9 fases presentes en los procesos antes de los ciclos térmicos, y en el material de partida ..... **¡Error! Marcador no definido.**
Figura 10 fases presentes en función del tiempo, Proceso HVOF **¡Error! Marcador no definido.**
Figura 11 fases presentes en función del tiempo, Proceso SPS **¡Error! Marcador no definido.**
Figura 12 fases presentes en función del tiempo, Proceso APS **¡Error! Marcador no definido.**
Figura 13 mapeo del recubrimiento HVOF ..... **¡Error! Marcador no definido.**
Figura 14 mapeo del recubrimiento por APS ..... **¡Error! Marcador no definido.**
Figura 15 superficie 3D de la zona analizada ..... **¡Error! Marcador no definido.**
Figura 16 superficie 2D zona analizada (izquierda) Curva de rugosidad la superficie analizada (derecha) ..... **¡Error! Marcador no definido.**
Figura 17 Análisis de mecanismo de falla por espalación .. **¡Error! Marcador no definido.**
Figura 18 análisis de la morfología del TGO la imagen de la derecha es un aumento de la zona izquierda ..... **¡Error! Marcador no definido.**
Figura 19 superficie analizada para recubrimiento HVOF 60 μm TT1 **¡Error! Marcador no definido.**
Figura 20 superficie analizada para recubrimiento HVOF 60 μm TT2 **¡Error! Marcador no definido.**
Figura 21 superficie analizada para recubrimiento HVOF 60 μm TT2 **¡Error! Marcador no definido.**
Figura 22 Micrografías por MEB del análisis de la morfología del TGO en donde se observan zonas sin oxido ..... **¡Error! Marcador no definido.**
Figura 23 superficie analizada psra recubrimiento APS 60 μm TT1 5 ciclos (izquierda) y 35 ciclos (derecha) ..... **¡Error! Marcador no definido.**
Figura 24 análisis de la morfología del TGO con zonas discontinuas de la capa TGO para un recubrimiento por APS ..... **¡Error! Marcador no definido.**
Figura 25 superficie analizada para recubrimiento APS 60 μm TT2 1 ciclos (izquierda) y 5 ciclos (derecha) ..... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 26 Micrografías por MEB del análisis de la morfología del TGO con zonas discontinuas y crecimiento no homogéneo de la capa de oxido. **¡Error! Marcador no definido.**
Figura 25 crecimiento no homogéneo del TGO en proceso APS **¡Error! Marcador no definido.**
Figura 26 ..... **¡Error! Marcador no definido.**

Justificación

Actualmente se han llevado a cabo algunos estudios experimentales sobre la evolución de la rugosidad progresiva y cómo se ve afectada por distintas variables experimentales, esto con la finalidad de esclarecer la falla de las barreras térmicas (TBC) durante ciclos térmicos.

Este trabajo de investigación estuvo enfocado a estudiar la rugosidad progresiva en recubrimientos NiCoCrAlYTa depositados mediante los procesos High Velocity Oxygen Fuel (HVOF) y Plasma Spray.

Capítulo I: Introducción

Desarrollo de materiales para motores de turbina a reacción

Los motores de turbina de gas utilizados para la propulsión de aeronaves y de generación eléctrica son motores Carnot donde su eficiencia y potencia central están directamente relacionadas con la temperatura del gas que ingresa a la sección de la turbina [1]. Para maximizar su eficiencia operativa, las turbinas deberían funcionar a temperaturas lo más altas posible [2]. Por estas razones, las superaleaciones a base de Ni, que poseen una combinación de alto punto de fusión (~ 1300 °C) y propiedades mecánicas superiores (por ejemplo, resistencia a la fluencia) a altas temperaturas, se utilizan exclusivamente [3].

Las mejoras adicionales en la eficiencia de los motores de turbina de gas, tanto para aumentar la producción de electricidad como para los motores a reacción, relación empuje-peso, requiere temperaturas de operación aún más altas. Es poco probable que este requisito se consiga mediante un mayor desarrollo de las superaleaciones por si solas, ya que las temperaturas de los gases calientes en los motores actuales superan el punto de fusión de las superaleaciones base Ni en cientos de grados. La única forma en que las turbinas pueden sobrevivir en un entorno tan extremadamente duro es mediante un enfriamiento interno y externo excesivo, que, sin embargo, es perjudicial para la eficiencia general del motor. Para abordar estos desafíos, en las últimas décadas se ha introducido y desarrollado un concepto de ingeniería alternativo, que consiste en aplicar recubrimientos de barrera térmica avanzados (TBC por su acrónimo en inglés) sobre superaleaciones base Ni. La aplicación de TBC conduce a aumentos significativos en la temperatura del motor, mucho más grande que cualquier desarrollo de materiales anterior, incluida la aplicación de superaleaciones mono-cristalinas, lo que aumenta la eficiencia del motor [2].

Introducción a las superaleaciones base Níquel

Las superaleaciones base níquel son las más complejas de las superaleaciones y se utilizan en las partes más calientes de motores de aviación, constituyendo más del 50% del peso del motor. Son endurecidas por solución sólida para uso a menor temperatura, o endurecidas por precipitación para uso a temperaturas más altas. Las aleaciones a base de níquel contienen al menos 50% de níquel y se caracterizan por la alta estabilidad de fase FCC de la matriz austenítica γ. Muchas aleaciones base níquel contienen 10-20% de cromo, hasta aproximadamente 8% de aluminio y titanio combinados, 5-15% de cobalto, y pequeñas cantidades de boro, circonio, hafnio y carbono. Otras adiciones de aleación comunes son molibdeno, niobio, tántalo, tungsteno y renio. El cromo y aluminio son importantes para proporcionar resistencia a la oxidación mediante la formación de los óxidos de Cr_2O_3 y Al_2O_3 respectivamente [4].

Introducción a los recubrimientos de barrera térmica

Los TBC son utilizadas en las secciones calientes de motores de turbina a reacción para proteger los componentes de superaleación y mejorar la eficiencia del motor. Un sistema TBC típico consiste en una capa cerámica (topcoat) típicamente hecha de zircona estabilizada con itria de 7-8% en peso y una capa de enlace metálico intermedia (bondcoat) depositada

sobre un sustrato de superaleación. Tras la exposición a temperaturas de funcionamiento, se desarrolla un oxido crecido térmicamente (TGO por sus siglas en ingles), predominantemente α-Al_2O_3, desarrollada entre la capa de enlace y la capa cerámica. Los TBC modernos constan de cuatro constituyentes primarios Figura 3, y cada uno tiene funciones y propiedades específicas. La capa cerámica proporciona aislamiento térmico; el TGO proporciona resistencia a la oxidación; la capa de enlace promueve la formación del TGO protector y mejora la unión al sustrato; la superaleación soporta las cargas. Todo el sistema TBC es dinámico y todos los componentes interactúan entre sí para controlar el rendimiento y la durabilidad de los TBC [5].

Introducción a la pulverización térmica

La pulverización térmica o Thermal Spray se inventó y se aplicó por primera vez en 1909, el ingeniero suizo Max Ulrich Schoop obtuvo una primera patente para la aplicación de plomo y zinc como recubrimientos protectores. Inicialmente, usó un proceso de combustión como fuente de calor para la fusión de alambres metálicos. Un flujo de alta velocidad de aire o gas inerte sirvió para atomizar el metal en estado líquido e impulsar las gotas formadas hacia el sustrato donde se solidificó como una capa. Más tarde, también usó un arco eléctrico para este propósito.

En las siguientes décadas, la pulverización térmica evolucionó tanto en términos de tecnología como de la gran variedad de materiales que podrían pulverizarse. La fuerza motriz ha sido mayormente económica ya que ofrecía medios para modificar las propiedades superficiales de piezas y componentes donde solo la superficie tiene que estar hecha de materiales costosos [6].

Las tecnologías de recubrimiento se pueden dividir en deposición de películas delgadas y deposición de películas gruesas. Las películas delgadas con espesores de menos de 20 μm ofrecen una excelente mejora de las propiedades de la superficie. Sin embargo, la mayoría de las tecnologías de película delgada requieren un ambiente de presión reducida y, por lo tanto, son más caras e imponen un límite en el tamaño y la forma del sustrato. Las películas gruesas tienen un grosor de >30 μm, hasta varios milímetros. Se requieren cuando el rendimiento funcional depende del grosor de la capa, por ejemplo, en recubrimientos de barrera térmica, cuando las condiciones de erosión y corrosión fuertes provocan desgaste y la vida del componente depende del grosor de la capa, o cuando se restauran las dimensiones originales de las piezas desgastadas [6].

Los métodos usuales para aplicar recubrimientos metálicos son la pulverización por plasma atmosférico (APS por sus siglas en inglés), la alternativa de menor costo, la pulverización con plasma al vacío (VPS por sus siglas en inglés) o la pulverización con plasma a baja presión (LPPS por sus siglas en ingles). La proyección térmica de alta velocidad (HVOF) se ha utilizado más recientemente como un método de deposición alternativo debido a su bajo costo y depósitos de alta calidad, que tienen tasas de oxidación a alta temperatura en el mismo nivel o incluso más bajas que las de recubrimientos similares de VPS o LPPS [7].

Concepto de pulverización térmica

La pulverización térmica comprende un grupo de procesos de recubrimientos en el que los materiales metálicos o no metálicos finamente divididos se depositan en estado fundido o semifundido para formar un recubrimiento.

El concepto general de pulverización térmica se muestra en la **Figura 1**La parte central del sistema es una antorcha, que convierte la energía suministrada, energía química para la combustión o energía eléctrica para procesos basados en plasma, en una corriente de gases calientes. El material de recubrimiento se calienta, eventualmente se funde y es acelerado por esta corriente de gas a alta temperatura y alta velocidad hacia un sustrato, donde la partícula / gota se deforma para generar un splat, y donde múltiples capas de splats forman el recubrimiento [6].

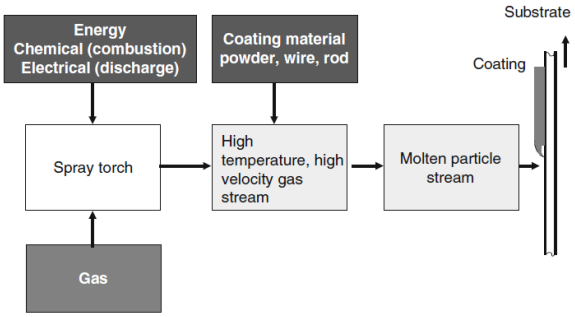


Figura 1.Esquema del concepto de pulverización térmica

La pulverización térmica es un término genérico para un grupo de procesos de revestimiento donde el recubrimiento se deposita sobre un sustrato preparado, aplicando una corriente de partículas metálicas o no metálicas, que se aplanan más o menos formando plaquetas, llamadas splats, con varias capas de estos splats se forma el revestimiento. Sobre el impacto se forma un enlace con la superficie, las partículas posteriores causan una acumulación del recubrimiento hasta su espesor final. La Figura 2. ilustra el principio del proceso de pulverización por plasma [6].

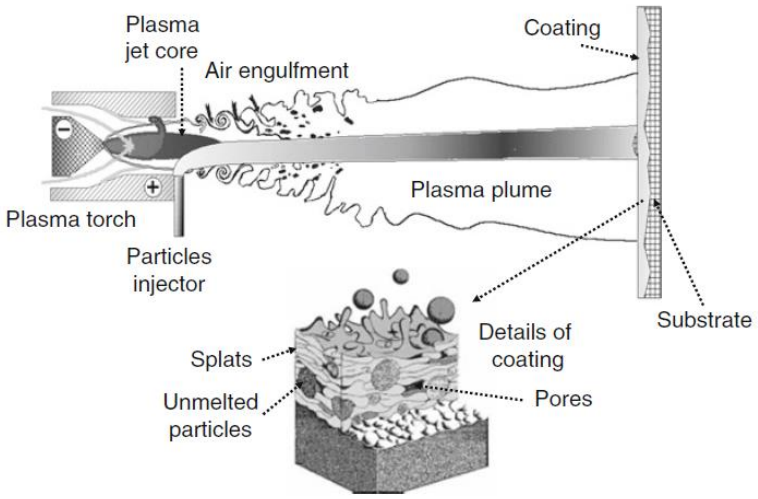


Figura 2. Esquema de los diferentes pasos del proceso de pulverización por plasma

La mayoría de los procesos de pulverización operan en aire como la atmósfera circundante, lo que resulta en cierta oxidación del recubrimiento, que aumenta drásticamente con la temperatura de las partículas rociadas. Esta oxidación puede suprimirse, o al menos reducirse significativamente, si la pulverización se realiza en una atmósfera controlada o en un vacío suave o se logra con el proceso de pulverización en frío [7].

Capitulo II: Revisión bibliográfica

Recubrimientos protectores

La razón de aplicar un recubrimiento con propiedades protectoras a la superficie de una superaleación base níquel se practicó por primera vez en la década de 1960, con lo que se abrió una amplia área de aplicación. Desde entonces, se han utilizado álabes de turbina para motores de aviación con recubrimientos protectores [8].

Un recubrimiento para uso en altas temperaturas se define como una capa superficial de un material que puede ser metálico, cerámico o de una combinación de éstos y que puede evitar o inhibir la interacción directa entre el metal base y un ambiente potencialmente dañino [9].

El propósito de un recubrimiento sobre una superaleación es evitar el ataque ambiental por tiempo prolongado con el máximo grado de fiabilidad. Las superaleaciones generalmente son susceptibles a la oxidación, la cual es la principal condición ambiental que afecta su vida útil. A temperaturas moderadas de aproximadamente 870°C e inferiores, la oxidación uniforme no es un problema importante. Sin embargo, a altas temperaturas las superaleaciones comerciales base níquel y cobalto son atacadas por el oxígeno. El nivel de resistencia a la oxidación a temperaturas inferiores a 980°C está en función del contenido de cromo en forma de cromita (Cr_2O_3), que forma una capa protectora de óxido. A temperaturas superiores a 980°C, el contenido de aluminio incrementa la resistencia a la oxidación, al formarse una capa protectora de óxido de aluminio (Al_2O_3) [10].

Además de la resistencia a la corrosión, los recubrimientos para superaleaciones requieren resistir a ciclos térmicos, velocidades rápidas y esfuerzos mecánicos, sin que presenten fracturas. Adicionalmente, en aplicaciones de componentes para turbinas, deben resistir los impactos de partículas sólidas que pasan por la turbina durante su funcionamiento y que provocan erosión [10].

Recubrimientos de barrera térmica (TBCs)

Este tipo de recubrimientos tiene una función diferente al de los anteriormente descritos pues actúa como un aislante térmico en componentes refrigerados para que su superficie experimente temperaturas menores que las de servicio.

Los recubrimientos de barrera térmica (TBC) son recubrimientos cerámicos de óxido refractario aplicados a las superficies de piezas metálicas en la parte más caliente de los motores de turbina de gas (Figuras 3 y 4) [1]. Los sistemas TBC están compuestos por materiales de baja conductividad térmica y alta resistencia a los choques térmicos, con una gran porosidad que es responsable de conductividades térmicas aún menores que las del material denso. Los sistemas TBC constan de cuatro capas la capa superior es una cerámica comúnmente hecha de ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 (YSZ por sus siglas en ingles). Además de la alta conductividad iónica de este material cerámico, su porosidad es alta y, por lo tanto, permite el paso de oxígeno y de las especies responsables de la corrosión, lo que hace necesaria la presencia de una capa de “enlace” ubicada entre la capa cerámica y el substrato, [9] la cual sirve como un depósito de aluminio para la capa de óxido crecido térmicamente (TGO) ubicada entre la capa superior y la capa de enlace. La cuarta capa es el sustrato, un componente metálico que se debe aislar, y generalmente se compone de una superaleación

base níquel γ-γ' [11]. Con enfoques de enfriamiento modernos, los TBC pueden disminuir la temperatura experimentada por el sustrato hasta en 300 ° C [11].

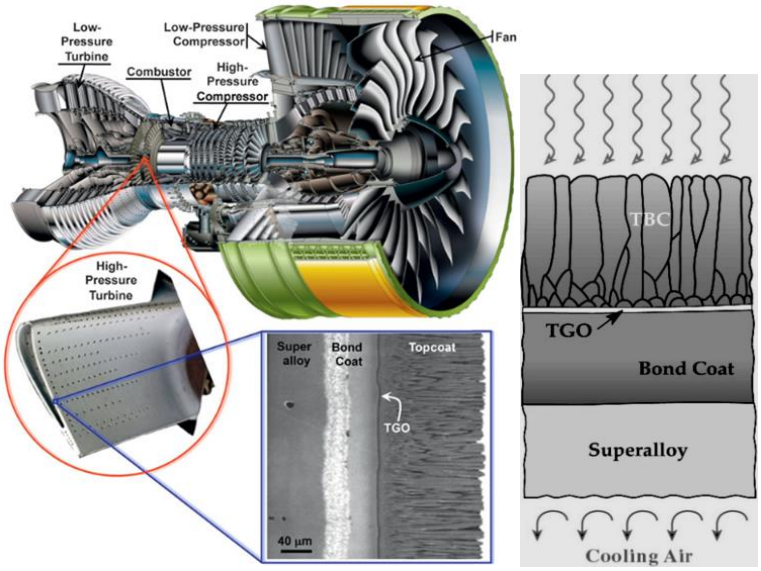


Figura 3. Sección caliente del motor de la turbina de gas (izquierda) e ilustración esquemática de un sistema TBC (derecha) [12]

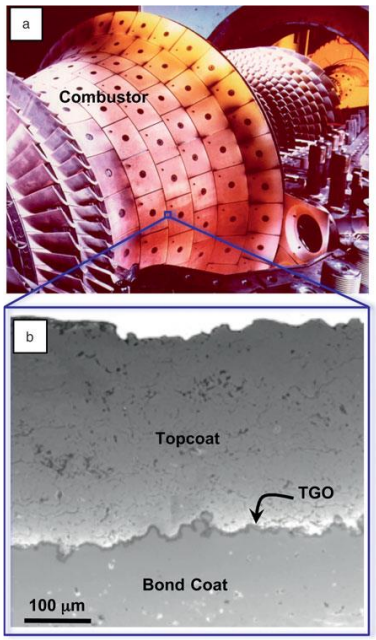


Figura 4.(a) Fotografía de una cámara de combustión con revestimiento de barrera térmica (TBC) y (b) imagen de microscopía electrónica de barrido de sección transversal que muestra un sistema TBC. Imagen de la referencia [1].

El uso de TBC junto con la tecnología de refrigeración de última generación ha permitido que los modernos motores de turbina de gas funcionen a temperaturas significativamente más

altas (cientos de grados por encima del punto de fusión de las superaleaciones) [2]. Al dirigir el aire a través de los canales, la aleación estructural se refrigera internamente: con el coeficiente de transferencia de calor determinado por el caudal (velocidad de flujo) y la geometría del canal. Sujeto a una temperatura de combustión, Tgas y un coeficiente de transferencia de calor externo, superponiendo un óxido aislante externo permite elevar la Tgas mientras se retiene la aleación a una temperatura máxima permisible fig.5 [13].

Si bien se han logrado mejoras notables en la potencia de salida y la eficiencia mediante el uso de TBC, las nuevas demandas de una mejor eficiencia del motor, fiabilidad y durabilidad plantean nuevos problemas y desafíos a los TBC existentes. En primer lugar, los TBC actualmente no se consideran "de máxima confianza" en la medida en que puedan utilizarse con la garantía de que no ocurrirá una falla de espalación [2]. La falla de los TBC puede poner en peligro el motor porque expone la aleación de carga subyacente a temperaturas superiores a su punto de fusión. Por lo tanto, es extremadamente importante desarrollar un modelo sólido de predicción de vida para los TBC. Para lograr esto, es esencial obtener una comprensión más completa de los mecanismos de falla de los TBC, así como un mejor modelado de la evolución de los TBC con una mejor descripción de las composiciones, microestructuras, geometrías, tensiones y propiedades. Dado que varios fenómenos inducidos térmicamente, como la oxidación, la difusión, la sinterización y las interacciones mecánicas entre las capas constituyentes, se producen simultáneamente en los TBC durante el servicio, es un gran desafío comprender sus mecanismos de falla y predecir sus tiempos de vida. Esto requiere grandes esfuerzos de modelado que incorporan parámetros extensos, así como validación experimental sustancial. El problema se complica aún más por el hecho de que los modos de falla de los TBC pueden variar dependiendo de las técnicas de deposición del recubrimiento y las condiciones de operación del motor. Por ejemplo, los TBC depositados mediante deposición física en fase vapor por haz de electrones (EB-PVD por sus siglas en ingles) y pulverización por plasma atmosférico (APS) son tan dispares en su morfología, microestructura y propiedades físicas térmicas que generalmente tienen diferentes mecanismos de falla [2]. En segundo lugar, es necesario mejorar la reproducibilidad de la deposición del revestimiento de manera que las capacidades potenciales de temperatura de los TBC existentes puedan explotarse y utilizarse plenamente con mayor confianza. Un cambio aparentemente menor de los parámetros de deposición puede causar una gran dispersión en la vida útil de los TBC [12]. De hecho, solo cerca de la mitad del posible aumento en la temperatura de operación dado por los TBC es considerado en el diseño actual del motor debido a la falta de confianza en la reproducibilidad del proceso de recubrimiento [1]. En tercer lugar, el aumento de la temperatura del motor plantea nuevos desafíos que los TBC necesitan no solo para reflejar o dispersar el transporte de calor a través del recubrimiento sino también para resistir el ataque de sales fundidas como aluminosilicatos de calcio-magnesio- (CMAS) [14]. Esto requerirá el desarrollo de nuevos diseños de ingeniería y nuevos materiales TBC.[2]

Capa cerámica

Requerimientos de la capa cerámica

La función principal de la capa cerámica es proporcionar aislamiento térmico para los componentes metálicos subyacentes. Por lo tanto, el material del recubrimiento debe tener una baja conductividad térmica. Además de este requisito principal, el entorno termomecánico extremadamente agresivo impone restricciones adicionales en el material de la capa cerámica. En primer lugar, el material debe ser "compatible con la deformación" para ser capaz de resistir las tensiones de desajuste térmico entre el recubrimiento y el sustrato de superaleación durante el ciclo térmico. En segundo lugar, el material no debe experimentar transformaciones de fase tras el ciclo térmico debido a que tales transformaciones de fase generalmente dan como resultado un cambio de volumen y comprometen la compatibilidad de la deformación. Tercero, el material debe ser estable (por ejemplo, alta resistencia a la descomposición y sinterización) durante la exposición a largo plazo a alta temperatura en una atmósfera oxidante. Otro requisito es que el material de recubrimiento debe ser mecánicamente robusto para resistir la fractura, la erosión y el daño por impacto de partículas en el aire, lo que requiere una alta resistencia a la deformación y la fractura. Además, el material de recubrimiento debe ser termodinámicamente compatible con el TGO para mantener la unión interfacial y la integridad estructural [2].

Materiales para recubrimiento cerámico

Hoy en día, el recubrimiento cerámico generalmente está hecho de de zirconia estabilizada con itria (YSZ) debido a sus deseables propiedades integrales que la convierten en el material de elección, Sus características principales son las siguientes:

- Alto punto de fusión.
- Alta estabilidad química incluso a altas temperaturas.
- Alta Conductividad Iónica del Oxígeno.
- Alta expansión térmica.
- Baja Conductividad Térmica.
- Baja Conductividad Eléctrica.
- Alta estabilidad mecánica.
- Buena Resistencia al desgaste y la erosión.
- Alto Índice de Refracción y bajo Índice de Absorción.
- Gran tolerancia al daño por radiación ionizante.

La Circona YSZ es el material más ampliamente utilizado como TopCoat por las características indicadas anteriormente de su alto punto de fusión (~2700°C), su alto coeficiente de expansión térmica (10×10^{-6}°C^{-1}, Fig.6), su baja conductividad térmica (2.3

W•m^{-1}K^{-1} a 100°C, Figura 5) y su alta estabilidad a altas temperaturas en atmósferas oxidantes y combustibles. El coeficiente de expansión térmica de la Circona YSZ es muy similar al de los materiales utilizados como sustratos metálicos en este tipo de aplicaciones [15] ver Figura 5.

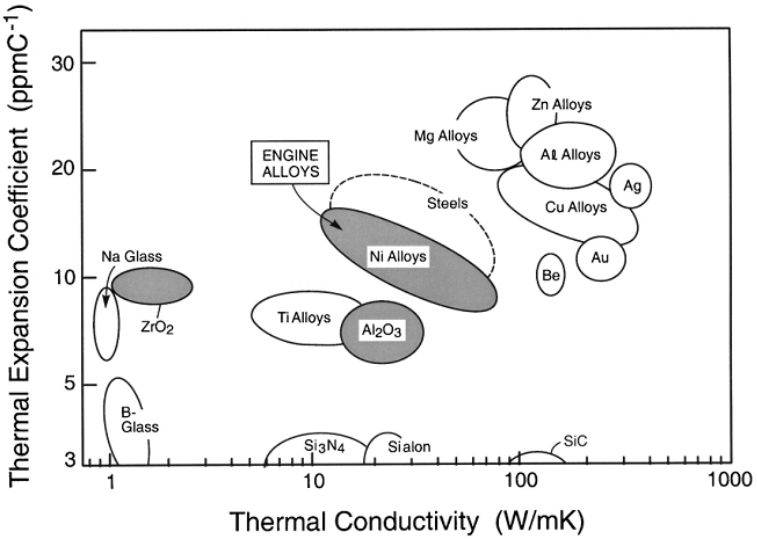


Figura 5.Coeficientes de expansión térmica y conductividades térmicas de varios materiales de ingeniería [15]

Cabe mencionar que la fase más deseable se determinó realizando pruebas de ciclo térmico basadas en laboratorio para buscar la composición que ofrecía la mayor durabilidad: es decir, el mayor número de ciclos antes de la espalación del recubrimiento (Figura 6). El resultado fue ~7% en peso de zirconia estabilizada con itria (7-YSZ). Esta composición todavía se usa, a pesar del descubrimiento de opciones de conductividad térmica más bajas. Sigue siendo el material de elección porque otras propiedades (especialmente la tenacidad) también son cruciales [13].

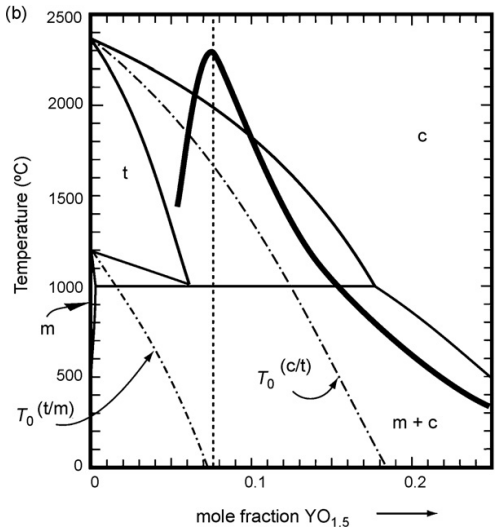


Figura 6. Diagrama de fase binario para el sistema ZrO2-YO1.5 que muestra las fases esperadas. la línea representativa de la durabilidad cíclica se muestra en color más obscuro[13]

Una desventaja importante de YSZ es la temperatura de operación limitada (<1200 °C) para una aplicación a largo plazo. A temperaturas más altas, ocurren transformaciones de fase de t'-tetragonal a la tetragonal + cúbica (t + c) y luego a la monoclínica (m), dando lugar a la formación de grietas en el recubrimiento [16].

Capa de enlace

Requerimiento para la capa de enlace

La función principal de la capa de enlace es proporcionar una resistencia a la oxidación adecuada para el sustrato de superaleación subyacente formando una capa de TGO protectora de crecimiento lento en la superficie de la capa de enlace como resultado de la oxidación de la capa de enlace a alta temperatura. Hoy en día, la capa de enlace está hecha generalmente de aleaciones enriquecidas con aluminio, una composición cuidadosamente diseñada para producir un alto punto de fusión y la formación de un TGO compuesto principalmente por α-Al_2O_3, que previene la oxidación y el deterioro resultante de la aleación del sustrato. Otra razón por la que se favorece α-Al_2O_3 es que es termodinámicamente compatible con la capa cerámica YSZ, que es esencial para mantener su adhesión interfacial a la exposición a altas temperaturas [2].

Materiales de capa de enlace

Con base en las técnicas de deposición y los mecanismos de formación, las capas de enlace se pueden dividir aproximadamente en dos categorías: recubrimeintos por difusión y recubrimientos de superposición. El primero se basa en el compuesto intermetálico β-NiAl o γ-Ni/γ'-Ni_3Al y el último está hecho de M-Cr-Al-X (M = Ni, Co, Ni-Co, Co-Ni; X = Y, Si, Ta, Hf, etc.). Aunque estos dos tipos de revestimientos son muy diferentes en términos de microestructura y química, ambos están diseñados y desarrollados para formar una capa protectora, adherente y duradera de α-Al_2O_3 a alta temperatura mediante la oxidación selectiva de aluminio contenido en los recubrimientos [2].

Recubrimientos de superposición (MCrAlY)

Los recubrimientos superpuestos se aplican sobre sustratos de superaleación mediante técnicas de deposición física en las que los materiales de recubrimiento se rocían directamente o crecen sobre la superficie de la aleación sin reacciones químicas (por ejemplo, difusión) con el sustrato. Los métodos de deposición típicos de revestimientos superpuestos incluyen APS, LPPS, HVOF y por deposición física en fase vapor por haz de electrones (EB-PVD por sus siglas en inglés) [2].

Los recubrimientos superpuetos típicos están hechos de MCrAlY, como es bien sabido, son los llamados materiales de revestimiento avanzados de tercera generación para proteger los componentes de superaleación base níquel contra la oxidación y la corrosión en caliente [17]. La 'M' es típicamente Ni, Co o una mezcla de los dos, el Co se agrega para mejorar la resistencia a la corrosión en caliente (en conjunción con Cr) y también para mejorar la ductilidad del recubrimiento. La protección del sustrato subyacente surge de la formación de óxidos protectores, generalmente Al_2O_3 o Cr_2O_3, a partir de la interacción con el entorno de alta temperatura. Para que estos óxidos proporcionen suficiente protección, deben ser

continuos, de crecimiento lento, estables y adherentes. El rendimiento de un recubrimiento MCrAlY puede verse muy afectado por su composición. Se necesita un depósito de aluminio para que el Al_2O_3 pueda formarse y, por consiguiente, el aluminio es un elemento esencial. El cromo también se puede agregar para mejorar la resistencia a la corrosión. Los recubrimientos que contienen cobalto son preferidos cuando la corrosión y/o sulfuración son un problema porque en general las aleaciones base cobalto tienen una mayor resistencia a la sulfuración que las aleaciones base níquel. Los elementos reactivos, como el itrio o el renio, también se agregan rutinariamente ya que se cree que aumentan la adhesión de la capa de óxido [18].

La aleación de NiCoCrAlYTa consiste en grandes cantidades de Cr y Co con una pequeña adición de Ta, que proporciona un fortalecimiento de la solución sólida. Este efecto es bastante estable y tiene lugar en los límites del grano, lo que detiene la propagación de las dislocaciones, lo que explica la resistencia a la fluencia típicamente observada para estas aleaciones [19]. Las aleaciones de NiCoCrAlYTa están sujetas a extensos esfuerzos de investigación para desarrollar aplicaciones en turbinas de gas debido a su alto módulo de Young específico y resistencia, así como también su buena resistencia a la oxidación y a la corrosión. Sin embargo, tales aleaciones padecen de una ductilidad limitada a temperatura ambiente y resistencia a la fluencia a la temperatura de servicio (950-1100 °C).[20]

Oxido crecido térmicamente

Los óxidos están presentes en las turbinas utilizadas para la propulsión y la generación de energía. Sus beneficios se manifiestan en un aumento sustancial en la longevidad de varios componentes de la sección caliente [13].

El óxido crecido térmicamente (TGO) es un producto de reacción resultante de la oxidación de la capa de enlace. El TGO debe ser protector, de crecimiento lento, estable, mecánicamente robusto y termodinámicamente compatible con la YSZ con el fin de ser una barrera efectiva de difusión de oxígeno mientras se mantiene la adhesión con la capa cerámica sin reaccionar con ella. Dado que α-Al_2O_3 cumple todos los requisitos anteriores, la composición de la capa de enlace está diseñada para formar una capa TGO que consiste predominantemente en α-Al_2O_3 [2].

Las fases de la alúmina son γ, θ y α que representan las fases cristalinas que son importantes en la estructura de alúmina. La fase α es estable a alta temperatura (es decir, la temperatura de fusión para esta fase es 2051 °C). La fase α de alúmina se forma a una temperatura elevada de aproximadamente 1000 °C [21].

Tensiones en el TGO

Grandes esfuerzos de compresión (~ 2-6 GPa) se desarrollan en el TGO, debido al desajuste térmico entre el TGO y el sustrato de superaleación. Los esfuerzos también surgen durante el crecimiento de TGO, pero son más pequeñas ($\leq$1 GPa). La contribución de esfuerzos por crecimiento del TGO se asocia con su tensión por crecimiento de un componente de engrosamiento simple y otro componente de crecimiento lateral. Mientras que el engrosamiento del TGO podría acomodarse mediante un desplazamiento de cuerpo rígido, la

elongación lateral de la TGO está restringida por la aleación subyacente, generando así una tensión de compresión lateral en el óxido en crecimiento [2].

Mecanismos de falla de los TBC

Para sobrevivir al ciclo térmico extremo, los esfuerzos debido al desajuste entre las capas deben ser entendidos y manejados. Estos esfuerzos surgen debido a las diferencias en el coeficiente de expansión térmica, así como en las transformaciones de fase y la interdifusión. Causan tensiones residuales en el ciclo térmico, que activan mecanismos inelásticos que, a su vez, limitan la durabilidad. La importancia del desajuste difiere para cada una de las capas [13].

Superficialmente, la falla de los TBC se manifiesta cuando la capa cerámica se separa de la parte del componente del motor, exponiendo el metal subyacente a una oxidación rápida e incluso a la fusión. La espalación generalmente ocurre en o cerca de la interfaz de la capa de enlace/capa cerámica al enfriar desde una temperatura alta a temperatura ambiente. El crecimiento del TGO resultante de la oxidación de la capa de enlace es un factor principal que controla el proceso de degradación y falla. Estudios recientes han demostrado que varios otros mecanismos, que están relacionados con interacciones complejas entre las cuatro capas constitutivas y su evolución con el tiempo y la temperatura, también son responsables de la falla observada de los TBC además de la oxidación de la capa de enlace. Sin embargo, en función de la naturaleza de los mecanismos de falla, pueden categorizarse dentro de dos mecanismos básicos: intrínsecos y extrínsecos **Figura 8**. El primero está asociado con procesos inducidos térmicamente tales como el crecimiento de TGO, el desarrollo de tensiones, la deformación del recubriendo de enlace y la interdifusión del recubrimiento de enlace / sustrato; el último se asocia con la degradación ambiental, como el daño por objetos extraños y el ataque CMAS. La siguiente parte revisará principalmente el mecanismo de falla intrínseco por rugosidad progresiva y los extrínsecos serán brevemente descritos y discutidos al final [2] .

Rugosidad progresiva (Rumpling)

Como ya se ha descrito anteriormente, hay varios mecanismos de falla, pero en esta sección nos centraremos en la rugosidad progresiva.

Una de las formas más importantes de degradación de los TBC está asociada con la rugosidad progresiva, también denominada rumpling, a lo largo de la superficie de la capa de enlace junto con la capa TGO durante el curso de la oxidación cíclica.

El desplazamiento fuera del plano que acompaña al rumpling da lugar a un esfuerzo de tensión alrededor de los picos de ondulación y un esfuerzo de compresión alrededor de los valles de ondulación (Figura 7), respectivamente, a través de la interfaz TGO / capa de enlace. El esfuerzo de tensión puede iniciar el agrietamiento interfacial y eventualmente conduce a la falla del TBC [5].

La superficie rugosa de los recubrimientos de β-(Ni, Pt) Al inducidos por la oxidación cíclica ha sido ampliamente investigada mediante experimentos y simulaciones en décadas pasadas.

Estos estudios han demostrado que la evolución de la rugosidad progresiva depende del tiempo de oxidación, temperatura de oxidación, modo de oxidación (cíclico o isotérmico), atmósfera de oxidación (en aire o vacío), configuración de muestra (aleaciones en Bulk o revestimientos), espesor del recubrimiento, contenido de elementos reactivos (por ejemplo, itrio y hafnio) en los recubrimientos y la carga externa. Balint y Hutchinson han desarrollado un modelo analítico completo (modelo de Balint-Hutchinson) para simular el desarrollo de la capa de enlace b- (Ni, Pt) Al durante la exposición térmica [5].

Otro tipo de capa de enlace, hecha de aleaciones de NiCoCrAlY, también muestra una propensión a la rugosidad progresiva después de la exposición a alta temperatura, aunque el recubrimiento muestra otros mecanismos de degradación concomitantes aparte del rumpling (por ejemplo, heterogeneidades de espesor, a menudo denominadas "clavijas" acompañado de grietas localizadas en el TGO [5].

Los siguientes principios físicos aumentan el crecimiento de las ondulaciones (rumpling)

(1) El TGO debe experimentar un esfuerzo de elongación, causando que esté en compresión durante el crecimiento.

(2) el TGO debe tener una resistencia a la deformación lo suficientemente alta en relación con la capa de unión, que ejerce una fuerza sobre la capa de unión lo suficientemente grande como para desplazarla plásticamente a medida que la ondulación se agranda.

(3) La capa de unión debe tener una resistencia a la fluencia lo suficientemente pequeña (relativa al TGO) para permitir que fluya plásticamente alrededor de la ondulación en el TGO.

(4) Los esfuerzos por desajuste, $\varepsilon_{desajuste}$, entre la capa de enlace y el sustrato desempeña un papel clave. Tal tensión facilita el crecimiento de la ondulación sometiéndola a una fluencia generalizada durante el ciclo térmico. Esto efectivamente " ablanda " la capa de enlace, lo que le permite acomodar la penetración del TGO incluso cuando la capa de unión es relativamente fuerte y el TGO suave [22].

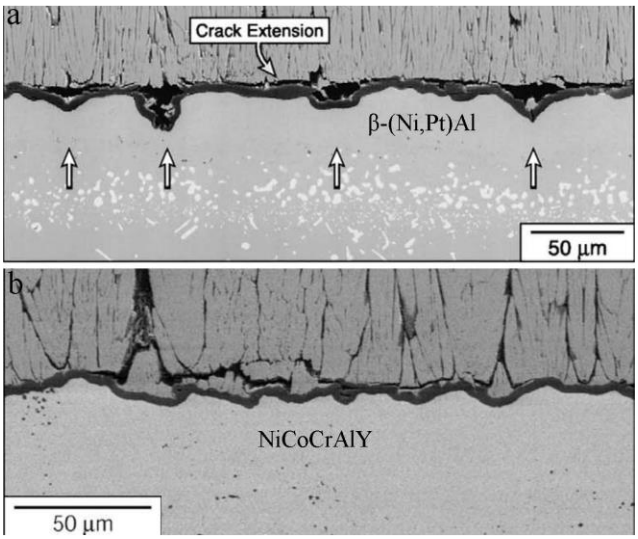


Figura 7.rumpling en (a) una capa de enlace β- (Ni, Pt) Al y (b) una capa de enlace NiCoCrAlY después del ciclo térmico [2]

Degradación ambiental

Un tipo de degradación ambiental está relacionado con la ingestión de partículas en el vapor de gas de combustión y el posterior impacto sobre los perfiles rotativos, lo que conduce a la pérdida de los TBC por erosión y daño por objetos extraños (FOD por sus siglas en ingles). La erosión generalmente describe la eliminación progresiva del material de la superficie del TBC mientras se mantiene la integridad de la microestructura característica (por ejemplo, microestructura columnar para TBC por EB-PVD y microestructura splat para TBCs por APS). Esto ocurre en condiciones de partículas pequeñas donde las regiones de la superficie cercana de las columnas individuales se agrietan y erosionan debido al impacto continuo. FOD, por otro lado, es causada por partículas grandes que viajan a bajas velocidades o partículas más pequeñas a velocidades más altas. FOD se caracteriza por una fuerte deformación plástica local alrededor del sitio de impacto, así como también la formación de bandas de corte y grietas extensas (Fig.9) [2].

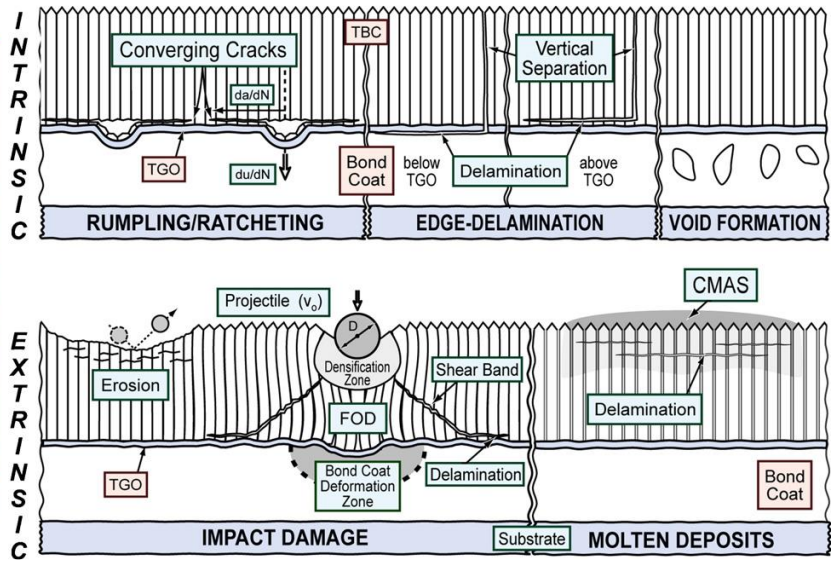


Figura 8.diversos mecanismos que pueden causar desprendimiento del TBC en las superficies aerodinámicas de la turbina. Los mecanismos intrínsecos están gobernados por desajustes de tensión entre las capas constituyentes en el ciclo térmico.

Otro tipo de degradación ambiental de los TBC se relaciona con los depósitos fundidos de aluminosilicatos de calcio-magnesio (CMAS) a la temperatura de trabajo, formados por la ingestión de partículas finas del medio ambiente (por ejemplo, cenizas volcánicas y arena) y la posterior fusión. El CMAS fundido penetra en el recubrimiento de YSZ e infiltra en los espacios vacíos. El ataque CMAS cambia las propiedades de las regiones infiltradas de la capa cerámica y aumenta su susceptibilidad a la delaminación por choque térmico al enfriar, principalmente debido a la formación de un dominio rígido completamente denso, con un alto módulo elástico, como la capa penetrada por CMAS se solidifica al enfriarse (los vacíos configurados espacialmente, que ofrecen a la capa ceramica un módulo elástico bajo y una alta tolerancia a la deformación, ya no existen) [2]. El mecanismo funciona en presencia de un gradiente térmico que desempeña un doble papel. (a) Permite que el CMAS (una vez fundido) penetre a una profundidad específica en el óxido. (b) Causa que la superficie experimente una tensión de tracción residual al enfriar. A su vez, estos esfuerzos proporcionan la tasa de liberación de energía, G, que permite la delaminación interna (sustancialmente elevada por el aumento de la rigidez causado por la penetración de CMAS) [13]. La Figura 9 muestra un ejemplo real de degradación causada por la infiltración de CMAS en una capa cerámica de EB-PVD encontrada en un perfil aerodinámico probado en un motor; Figura 10muestra la penetración de los CMAS fundidos.

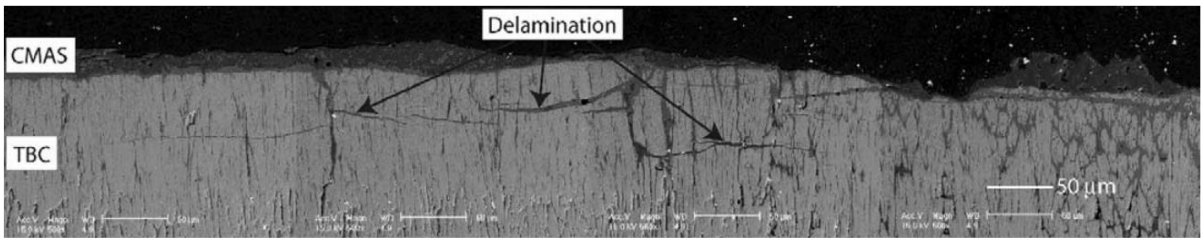


Figura 9.Deslaminaciones en una capa de capa cerámica por infiltración de CMAS [2]

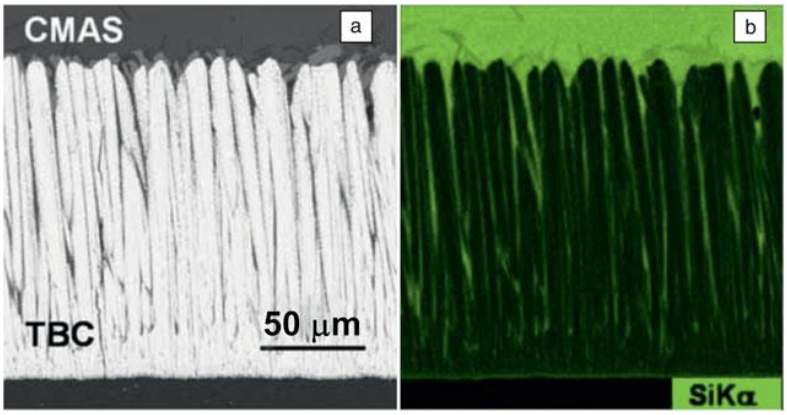


Figura 10.(a) Microfotografía de microscopía electrónica de barrido transversal de revestimiento de barrera (b) El mapa elemental de Si correspondiente, que muestra la penetración de CMAS (Basado en información de la Referencia [1])

Procesos de rociado térmico

Pulverización por plasma atmosférico (APS)

El plasma es un gas eléctricamente conductor que contiene partículas cargadas. Cuando se excita un gas a altos niveles de energía, los átomos pierden algunos de sus electrones y se ionizan produciendo plasma que contiene partículas cargadas eléctricamente (iones y electrones) con temperaturas que alcanzan los 20,000 K. El plasma generado para el proceso de pulverización de plasma generalmente incorpora uno o una mezcla de argón, helio, nitrógeno e hidrógeno. La ventaja de la llama plasmática es que suministra grandes cantidades de energía mediante la disociación de gases moleculares a gases atómicos y la ionización. Se puede describir un proceso de pulverización de plasma típico en los siguientes pasos [23] :

• Primero, se introduce una mezcla de flujo de gas (H_2, N_2, Ar) entre un ánodo de cobre refrigerado por agua y un cátodo de tungsteno.

• Un arco eléctrico de CC de alta intensidad pasa entre el cátodo y el ánodo y se ioniza para formar un plasma para alcanzar temperaturas extremas.

• El material de recubrimiento en forma de un polvo fino transportado por gas portador (generalmente argón) se introduce en la pluma de plasma formada debido a los gases de flujo a través de un puerto de polvo externo y se calienta hasta el estado fundido.

• El gas comprimido impulsa las partículas fundidas hacia el sustrato con velocidades de partículas que oscilan entre 200 y 800 m/s.

La ventaja de utilizar el proceso de pulverización de plasma en comparación con los procesos de combustión es que puede pulverizar materiales con puntos de fusión muy altos (metales refractarios como el tungsteno y cerámicas como la zirconia).

En algunos casos, podría ser ventajoso realizar un proceso de pulverización de plasma bajo un entorno controlado a baja presión o vacío, correspondientemente denominado pulverización de plasma a baja presión (LPPS) o VPS. El uso de un ambiente controlado podría mejorar la calidad del recubrimiento debido a la oxidación reducida durante la pulverización. Sin embargo, estos procesos aumentan los costos del equipo de configuración, así como los tiempos de procesamiento, lo que lleva a costos generales significativamente mayores [23].

Proyección térmica de alta velocidad (HVOF)

En la proyeccionn térmica HVOF, una mezcla de un gas combustible (como hidrógeno, propano y propileno) y oxígeno se enciende en una cámara de combustión a altas presiones y los gases de combustión se aceleran para generar un chorro supersónico con velocidades de partículas muy altas. Este proceso de pulverización genera revestimientos extremadamente densos y bien adheridos. La ventaja de utilizar HVOF, además de ser adecuada para la fabricación de recubrimientos densos, es que los recubrimientos contienen pocos óxidos debido a la baja temperatura del proceso, lo que la hace muy atractiva para aplicaciones de capa de enlace en TBCs [23].

Di Ferdinando et al. llevaron a cabo un estudio comparativo sobre la resistencia a la oxidación isotérmica en las capas de enlace depositadas por las técnicas de plasma atmosferico (APS), proyección por plasma en vacio VPS y proyección térmica de alta velocidad HVOF. Se encontró que la técnica HVOF proporcionaba capas de enlace con mayor resistencia a la oxidación en comparación con APS y VPS. Del mismo modo, Yuan et al. [13] informaron que la tasa de oxidación isotérmica a 1100°C de los TBC con la capa de enlace por HVOF fue dos veces menor que la de los TBC con la capa de enlace de rociado por detonación [24].

Hipótesis y Objetivos

Hipótesis.

Mediante el incremento del número de ciclos térmicos y tiempo de permanencia a alta temperatura, así como la reducción del espesor del recubrimiento, será posible obtener una mayor rugosidad, lo que permitirá encontrar la relación entre estos parámetros y en un trabajo futuro poder predecir la vida útil de un recubrimiento.

Objetivo general.

Analizar la rugosidad progresiva experimentalmente en recubrimientos NiCoCrAlYTa aplicado sobre un sustrato de Inconel 718, para en un trabajo futuro poder incluirlo en un modelo y ayudar a predecir la vida útil de un recubrimiento desde el puto de vita de la rugosidad.

Objetivos específicos.

1. Acondicionar el sustrato de Inconel 718.
2. Depositar una capa de unión metálica NiCoCrAlYTa por los procesos de HVOF y plasma spray en el sustrato Inconel 718.
3. Consolidar la aleación NiCoCrAlYTa mediante el proceso de sinterización asistida por plasma.
4. Obtener distintos espesores de los recubrimientos mediante desbaste y pulido controlados.
5. Realizar diferentes tratamientos térmicos de oxidación cíclica a una temperatura de 1150°C.
6. Medir la rugosidad de las muestras mediante microscopía laser.

Capítulo III: Experimentación

Descripción de técnicas utilizados para la caracterización de las muestras

Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X, es una técnica analítica no destructiva ampliamente utilizada para la caracterización de materiales cristalinos, compuestos inorgánicos, orgánicos, minerales, cerámicos, entre otros. Permite determinar el grado de cristalinidad de una muestra, identificación de sus fases y la detección de imperfecciones en la estructura.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra. La interacción entre la radiación X y los átomos de la materia, dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados. Esta difracción da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg (2):

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta$$

n = número entero (orden de la difracción),

λ = longitud de onda de los rayos X,

d = distancia entre los planos de la red cristalina y,

θ = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

El patrón de difracción o difractograma, es característico de cada material y es posible compararlo en una base de datos para su identificación [25].

Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un método adaptado para el estudio de la morfología y composición de muestras. La imagen entregada por el MEB, se genera por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra.

Las señales generadas por los electrones son de dos tipos, la señal de electrones secundarios y electrones retrodispersados. El primer tipo de electrones, proporciona la morfología de la muestra, es posible obtener una imagen más real de la superficie que se está estudiando. Se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV. La señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV. Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones. La intensidad de la señal de electrones retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor numero atómico mayor intensidad). Este hecho permite distinguir fases de un material con diferente composición química [26].

Perfilómetro (Microscopio de escaneo láser)

El método más usado para cuantificar la rugosidad se basa en el registro de perfiles de alturas mediante un rugosímetro o perfilómetro. El tratamiento estadístico de los datos permite determinar parámetros como la rugosidad media cuadrática (Rq) y la rugosidad promedio (Ra).

En general los equipos para medir la rugosidad pueden clasificarse como de contacto y de no-contacto.

El principio de operación de este equipo es simple: una fina punta en contacto con la superficie a analizar realiza un barrido controlado en línea recta y las variaciones de alturas se convierten en señales eléctricas y se registran o grafican, en el caso de perfilómetro de contacto[27].

Un instrumento de medición sin contacto usa luz en lugar de la aguja de un instrumento de medición de contacto.

Los equipos de no-contacto son en general ópticos. Los equipos ópticos se basan en cambios en el enfoque de luz monocromática que corresponden a diferencias de alturas en la superficie [27] por ejemplo un microscopio de escaneo láser 3D usa el principio confocal y un láser como fuente de luz para medir la aspereza de la superficie.

Preparación de muestras

Acondicionamiento del sustrato Inconel 718

Las muestras para los recubrimientos de NiCoCrAlYTa por los métodos spray plasma y HVOF, fueron cortadas en tiras de (30 X 20 X 3 mm^3) mediante una cortadora de disco abrasivo. Antes de realizar los recubrimientos, las muestras fueron llevadas a un proceso de granallado para mejorar la adherencia de la capa de enlace con el sustrato; finalmente las piezas fueron lavadas con ultrasonido en acetona, por 30 min, con la finalidad de no dejar impurezas.

Posteriormente los recubrimientos NiCoCrAlYTa fueron aplicados por los procesos APS y HVOF, el primero fue llevado a cabo en CIMAV (Chihuahua), y el segundo en el Cinvestav (Querétaro) los parámetros utilizados se mencionan más adelante, posteriormente a los recubrimientos estas tiras fueron cortadas nuevamente mediante cortadora con disco de diamante, en tiras más pequeñas (15 X 8 x 2 mm^3)

Aplicación del recubrimiento por los procesos Plasma spray y HVOF.

Para la aplicación de los recubrimientos por el plasma spray, se utilizó Argón como gas primario, con un voltaje y amperaje de 40 y 450 respectivamente. Los parámetros utilizados para el desarrollo de los recubrimientos por el proceso plasma spray se encuentran la tabla 1.

Tabla 1.Parámetros utilizados en los recubrimientos por Spray Plasma

Gas Primario (Ar)	40 psi (276 kPa)
Gas Secundario (He)	10/15 psi (69/113 kPa)
Gas portador (Ar)	30/35 psi (207/241 kPa)
Voltaje de operación	39-41 V
Amperaje	450 A

Para la aplicación de los recubrimientos por el proceso HVOF se utilizó un flujo de aire y nitrógeno con una presión de 105 psi y 150 psi respectivamente la velocidad de alimentación del polvo se estableció en 40 g/min la deposición del recubrimiento se realizó a una distancia (SOD-stand-off distance, por sus siglas en ingles) de 330 mm. En la tabla 3.2.2 se muestran los parámetros utilizados para la deposición de este recubrimiento

Ambos recubrimientos fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido para observar que tuvieran una buena adherencia con el sustrato.

Tabla 2.Parámetros del proceso HVOF

Flujo de aire		Flujo de nitrógeno		Velocidad de avance del polvo (g/min) (PFR)	Distancia (mm) (SOD)	Relación combustible-oxígeno (F/O)
Presión (psi)	FMR (Flow Meter Reading)	Presión (psi)	FMR			
105	25	150	28	40	330	0.3

Caracterización del polvo

El polvo de NiCoCrAlYTa utilizado fue un material prealeado atomizado con gas suministrado por Sulzer Metco (Amdry 997). La composición química del polvo se muestra en la tabla 3.3.

Para caracterizar el polvo, se determinó la distribución del tamaño de partícula del polvo por medio de un analizador de imágenes (Image-Pro Plus) en el cual se realizaron más de 400 mediciones, también fueron caracterizados por Microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X para confirmar la morfología y las fases del polvo. Las mediciones de XRD se realizaron en un difractómetro XPert PRO marca Panalytical de Philips utilizando

radiación monocromática de Cu Kα (λ = 0.15406 nm). Se recogieron patrones de XRD a valores de 2θ que varían de 20 a 90° con un paso de 0.05° por un tiempo de 100 segundos, y se analizaron usando el software X'PertHighscore Plus (PANalytical). Cabe señalar que los difractogramas también fueron comparados con los de la literatura.

Consolidación de polvos NiCoCrAlYTa

La consolidación de los polvos se llevó a cabo mediante sinterización asistida por plasma (SPS por sus siglas en inglés), en un equipo Dr. Sinter (Sumitomo Coal Ming Co., Japón); para ello se mandó fabricar un dado de grafito de 25 mm de diámetro interno, antes de colocar el polvo la superficie del dado fue cubierta con papel de grafito para separarla del polvo, con el fin de proteger el dado. El polvo de NiCoCrAlYTa se compacto y sinterizó a 1050 °C en vacío (< 20 Pa) a una presión de 50 MPa durante un tiempo de 20 min. El proceso de conformado se esquematiza en **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**. La compactación completa se logra en poco tiempo y la duración total del proceso no supera los 50 minutos. Para obtener una muestra de 8 mm de espesor, se necesitaron 32 g de polvo de NiCoCrAlYTa (Amdry 997-Sulzer Metco). Posteriormente la muestra de 8 milímetros de espesor se cortó en discos de 2 mm de espesor de la aleación a granel, con erosión por corte con hilo. La evaluación de porosidad y microestructura se realizó mediante el uso de microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

La composición química y los parámetros utilizados para la compactación de los polvos se muestran en la tabla 3 y 4 respectivamente.

Tabla 3.Composición química de la aleación NiCoCrAlYTa.

NiCoCrAlYTa	Composición química nominal (wt.%)					
Producto	Ni	Co	Cr	Al	Y	Ta
Amdry 997	Balance	20.0 - 26.0	19.0- 23.0	6.0 - 11.0	0.3 - 0.9	2.0 - 6.0

Tabla 4.Parámetros empleados en la sinterización asistida por plasma

Diámetro dado de grafito	Temperatura de densificación	Vacío	presión	Tiempo
25 mm	1050°C	<20 Pa	50 MPa	20 min

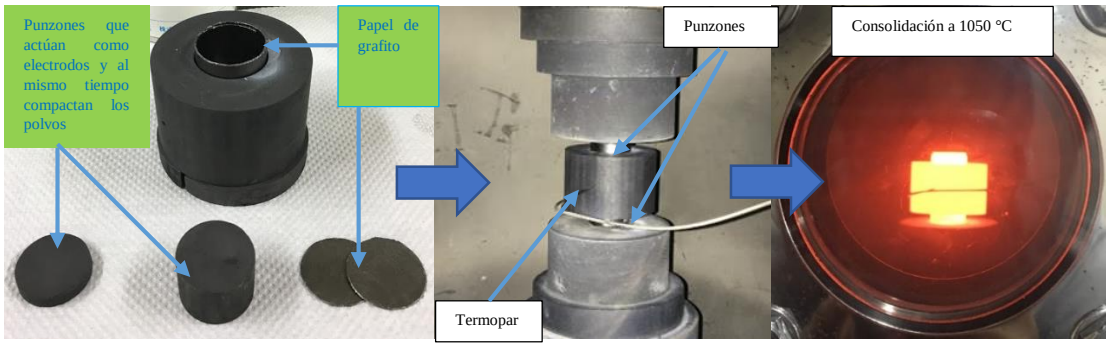


Figura 11. Esquema para la consolidación de la aleación NiCoCrAlYTa

El ciclo térmico programado se presenta en la Figura 12, en el cual se describen los tiempos de calentamiento, permanencia y enfriamiento; se programó una velocidad de calentamiento de 97.2°C/min. Después de 20 minutos de tiempo de mantenimiento a la temperatura máxima, la presión y el vacío se eliminan. Esto da como resultado una presión que cae rápidamente, mientras que la reducción de temperatura dura 15 minutos para alcanzar los 496 °C, por debajo de ésta temperatura, la muestra se dejó enfriar lentamente dentro del equipo.

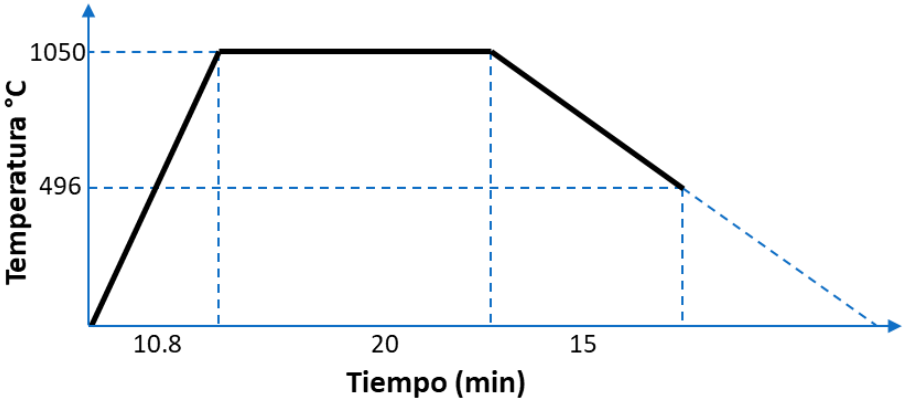


Figura 12.clo térmico programado para obtener la aleación NiCoCrAlYTa

Preparación de las superficies.

Las superficies de los recubrimientos y aleaciones se desbastaron y pulieron progresivamente hasta obtener un acabado espejo (1 µm). Lo que produjo una rugosidad media cuadrática (~ 0.05 µm) en todas las muestras, la cual es nuestra rugosidad inicial o de partida como se observa en la figura 3.3. Cabe mencionar que los revestimientos se redujeron mecánicamente, mediante desbaste y pulido controlados a varios espesores 60, 120 y 180 µm. Esto con el fin de evaluar el efecto del espesor del recubrimiento sobre el desarrollo de la rugosidad progresiva. Se usó un microscopio óptico para controlar la reducción de espesor durante el proceso de adelgazamiento.

Además, las muestras fueron marcadas con un microindentador Vickers en las superficies de las muestras para asegurar que la medición de la rugosidad se llevara a cabo en el mismo sitio, y de esta manera poder analizar la evolución de la rugosidad progresiva, como se observa en la Figura 14

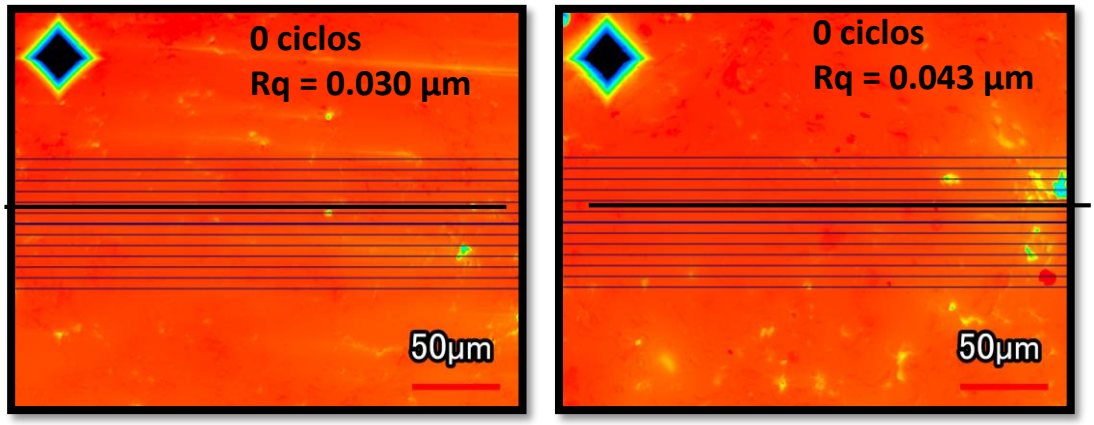


Figura 13.Rugosidades obtenidas antes de los ciclos térmicos, proceso HVOF 60 µm de espesor (izquierda) proceso plasma spry 60 µm de espesor (derecha)

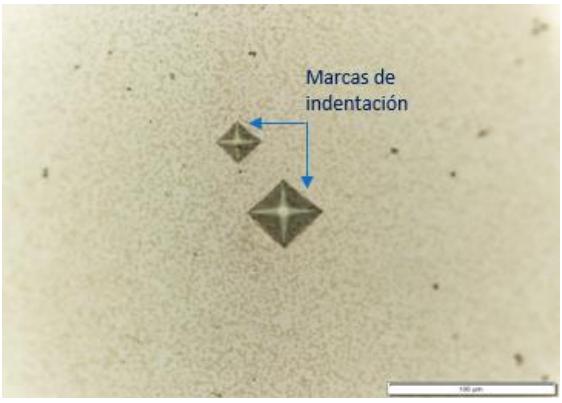


Figura 14.Micrografía en la cual se observan marcas de indentación

Tratamientos térmicos

Se realizaron 3 tratamientos térmicos distintos, los cuales son TT1: Velocidad de calentamiento: 100°C/min; Tiempo de permanencia: 60 min; número de ciclos: 35. TT2: Velocidad de calentamiento: 14°C/min; Tiempo de permanencia: 60 min; número de ciclos: 5. TT3: Velocidad de calentamiento: 100°C/min; Tiempo de permanencia: 10 min; número de ciclos: 35. Como se observa en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** .

Tabla 5. Tratamientos térmicos

	TT1	TT2	TT3
Configuración de muestras HVOF	60,120,180 µm	60,120,180 µm	60,120,180 µm
Configuración de muestras plasma	60,120 µm	60,120 µm	
Configuración de muestras SPS	2 mm	2 mm	
No. de ciclos totales aplicados	35	5	35
Caracterización de la muestra	5,10,20,35 Ciclos	1,2,3,4,5 Ciclos	5,10,20,35 Ciclos

Todos los tratamientos se llevaron a cabo a la temperatura de ~1150°C en un horno tubular, las velocidades de calentamiento fueron controladas por un termopar tipo R acoplado a una muestra testigo mediante soldadura por punto (spot welding), el cual fue introducido junto con las muestras, esto con la finalidad de controlar la velocidad de calentamiento de las muestras. Finalmente, las muestras fueron templadas al aire a temperatura ambiente en un tiempo de ~8 min.

Medición de la rugosidad

La rugosidad de la superficie de las muestras se midió mediante un microscopio laser (perfilómetro óptico) de la marca KEYNCE modelo VK-X250K Fig.3.6. El perfilómetro proporciono imágenes digitales 3D con la superficie dada en forma de altura Z, en función de la posición lateral, X,Y.

En las mediciones se utilizó la rugosidad de la raíz media cuadrática Rq, dada por:

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(z_i - \bar{z})^2}$$

donde n es el número de puntos de datos totales, Z_i es la altura de cada punto y Z es la altura media para toda el área medida. Las imágenes obtenidas se nivelaron para eliminar el efecto de cualquier pendiente macroscópica en el cálculo de rugosidad.

Las muestras del TT1 y TT3 fueron caracterizadas en 5, 10, 20 y 35 ciclos, para las del TT2 las muestras fueron caracterizadas en cada uno de los ciclos ya que para estas únicamente fueron 5 ciclos. Además de las marcas de identacion fue necesario realizar un mapa de cordenadas para cada una de las muestras, esto con el fin de poder ubicar el área en cada una de las muestras, ya que al aumentar el número de ciclos de térmicos las marcas desaparecen

y es muy difícil poder encontrarlas. La medición de las muestras se realizó a 100 μm de la marca de identacion, en donde se ubica la línea central, por encima y por debajo de la línea central se obtuvieron 6 líneas más para obtener una rugosidad promedio de esa zona, como se observa en la fig. 3.3

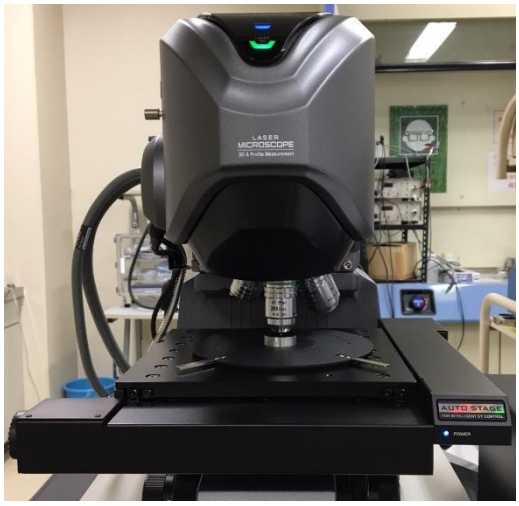


Figura 15.Microscopio laser utilizado para la caracterización de la rugosidad

Finalmente, las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X, con las mismas condiciones descritas anteriormente. Además, las muestras se seccionaron transversalmente usando disco de diamante y se prepararon en sección transversal siguiendo procedimientos metalográficos convencionales. La microestructura de las secciones transversales se examinó mediante SEM en donde se realizaron microanálisis por EDS y de morfología.

Capitulo IV: Resultados y análisis de resultados

Caracterización del polvo NiCoCrAlYTa

El polvo de NiCoCrAlYTa mostró una morfología esférica Figura 16, típica de los polvos formados por el proceso de atomización de gas, lo que puede confirmarse por las micrografías del SEM. El análisis de la distribución del tamaño de partícula del polvo se determinó mediante un analizador de imágenes, el análisis revelo que la distribución de estos polvos no es homogéneo, por lo que se dividieron en 3 tamaños distintos: partículas de 1-5 µm, 5-10 µm, y <10 µm los resultados de la media de estas partículas se muestras en la Figura 17, en donde para el primer caso se observa un tamaño de partícula promedio de 3.3 µm, en el segundo, un tamaño de partícula promedio de 7.6 µm y por ultimo un tamaño de partícula promedio de 13.1 µm,

Estos polvos tienen un tamaño de partícula muy dispar, y esto se relaciona con un recubrimiento menos poroso, ya que el contacto entre partículas más grandes genera huecos y estos huecos a su vez son ocupados por partículas más pequeñas, obteniendo un polvo más consolidado (menos poroso).

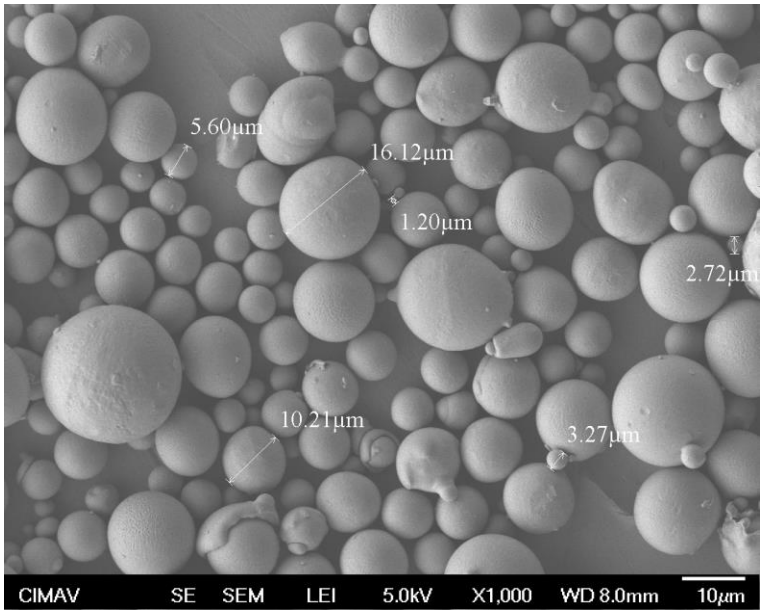


Figura 16. Morfología y tamaño de particula de polvo NiCoCrAlYTa

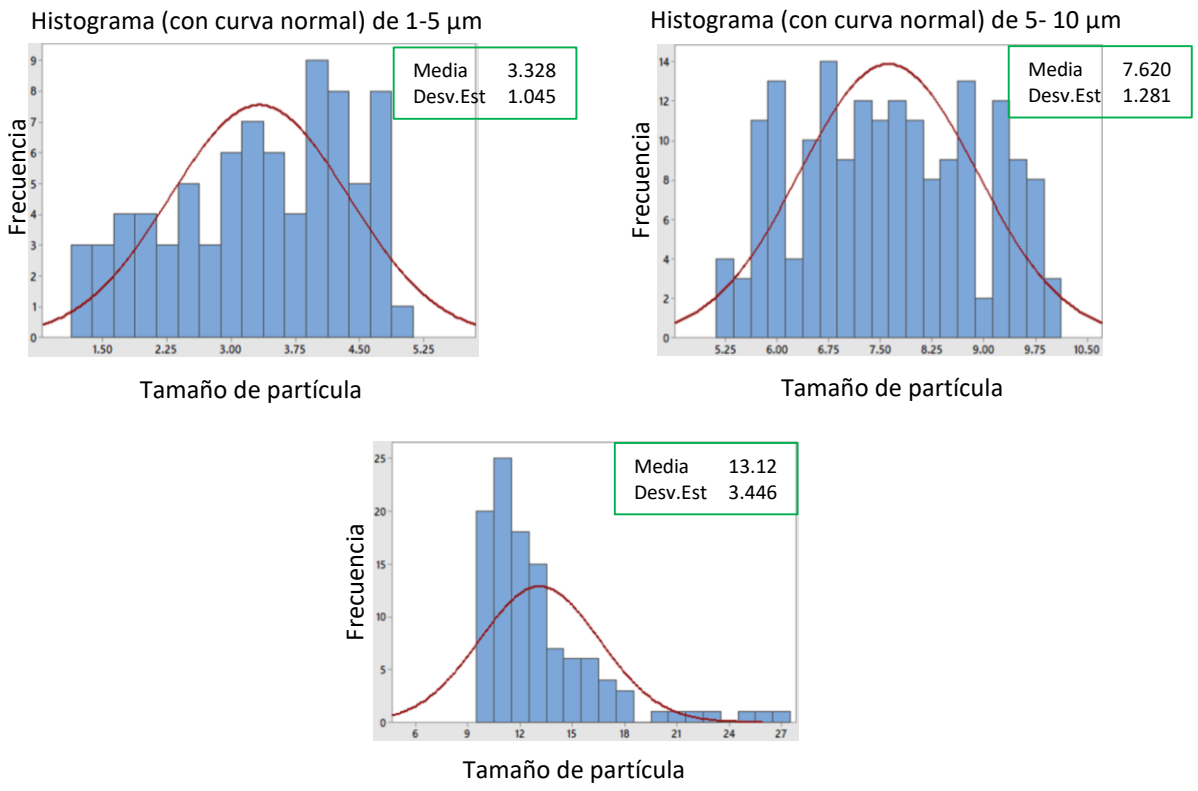
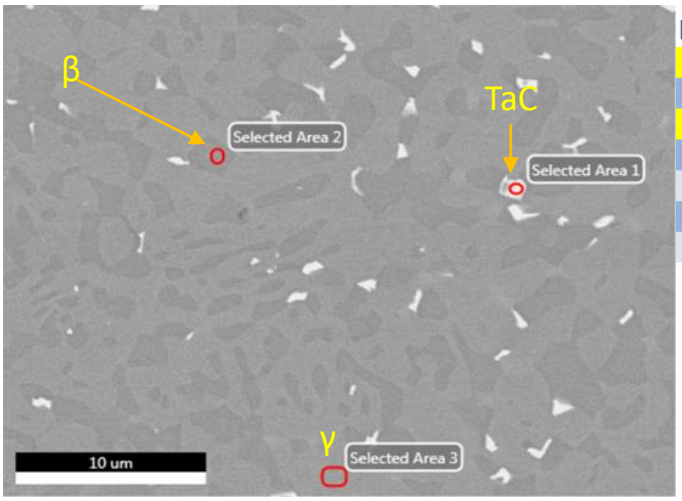


Figura 17. Graficas de distribución de tamaños de partícula

Consolidación de los polvos NiCoCrAlYTa

La Figura 18 muestra la microestructuras obtenida de la aleación NiCoCrAlYTa sinterizada a una temperatura de 1050 ° C. Los análisis SEM de la superficie pulida no revelan porosidades de la muestra sinterizadas, lo que confirma una buena compactación. La microestructura se compone principalmente de dos fases, una gris y una gris oscura. Se realizó un análisis cualitativo por EDS en la muestra sinterizada para identificar estas áreas; el área gris oscuro con alto contenido de aluminio correspondería a una fase β-NiAl, y el área gris rica en níquel y cromo que correspondería a la fase γ-Ni y, finalmente, algunos precipitados ricos en tántalo correspondientes a carburos TaC. La formación de este último se debe a la difusión de grafito en la aleación como se explica más adelante.



Elemento	% Peso
C K	16.50
AlK	1.68
TaM	51.66
SiK	1.94
CrK	8.46
CoK	8.58
NiK	11.18

Elemento	% Peso
C K	13.82
AlK	16.86
SiK	0.79
CrK	7.83
CoK	12.70
NiK	48.00

Elemento	% Peso
C K	5.81
AlK	4.36
SiK	1.37
CrK	26.71
CoK	25.72
NiK	36.03

Figura 18.Identificación de fases por EDS en la muestra SPS.

Carburización durante el proceso SPS

Yu et al.[28] han demostrado que el proceso de SPS podría usarse para restaurar un recubrimiento de WC-Co. Se utilizó carbono difundido del punzón o dado de grafito para restaurar la fase WC de W_2C. Oquab et al. [29] demostraron que se produce una carburización profunda por la sinterización del polvo de NiCoCrAlYTa. En este trabajo el TaC fue identificados por XRD (Figura 19) y EDS.

La formación del carburo ocurre porque la atmósfera de la cámara SPS está cementando metales tales como Cr, Ta, W y reduciendo los óxidos que previenen la formación de una barrera de difusión;

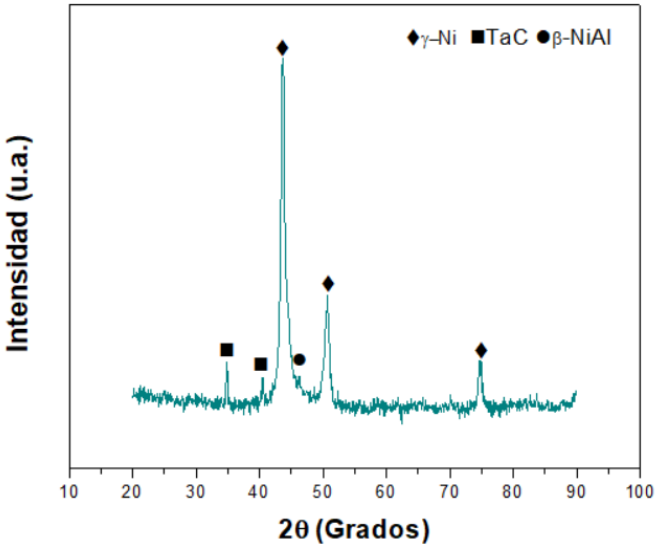


Figura 19.difracto grama de aleación consolidada por SPS

Recubrimientos por los procesos HVOF y Plasma spray

Después de haber depositado los recubriemientos, estos fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido con el fin de observar defectos microestructurales, como podemos observar en la Figura 20. Existe una buena aderencia entre el sustrato y el recubriemiento, además no se presentan fracturas o porosidades, por lo tanto, los parámetros utilizados para los procesos (HVOF y Plasma spray) fueron los esperados.

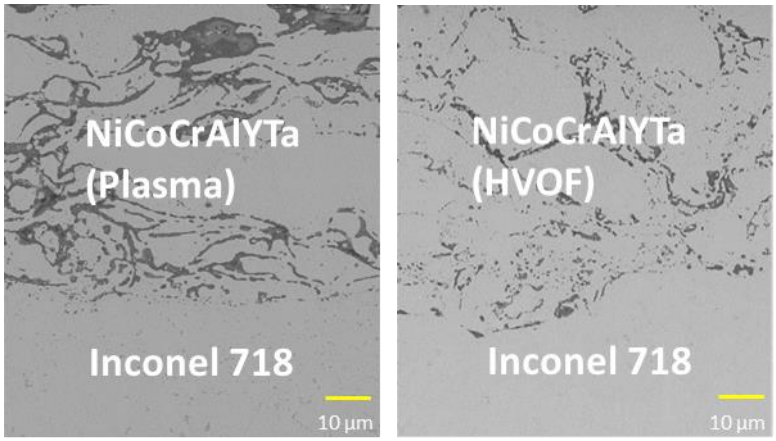


Figura 20.Micrografías por MEB en sección transversal del recubrimiento por plasma (P6-1 izquierda) y HVOF (H6-2derecha)..

Obtención de distintos espesores en los recubrimientos

Como ya se había explicado anteriormente, se obtuvieron distintos espesores de los recubrimientos por los proceso HVOF y Plasma Spray, los cuales se obtuvieron mediante desbaste y pulido controlados, la obtención de los distintos espesores se observa en las micrografías de la Figura 21

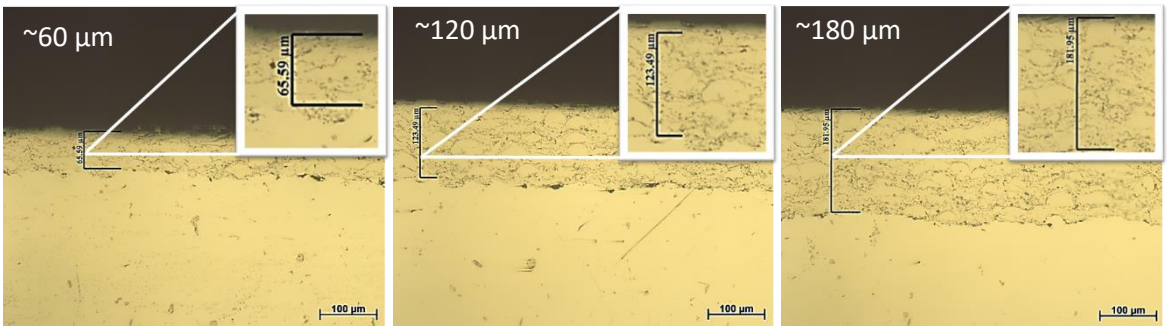


Figura 21.Espesores de los recubrimiento ~60 µm (izquierda), ~120 µm (centro) y ~180 µm (derecha)

Difracción de rayos X

Los recubrimientos, y aleaciones consolidadas así como también los polvos de NiCoCrAlYTa se analizaron mediante difracción de rayos X antes y después de los ciclos térmicos, los resultados se muestran a continuación, en la Figura 22, Figura 23, Figura 24, y Figura 25.

En la Figura 22 pueden observarse las fases presentes en los distinto procesos y en el polvo del cual se partió NiCoCrAlYTa(Amdry 997), los difracogramas de los recubrimientos depositados después de los procesos HVOF, Plasma Spray y la muestra consolidada por SPS, muestra la presencia de un fase γ y una fase β para todos los procesos, y no hay diferencia en las posiciones de los picos ni nuevos picos que indiquen la formación de una nueva fase. Las fases principales son la fase γ/γ' y la fase β la cual es uno de los principales aportadores de aluminio para formar la capa protectora de alúmina.

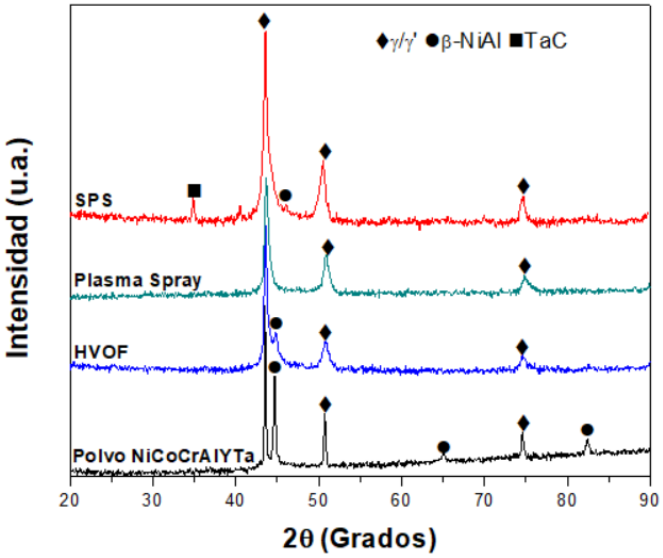


Figura 22.fases presentes en los procesos antes de los ciclos térmicos, y en el material de partida

En la Figura 23, Figura 24, y Figura 25, muestra los patrones de XRD del revestimiento de NiCoCrAlYTa después de la exposición al aire a 1150 °C durante distintos tiempos (h) dependiendo del número de ciclos térmicos. Indican que el TGO era principalmente α-Al_2O_3. El a-Al_2O_3 formado se informa como una estructura hexagonal compacta con excelente resistencia a la difusión de oxígeno. La cual es muy importante para mejorar la resistencia a la oxidación y a corrosión de las aleaciones.

Además también muestran como las fases no cambian en función del tiempo, ya que al aumentar el número de ciclos aumenta el tiempo de permanencia a alta temperatura (1150°C) y por lo tanto podría haber difusión de elementos para la formación de nuevas fases, lo cual aquí no ocurre, como se ilustra en la Figura 23, Figura 24, y Figura 25 , en las cuales se observa la formación de óxidos desde las primeras etapas de los ciclos térmicos, las cuales se mantienen hasta la última etapa. Estos difracto gramas fueron comparados con los de la literatura.

En el caso de los difracto gramas del proceso por Plasma Spray presentaron mucho ruido, por lo que estas graficas fueron suavizadas para detectar los picos de difracción.

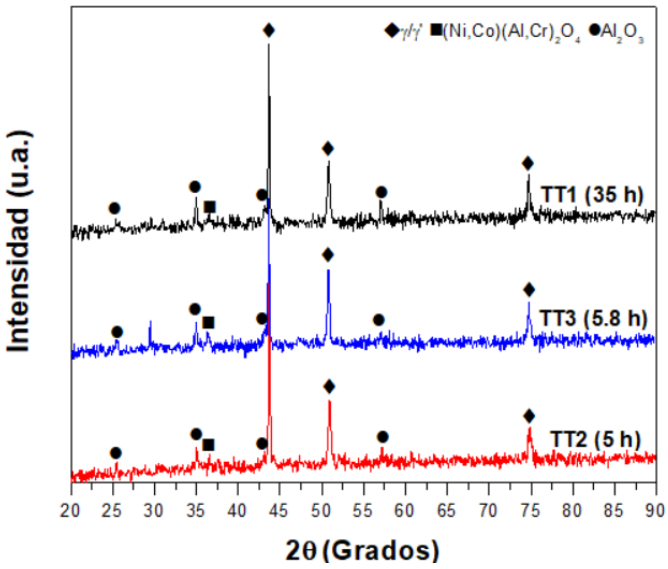


Figura 23.fases presentes en función del tiempo, Proceso HVOF

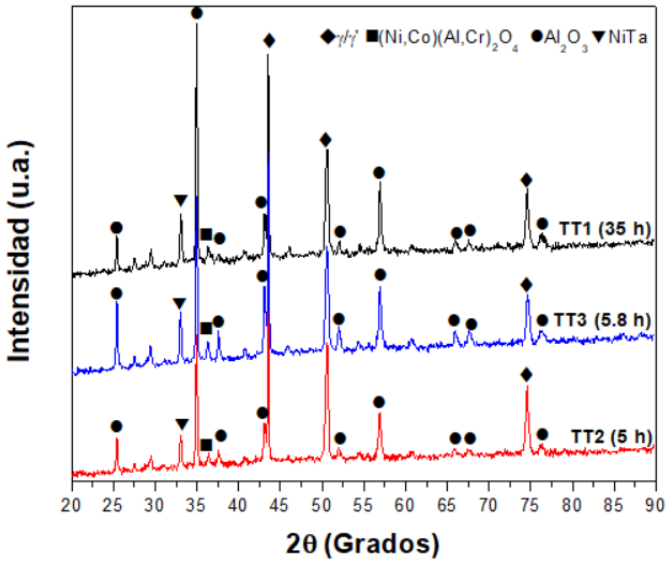


Figura 24.fases presentes en función del tiempo, Proceso SPS

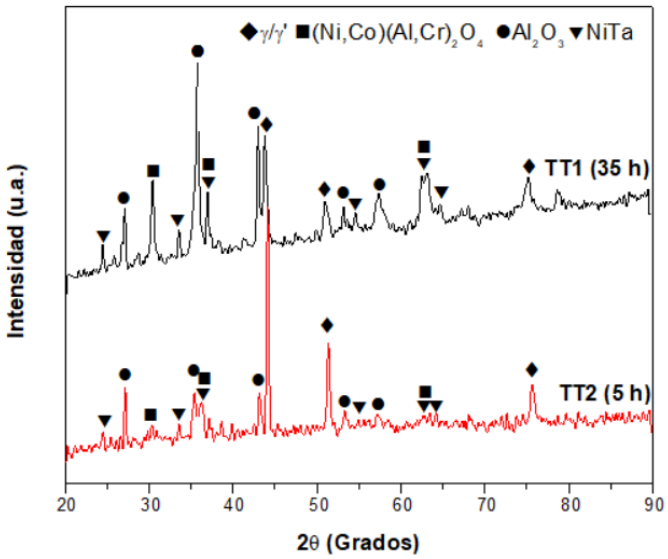


Figura 25.fases presentes en función del tiempo, Proceso APS

Mapeo de recubrimeintos por HVOF y Plsama Spray

También se obtuvieron mapeos por EDS en los recubrimientos, esto con el fin de analizar las capas de óxido, como se ilustra el la Figura 26, y Figura 27, donde se observa que la capa de óxido esta principalmente compuesta de Al y Oxigeno, por lo que se puede confirmar que nuestra capa protectora está compuesta principalmente de alúmina, También se encuentra que los recubrimientos presentan una estructura en forma de laminillas los cuales son óxidos, los recubrimientos por HVOF presentan una estructura más limpia, (menos cantidad de óxidos) mientras que los revestimientos de APS exhiben un mayor contenido de óxidos (laminillas más gruesas) en comparación a los del proceso HVOF, esto puede deberse a que el proceso de APS alcanza temperaturas más altas y por lo tanto es más fácil fundir las partículas del polvo, y al impactarlas en el sustrato, es más fácil oxidarlas debido a que no se tiene un ambiente controlado, en el caso de los recubrimientos por HVOF las temperaturas no son tan altas y por lo tanto la oxidación de las partículas que impactan en el sustrato es menor.

Los efectos causados por los óxidos formados durante el proceso de obtención de los recubrimientos de la capa de enlace se describen mas adelante.

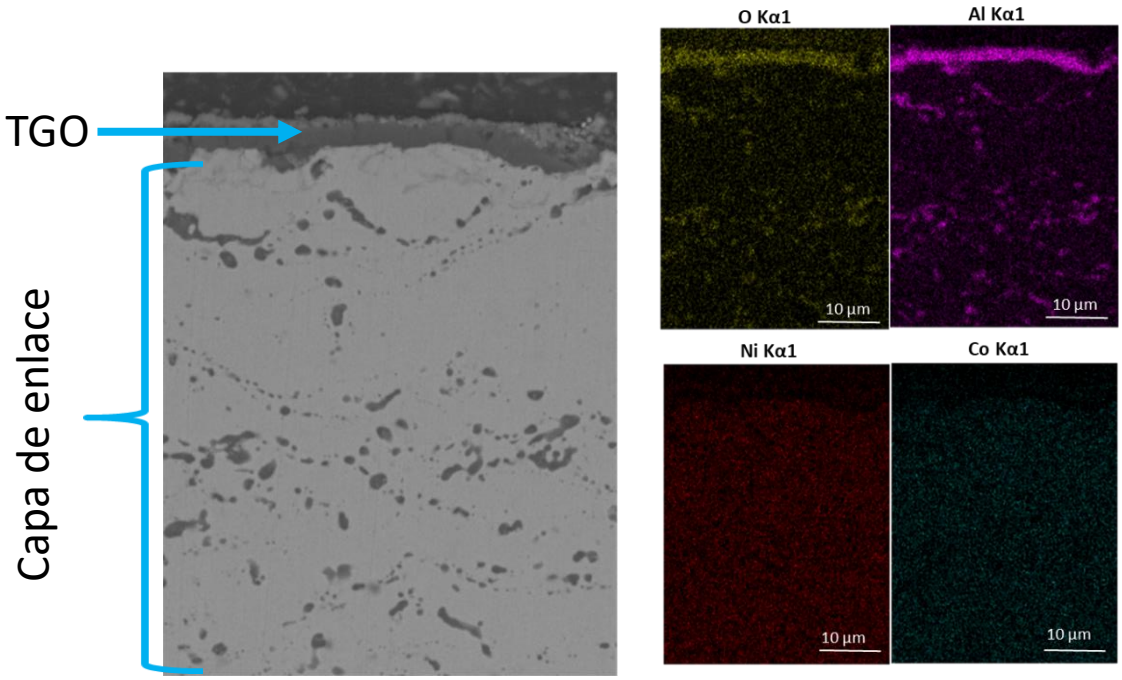


Figura 26. Mapeo del recubrimiento HVOF

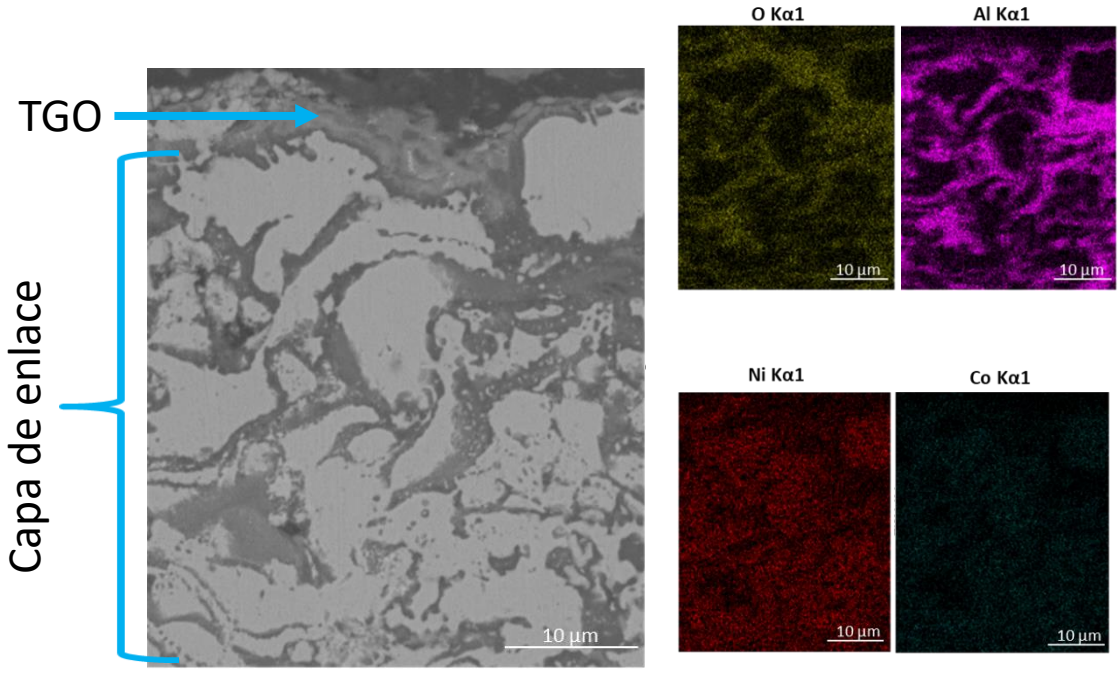


Figura 27. Mapeo del recubrimiento HVOF

Análisis de la rugosidad

El análisis de la rugosidad se llevó a cabo mediante un microscopio laser como ya se mencionó anteriormente, como ejemplo general a continuación se explica el análisis de rugosidad para el recubrimiento por HVOF de 120 µm de espesor y sometida al ciclo térmico TT1. En la Figura 28 se presenta una imagen 3D de la superficie analizada en la cual se muestra en el lado superior izquierdo una barra cromática la cual indica las alturas de la superficie, cabe señalar que estos colores se aplican para todas las muestras analizadas. La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** nos muestra una imagen 2D de zona analizada en donde se obtuvo una rugosidad de la raíz media cuadrtica Rq= 0.318 µm a los 35 ciclos del TT1 (35 h). Ademes se observa que en la superficie analizada hubo un desprendimiento (espalación) de la capa de óxido, estos mecanismos de falla provocan que la medición de la rugosidad no sea la más adecuada, ya que aumentan la rugosidad debido a un desprendimiento de la capa de óxido y no debido a las ondulaciones de la capa de enlace. También mediante microscopia electrónica de barrido se realizó un análisis en una zona donde existe un mecanismo de falla por espalación, esto se comprobó mediante análisis EDS ya que como se observa en la Figura 29 el espectro 9 es la alúmina crecida desde el inicio de los ciclos térmicas, posteriormente en alguno de los ciclos térmicos, este oxido se desprendió como se señala en la Figura 30, y finalmente en los ciclos térmicos siguientes el óxido de alúmina crece nuevamente como se muestra en el espectro 8. El espectro 7 muestra una zona en la cual aún no hay un nuevo crecimiento de la capa de óxido de alúmina, ya que su principal composición es la de los elementos de la aleación.

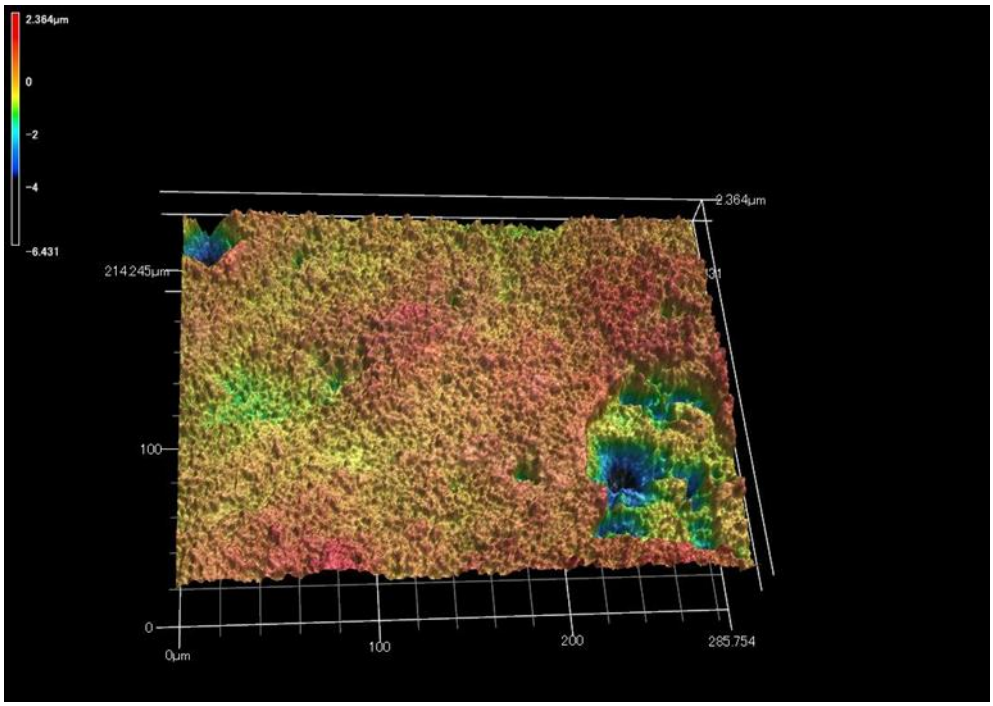


Figura 28.superficie 3D de la zona analizada

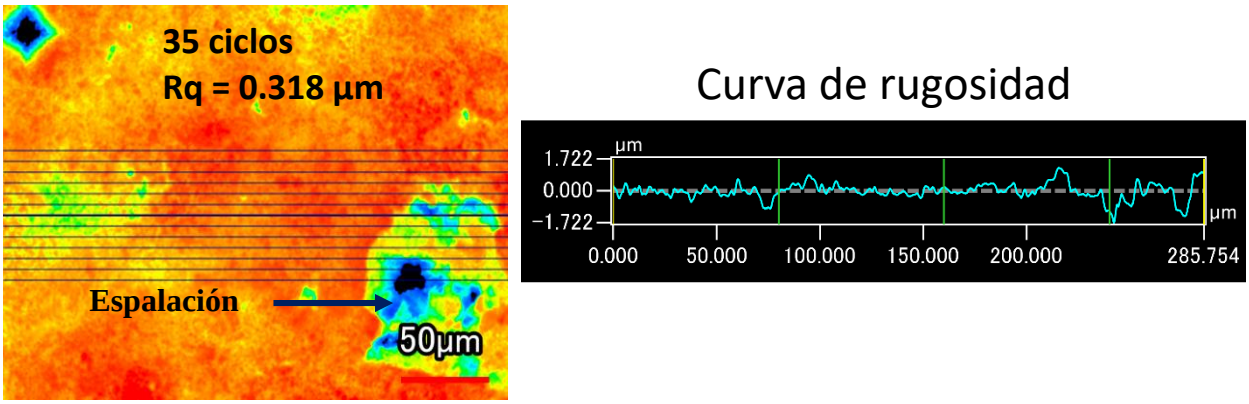


Figura 29.superficie 2D zona analizada (izquierda) Curva de rugosidad la superficie analizada (derecha)

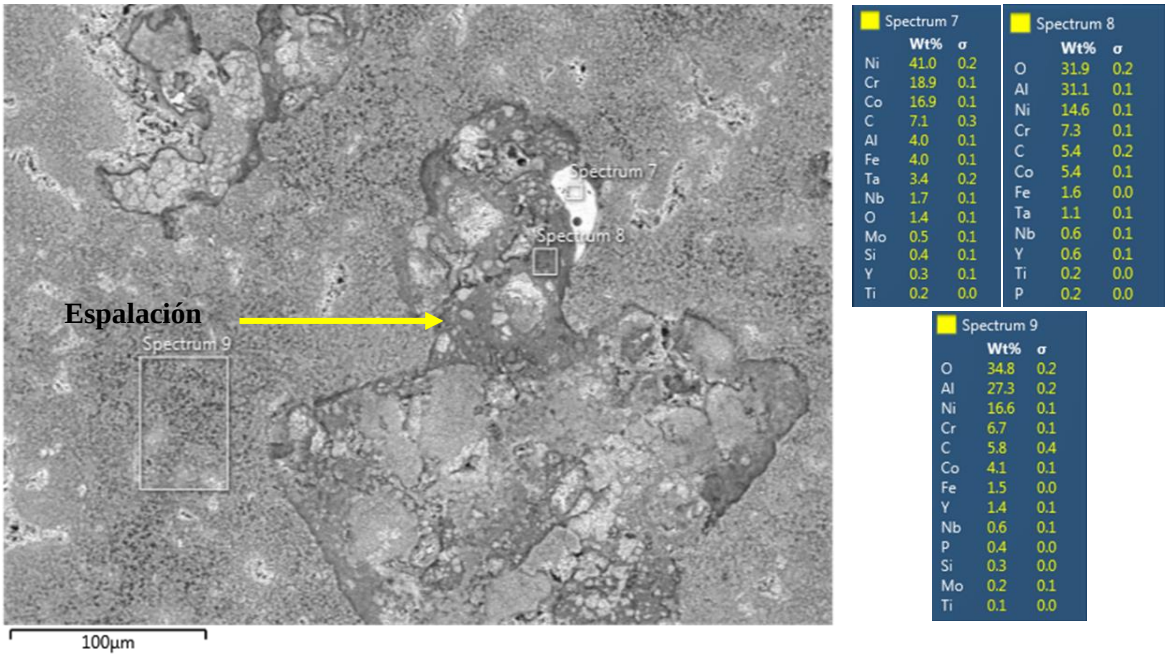


Figura 30.Análisis de mecanismo de falla por espalación

A continuación, se muestran las micrografías tomadas por MEB para el análisis del crecimiento del óxido TGO, como se observa en la Figura 31**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** la capa de óxido para esta muestra es continua y homogénea y su espesor es de aproximadamente 3 µm, un análisis similar se realizó para todas las muestras de los recubrimientos.

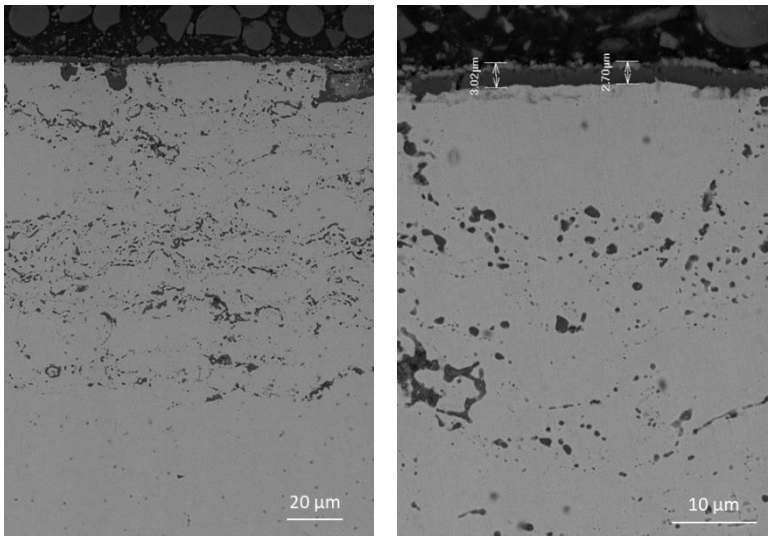


Figura 31.Análisis de la morfología del TGO la imagen de la derecha es un aumento de la zona izquierda

A continuación, se muestran los análisis para los recubrimientos de 60 µm, la rugosidad de los análisis para cada ciclo, se da en forma resumida en tablas, como se describe a continuación: la Figura 32 muestra la zona analizada del recubrimiento HVOF de 60 µm para el TT1, y la Tabla 6 muestra los resultados obtenidos de la rugosidad durante los distintos ciclos térmicos, donde puede observarse que las rugosidades son muy similares. Igual que en el caso anterior el análisis de la capa de óxido muestra una capa continua y homogénea con un espesor de la capa de óxido de ~2.5 µm.

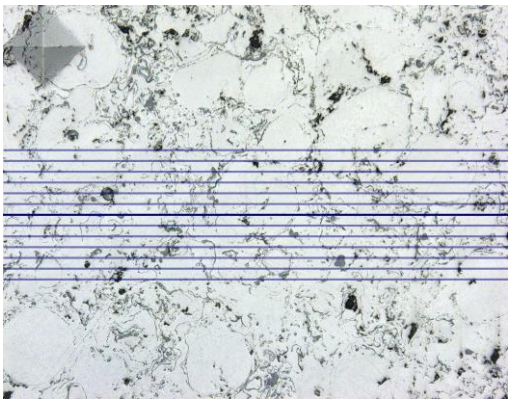


Tabla 6 Rugosidades muestra HVOF 60 µm TT1

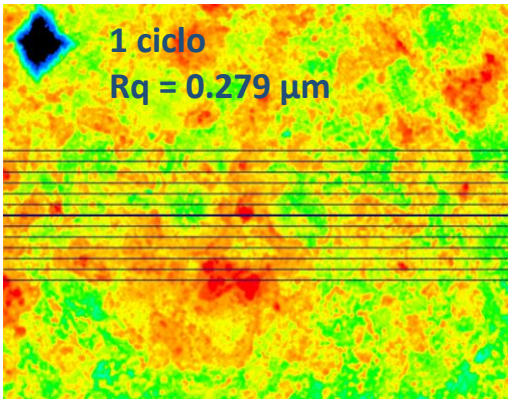
Ciclos	**Rugosidad (µm)**
0 ciclos	<0.05
5 ciclos	0.259
10 ciclos	0.245
20 ciclos	0.229
35 ciclos	0.229

Figura 32. Superficie analizada para recubrimiento HVOF 60 µm TT1

En la Figura 33**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra la zona analizada después de 1 ciclo térmico del recubriemirnto HVOF 60 µm tratamiento TT2, y los resultados de su rugosidad se presentan en la Tabla 7 en donde la variación entre ciclos no es

muy grande. El análisis de la morfología del TGO muestra una capa continua y homogénea con un espesor de ~2 µm.

Tabla 7.superficie analizada para recubrimiento HVOF 60 µm TT2

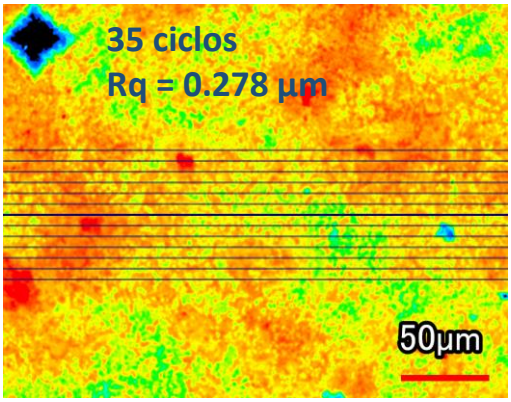


Ciclos	Rugosidad (µm)
0 ciclos	<0.05
1 ciclos	0.279
2 ciclos	0.318
3 ciclos	0.336
4 ciclos	0.268
5 ciclos	0.275

Figura 33.Superficie analizada para recubrimiento HVOF 60 µm TT2

En la Figura 34 se muestra la superficie analizada a 35 ciclos del recubrimiento HVOF 60 µm tratamiento TT3, la Tabla 8**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra que la rugosidad se mantiene relativamente constante durante todos los ciclos, y en el análisis de la morfología de la capa de óxido se muestra en la Figura 35, donde se observa un oxido discontinuo con un espesor de la capa de óxido ~ 1.5 µm, el espesor tan delgado en comparación a los óxidos anteriores se debe a que el tiempo de permanencia en este tratamiento es menor.

Tabla 8.Rugosidades muestra HVOF 60 µm TT3



Ciclos	Rugosidad (µm)
0 ciclos	<0.05
5 ciclos	0.261
10 ciclos	0.265
20 ciclos	0.287
35 ciclos	0.278

Figura 34.Superficie analizada para recubrimiento HVOF 60 µm TT2.

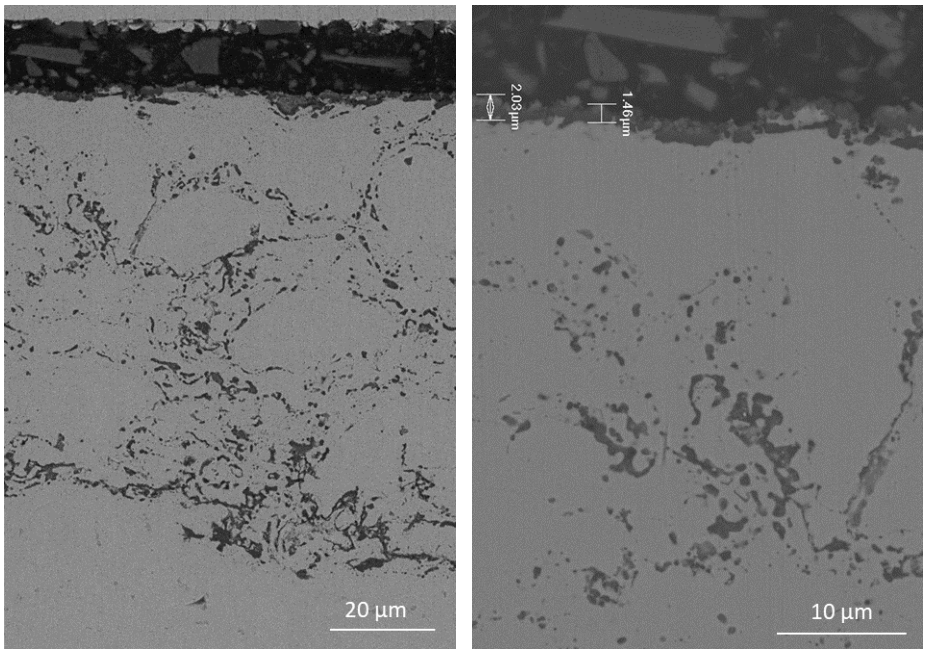


Figura 35.Micrografías por MEB del análisis de la morfología del TGO en donde se observan zonas sin oxido

A continuación se describen los resultados para la muestra por Plasma de 60 µm TT1, en la Figura 36 se muestra el crecimiento no homogéneo de la capa de óxido, ya que únicamente ciertas áreas son las que se ven favorecidas para el crecimiento de óxidos, como se ilustra en el lado derecho de la figura, en este caso la rugosidad no se ve muy afectada debido a que el óxido de crecimiento rápido no interfiere con las líneas de medición. En la

Tabla 9 se enlistan las rugosidades obtenidas para esta muestra, las cuales son más altas a las vistas por el proceso HVOF. La morfología del TGO se muestra en la Figura 37 en la cual puede observarse que el óxido es discontinuo y el espesor de esta capa de óxido es de ~ 2 µm.

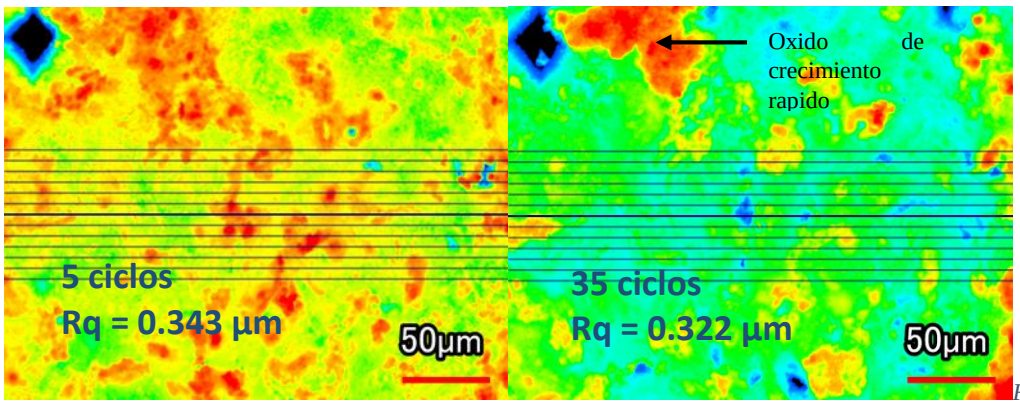
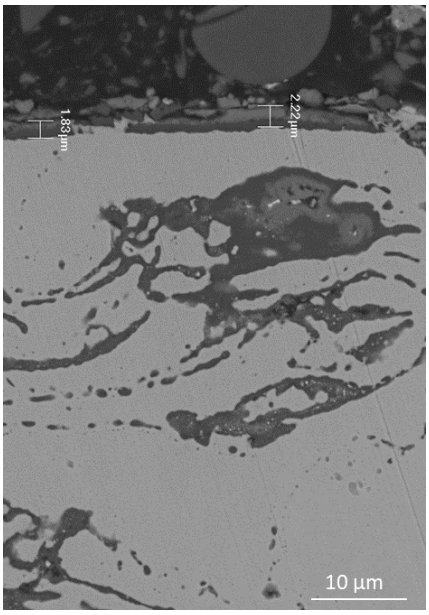


Figura 36.superficie analizada psra recubrimiento APS 60 µm TT1 5 ciclos (izquierda) y 35 ciclos (derecha)

Tabla 9 Rugosidades muestra APS 60 µm TT1



Ciclos	**Rugosidad (µm)**
0 ciclos	<0.05
5 ciclos	0.343
10 ciclos	0.403
20 ciclos	0.351
35 ciclos	0.322

Figura 37. análisis de la morfología del TGO con zonas discontinuas de la capa TGO para un recubrimiento por APS

En la Figura 38 se muestra de igual forma el crecimiento no homogéneo de la capa de óxido, para la muestra de plasma 60 µm TT2, esto debido al crecimiento rápido de óxidos en zonas específicas, y no sobre toda la superficie. En este caso las líneas de medición de rugosidad si tocan los óxidos crecidos rápidamente, por lo que aquí la rugosidad aumenta aún más que en el caso anterior, de igual forma los resultados obtenidos para los recubrimientos por APS son mayores a los vistos por el proceso HVOF, los resultados se muestran en la Tabla 10.

La morfología del óxido en este caso es discontinua y no homogénea en los espesores, como se muestra en la Figura 39.

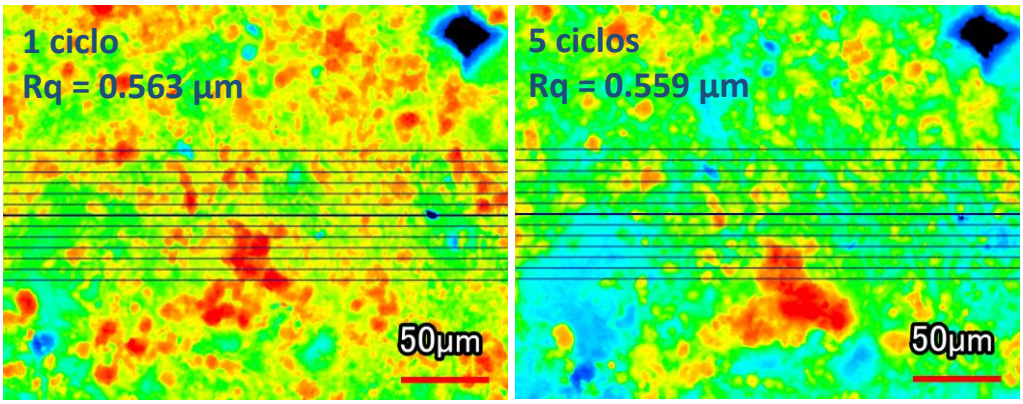
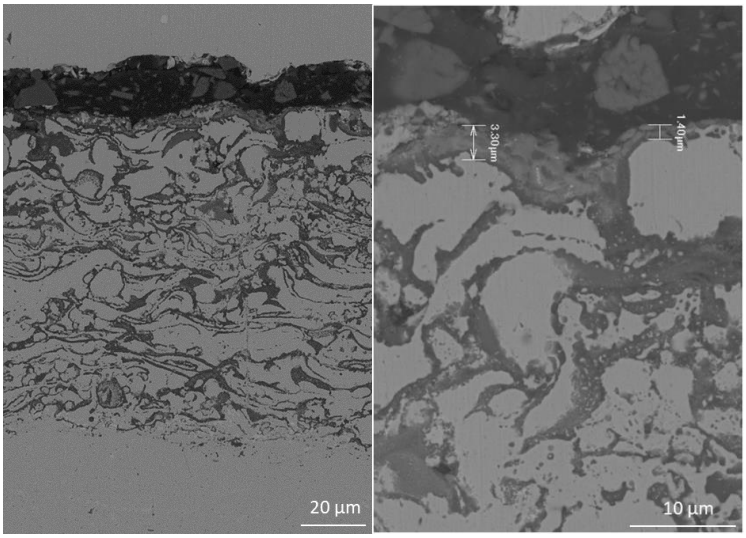


Figura 38.superficie analizada para recubrimiento APS 60 µm TT2 1 ciclos (izquierda) y 5 ciclos (derecha)

Tabla 10 Rugosidades muestra APS 60 µm TT2



Ciclos	Rugosidad (µm)
0 ciclos	<0.05
1 ciclos	0.563
2 ciclos	0.539
3 ciclos	0.527
4 ciclos	0.560
5 ciclos	0.559

Figura 39.Micrografías por MEB del análisis de la morfología del TGO con zonas discontinuas y crecimiento no homogéneo de la capa de óxido

Los análisis anteriores de rugosidad y morfología se llevaron a cabo para todas la muestras, con la finalidad de resumir los resultados y compararlos, se realizaron tablas comparativas para el resto de las muestras, como se muestra en las tablas a continuación, en la *Tabla 11* se muestran los resultados analizados anteriormente (recubrimientos de 60 µm), en la *Tabla 12* se muestran los resultados analizados para los recubrimientos de 120 µm y en la *Tabla 13* los resultados para los recubrimientos de 180 µm.

Tabla 11 comparativa de rugosidades de distintos tratamientos y procesos para muestras de 60 µm

Muestras (60 µm)	Ciclos	Rugosidad (µm)
HVOF TT1	35	0.229
HVOF TT2	5	0.275
HVOF TT3	35	0.278
Plasma TT1	35	0.322
Plasma TT2	5	0.559

Tabla 12 comparativa de rugosidades de distintos tratamientos y procesos para muestras de 120 µm

Muestras (120 µm)	Ciclos	Rugosidad (µm)
HVOF TT1	35	0.318
HVOF TT2	5	0.278
HVOF TT3	35	0.255

Plasma TT1	35	0.892
Plasma TT2	5	0.464

Tabla 13 comparativa de rugosidades de distintos tratamientos para muestras de 180 µm

Muestras (180 µm)	**Ciclos**	**Rugosidad (µm)**
HVOF TT1	35	0.296
HVOF TT2	5	0.228
HVOF TT3	35	0.362

Los recubrimientos por plasma presentaron una mayor rugosidad en comparación a los recubrimientos por HVOF, el motivo se explicará más adelante.

Finalmente, en la *Tabla 14* y Tabla 15 muestran las rugosidades presentadas para las muestras consolidadas por SPS TT1 y TT2 respectivamente.

Tabla 14 rugosidad muestra SPS TT1.

Ciclos	**Rugosidad (µm)**
0 ciclos	<0.05
5 ciclos	0.212
10 ciclos	0.243
20 ciclos	0.216
35 ciclos	0.198

Tabla 15 rugosidad muestra SPS TT2

Ciclos	**Rugosidad (µm)**
0 ciclos	<0.05
1 ciclos	0.168
2 ciclos	0.196
3 ciclos	0.188
4 ciclos	0.189
5 ciclos	0.180

Se sabe que la capa de alúmina suprime la formación de otros óxidos perjudiciales conocidos como óxidos mixtos durante la exposición térmica prolongada en servicio, mejorando así la vida útil del TBC. Sin embargo, estos óxidos perjudiciales se forman en una etapa posterior debido a defectos microestructurales tales como grietas presentes dentro de la capa de alúmina o agotamiento de alúmina dentro de la capa de enlace.

El crecimiento de óxidos mixtos es altamente perjudicial para un TBC ya que estos óxidos crecen a un ritmo rápido y tienen una expansión de volumen asociada que podría dar como resultado tensiones de crecimiento muy altas que conducen a la espalación y, por lo tanto, a la falla. estos óxidos forman protuberancias en el TGO que podrían iniciar mecanismos de falla de la capa superior.

Algunos investigadores argumentaron que la formación de óxidos mixtos se atribuye a los elementos de difusión Ni y Cr hacia afuera a través de la capa a-Al2O3 después de que se formó una capa delgada de a-Al_2O_3 en la superficie del revestimiento de unión.

Por lo tanto, los óxidos formados durante la preparación de los recubrimientos de la capa de enlace promueven la formación de óxidos mixtos en la superficie de recubrimiento en las etapas de oxidación.

Estos óxidos pueden estar formados principalmente de NiO y (Ni, Co) (Cr, Al) $_2O_4$ espinela.

En la Figura 40 se muestra el crecimiento no homogéneo del TGO de un recubrimiento por Plasma Spray, en esta figura se puede observar como los óxidos formados durante el proceso de APS son zonas que promueven la formación de óxidos mixtos, y las zonas más claras son las que no presentan un crecimiento rápido de la capa de óxido. Por otra parte en la Figura 41 se muestra un crecimiento homogéneo de la capa de óxido en un recubrimiento por el proceso HVOF, debido a que en este caso el proceso es más limpio, el recubrimiento tiene menor cantidad de óxidos, lo que se traduce como una mayor cantidad de aluminio dispersa en la matriz y por lo tanto un crecimiento Homogéneo de la capa α-Al_2O_3.

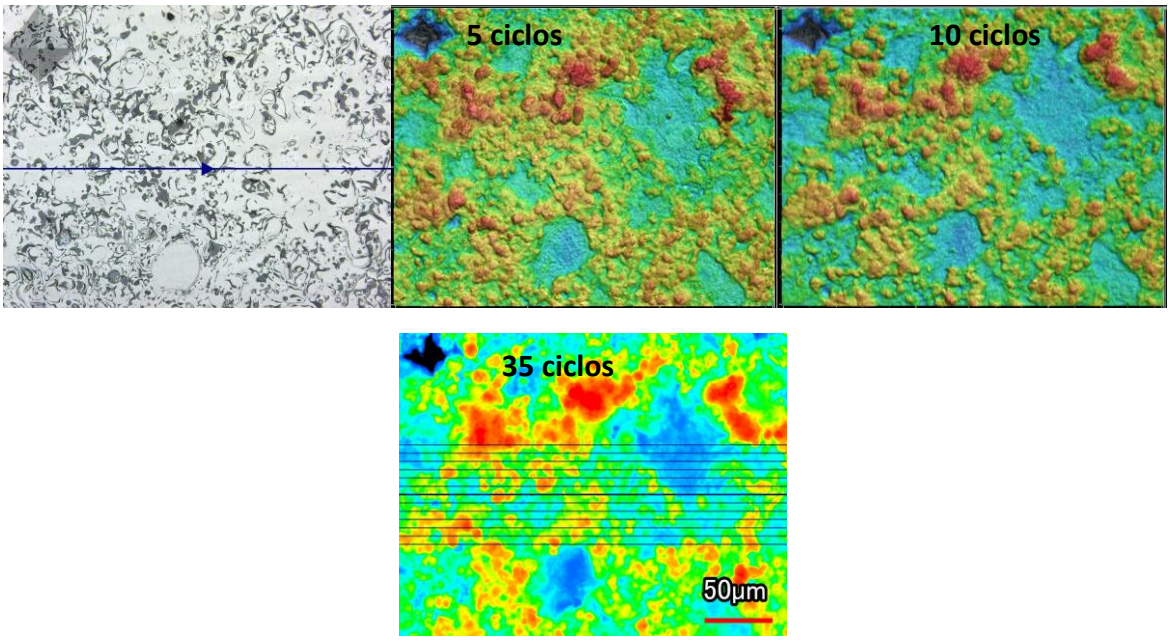


Figura 40.crecimiento no homogéneo del TGO en proceso APS

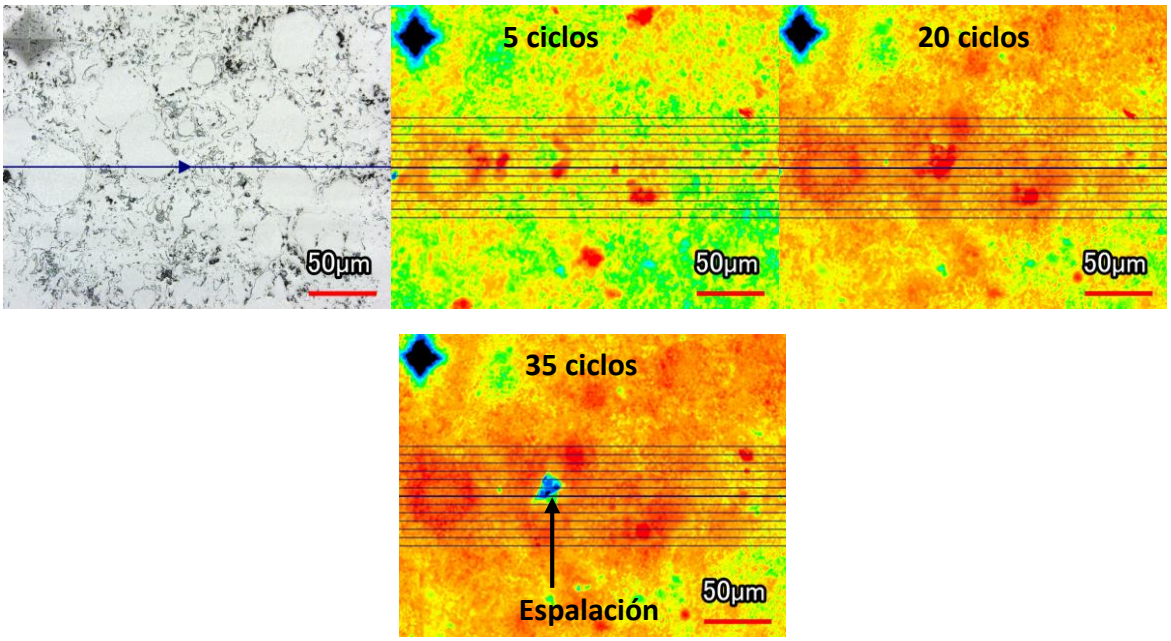


Figura 41.crecimiento homogéneo del TGO en proceso HVOF

Conclusiones:

Las fases presentes en la capa de enlace por los procesos HVOF y plasma son las mismas, pero con mayor contenido de óxidos en el proceso APS, por lo cual constituye un factor negativo para la vida en servicio de estos recubrimientos, debido a que no permite la formación de una capa uniforme y densa de Al_2O_3. Los óxidos de crecimiento rápido presentados en el proceso por APS, provocan tensiones que conducen a la espalación y por lo tanto a la falla. Por otra parte, los recubrimientos por HVOF presentaron un crecimiento más homogéneo de la capa de óxido. Por lo que se concluye que los procesos con menor cantidad de formación de óxidos son mejores para aplicaciones de TBC.

La rugosidad presenta variaciones debido a la falla por espalación y al crecimiento de óxido en zonas puntuales.

Las muestras introducidas por SPS presentan una rugosidad menor debido a que no están ancladas a un sustrato, por lo cual pueden expenderse libremente y liberar esfuerzos.

Las ondulaciones del TGO (para el proceso HVOF) son más evidentes en ciclos térmicos cortos (TT3), esto es debido a que las tensiones no tienen el tiempo suficiente a alta temperatura para ser liberadas, lo que reduce el tiempo de vida del recubrimiento.

1. Clarke, D.R., M. Oechsner, and N.P. Padture, *Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines.* MRS bulletin, 2012. 37(10): p. 891-898.

2. Chen, Y., *Study of bond coats for thermal barrier coating applications*. 2015, University of Manchester.

3. Reed, R.C., *The superalloys: fundamentals and applications*. 2008: Cambridge university press.

4. Campbell Jr, F.C., *Manufacturing technology for aerospace structural materials*. 2011: Elsevier.

5. Chen, Y., et al., *A mechanistic understanding on rumpling of a NiCoCrAlY bond coat for thermal barrier coating applications.* Acta Materialia, 2017. 128: p. 31-42.

6. Fauchais, P.L., J.V. Heberlein, and M.I. Boulos, *Overview of Thermal Spray*, in *Thermal Spray Fundamentals*. 2014, Springer. p. 17-72.

7. Lima, C., N. Cinca, and J. Guilemany, *Study of the high temperature oxidation performance of Thermal Barrier Coatings with HVOF sprayed bond coat and incorporating a PVD ceramic interlayer.* Ceramics International, 2012. 38(8): p. 6423-6429.

8. Tamarin, Y., *Protective coatings for turbine blades*. 2002: ASM international.

9. Agüero, A., *Recubrimientos contra la corrosión a alta temperatura para componentes de turbinas de gas.* Revista de metalurgia, 2007. 43(5): p. 384-398.

10. Davis, J.R., *19. High-Temperature Coatings for Superalloys*, in *ASM Specialty Handbook - Nickel, Cobalt, and Their Alloys*. ASM International.

11. Ahmadian, S. and E.H. Jordan, *Explanation of the effect of rapid cycling on oxidation, rumpling, microcracking and lifetime of air plasma sprayed thermal barrier coatings.* Surface and Coatings Technology, 2014. 244: p. 109-116.

12. Clarke, D. and C. Levi, *Materials design for the next generation thermal barrier coatings.* Annual Review of Materials Research, 2003. 33(1): p. 383-417.

13. Evans, A.G., D.R. Clarke, and C.G. Levi, *The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines.* Journal of the European Ceramic Society, 2008. 28(7): p. 1405-1419.

14. Levi, C.G., et al., *Environmental degradation of thermal-barrier coatings by molten deposits.* MRS bulletin, 2012. 37(10): p. 932-941.

15. Urzainqui, Á.J.V., *Circona estabilizada con Itria: Obtención y Caracterización*. 2015, Universidad de Málaga.

16. Cao, X., R. Vassen, and D. Stoever, *Ceramic materials for thermal barrier coatings.* Journal of the European Ceramic Society, 2004. 24(1): p. 1-10.

17. Wang, M.-C., et al., *Electro-spark epitaxial deposition of NiCoCrAlYTa alloy on directionally solidified nickel-based superalloy.* 2010.

18. Pace, M. and R. Thomson, *Oxidation of MCrAlY coatings on Ni based superalloys.* Energy Materials, 2007. 2(3): p. 181-190.

19. Pereira, J., et al., *Microstructure and mechanical properties of NiCoCrAlYTa alloy processed by press and sintering route.* Materials Characterization, 2015. 101: p. 159-165.

20. García, J.M.J., et al., *Spark plasma sintering and characterization of NiCoCrAlY-Ta superalloy powder.* Journal of Materials Science and Engineering, 2010. 4(11): p. pp. 57-63.

21. Aswad, M., *Residual stress and fracture in high temperature ceramics*. 2012, The University of Manchester (United Kingdom).

22. Davis, A. and A. Evans, *Effects of bond coat misfit strains on the rumpling of thermally grown oxides.* Metallurgical and Materials Transactions A, 2006. 37(7): p. 2085-2095.

23. Gupta, M., *Design of Thermal Barrier Coatings: A Modelling Approach*. 2015: Springer.

24. Li, Z., et al., *Microstructure and oxidation resistance of magnetron-sputtered nanocrystalline NiCoCrAlY coatings on nickel-based superalloy.* Journal of Alloys and Compounds, 2010. 505(2): p. 675-679.

25. Louër, D., *Powder X-Ray diffraction, applications.* 2010.

26. Reimer, L., *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. 2000, IOP Publishing.

27. Hinojosa Rivera, M. and M.E. Reyes Melo, *La rugosidad de las superficies: Topometría.* Ingenierías, 2001. 4(11): p. 27-33.

28. Yu, L., et al., *Restoring WC in plasma sprayed WC–Co coatings through spark plasma sintering (SPS).* Surface and Coatings Technology, 2004. 182(2-3): p. 308-317.

29. Oquab, D., C. Estournes, and D. Monceau, *Oxidation resistant aluminized MCrAlY coating prepared by Spark Plasma Sintering (SPS).* Advanced Engineering Materials, 2007. 9(5): p. 413-417.