

Recubrimientos cerámicos de barrera térmica

Ceramic thermal barrier coatings

Darío Zambrano Mera¹

Fecha de recepción: 3 de julio de 2013

Fecha de aceptación: 20 de julio de 2013

Resumen

El desarrollo de la tecnología de recubrimientos de barrera térmica es importante debido a las propiedades que posee, lo que incrementó la aplicabilidad y uso en diferentes disciplinas industriales. En la actualidad su utilidad más explorada y más estudiada es su aplicación en turbinas de gas, e industria aeroespacial, donde las condiciones de operación son severas, y en las cuales los materiales deben soportar condiciones a altas temperaturas, degradación por corrosión, esfuerzos térmicos y mecánicos. Los materiales utilizados ahora en los componentes de las turbinas de gas forman un sistema de una capa cerámica con una composición química de circonia estabilizada con itria y una capa de anclaje de MCrAlY. La función principal de los recubrimientos es aumentar la resistencia a la alta temperatura y disminuir la conductividad térmica exterior - sustrato. En el presente trabajo se aborda de manera general la historia, desarrollo y perspectivas de estos recubrimientos, dar a conocer los beneficios tecnológicos e innovación del estudio y mejoramiento de esos materiales.

Palabras clave: Recubrimientos de barrera térmica, turbinas a gas, YSZ, desgaste, corrosión, alta temperatura.

Abstract

Technology development of thermal barrier coatings is important as due to the properties that they possess, have increased the applicability and use in various industrial fields.

1 Grupo de Tribología y Superficies. Facultad de Minas Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. dariozmera@unal.edu.co

Today their usefulness more and more studied is explored their application in gas turbine and aerospace industries, where operating conditions are severe, in which the materials must withstand high temperature, corrosion, wear, thermal and mechanical stresses. The materials currently used on components of gas turbines forming a system of a top-coat with a chemical composition of yttria-tabilized zirconia and an bond-coat of MCrAlY. The main function of the coating is to increase the high temperature strength and lower thermal conductivity outside - substrate. In the present work deals generally with the history, development and perspectives of these coatings currently publicize the benefits of technology and innovation in the study and improvement of these materials.

Keywords: Thermal barrier coatings, Gas turbine, YSZ, wear, corrosion, high temperture.

1. Introducción

En la actualidad existe alto interés en los recursos energéticos, ocasionado por una creciente demanda de energía y disminución de los recursos no renovables. Las turbinas a gas son una de las principales máquinas para la generación de energía en todo el mundo, lo que motiva una competencia tecnológica entre los principales fabricantes. En esta competencia, la máxima eficiencia energética es sin duda el principal objetivo, entre más megavatios por kilogramo de combustible, mayor la eficiencia en ahorro energético y en costos por kilovatio/hora, igualmente en la calidad del aire, contribuyendo con el medio ambiente ^{[1],[3]}.

Lo anterior es de gran interés cuando se descubre que las tecnologías en uso no son precisamente compatibles con los nuevos combustibles. En el caso de las turbinas a gas, es particularmente cierto, teniendo en cuenta que la posibilidad de uso de biocombustibles e hidrógeno en las cámaras de combustión de las turbinas actuales plantea un gran número de paradigmas, que van desde la resistencia termomecánica requerida para la combustión, hasta el complejo esquema de pre-tratamiento, inyección y combustión bajo condiciones corrosivas ^{[1],[3]}.

Actualmente, las turbinas a gas son fabricadas con súper aleaciones base-Ni, a las cuales se les aplica un recubrimiento protector de circonia estabilizada con itria, lo que permite obtener una buena resistencia mecánica y resistencia a la corrosión a altas temperaturas. Sin embargo, después de cierto tiempo de operación (usualmente cinco mil horas son consideradas como un valor de referencia), los cambios microestructurales tanto en el recubrimiento como en el sustrato son suficientemente grandes como para generar

una disminución de las propiedades mecánicas, y por ende, una disminución de la vida útil de los componentes. Como consecuencia, se hacen necesarias reparaciones que son de alto costo, lo que representa pérdidas de millones de dólares para las empresas^[2].

La turbina a gas es un dispositivo térmico rotativo con una baja relación peso-potencia, diseñado para extraer energía de un gas que fluye a través de ella, transformándola en potencia útil^[2]. En el proceso de combustión, la temperatura de los gases es elevada a costa del consumo de la energía química de la mezcla, dando origen a un flujo de trabajo de alta presión y alta temperatura que establecen altas exigencias a los materiales de fabricación de la turbina^{[1][3]}. Debido a estas condiciones críticas de funcionamiento en que las súper aleaciones operan, la presencia de problemas es inevitable^[2], por lo que se ha optado por la utilización de recubrimientos cerámicos como barrera térmica (TBCs) principalmente a partir de circonia (ZrO_2) estabilizada con itria (Y_2O_3)^[3].

Hyung *et al.*^[3], define parámetros óptimos de los TBC como las propiedades mecánicas, módulo de elasticidad, dureza, estabilidad química, coeficiente de transferencia de calor, además de la compatibilidad con las aleaciones de Ni, lo cual ayuda a mejorar la adhesión entre el sustrato y el recubrimiento, presentando coeficiente de dilatación térmica similar al del sustrato^[3].

El estudio térmico que se puede realizar sobre estos materiales es de gran interés, debido a que mediante esta técnica es posible obtener descriptores cuantitativos que estén directamente relacionados con la degradación del material y punto máximo de operación de la turbina. Realizar dicho estudio ayuda a obtener mayor información y conocimiento de este tipo de recubrimientos, donde la técnica de aplicación y la historia térmica o degradación, son factores esenciales y determinantes para el desarrollo de nuevos recubrimientos de barrera térmica. Para la elaboración de los TBC futuros, es necesario considerar parámetros como menor conductividad térmica, estabilidad química y mecánica, y aumentar de esta manera la eficiencia en la energía producida por las turbinas a gas^[4-6].

2. Perspectiva de los TBCs

Los TBCs se han empleado en aplicaciones de máquinas de propulsión a chorro durante casi treinta años^[7]. La aplicación inicial se centró en los recubrimientos, aumentando la protección térmica durante el funcionamiento

de la cámara de postcombustión. Sin embargo, la aplicación se limita a los componentes estacionarios y recientemente se ha incorporado en los álabes de turbina en rotación^[7].

Se han hecho mejoras significativas para aumentar la resistencia a la delaminación y a la erosión, permitiendo de esta manera la utilización de los recubrimientos en aplicaciones de turbinas^[1]. El rendimiento de la turbina de gas se puede mejorar mediante el aumento de la eficiencia de los componentes del ventilador, compresor y de la turbina en sí^{[1], [4]}. Incrementando los rendimientos reducen el consumo específico de combustible de la turbina a gas con un aumento moderado en el motor empuje^[7]. Los grandes aumentos de empuje se pueden obtener mediante el aumento de la temperatura de entrada de la turbina, manteniendo o mejorando los niveles de eficiencia de los componentes.

La Figura 1 presenta la evolución de la tecnología de las máquinas en la potencia del sistema, definida como la potencia generada por libras de flujo de aire, de un motor de turbina de gas como una función de la temperatura de entrada de la turbina. La línea continua representa los componentes con un 100% de eficiencia. Es decir, la potencia máxima a una temperatura dada.

Cada uno de los motores de la producción está cerca de su nivel de potencia del núcleo óptimo con el nivel de tecnología incorporada en el motor [7]. Por lo tanto, cada símbolo representa mejoras en la tecnología de la máquina. Hay que tener en consideración que la temperatura de entrada de la turbina aumenta para un nivel de tecnología fija, y puede causar una reducción de la potencia en el sistema.

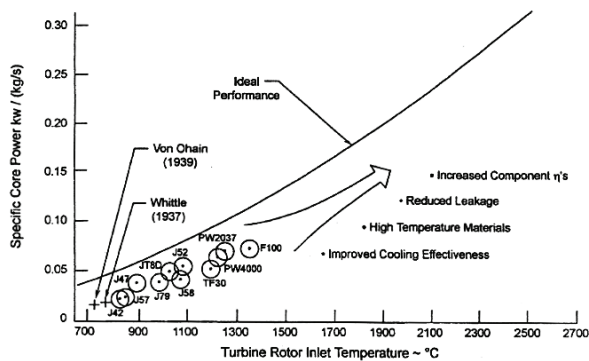


Figura 1. Mayor potencia del sistema cumplido con el aumento de las temperaturas de funcionamiento y las tecnologías de turbina^[7]

Esto es debido al aumento de las necesidades de flujo de refrigeración para la trayectoria de flujo de la turbina, específicamente en los álabes [7], [8]. Como se puede observar, existe un significativo potencial para mejorar la fuerza de la turbina de gas mediante el aumento de temperaturas de la turbina. Sin embargo, para lograr el potencial que se desea, es fundamental realizar mejoras en la tecnología de los materiales base y recubrimientos, logrando de esta manera incrementar dicha temperatura de arranque y obtener un mayor rendimiento y eficiencia.

Las mejoras de los materiales empleados en los últimos años han sido notorias y con propiedades excepcionales [9]. La composición de las aleaciones utilizadas y los materiales de superficie de la turbina y sus métodos de procesamiento han permitido aumentar la temperatura de operación del metal, y por lo tanto, el aumento de las temperaturas de entrada de la turbina [1-7]. Como las composiciones de aleación se han mejorado, la temperatura de fusión también aumentó, al igual que las propiedades mecánicas, la resistencia a la fatiga y la resistencia a la oxidación [3], [10]-[13]. Las mejoras de procesamiento de material base se deben principalmente a la solidificación dirigida equiaxial y estructuras monocristalinas, teniendo un control de la temperatura de solidificación [7].

La Figura 2 muestra las mejoras térmicas del material obtenido a partir de los años sesenta. A 100°C, la mejora en los materiales de superficie de la turbina se ha obtenido en los últimos años. Existe una tendencia de 4°C de incremento de la temperatura por año [7]. Si una turbina opera a temperatura de funcionamiento constante, el beneficio se ve reflejado duplicando la durabilidad de los componentes en años [7], [13]. Los materiales aerodinámicos de turbinas son súper aleaciones a base de níquel, cuya temperatura de fusión es 1.399°C [7].

Desde 1985 no ha habido grandes avances en el desarrollo de súper aleaciones a base de níquel. La razón fundamental es que la temperatura de operación se ha acercado poco a poco a la temperatura de fusión de las aleaciones de níquel [1], [7], [9], [11]. El punto de fusión de aleaciones de níquel es de 1316°C [7]. Es posible mejorar la aleación, sin embargo, la complejidad de la composición química de la aleación y el proceso de fabricación se han vuelto más difíciles. Para obtener mayor capacidad en la temperatura de entrada

de la turbina, se deben aplicar recubrimientos de barrera térmica, donde el mejoramiento de estos materiales permita alcanzar el objetivo deseado.

Límites de temperatura de operación máxima recomendada se imponen al diseñador para mantener la estabilidad en los cerámicos utilizados, considerando la técnica de obtención y aplicación. Sin embargo, para maximizar las propiedades térmicas se deben emplear revestimientos de barrera, en donde se pueda aumentar la estabilidad química de la composición cerámica a temperaturas elevadas^{[7], [13]}. El flujo de enfriamiento potencial reducción, como una función de la temperatura máxima de la superficie cerámica. Se muestra en la Figura 3 que a medida que aumenta la capacidad de temperatura, hay una reducción en el flujo asociada de la conductividad térmica producida por los recubrimientos de barrera térmica y donde se desea minimizar los espesores del recubrimiento en los álabes de la turbina.

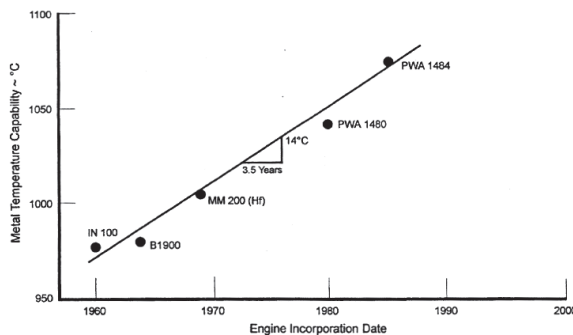


Figura 2. Mejoras de la temperatura en la turbina teniendo en cuenta el material^[7]

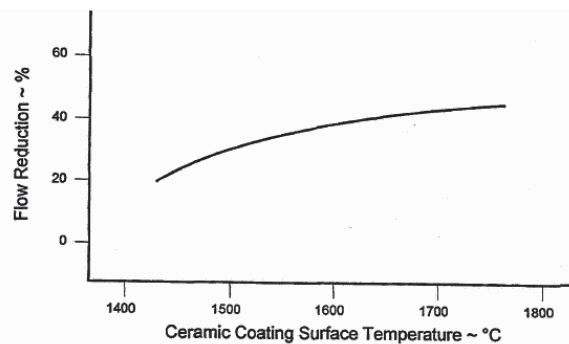


Figura 3. Potencial para la alta temperatura, teniendo en consideración sistemas de tbc en espesores delgados^[7]

3. Historia y perspectivas de los TBCs

Los recubrimientos de barrera térmica fueron probados con éxito en aplicaciones de turbina a gas, donde demostraron una gran mejora en las temperaturas de entrada y la eficiencia de este tipo de máquinas a mediados de los años 70^[4]. A principios de los años ochenta entraron en servicio comercial en los álabes de motor de turbina a gas para aviones. En la actualidad se espera que la tecnología de las máquinas en aplicaciones aeroespaciales y de avanzada, dependan aún más de estos recubrimientos, aumentando sus propiedades y obteniendo así un mejor desempeño ^{[7], [4]}. En la actualidad existen, principalmente dos procesos para aplicar revestimientos de barrera térmica:

- PVD, deposición física en fase vapor.
- Aspersión térmica por plasma (Plasma Spray)

Los recubrimientos por plasma Spray fueron puestos en servicio en primer lugar, y en la actualidad permanecen en servicio. Por la década de 1990, el proceso de deposición de recubrimiento de barrera térmica por el proceso de PVD, fue llevado con éxito en servicio comercial^[4]. Los dos tipos de recubrimientos se utilizan en aplicaciones comerciales de aeronaves donde funcionan con turbinas a gas, especialmente los recubrimientos PVD han desempeñado un papel fundamental en la aceptación de esta tecnología. Sin embargo, con esta aceptación existe mayor demanda de estos recubrimientos donde las condiciones de operación son más severas. En la actualidad, estos dos procesos se han mejorado incrementando las, propiedades de los recubrimientos TBCs^{[14]-[16]}.

4. Desarrollo del proceso APS

La era actual en revestimientos de barrera térmica se inició a mediados de 1970 con el desarrollo de Lewis, investigador de la NASA, quien propuso TBCs de dos capas, que consisten en una deposición por APS de circonia estabilizada con itria (ZrO_2 - Y_2O_3). Esta capa cerámica fue depositada sobre una capa de unión de NiCrAlY, también depositada por APS^{[17]-[19]}. Con este proceso de aplicación se mejoraron las propiedades relacionadas con dicha investigación, mejorando el desempeño en los álabes de la turbina a gas, y aumentando su eficiencia^[5]. Hay dos claves

para el éxito de este nuevo sistema de recubrimiento. En primer lugar, se utilizó itria para estabilizar el óxido de zirconio. En segundo lugar, la capa de unión era una aleación de NiCrAlY para aumentar la resistencia a la corrosión^[5].

En relación con otras investigaciones donde sólo utilizaron dos capas, la cerámica y la capa de unión, y donde no se usó capa intermedia. Se encontró que la diferencia de coeficiente de expansión térmica entre los dos sistemas (metal y cerámica) se produjo debido a tensiones térmicas y un desajuste de coeficiente de expansión; que este método de expansión gradual era inadecuado para altas temperaturas, además este fenómeno producía oxidación a altas temperaturas donde hay difusión de oxígeno^[20]. Más adelante pone un límite superior alrededor de 800°C para la temperatura máxima a la que puede estar expuesta la región sin causar alteraciones en el sistema^{[20][22]}. Union Carbide fue otro de los primeros desarrolladores de recubrimientos de barrera térmica con sistemas circonia estabilizada con itria, utilizando una capa de anclaje tipo MCrAlY^[23].

El desarrollo continuo de los recubrimientos de barrera térmica (TBC) de ZrO₂ estabilizado parcialmente con Y₂O₃ (PYSZ) es esencial para mejorar la eficiencia y el rendimiento de las turbinas de gas, al permitir la entrada del gas a una temperatura mucho mayor^[24]. Sin embargo, este material tiene una capacidad de temperatura limitada debido a la acelerada sinterización y transformación de fase a altas temperaturas. Como resultado, ha surgido un interés mundial por la investigación de nuevos candidatos para una aplicación de TBC^[25]. En general, los materiales TBC tienen que cumplir con la mayor parte de los siguiente requisitos, tales como una fase estable, de baja conductividad térmica ($< 2 \text{ Wm}^{-1} \text{ °C}^{-1}$) a altas temperaturas, alto coeficiente de expansión térmica (TEC, $> 9 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$), alta resistencia química y tenacidad a la fractura. En estos requisitos, la conductividad térmica, calor específico y coeficientes de expansión térmica parecen ser la más importante^[26]. Los TBCs de óxido de circonio-óxido de itrio, estudios iniciales, contienen de 12 a 20% de óxido de itrio, que se añadió para estabilizar totalmente la fase cúbica. Más tarde, Stecura mostró un mejor rendimiento que se podría lograr por bajar el nivel de itria a entre 6 y 8%^[27]; dichos resultados se muestra en la Figura 4.

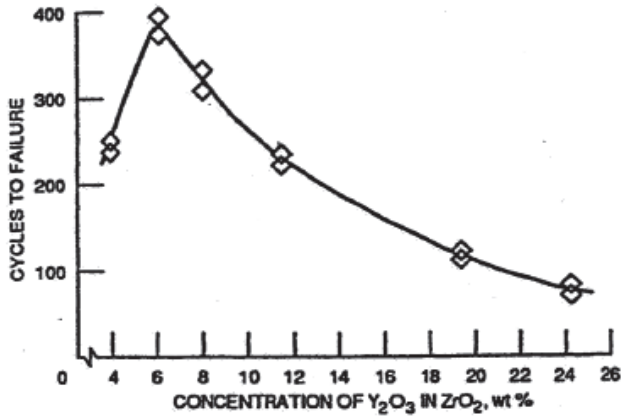


Figura 4. Muestra de composición óptima en el recubrimiento de barrera térmica de Y₂O₃ en ZrO₂ [27]

La literatura de TBC, en general, es de la opinión de que el óxido de circonio con 6-8% en peso de itria es superior al óxido de circonio con 12-20% en peso de itria, para aplicaciones avanzadas de turbina a gas. Los TBCs de circonia estabilizada con itria (YSZ) tienen mejores propiedades que circonia con óxido de magnesio y circonia con óxido de calcio [20], [22], [28][30]. Además hay un mejor control de tensiones residuales a través del enfriamiento sustrato y donde por lo tanto aumenta la vida útil de recubrimiento cerámico [31]. Inicialmente se utilizó la técnica de rociado con plasma a baja presión (LPPS) para generar capas de adherencia [32], [33], o envuelta en capas adhesivas [34], pero se encontró que propiedades de adhesión comparadas con la técnica de rociado por plasma a la presión atmosférica APS, eran menores y, por lo tanto, la técnica de APS es una de las más utilizadas actualmente. Una micrografía de la sección transversal del TBC, muestra la morfología y distribución de las capas del sistema YSZ/MCrAlX (Figura 5).

En el proceso, cuando los sistemas TBC están en operación, generan una capa de óxido denominada TGO, la cual es producida por la difusión de oxígeno del exterior hacia el interior del recubrimiento entre la capa cerámica (Top Coat) y la capa de anclaje (Bond coat), donde reacciona por el intercambio de oxígeno. Esta capa crece a medida que el recubrimiento está en condiciones de operación, y tiene características que la hacen excelente a la resistencia a la oxidación y ayuda a proteger el sustrato. El espesor de esta capa no debe

superar los $150\ \mu\text{m}$ [25], debido a que si sobrepasa dicho espesor, por los esfuerzos a los que está sometida, tanto térmicos como mecánicos, genera una delaminación del recubrimiento y, por lo tanto, una reducción en la vida útil dejando al descubierto el sustrato y generando problemas de oxidación y desgaste severos [25].

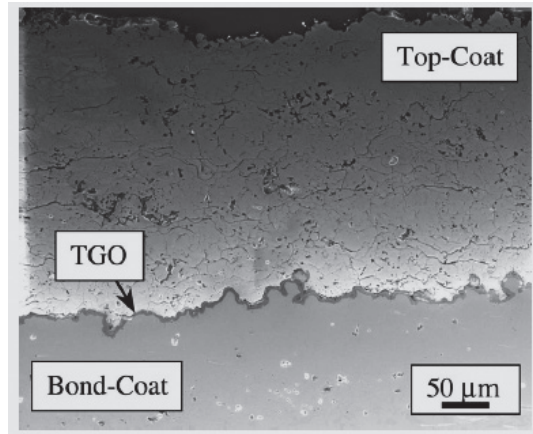


Figura 5. Micrografía sem de un sistema tbc de ysz (top coat) y con una capa de acople (bond coat) de NiCrAlY [25]

5. Procesos, propiedades y caracterización de sistemas de barrera térmica

Los YSZ existen como tres diferentes polimorfos: monoclinico, tetragonal y cúbico, dependiendo de la composición y la temperatura [35]. La adición de 7 a 8% en peso (4 a 4,5% molar) de Y_2O_3 estabiliza la fase t' , la fase más deseable para aplicaciones de TBC [36]. Esta es una variación de la fase tetragonal, pero a diferencia de su baja cantidad de Y_2O_3 (3% molar), la fase t' no sufre una transformación martensítica y es, por lo tanto, más estable [36]. Estos dos métodos (APS y EB-PVD) producen microestructuras características con ciertos atributos deseables que se analizan a continuación. TBCs producidos por APS, basados en muchos años de desarrollo de procesos, tienen las siguientes características (Figura 5) [36]. La morfología de los granos “splat” (1 a 5 mm de espesor, de 200 a 400 μm de diámetro) con inter-fronteras “splat” y grietas paralelas a la interface metal/cerámica causan la baja térmica conductividad [37]. Con este proceso de aplicación generan un volumen de po-

rosidad entre 15 a 25%, lo cual disminuye el módulo elástico y reduce la conductividad térmica. Sin embargo, la naturaleza ondulante entre la intercara metal-cerámica, que se requiere para una mejor adherencia es responsable de falla en el servicio de los TBCs aplicados por APS^[37].

Una capa típica producida por APS tiene un espesor que no supera los 300 μm , pero en algunas industrias para aplicaciones en turbinas a gas pueden llegar a 600 μm de espesor. La orientación de los las grietas y poros normales para el flujo de calor reduce la conductividad térmica de la capa superior de $\sim 2,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ para un material completamente denso a una más típica 0,8 a $1,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ^[37]. Este proceso genera mayor rugosidad que en el proceso por EB-PVD, por otra parte es más versátil y económico, pero en general la vida útil al ser sometido a ciclos térmicos disminuye comparado con el proceso de EB-PVD^[25].

Por otro lado, la porosidad y las grietas ayudan a reducir la conductividad térmica ($1,5$ a $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ^[38]), aunque en menor medida por el proceso APS, debido a que los canales son paralelos a la dirección de flujo de calor. Los TBCs obtenidos por EB-PVD son más durables, pero caros, comparados con los obtenidos por APS, y se utilizan principalmente en las aplicaciones más severas, tales como álabes de la turbina y los álabes en motores de aviones^[25].

Para el estudio de la microestructura y propiedades térmicas de estos recubrimientos se han empleado técnicas de caracterización como SEM, difracción de rayos X, difracción de neutrones, DSC, FL, entre otras, donde por medio de estas técnicas se ha podido evaluar el desempeño de los TBC. Según la investigación de Jan Ilavsky, Judith K. Stalick, en el año 2000, encontraron que dependiendo de la materia prima se notará cambios en la microestructura^[11]. En dicha investigación se evaluaron las materias primas expuestas en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química y proceso de la materia prima^[11]

Manufactura / Material	Composición química	Rango de tamaño de partícula (μm)	Observación
Alloys metal, Inc, Amdry 142	ZrO ₂ con 8% en peso de Y ₂ O ₃	41,113	Triturada
Sylvania SX 233	ZrO ₂ con 8% en peso de Y ₂ O ₃	26,96	HOSP, equivalente a Mecto 204

diendo de la morfología y las características de manufactura de la materia prima, se tendrán mejores o peores propiedades microestructurales, lo que se traduce en un aumento o disminución de la estabilidad química, lo cual repercute en la vida útil del material y, por lo tanto, en un mejor desempeño.

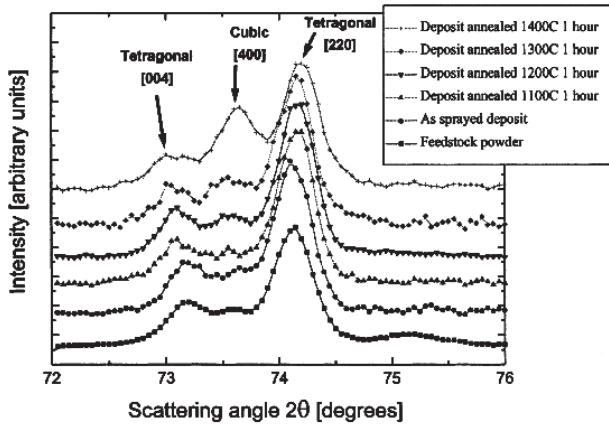


Figura 7. Comparación del incremento de la intensidad entre los ángulos 72-76°, de materia prima, proceso de deposición (as), sometidas a temperaturas 1100, 1200, 1300 y 1400 °C^[11]

Por otro lado se han estudiado diferentes composiciones de itria adicionado a la circonia, donde dependiendo del porcentaje de adición pueden cambiar sus propiedades microestructurales, morfológicos y propiedades térmicas.

Se han estudiado composiciones de 12, 14, 16, 18 y 20^[13], y se han caracterizado. En la Figura 9 se observa el efecto de la adición de la itria en la circonia, cambiando su morfología, el tamaño de grano y su microestructura

Observando que los defectos superficiales (porosidad, tamaño de grano e imperfecciones) disminuyen al incrementar el porcentaje de itria. Además que, si se observa la Figura 8c, al incrementar el porcentaje de itria hay una mayor tendencia a aumentar su plano preferencial a la fase cubica, principalmente en el plano (200).

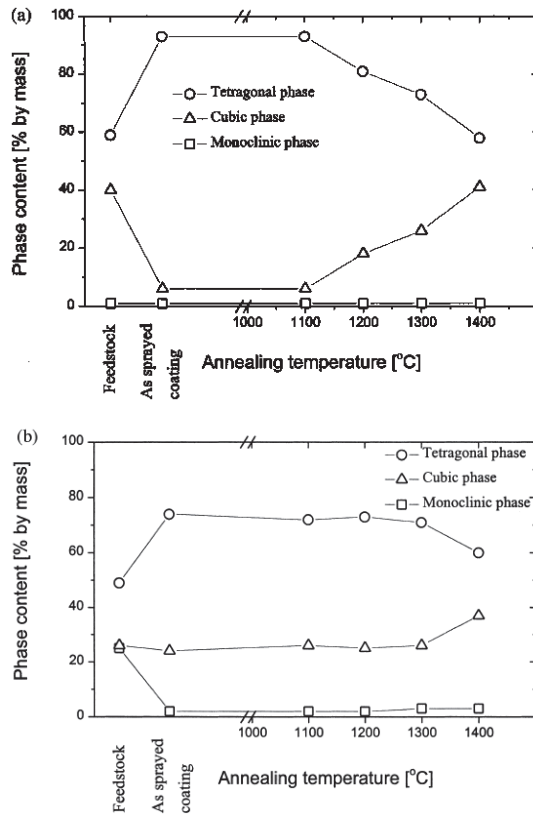
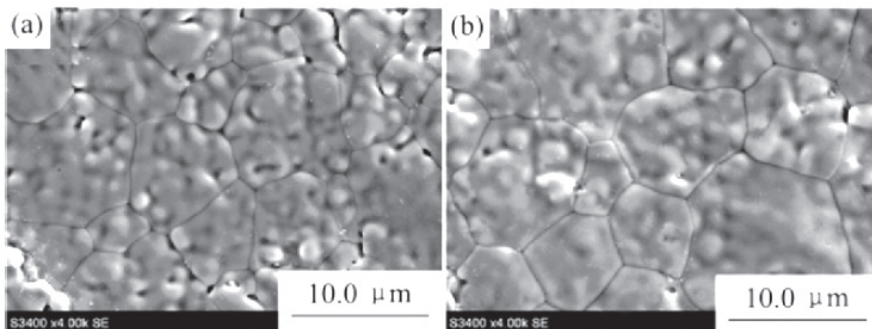


Figura 8. Comparación del % de fases sobre la materia prima, películas producidas por as, y sometidas a temperaturas de 1100, 1200, 1300 y 1400 de a.) AMDRY 142 y b.) SX233U^[11].



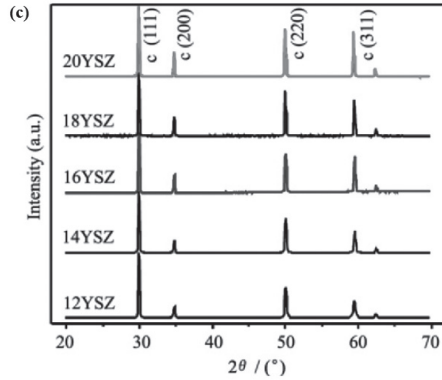


Figura 9. Fotografías SEM YSZ (A) 12YSZ, (B) 14YSZ, (C) XRD con diferente composición química 12, 14, 16, 18 Y 20 YSZ^[39]

En cuanto a las propiedades térmicas, mostradas en la Figura 10, se observa que el comportamiento del calor específico calculado mediante la técnica DSC, tiende a aumentar en todos los sistemas, aunque hay una pequeña variación al aumentar el porcentaje de itria disminuyendo entre sí el valor del calor específico [39]. Lo cual ayuda a mejorar las propiedades térmicas en donde se necesita que la conductividad térmica sea la más baja posible para aumentar la eficiencia de la energía generada por la turbina a gas^[25].

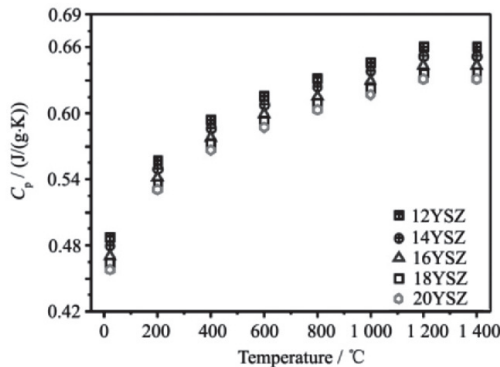


Figura 10. Temperatura vs capacidad calorífica específica de cada YSZ^[39]

La difusividad térmica que se encontró tiende a disminuir, donde se observa la menor difusividad térmica en el YSZ con mayor porcentaje de itria, esto debido además a que a medida que se incrementa la temperatura las im-

perfecciones del recubrimiento disminuyen, lo cual dificulta el paso del calor a través del recubrimiento, por lo tanto disminuye su difusividad [37],[39]. Dicha difusividad fue medida con la técnica FL (Flash Laser). La conductividad térmica de esos sistemas se observa en la Figura 11, en el que a medida que se incrementa el porcentaje de itria existe una tendencia del material a tener una conductividad térmica baja y estable, que es lo que se requiere para este tipo de materiales en operación [37],[39].

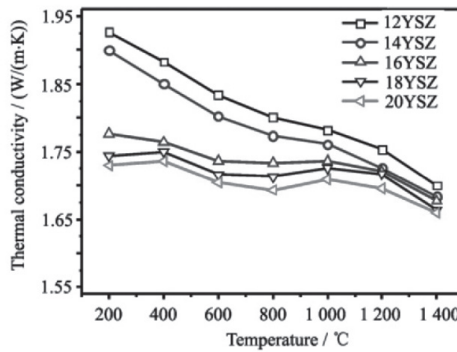


Figura 11. Conductividad térmica calculada, dependiendo de la temperatura de cada YSZ [39]

El cálculo de la conductividad térmica según varios autores [6], [39], [40], se deduce mediante la siguiente ecuación 1

$$\lambda = Cp \cdot a \cdot \rho \quad (1)$$

Donde λ es la conductividad térmica del sistema, Cp es el calor específico, a es la difusividad térmica y ρ es la densidad. En los sistemas TBC, hay que tener en consideración el cálculo de la densidad, debido a que intervienen factores como porosidades, fase policristalinos, fenómenos cuánticos, donde modifican el valor de la densidad del recubrimiento [6],[39].

6. Tendencias y nuevos TBCs

En la actualidad se realizan estudios sobre posibles candidatos para ser utilizados como recubrimientos de barrera térmica, elementos donde los estados excitados de los iones de tierras raras (Estado metaestables) son de larga vida. Ésta puede llegar a 10^{-2} - 10^{-6} s [41]. Este tipo de comportamiento se

atribuye a transiciones espontáneas entre niveles de energía 4 - 4f, con lo cual llevan a la formación de la mayoría de los estados meta-estables, son de muy pequeña probabilidad de transición y de larga vida con estados excitados. Debido a este comportamiento los elementos de tierras raras pueden ser usados como materiales fluorescentes y láser, características que cumplen los elementos del grupo 3 de la tabla periódica (lantánidos) denominados tierras raras. Por ejemplo: lantano (La), Cesio (Ce), Europio (Eu), Samario (Sm), Neodimio (Nd), Gadolinio (Gd), Terbio (Tb), Erblio (Er) y Lutecio (Lu)^[41].

En el estudio de estas tierras raras, podemos encontrar óxidos como: CeO_2 , Dy_2O_3 , Nd_2O_3 , los cuales presentan baja conductividad térmica, alta difusividad térmica y alto coeficiente de expansión térmica, presentando menor conductividad térmica comparada con 8YSZ. Al dopar 8YSZ con La^{+3} , presenta también una reducción en la conductividad^[42]. Cuando se dopa al $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ con Ce^{+4} hace que el coeficiente de expansión térmica disminuya en comparación con 8YSZ, lo cual hace que este material tenga dificultades al estar expuesto a choques térmicos, y por lo tanto, no puede ser usado como recubrimiento de barrera térmica, aunque el Cerio presente buena estabilidad química, y excelente resistencia a corrosión a altas temperaturas^[42].

En la literatura, cuando se dopa con NaVO_3 al YSZ, se encuentra que presenta fases que van a degradar el recubrimiento debido a que van a desestabilizar a la Circonia y Y_2O_3 y formando YVO_4 compuesto que causa dicha desestabilización. Esta estructura YVO_4 se encuentra homogénea por toda la superficie del recubrimiento, lo cual causa fluctuaciones en la conductividad térmica, pérdida de propiedades mecánicas a altas temperaturas, y presente desprendimiento total del material^[43]. De la reacción de NaVO_3 o Na_2SO_4 y exceso de La_2O_3 después de la deposición de LZ ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) se produce LaVO_3 o $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ que tienen un efecto negativo, ya que degrada la película, lo cual hace que el recubrimiento de LZ deba ser tratado apropiadamente, teniendo en cuenta que el contenido de La_2O_3 por exceso o falta en la composición es lo que desestabiliza la película^[43].

Cuando se dopa el $\text{LZ7C3}(\text{La}_{2.0}\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ con NaVO_3 , es perfecto candidato debido a que no presenta una degradación importante después de ser sometido a corrosión a altas temperaturas. Además presenta una estabilización micro estructural (no se observan fases meta-estables). Cuando se forma el compuesto de CeO_2 presenta el mejor comportamiento a la corrosión

a altas temperaturas, mostrando daños superficiales poco significativos. Por lo cual se puede concluir que la degradación y desprendimiento de los recubrimientos YSZ y LZ no tienen un significado importante comparado con el LZ7C3^[43].

Se ha demostrado que la luminiscencia de 7YSZ dopado con iones trivalentes de tierras raras, Sm³⁺, Eu³⁺, y Er³⁺, se midió tanto a temperatura ambiente o superior a 1.200 ° C. Se observó fuerte luminiscencia en todos los tres materiales, ya sea utilizando 532 nm o 355 nm de excitación, lo que indica poco efecto de la longitud de onda de excitación en la detección de la temperatura de luminiscencia. Con los dopajes de Sm³⁺, Eu³⁺, se ha encontrado que da lugar a unas características superiores de decaimiento de luminiscencia a temperaturas de hasta 1.000 °C, mientras que la muestra dopada con Er³⁺ enseña más largo tiempo de caída por encima de 1.000 °C de temperatura y la medición se puede hacer hasta 1200 °C, lo cual se relaciona con la emisión del material, y por lo tanto, al ser dopado con Er³⁺, puede soportar temperaturas más altas^[44].

Los óxidos LaMgAl₁₁O₁₉ (LMA), NdMgAl₁₁O₁₉ (NMA), SmMgAl₁₁O₁₉ (SMA) y GdMgAl₁₁O₁₉ (GMA), cristalizados por Sol-Gel, incrementaron la resistencia al choque térmico respecto a YSZ^{[8],[16]}. En la muestra SmMgAl₁₁O₁₉ se encontraron mezclas de fracturas intergranulares y transgranulares por ciclos térmicos. Es posible que sea el resultado del cambio de valencia de Sm²⁺ a Sm³⁺. La cristalización de las plaquetas disminuye con el aumento del radio iónico de las tierras raras. Según el investigador Jiangfeng Zhang, y colaboradores, a través de un test de enfriamiento de agua, mostró que LMA, NMA y SMA son más resistentes a los choques térmicos comparados con los YSZ. Dichas plaquetas en el proceso de sinterización de los polvos (sometidos a tratamiento térmico posterior) se acomodan en los intersticios del recubrimiento, incrementando en mayor proporción la resistencia al choque térmico. La corta vida de GMA es el resultado de la impureza contenida en los polvos sintetizados, al aparecer una fase compuesta por $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, mostrado en la Difracción de rayos X^[16].

7. Conclusiones

El avance de este tipo de tecnologías en el país es de importancia para las empresas generadoras de energía eléctrica, como un aporte en la eficiencia y calidad de la energía producida. La importancia de entender y estudiar el com-

portamiento de las propiedades térmicas, como la conductividad térmica, el calor específico, la difusividad en los TBCs y de cómo estas propiedades son afectadas por cambios morfológicos, superficiales y microestructurales, radica en el desarrollo de nuevos materiales y procedimientos de recubrimientos cerámicos que permitan incrementar la eficiencia y la vida útil de las turbinas.

El desarrollo de recubrimientos de barrera térmica a lo largo de la historia ha sido importante para impulsar el desarrollo de tecnologías alternativas e incrementar la aplicabilidad de estos materiales en diferentes áreas, como la aeronáutica, ciencias medias entre otras, donde teniendo en cuenta su versatilidad y características propias de esos recubrimientos mejoran las características superficiales de materiales existentes, ayudando a la humanidad a tener una mejor calidad de vida y contribuir al cuidado del medio ambiente teniendo procesos en los cuales la contaminación sea menor.

8. Agradecimientos

Se agradece al grupo de Tribología y Superficies por el apoyo y acompañamiento al desarrollar de la investigación, al doctor Alejandro Toro por su asesoría y colaboración al abordar la temática tratada.

9. Referencias

- [1] Meherwan P. Boyce. "Gas Turbine Engineering Handbook," GPP, 2002.
- [2] A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, and F.S. Pettit. "Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings". *Progress in Materials Science*, Vol. 46, pp. 505–553, 2001.
- [3] Hyung-Jun Janga, Dong-Ho Parka, Yeon-Gil Junga, Jung-Chel Jangb, Sung-Churl Choib, and Ungyu Paikb. "Mechanical characterization and thermal behavior of HVOF-sprayed bond coat in thermal barrier coatings (TBCs)". *Surface and coatings technology*, Vol. 200, pp. 4355 – 4362, 2006.
- [4] C. Zhu, A. Javed, P. Li, F. Yang, G.Y. Liang, and P. Xiao. "A study of the microstructure and oxidation behavior of alumina/yttria-stabilized zirconia (Al₂O₃/YSZ) thermal barrier coatings". *Surface & Coatings Technology*, Vol. 212, pp. 214–222, 2012.
- [5] M.B. Uday, M.N. Ahmad Fauzi, H. Zuhailawati, and A.B. Ismail. "Thermal analysis of friction welding process in relation to the welding of YSZ-alumina composite and 6061 aluminum alloy". *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 8264– 8272, 2012.

- [6] C.T. Sims. "Non-Metallic Materials for Gas Turbine Engines -- Are They Real?" *Adv. Mater. Process*, Vol. 139, pp. 32–39, 1991.
- [7] H.G. Scott. "Phase relationships in the zirconia-yttria system". *Journal of Materials Science*, Vol. 10, pp. 1527–1535, 1975.
- [8] [Jan Ilavsky and Judith K. Stalick. "Phase composition and its changes during annealing of plasma-sprayed YSZ". *Surface and Coatings Technology*, Vol. 127, p. 120]129, 2000.
- [9] Jianhua Yu, Huayu Zhao, Shunyan Tao, Xiaming Zhou, and Chuanxian Ding. "Thermal conductivity of plasma sprayed Sm₂Zr₂O₇ coatings". *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 30, pp. 799–804, 2010.
- [10] SONG Xiwen, XIE Min, ZHOU Fen, JIA Guixiao, HAO Xihong, and AN Shengli. "High-temperature thermal properties of yttria fully stabilized zirconia ceramics". *JOURNAL OF RARE EARTHS*, Vol. 29, p. 155, 2011.
- [11] Robert A. Miller. "Thermal Barrier Coatings for Aircraft Engines. History and Directions," NASA Lewis Research Center.
- [12] A. Rabiei and A. G. Evans. "Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings". *Acta Mater*, Vol. 48, p. 3963, 2000.
- [13] K. Vaidyanathan, M. Gell, and E. H. Jordan. "Thermal cycling of EB-PVD/MCrAlY thermal barrier coatings: II. Evolution of photo-stimulated luminescence". Vol. 28, pp. 133–134, 2000.
- [14] Jiangfeng Zhanga, Xinghua Zhonga, Yongliang Chenga, Ying Wang, Zhenhua Xua, Xiaolong Chena, Hongmei Maa, Yu Zhaoa, and Xueqiang Caoa. "Thermal-shock resistance of LnMgAl₁₁O₁₉ (Ln = La, Nd, Sm, Gd) with magneto-plumbite structure". *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 482, pp. 376–381, 2009.
- [15] S. Stecura. "Two Layer Thermal Barrier Coating for High Temperature Components". *Amer. Ceram. Soc.* Vol. 56, pp. 1082–1085, 1977.
- [16] S. Stecura and G.H. Liebert. "Thermal Barrier Coating System". 4,055,705 Oct-1977.
- [17] S. Stecura. "Two-Layer Thermal Barrier Thermal Barrier Coating for Turbine Airfoils -- Furnace and Burner Rig Test Results". NASA TM X-3425, 1976.
- [18] C.H. Liebert. "Durability of Zirconia Thermal-Barrier Ceramic Coatings on Air-Cooled Turbine Blades in Cyclic Jet Engine Operation". NASA TM X-3410, 1976.
- [19] R. J. Bratton, S.K. Lau, and S.Y. Lee. "Evaluation of Present Thermal Barrier Coatings for Potential Service in Electric Utility Gas Turbines". NASA CR-165545, 1982.

- [20] J. T. DeMasi-Marcin, K.D. Sheffler, and S. Bose. Mechanisms, “Degradation and Failure in a Plasma Deposited Thermal Barrier Coating”. ASME, Vol. 89-GT-132, 1989.
- [21] S. R. Levine and R. A. Miller. “Thermal barrier coatings for utility gas turbines”. NASA TM-85349, 1982.
- [22] R. C. Tucker, T.A. Taylor, and M.H. Weatherly. “Plasma Deposited NiCrAlY Airfoil and Zirconium-NiCrAlY Thermal Barrier Coatings. Presented at the Third Conference on gas turbine materials in a Marine Environment”. Bath University, Bath, England, 1976.
- [23] W. Beele, G. Marijnissen, and A. Van Lieshout. “The evolution of thermal barrier coatings”. *Surface & Coatings Technology*, Vol. 61, pp. 120–121, 1999.
- [24] N.P. Padture, M. Gell, and E.H. Jordan. “Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications”. *Science*, Vol. 4, p. 280, 2002.
- [25] X.Q. Cao, R. Vassen, and D. Stoeber. “Ceramic materials for thermal barrier coatings”. *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 1, p. 24.
- [26] S. Secure. “Effects of Compositional Changes on the Performance of a Thermal Barrier Coating System”. NASA TM-78976, 1978.
- [27] F. C. Toriz, A.B. Thakker, and S.K. Gupta. “Thermal Barrier Coating for Jet Engines”. ASME 88-GT-279, 1988.
- [28] “Plasma-Sprayed Zirconia Coatings”. *Adv. Ceram*, Vol. 12, pp. 488–502, 1984.
- [29] E. C. Duderstadt and P. Agarwal. “Energy Efficient Engine, High Pressure Turbine Thermal Barrier Coating Support Technology”. NASA CR-168037, 1983.
- [30] I. E. Summner and D. L. Ruckle. “Development of improved durability plasma sprayed ceramic coatings for gas turbine engines”. AIAA, Vol. 80, p. 1193, 1980.
- [31] P.A. Siemers and W.B. Hillig. “Thermal-Barrier-Coated Turbine Blade Study”. NASA CR- 165351, 1981.
- [31] N.P. Anderson and K.D. Sheffler. “Development of strain tolerant thermal barrier coating Systems”. NASA CR- 16825 1, 1983.
- [32] T.A. Taylor, D.L. Appleby, A.E. Weatherill, and J. Griffiths. “Plasma-Sprayed Yttria Stabilized Zirconia Coatings: Structure- Property Relationships”. *Surf. Coatings Technol*, Vol. 44, pp. 470–480, 1990.
- [33] E. C. Subbarao, A. H. Heuer, and L. W. Hobbs. “Science and Technology of Zirconia”. *American Ceramic Society*, Vol. 3, p. 1, 1984.
- [34] R. L. Jones. *Metallurgical and Ceramic Coatings*. K. H. Stern. London: Chapman and Hall, 1996.

- [35] H. E. Eaton, J. R. Linsey, and R. B. Dinwiddie. "The effect of thermal aging on the thermal conductivity of plasma sprayed fully stabilized zirconia". *Thermal Conductivity*, Vol. 22, p. 289, 1994.
- [36] M. Peters, K. Fritscher, G. Staniek, W. A. Kaysser, U., and Schultz. *Materialwissen*, Vol. 28, p. 357, 1997.
- [37] SONG Xiwen, XIE Min, ZHOU Fen, JIA Guixiao, HAO Xihong, and AN Shengli. "High-temperature thermal properties of yttria fully stabilized zirconia ceramics". *JOURNAL OF RARE EARTHS*, Vol. 29, p. 155, 2011.
- [38] Michael R. Winter and David R. Clarke. "Thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia-hafnia solid solutions". *Acta Materialia*, Vol. 54, pp. 5051-5059, 2006.
- [39] C. Degueldre, P. Tissot, H. Lartigue, and M. Pouchon. "Specific heat capacity and Debye temperature of zirconia and its solid solution". *Thermochimica Acta*, Vol. 403, pp. 267-273, 2003.
- [40] Qiu Guanming, Li Xikun, Qiu Tai, Zhao Haitao, Yu Honghao, and Ma Ruiting. "Application of Rare Earths in Advanced Ceramic Materials". *JOURNAL OF RARE EARTHS*, Vol. 25, p. 281, 2007.
- [41] ZHOU Hongming and YI Danqing. "Effect of rare earth doping on thermo-physical properties of lanthanum zirconate ceramic for thermal barrier coatings". *JOURNAL OF RARE EARTHS*, Vol. 26, No. 6, p. 770, 2008.
- [42] Zhenhua Xu, Limin He, Rende Mu, Shimei He, Guanghong Huang, and Xueqiang Cao. "Hot corrosion behavior of rare earth zirconates and yttria partially stabilized zirconia thermal barrier coatings". *Surface & Coatings Technology*, Vol. 204, pp. 3652-3661, 2010.
- [43] Y. Shen, M.D. Chambers, and D.R. Clarke. "Effects of dopants and excitation wavelength on the temperature sensing of Ln³⁺ doped 7YSZ". *Surface & Coatings Technology*, Vol. 203, pp. 456-460, 2008.