



Degradación de recubrimientos ZrO_2 -CaO/NiAlMo por oxidación isoterma

A. SALAZAR, J. GÓMEZ-GARCÍA, P. POZA Y V. UTRILLA

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología
Universidad Rey Juan Carlos
C/ Tulipán, s/n
28933 Móstoles. Madrid

En este trabajo se estudia la degradación de un recubrimiento 70% ZrO_2 – 30%CaO crecido por proyección térmica de oxiacetileno sobre un acero inoxidable austenítico AISI 304 y empleando una aleación de Ni-6%Al-5%Mo como capa de anclaje. Los recubrimientos se trataron térmicamente en aire a 800 °C durante 48, 120 y 288 horas para evaluar la degradación de estos materiales por oxidación isotérmica. La evolución de la microestructura de las barreras como consecuencia del proceso de oxidación se analizó mediante microscopía electrónica de barrido ambiental, microscopía electrónica de transmisión, microanálisis de rayos X (EDX) y difracción de rayos X. Durante la oxidación de los recubrimientos creció una capa intermedia de óxidos (“thermally grown oxides”, TGO) entre el anclaje metálico y el recubrimiento cerámico formada por una mezcla de óxidos de Al y Ni.

Palabras clave: barreras térmicas ZrO_2 -CaO/NiAlMo, proyección térmica, oxidación, tratamientos térmicos, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X

Degradation of thermal barrier coatings ZrO_2 -CaO/NiAlMo by isothermal oxidation.

This paper analyses the degradation of a ceramic top coating 70% ZrO_2 – 30%CaO deposited onto a stainless steel AISI 304 by thermal spray, using Ni-6%Al-5%Mo as overlay coating. These thermal barrier coatings were heat treated for 48, 120 and 288 h at 800 °C to evaluate the degradation of these materials by isothermal oxidation. The microstructure evolution during oxidation was analysed by environmental scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X ray microanalysis and X ray diffraction. A thermally grown oxide layer was observed between the overlay coating and the ceramic top coating after oxidation. This layer was formed by a mixed Al and Ni oxides

Keywords: thermal barrier coatings, thermal spray, oxidation, heat treatment, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X ray diffraction.

1. INTRODUCCIÓN

Desde la década de 1970 se estudian los recubrimientos de barreras térmicas (“thermal barrier coatings”, TBC) para proteger estructuras metálicas en aplicaciones de alta temperatura. Estos recubrimientos deben ser capaces de operar a temperaturas elevadas, en ambientes químicos agresivos y resistir el desgaste. Equilibrando estos tres parámetros se aumenta la vida útil de muchos componentes de motores aeronáuticos y de plantas para la producción de energía eléctrica. Además con estos recubrimientos se aumenta la temperatura de trabajo y por consiguiente la eficiencia energética (1-6).

Los recubrimientos con aplicaciones en barreras térmicas suelen ser recubrimientos multicapa. Sobre el sustrato se deposita un anclaje metálico y después una capa cerámica. Para la capa cerámica se suele utilizar ZrO_2 estabilizada debido a su reducida conductividad térmica (0,8-1,5 W/m·K) (7). Se utiliza una capa intermedia por el desacople entre los coeficientes de dilatación térmica (CTE) de la cerámica y el sustrato metálico. El CTE de la ZrO_2 ($10 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹) es

alto en comparación con otras cerámicas, pero pequeño en comparación con los metales ($18 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹ y $13,3 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹ para AISI 304 y níquel, respectivamente). Esta diferencia podría provocar la aparición de tensiones de cizalla en la intercara durante el procesado de los recubrimientos y durante la vida en servicio del componente, como consecuencia de los ciclos térmicos que experimenta. Estas tensiones en la intercara llegarían a provocar grietas y defectos en el recubrimiento. Para evitar estos problemas se suele utilizar un recubrimiento metálico intermedio rico en níquel y aluminio. A su vez, el aluminio protege al sustrato frente a la oxidación a alta temperatura puesto que forma capas de óxidos que impiden la entrada de oxígeno en la estructura. Por otro lado, el aumento de estos óxidos frágiles en la intercara cerámica – capa de enganche o en la propia capa de enganche, provoca la delaminación de las capas que forman la estructura y por lo tanto, la degradación de la barrera térmica. La vida útil de estos recubrimientos durante su comportamiento en servicio depende en gran medida de la evolución de estas capas de

óxidos crecidos térmicamente ("thermally grown oxides", TGO) y su análisis es crítico para entender los mecanismos de degradación de las barreras térmicas por causas mecánicas y químicas (3). El objetivo de este trabajo es analizar los cambios microestructurales que experimenta un recubrimiento de barrera térmica por oxidación isoterma durante su vida en servicio.

Los recubrimientos estudiados en este trabajo se procesaron por proyección térmica, un método rápido, barato y universal. Esta técnica permite crecer un depósito sobre un sustrato por solidificación del material de aporte. Para ello se inyectan partículas en una llama oxiacetilénica que produce el calor necesario para fundirlas parcial o totalmente, además de acelerarlas contra el sustrato, donde impactan y se aplastan unas sobre otras, creando un recubrimiento poroso. Para lograr una buena unión entre el sustrato y el recubrimiento proyectado se debe asegurar la limpieza adecuada del sustrato y un cierto nivel de rugosidad, que faciliten la adhesión del depósito.

El sistema estudiado está formado por un acero inoxidable AISI 304 como sustrato, un recubrimiento cerámico ZrO_2 -CaO y una capa de anclaje metálico NiAlMo. Este recubrimiento es aconsejable para aumentar la temperatura de trabajo en centrales térmicas clásicas hasta 800 °C, así como para proteger sus componentes de la oxidación.

Los recubrimientos estudiados se trataron térmicamente en aire a 800 °C, durante tres tiempos de exposición (48, 120 y 288 h) de tal modo que alcanzaron diferentes estados de degradación. La evolución microestructural de estos recubrimientos se estudió mediante microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), técnicas de microanálisis de rayos X (EDX) y difracción de rayos X (XRD)..

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Los recubrimientos se depositaron sobre un sustrato de acero inoxidable austenítico AISI 304 (30 x 30 x 5 mm³), tratado mecánicamente con una grallanadora (Jet Stream 22) con polvo de corindón (granulometría 20) para eliminar la capa de óxido que pudiera tener e introducir rugosidad superficial para mejorar la adherencia. Se aplicó un recubrimiento metálico Ultrabond 51000 de Ni-6Al-5Mo (% en masa) y un cerámico MetaCeram 28085 de 70ZrO₂-30CaO (% en masa) por proyección térmica con una mezcla de oxígeno y acetileno empleando un equipo de proyección Castolin DS 8000. Más detalles sobre el procesado de los recubrimientos pueden encontrarse en las referencias 8 y 9.

Los recubrimientos proyectados se trataron térmicamente en un horno Carbolite ELF 11/6 provocando su oxidación isoterma durante 48, 120 y 288 horas a una temperatura de 800 °C. A continuación se dejaron enfriar durante una hora dentro del horno para evitar el choque térmico.

Se prepararon secciones transversales de los recubrimientos depositados y las probetas oxidadas con una cortadora de disco de diamante a baja velocidad, para minimizar el daño mecánico en el recubrimiento. Estas probetas cortadas se embutieron en una resina conductora, para posterior desbastado con lijas de SiC hasta granulometría 1200 gritt, pulido con pasta de diamante hasta 3 μm y acabado final con una suspensión de alúmina. A continuación, se limpiaron en un baño de ultrasonidos con acetona y seguidamente con propanol.

Estas probetas pulidas se estudiaron en un microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM) Philips XL30 provisto de microanálisis de rayos X (EDX) para analizar semicuantitativamente su microestructura, homogeneidad y la degradación de la barrera térmica durante el proceso de oxidación isotérmica. Se utilizaron los detectores de electrones secundarios gaseosos (GSE) y de electrones retrodispersados (BSE) en condiciones ambientales, introduciendo vapor de agua (presión parcial de 0,6 Torr) para evitar efectos de carga en la capa cerámica. Se realizaron mapas de composición utilizando el sistema EDX para obtener imágenes con las líneas de emisión características de los distintos elementos.

Las imágenes obtenidas en el ESEM se utilizaron para evaluar cuantitativamente el espesor de la capa TGO y la porosidad del recubrimiento cerámico empleando un sistema de análisis de imagen Image Pro-Plus 4.5

Con el fin de determinar los cambios estructurales en los recubrimientos durante el proceso de oxidación isoterma, se obtuvieron patrones de difracción de rayos X en un difractómetro Philips PW3040/00 X'Pert MPD/MRD, con ánodo de Cu y monocromador secundario. El primer barrido se realizó entre 15° y 115° con un paso $2\theta = 0.02^\circ$. Uno de ellos se llevó a cabo sobre la superficie de la barrera térmica oxidada. Los restantes se realizaron a distintas profundidades obtenidas por desbaste mecánico (50 μm, 100 μm y 150 μm) con respecto a la superficie.

La estructura de los recubrimientos y el estado de las intercaras en los distintos estados de degradación se analizaron mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión. Para ello se prepararon secciones transversales según el procedimiento propuesto por Nagata et al. (10) y Ramirez et al. (11). Para cada muestra estudiada se cortaron dos piezas de 1,8 x 0,9 x 2,5 mm³ y se pegaron enfrentando las caras cerámicas con una resina GATAN G1. La pieza pegada se embutió dentro de un tubo de cobre de pared delgada (~0,3 mm) de 3 mm de diámetro exterior y 2.5 mm de largo empleando de nuevo la resina GATAN G1. A partir de este bloque cilíndrico se cortaron discos de 3 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Este disco se adelgazó mecánicamente con lijas de SiC de granulometría 320, 800 y 1000 gritt hasta espesores de ~100 μm. A continuación, se adelgazó la parte central hasta un espesor de ~40-50 μm mediante una pulidora cóncava DIMPLE GRINDER Model 656. Se empleó pasta de diamante de 3 μm como abrasivo y la etapa final de pulido se llevó a cabo con pasta de diamante de 1 μm. La etapa final de adelgazamiento se realizó por bombardeo de iones argón con un adelgazador iónico BAL-TEC Model Res 100 operando inicialmente a una diferencia de potencial de 7 kV y una corriente de 2 mA. La última hora de bombardeo iónico se realizó en condiciones más suaves empleando una tensión de 2 kV y una corriente de 1 mA para minimizar el daño introducido en las muestras.

Finalmente, las muestras se estudiaron en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) Philips TECNAI 20 combinando imágenes de campo claro (BF) y campo oscuro centrado (CDF), así como el análisis de diagramas de difracción de electrones por selección de área (SADP) y nanodifracción (NBDP).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Microestructura de los materiales proyectados

La Fig. 1 muestra la sección transversal típica del material proyectado. El recubrimiento está formado por un anclaje metálico del orden de 60 μm de espesor y una capa cerámica entorno a 160 μm. Tanto la capa de anclaje como el recubrimiento cerámico se caracterizan por presentar una estructura laminar generada por el agrupamiento en bloque de las gotas durante el proceso de proyección. La falta de compacidad en el agrupamiento de las gotas genera poros y grietas marcados en la Fig. 1. El análisis cuantitativo de la capa cerámica reveló una porosidad de 16.8 ± 2.1 %.

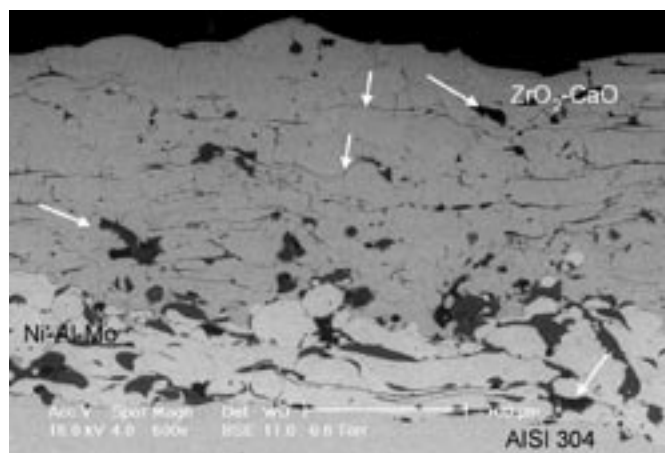


Fig. 1- Vista panorámica de las distintas capas de la barrera térmica tras la proyección observada en contraste de electrones retrodispersados. Las flechas indican la porosidad y grietas presentes en el material.

La capa de anclaje está formada por granos de níquel que contienen aluminio y molibdeno (Fig. 1 y Fig. 2b). Además, se observaron zonas más oscuras en contraste de electrones retrodispersados formados por granos ricos en aluminio y oxígeno alrededor de los granos de níquel, que sugieren la formación de Al₂O₃ durante el proceso de proyección. Como se analizará más adelante el estudio de esta capa mediante TEM permitió identificar estos granos como γ-Al₂O₃. Por otra parte, no se encontraron fases secundarias ni delaminaciones en la intercara capa de anclaje - recubrimiento cerámico, aunque se observaron gotas sin fundir de la capa de anclaje absorbida en el recubrimiento cerámico cerca de la intercara (Fig. 2).

El análisis mediante TEM mostró que la capa de anclaje está formada por granos de γ-Ni (estructura FCC con parámetro de red a = 0,352 nm) de 300-500 nm de tamaño (Fig. 3). Dentro de los granos crecieron intermetálicos γ'-Ni₃Al en forma de inclusiones esféricas (~10 nm) (Fig. 4). La fase γ tiene una estructura ordenada L1₂ coherente con la matriz de Ni y es fácilmente identificable por las reflexiones débiles que se observan en los diagramas de difracción de electrones. Dentro de la capa de anclaje se observaron zonas policristalinas (~15 μm de tamaño) formadas por granos de γ-Al₂O₃ (estructura FCC, grupo espacial Fd3m y parámetro de red a = 0,791 nm) de ~300 nm (Fig. 5). Estos granos de γ-Al₂O₃ presentaban una estructura laminar orientada según el plano de proyección. La γ-Al₂O₃ es una fase metaestable (7) que se formó durante el proceso de proyección con llama oxiacetilénica por oxidación

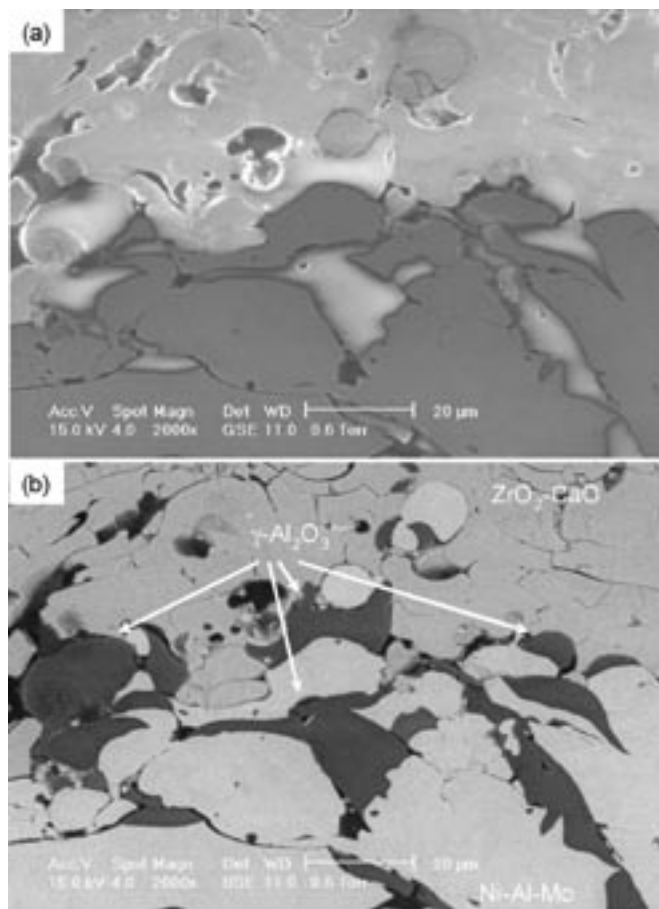


Fig 2

Fig. 2- Intercara capa de anclaje metálico - recubrimiento cerámico. a) Imagen obtenida en contraste de electrones secundarios donde se observa que la frontera está limpia. b) Imagen realizada en contraste de electrones retrodispersados en donde se han señalado con una flecha los granos próximos al níquel en aluminio y oxígeno. El análisis mediante TEM permitió identificar estos granos como γ-Al₂O₃.

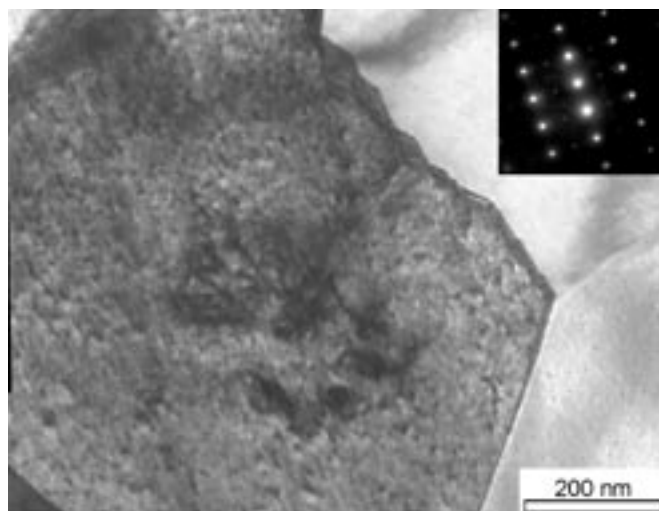


Fig. 3- Grano de γ-Ni (~ 500 nm) con intermetálicos γ'-Ni₃Al. La imagen se realizó en una orientación próxima al eje de zona B=<112>. Se incluye el SADP donde pueden observarse menos intensas las reflexiones de la estructura L1₂ característica de la fase γ.

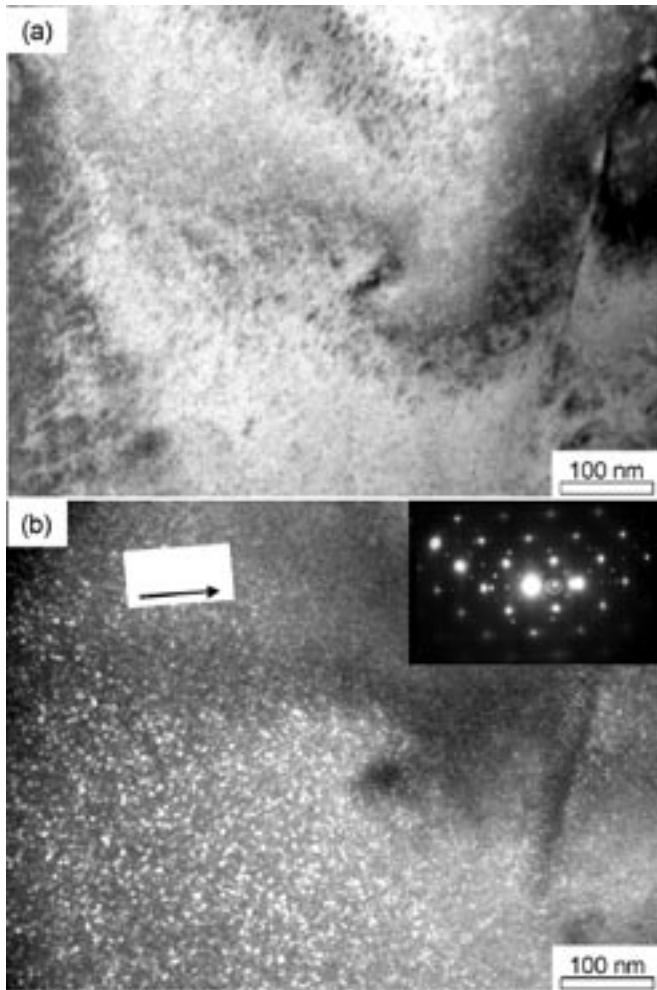


Fig. 4- Pareja de imágenes de campo claro (BF) y campo oscuro centrado (CDF) correspondientes a la capa de enganche NiAlMo. La imagen de campo oscuro se formó con una de las reflexiones de la estructura $L1_2$ característica de la fase γ . a) Campo claro. b) Campo oscuro centrado (CDF) mostrando la distribución de la fase γ .

del aluminio de la capa de enganche. La facilidad de oxidación del aluminio, las altas temperaturas alcanzadas durante la proyección (~ 2000 °C) (12), la utilización de una llama rica en oxígeno y el rápido enfriamiento de la capa proyectada favorecen la generación de esta fase metaestable.

El análisis de la microestructura fina del recubrimiento cerámico realizado por TEM mostró que estaba formado mayoritariamente por granos de CaZrO_3 (estructura ortorrómbica con parámetros de red $a = 0,55912$ nm, $b = 0,80171$ nm y $c = 0,57616$ nm) de ~ 300 - 500 nm de tamaño (Fig. 6). La composición de este recubrimiento se corresponde en el diagrama de fases ZrO_2 - CaO (7) con el componente CaZrO_3 (50% molar de CaO corresponde al 30% en peso). El estudio de esta capa cerámica mediante XRD mostró también la presencia minoritaria de ZrO_2 cúbica (estructura FCC, grupo espacial $Fm\bar{3}m$ y parámetro de red $a = 0,52$ nm) de un modo similar al que se mostrará en el patrón de difracción de la figura 10a correspondiente a una muestra oxidada térmicamente.

3.2. Microestructura de los materiales oxidados

Durante la oxidación isoterma de los recubrimientos se

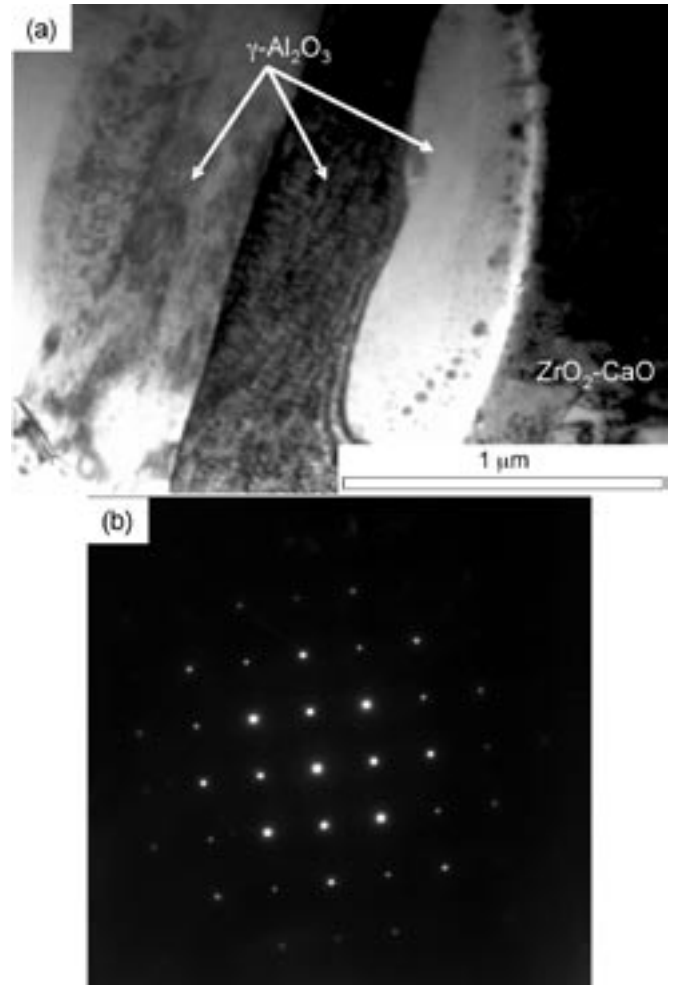


Fig. 5- a) Imagen de campo claro (BF) en la que se muestra un policristal $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cerca de la intercara capa de enganche-recubrimiento cerámico en donde las flechas marcan los granos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. b) Diagrama de difracción de electrones del grano de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ central en la orientación $B = \langle 100 \rangle$.

formó una capa de óxidos, TGO (Fig. 7), entre el anclaje metálico y el recubrimiento cerámico. La capa TGO se estudió por microanálisis de rayos X obteniéndose mapas de composición con las líneas de emisión características de los distintos elementos. La Fig. 8 se corresponde con la muestra oxidada a 800 °C durante 120 h y muestra dos zonas diferenciadas. En la imagen formada con la línea K_α del aluminio (Fig. 8b) se observan zonas más brillantes que tan sólo coinciden con las posiciones donde se observa oxígeno (Fig. 8d) indicando la presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ya observada en las probetas no tratadas térmicamente. Por otro lado, se observa una zona intermedia, correspondiente a la TGO, donde coinciden las emisiones características del aluminio (Fig. 8b), el níquel (Fig. 8c) y el oxígeno (Fig. 8d) indicando la formación de una mezcla de óxidos de níquel y aluminio que podrían incluir NiO , Al_2O_3 y espinelas NiAl_2O_4 . El contenido en Al de la aleación empleada en este trabajo como capa de anclaje es bajo (6%) y parte de él se ha oxidado durante la proyección formando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 5). Por esta razón, no puede formarse una capa continua de Al_2O_3 y aparecen distintos óxidos. Otros autores (15) han encontrado Cr_2O_3 , NiO y espinelas NiAl_2O_4 en capas de anclaje NiCrAlY (con un 12% de Al), depositadas por sputtering magnetron,

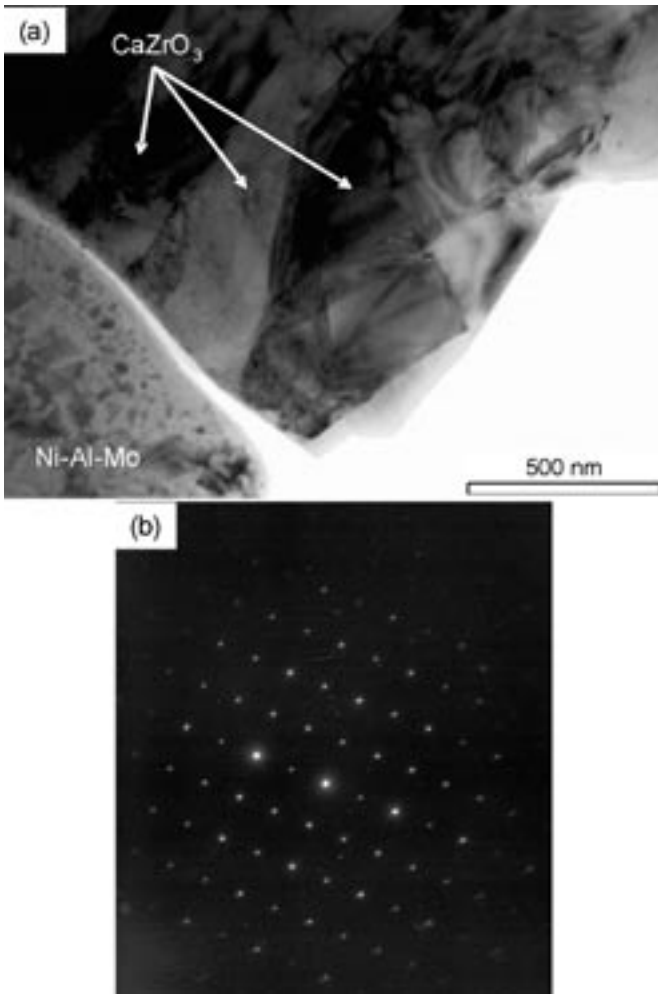


Fig. 6- a) Imagen de campo claro (BF) en la que se muestran los granos de ZrCaO₃ que forman el recubrimiento cerámico. b) Diagrama de difracción de electrones de uno de los granos de ZrCaO₃ observado en la imagen a) en la orientación B=<011>.

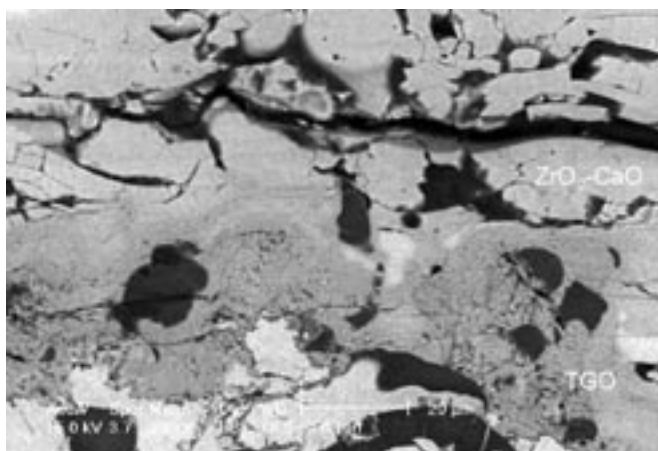


Fig. 7- Intercara capa de anclaje metálico - recubrimiento cerámico de la barrera térmica oxidada isotérmicamente a 800 °C durante 288 h y observada en contraste de electrones retrodispersados. Se observan los óxidos formados en la intercara (TGO), además de una grieta paralela al sustrato en la capa cerámica.

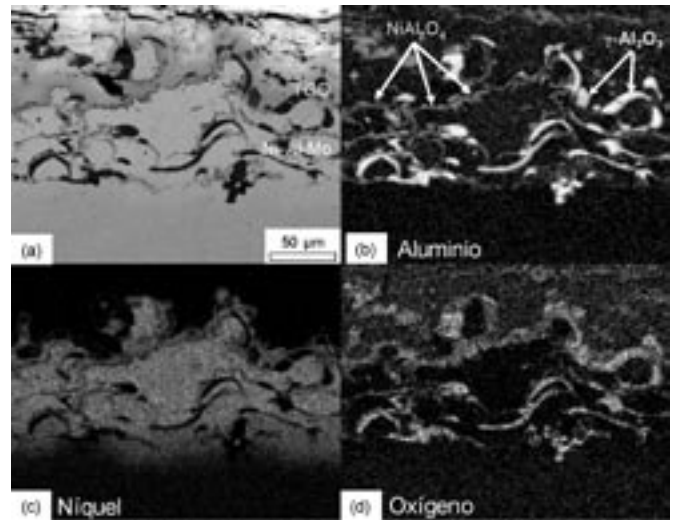


Fig. 8- Microanálisis EDX de los óxidos formados en la intercara capa de anclaje - capa cerámica (TGO) en la probeta oxidada isotérmicamente a 800 °C durante 120 h: (a) imagen en contraste de electrones retrodispersados; (b) imagen formada con la línea de emisión K_α del Aluminio; (c) imagen formada con la línea de emisión K_α del Níquel; (d) imagen formada con la línea de emisión K_α del Oxígeno.

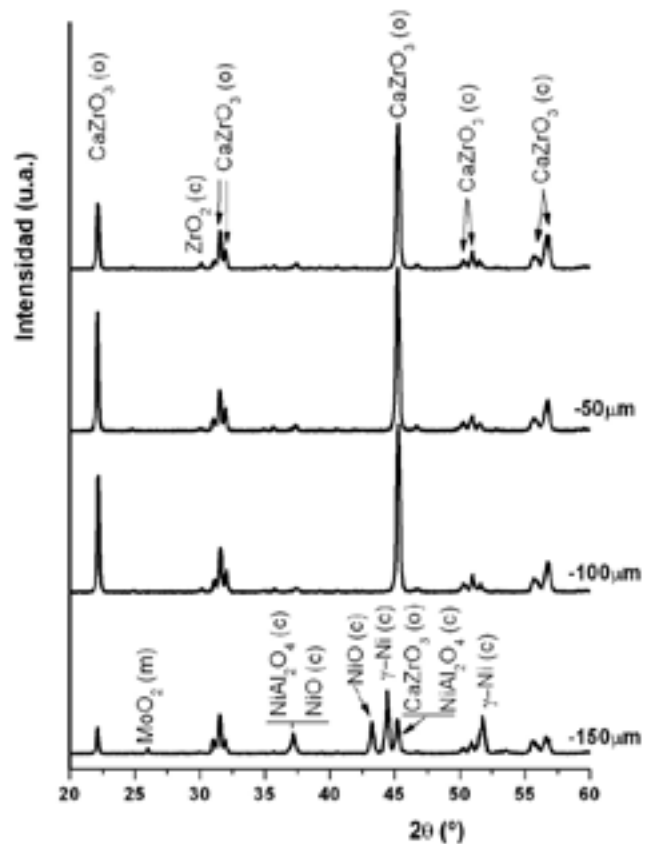


Fig. 9- Patrones de difracción de rayos X obtenidos en probetas oxidadas en aire a 800 °C. a) Patrones correspondientes a la superficie de la probeta, a 50 μm, 100 μm y 150 μm con respecto a la superficie. b) Pico asociado a la espinela NiAl₂O₄.

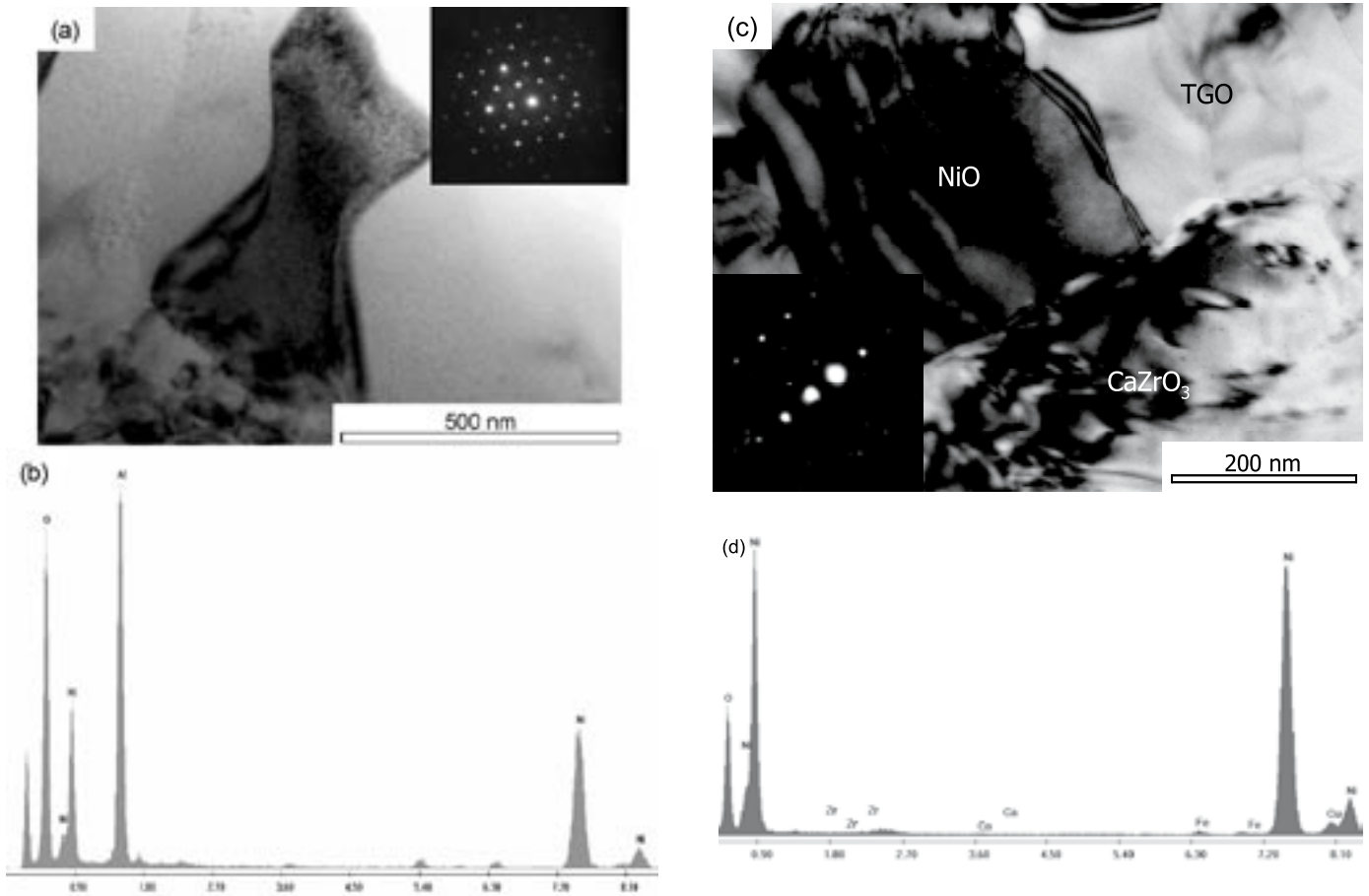


Fig. 10- a) Imagen de campo claro (BF) en la que se muestra un grano de la espinela $NiAl_2O_4$ que forma la TGO correspondiente a la probeta oxidada isotérmicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 h. La imagen se realizó en una orientación próxima al eje de zona B= $\langle 111 \rangle$ como puede observarse en el SADP adjunto. b) Microanálisis de rayos X del grano de a) donde se observan claramente picos de Ni, Al y O. c) Imagen de campo claro (BF) en la que se muestra un grano de NiO que forma la TGO próximo a la capa cerámica de $CaZrO_3$ correspondiente también a la probeta oxidada isotérmicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 h. La imagen se realizó en una orientación próxima al eje de zona B= $\langle 111 \rangle$ como puede observarse en el SADP adjunto. d) Microanálisis de rayos X del grano de c) donde se observan claramente picos de Ni y O.

a tiempos largos de exposición cuando se consume el Al disponible en la capa de enganche. La formación de espinelas a tiempos largos de exposición también se ha observado en capas de enganche NiCoCrAl (con un 8% de Al) depositadas por plasma (16).

Los patrones de difracción de las probetas oxidadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ en aire a distintas profundidades con respecto a la superficie se muestran en la figura 9. El primer patrón, realizado en la superficie, presenta picos correspondientes a $CaZrO_3$ (O) y ZrO_2 (C) sin cambios significativos con respecto al recubrimiento sin oxidar. Los patrones segundo y tercero, realizados a profundidades de $50\text{ }\mu\text{m}$ y $100\text{ }\mu\text{m}$ respectivamente, siguen presentando los picos correspondientes a la capa cerámica. En cambio, el patrón realizado a $150\text{ }\mu\text{m}$ de profundidad revela la presencia de picos asociados a los óxidos que configuran la TGO: NiO (C), MoO_2 (M) (estructura monoclinica, grupo espacial P21/c, parámetros de red $a=0.561\text{ nm}$, $b=0.486\text{ nm}$, $c=0.563\text{ nm}$ y $\beta=120.9^\circ$) y espinelas $NiAl_2O_4$ (estructura FCC, grupo espacial Fd3m y parámetro de red $a=0,805\text{ nm}$). El pico (311) asociado a este último compuesto aparece superpuesto con el (111) correspondiente al NiO configurando un pico asimétrico que se obtiene en torno a 37° . Lo mismo sucede en torno a 45° , en donde el pico (400) de la espinela se encuentra superpuesto al pico (202) del $CaZrO_3$.

El análisis de la TGO mediante TEM permitió visualizar

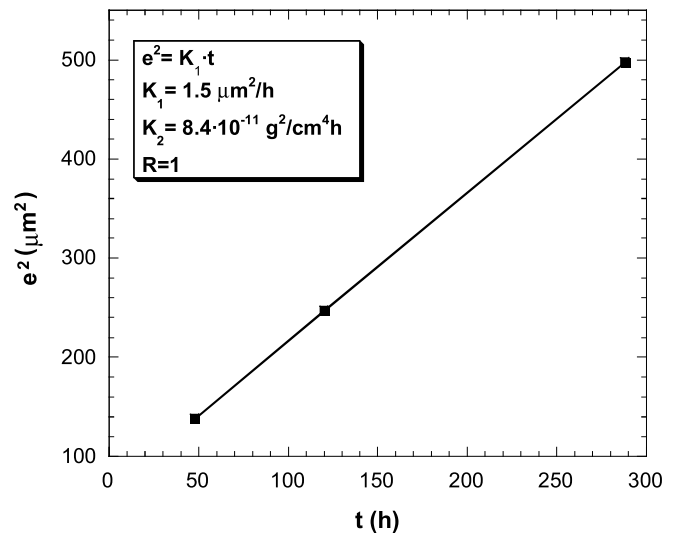


Fig. 11- Cinética de oxidación del recubrimiento NiAlMo en aire a $800\text{ }^\circ\text{C}$ (espesor al cuadrado frente al tiempo), con las constantes de oxidación parabólicas, K_1 y K_2 y el coeficiente de regresión lineal, R.

los óxidos formados por oxidación isoterma constatando que las espinelas NiAl₂O₄ son mayoritarias frente al NiO. La figura 10a muestra una espinela de ~200 nm de tamaño y el correspondiente diagrama de difracción de electrones, el microanálisis EDX correspondiente se muestra en la figura 10b. La figura 10c muestra granos de NiO de ~250 nm de tamaño observados en la intercara metal-cerámica en el extremo próximo a la capa de ZrO₂-CaO. También se ha incluido el microanálisis EDX (figura 10d) donde aparecen claramente los picos de Ni y O. Como se ha indicado la TGO también incluye MoO₃ según los resultados de XRD, aunque este óxido es muy minoritario y no se ha observado en TEM.

La Fig. 11 representa el espesor al cuadrado de la TGO en función del tiempo de oxidación. Se observa una relación lineal, lo que indica que la cinética de oxidación sigue una ley parabólica:

$$e = Kt^{1/2}$$

donde e es el espesor, K es la constante de oxidación parabólica y t es el tiempo. La constante parabólica expresada en términos del espesor de la TGO se representa por K_1 (pendiente de la curva espesor al cuadrado frente al tiempo (fig. 11)), y expresada en términos de ganancia en oxígeno por unidad de área de recubrimiento por K_2 . Para los cálculos de K_2 se ha utilizado la densidad del compuesto NiAl₂O₄, 4.494 g/cm³, por ser la fase mayoritaria. Los valores de las constantes de oxidación obtenidas en este estudio presentan valores ligeramente superiores a los de fase metaestable masiva θ -Al₂O₃ (13-14), que es el paso previo a la formación de la fase estable α -Al₂O₃ (7). Esto justifica que el crecimiento de esta capa TGO de lugar a espesores mayores que los observados al formarse una capa continua de Al₂O₃.

El bajo contenido de Al en la capa de anclaje (6%) constituye un factor negativo para la vida en servicio de estos recubrimientos porque no permite la formación de una capa continua y uniforme de Al₂O₃, favoreciendo la penetración de la atmósfera oxidante hasta la pieza metálica que se ha de proteger. El comportamiento frente a la oxidación de estos recubrimientos mejoraría al aumentar el contenido de Al disponible en la estructura. De este modo, aumentaría la actividad del Al favoreciendo la formación de una capa continua de Al₂O₃ (17). Recientes estudios (18) han corroborado la mejora del comportamiento frente a la oxidación de recubrimientos de NiCoCrAlY procesados por plasma al depositarlos sobre sustratos aluminizados que aumentaban la actividad del Al en el sistema.

4. CONCLUSIONES

Se han analizado los cambios microestructurales que experimentan recubrimientos de barrera térmica por oxidación isoterma en aire a 800 °C durante 48, 120 y 288 h de exposición. El anclaje metálico de la TBC estaba formado mayoritariamente por granos de γ -Ni. El intermetálico γ -Ni₃Al creció dentro de los granos de γ -Ni en forma de inclusiones esféricas de aproximadamente 10 nm de diámetro. Parte del aluminio se oxidó durante el proceso de proyección formando agregados policristalinos (~20 μ m) formados por granos de γ -Al₂O₃ de ~300 nm de tamaño.

Durante la oxidación isoterma de los recubrimientos se formó una capa de óxidos, TGO. El espesor de esta capa aumentó con el tiempo de oxidación hasta alcanzar un valor

de ~20 μ m para 288 h de tratamiento. Esta capa está compuesta por una mezcla de óxidos de aluminio, níquel y molibdeno que se formaron durante la oxidación de la capa NiAlMo. Sin embargo, en ningún caso se llegó a formar una capa continua de Al₂O₃ debido al bajo contenido en aluminio de este recubrimiento. La protección de un sustrato metálico frente a una atmósfera oxidante, a tiempos largos de exposición y a temperaturas del orden de 800 °C, no estaría completamente garantizada con este recubrimiento.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al MCYT (Proyecto MAT 2001-1123-C03-03) la financiación proporcionada y al Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) el procesado de los recubrimientos.

BIBLIOGRAFÍA

1. R.A. Miller, Thermal Barrier Coatings for Aircraft engines: History and Directions J. Thermal Spray Technol. 6, 1, 35-42 (1997)
2. S. Bose, J. DeMasi-Marcin, Thermal Barrier Coating Experience in Gas Turbine Engines at Pratt & Whitney, J. Thermal Spray Technol. 6, 1, 99-104 (1997)
3. V. Sergio, D.R. Clarke, Observation of Subcritical Spall Propagation of a Thermal Barrier Coating, J. Am. Ceram. Soc. 81, 3237-3242 (1998)
4. V. Higuera, F.J. Belzunce, J.A. Carriles, Características de los recubrimientos Cr₃C₂-NiCr en función del sistema de proyección térmica, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 2, 307-310 (2004)
5. A. Igartua, G. Mendoza, A. Forn, J.A. Picas, Comportamiento tribológico de los recubrimientos nanocristalinos de CrC-NiCr obtenidos por proyección térmica HVOF, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 2, 311-314 (2004)
6. J. C. Díez, J. I. Peña, V. M. Orera, M. Sierra, Resolidificación con láser de barreras térmicas de circonita depositadas por proyección térmica plasma (APS), Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 6, 925-928 (2004)
7. W.E. Lee, W.M. Rainforth, Ceramic microstructures, Chapman and Hall, London, 1994.
8. C. Cano, M.I. Osendi, And P. Miranzo, Effect of the oxygen/acetylene ratio on texture and densification of CaZrO₃ flame sprayed coatings, enviado al Surf. Coat. Tech.
9. J. Gómez-García, P. Poza, V. Utrilla, Crecimiento y caracterización de recubrimientos cerámicos con aplicaciones como barreras térmicas, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 45, 2, 70-74 (2006).
10. F. Nagata, T. Shimotsu, H. Kakibayashi, Cross-sectional observation with transmission electron microscope, Approach to Atomic Structure (High Resolution Transmission Electron Microscopy), Supplemental Issue of Hitachi Instrument News, Marzo 1989.
11. A. Ramírez de Arellano López, W.A. Chiou, K.T. Faber, Estudio comparativo de técnicas de preparación de muestras para microscopía electrónica de transmisión de recubrimientos cerámicos proyectados por plasma, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 39, 6, 735-740 (2000).
12. www.castolin.es
13. H. Iwamoto, T. Sumikawa, K. Nishida, T. Asano, M. Nishida, T. Araki, High temperature oxidation of laser clad NiCrAlY layer, Mat. Sci. Eng. A241, 251-258 (1998)
14. F.J. Belzunce, V. Higuera, S. Poveda, High temperature oxidation of HFPPD thermal-sprayed MCrAlY coatings, Mat. Sci. Eng. A297, 162-167 (2001).
15. M.H. Li, Z.Y. Zhang, X.F. Sun, J.G. Li, F.S. Yin, W.Y. Hu, H.R. Guan, Z.Q. Hu, Oxidation behaviour of sputter-deposited NiCrAlY coating, Surf. Coat. Tech. 165, 241-247 (2003).
16. S. Song, P. Xiao, An impedance spectroscopy study of high-temperature oxidation of thermal barrier coatings? Mat. Sci. Eng. B97, 46-53 (2003)
17. M.J. Stiger, M.N. Yanar, M.G. Topping, F.S. Pettit, G.H. Meier, Thermal barrier coatings for the 21st century, Zeitschrift fur Metallkunde, 90, 12, 1069-1078 (1999)
18. P. Poza, P.S. Grant, Microstructure evolution of vacuum plasma sprayed CoNiCrAlY coatings after heat treatment and isothermal oxidation, Surf. Coat. Tech. enviado

Recibido: 29.11.05

Aceptado: 29.05.06