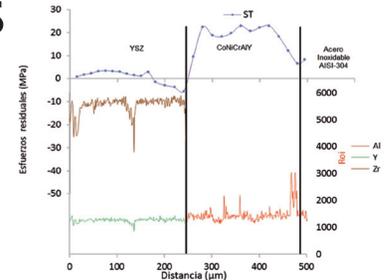


# Estudio de la evolución de esfuerzos residuales debido al ataque de depósitos vítreos (CMAS) en recubrimientos de barrera térmica

## Study of the evolution of residual stresses due to glassy deposits (CMAS) attack in thermal barrier coatings



Pedro Yáñez-Contreras<sup>1</sup>, José-Dolores-Oscar Barceinas-Sánchez<sup>2</sup>, Carlos-Agustín Poblano-Salas<sup>3</sup>, José-Martín Medina-Flores<sup>4</sup>, Adrián-Luis García-García<sup>2</sup> y Iván Domínguez-López<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidad Politécnica de Guanajuato. Avda. Universidad Sur, 1001 - 38483 Cortazar (México). Tfno: +52 411 4414300

<sup>2</sup> Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada. Cerro Blanco, 14 - 76090 Querétaro (México). Tfno: +52 01 442 229 0804

<sup>3</sup> Centro de Tecnología Avanzada - CIATEQ. Av. del Retablo, 150 - 76150 Querétaro (México). Tfno: +52 01 442 211 2600

<sup>4</sup> Instituto Tecnológico de Celaya. Avda. Tecnológico esq. Antonio García Cubas - 38010 Celaya (México). Tfno: +52 461 617 7770

DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/7907> | Recibido: 15/12/2015 • Aceptado: 13/04/2016

### ABSTRACT

- This work was conceived as an integral project aimed to understand and tackle thermal barrier coating (TBC) spalling and delamination phenomena occurring in gas turbines due to CMAS attack. Such attack is thought to have an influence on the magnitude of residual stresses in the coating and, in turn, on the integrity of TBCs. A thermal barrier coating was manufactured by deposition of two layers of different chemical composition, i. e., CoNiCrAlY and yttria-stabilized zirconia (YSZ) on an AISI 304 stainless steel substrate. Both layers were deposited by employing thermal spraying processes, the bonding metallic layer (BC) was deposited by employing a HVOF gun, whereas the ceramic component (TC) by atmospheric plasma spray (APS). The TBCs were heat treated at 1250 °C, with CMAS attack by concentration of 10 mg/cm<sup>2</sup> for different soaking times (2, 4 & 6 hours), in order to evaluate CMAS effect on the magnitude of the state of residual stresses in the coating. The stress state of the coating was determined by employing the Modified Layer Removal Method for Duplex Coatings (MLRMDC). It was noted that longer exposure times at high temperature resulted in an increase in the state of residual compressive stress in the TC, due to the effect of CMAS. Furthermore, it is confirmed that with increasing the thickness of thermally grown oxide (TGO), the magnitude of the compressive residual stresses increased.
- **Key Words:** Thermal barrier coating (TBC), residual stresses, thermal spraying, region of interest (ROI) and molten calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS).

### RESUMEN

Este trabajo se originó de un proyecto integral concebido para entender y solucionar el problema del desprendimiento que sufren los recubrimientos de barrera térmica en turbinas de gas debido al ataque por CMAS (óxidos fundidos de calcio, magnesio, aluminio y silicio), el cual se cree influye en la magnitud del perfil de esfuerzos residuales y en la integridad de dichos recubrimientos. Se fabricó un recubrimiento barrera térmica (TBC) mediante la deposición de dos capas de diferente composición química, i.e. CoNiCrAlY y zirconia estabilizada con itria (YSZ), sobre un sustrato de acero inoxidable AISI 304. Ambas capas fueron depositadas mediante procesos de rociado térmico, la capa metálica de enlace

(BC) fue depositada mediante una pistola de rociado a alta velocidad por combustión de oxígeno (HVOF), mientras que la cerámica (TC) mediante rociado por plasma atmosférico (APS). Los TBC's fueron tratados térmicamente con una temperatura de 1250 °C, con un ataque de CMAS con concentración de 10 mg/cm<sup>2</sup>, durante diferentes tiempos de exposición (2, 4 y 6 horas), con el fin de evaluar el efecto del CMAS sobre la magnitud del estado de esfuerzos residuales del recubrimiento. El estado de esfuerzos del recubrimiento fue determinado mediante el método de remoción de capa modificada para recubrimiento bicapa (MRCMRB). Se observó que los tiempos de exposición más largos a alta temperatura resultaron en un incremento en el estado de esfuerzo residual de compresión en el TC debido al efecto del CMAS. Además, se confirmó que a medida que aumentó el espesor del óxido crecido térmicamente (TGO), la magnitud de los esfuerzos residuales de compresión se incrementó.

**Palabras Clave:** Recubrimiento de barrera térmica (TBC), esfuerzos residuales, rociado térmico, región de interés (ROI) y óxidos fundidos de calcio, magnesio, aluminio y silicio (CMAS).

### 1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos de barrera térmica ("Thermal Barrier Coatings" - TBC) se utilizan en los álabes que se encuentran en la sección de alta temperatura de una turbina de gas, con el objetivo de disminuir la transferencia de calor que se genera por el paso de los gases producto de la combustión a través de los álabes, con el fin de protegerlos contra la oxidación y la corrosión en caliente, con lo cual se incrementa su vida útil [1]. Generalmente, un TBC consiste de dos capas depositadas sobre un sustrato, una de material cerámico, denominada capa superior ("Top Coat" - TC), y otra de una aleación metálica, denominada capa de enlace ("Bond Coat" - BC), como se muestra en la Figura 1 (Anexo I). La TC es comúnmente de zirconia estabilizada con itria (YSZ) y el BC de una aleación tipo MCrAlY ( $M = Ni + Co, Ni$  o  $Co$ ). La YSZ es el material que más se aplica en recubrimientos TBC, debido a sus propiedades térmicas, como son la baja conductividad térmica, resistencia al choque térmico y su relativamente bajo coeficiente de expansión térmica [2], las partículas de este polvo son esféricas, aunque hay algunas ligeramente deformadas, como se observa en la Figura 2 (Anexo I), la geometría esférica garantiza un buen flujo a través del

sistema de alimentación de polvo [3]. La *BC* promueve una buena adherencia entre la *TC* y el sustrato debido a que su coeficiente de expansión térmica es similar al de los sustratos empleados en este tipo de sistemas [4], además protege contra la oxidación y corrosión en caliente [5]. Para fabricar *TBC*'s se utilizan métodos de rociado térmico, debido a que son procesos económicos y rápidos [6]. En la última década varios investigadores [7, 8 y 9] han demostrado que durante la deposición de recubrimientos de barrera térmica (*TBC*) se generan esfuerzos conocidos como residuales, los cuales afectan las propiedades físicas del recubrimiento, reduciendo su vida útil y del componente que recubren. Por tal motivo, la medición de estos esfuerzos y encontrar la forma de reducirlos es importante. De acuerdo con Widjaja et al. [9] los esfuerzos residuales generados durante la deposición en recubrimientos *TBC*, utilizando la técnica de rociado térmico por plasma, se debe a la transformación de fases, contracción súbita de las gotas rociadas ("splats") y desajuste entre los coeficientes de expansión térmica del sustrato y el recubrimiento.

El método de rociado por plasma atmosférico ("*Atmospheric Plasma Spray*" - *APS*) proyecta partículas fundidas a baja velocidad, mientras que el rociado a alta velocidad por oxi-combustible ("*High Velocity Oxy Fuel*" - *HVOF*) proyecta partículas fundidas y semi-fundidas a alta velocidad y a una temperatura relativamente baja; en ambos métodos el impacto de las partículas sobre el sustrato genera esfuerzos residuales de compresión [10], los cuales se oponen a los esfuerzos de tensión que eventualmente causan la delaminación de un recubrimiento en operación [11].

La mejora en la tecnología de deposición del *TBC* conduce a las turbinas de gas que operan a una temperatura de 1200°C aproximadamente, a una mayor eficiencia y un mayor rendimiento en el gasto de combustible [12], con lo cual disminuye la generación de gases de efecto invernadero [13]; sin embargo, debido a las altas temperaturas a las que operan las turbinas, los *TBC* están expuestos a cargas térmicas y mecánicas, además de un ambiente corrosivo y oxidante lo que puede originar desprendimiento de la capa cerámica [14]. También, los *TBC* son susceptibles a la degradación debido a los *CMAS* resultantes de la ingestión de desechos minerales silíceos (polvo, arena, cenizas) contenidos en los gases calientes provenientes de la cámara de combustión que llegan a la turbina [15]. Cuando los gases llegan a la turbina a una temperatura alrededor de 1200 °C, el *CMAS* se funde y se infiltra en el *TBC*, por lo que un mecanismo de desprendimiento del *TBC* puede ser activado [16], lo que eleva la tasa de liberación de energía y altera las propiedades mecánicas del *TBC*, también la diferencia del coeficiente de expansión térmica entre los *CMAS* y el *TBC*, provoca esfuerzos térmicos durante el enfriamiento a temperatura ambiente [17], lo que hace que el *TBC* sea susceptible a los mecanismos de generación de grietas y a la delaminación [18, 19]. En años recientes se han realizado estudios utilizando diferentes técnicas para predecir los esfuerzos residuales en los *TBC*, como: difracción de rayos-X [20], indentación [21], simulación por el método de elementos finitos [22], remoción sucesiva de material [23] y medición de curvatura [21], sin embargo, en ningún estudio se muestra el efecto en la magnitud del perfil de esfuerzos residuales originados debido al ataque de *CMAS*. En la presente investigación se determina la magnitud del perfil de esfuerzos residuales de los *TBC*, expuestos a diferentes condiciones: Sin tratamiento térmico (*ST*); con tratamiento térmico durante 2 horas (2H-SC1, 2H-SC2), 4 horas (4H-SC1, 4H-SC2) y 6 horas (6H-CC1, 6H-CC2), y con tratamiento térmico y ataque de *CMAS* durante 2 horas (2H-CC1, 2H-CC2), 4 horas (4H-CC1, 4H-CC2) y 6 horas (6H-CC1, 6H-CC2), mediante la técnica *MRCMRB* [22].

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. DEPOSICIÓN DEL TBC

Antes de depositar el recubrimiento, los sustratos se limpiaron con acetona y fueron sometidos al proceso de granallado con partículas de alúmina, utilizando un equipo denominado "Grit Blasting Central Pneumatic", aplicando una presión de 6 bar y colocando la boquilla a un ángulo de incidencia de 45° a una distancia de 200 mm. Se depositaron los *TBC* sobre los sustratos de acero inoxidable AISI 304, con dimensiones de 25.4 mm X 25.4 mm X 6.35 mm mediante las técnicas de rociado térmico. La *BC* se depositó utilizando un polvo de CoNiCrAlY (*AMDRY* 9954, Co32Ni21Cr8Al0.5Y, Sulzer Metco) mediante un sistema *HVOF* modelo Sulzer DJH2700, con un flujo de alimentación de polvo de 38 g/min y una distancia de deposición de 203 mm; el espesor promedio de esta capa fue 300 µm. La *TC* se depositó utilizando un polvo de YSZ (*NS-204*, Sulzer Metco) mediante un sistema *APS* Sulzer 9MB, con un flujo de alimentación de polvo de 20 g/min a una distancia de deposición de 90 mm, el potencial utilizado fue 67 V y la corriente 600 A; el espesor promedio de esta capa fue 250 µm. Para cada capa se aplicaron 16 pasadas, a una velocidad de desplazamiento de la pistola de 1.5 m/s. La Tabla 1 (Anexo I) muestra los valores de presión (bar) y flujo (SLPM, en inglés Standard Liters per Minute) de los gases utilizados en la deposición de cada capa.

### 2.2. TRATAMIENTO TÉRMICO CON ATAQUE DE CMAS EN LOS TBC'S

Después de depositar el recubrimiento de barrera térmica sobre las muestras de acero inoxidable AISI 304, se le realizó calorimetría diferencial de barrido al *CMAS* (*Mordenita*), para determinar su temperatura de fusión, la magnitud de esta temperatura es importante para realizar el tratamiento térmico, lo que puede asegurar que el *TC* será infiltrado por el *CMAS* fundido, en la Figura 3 (Anexo I), se observa que el resultado es aproximadamente de 1250°C. La composición química de la *Mordenita* se muestra en la tabla 2 (Anexo I).

Después de determinar la temperatura de fusión del *CMAS*, se realizó el tratamiento térmico de los *TBC*'s en un horno tubular *SWG-1600x*, a una temperatura de 1250°C, éstos se agruparon en seis pares para realizar una corrida con una réplica, las muestras 2H-CC1, 2H-CC2, 4H-CC1, 4H-CC2, 6H-CC1 y 6H-CC2, durante el tratamiento térmico fueron sometidas a un ataque de *CMAS*, el *CMAS* se colocó sobre la superficie recubierta, con una concentración aproximada de 10 mg/cm<sup>2</sup>, en la Tabla 3 (Anexo I) se observan las condiciones del tratamiento térmico. La rampa de calentamiento de las muestras fue de 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura de 1250°C, la rampa de enfriamiento de 6 °C/min con un vacío de 10<sup>-5</sup> mm Hg. Se tomaron un par de muestras sin tratamiento térmico (*ST-1* y *ST-2*) para propósitos de comparación. En el Anexo I se muestran las micrografías (Figs. 4-9) de las muestras sometidas a sus diferentes condiciones de tratamiento térmico.

### 2.3. CÁLCULO DEL PERFIL DE ESFUERZOS RESIDUALES

El perfil de los esfuerzos residuales en los *TBC*'s, se determinó mediante la técnica *MRCMRB* [24], utilizando las propiedades físicas de los materiales, mostradas en la Tabla 4 (Anexo I).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del perfil de esfuerzos de las muestras *ST*, se observan en la Figura 10, en el *TC* se observan valores cercanos

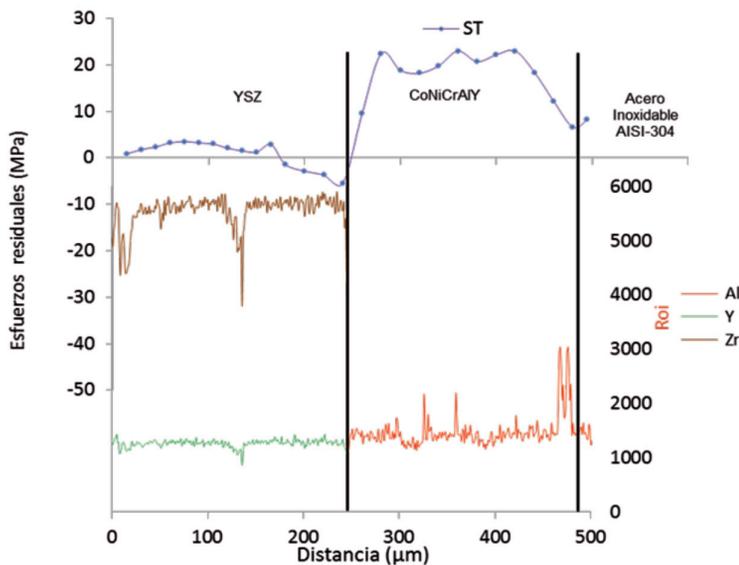


Figura 10: Perfil de esfuerzos residuales y la región de interés (Roi) de las muestras ST

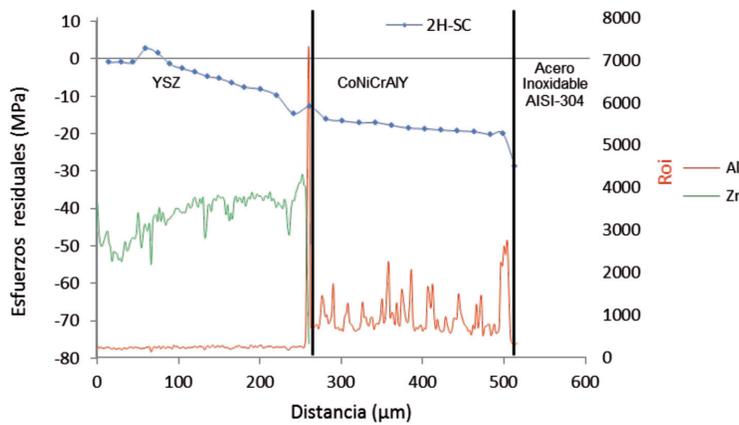


Figura 11: Perfil de esfuerzos residuales y la región de interés (Roi) de las muestras 2H-SC

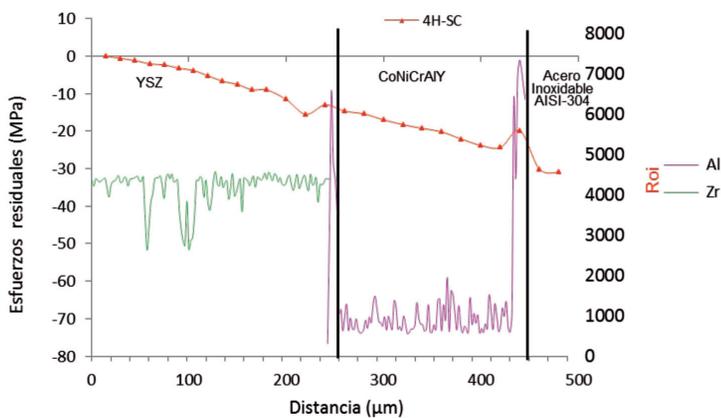


Figura 12: Perfil de esfuerzos residuales y la región de interés (Roi) de las muestras 4H-SC

acercarse al BC, se observa un esfuerzo residual de 5 MPa en compresión y al entrar en el BC el esfuerzo cambia a tensión (23 MPa). Al acercarse al sustrato los esfuerzos de tensión disminuyen hasta alrededor de 5 MPa. La generación de esfuerzos de compresión puede atribuirse a que el BC fue procesado por HVOF. Durante la deposición con HVOF se generan esfuerzos de compresión en el BC debido al efecto de granallado provocado por la relativa baja temperatura de las partículas fundidas y semi-fundidas que impactan a gran velocidad sobre las capas previamente depositadas. Además, se observa la relación del perfil de esfuerzos residuales y de la concentración de Zr, Al e Y en la región de interés (Roi) en las piezas recubiertas ST. En el TC se puede observar que a medida que aumenta la concentración de zirconio, hacia regiones más cercanas a la interfase con el recubrimiento de enlace, el perfil de esfuerzos residuales sufre un cambio de tensión a compresión, al llegar a la interfase con el BC, la concentración de zirconio disminuye y el perfil de esfuerzos cambia de compresión a tensión, manteniéndose casi constante hasta llegar a la interfase con el sustrato.

En el perfil de esfuerzos residuales del TC, de las muestras 2H-SC (Fig. 11), se puede observar que aproximadamente a 15  $\mu\text{m}$  de la superficie el esfuerzo es de compresión de aproximadamente 1 MPa, posteriormente a 60  $\mu\text{m}$ , existe un cambio en el sentido de los esfuerzos residuales alcanzando 2 MPa a tensión, al aproximarse a la interface con el BC los esfuerzos residuales cambian a compresión hasta alcanzar un máximo de 14 MPa, antes de entrar al BC existe una disminución del esfuerzo hasta 12 MPa en compresión, al entrar al BC se incrementa la magnitud del esfuerzo hasta 16 MPa. Después de ese punto se observa un incremento gradual hasta un máximo de -20 MPa, al acercarse al sustrato se observa una pequeña disminución hasta -19 MPa, y al llegar a la interface con el sustrato puede observarse un incremento aún mayor del esfuerzo de compresión.

Además, en la Figura 11 se muestra la relación del perfil de esfuerzos residuales y la región de interés (Roi) de la concentración de los elementos de las piezas recubiertas 2H-SC. En el TC se observa como a medida que aumenta la concentración del zirconio el perfil de esfuerzos residuales aumenta a compresión, al llegar a la interfase con el BC, la concentración de zirconio disminuye y el nivel de esfuerzos residuales disminuye ligeramente, sin embargo, al entrar al BC el perfil de esfuerzos de compresión aumenta lo que puede atribuirse al TGO (6  $\mu\text{m}$  de espesor).

En el perfil de esfuerzos residuales del TC, de las muestras 4H-SC (Fig. 12), se puede observar que el esfuerzo de compresión en el TC se incrementa gradualmente desde aproximadamente de 1 MPa a 30  $\mu\text{m}$  de la superficie hasta 15 MPa como máximo, al acercarse a la interface con el BC los esfuerzos residuales disminuyen a 13 MPa, al entrar al BC se incrementa la magnitud del esfuerzo hasta un máximo de 24 MPa. Al acercarse al sustrato se observa una pequeña disminución hasta -19 MPa, y al llegar a la interface con el sustrato puede observarse un incremento hasta 30 MPa en esfuerzo de compresión. También, se muestra la

a cero, semejantes a los reportados por Weyant et al. [3]. Este equilibrio en el nivel de esfuerzos se debe al esfuerzo de tensión producido por el enfriamiento rápido de las gotas rociadas por el plasma, que llegan al sustrato y a la superficie del recubrimiento en proceso de crecimiento, que están a una temperatura más baja que las partículas rociadas fundidas, y al esfuerzo térmico de compresión que se genera porque el coeficiente de expansión térmica del TC es más bajo que el del sustrato [23]. En el TC al

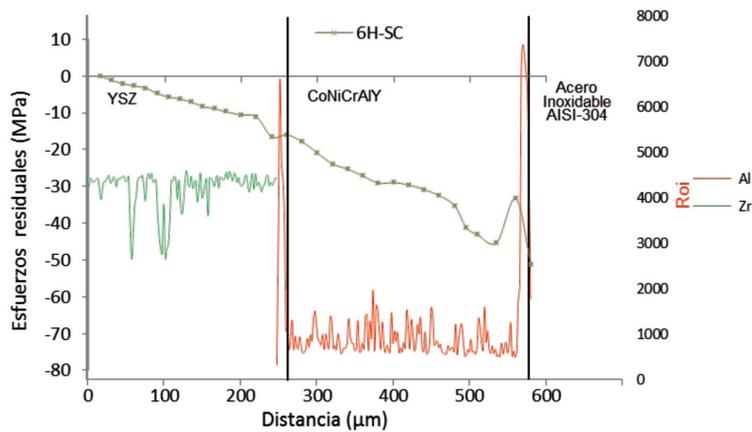


Figura 13: Perfil de esfuerzos residuales y la región de interés (Roi) de las muestras 6H-SC

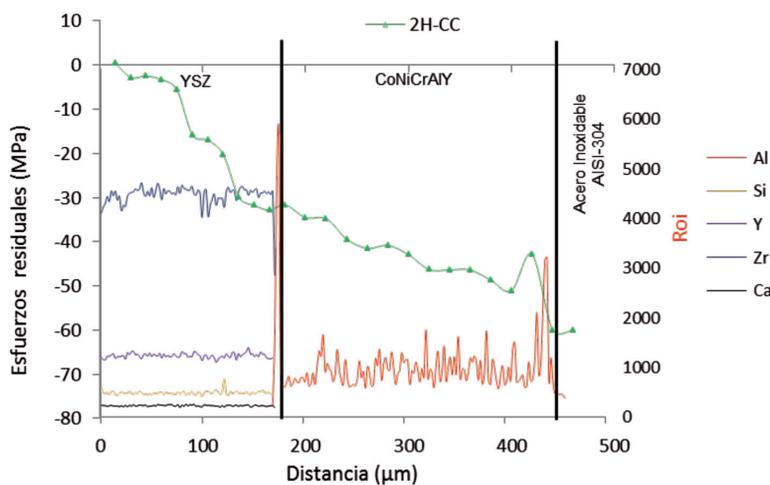


Figura 14: Perfil de esfuerzos residuales y la región de interés (Roi) de las muestras 2H-CC

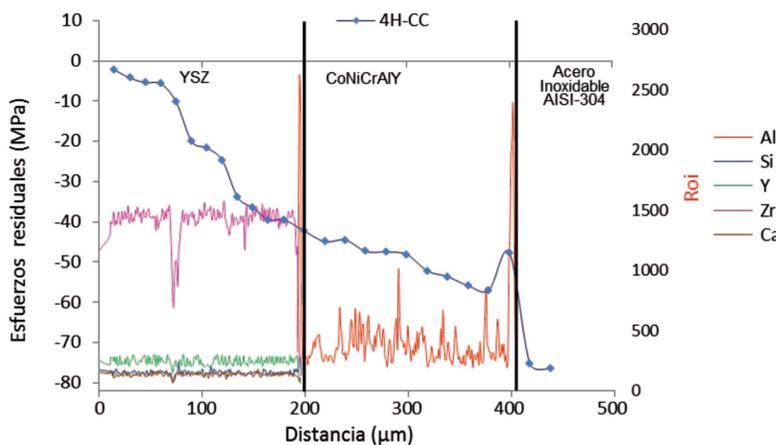


Figura 15: Perfil de esfuerzos residuales y la región de interés (Roi) de las muestras 4H-CC

relación entre el perfil de esfuerzos residuales y la región de interés (Roi) de la concentración de los elementos, de las piezas recubiertas 4H-SC. En el TC se observa como a medida que aumenta la concentración del zirconio el perfil de esfuerzos residuales aumenta a compresión, al llegar a la interfase con el BC, la concentración de zirconio disminuye y el nivel de esfuerzos residuales disminuye ligeramente, sin embargo, al entrar al BC el perfil de esfuerzos de compresión aumenta lo que puede atribuirse al TGO (8  $\mu\text{m}$  de espesor).

En la Figura 13, se muestra el perfil de esfuerzos residuales, de las muestras 6H-SC, se puede observar a lo largo de la profundidad del TC un esfuerzo de compresión que se incrementa desde aproximadamente de 1 MPa a 30  $\mu\text{m}$  de la superficie hasta 16.5 MPa como máximo, al acercarse a la interface con el BC los esfuerzos residuales tienen un pequeño decremento hasta a 16 MPa, al entrar al BC se incrementa la magnitud del esfuerzo hasta un máximo de 45 MPa. Al aproximarse al sustrato se observa una disminución hasta -33 MPa, y al llegar a la interface con el sustrato puede observarse un incremento de 51 MPa en esfuerzo de compresión. También, se muestra la relación del perfil de esfuerzos residuales y la región de interés (Roi) de la concentración de los elementos, de las piezas recubiertas 6H-SC. En el TC se observa como a medida que aumenta la concentración del zirconio el perfil de esfuerzos residuales aumenta a compresión, al llegar a la interfase con el BC, la concentración de zirconio disminuye y el nivel de esfuerzos residuales sufre una disminución, sin embargo, al entrar al BC el perfil de esfuerzos de compresión aumenta lo que puede atribuirse al TGO (10  $\mu\text{m}$  de espesor).

En la Figura 14, se observa el perfil de esfuerzos residuales, de las muestras 2H-CC, determinado por medio del método experimental método de remoción de capa modificada para recubrimiento bicapa (MRCMRB), se puede observar en el TC que aproximadamente a 15  $\mu\text{m}$  de la superficie el esfuerzo es aproximadamente cero, posteriormente los esfuerzos residuales van aumentando a compresión hasta alcanzar un máximo 32 MPa, al aproximarse a la interface con el BC los esfuerzos disminuyen hasta 31 MPa en compresión, al entrar al BC se incrementa la magnitud del esfuerzo hasta 34 MPa. Después de ese punto se observa un incremento gradual hasta un máximo de 51 MPa. Al acercarse al sustrato se observa una disminución hasta 42 MPa, y al llegar a la interface con el sustrato puede observarse un incremento aún mayor del esfuerzo de compresión (59 MPa). En la Figura 14, se muestra la relación del perfil de esfuerzos residuales y la región de interés (Roi) de la concentración de los elementos de las piezas recubiertas 2H-CC. En el TC se observa como a medida que aumenta la concentración del zirconio el perfil de esfuerzos residuales aumenta a compresión, al llegar a la interfase con el BC, la concentración de zirconio disminuye y el nivel de esfuerzos residuales disminuye ligeramente, sin embargo, al entrar al BC el perfil de esfuerzos de compresión aumenta lo que puede atribuirse al TGO (6  $\mu\text{m}$  de espesor). La tendencia es semejante a las muestras 2H-SC (Fig. 11), sin embargo, existe un nivel de esfuerzos residuales

de compresión más alto en las muestras de 2H-CC, debido al efecto que ocasionó el CMAS infiltrado en la capa cerámica.

En la Figura 15, se observa el perfil de esfuerzos residuales, de las muestras 4H-CC, determinado por MRCMRB, en el TC se muestra que aproximadamente a 15  $\mu\text{m}$  de la superficie el esfuerzo es de 2 MPa a compresión, los esfuerzos residuales van aumentando su magnitud a compresión hasta alcanzar un máximo de 39 MPa, al aproximarse a la interface con el BC, la magnitud

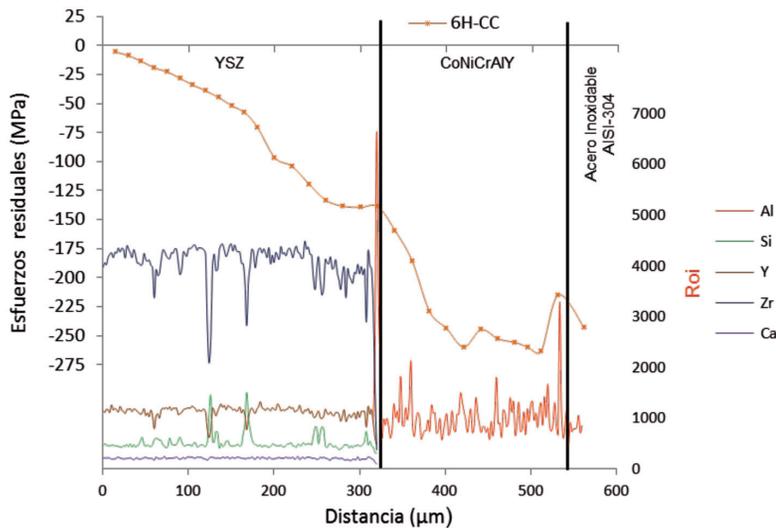


Figura 16: Perfil de esfuerzos residuales y la región de interés (Roi) de las muestras 6H-CC

de los esfuerzos disminuyen en compresión, al entrar al BC se incrementa la magnitud del esfuerzo hasta 34 MPa. Después de ese punto se observa un incremento gradual hasta un máximo de 56 MPa. Al acercarse al sustrato se observa una disminución hasta 47 MPa, y al llegar a la interface con el sustrato puede observarse un incremento del esfuerzo de compresión hasta 75 MPa. En la Figura 15, se muestra la relación del perfil de esfuerzos residuales y la región de interés (Roi) de la concentración de los elementos, de las piezas recubiertas 4H-CC. En el TC se observa como a medida que aumenta la concentración de zirconio el perfil de esfuerzos residuales aumenta a compresión, al llegar a la interfase con el BC, la concentración de zirconio disminuye y el nivel de esfuerzos residuales disminuye ligeramente, sin embargo, al entrar al BC el perfil de esfuerzos de compresión aumenta lo que puede atribuirse al TGO (6 μm de espesor). La tendencia es semejante a las muestras 4H-SC (Fig. 12), sin embargo, existe un nivel de esfuerzos residuales de compresión más alto en las muestras de 4H-CC, debido al efecto que ocasionó el CMAS infiltrado en la capa cerámica.

En la Figura 16, se observa el perfil de esfuerzos residuales, de las muestras 6H-CC, determinado por MRCMRB, en el TC se muestra que aproximadamente a 15 μm de la superficie el esfuerzo es aproximadamente 5 MPa a compresión, los esfuerzos residuales van aumentando su magnitud a compresión hasta alcanzar un máximo de 139 MPa, al aproximarse a la interface con el BC, la magnitud de los esfuerzos disminuyen ligeramente en compresión, al entrar al BC se incrementa la magnitud del esfuerzo hasta 159 MPa. Después de ese punto se observa un incremento gradual hasta un máximo de 263 MPa. Al acercarse al sustrato se observa una disminución hasta 214 MPa, y al llegar a la interface con el sustrato puede observarse un incremento del esfuerzo de compresión (243 MPa). Además, se muestra la relación del perfil de esfuerzos residuales y la región de interés (Roi) de la concentración de los elementos, de las piezas recubiertas 6H-CC. Al igual que en los casos anteriores, el perfil de esfuerzos residuales tiene una tendencia semejante, sin embargo, debido a que el espesor del TGO (12 μm de espesor), es mucho mayor que las muestras 2H-CC y 4H-CC, los esfuerzos residuales de compresión se incrementaron. Lo anterior concuerda con Armengol [29] y Hui et al. [30], quienes comentan, que el crecimiento del TGO proporciona esfuerzos de compresión, al ser impedido por el sustrato. Ahrens et al. [31], comentan en su trabajo de investigación que la distri-

bución del esfuerzo residual depende del espesor del óxido crecido térmicamente (TGO).

En este trabajo se pudo observar que a medida que el tiempo de exposición aumenta el perfil de los esfuerzos residuales se incrementaron, semejante a lo obtenido en trabajo previo, donde las muestras fueron tratadas térmicamente a una temperatura de 1200°C, durante 8 y 16 h respectivamente [24], lo que corrobora, que el esfuerzo residual de compresión aumenta conforme el tiempo de tratamiento se incrementa. Esto concuerda con lo observado por Khan et al. [20]. Ellos concluyeron que el esfuerzo residual de compresión aumenta conforme el tiempo de tratamiento se incrementa, esto se debe que a medida que va aumentando el tiempo de exposición de las muestras la relajación de esfuerzos residuales de enfriamiento se van dando paulatinamente hasta llegar a una relajación total, lo que resulta en un estado de esfuerzos residuales de compresión [3]. De la misma forma se observa que en las muestras

2H-SC, 4H-SC y 6H-SC (Figs. 11, 12, y 13, respectivamente), existe un incremento en el perfil de esfuerzos residuales de compresión a medida que el espesor del TGO aumenta (6, 8 y 10 μm, respectivamente). De acuerdo con Armengol [29], esto se puede atribuir a que la dureza aumenta por fenómeno de densificación debido al tratamiento térmico, donde el material se compacta y las partículas se unen entre sí eliminando las porosidades. También se observó que el perfil de esfuerzos residuales de compresión es de mayor magnitud, en las muestras con ataque de CMAS (2H-CC, 4H-CC y 6H-CC) que en las muestras sin ataque de CMAS (2H-SC, 4H-SC y 6H-SC). Esto se puede atribuir a que posiblemente el CaO estabilizó parcialmente al ZrO<sub>2</sub> empobrecida con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultante del tratamiento térmico, debido a que el radio iónico del Ca<sup>2+</sup> es similar al del Zr<sup>4+</sup> [32], lo que probablemente evitó la activación de los mecanismos de agrietamiento y delaminación, definidos por Krämer et al. [18] en sus investigaciones.

#### 4. CONCLUSIONES

En el perfil de esfuerzos residuales de los TBC's, depositados mediante HVOF y APS, sometidos a tratamiento térmico a una temperatura de 1250°C, con y sin ataque de CMAS durante diferentes tiempos de exposición de 2, 4 y 6 horas, fueron obtenidos mediante la técnica experimental MRCMRB, se concluyó lo siguiente:

- a) En general, en todas las muestras tratadas térmicamente, se pudo observar que a medida que el tiempo de exposición aumenta la magnitud en el perfil de esfuerzos residuales de compresión se incrementa.
- b) En el TC de las muestras sin ataque de CMAS, se observó como a medida que aumenta la concentración de zirconio el perfil de esfuerzos residuales aumenta a compresión, esta tendencia también se observa en las muestras con ataque de CMAS, aunque es menos notoria, posiblemente por la degradación sufrida debida al ataque de CMAS.
- c) Se observó un incremento en el perfil de esfuerzos residuales de compresión a medida que el espesor del TGO aumentó. Lo que se puede atribuir a que la dureza aumenta por el fenómeno de densificación debido al tratamiento térmico, donde el material se compacta y las partículas se unen entre sí eliminando las porosidades.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] M.H. Habibi, L. Wang y S.M. Guo. Evolution of hot corrosion resistance of YSZ, Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, and Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + YSZ composite thermal barrier coatings in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at 1050 °C. *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012) 1635–1642. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.006>
- [2] R. Rajendran. "Gas turbine coatings – An overview". *Engineering Failure Analysis*. 26 (2012) 355–369. <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2012.07.007>
- [3] C.M. Weyant, J. Almer y K.T. Faber. "Through-thickness determination of phase composition and residual stresses in thermal barrier coatings using high-energy X-rays". *Acta Materialia* 58 (2010) 943–951. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2009.10.010>
- [4] H.J. Jang, D.H. Park, Y.G. Jung, J.C. Jang et al.. "Mechanical characterization and thermal behavior of HVOF-sprayed bond coat in thermal barrier coatings (TBCs)". *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 4355 – 436. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.170>
- [5] L. Zhao y E. Lugscheider. "High velocity oxy-fuel spraying of a NiCoCrAlY and an intermetallic NiAl-TaCr alloy". *Surface and Coatings Technology* 149 (2002) 231–235. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01444-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01444-X)
- [6] J. Gómez-García, P. Poza y V. Utrilla. "Crecimiento y caracterización de recubrimientos cerámicos con aplicaciones como barreras térmicas". 2006, B. Cerámica y vidrio, págs. 70-74. <http://ceramicayvidrio.revistas.csic.es>
- [7] V. Teixeira, M. Andriitschky, W. Fischer, H.P. Buchkremer y D. Stöver. Effects of deposition temperature and thermal cycling on residual stress state in zirconia-based thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology* 120–121 (1999). [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00341-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00341-2)
- [8] M.S.J. Hashmi, C. Pappalettere y F. Ventola. Residual stresses in structures coated by a high velocity oxy-fuel technique. *Journal of Materials Processing Technology* 75 (1998) 81–86. [http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136\(97\)00295-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136(97)00295-1)
- [9] S. Widjaja, A. M. Limarga y T. H. Yip. Modeling of residual stresses in a plasma-sprayed zirconia y alumina functionally graded-thermal barrier coating. *Thin Solid Films* 434 (2003) 216–227. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00427-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00427-9)
- [10] P. Bansal, P.H. Shipway y S.B. Leen. Residual stresses in high-velocity oxy-fuel thermally sprayed coatings – Modelling the effect of particle velocity and temperature during the spraying process. *Acta Materialia* 55 (2007) 5089–5101. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2007.05.031>
- [11] R.C. Lima y J.M. Guilemany. Adhesion improvements of Thermal Barrier Coatings with HVOF thermally sprayed bond coats. *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 4694–4701. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.10.005>
- [12] I. Taymaz. The effect of thermal barrier coatings on diesel engine performance. *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 5249–5252. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.123>
- [13] A. Loganathan y A. S. Gandhi. Effect of phase transformations on the fracture toughness of t' yttria stabilized zirconia. *Materials Science & Engineering A* 556 (2012) 927–935. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.07.095>
- [14] K.A. Khor y Y.W. Gu. Effects of residual stress on the performance of plasma sprayed functionally graded ZrO<sub>2</sub>:NiCoCrAlY coatings. *Materials Science and Engineering A* 277 (2000) 64–76. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00565-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00565-1)
- [15] R. Wellman, G. Whitman y J.R. Nicholls. CMAS corrosion of EB PVD TBCs: Identifying the minimum level to initiate damage. *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 28 (2010) 124–132. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.07.005>
- [16] C. Mercer, S. Faulhaber, A.G. Evans y R. A Darolia. Delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium–magnesium–aluminum–silicate (CMAS) infiltration. *Acta Materialia* 53 (2005) 1029–1039. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2004.11.028>
- [17] G. Witz, V. Shklover, W. Steurer, S. Bachegowda y H.-P. Bossmann. High-temperature interaction of Yttria Stabilized Zirconia Coatings with CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> (CMAS) Deposits. *Surface & Coatings Technology* 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.07.034>
- [18] S. Krämer a, S. Faulhaber, M. Chambers, D.R. Clarke, C.G. Levi, J.W. Hutchinson y A.G. Evans. Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium–magnesium–aluminum–silicate (CMAS) penetration. *Materials Science and Engineering A* 490 (2008) 26–35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2008.01.006>
- [19] F. Stolzenburg, P. Kenesei, J. Almer, K.N. Lee, M.T. Johnson y K.T. Faber. The influence of calcium–magnesium–aluminum–silicate deposits on internal stresses in Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> multilayer environmental barrier coatings, *Acta Materialia*, Volume 105, 15 February 2016, Pages 189–198. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.12.016>
- [20] A. N. Khan, J. Lu y H. Liao. "Effect of residual stresses on air plasma sprayed thermal barrier coatings". *Surface and Coatings Technology* 168 (2003) 291–299. doi:10.1016/S0257-8972(03)00207-X
- [21] Xi Chen, Jin Yan, Anette y M. Karlsson. On the determination of residual stress and mechanical properties by indentation. *Materials Science and Engineering. A* 416 (2006) 139–149. doi:10.1016/j.msea.2005.10.034
- [22] H.W. Ng, Z. Gan. A finite element analysis technique for predicting as-sprayed residual stresses generated by the plasma spray coating process. *Finite Elements in Analysis and Design* 41 (2005) 1235–1254 <http://dx.doi.org/10.1016/j.finel.2005.02.002>
- [23] C.R.C. Lima, J. Nin y J.M. Guilemany. Evaluation of residual stresses of thermal barrier coatings with HVOF thermally sprayed bond coats using the Modified Layer Removal Method (MLRM). *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 5963–5972. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.09.016>
- [24] P. Yáñez-Contreras, J. D. O. Barceinas-Sánchez, C. A. Poblano-Salas, J. M. Medina-Flores, A. L. García-García y I. Domínguez-López. Study of the evolution of profile of residual stresses in thermal barrier coating on stainless steel AISI 304. *Dyna-Colombia*. En proceso de revisión.
- [25] W.G. Mao, Y.C. Zhou, L. Yang y X.H. Yu. Modeling of residual stresses variation with thermal cycling in thermal barrier coatings. *Mechanics of Materials* 38 (2006) 1118–1127. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mechmat.2006.01.002>
- [26] J.M. Meza, E.E. Franco, M.C.M. Farias, F. Buiochi, R. M. Souza y J. Cruz. Medición del módulo de elasticidad en materiales de ingeniería utilizando la técnica de indentación instrumentada y de ultrasonido. *REVISTA DE METALURGIA [Online]*, 44 (1) (2008). Available at: <http://revistademetalurgia.revistas.csic.es/index.php/revistademetalurgia/article/viewFile/95/94>
- [27] L.V. Wiesner, N. P. Bansa. Mechanical and thermal properties of calcium–magnesium aluminosilicate (CMAS) glass. *Journal of the European Ceramic Society* 35 (2015) 2907–2914. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.03.032
- [28] <http://data.irestal.com/files/files/2012030204152933979.pdf>
- [29] S. Armengol González. Tesis "Caracterización micro estructural y mecánica de barreras térmicas por APS y EB-PBD degradadas por fatiga térmica y por contacto". Universidad Politécnica de Cataluña, Departamento de Ingeniería de Materiales. Barcelona, España 2006. <http://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/3196>
- [30] D. Hui, Y. Guan-Jun, C. Hong-Neng, D. Hang, L. Cheng-Xin y L. Chang-Jiu. The influence of temperature gradient across YSZ on thermal cyclic life time of plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Ceramics International*. 41(2015) 11046–11056. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.049>
- [31] M. Ahrens, R.Vassen y D.Stöver, Stress distributions in plasma-sprayed thermal barrier coatings as a function of interface roughness and oxide scale thickness, *Surf. Coat. Technol.* 161(2001)26–35. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897202003596>
- [32] A. M. Arato Tovar. Tesis "Obtención de circonia estabilizada con MgO". Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. Nuevo León, México 1995. <http://eprints.uanl.mx/331/1/1020074695.PDF>

## AGRADECIMIENTOS

El presente estudio se desarrolló gracias al apoyo económico de PROMEP, a través de una beca para estudios Doctorales del autor principal, del CICATA-IPN Querétaro donde se recibió cátedra para la formación Doctoral; además a CIATEQ y la Universidad Politécnica de Guanajuato, que permitieron desarrollar el trabajo experimental.

## MATERIAL SUPLEMENTARIO: ANEXO I

[http://www.revistadyna.com/documentos/pdfs/\\_adic/7907-1.pdf](http://www.revistadyna.com/documentos/pdfs/_adic/7907-1.pdf)

