

ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE LA POROSIDAD DE UN SISTEMA DE BARRERA TÉRMICA SOMETIDO A CARGAS TÉRMICAS CONSTANTES

Luis Tobón^{1*}, *César Barrios*², *Darío Zambrano*³, *Alejandro Toro*⁴

1: Ingeniero de Control M.Sc, Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia

2: Ingeniero de Materiales, Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia

3: Ingeniero de Materiales, Universidad del Valle. Cali, Colombia

4: Ingeniero Mecánico Ph.D, Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia

*Contacto: letobon@unal.edu.co

RESUMEN

El análisis microestructural de barreras térmicas PS-TBC (*Plasma Spray – Thermal Barrier Coatings*) es usado para determinar sus propiedades y estimar su vida útil en componentes de turbinas y otros dispositivos sometidos a alta temperatura. La porosidad es una característica microestructural de los sistemas TBC que evoluciona con la exposición a alta temperatura. En este trabajo se hace un seguimiento a la sinterización y cambios morfológicos de los poros en la capa TC (*Top Coat*) con relación al tiempo de exposición a 1100°C tanto en sostenimiento continuo como en ciclaje térmico. Los resultados de los ensayos isotérmicos y los ciclos térmicos se procesaron mediante análisis digital de imágenes.

Palabras Clave: *Porosidad, Recubrimientos de barrera térmica, Análisis digital de imágenes*

ABSTRACT

The microstructural analysis of Plasma Spray-Thermal Barrier Coatings (PS-TBC's) is used to determine their properties and estimate lifetime of high temperature components used in turbines and other devices. The porosity is a microstructural characteristic of TBC's that evolves with thermal exposure. In this work, the sintering and pore morphology in the TC (*Top Coat*) were studied as a function of the time of exposure at 1100°C for both continuous and cyclic conditions. The results of isothermal and thermal cycling tests were processed by digital image analysis.

Keywords: *Porosity, Thermal barrier coatings, Digital image analysis*

1 INTRODUCCIÓN

Uno de los factores que determinan la eficiencia en turbinas para la generación de energía en centrales termoeléctricas es el diferencial de temperatura en la etapa de expansión, lo que implica un constante incremento en las temperaturas de operación a las cuales están sometidos numerosos componentes involucrados [1,2]. Los sistemas de barreras térmicas TBC's (*Thermal Barrier Coatings*) se concibieron para incrementar la vida útil y confiabilidad de álabes, cámaras de combustión y piezas de transición así como de otros dispositivos críticos en turbinas [3,4].

Los poros en la barrera cerámica TC (*Top Coat*) son formados durante el proceso de aspersión por plasma APS (*Atmospheric Plasma Spray*). En el proceso, el crecimiento del recubrimiento se da por la solidificación de las gotas proyectadas hacia la superficie, formando *splats*, apilándose una sobre otra y generando espacios vacíos cuando gotas semifundidas entran en contacto con el recubrimiento [5-7]. Las partículas que arriban en estado fundido para luego solidificarse llenan la mayoría de los espacios. En las regiones aledañas de las partículas sólidas y semifundidas hay formación de poros [8].

Para la determinación del nivel de porosidad existen técnicas físicas como la porosimetría por mercurio y otras como el procesamiento digital de imágenes que se fundamenta en el análisis de micrografías de las secciones transversales de la TC; esta técnica puede definirse como el conjunto de operaciones matemáticas que se le realizan a un conjunto de datos proporcionados por una imagen buscando mejorar, interpretar o extraer algún tipo de información [9].

2 MATERIALES Y MÉTODOS

Las dimensiones de las probetas TBCs fueron aproximadamente de 2.5 cm x 2.5 cm. El tratamiento térmico se realizó en una mufla, con un valor de temperatura de $1100 \pm 1^\circ\text{C}$ con tiempos de residencia: 200h, 400h, 600h, 800h 1000h y 1700h. Las pruebas de fatiga térmica se realizaron en una máquina diseñada para tal fin e instalada en el laboratorio de tribología y superficies de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín. Las muestras fueron sometidas a 1100°C durante 30 min y luego se enfriaron durante 15 segundos hasta llegar 700°C , esto se repitió durante 64, 128 y 256 ciclos.

La preparación metalográfica de los TBCs se realizó mediante la norma ASTM E 1920 – 03 [10]. Se tomaron 20 micrografías de la sección transversal con un microscopio óptico Nikon Eclipse LV100 y una cámara digital Nikon de 1600x1200 píxeles. Se realizaron micrografías con el microscopio electrónico de barrido (SEM: *Scanning Electron Microscopy*) Jeol 5910 LV y se realizó un análisis químico elemental mediante la técnica EDXS (*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*) para verificar que las muestras tuviesen la composición solicitada.

El tratamiento digital de imágenes se realizó por medio del software ImageJ, para determinar el porcentaje de poros y la morfología de los mismos; para esto se midió el *aspecto* expresado como la razón de las diagonales principales de una elipse equivalente al poro (cuando este valor es uno se tiene un círculo perfecto y para valores mayores el objeto toma una forma más alargada) y la *redondez* calculada como una medida de compactación del objeto estudiado mediante la relación perímetro al cuadrado sobre el área del objeto; en el espacio euclidiano la región mas compacta o redonda es un círculo.

3 RESULTADOS

3.1 Caracterización del recubrimiento antes del tratamiento térmico

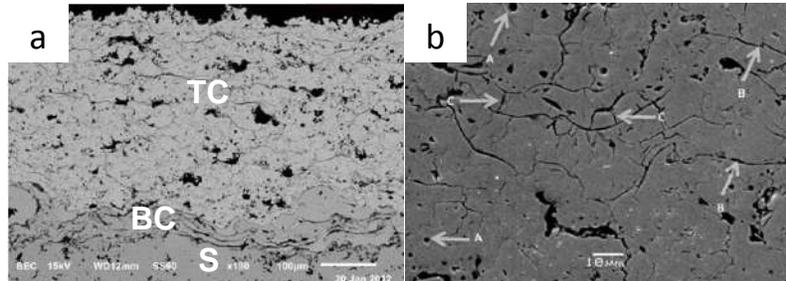


Figura 1. Micrografía BSE SEM a.) Sección transversal de una probeta sin ensayos térmicos en donde se identifica el espesor de capa TC: $320 \pm 20 \mu\text{m}$ y BC: $90 \pm 10 \mu\text{m}$, b.) Identificación de tipo de poros A: Poro Globular, B y C: Poros alargados.

Mediante EDXS se encontró que la composición química de la TC fue de 70.9% Zr, 23.0% O, 6.1% Y y la BC es de tipo NiCoCrAlY, compuesta por 51.9% Ni, 21.6% Co, 14.6% Cr, 11.9%. El Sustrato (S) es una superlación con una composición de 61.7%Ni, 9.2%Mo, 19.9%Cr, 4.5Fe, 3.6%(Nb+Ta), 0.2%Ti, 0.02%C, y 0.1%Al.

3.2 Poros

La figura 1 presenta una micrografía de la sección transversal de la TC en una muestra recién depositada mediante la técnica APS. Se puede observar la microestructura resultado de la interacción *splat-splat* en la que los poros encontrados se clasifican en 2 tipos principales: poros globulares y poros alargados, encontrándose que la porosidad total de la TC es de 19%.

3.2.1 Poros Globulares

Los poros globulares encontrados se clasificaron en 3 categorías según su tamaño, representado por su diámetro máximo. En el intervalo de 1 a 6 μm se encuentran los poros globulares finos, ellos se distribuyen homogéneamente sobre el todo el recubrimiento, se forman en las fronteras entre tres o más *splats* y se caracterizan por tener forma circular y un contorno bien definido. Los poros globulares medios tienen medida de 6 a 16 μm , son ovalados y presentan un contorno irregular. Se encuentran principalmente entre dos *splats*. Los poros globulares grandes tienen tamaño superior a 16 μm y se forman partir de partículas sin fundir o parcialmente fundidas, también pueden aparecer durante el pulido mecánico como un desprendimiento debido a la naturaleza frágil del material cerámico, son de forma y contorno irregular, observados en la figura 2. Los poros globulares representan un 18% de la porosidad total.

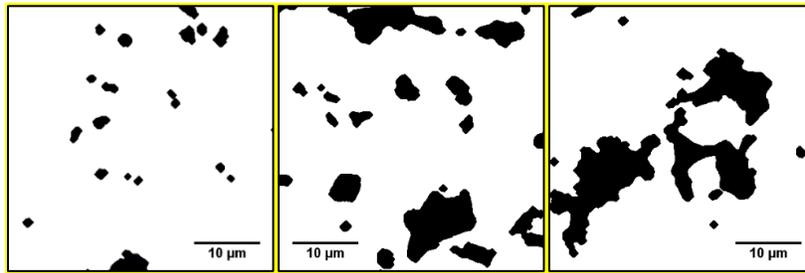


Figura 2. Imágenes segmentadas para diferentes longitudes de poros globulares. a) Poros globulares finos, b) Poros globulares medios y c) Poros globulares grandes.

3.2.2. Poros Alargados

La figura 3a muestra los poros inter e *intrasplats*, estos fueron obtenidos mediante operaciones binarias a partir de las micrografías.

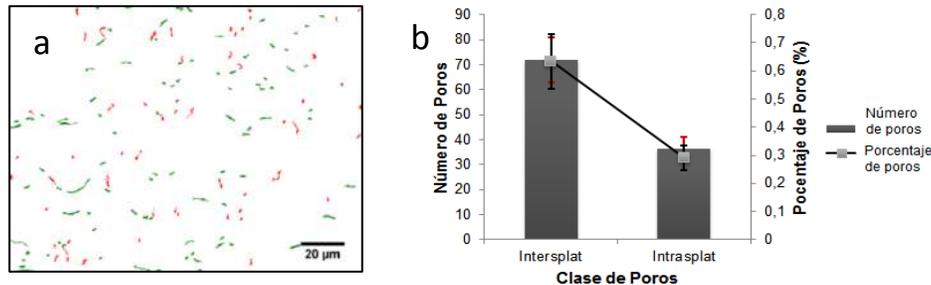


Figura 3. a.) Distribución de poros alargados. Color verde (poros *intersplats*), color rojo (poros *intrasplats*) para muestra recién depositada. b.) Distribución del número y porcentaje de poros alargados en una región de trabajo de 243.43 µm x 179.70 µm.

Los poros alargados se distribuyen con un 0.63% en poros *intersplats* y 0.29% en poros *intrasplats*. Además el área aportada por unidad de poro *intersplats* es ligeramente mayor al área aportada por poros *intrasplats* como puede verse en la figura 3b.

3.2.3. Cambios de porosidad debido a tratamientos isotérmicos

La figura 4a muestra la evolución de los poros globulares sometidos a tratamientos térmicos. En las primeras 200 horas se presenta la mayor reducción del porcentaje de porosidad (2.5%), sin embargo a partir de las 400 horas de tratamiento, se encontraron grietas que se formaron paralelas y perpendiculares a la intercara sustrato-recubrimiento como se evidencia en la figura 4b, estos defectos están asociados a tensiones térmicas debidas a la diferencia de coeficientes de expansión entre el sustrato y las diferentes capas del sistema TBC; otros autores han reportado en condiciones similares de experimentación que la tenacidad a la fractura disminuye considerablemente alrededor de las 400 horas, asociada a la nucleación de defectos microestructurales [6]. Si bien, el tratamiento digital aplicado a las imágenes es usado para separar los poros globulares, está concebido para remover grietas con radio menor a 3 µm, por encima de este valor las grietas formadas pueden aportar al porcentaje de la porosidad total. A

partir de las 600 horas se tiene una reducción de la porosidad debido a la sinterización de la TC adyacente a los poros; además, los defectos generados a 400 horas sirven para liberar de esfuerzos en el material y de esa manera en 600 horas se detuvo la generación de nueva área en grietas. Posteriormente el porcentaje porosidad disminuye por la sinterización de los poros y grietas pequeños hasta llegar a 6.67% a las 1700 horas de tratamiento térmico.

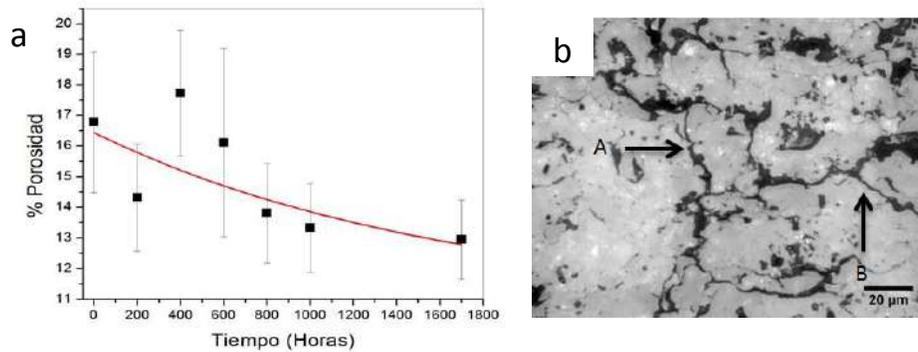


Figura 4. a.) Variación del porcentaje de poros globulares en función del tiempo de tratamiento térmico. b.) (A) Grietas perpendiculares y (B) paralelas a la intercara sustrato-recubrimiento en muestra tratada a 1100°C durante 400 horas.

3.3 Fatiga Térmica

Las Figuras 5 y 6 muestran la evolución del aspecto y la redondez de los poros, para ambos casos las magnitudes aumentan con el tamaño de los poros y además el tratamiento térmico aplicado a las muestras tiene un efecto insignificante sobre la variación en estos parámetros, lo que indica una baja tasa de sinterización o de cambios morfológicos.

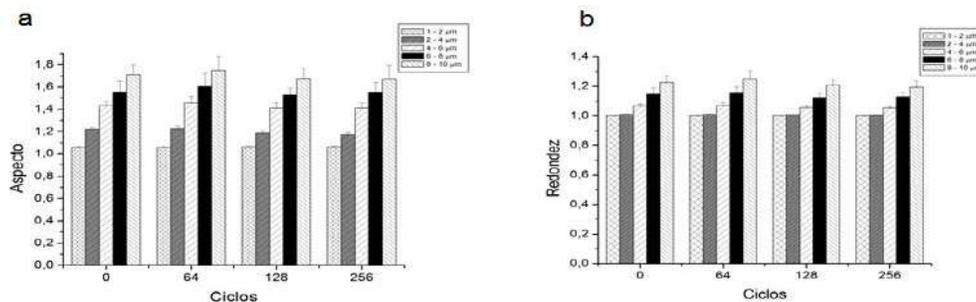


Figura 5. Evolución de parámetros morfológicos en poros menores a 10 μm² durante las pruebas de ciclaje térmico. a) Aspecto, b) Redondez.

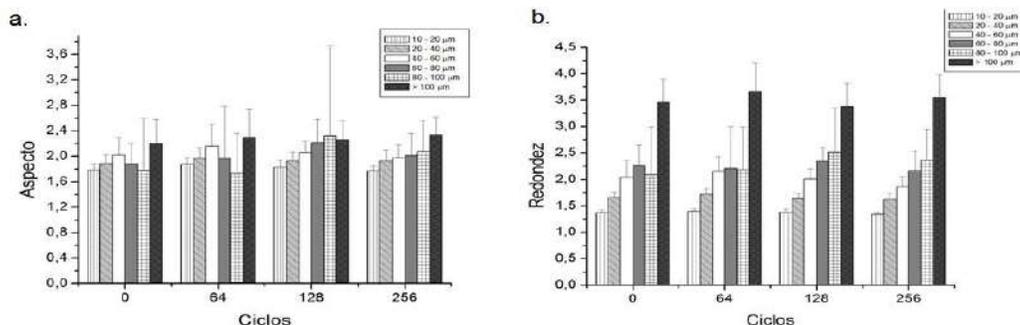


Figura 6. Evolución de parámetros morfológicos en poros mayores a 10 μm² durante las pruebas de ciclaje térmico. a) Aspecto, b) Redondez.

4 CONCLUSIONES

Se determinó la porosidad en recubrimientos de zirconia estabilizada con itria mediante análisis digital de imágenes, encontrándose un valor medio de 19% para las muestras recién depositadas y 6.67% para las muestras con 1700 horas de tratamiento térmico. Luego de 400 horas de exposición a 1100°C hay una formación generalizada de grietas a través de la TC. Los poros con una relación de aspecto cercana a 1, es decir, más redondos y que pasan por los límites entre *splats*, se fueron cerrando acomodándose a la morfología alargada de los poros intersplat, achatándose. El tamaño de los poros afecta las variaciones de redondez en la sinterización, estos cambios se perciben más en poros grandes, mientras que en los poros medianos y, pequeños y discretos son imperceptibles.

5 AGRADECIMIENTOS

Gracias a la colaboración y soporte técnico de Colciencias, EPM y al soporte del ingeniero Pablo Gómez Flórez de la central termoeléctrica La Sierra de EPM.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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, No. 5, pp. 505–553, Jan. 2001.
2. M. P. Boyce, *Gas turbine engineering handbook*. Access Online via Elsevier, 2012.
3. H. J. Jang, D.-H. Park, Y.-G. Jung, J.-C. Jang, S.-C. Choi, and U. Paik, “Mechanical characterization and thermal behavior of HVOF-sprayed bond coat in thermal barrier coatings (TBCs),” *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, No. 14, pp. 4355–4362, 2006.
4. R. A. Miller, *History of Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Engines*. Glenn Research Center, Cleveland, OH, 2009.

5. N. P. Padture, M. Gell, and E. H. Jordan, "Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications," *Science*, Vol. 296, No. 5566, pp. 280–284, 2002.
6. Osorio Julián, Maya Deiby, Barrios Augusto C., Lopera Adrian, Jiménez Freddy, Meza Juan M., Hernández-Ortiz Juan P., Toro Alejandro, "Correlations between microstructure and mechanical properties of air plasma-sprayed thermal barrier coatings exposed to a high temperature"; *Journal of American Ceramic Society*; Accepted Manuscript, 2013.
7. X. C. Zhang, B. S. Xu, H. D. Wang, and Y. X. Wu, "Effects of oxide thickness, interlayer and interface asperity on residual stresses in thermal barrier coatings," *Materials & design*, Vol. 27, No. 10, pp. 989–996, 2006.
8. W. R. Chen, R. Archer, X. Huang, and B. R. Marple, "TGO Growth and Crack Propagation in a Thermal Barrier Coating," *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 17, No. 5–6, pp. 858–864, 2008.
9. C. Funke, J. Mailand, B. Siebert, R. Vaben, and D. Stover, "Characterization of ZrO-7 wt.% YO thermal barrier coatings with different porosities and FEM analysis of stress redistribution during thermal cycling of TBCs," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 94–95, pp. 106–111, Oct. 1997.
10. "ASTM international. Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings, E 1920 – 03 (Reapproved 2008)."