

**UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA**

SEDE MEDELLÍN

**ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO
TERMOMECAÁNICO A ALTA TEMPERATURA
DE BARRERAS TÉRMICAS DE YSZ
APLICADAS POR APS**

DANIEL ALEJANDRO OLAYA MUÑOZ

**Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales
Medellín, Colombia**

2018

**ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO TERMOMECAÁNICO A ALTA TEMPERATURA
DE BARRERAS TÉRMICAS DE YSZ APLICADAS POR APS**

DANIEL ALEJANDRO OLAYA MUÑOZ

**Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
MAESTRÍA EN INGENIERÍA – MATERIALES Y PROCESOS**

Director:

PhD., Juan Pablo Hernández-Ortíz

Codirector:

PhD., Alejandro Toro

Línea de Investigación:

MODELAMIENTO MULTI-ESCALA DE SISTEMAS COMPLEJOS

GRUPO DE TRIBOLOGÍA Y SUPERFICIES



Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2018

AGRADECIMIENTOS

Ha sido un tiempo muy especial el que he pasado a lo largo de estos años cursando este estudio que hoy concluye, y han sido innumerables las personas que han formado parte de este proceso y que, por tanto, han contribuido de una u otra forma en el cumplimiento de mis objetivos y en mi formación.

Primero que todo, quiero agradecer a las personas más importantes de mi vida: papá, mamá y mis hermanos Juan y Caro. Sin ustedes llegar a este tramo del camino habría sido imposible; no solo han sido consuelo y apoyo, sino también hacen parte de mi motivación de ser mejor persona cada día. Por cada abrazo, por cada consejo y por cada palabra alentadora, solo me queda decirles: Gracias, mil y una vez, gracias.

A Stefania, que ha sido la persona que me ha apoyado en los buenos y malos momentos a pesar de las dificultades, y que me ha ayudado a no desfallecer en los tiempos de crisis, no hay suficientes palabras de agradecimiento para lo que ha significado en mi vida a través de todos estos años. La paciencia y el cariño que me ha brindado han sido parte importante de las bases que me han formado como persona a lo largo de todo este tiempo.

En este grupo familiar, también quiero incluir a las familias Jaramillo-Ciro y Mabesoy-Yaguara, con todos sus integrantes: abuelos, abuelas, tíos, tías, primos y primas, y demás miembros que han ayudado a que esta carga académica y espiritual haya sido más fácil de llevar.

En la Universidad, quiero agradecer primero que todo a mi tutor Juan P. Hernández. Su apoyo y guía me han ayudado a crecer tanto personal como profesionalmente a lo largo de tantos años en su grupo. Para mi co-tutor Alejandro Toro, también el mayor de los agradecimientos. Siempre brindo serenidad en los momentos de mayor turbulencia y me permitió comprender aspectos importantes que van más allá de lo profesional y se acercan más a lo humano. En el grupo de Tribología y Ciencia de Materiales, quiero agradecer profundamente a Paula, Ximena, Stiven, Susana, Gustavo, Danielle, Jhonattan, Mario, Cesar, Luis, Daniela y demás miembros que pueda olvidar ahora pero que, con sus aportes, conversaciones y discusiones, enriquecieron este trabajo. Para Juan Ospina, un agradecimiento especial. Me alegra haber encontrado en él un gran amigo, una gran persona, que ayudó a solventar los problemas más difíciles en este trabajo, y que me brindó los espacios más adecuados para entender los detalles que realmente importan en nuestra vida.

Por último, quiero agradecer a COLCIENCIAS y a Empresas Públicas de Medellín por la financiación del proyecto y de la pasantía la Universidad de Chicago, en donde se concluyó el presente trabajo.

“...No busques razones en las pautas concretas de las estrellas, o en otras disposiciones desordenadas de los objetos: busca en su lugar, un orden universal más profundo en el comportamiento de los objetos.”

Roger Penrose,

El camino a la realidad.

RESUMEN

Los recubrimientos cerámicos para aplicaciones como barreras térmicas (TBCs) son empleados para proteger los componentes metálicos de la ruta de los gases calientes de combustión en turbinas a gas, tanto en la industria aeronáutica como en la industria de generación de energía eléctrica. El material de mayor uso para estos recubrimientos es el aplicado por aspersión térmica (APS) sobre una capa de anclaje base-Níquel (*bond coat*). La capa cerámica aislante depositada sobre la BC está constituida por zirconia estabilizada con itria (YSZ) y exhibe una morfología tipo *splat*. Durante operación, la combinación de cargas térmicas severas y altas temperaturas conlleva a la degradación sucesiva de la barrera, la oxidación selectiva de la BC y eventualmente a la aparición de microgrietas. Todos estos eventos conllevan a la pérdida de material en el recubrimiento lo cual constituye uno de los principales factores limitantes de la vida útil del componente. Diferentes aproximaciones han sido propuestas para estudiar este fenómeno, generalmente basados en la estimación de los esfuerzos macroscópicos sobre el recubrimiento como fuerza directora para la falla del material, así como el uso de teorías de la mecánica de la fractura de materiales frágiles para predecir las fallas interfaciales. Sin embargo, no hay trabajos previos que integren la intercarra local de daño con el estado macroscópico de esfuerzos o energía almacenada de deformación junto con teorías en las que se incluyan procesos claves como la difusión asistida por esfuerzos para la predicción de la vida útil del recubrimiento. Debido a esto, el objetivo general de esta propuesta de investigación fue simular el estado de esfuerzos y deformaciones en barreras térmicas de zirconia estabilizada con itria (YSZ-TBC) en función de la morfología de las intercaras TC/TGO y TGO/BC y la temperatura, a través de teoría de elasticidad, considerando materiales homogéneos e isotrópicos, para estimar el comportamiento termomecánico de la barrera en condiciones de operación. Pese de lo particular del caso de estudio (YSZ-APS) la aproximación propuesta puede ser extendida a otros sistemas TBCs.

La predicción de la vida útil del recubrimiento y del sistema YSZ-TBC requiere un completo entendimiento de las propiedades individuales de cada uno de los materiales constituyentes, así como sus mecanismos de evolución de daño, topología de las intercaras y su relación con los tiempos de servicio. Este proyecto pretende desarrollar una aproximación multiescala y multifísica que incorporará la topología del óxido crecido térmicamente (TGO), así como la evolución de estados de esfuerzos en las intercaras de la TGO. Esta aproximación será implementada utilizando simulación mediante funciones base para predecir el estado de esfuerzos locales y los campos de deformación que llevan a la evolución del daño local observado. A través de esta aproximación es posible tomar en cuenta la evolución temporal del sistema TBC y así estimar el comportamiento del material. Es por esto que esta investigación surge no solo como una guía estratégica, sino también como una oportunidad de desarrollo, donde se aprovecha la convergencia de la Universidad como escenario natural de desarrollo de nuevo conocimiento, sino también de la industria colombiana, como una máquina de desarrollo y creación de bienestar. Así pues, en esta tesis se estudiarán vía simulación con validación experimental el comportamiento a alta temperatura de componentes de la ruta de gases calientes de las turbinas a gas, y también objetivos científicos de desarrollo y aplicación de nuevos materiales de ingeniería para la optimización de los procesos de operación y mantenimiento de las turbinas a gas, donde la eficiencia energética garantiza la óptima utilización de los diferentes recursos disponibles.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.	14
Composición y propiedades del sistema TBC.	14
Mecanismos de Daño en sistemas TBC.	16
OBJETIVOS.	19
Objetivo General	19
Objetivos Específicos	19
ESTADO DEL ARTE.	20
METODOLOGÍA	29
Modelo de Transferencia de Calor	29
Modelo de Transferencia de Masa.	31
Modelo de Esfuerzos.	33
Implementación Numérica: Funciones Base Radial (RBF)	38
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	40
Validación del Método.	40
Crecimiento de la TGO.	42
Estado de Esfuerzos en función de la temperatura y morfología de TGO.	45
Estado de esfuerzos en función del crecimiento de la TGO	55
CONCLUSIONES.	60
REFERENCIAS.	62

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1. (a) Esquema del Sistema TBC. (a) Micrografía de un sistema TBC aplicado por APS sobre un sustrato de tipo INCONEL 625
- FIGURA 2. Crecimiento de una TGO tratada térmicamente a 1100 °C para (a) 0h, (b) 600h, (c) 1000h y (d) 1700h.
- FIGURA 3. Esquema de un proceso de delaminación y posterior spallation de la TC a causa de los esfuerzos en las intercaras.
- FIGURA 4. Espinelas formadas sobre la TGO, generando grietas sobre la TC.
- FIGURA 5. Esquema de los mecanismos de daño adicionales en los sistemas TBC por agentes externos.
- FIGURA 6. Comparación de dos sistemas TBC con recubrimientos aplicados por (a) APS y (b) EB-PVD, mostrando las diferentes morfologías de la capa cerámica aplicada.
- FIGURA 7. Microestructura del sistema TBC (a) recién depositado y (b) después de un ciclo térmico de 600 horas a 1100 °C.
- FIGURA 8 (a) Esquema de los mecanismos que controlan el crecimiento de la TGO. El crecimiento controlado por la difusión de aniones genera una capa nueva de óxido en la intercara TGO/BC y la difusión controlada por cationes genera nuevos óxidos en la intercara TC/TGO. (b) Imagen tomada a través de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), evidenciando la estructura de granos columnares de la TGO.
- FIGURA 9. Micrografía SEM del sistema TBC tratado térmicamente a 1100 °C (a) durante 800 horas y (b) durante 1700 horas. Las grietas en la TC se observan para espesores de TGO cercanos a las 5 μm , al igual que cerca a la presencia de espinelas en la intercara TC/TGO.
- FIGURA 10. Esquema que ilustra los 4 mecanismos de daño básicos en un sistema TBC aplicado por APS: (i) Esfuerzos de Tensión-Compresión en la intercara TGO/BC, (ii) Diferencia en la expansión térmica en la intercara TC/TGO, que conduce a fracturas en las crestas de la TGO, (iii) Fracturas debido a la expansión térmica en zonas cercanas a la TGO, donde la TC sufre procesos de fragilización y (iv) Fractura asociada al crecimiento de la TGO, generando esfuerzos alternantes en las vecindades de la TC.

- FIGURA 11. Distribución del esfuerzo principal σ_2 en la TC y BC después de un ciclo térmico para diferentes amplitudes sinusoidales de las intercaras con la TGO, y sin crecimiento de la TGO.
- FIGURA 12. Distribución del esfuerzo principal σ_2 en la TC y BC después de un ciclo térmico para una amplitud sinusoidal de $5 \mu\text{m}$ de las intercaras con la TGO, y: a). Sin crecimiento de la TGO, b). $3 \mu\text{m}$ de espesor para la TGO y c). $5 \mu\text{m}$ de espesor para la TGO.
- FIGURA 13. Distribución del esfuerzo principal σ_1 en el sistema TBC con una intercara de TGO axisimétrica (i) al final de una rampa de calentamiento, (ii) después de un calentamiento a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ por 13 h y (iii) a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ después de un calentamiento a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ por 90 h.
- FIGURA 14. Relación entre la difusividad de oxígeno y aluminio en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ policristalina. Para temperaturas regulares de servicio de las turbinas a gas, la difusividad del aluminio es varios ordenes de magnitud mayor que la difusividad del oxígeno.
- FIGURA 15. Diagrama esquemático del crecimiento de la TGO en la intercara TC/TGO. La formación de nueva $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ genera un esfuerzo análogo a una dilatación en la intercara con la capa cerámica, mientras que la intercara con la capa de anclaje permanece inmóvil
- FIGURA 16. Campos medios de desplazamiento, temperatura y deformación para un sistema con intercaras planas en la TGO. La línea negra representa las variables medidas a través del modelo RBF, mientras que los círculos rojos son la medida obtenida a partir de COMSOL.
- FIGURA 17. Campos medios de desplazamiento, temperatura y deformación para un sistema con sinusoidales en la TGO. La línea negra representa las variables medidas a través del modelo RBF, mientras que los círculos rojos son la medida obtenida a partir de COMSOL.
- FIGURA 18. Evolución de la malla estructurada a partir del crecimiento de la TGO. A medida que la TGO crece (de (a) hacia (d)) y desplaza la TC, se redistribuyen los nodos internos tanto de la TGO como de la TC en función del desplazamiento obtenido
- FIGURA 19. Espesor promedio de la TGO (en micras) como función del tiempo (en horas) para 4 diferentes condiciones de temperatura. La curva de crecimiento es idéntica para las diferentes morfologías de la TGO, producto de la homogeneidad de la difusión en el sistema considerado.

- FIGURA 20. Curva de crecimiento de TGO para una temperatura de 1100 °C. La curva negra muestra el resultado del espesor medio de la TGO utilizando el modelo de transferencia de masa, mientras que los marcadores rojos muestran los resultados del crecimiento.
- FIGURA 21. Esfuerzos principales promedio $\langle\sigma_1\rangle$ y $\langle\sigma_2\rangle$ para la capa BC en función de la temperatura y la morfología de las intercaras TC/TGO y TGO/BC. La longitud de onda que define la forma sinusoidal de la TGO oscila entre 50 y 150 μm y se consideraron 3 amplitudes de onda: 2.5 μm (a y d), 5 μm (b y e) y 10 μm (c y f).
- FIGURA 22. Esfuerzos principales promedio $\langle\sigma_1\rangle$ y $\langle\sigma_2\rangle$ para la capa TGO en función de la temperatura y la morfología de las intercaras TC/TGO y TGO/BC. La longitud de onda que define la forma sinusoidal de la TGO oscila entre 50 y 150 μm y se consideraron 3 amplitudes de onda: 2.5 μm (a y d), 5 μm (b y e) y 10 μm (c y f).
- FIGURA 23. Esfuerzos principales promedio $\langle\sigma_1\rangle$ y $\langle\sigma_2\rangle$ para la capa TC en función de la temperatura y la morfología de las intercaras TC/TGO y TGO/BC. La longitud de onda que define la forma sinusoidal de la TGO oscila entre 50 y 150 μm y se consideraron 3 amplitudes de onda: 2.5 μm (a y d), 5 μm (b y e) y 10 μm (c y f).
- FIGURA 24. Contorno de los esfuerzos principales σ_1 (a-c), σ_2 (d-f) y el esfuerzo Von Mises σ_{VM} (g-i) para el sistema TBC, con una temperatura de sustrato igual a 600 °C y de 1000 °C en la superficie de la TC, una amplitud de onda de la TGO de 2.5 μm , para una longitud de onda de 50 μm (figuras (a), (d) y (g)), 100 μm (figuras (b), (e) y (h)) y 150 μm (figuras (c), (f) y (i)).
- FIGURA 25. Contorno de los esfuerzos principales σ_1 (a-c), σ_2 (d-f) y el esfuerzo Von Mises σ_{VM} (g-i) para el sistema TBC, con una temperatura de sustrato igual a 800 °C y de 1000 °C en la superficie de la TC, una amplitud de onda de la TGO de 2.5 μm , para una longitud de onda de 50 μm (figuras (a), (d) y (g)), 100 μm (figuras (b), (e) y (h)) y 150 μm (figuras (c), (f) y (i)).
- FIGURA 26. Contorno de los esfuerzos principales σ_1 (a-c), σ_2 (d-f) y el esfuerzo Von Mises σ_{VM} (g-i) para el sistema TBC, con una temperatura de sustrato igual a 600 °C y de 1000 °C en la superficie de la TC, una amplitud de onda de la TGO de 10 μm , para una longitud de onda de 50 μm (figuras (a), (d) y (g)), 100 μm (figuras (b), (e) y (h)) y 150 μm (figuras (c), (f) y (i)).
- FIGURA 27. Contorno de los esfuerzos principales σ_1 (a-c), σ_2 (d-f) y el esfuerzo Von Mises σ_{VM} (g-i) para el sistema TBC, con una temperatura de sustrato igual a 800 °C y de 1000 °C en la superficie de la TC, una amplitud de onda de la TGO de 10 μm , para

una longitud de onda de 50 μm (figuras (a), (d) y (g)), 100 μm (figuras (b), (e) y (h)) y 150 μm (figuras (c), (f) y (i)).

- FIGURA 28. Esfuerzos principales promedio $\langle\sigma_1\rangle$ y $\langle\sigma_2\rangle$ y esfuerzo Von Mises promedio para las capas BC y TC para una temperatura de sustrato de 800 $^{\circ}\text{C}$ y en la superficie de la TC de 900 $^{\circ}\text{C}$. La longitud de onda que define la forma sinusoidal de la TGO es de 50 μm y se consideraron 3 amplitudes de onda: 2.5 μm (a, d y g), 5 μm (b, e y h) y 10 μm (c, f e i).
- FIGURA 29. Esfuerzos principales promedio $\langle\sigma_1\rangle$ y $\langle\sigma_2\rangle$ y esfuerzo Von Mises promedio para las capas BC y TC para una temperatura de sustrato de 900 $^{\circ}\text{C}$ y en la superficie de la TC de 1000 $^{\circ}\text{C}$. La longitud de onda que define la forma sinusoidal de la TGO es de 50 μm y se consideraron 3 amplitudes de onda: 2.5 μm (a, d y g), 5 μm (b, e y h) y 10 μm (c, f e i).
- FIGURA 30. Contorno de los esfuerzos principales σ_1 (a-d), σ_2 (e-h) y el esfuerzo Von Mises σ_{VM} (i-l) para el sistema TBC en función del crecimiento de la TGO, con una temperatura de sustrato igual a 800 $^{\circ}\text{C}$ y de 900 $^{\circ}\text{C}$ en la superficie de la TC, una amplitud de onda de la TGO de 2.5 μm y una longitud de onda de 50 μm después de 2 horas ((a), (e) y (i)), 100 horas ((b), (f) y (j)), 500 horas ((c), (g) y (k)) y 1000 horas ((d), (h) y (l)).
- FIGURA 31. Contorno de los esfuerzos principales σ_1 (a-d), σ_2 (e-h) y el esfuerzo Von Mises σ_{VM} (i-l) para el sistema TBC en función del crecimiento de la TGO, con una temperatura de sustrato igual a 800 $^{\circ}\text{C}$ y de 1000 $^{\circ}\text{C}$ en la superficie de la TC, una amplitud de onda de la TGO de 10 μm y una longitud de onda de 50 μm después de 2 horas ((a), (e) y (i)), 100 horas ((b), (f) y (j)), 500 horas ((c), (g) y (k)) y 1000 horas ((d), (h) y (l)).

LISTA DE TABLAS

- TABLA 1. Funciones base radial más comunes.
- TABLA 2. Propiedades físicas de cada material del sistema de estudio

INTRODUCCIÓN.

La sustitución de combustibles fósiles con energías limpias se ha convertido en uno de los focos más importantes en la industria de generación eléctrica en el mundo. El uso del gas natural como combustible para turbinas generadoras permite una reducción en la emisión de dióxido de carbono en un 30% comparado con la generación a partir de carbón mineral y combustibles convencionales [1, 2]. Debido al continuo aumento de la demanda energética y el establecimiento de políticas globales de desarrollo sostenible, se ha hecho necesario mejorar la eficiencia de estos sistemas de generación. La eficiencia de la generación eléctrica de turbinas a gas puede expresarse como:

$$\chi = 1 - \frac{T_0 - T_i}{T_{Turb} - T_{Comp}}$$

, donde T_0 y T_i son la temperatura de salida y de entrada de la turbina, respectivamente; T_{comp} es la temperatura después del ciclo de compresión y T_{turb} es la temperatura de operación de la turbina. Se puede observar claramente que a medida que la diferencia entre la temperatura de la turbina y la temperatura en la compresión se hace mayor, el valor de la eficiencia se incrementa, haciendo que el incremento de la temperatura de operación de la turbina sea una alternativa válida para mejorar de manera sustancial la eficiencia energética del sistema. Sin embargo, existe una limitación natural para el incremento de la temperatura de operación, y es la resistencia mecánica de los componentes metálicos que constituyen la turbina, debido a que a temperaturas por encima de $(0.3 - 0.4) \cdot T_m$, donde T_m es la temperatura de fusión del material, las propiedades mecánicas de los metales presentan un decremento significativo [3], lo cual aumenta la probabilidad de daño en los componentes de la turbina.

Con el fin de enfrentar dicha problemática, se desarrollaron recubrimientos cerámicos como barreras de protección para las turbinas [4, 5, 6, 7]. Los recubrimientos de barrera térmica (o TBC's, por sus siglas en inglés) son sistemas de protección aplicados sobre los componentes metálicos con el fin de proveer un aislamiento de los gases de combustión a alta temperatura y del ambiente altamente corrosivo y erosivo que se presenta en la generación de energía eléctrica a partir de energía térmica [8]. Dichos recubrimientos son aplicados sobre los sustratos metálicos mediante técnicas de deposición como Aspersión Térmica por Plasma (o APS por sus siglas en inglés), la cuál es una de las técnicas de más bajo costo presentes en la industria, pero que produce microestructuras con una resistencia mecánica más baja que las que son depositadas a través de *Electron Beam-Physical Vapor Deposition* (EB-PVD), técnica que genera estructuras columnares con mayor resistencia a la deformación, la cual es ampliamente usada en la industria de la aviación [9, 10].

Composición y propiedades del sistema TBC.

El sistema TBC es empleado con el fin de reducir la temperatura a la que se ven sometidos los componentes metálicos de la ruta de gases calientes en turbinas. Este ambiente agresivo también implica condiciones críticas de oxidación del metal base, lo que implica cambios no deseados en su estructura química y sus propiedades mecánicas [11, 12, 13]. Los sistemas de barrera térmica, de manera general, están constituidos por tres capas (Fig. 1):

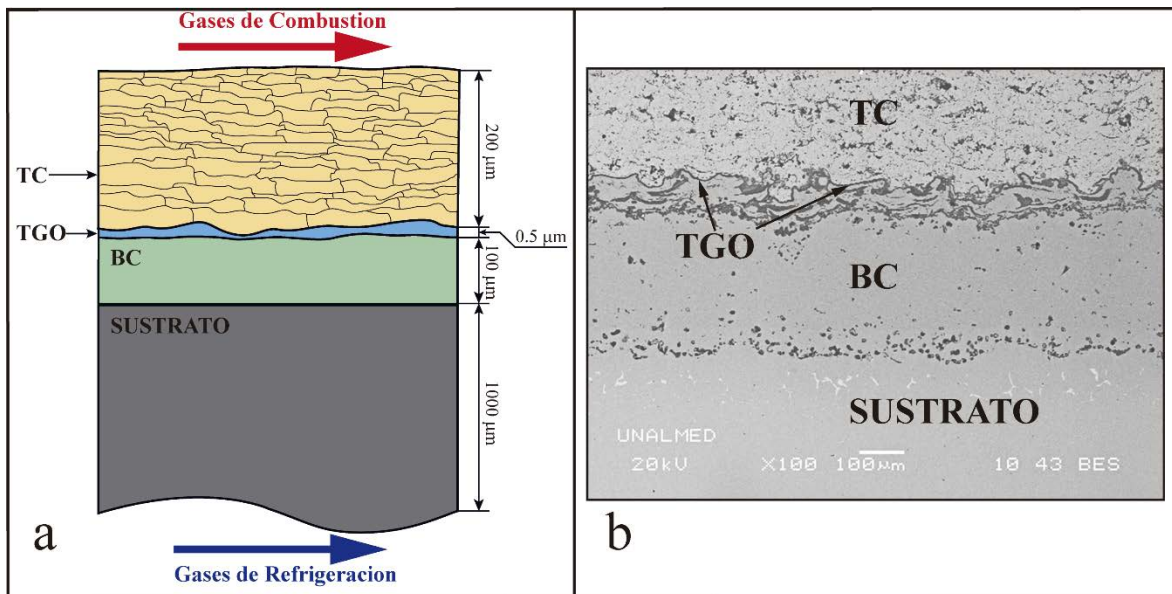


FIGURA 1. (a) Esquema del Sistema TBC. (a) Micrografía de un sistema TBC aplicado por APS sobre un sustrato de tipo INCONEL 625.

1. **Capa Cerámica o Top Coat (TC):** Esta capa es la encargada de proteger el sustrato de la alta temperatura, debido a su baja conductividad térmica [14, 15, 16] ($\sim 1 \text{ W/mK}$). Debido a los métodos de deposición que se utilizan para aplicar esta capa sobre el metal base, es una capa porosa casi transparente a la presencia de oxígeno, por lo cual no proporciona resistencia a la oxidación del sistema. La TC consiste en zirconia estabilizada parcialmente con itria (YSZ), $\text{ZrO}_2\text{-8\%wtY}_2\text{O}_3$, con un espesor que oscila entre 200-250 μm .
2. **Capa de Anclaje o Bond Coat (BC):** Es la encargada de proveer adhesión entre la TC y el sustrato metálico, y de proteger este último de la oxidación. Los materiales usados de manera más común para la BC son las aleaciones tipo MCrAlX, donde M es comúnmente Níquel o Cobalto, con el fin de garantizar buena resistencia a la corrosión y oxidación, y X es usualmente Itrio o Hafnio [17, 18, 19, 20]. Adicionalmente, la BC provee buena resistencia a la deformación a alta temperatura, o *creep* [21, 22].
3. **Óxido térmicamente Crecido o Thermally Grown Oxide (TGO):** La TGO es el producto de una reacción química a alta temperatura entre los cationes metálicos provenientes de la capa de anclaje y los aniones de oxígeno que provienen de los gases de combustión [23, 24, 25]. Comúnmente, como producto de esta reacción se produce $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que actúa como barrera protectora contra la oxidación, evitando el deterioro del sustrato metálico como producto de este fenómeno [26]. Esta capa se produce inicialmente durante el proceso de aplicación de la TC sobre la BC, debido a las altas temperaturas requeridas para el proceso de aspersión y la presencia de oxígeno en el ambiente, generando una película inicial de alrededor de 500 nm de espesor [27], y que una vez el sistema TBC entra en operación, incrementa su grosor con el tiempo.

Mecanismos de Daño en sistemas TBC

Las manifestaciones de daño en los sistemas TBC son variadas y pueden agruparse dentro de dos categorías: daño asociado a procesos termomecánicos y falla debida a fenómenos químicos. La primera categoría incluye el desajuste de la expansión térmica de los diferentes componentes del sistema TBC y el sustrato metálico, al ser sometidos a altas temperaturas [28]. Adicionalmente, la TGO crece como producto de la reacción química del oxígeno y el aluminio proveniente de la BC, generando esfuerzos en las intercaras con la TC y la BC, que conllevan a procesos de delaminación [29, 30, 31, 32]. Ambos fenómenos se ven potenciados por la morfología de TGO, debido a que la geometría irregular de esta capa propicia la aparición de concentradores de esfuerzos [33, 34] los cuales promueven la generación y propagación de grietas paralelas a la intercara TC/TGO, lo que finalmente conlleva a grietas lo suficientemente largas para que localmente el recubrimiento cerámico se desprege y la protección térmica deje de existir.

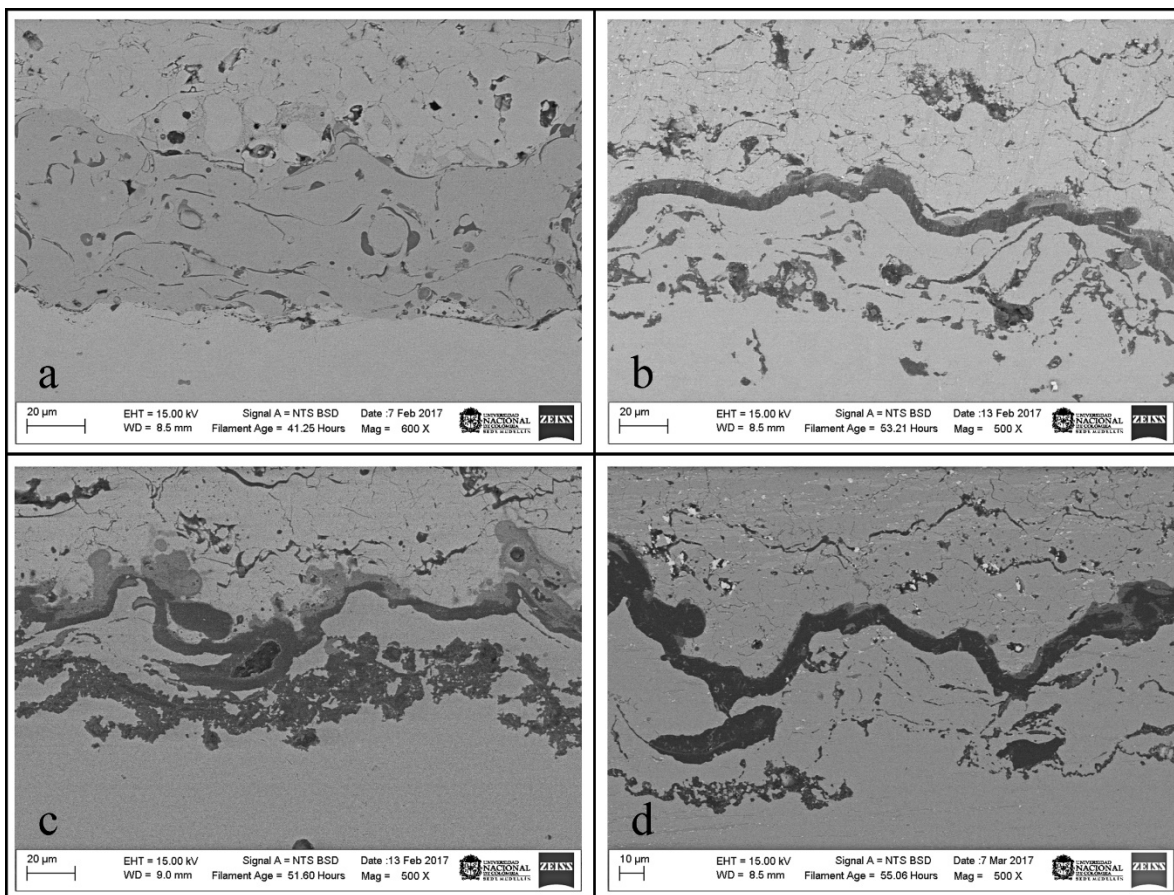


FIGURA 2. Crecimiento de una TGO tratada térmicamente a 1100 °C para (a) 0h, (b) 600h, (c) 1000h y (d) 1700h.

Para que se produzca este proceso de delaminación de la capa cerámica se deben presentar dos condiciones en el sistema TBC: (1) Deben existir pequeñas grietas en la intercara próxima a delaminarse y (2) la energía por deformación elástica almacenada en la frontera entre el óxido y la capa de anclaje como producto del estado de esfuerzos del sistema debe alcanzar la tenacidad de la intercara. En este momento, la energía elástica almacenada es liberada a

través de la delaminación de la capa cerámica, desprendiéndose de la capa de anclaje, dejando sin protección de la alta temperatura y la oxidación el sustrato metálico.

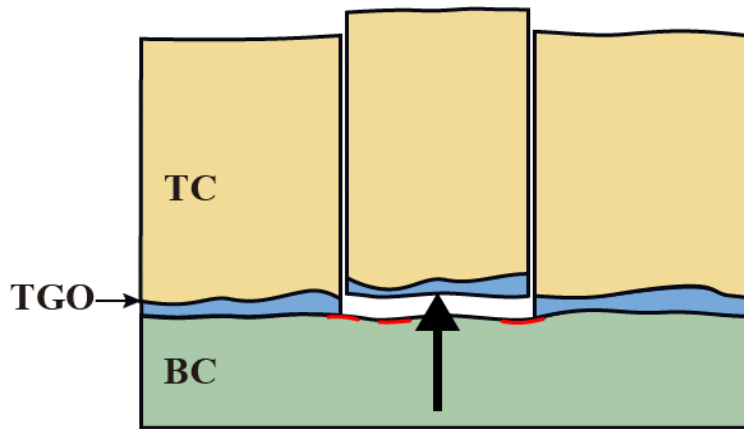


FIGURA 3. Esquema de un proceso de delaminación y posterior spallation de la TC a causa de los esfuerzos en las intercaras.

Los procesos de naturaleza química que conllevan al daño dentro del sistema TBC, están asociados a la difusión de cationes metálicos provenientes de la BC que reaccionan con el oxígeno del ambiente, produciendo compuestos diferentes a la TGO, conocidos como espinelas [28], producto de la difusión de elementos como el Níquel y el Cromo. Estas espinelas se pueden situar tanto en la intercara TC/TGO (producto de la difusión de elementos a través de la TGO) como en la TGO/BC (reducción del aluminio presente en la BC cerca de la intercara), y contribuyen a procesos de delaminación de la TC, debido a su fragilidad [35].

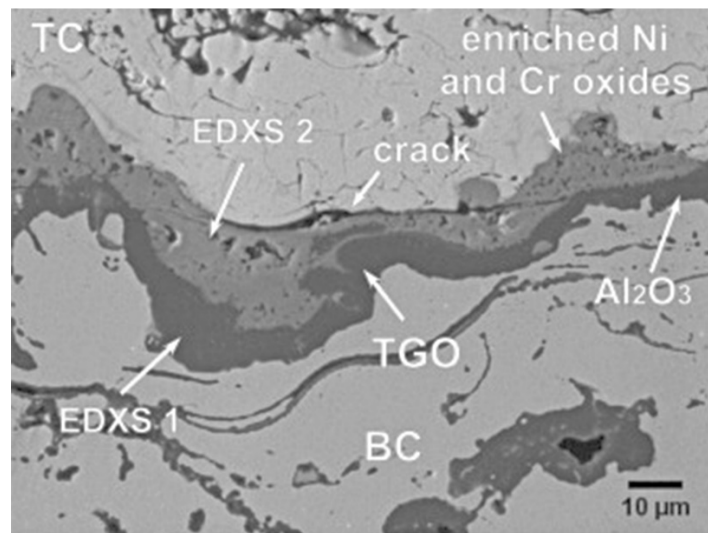


FIGURA 4. Espinelas formadas sobre la TGO, generando grietas sobre la TC.

El daño ocasionado por agentes externos en el sistema TBC es también considerado un mecanismo adicional a los ya mencionados y que se producen al interior del sistema TBC. Debido a las condiciones de operación de las turbinas a gas, se puede producir el arrastre de

partículas embebidas en los gases que chocan a alta velocidad contra la superficie del recubrimiento cerámico, produciendo así desgaste erosivo o fragmentación de la TC debido al impacto (“*Impact Spallation*”) [28, 36]. Debido a esto, el espesor original de la TC disminuye, impactando de manera directa en el aislamiento térmico del sistema.

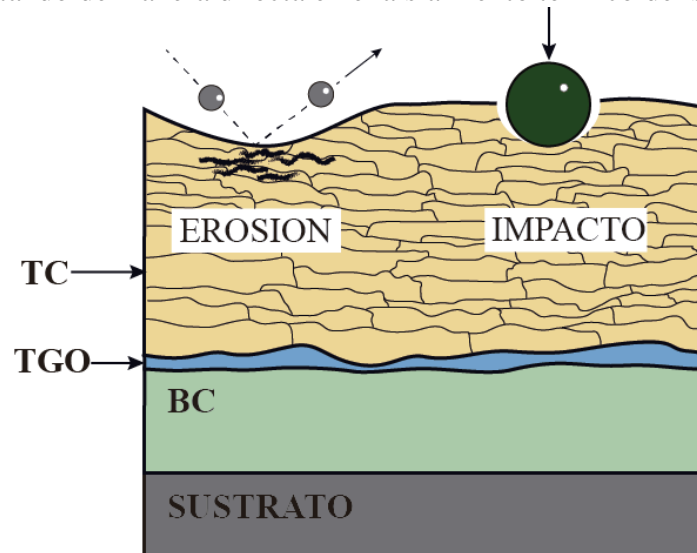


FIGURA 5. Esquema de los mecanismos de daño adicionales en los sistemas TBC por agentes externos.

Una de las mayores dificultades en el estudio de los sistemas TBC, es que los daños en las intercaras presentes y los fenómenos de delaminación anteriormente enunciados dependen fuertemente de las características morfológicas, físicas y químicas de cada sistema en particular, por lo que las herramientas de predicción deben adaptarse continuamente a las características y mecanismos de daño que tengan lugar en cada recubrimiento. De esta manera, la evaluación de la vida útil de los recubrimientos de barrera térmica depende de la correcta implementación de los mecanismos de daño previamente ilustrados, debido a que cada uno de ellos aporta de manera significativa y particular a las fallas presentes dentro de los sistemas TBC.

Dentro de esta investigación, se estudia el efecto de la morfología de las intercaras del recubrimiento cerámico y la capa de anclaje con la TGO en el estado de esfuerzos del sistema, teniendo como mecanismos dominantes de daño el desajuste en la expansión térmica de los componentes y el crecimiento de la TGO, a través de un modelo acoplado de esfuerzos y transferencia de calor. El cambio de espesor de la TGO se estudia a través de un modelo de transferencia de masa de un componente a través de una capa inicial previamente constituida, cuyo crecimiento influye directamente en el estado de esfuerzos de las capas adyacentes a ella. Dicho modelo multifísico es solucionado numéricamente por medio del método de funciones de base radial (RBF), con el fin de predecir condiciones de operación del sistema TBC y brindar un primer indicativo de vida útil de la barrera, en función de aspectos morfológicos del sistema y de la temperatura.

OBJETIVOS.

Objetivo General

- Simular el estado de esfuerzos y deformaciones en barreras térmicas de zirconia estabilizada con itria (YSZ-TBC) en función de la morfología de las intercaras TC/TGO y TGO/BC y la temperatura, a través de teoría de elasticidad, considerando materiales homogéneos e isotrópicos, para estimar el comportamiento termomecánico de la barrera en condiciones de operación.

Objetivos Específicos

- Definir un método numérico que permita resolver las ecuaciones de termoelasticidad en el sistema TBC, incorporando la morfología de las intercaras entre los materiales de la barrera y su evolución con la temperatura, lo que permitirá establecer puntos de concentración de esfuerzos como posibles zonas de falla del material
- Simular la evolución morfológica de las intercaras TC/TGO y TGO/BC para predecir los campos de esfuerzos y deformaciones del sistema TBC, teniendo en cuenta el espesor de la TGO y su rugosidad, con el fin de estimar zonas potenciales de crecimiento de grietas.
- Simular la evolución de los campos de esfuerzos y deformaciones del sistema TBC en función del crecimiento de la TGO, la oxidación de la BC, los cambios de rugosidad presentes en las intercaras de la TGO y la morfología de la TC, para estimar la evolución en el comportamiento termomecánico de la barrera, estableciendo intervalos de temperatura en los cuales los esfuerzos son máximos.

ESTADO DEL ARTE.

Los recubrimientos de barrera térmica (TBC's) son utilizados para proteger los componentes metálicos de la ruta de gases de combustión en turbinas a gas, tanto en la industria aeronáutica como en la industria de la generación de energía eléctrica [16]. Debido a las condiciones de operación presentes en dichas turbinas, los componentes metálicos se ven sometidos a ambientes altamente oxidativos y expuestos a alta temperatura, alcanzando sus límites tecnológicos de servicio. De esta manera, los materiales cerámicos se convierten en la opción más atractiva para proteger los sustratos metálicos, debido a que ofrecen usualmente una mejor resistencia a la oxidación, corrosión y desgaste, al igual que son buenos aislantes térmicos [15, 37]. La zirconia estabilizada parcialmente con itria (YSZ) es uno de los materiales más ampliamente usados y estudiados en aplicaciones de alta temperatura, como lo son las turbinas a gas [8, 14, 38, 39, 40, 41], debido a su baja conductividad térmica y su resistencia contra la corrosión y el desgaste [42, 43, 44].

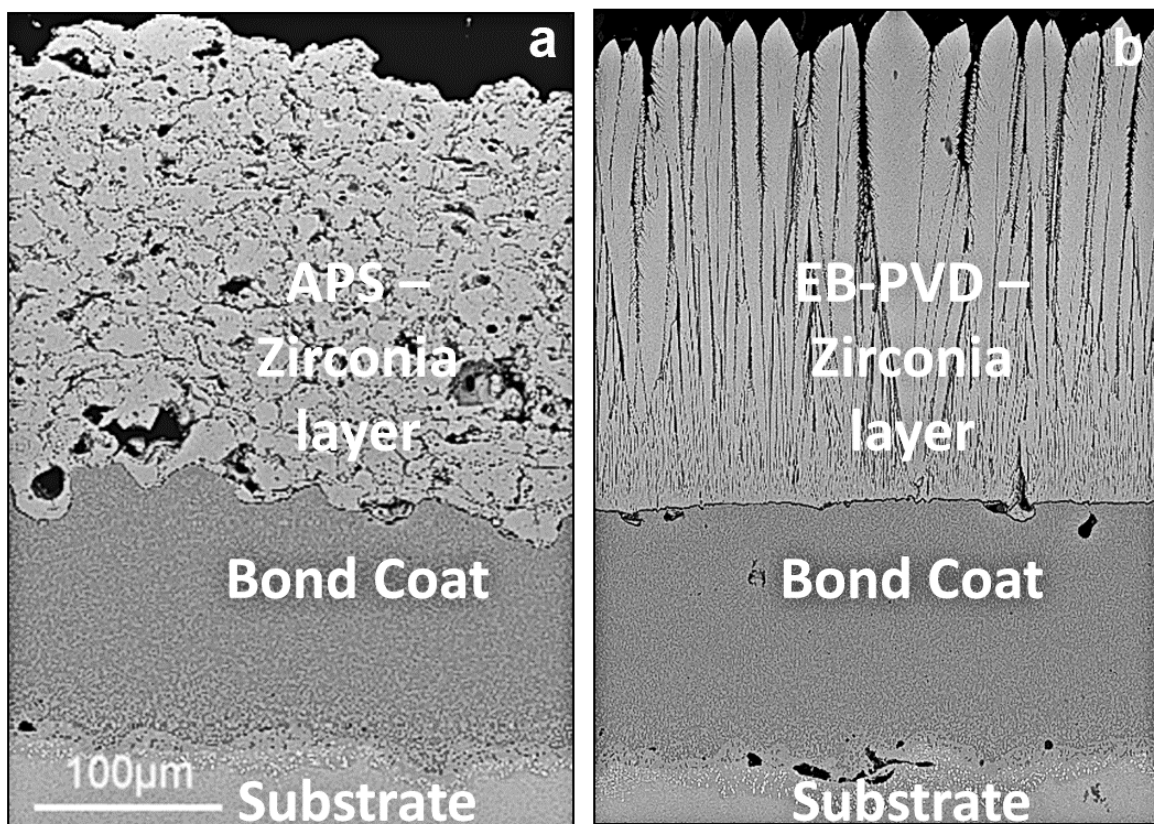


FIGURA 6. Comparación de dos sistemas TBC con recubrimientos aplicados por (a) APS y (b) EB-PVD, mostrando las diferentes morfologías de la capa cerámica aplicada. Tomada de [45]

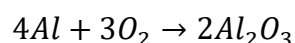
Existen dos técnicas convencionales para la aplicación de este tipo de recubrimientos sobre los sustratos a proteger: Aspersión Atmosférica por Plasma (o APS por sus siglas en inglés) o Deposición física de vapor por haz de electrones (Electron-beam Physical Vapor Deposition o EB-PVD). La diferencia entre ambas técnicas radica en la microestructura final del recubrimiento, debido a que las barreras aplicadas por APS presentan una mayor porosidad, generalmente paralela al sustrato, mientras que en los recubrimientos aplicados por EB-PVD

se presenta una estructura columnar [46], generando porosidad paralela al flujo de calor producido por los gases de combustión [47, 48, 49]. La deposición a través de APS genera una microestructura tipo *splat* debido a la proyección de partículas fundidas sobre un sustrato previamente preparado a través de granallado para mejorar su adhesión, donde rápidamente se aplanan y se solidifican, lo que a su vez genera una red de poros que contribuyen a la disminución de la conductividad térmica de la barrera ($\sim 0.9\text{-}1 \text{ W/mK}$) (Fig. 6(a)). Por otro lado, la conductividad térmica de un recubrimiento aplicado a través de EB-PVD no es tan reducida ($\sim 1.8 \text{ W/mK}$), debido a que su red de poros es alargada, debido al carácter columnar de la barrera, a lo largo de la dirección del flujo de calor (Fig. 6(b)) [50, 51].

Sin embargo, a pesar de que el carácter aislante de los recubrimientos cerámicos mejora con la deposición a través de APS, la respuesta mecánica de las barreras aplicadas por EB-PVD a fenómenos de impacto y erosión es mejor, debido a que la microestructura desarrollada en sistemas APS permite la aparición de microgrietas que disminuyen el módulo de elasticidad aparente del material, contribuyendo a la minimización de los esfuerzos presentes en la TC, pero haciendo más susceptible el daño debido al impacto de partículas provenientes del ambiente [52]. Por otra parte, los sistemas EB-PVD poseen una microestructura de carácter columnar que contribuye a que la respuesta a la deformación sea mejor que la observada en APS, debido a que cuando estas estructuras son sometidas a cargas mecánicas, pueden moverse relativamente una respecto a la otra, aliviando las tensiones generadas por las deformaciones aplicadas sobre el sistema [52, 53].

El recubrimiento cerámico es depositado sobre una capa intermedia o capa de anclaje (BC) rica en aluminio, que se encuentra a su vez situada sobre el sustrato. La función de esta capa es garantizar la adhesión entre la TC y el metal base, y proteger contra la oxidación a este último [54, 55]. Adicionalmente, su composición química afecta directamente la formación de óxidos en la intercara con la TC y su desempeño mecánico frente a fenómenos de deformación plástica y *creep* juegan un rol importante en la vida útil del sistema TBC [28, 56]. Las capas de anclaje pueden separarse en dos grandes categorías: (1) *BC basada en el sistema NiCoCrAlY*, la cual es comúnmente depositada sobre el sustrato mediante técnicas de aspersión como LPPS (Deposición por plasma de baja presión) o HVOF (Proyección térmica de alta velocidad). El contenido de itrio dentro de este tipo de BC permite una mejor adhesión con la TGO generada a partir de fenómenos de oxidación posteriores [57]. (2) *BC basada en aluminuros de níquel modificados con Pt por difusión*, la cual es aplicada usualmente por electrodeposición de platino sobre la superficie de una superaleación, para luego ser enriquecida con aluminio a través de cementación o deposición de vapor [28].

Debido a las condiciones de operación del sistema TBC, donde las temperaturas generalmente exceden los $700 \text{ }^\circ\text{C}$, es inevitable la formación de una tercera capa en el sistema como producto de la oxidación de la BC [47]. La TGO (u *Óxido Térmicamente Crecido* por sus siglas en inglés) es el producto de la reacción química entre el aluminio proveniente de la BC y el oxígeno presente en los gases de combustión, que da como resultado alúmina, de acuerdo con la siguiente reacción [58, 59]:



La BC está diseñada de tal manera que se comporta como un reservorio permanente de aluminio, prevaleciendo la formación de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en lugar de otros óxidos, a medida que el oxígeno ingresa al sistema a través de la TC (la cual es “transparente” al oxígeno) por su red de poros [28, 36, 60]. La alúmina es el óxido preferido para formarse en la intercara TC/BC, debido a que actúa como barrera a la entrada de oxígeno hacia el sustrato (la difusividad del oxígeno en la alúmina es baja), y presenta una adherencia notable con la capa de anclaje [47, 61, 62, 63, 64].

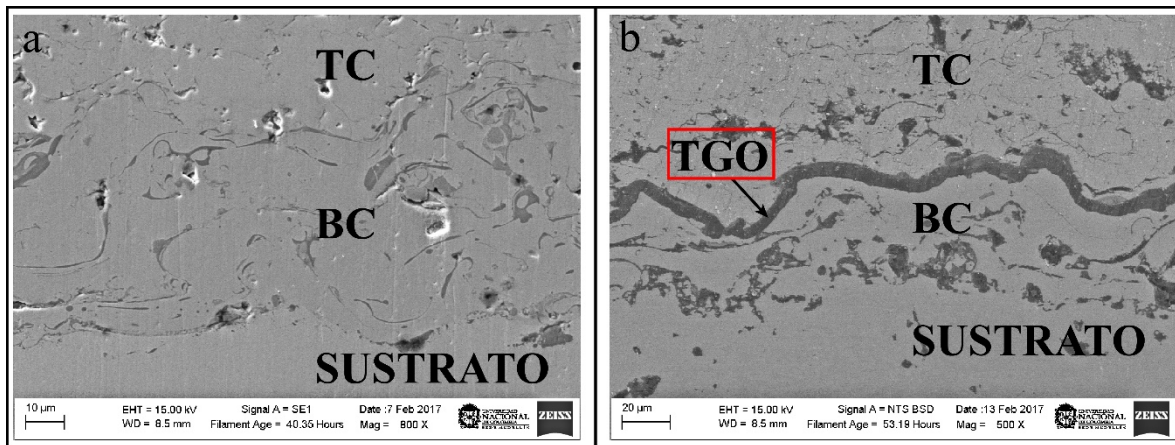


FIGURA 7. Microestructura del sistema TBC (a) recién depositado y (b) después de un ciclo térmico de 600 horas a 1100 °C.

Durante el proceso de aplicación de la TC sobre la BC, las temperaturas superan ampliamente los 1000 °C, por lo que se promueve una oxidación inicial de la BC, produciendo una capa inicial de TGO de alrededor de 500 nm de espesor [24, 26, 65]. Estudios previos han mostrado que la estructura de la TGO es de carácter columnar debido la presencia de oxígeno que migra a través de la red de poros del recubrimiento cerámico y aluminio que se difunde desde la BC hacia la intercara con el cerámico, donde reaccionan para formar Al_2O_3 en diferentes polimorfos ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$), para luego transformar a una fase estable ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [66, 67, 68, 69]. Este proceso difusivo sigue ocurriendo una vez se forma el óxido inicial, dando lugar a un crecimiento continuo de la TGO a lo largo del tiempo, como se evidencia en la figura 7.

Durante el proceso de crecimiento de la TGO, la difusión de oxígeno y aluminio tienen lugar de manera simultánea a través de las fronteras de grano de la TGO previamente formada [61, 67, 70]. El crecimiento controlado por la difusión de oxígeno genera un crecimiento de la TGO en la intercara con la BC, donde el aluminio presente en la capa de anclaje es consumido. A su vez, si el crecimiento de la TGO es dominado por la difusión de cationes metálicos a través de la TGO, nuevas capas de óxido se forman en la intercara TC/TGO (Fig.8) ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el caso de aluminio, y espinelas para el caso de níquel y cromo) [71]. Este crecimiento de la TGO afecta de manera directa el estado de esfuerzos del sistema TBC, debido a que la formación de nueva $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que se genera a partir de las fronteras de grano de la TGO genera esfuerzos compresivos en las estructuras columnares, y en cuanto este esfuerzo alcanza el límite de cedencia del material, el nuevo óxido formado se redistribuye generando un engrosamiento de la TGO [72]. Sin embargo, debido a que la TGO tiene una forma poco regular, las deformaciones asociadas al crecimiento son por lo general de carácter

anisotrópico (difieren en su componente normal y tangencial a la intercara) [73], y significativamente superiores a las debidas a la expansión térmica de la TGO. Sin embargo, los esfuerzos no son necesariamente superiores, debido a que se redistribuyen parcialmente a través de mecanismos disipativos como *creep*, tanto en la TGO como en la BC [71].

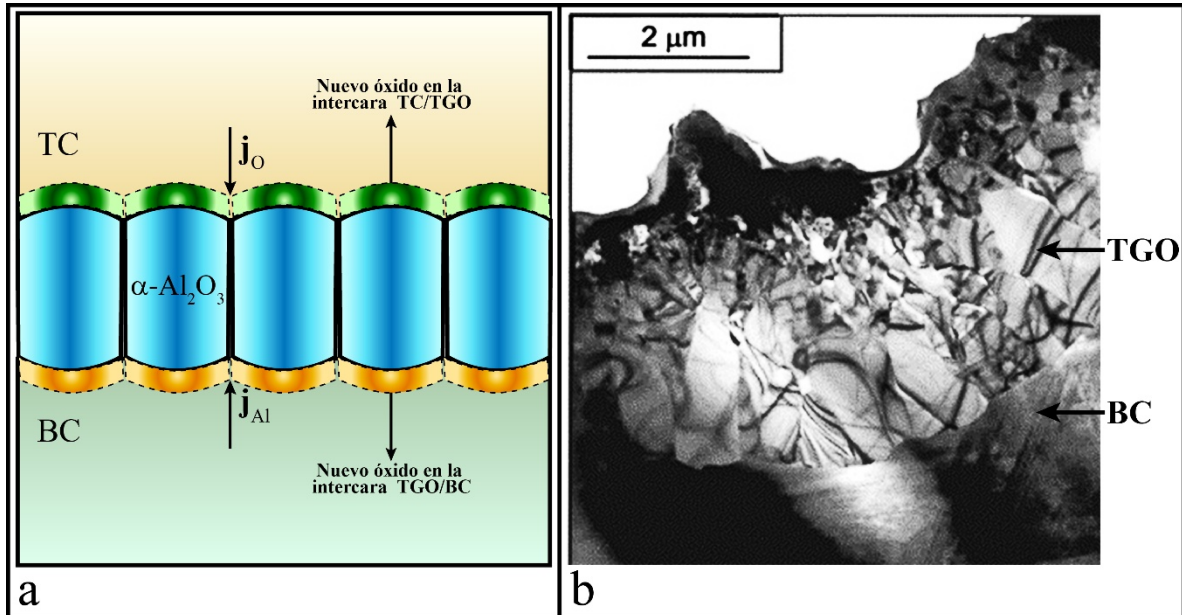


FIGURA 8 (a) Esquema de los mecanismos que controlan el crecimiento de la TGO. El crecimiento controlado por la difusión de aniones genera una capa nueva de oxido en la intercara TGO/BC y la difusión controlada por cationes genera nuevos óxidos en la intercara TC/TGO. (b) Imagen tomada a través de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), evidenciando la estructura de granos columnares de la TGO (Modificada de [72]).

Como consecuencia del crecimiento de la TGO y el aumento en los esfuerzos que esto conlleva, se generan grietas en la intercara TC/TGO que usualmente conllevan a la delaminación del recubrimiento cerámico [33], cuya aparición se ve potenciada por la presencia de defectos en la intercara, debido a que actúan como concentradores de esfuerzos [29]. Algunos autores reportan un espesor crítico de TGO alrededor de 5 μm , como punto a partir del cual las grietas presentes en la TC se hacen más notorias, promoviendo procesos de agrietamiento y delaminación, al igual que agrietamiento en algunas zonas de la BC donde los esfuerzos de tensión se ven potenciados como producto de la ondulación de la TGO [31, 63, 74, 75]. Debido a este fenómeno, el crecimiento de la TGO se convierte en uno de los mecanismos de daño más importantes en el sistema TBC, ya que este proceso promueve tanto la nucleación como la propagación de grietas en el recubrimiento cerámico, afectando directamente la capacidad aislante del sistema, desprotegiendo así el sustrato metálico [33, 38].

Simultáneamente, a través de la TGO se presenta la difusión de otros elementos metálicos diferentes al aluminio (Níquel y Cromo) provenientes de la BC, que reaccionan al contacto con el oxígeno, usualmente en la intercara TC/TGO, para formar óxidos de cromo, níquel y espinelas [28, 76], los cuales son materiales frágiles que potencian la nucleación de grietas, facilitando la delaminación de la TC, y que al formarse vienen acompañados de un cambio drástico en su volumen, generando esfuerzos adicionales en la intercara con la TGO (Fig. 9)

[73]. La formación de estos nuevos compuestos también se considera dentro de los mecanismos de daño del sistema TBC, aunque su aparición depende directamente de la composición de la BC y de las condiciones particulares de operación de cada recubrimiento cerámico.

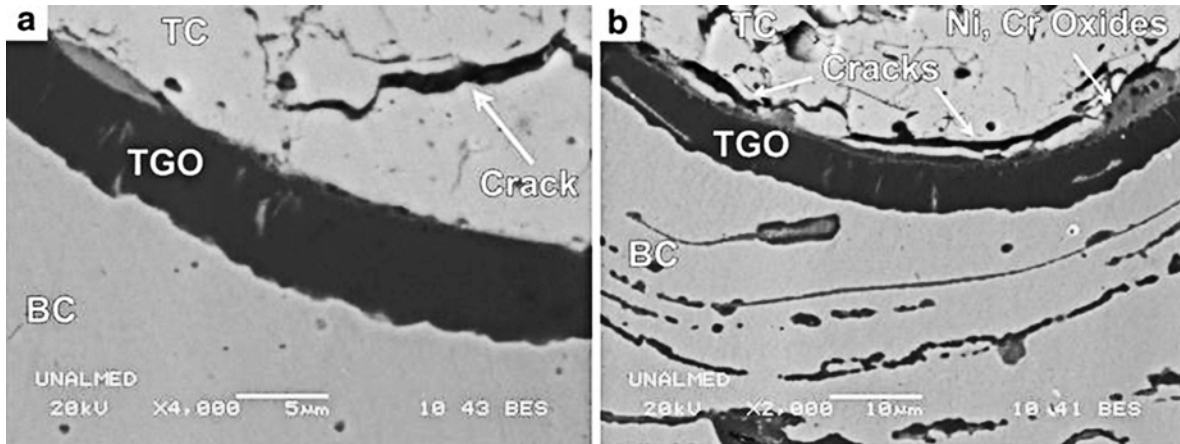


FIGURA 9. Micrografía SEM del sistema TBC tratado térmicamente a 1100 °C (a) durante 800 horas y (b) durante 1700 horas. Las grietas en la TC se observan para espesores de TGO cercanos a las 5 μm, al igual que cerca a la presencia de espinelas en la intercara TC/TGO.

Sin embargo, los procesos difusivos no son los únicos responsables de los daños producidos en el sistema TBC. Debido a que el sistema se somete a condiciones de alta temperatura, todas las capas que forman parte del sistema, adicional al sustrato metálico, se dilatan como respuesta al cambio de temperatura respecto a una condición de referencia [77, 78]. La diferencia en los coeficientes de expansión térmica genera esfuerzos a través de las intercaras presentes entre los materiales, localizándose los de mayor magnitud en la TGO, debido a que la condición porosa de la TC la hace menos rígida en comparación con este óxido, y la diferencia entre su coeficiente de expansión térmica y el de la BC es bajo [29, 47, 71]. Asimismo, la naturaleza ondulada de las intercaras de la TGO produce esfuerzos en las vecindades de la intercara TC/TGO como producto de este desbalance en la expansión térmica: esfuerzos de tensión en las crestas, que promueven la formación de grietas en la intercara y zonas cercanas a ella, y de compresión en los valles. De igual manera, a medida que la TGO crece como producto de la oxidación de la BC, el coeficiente de expansión térmica de esta nueva capa es menor que la de la TC y la BC, generando que los esfuerzos de compresión presentes en la intercara TC/TGO se conviertan en esfuerzos de tracción.

Los agentes externos al sistema TBC también son un factor fundamental en los mecanismos de daño del sistema TBC. Uno de los desafíos actuales en los recubrimientos cerámicos está asociados con la protección del sistema contra partículas que impactan la TC a altas velocidades ($\sim 300 \text{ m/s}$) y que tienen un tamaño relativamente pequeño (2-500 μm) [36]. Las estructuras obtenidas a través de EB-PVD presentan una mejor resistencia al desgaste y la erosión, debido a que la microestructura de carácter columnar permite la absorción de los esfuerzos debido al impacto de las partículas, distribuyéndolos a lo largo de la estructura [79], aunque estrategias como la de aumentar la tenacidad y la rigidez de la capa cerámica también son consideradas como alternativas para minimizar el daño producido por partículas que impactan su superficie.

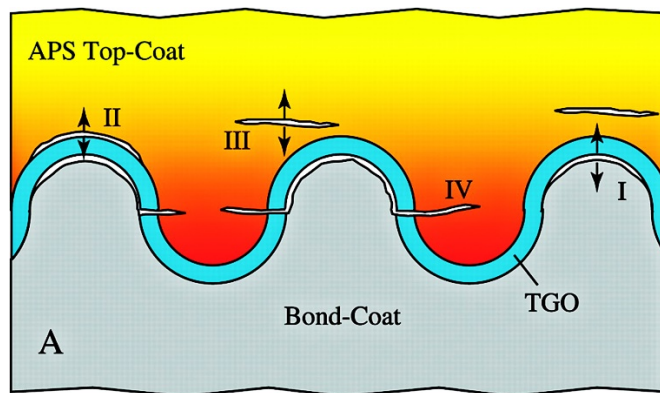


FIGURA 10. Esquema que ilustra los 4 mecanismos de daño básicos en un sistema TBC aplicado por APS: (i) Esfuerzos de Tensión-Compresión en la intercara TGO/BC, (ii) Diferencia en la expansión térmica en la intercara TC/TGO, que conduce a fracturas en las crestas de la TGO, (iii) Fracturas debido a la expansión térmica en zonas cercanas a la TGO, donde la TC sufre procesos de fragilización y (iv) Fractura asociada al crecimiento de la TGO, generando esfuerzos alternantes en las vecindades de la TC. (Modificada de [47])

El estudio del comportamiento mecánico y térmico de las barreras térmicas comprende análisis desde ambos puntos de vista, el experimental y el teórico. Desde una visión experimental, los efectos de la sinterización de la TC y la deformación por *creep* en la falla del sistema TBC [80, 81, 82, 83, 84], y la fatiga termomecánica [85, 86, 87, 30] son los fenómenos más estudiados. Por otro lado, los análisis teóricos se han enfocado en el entendimiento de los mecanismos que causan el daño de las TBC, y como se ven reflejados en cada uno los materiales que la componen. Uno de los enfoques principales ha sido la medición de los esfuerzos residuales inducidos en el proceso de deposición de la capa cerámica para cuantificar las áreas críticas de nucleación de grietas, acompañado de aproximaciones teóricas a partir de mecánica de la fractura, que permitan predecir, tanto la propagación de grietas como el fenómeno de falla en sí [88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95]. De igual manera, se ha tratado de estimar teóricamente la vida útil de los sistemas TBC a través del entendimiento de mecanismos de daño que aparecen en estos sistemas y se ven reflejados en la nucleación, propagación y coalescencia de grietas, y que según lo evidenciado en los análisis microestructurales de las barreras térmicas aparecen gracias a los esfuerzos generados por el desbalance térmico y mecánico entre la TGO y las demás capas de la TBC [96].

Se ha mostrado que la presencia de las intercaras entre las diferentes capas que componen la barrera (TC-TGO-BC) son las que promueven la generación de esfuerzos que llevan a la falla del material, y que es el estado local de esfuerzos en las intercaras con la TGO juegan un rol importante al momento de determinar la vida útil de la TBC [97, 98, 99]. Hay una fuerte incidencia de la morfología de las intercaras de la TC y la BC con la TGO en la magnitud de los esfuerzos presentes en el sistema TBC debido a la diferencia de dilataciones térmicas entre las diferentes capas, ya que se ha demostrado que al aumentar la rugosidad de las intercaras (o al disminuir la amplitud de la función que define la intercara) se incrementa la magnitud de los esfuerzos presentes tanto en capa de anclaje como en la capa cerámica, como puede evidenciarse en la figura 11. El esfuerzo principal máximo se encuentra localizado en los picos de la BC en la intercara con la TGO cuando el sistema TBC se encuentra sometido

a un enfriamiento desde una temperatura de operación establecida, indicando que en esta zona la probabilidad de agrietamiento es mayor. En menor medida, se observa como los esfuerzos incrementan su magnitud en la capa cerámica, generando la aparición de tres zonas probables de crecimiento de grietas: (1) En la TC cerca a los picos con la intercara con la TGO, (2) En la intercara TC/TGO en zonas cercanas a los picos y (3) En la intercara TGO/BC lejos de las zonas de esfuerzos compresivos localizados en los valles de la intercara con la TGO.

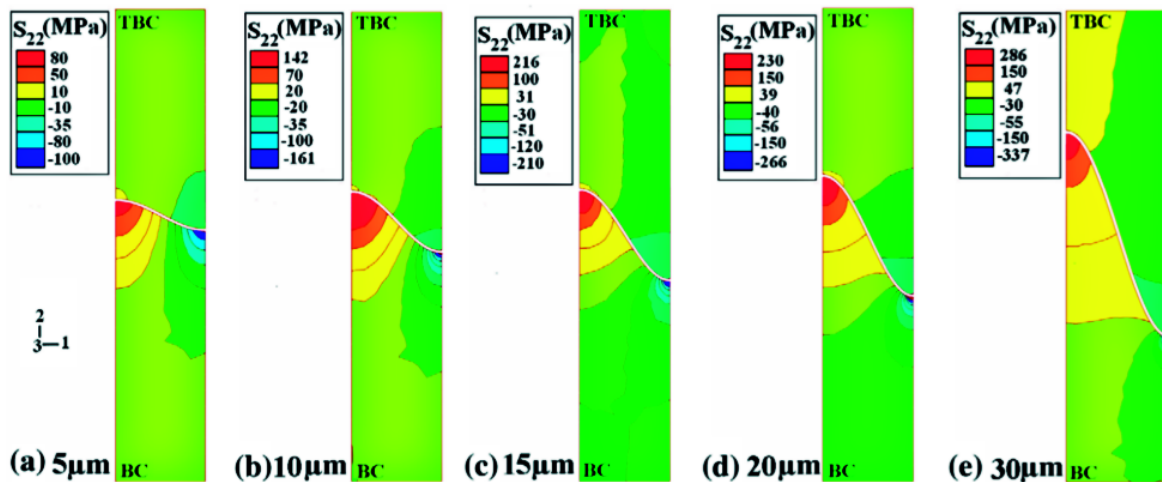


FIGURA 11. Distribución del esfuerzo principal σ_2 en la TC y BC después de un ciclo térmico para diferentes amplitudes sinusoidales de las intercaras con la TGO, y sin crecimiento de la TGO. (Modificada de [95])

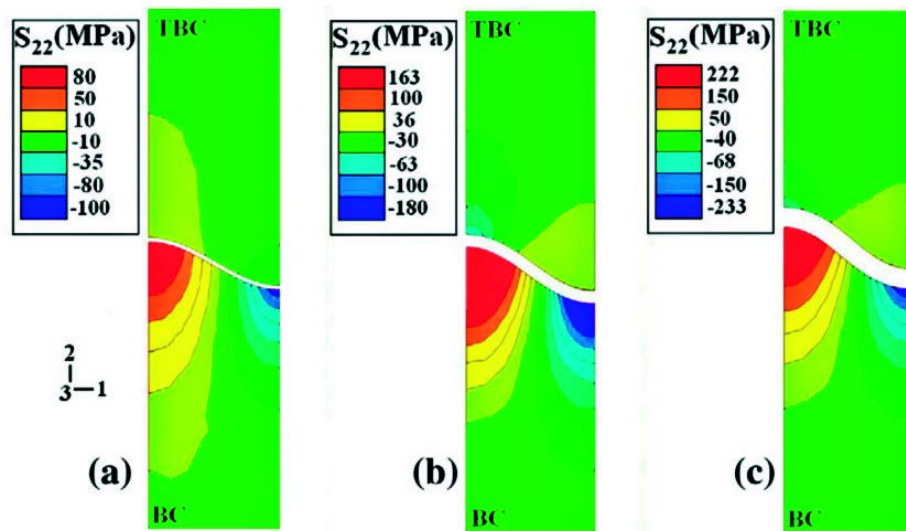


FIGURA 12. Distribución del esfuerzo principal σ_2 en la TC y BC después de un ciclo térmico para una amplitud sinusoidal de $5 \mu\text{m}$ de las intercaras con la TGO, y: a). Sin crecimiento de la TGO, b). $3 \mu\text{m}$ de espesor para la TGO y c). $5 \mu\text{m}$ de espesor para la TGO. (Modificada de [95])

Al tener en cuenta el crecimiento de la TGO dentro del análisis de esfuerzos, como puede observarse en la figura 12, la magnitud de los esfuerzos incrementa tanto en la BC como en la TC, al igual que incrementa la diferencia entre el valor máximo del esfuerzo compresivo y el esfuerzo tractivo. Adicionalmente, se desarrolla una nueva zona compresiva en el pico de la intercara TC/TGO a medida que la TGO crece, y la zona del esfuerzo a tensión se genera en el pico de la capa de anclaje cerca a la intercara con la TGO. En este caso, se incrementa la probabilidad de generación de grietas en el pico de la intercara TGO/BC que se propagan hacia los valles de dicha intercara, donde son detenidas por la presencia de un esfuerzo compresivo generado desde la expansión térmica de los materiales. Sin embargo, la coalescencia de múltiples grietas debido al esfuerzo de crecimiento de la TGO puede generar la delaminación del recubrimiento cerámico, como consecuencia de su unión a través de la TGO.

La inclusión de comportamientos mecánicos inelásticos, como plasticidad y *creep* en la capa de anclaje y la TGO permiten la relajación de tensiones del sistema TBC, y son mecanismos importantes a la hora de encontrar el estado de esfuerzos real en la capa de anclaje, la TGO y la capa cerámica [95, 100, 101, 102, 103], debido a que, aunque la localización de las zonas de tensión y compresión no se modifica, reduce el estado de esfuerzos de la BC y la TGO en zonas como los picos cercanos a la intercara TGO/BC, lo que implica un incremento significativo en la vida útil del recubrimiento cerámico. Estos efectos inelásticos se ven afectados con el incremento de la tasa de calentamiento (o enfriamiento) del sistema TBC, generando cambios en los estados de esfuerzos en las intercaras con la TGO, al igual que con el crecimiento de esta capa, ya que produce cambios en el estado de esfuerzos del recubrimiento cerámico, ya sea permitiendo la evolución de zonas de compresión hacia estados de tensión o solo incrementando la magnitud de los esfuerzos en estas zonas, sin modificar el estado original de esfuerzos.

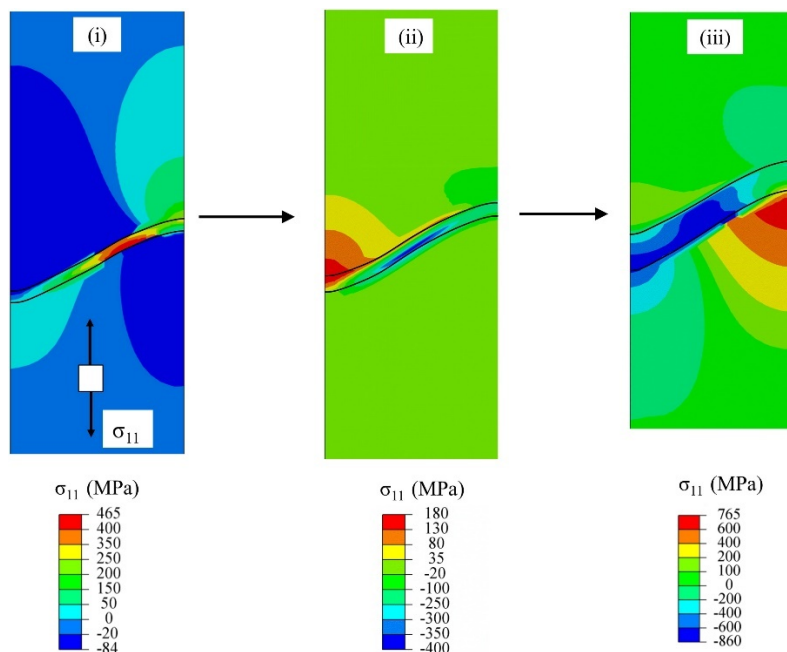


FIGURA 13. Distribución del esfuerzo principal σ_1 en el sistema TBC con una intercara de TGO axisimétrica (i) al final de una rampa de calentamiento, (ii) después de un calentamiento a 1000 °C por 13 h y (iii) a 20 °C después de un calentamiento a 1000 °C por 90 h. (Modificada de [103])

Debido al alto costo de reparación de los componentes metálicos de las turbinas a gas, hay un gran incentivo en la predicción de la vida útil de los recubrimientos cerámicos que protegen este tipo de sistemas, al igual que en la creación de nuevos diseños para optimizar su rendimiento. Con el fin de predecir el tiempo de servicio de los sistemas TBC y los componentes metálicos protegidos, se han implementado un gran número de modelos teóricos (algunos con información experimental), para propósitos ingenieriles. Debido a la amplia variedad de formas de daño presentes en las barreras térmicas, los modelos más acertados son aquellos que incluyen los mecanismos de falla característicos de cada sistema TBC bajo las condiciones apropiadas de operación de la turbina. En algunas ocasiones la falta de datos adecuados de las propiedades mecánicas del sistema (en función de la temperatura de operación), la no inclusión de los fenómenos físicos que tienen lugar durante el servicio de los sistemas TBC y la carencia de exactitud en las condiciones morfológicas de cada uno de los materiales que está presente en el recubrimiento, hacen que la predicción de las condiciones de servicio y por consiguiente de vida útil, sea inexacta y poco práctica. El entendimiento de los mecanismos de daño de los sistemas TBC debe basarse no solo en la información experimental, sino también en simulaciones computacionales más realistas que permitan establecer condiciones puntuales de falla, y que a su vez sirvan como punto de partida para el desarrollo de sistemas óptimos de protección térmica que permitan alcanzar el objetivo de mejorar la eficiencia energética de manera significativa de las turbinas a gas.

METODOLOGÍA

En el presente trabajo, se desarrollará un modelo multifísico que incluye el fenómeno de transferencia de calor a través del sistema TBC y el sustrato metálico y como el cambio de temperatura del sistema afecta la dilatación de cada una de las capas, generando un estado de esfuerzos debido a la presencia de intercaras. Adicionalmente, se plantea un modelo matemático de difusión en la TGO, que considera la reacción del aluminio con el oxígeno para la formación de una nueva capa de óxido y que retroalimenta el modelo de esfuerzos, al incluir una componente de deformación debido al crecimiento de la TGO. La validación del modelo de esfuerzos y transferencia de calor se realiza a través de la comparación con un software comercial, considerando las mismas condiciones y variables de entrada, y el modelo de crecimiento de TGO es comparado con resultados experimentales. Inicialmente se encuentra el perfil de temperaturas en todo el sistema en función de las propiedades térmicas de los materiales y la morfología de sus intercaras. Con dicho perfil de temperatura y sus gradientes espaciales, se calculan tanto la velocidad de difusión como de reacción en la TGO para resolver el modelo de transferencia de masa en esta capa y conocer el cambio de espesor de la TGO, como el estado de esfuerzos y deformaciones de todo el sistema en función del cambio de temperatura respecto a una referencia y del crecimiento de la TGO. Una vez se calcula el desplazamiento efectivo de todo el sistema y se acomodan las capas para que satisfaga la dilatación calculada, se procede a calcular de nuevo el perfil de temperatura bajo las nuevas condiciones espaciales, realimentando el ciclo del modelo.

Modelo de Transferencia de Calor

El TBC es un sistema compuesto por múltiples capas a través del cual se transfiere energía producto de la convección de gases de combustión a alta temperatura que entran en contacto con el recubrimiento cerámico que protege el metal base, que a su vez es enfriado a través del flujo de gases de refrigeración. Los gases de combustión poseen una temperatura de alrededor de 1200 °C, con velocidades cercanas a los 680 m/s, mientras que para refrigerar el sustrato metálico se utiliza normalmente aire captado del ambiente a través de un compresor y distribuido a través de canales de refrigeración dispuestos al interior de los componentes metálicos de las turbinas. Con el fin de encontrar el perfil de temperatura en el sistema (TBC + Sustrato), se realiza un balance de energía en estado transitorio que puede expresarse como:

$$\rho_i C_{p_i} \frac{\partial T_i}{\partial t} = \nabla \cdot (k_i \nabla T_i); \quad i = 1,2,3,4.$$

Donde i representa cada una de las capas del sistema TBC y el sustrato. En este modelo, las propiedades ρ_i y C_{p_i} (Densidad y Capacidad Calorífica) de cada uno de los materiales se asume constante, al igual que la conductividad térmica k_i del sustrato, la BC y la TGO. Para la TC, debido a que es una capa porosa, se considerará una conductividad efectiva en función del porcentaje de la porosidad. Para sistemas TBC convencionales aplicados por APS, la porosidad ronda valores entre 10-15%, con una conductividad efectiva cercana a 1 W/mK. Las condiciones de frontera a usar en este modelo son las siguientes:

- ✓ En la superficie del recubrimiento cerámico en contacto con los gases de combustión:

$$T = T_H,$$

donde T_H varía entre 800 °C y 1000 °C.

- ✓ En la superficie del sustrato metálico en contacto con los gases de refrigeración:

$$T = T_L,$$

donde T_L varía entre 600 °C y 800 °C.

- ✓ Las condiciones de continuidad en las intercaras entre las diferentes capas se expresan como:

$$\begin{aligned} T_i &= T_{i+1} \\ k_i \nabla_n T_i &= k_{i+1} \nabla_n T_{i+1} \end{aligned}$$

- ✓ En las fronteras laterales, se garantiza la condición de simetría de la siguiente manera:

$$\nabla_n T_i = 0.$$

Para la implementación del modelo de transferencia de calor, se definen variables adimensionales como:

$$\theta = \frac{T - T_L}{T_H - T_L};$$

$$\hat{x} = \frac{x}{l_c};$$

$$t_c = \frac{l_c^2}{\alpha_c},$$

donde l_c es la longitud característica del sistema, seleccionada como el espesor total de la TBC ($\approx 300 \mu\text{m}$), α_c es la difusividad térmica de la TC y t_c es el tiempo característico. De esta manera, el modelo adimensional de transferencia de calor se puede expresar como:

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial \hat{t}} = \frac{\alpha_i t_c}{l_c^2} \nabla^2 \theta_i,$$

con las siguientes condiciones de frontera:

- ✓ En la superficie del recubrimiento cerámico en contacto con los gases de combustión:

$$\theta = 1.$$

- ✓ En la superficie del sustrato metálico en contacto con los gases de refrigeración:

$$\theta = 0.$$

- ✓ Las condiciones de continuidad en las intercaras entre las diferentes capas se expresan como:

$$\begin{aligned}\theta_i &= \theta_{i+1} \\ k_i \widehat{\nabla}_n \theta_i &= k_{i+1} \widehat{\nabla}_n \theta_{i+1}\end{aligned}$$

- ✓ En las fronteras laterales, se garantiza la condición de simetría de la siguiente manera:

$$\widehat{\nabla}_n \theta_i = 0.$$

Modelo de Transferencia de Masa.

Simultaneo a la expansión térmica de las capas que forman el sistema TBC, se generan nuevas capas de TGO debido a la reacción entre el oxígeno que proviene de los gases de combustión y el aluminio proveniente de la BC. Para modelar este fenómeno de crecimiento, se implementa un balance de masa para los iones de oxígeno y aluminio en una película inicial de TGO de espesor $l_0 = 0.5 \mu\text{m}$, que puede expresarse como:

$$\frac{\partial C_{Al}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{Al-TGO} \nabla C_{Al}),$$

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{O-TGO} \nabla C_O),$$

donde D_{Al} y D_O son las difusividades del aluminio y el oxígeno en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, y C_{Al} y C_O representan los perfiles de concentración de aluminio y oxígeno en la TGO. Con el fin de evaluar el mecanismo dominante en la formación de nueva TGO, se calcula la relación entre las difusividades de Al y O en alúmina en función de la temperatura, de tal manera que la difusividad puede expresarse como una función tipo Arrhenius del tipo:

$$D = D_0 e^{-E_A/RT}.$$

Los valores del factor pre-exponencial D_0 y de la energía de activación son obtenidos de estudios experimentales previos en alúmina [104, 105, 106, 107], y se tendrán en cuenta los valores calculados para la difusividad a través de fronteras de grano, ya que debido a la estructura columnar que presenta la TGO, se asume que la difusión se realiza a través de las fronteras de estas estructuras granulares. La razón entre las difusividades del aluminio y el oxígeno se calcula entonces como:

$$D^* = \frac{D_0^O e^{-E_O/RT}}{D_0^{Al} e^{-E_{Al}/RT}}.$$

Como se indica en la figura 14, la difusividad de aluminio en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es, entre 5 y 8 órdenes de magnitud mayor que la difusividad del oxígeno en el rango de temperaturas regulares de operación de una turbina a gas (700-1400 °C). Este factor simplifica el fenómeno de transferencia de masa, debido a que este análisis permite concluir que el mecanismo

responsable del crecimiento de la TGO es la difusión de los cationes de aluminio hacia la intercara TC/TGO, y de esta manera, se asume que la difusión de oxígeno hacia el interior de la TGO es despreciable, pero que aún se encuentra disponible en la intercara TC/TGO para la reacción de formación de nueva $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. De esta manera, en el presente modelo, solo se considerará la difusión de aluminio a través de las fronteras de grano de la TGO, con una reacción heterogénea entre el oxígeno y el aluminio en la intercara TC/TGO.

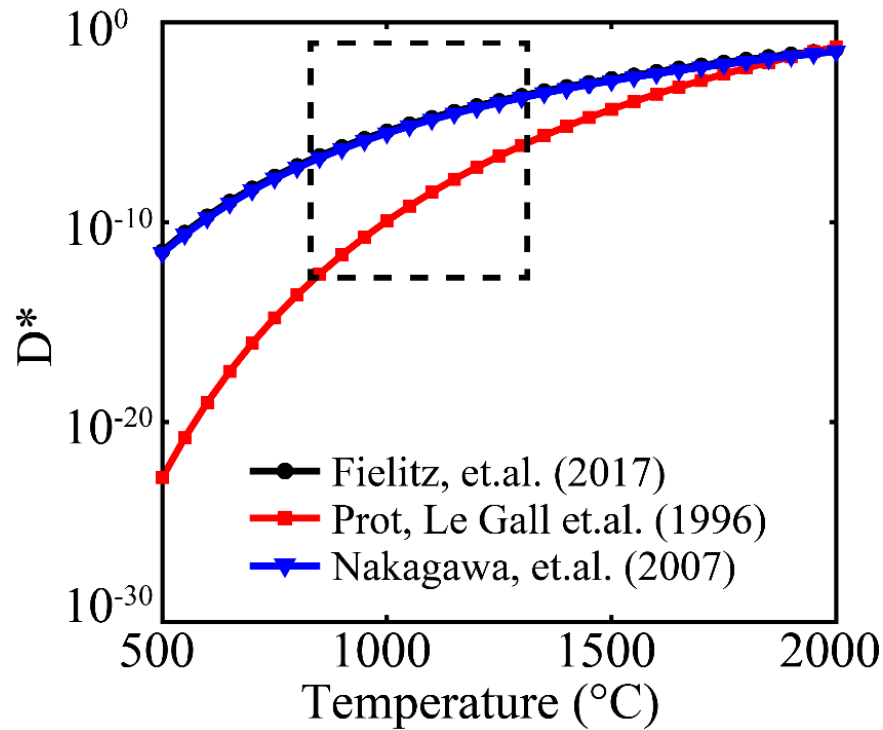


FIGURA 14. Relación entre la difusividad de oxígeno y aluminio en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ policristalina. Para temperaturas regulares de servicio de las turbinas a gas, la difusividad del aluminio es varios ordenes de magnitud mayor que la difusividad del oxígeno.

El modelo matemático que define el proceso de difusión-reacción del aluminio puede entonces expresarse, de manera adimensional, como se muestra a continuación:

$$\frac{\partial \hat{C}}{\partial \hat{t}} = \frac{t_c D_{Al}}{\varepsilon_c^2} (\nabla^2 \hat{C}),$$

$$\hat{C} = \frac{C}{C_0},$$

$$\hat{\mathbf{x}} = \frac{\mathbf{x}}{\varepsilon_c},$$

donde C_0 es la concentración de aluminio en la intercara TGO/BC, que a través de mediciones experimentales se obtiene un valor de 7% p/p y se asume constante durante todo el proceso;

y ε_c es el espesor inicial de la TGO (500 nm). La condición de frontera en la intercara TC/TGO es una condición asociada a una reacción heterogénea, y es definida a través de un balance de masa:

$$\nabla_n \hat{C} + D_a \hat{C} = 0,$$

donde D_a es el numero adimensional Damköhler que está dado por:

$$D_a = \frac{\varepsilon_c k_n}{D_{Al}},$$

$$k_n = k_0 e^{-Q/RT},$$

donde k_n es la tasa de reacción entre el aluminio y el oxígeno, $k_0 = 7.41 \times 10^{10} \text{ m/s}$ y $Q = 222 \text{ KJ/mol}$. El numero Damköhler relaciona la velocidad de reacción entre el oxígeno y el aluminio, y la difusión del aluminio dentro de la TGO. Para las condiciones de estudio del modelo, $D_a \sim 10^{20}$, indicando que la reacción es aproximadamente 20 órdenes de magnitud más rápida que la difusión, lo que indica que todo el aluminio que se difunde a través de la TGO y alcanza la intercara con la TC, reacciona inmediatamente con el oxígeno.

Finalmente, a través de un balance de masa en la intercara TC/TGO, se puede calcular el cambio de espesor de la TGO respecto al vector normal a la superficie, producto de la difusión y reacción del aluminio:

$$\Delta \hat{\varepsilon}_n = - \left(\frac{2D_{Al}t_C}{\rho_{TGO}\varepsilon_c^2} C_0 \hat{\nabla}_n \hat{C} \right) \Delta \hat{t}$$

Modelo de Esfuerzos.

Producto del cambio del perfil de temperatura en el sistema TBC y en el sustrato metálico, se produce una dilatación conjunta de todas las capas presentes, debido a que cada átomo en la red cristalina vibra en relación con una fuerza asociada a un potencial de enlace entre los componentes de la celda cristalina, y al absorber calor incrementa su energía cinética, y con ella la amplitud de su movimiento vibracional. Al producirse este fenómeno de manera colectiva, se obtiene como resultado un aumento en el volumen específico de la celda cristalina, lo que genera una respuesta macroscópica de aumento en el volumen del cuerpo que está siendo calentado. Desde el punto de vista de la mecánica de sólidos, esta dilatación genera esfuerzos en el sistema calentado, debido a que este cambio de volumen puede expresarse como una deformación respecto a un punto de referencia inicial. En el caso de sistemas con intercargas, la dilatación conjunta produce esfuerzos adicionales debido a que la naturaleza de cada material genera dilataciones térmicas diferentes, y las intercargas promueven la acumulación de esfuerzos al entrar en contacto un material con otro. Con el fin de encontrar el estado de esfuerzos en el sistema completo, se realiza un balance de momentum lineal para encontrar una ecuación de evolución del estado de esfuerzos del sistema, que se expresa como:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_i + \mathbf{F} = \rho_i \frac{d^2 \mathbf{u}_i}{dt^2},$$

donde \mathbf{u} es el vector desplazamiento, $\boldsymbol{\sigma}$ es el tensor de esfuerzos, \mathbf{F} es el conjunto de todas las fuerzas de cuerpo que pueden ser aplicadas en el sistema (como consecuencia de la aplicación de campos sobre el sistema) y ρ es la densidad del material. El subíndice i representa cada una de las capas del sistema TBC y el sustrato, sobre los cuales se realizará dicho balance. Como consecuencia de la presencia de diferentes capas dentro del sistema de estudio, se presenta una discontinuidad en el valor de los esfuerzos entre un material y otro, que puede ser representada a través de un balance de esfuerzos en la intercara:

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n})|_i = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n})|_{i+1},$$

donde \mathbf{n} es el vector normal a la intercara, y los subíndices i e $i + 1$ representan las dos capas contiguas que están en contacto. Adicionalmente, para la superficie inferior del sustrato metálico se considera una restricción al desplazamiento, expresada de la siguiente manera:

$$\mathbf{u} = 0.$$

El tensor de esfuerzos brinda información sobre el comportamiento mecánico de un material que es sometido a una fuerza externa, y este comportamiento depende a su vez de las fuerzas internas generadas producto de una deformación. Para sólidos, existen tres modelos generales que describen la respuesta mecánica frente a una deformación externa:

1. *Elasticidad*: Hay una respuesta lineal entre la deformación y el esfuerzo sufrido por un sólido. El comportamiento del material es completamente reversible cuando la carga externa es retirada.
2. *Viscoelasticidad*: La respuesta mecánica del material depende de la velocidad con la que se aplica una deformación y una vez la carga es retirada, hay un comportamiento irreversible del material.
3. *Plasticidad*: Los modelos de plasticidad dan cuenta del comportamiento irreversible de un material con la carga aplicada, donde la respuesta es comúnmente no lineal.

En este trabajo, se supondrá que la respuesta mecánica de todos los materiales del sistema TBC y el sustrato es de carácter elástico y lineal. Debido a las cargas y la alta temperatura a las que se encuentran sujetos, se conoce experimentalmente que tanto la BC como la TGO sufren procesos de deformación plástica [61, 62, 71]. Dentro del modelo de esfuerzos no se incluirá el comportamiento plástico de estas dos capas, debido a que esta respuesta es fuertemente dependiente de la microestructura del material y del movimiento de dislocaciones; características que no se han considerado dentro del modelo.

Con el supuesto de que los esfuerzos se establecen desde el régimen elástico, el tensor de esfuerzos puede ser expresado de acuerdo con la ley generalizada de Hooke para la elasticidad:

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mu\boldsymbol{\varepsilon} + (\lambda \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}) - \beta\Delta T)\boldsymbol{\delta},$$

donde $\boldsymbol{\varepsilon}$ es el tensor de deformación ($\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2}(\nabla\mathbf{u} + \nabla\mathbf{u}^T)$), $\boldsymbol{\delta}$ es el tensor identidad, ΔT es el cambio de temperatura respecto a una temperatura inicial y μ , λ y β son los parámetros de elasticidad de Lamé. Al aplicar la definición del tensor de deformación en función del desplazamiento, aplicarlo a la ley de Hooke e introducir este resultado en la ecuación de evolución del tensor de esfuerzos, se obtienen las ecuaciones de Navier de elasticidad, las cuales dictan la evolución del campo de desplazamientos como sigue:

$$\mu_i \nabla^2 \mathbf{u}_i + (\lambda_i + \mu_i) \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}_i) - \beta_i \nabla T_i + \mathbf{F} = \rho_i \frac{d^2 \mathbf{u}_i}{dt^2}.$$

Al igual que en el modelo de transferencia de calor, es conveniente introducir variables características que permitan el análisis dimensional de las ecuaciones de Navier, y de igual manera usar las previamente establecidas para el balance de energía:

$$\hat{\mathbf{u}} = \frac{\mathbf{u}(2\mu_c + \lambda_c)}{\beta_c \Delta T_c l_c},$$

$$\Delta T_c = T_H - T_L,$$

donde l_c , μ_c , λ_c y β_c son parámetros característicos del sistema relacionados con el sustrato metálico. Asumiendo que no hay campos externos actuando sobre el sistema que generen fuerzas de cuerpo, las ecuaciones de Navier adimensionales pueden ser expresadas de la siguiente manera:

$$\frac{\mu_i \hat{\nabla}^2 \hat{\mathbf{u}}_i + (\lambda_i + \mu_i) \hat{\nabla}(\hat{\nabla} \cdot \hat{\mathbf{u}}_i)}{(2\mu_c + \lambda_c)} - \frac{\beta_i}{\beta_c} \hat{\nabla} \theta_i = \frac{\rho_i l_c^2}{(2\mu_c + \lambda_c) t_c^2} \frac{d^2 \hat{\mathbf{u}}_i}{d\hat{t}^2}.$$

El lado derecho de esta ecuación tiene en cuenta el efecto inercial en la evolución del campo de desplazamientos, y a través de un análisis de escala teniendo en cuenta el tiempo y longitudes características del sistema, y las constantes elásticas de cada uno de los materiales que lo componen, se encuentra que este factor es del orden de 10^{-12} por lo tanto, esta componente inercial puede ser despreciada. De esta manera, la evolución del desplazamiento está gobernada a través de la ecuación:

$$\mu_i \hat{\nabla}^2 \hat{\mathbf{u}}_i + (\lambda_i + \mu_i) \hat{\nabla}(\hat{\nabla} \cdot \hat{\mathbf{u}}_i) = \frac{\beta_i (2\mu_c + \lambda_c)}{\beta_c} \hat{\nabla} \theta_i.$$

Solucionando este sistema de ecuaciones, con las condiciones de frontera anteriormente mencionadas, se obtiene el campo de desplazamientos \mathbf{u} en todo el sistema, al igual que su respectivo gradiente, el cual define el tensor de deformación $\boldsymbol{\varepsilon}$. Mediante la ley generalizada de Hooke, se puede encontrar el tensor de esfuerzos $\boldsymbol{\sigma}$ en cada una de las capas que conforman el sistema TBC. A partir del cálculo de los valores propios del tensor de esfuerzo, se calculan los esfuerzos principales σ_1 , σ_2 y σ_3 , los cuales definen la dirección y la magnitud del esfuerzo sobre un punto particular [108, 109], y que representan los esfuerzos normales máximos y mínimos en un punto. A partir de estos autovalores del tensor de esfuerzo se define una

energía almacenada por deformación, que sirve como criterio de falla para materiales dúctiles, y que puede calcularse a partir de la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]^{1/2}.$$

Este esfuerzo es conocido como el esfuerzo efectivo o el esfuerzo *Von Mises* σ_{VM} . Si en algún punto de un material σ_{VM} iguala el esfuerzo de cedencia σ_Y , entonces se considera que el material ha entrado en una condición de falla.

El crecimiento de la TGO se incluye dentro del análisis de esfuerzos como un tensor de deformación adicional $\boldsymbol{\varepsilon}^G$ para dicha capa, por lo que la definición del tensor de esfuerzos a través de la Ley generalizada de Hooke se convierte en:

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mu(\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}^G) + (\lambda \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}^G) - \beta \Delta T)\boldsymbol{\delta},$$

y la ecuación de evolución del campo de desplazamientos para la TGO, en función de la dilatación térmica y el crecimiento debido a la formación de nueva $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se expresa, de forma adimensional, como:

$$\begin{aligned} \mu_{TGO} \widehat{\nabla}^2 \widehat{\mathbf{u}}_{TGO} + (\lambda_{TGO} + \mu_{TGO}) \widehat{\nabla}(\widehat{\nabla} \cdot \widehat{\mathbf{u}}_{TGO}) \\ = \frac{\beta_{TGO}(2\mu_C + \lambda_C)}{\beta_C} \widehat{\nabla} \theta_{TGO} + 2\mu_{TGO}(\nabla \cdot \widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}^G) + \lambda_{TGO} \nabla(\text{tr}(\widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}^G)). \end{aligned}$$

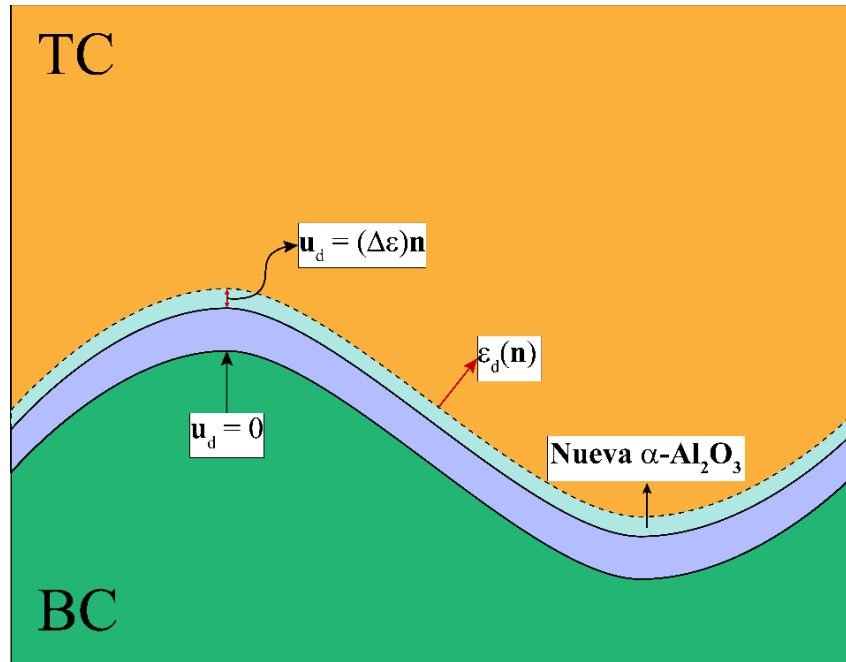


FIGURA 15. Diagrama esquemático del crecimiento de la TGO en la intercara TC/TGO. La formación de nueva $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ genera un esfuerzo análogo a una dilatación en la intercara con la capa cerámica, mientras que la intercara con la capa de anclaje permanece inmóvil.

El tensor de deformación asociado al crecimiento de la TGO $\boldsymbol{\varepsilon}^G$, se calcula al realizar un balance de esfuerzos sobre la TGO y TC, considerando que el desplazamiento \mathbf{u}_d (producto del crecimiento de la TGO) es nulo en la intercara TGO/BC, y que en la intercara TC/TGO, se produce una deformación calculada a partir del cambio de espesor de la TGO respecto al vector normal a la superficie $\Delta\hat{\varepsilon}_n$ obtenido en el balance de masa mencionado previamente, de tal manera que:

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_d = \begin{bmatrix} \varepsilon_T & 0 \\ 0 & \varepsilon_N \end{bmatrix},$$

donde $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_d$ es el tensor de deformación asociado al crecimiento de la TGO respecto a la intercara, ε_N es la deformación respecto al normal de la superficie que define la intercara TC/TGO y ε_T es la deformación tangencial, o lateral, producto de la reacción de formación de la TGO [110]. Esta deformación tangencial se produce cuando la reacción de formación se produce en el interior de la TGO, puntualmente, en las fronteras de grano de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo cual genera un desplazamiento lateral de los granos producto de la aparición de nuevo material. Dado que en este trabajo se considera que el fenómeno dominante en la formación de TGO es la difusión de iones de aluminio que reaccionan con el oxígeno en la intercara TC/TGO, se desprecia el efecto de la deformación tangencial en el análisis de esfuerzos. Por otro lado, la deformación normal se calcula como:

$$\varepsilon_N = \ln\left(1 + \frac{\Delta\varepsilon_T}{\varepsilon_C}\right),$$

donde ε_C es el espesor inicial de la TGO y $\Delta\varepsilon_T$ es el cambio de espesor en el tiempo respecto a la condición inicial (0.5 μm). Una vez se obtiene el tensor de deformación $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_d$, se aplica una rotación de coordenadas respecto al eje Y a través del Jacobiano \mathbf{J} , con el fin de obtener el tensor de deformación por crecimiento $\boldsymbol{\varepsilon}_d$ en función de la geometría de la intercara TC/TGO tal que:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_d = \mathbf{J}\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_d\mathbf{J}^T,$$

donde:

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} \text{Cos}\theta & \text{Sin}\theta \\ -\text{Sin}\theta & \text{Cos}\theta \end{bmatrix},$$

y θ es el ángulo que forma el vector normal a la superficie respecto al eje Y. Una vez obtenido el tensor $\boldsymbol{\varepsilon}_d$, se resuelven las ecuaciones de Navier de elasticidad con la contribución del crecimiento de la TGO como condición de frontera en el balance de esfuerzos en la intercara TC/TGO, y se obtiene el campo de desplazamientos \mathbf{u}_d producto del crecimiento de la TGO al igual que sus gradientes, los cuales definen el tensor de deformación $\boldsymbol{\varepsilon}^G$, el cual es utilizado en el balance general de esfuerzos sobre el sistema TBC.

Una vez obtenido el campo global de desplazamientos \mathbf{u} en función de la dilatación térmica y el crecimiento de la TGO, se procede a redistribuir los nodos de la malla. Por lo tanto, para

garantizar el balance de masa en cada una de las capas, la evolución de cada una de las intercaras esta dictaminada por la ecuación cinemática como sigue:

$$y_i^{t+1} = y_i^t + \left(u_y - u_x \frac{\partial y}{\partial x} \right),$$

donde y_i^{t+1} es la posición actualizada del i -ésimo nodo, u_y es la componente Y del desplazamiento, u_x es la componente X del desplazamiento y $\frac{\partial y}{\partial x}$ es la pendiente de la superficie en la posición del nodo i .

Implementación Numérica: Funciones Base Radial (RBF)

Debido al ensamble entre los modelos propuestos para estudiar los fenómenos de transferencia de calor, masa y balance de esfuerzos en un sistema compuesto por varias capas, y la evolución morfológica de éste, se plantea la necesidad de implementar un método numérico que permita la solución de las ecuaciones diferenciales que definen el comportamiento físico del sistema. Para solucionar problemas relacionados con fenómenos de transporte, los métodos numéricos convencionales más usados son el método de diferencias finitas (FDM) y el método de elementos finitos (FEM). Una de las principales dificultades que presenta el método de diferencias finitas, es que las geometrías que pueden usarse al implementar esta metodología deben ser altamente regulares, por lo que se utiliza normalmente en la solución de problemas que presenten geometrías cuadradas o rectangulares, donde los nodos en los que se discretiza el sistema permanecen en una posición constante a lo largo de la simulación. El método de elementos finitos, por otro lado, permite la incorporación de geometrías más complejas a través de mallas no regulares, siendo capaz de captar detalles de la morfología de sistemas donde las fronteras no presentan formas convencionales. Sin embargo, la precisión de la solución de las variables deseadas a través de este método es estrictamente dependiente de la resolución de la malla, sobre todo en zonas donde la geometría se torna altamente irregular. Además, para fenómenos asociados a problemas de fronteras móviles, se hace necesario implementar metodologías de remallado que garanticen una continuidad en la forma de los elementos en los que se discretiza el sistema, para evitar problemas de convergencia y estabilidad numérica del método, al igual que de precisión en las variables obtenidas a través de esta aproximación.

Debido a que en el caso de estudio del sistema TBC se presentan ambos escenarios, donde se tienen geometrías no lineales en las intercaras de algunas de las capas y donde, como consecuencia de los fenómenos de deformación y crecimiento de TGO mencionados previamente, se genera un movimiento de las intercaras del sistema, se hace necesario la implementación de una metodología que permita superar estas dificultades. Los métodos de colocación se presentan como una alternativa a los métodos convencionales presentados anteriormente debido a que son métodos independientes de malla, evitando los inconvenientes del remallado y la discretización del dominio para geometrías poco regulares. El método de funciones base radial, ó RBF, es un método de colocación cuya idea fundamental es que un campo variable en un espacio continuo puede aproximarse como la combinación lineal de unas funciones base y unos coeficientes de interpolación lineales, en

un dominio discretizado [111]. Para el sistema de estudio, los campos de desplazamiento, temperatura y concentración pueden expresarse como:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(\mathbf{x}) &\approx \tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{x}) = \sum_j^N \Phi_u(\|\mathbf{x} - \mathbf{x}_j\|) \alpha_j, \\ \mathbf{T}(\mathbf{x}) &\approx \tilde{\mathbf{T}}(\mathbf{x}) = \sum_j^N \Phi_T(\|\mathbf{x} - \mathbf{x}_j\|) \beta_j, \\ \mathbf{C}(\mathbf{x}) &\approx \tilde{\mathbf{C}}(\mathbf{x}) = \sum_j^N \Phi_C(\|\mathbf{x} - \mathbf{x}_j\|) \xi_j, \end{aligned}$$

donde α_j , β_j y ξ_j son los coeficientes de la interpolación, Φ es la función base radial que depende de la distancia euclidiana entre dos puntos del dominio $\|\mathbf{x} - \mathbf{x}_j\|$. Los coeficientes son calculados a partir de la solución de un sistema lineal de ecuaciones, una vez esta aproximación numérica es introducida dentro de las ecuaciones de balance que rigen el sistema y sus condiciones de frontera. Para la selección de la función base Φ , se tienen varios tipos de función que son listados a continuación:

NOMBRE	Φ
Thin Plate Spline (TPS)	$r^{2m-2} \log(r)$
Multicuadrática	$(r^2 + c^2)^{m/2}; m > 0$
Multicuadrática Inversa	$(r^2 + c^2)^\beta; \beta > 0$
Gaussiana	e^{-cr^2}

TABLA 1. Funciones base radial más comunes.

En las funciones multicuadrática, multicuadrática inversa y gaussiana, se encuentra un parámetro c o parámetro de forma, el cual no tiene significado físico y debe ser optimizado de acuerdo con el tipo de problema a solucionar y a la geometría a discretizar. A pesar de que este tipo de funciones converge de una manera rápida, y de que la función TPS converge de manera lineal con el número de nodos, esta última función es comúnmente usada en la solución de problemas de mecánica de fluidos y transferencia de calor, debido a que evita el uso de parámetros de forma y que la precisión y convergencia de la solución puede ser ajustada fácilmente a través del parámetro m , que dicta el orden del spline. En este trabajo, se usa una función base TPS con un orden $m = 3$ para los campos de temperatura y desplazamiento y $m = 2$ para el perfil de concentración.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

A continuación, se presentan los principales resultados de este trabajo. Como primera parte se encuentran los resultados de la validación del método numérico. Seguido de esto, los resultados del modelo de crecimiento de TGO para diferentes condiciones de temperatura, y, por último, los resultados del estado de esfuerzos en el sistema TBC como función del perfil de temperatura y la morfología de las intercaras de la TGO.

Validación del Método.

Para la validación del método RBF en la solución de los problemas acoplados de transferencia de calor y estado de esfuerzos, se seleccionó el software comercial COMSOL, que soluciona problemas convencionales de fenómenos de transporte a través del método de elementos finitos. Tanto para el método RBF como para el uso de COMSOL, se construyeron 4 capas donde a cada una de ellas se les asignaron las propiedades físicas de los componentes del sistema TBC y el sustrato metálico. Dichas propiedades son listadas a continuación:

Propiedades	Sustrato	BC	TGO	TC
Módulo de Young (GPa)	160	110	320	40
Densidad ($\frac{kg}{m^3}$)	8220	7320	3980	5650
Relación de Poisson	0.33	0.33	0.24	0.21
Coef. Expansión Térmica ($\frac{1}{K}$)	1.6×10^{-5}	1.4×10^{-5}	8×10^{-6}	1.1×10^{-5}
Conductividad Térmica ($\frac{W}{m \cdot K}$)	25	16	6.8	1 (Efectiva)
Capacidad Calorífica ($\frac{J}{kg \cdot K}$)	520	500	860	480
Esfuerzo de Cedencia (MPa)	750	450	1100	410

TABLA 2. Propiedades físicas de cada material del sistema de estudio.

Para este proceso, el tamaño del sistema se asignó de manera equivalente en ambos métodos: Longitud de 300 μm , un espesor de TC igual a 200 μm , una capa inicial de TGO de 0.5 μm , un espesor inicial de BC de 100 μm y un tamaño del sustrato igual a 500 μm . En la validación, se consideró la morfología de las intercaras de la TGO con la BC y la TC. Se evaluó tanto un sistema con intercaras planas, como con intercaras sinusoidales. Para el caso sinusoidal, se escogió una longitud de onda de 150 μm y una amplitud de onda de 10 μm . Ambos sistemas son calentados desde una temperatura igual a 400 °C a una tasa constante de 10°C/s, hasta que alcance una temperatura en la superficie de la TC igual a 900 °C, y en la superficie del sustrato de 700 °C. Una vez se obtienen estas condiciones, se evalúan las variables de desplazamiento, deformaciones y temperatura, y se calculan los promedios a diferentes niveles espaciales en la dirección paralela al flujo de calor en el estado estacionario, con el fin de comparar las soluciones de dichos campos entre ambos métodos.

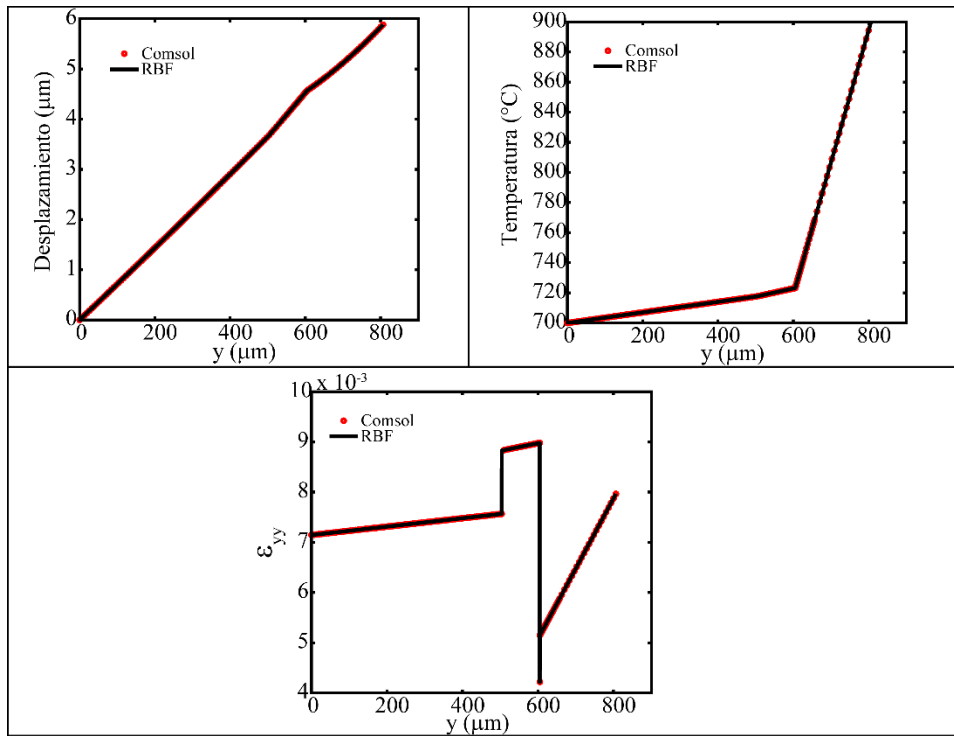


FIGURA 16. Campos medios de desplazamiento, temperatura y deformación para un sistema con intercaras planas en la TGO. La línea negra representa las variables medidas a través del modelo RBF, mientras que los círculos rojos son la medida obtenida a partir de COMSOL.

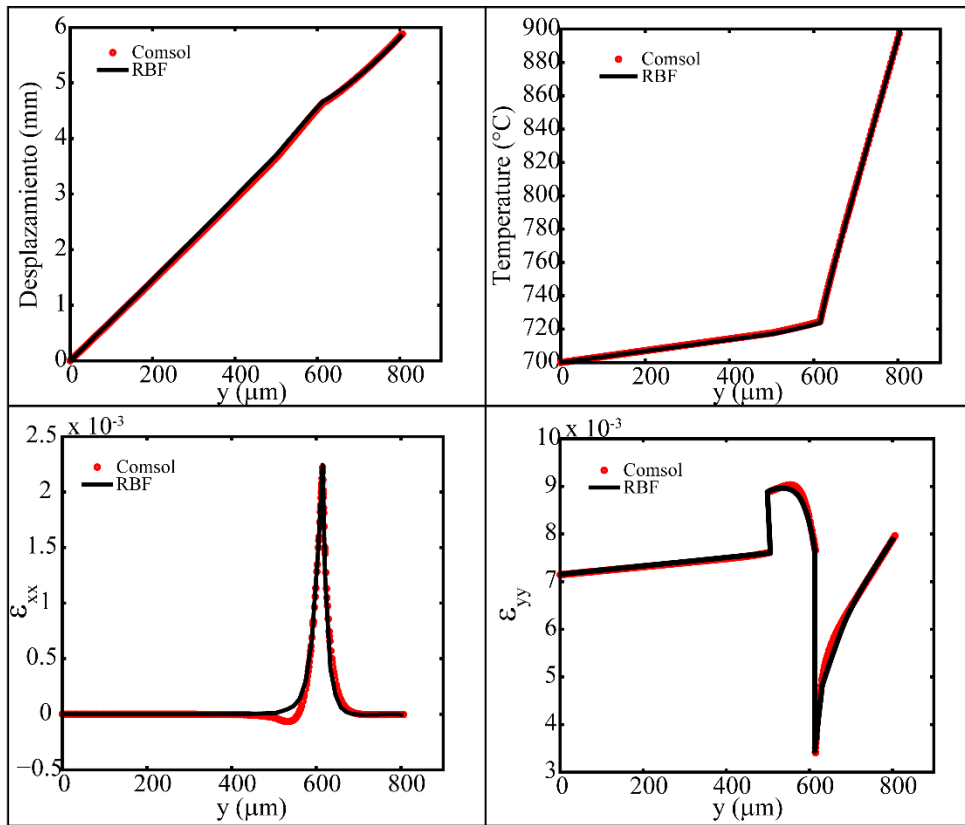


FIGURA 17. Campos medios de desplazamiento, temperatura y deformación para un sistema con sinusoidales en la TGO. La línea negra representa las variables medidas a través del modelo RBF, mientras que los círculos rojos son la medida obtenida a partir de COMSOL.

Como puede evidenciarse en las figuras 16 y 17, los campos de desplazamiento y temperatura en ambos sistemas (plano y ondulado) coinciden para las simulaciones realizadas a través de Comsol y RBF. Ambos perfiles se superponen a lo largo de todo el sistema, indicando que el método numérico implementado en este trabajo es capaz de reproducir la solución que provee un software comercial, no solo para intercaras simples, sino también para aquellos sistemas que presentan intercaras con formas no planas. Sin embargo, el campo de deformaciones medio no es exactamente igual para ambas metodologías para el sistema que posee intercaras sinusoidales en la TGO. Esto se debe a que la precisión de las variables de salida calculadas a través de RBF depende de la distribución de los nodos cercanos a las fronteras, y al tener geometrías onduladas, dicha distribución afecta el comportamiento de los coeficientes de interpolación, lo cual se ve reflejado en el valor de los gradientes de la función encontrada que, para el presente caso, corresponden al valor del tensor de deformación de cada una de las capas. Sin embargo, a través del cálculo de la norma 2 del error entre la deformación calculada por el método RBF y Comsol, se encontró que la diferencia entre ambas funciones es de alrededor del 8%, lo cual permite concluir que a pesar de la diferencia en el valor de los gradientes calculados a través de RBF, dicha metodología se aproxima de manera correcta a la respuesta elástica generada por la dilatación térmica producto del cambio de temperatura.

Crecimiento de la TGO.

Una vez verificada la metodología RBF para la solución de los problemas presentes en el sistema TBC, se simuló el crecimiento de la capa de óxido TGO. Se seleccionaron 4 condiciones de temperatura diferentes en la superficie de la capa cerámica (700, 800, 900 y 1000 °C) al igual que 4 correspondientes temperaturas en la parte inferior del sustrato metálico (600, 700, 800 y 900 °C), que garantizan un ΔT constante, igual a 100 °C. Se simularon diferentes condiciones de morfología de la TGO, iniciando con un sistema completamente plano. De igual manera se seleccionaron dos diferentes longitudes de onda para la intercara (100 y 150 μm), y dos amplitudes de onda (5 y 10 μm), y se promedió el valor del espesor a lo largo de toda la capa para simulaciones que consideraron una operación de 4000 horas.

Para el crecimiento de la TGO, se consideró una capa inicial de 0.5 μm que incrementa su espesor como producto de la reacción entre el aluminio que se difunde a través de las fronteras de grano de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el oxígeno presente en el ambiente, generando de esta manera capas adicionales de TGO en la intercara con la TC, desplazando de manera vertical la capa cerámica. En la figura 18 se evidencia el proceso por el cual la malla establecida para la solución numérica es actualizada en función del crecimiento calculado de la TGO. Los nodos pertenecientes a la TGO son redistribuidos en función del desplazamiento de la intercara TC/TGO, y la capa superior que representa la TC es desplazada para garantizar la continuidad de la frontera. Una vez se realiza este proceso, se realiza una interpolación en los valores de la temperatura y concentración de Aluminio (en el caso de la TGO) para la nueva posición de los nodos, con el fin de actualizar la solución de los campos calculados. Los resultados arrojaron perfiles idénticos en los valores medios de crecimiento de TGO para cada una de las condiciones de morfología de las intercaras, dando a entender que a través del mecanismo de difusión que depende solo del gradiente de potencial químico, no se generan cambios marcados en la morfología de la intercara TC/TG, producto del crecimiento de la TGO. Esto es algo que va en contravía con lo observado directamente en la experimentación, donde se

observa como el crecimiento de la TGO es ampliamente heterogéneo, dando lugar a zonas con un espesor considerablemente mayor respecto a zonas vecinas. Este fenómeno puede deberse a que, al ser la TGO un producto de reacción que se está produciendo en la intercara de dos materiales, es altamente probable que la reacción se produzca a diferentes velocidades a lo largo de la intercara entre el cerámico y el metal, y en esta metodología se consideró que la reacción y la difusión de aluminio a lo largo de toda la TGO solo dependía de la temperatura.

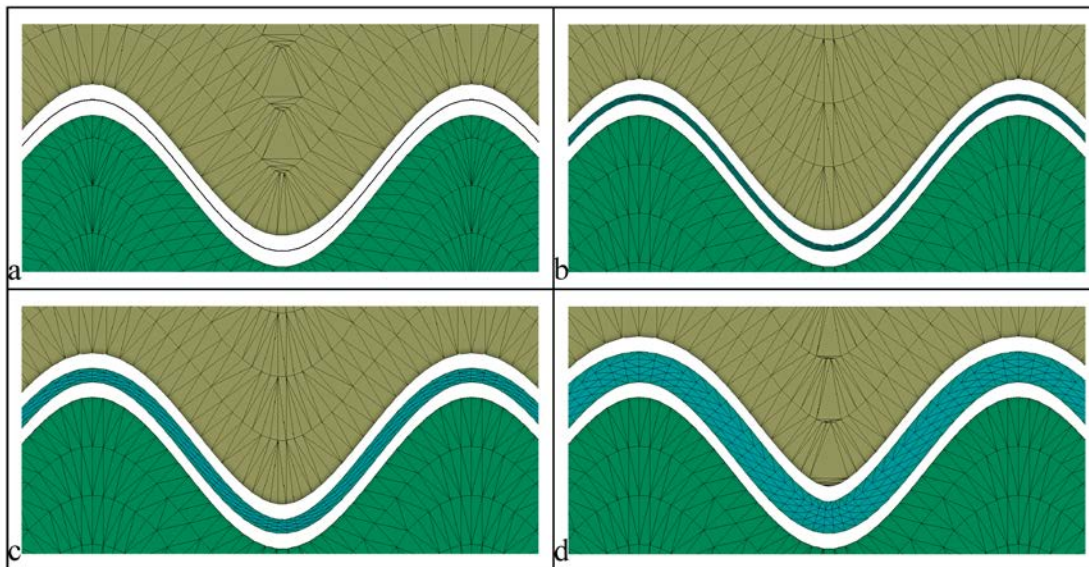


FIGURA 18. Evolución de la malla estructurada a partir del crecimiento de la TGO. A medida que la TGO crece (de (a) hacia (d)) y desplaza la TC, se redistribuyen los nodos internos tanto de la TGO como de la TC en función del desplazamiento obtenido

En la figura 19 se observa, como el crecimiento de la TGO es fuertemente potenciado por la temperatura. Para las temperaturas de 700 °C en la superficie y 600 °C en el sustrato metálico, el crecimiento de la TGO fue de apenas observable, y para el sistema con temperaturas de 800 °C en la TC y 700 °C en el sustrato fue de unos cientos de nanómetros. A partir de una temperatura de 900 °C en la superficie del cerámico, el crecimiento de la TGO se hace más notorio, alcanzando tamaños cercanos a 4 μm en un tiempo de 4000 h, y para una temperatura de 1000 °C en la TC, el crecimiento de la TGO aumento exponencialmente, alcanzando un tamaño de 16 μm en las mismas 4000 horas. Este fenómeno se produce debido a que la difusividad del aluminio es directamente dependiente de la temperatura, incrementando de manera exponencial. Se puede observar como la temperatura de 900 °C en la TC se convierte en una temperatura crítica para este caso particular de crecimiento, ya que, a partir de este valor, la TGO presenta cambios en su tamaño que son considerables, teniendo en cuenta que, a partir de mediciones experimentales, se ha determinado que cuando el crecimiento de la TGO alcanza valores cercanos a las 5 μm , se producen los fenómenos de delaminación y agrietamiento más críticos, que producen la falla del sistema. Sin embargo, hay que considerar también la temperatura del sustrato metálico. Dado que la TC tiene una conductividad térmica muy baja, la condición aislante del sistema está dada por la capacidad que tiene esta capa cerámica de reducir la temperatura considerablemente. Por ende, la temperatura a la que se encuentra la TGO tiene valores muchos más cercanos a los que presenta el sustrato que aquellos impuestos en la superficie de la TC, dando a entender que

la refrigeración del sustrato metálico también es un factor que puede potenciar el crecimiento de la TGO para las mismas condiciones de temperatura presentes en la parte superior del sistema.

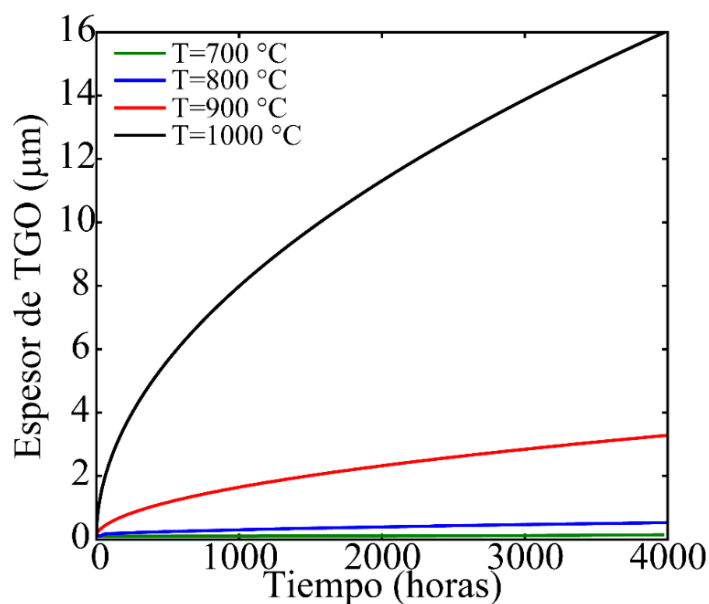


FIGURA 19. Espesor promedio de la TGO (en micras) como función del tiempo (en horas) para 4 diferentes condiciones de temperatura en la TC, conservando un gradiente respecto a la superficie del sustrato de 100 °C.

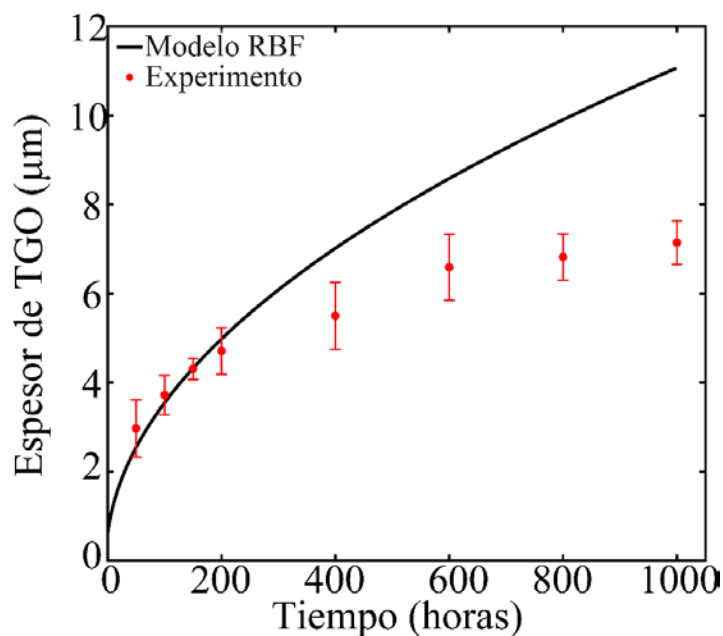


FIGURA 20. Curva de crecimiento de TGO para una temperatura de 1100 °C. La curva negra muestra el resultado del espesor medio de la TGO utilizando el modelo de transferencia de masa, mientras que los marcadores rojos muestran los resultados del crecimiento.

Adicionalmente, se comparó los resultados de una simulación de crecimiento de TGO a 1100 °C con resultados experimentales de crecimiento a la misma temperatura obtenidos

previamente. Como puede apreciarse en la figura 20, el comportamiento del espesor de la TGO modelado es de carácter parabólico al igual que para otras temperaturas simuladas, dado el proceso difusivo que gobierna el crecimiento de esta capa. Se observa que para las primeras 200 horas de simulación, el modelo se ajusta de manera apropiada con los datos experimentales, aunque a medida que incrementa el tiempo, el modelo sobreestima el espesor medio de la TGO. Esto se debe a que dentro del modelo se asumió una concentración de aluminio constante en la BC (7 % p/p), y dentro de lo establecido en el estado del arte, se evidencia como la disminución local de aluminio en la intercara TGO/BC es uno de los mecanismos de daño más comunes, y que se presenta a medida que se produce el crecimiento de la TGO. Adicionalmente, solo se consideró dentro del presente modelo, un único mecanismo promotor de la difusión como el gradiente de potencial químico, teniendo presente que el gradiente de esfuerzo hidrostático promueve o inhibe la difusión de especies en un sólido cristalino en función del estado local de tensiones o compresiones, lo cual genera un flux adicional de átomos. También, el estado local de esfuerzos afecta la difusividad de los elementos que migran, de tal manera que para zonas que se encuentren a compresión la difusividad efectiva disminuye y para zonas a tracción la difusividad incrementa [112, 113, 114].

Teniendo en cuenta estas consideraciones, a partir del ajuste del modelo de crecimiento de TGO y los datos experimentales se obtiene un valor de difusividad del Aluminio en la TGO de $1.286 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$, el cual es comparable con el valor encontrado a partir de la relación obtenida en [107] para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ policristalina a través de marcadores isotópicos ($6.79 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$). Esto evidencia la validez del modelo implementado y refuerza la hipótesis de que la difusión de aluminio a través de las fronteras de grano es el mecanismo principal de crecimiento de la TGO en la intercara con la TC.

Estado de Esfuerzos en función de la temperatura y morfología de TGO.

Para estudiar el efecto de la temperatura en el estado de esfuerzos del sistema, se escogieron dos condiciones de temperatura particulares para la superficie de la TC: 900 °C y 1000 °C. La temperatura en la superficie del sustrato metálico varía entre 600 y 800 °C. Bajo estas condiciones, se seleccionaron diferentes morfologías sinusoidales para la TGO, con tres diferentes longitudes de onda (50, 100 y 150 μm) y tres amplitudes de onda (2.5, 5 y 10 μm). Todos los sistemas fueron calentados a una tasa constante de 10 °C/s desde una temperatura de referencia de 400 °C, y se evaluaron las condiciones de esfuerzos una vez se alcanzó el estado estacionario.

1. Capa de Anclaje: En la BC, se observó que el incremento de la temperatura en la superficie de la TC genera un cambio mínimo en el valor medio de los esfuerzos principales σ_1 y σ_2 (Figura 21), para un mismo valor de temperatura en el sustrato metálico, debido a la baja conductividad térmica del recubrimiento cerámico que permite una reducción sustancial del perfil de temperatura, haciendo que la dilatación térmica de la capa de anclaje sea menor. Por otro lado, el incremento en la temperatura de la superficie del sustrato metálico genera un incremento significativo en la magnitud de los esfuerzos presentados en la BC, ya que esto genera una expansión mayor tanto de dicho sustrato como de la misma BC, lo cual se ve reflejado en el esfuerzo principal σ_1 , generando zonas de compresión mayoritariamente en las crestas de la intercara TGO/BC,

y de tracción en los valles (Figuras 24 a 27, (a)-(c)). Estos resultados van en contravía a los presentados en el estado del arte, debido a que el análisis de esfuerzos presentado se realiza durante el proceso de calentamiento del sistema TBC desde una temperatura base de 400 °C hasta el rango de temperaturas convencional encontrado en turbinas a gas, mientras que los análisis de la literatura plantean el estado base, o libre de esfuerzos, como la condición a alta temperatura y los esfuerzos se presentan al momento de enfriar el sistema hasta temperatura ambiente. Esto se debe a que una de las motivaciones principales del estudio de los mecanismos de falla en sistemas TBC, es el efecto del ciclaje térmico en el daño de los recubrimientos, por lo que el calentamiento y enfriamiento del sistema es clave en el análisis presentado. En el presente trabajo, se considera un sistema isoterma que opera de manera continua, donde el estado libre de esfuerzos es aquel donde el sistema es precalentado a 400 °C antes de entrar en operación nominal.

El segundo esfuerzo principal σ_2 de la BC (Figura 21, (d)-(f)) muestra un alto efecto compresivo en esta capa, lo cual se debe a la rigidez que presentan las capas vecinas a la capa de anclaje, es decir, tanto la TGO como el sustrato metálico presentan un módulo de elasticidad mayor que el de la BC. Esto hace que, para una expansión térmica dada de la capa de anclaje, se presente una mayor dificultad al desplazar las capas que la rodean, generando un aumento de la magnitud de los esfuerzos. La magnitud de los esfuerzos compresivos aumenta significativamente con el aumento de la temperatura del sustrato, producto de una mayor dilatación de esta capa, mientras que el aumento de la temperatura de la TC no genera un cambio relevante en la magnitud del esfuerzo σ_2 .

A medida que la morfología de la TGO cambia, se evidenció como el estado de esfuerzos varía significativamente, dado que la forma sinusoidal de las intercaras TC/TGO y TGO/BC produce un estado de esfuerzos multiaxial que cambia dependiendo de las direcciones principales encontradas a partir de los valores propios del tensor de esfuerzos. Con el aumento de la longitud de onda de las intercaras de la TGO, o la disminución de la amplitud de onda, el valor de la curvatura media de la frontera disminuye y el valor medio del esfuerzo principal σ_1 disminuye, promoviendo la transición de zonas que se encuentran a tracción hacia estados de esfuerzos compresivos (Figura 21, (a)-(c)). Esto hace que el esfuerzo efectivo que se genera en esta capa, o esfuerzo Von Mises σ_{VM} , disminuya, lo cual reduce la probabilidad de generación y crecimiento de grietas, ya que la nucleación de dichas fisuras se promueve en zonas que se encuentran a tracción mientras que en zonas a compresión se presenta el fenómeno opuesto (Figuras 24 a 27, (g)-(i)).

2. **TGO:** En la TGO se observó que el estado de esfuerzos es principalmente de carácter compresivo (Figura 22), debido a que su coeficiente de dilatación térmica es el más bajo de todo el sistema TBC, y dichos esfuerzos compresivos aumentan su magnitud a medida que la temperatura del sustrato incrementa. Al igual que en la BC, el efecto del incremento de la temperatura de la TC es poco significativo en el cambio del estado de esfuerzos de la TGO. Adicionalmente, en esta capa se presenta el estado de esfuerzos más elevado (en magnitud), producto de su alta rigidez al ser un material cerámico con un elevado módulo de elasticidad, y al encontrarse en el medio de dos capas que poseen un mayor coeficiente de expansión térmica, lo cual se ve reflejado en el valor del esfuerzo Von Mises σ_{VM} de

esta capa (Figuras 24 a 27 (g)-(i)). Esto incrementa la probabilidad de nucleación y crecimiento de grietas en el interior de la TGO, dado que al ser un material cerámico posee un carácter frágil, al igual que aumenta la probabilidad de aparición de fenómenos como deformación plástica y creep que se ven potenciados en condiciones de alta temperatura.

A medida que incrementa la amplitud de onda, el esfuerzo principal σ_1 muestra como, en promedio, el estado de esfuerzos de la TGO pasa de un estado compresivo a uno de tracción, lo cual se evidencia de manera marcada para una amplitud de onda de $10\ \mu\text{m}$ y una longitud de onda de $50\ \mu\text{m}$ (Figura 22(c)), aumentando la posibilidad de nucleación de grietas en su interior. Este comportamiento también se ve reflejado en el esfuerzo principal σ_2 , cuya magnitud disminuye para el estado compresivo que se encuentra presente en la TGO a medida que la amplitud y longitud de onda aumenta (Figura 22, (d)-(f)), lo cual implica que las zonas que se encuentran sometidas a tracción aumentan ((Figuras 24 a 27 (a)-(f))). Se puede observar que los esfuerzos de tensión se producen en las crestas de la TGO, en contrapartida de lo presentado en la BC (lo cual equilibra el estado local de esfuerzos), lo cual indica que de generarse grietas en la TGO es altamente probable que su crecimiento sea dirigido hacia la intercara con la TC, lo cual es acorde a lo presentado en la literatura [47] como uno de los mecanismos fundamentales de daño en los sistemas TBC.

- 3. Capa Cerámica:** El estado de esfuerzos del recubrimiento cerámico es el menor de todo el sistema TBC, debido a que una de sus fronteras se encuentra libre para el desplazamiento debido a la expansión térmica. El esfuerzo principal promedio $\langle\sigma_2\rangle$ se mantiene casi constante al cambiar la geometría de la intercara TC/TGO, producto de la superficie libre que tiene dicha capa y que permite movilidad de esta capa en la dirección Y, mientras que el esfuerzo $\langle\sigma_1\rangle$ disminuye en magnitud a medida que la curvatura de la frontera con la TGO disminuye (la amplitud de onda disminuye y la longitud de onda aumenta) (Figura 23). En cuanto al efecto de la temperatura en el estado de esfuerzos, se observó que la magnitud del esfuerzo σ_1 incrementa con el incremento de la temperatura del sustrato, producto de la dilatación que esta capa tiene y que, por tanto, desplaza todas las capas que se encuentran por encima de él, mientras que en el esfuerzo σ_2 se nota el efecto del cambio de la temperatura en la superficie de la TC, donde el esfuerzo compresivo incrementa al pasar de $900\ ^\circ\text{C}$ a $1000\ ^\circ\text{C}$. A su vez, el esfuerzo con Mises es también el menor esfuerzo del sistema TBC, siendo ligeramente superior en los valles de la intercara TC/TGO (Figuras 24 a 27, (g)-(i)), aunque dista ampliamente del valor del esfuerzo de cedencia de la TC, por lo que la probabilidad de falla en esta capa es relativamente baja.

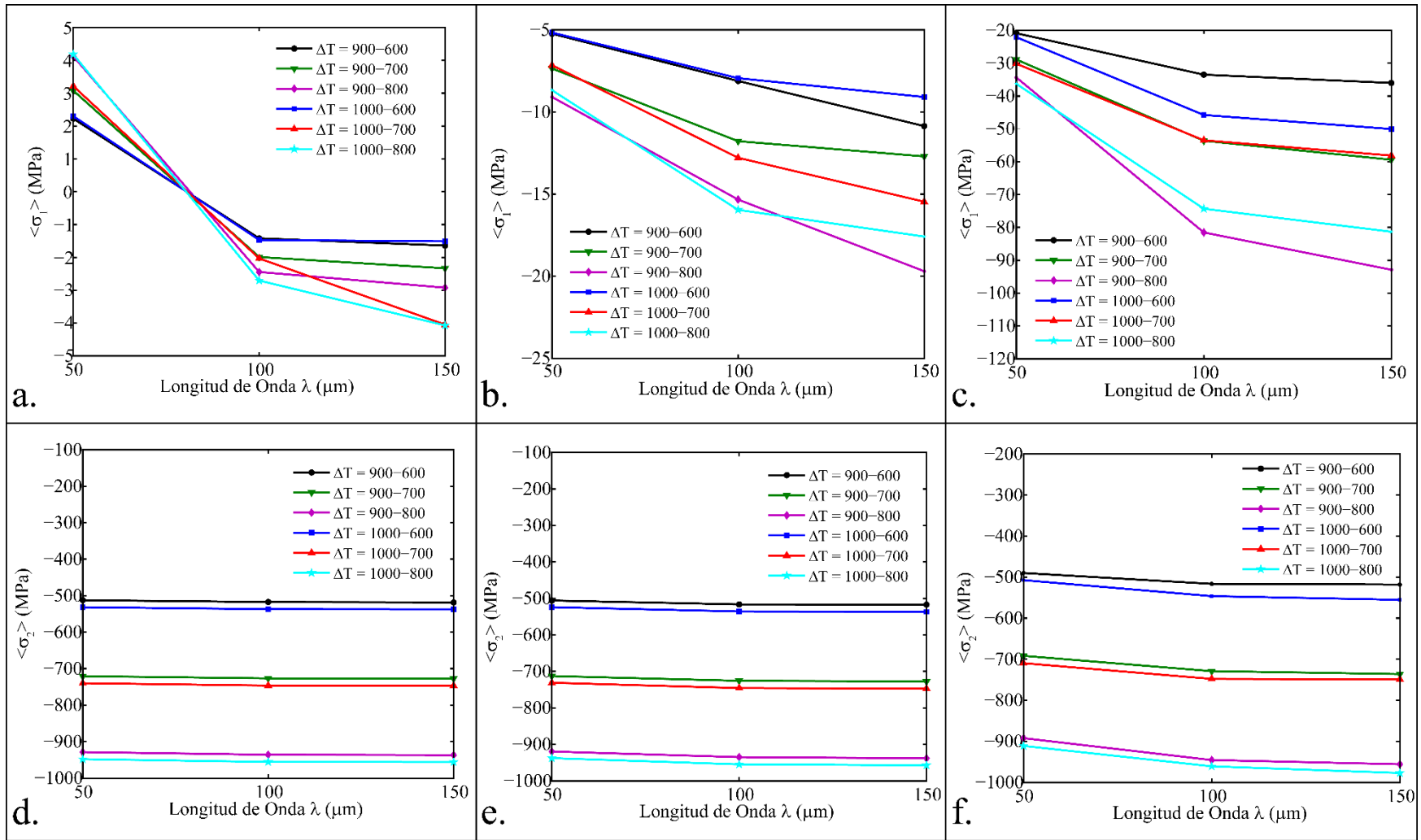


FIGURA 21. Esfuerzos principales promedio $\langle \sigma_1 \rangle$ y $\langle \sigma_2 \rangle$ para la capa BC en función de la temperatura y la morfología de las intercaras TC/TGO y TGO/BC. La longitud de onda que define la forma sinusoidal de la TGO oscila entre 50 y 150 μm y se consideraron 3 amplitudes de onda: 2.5 μm (a y d), 5 μm (b y e) y 10 μm (c y f).

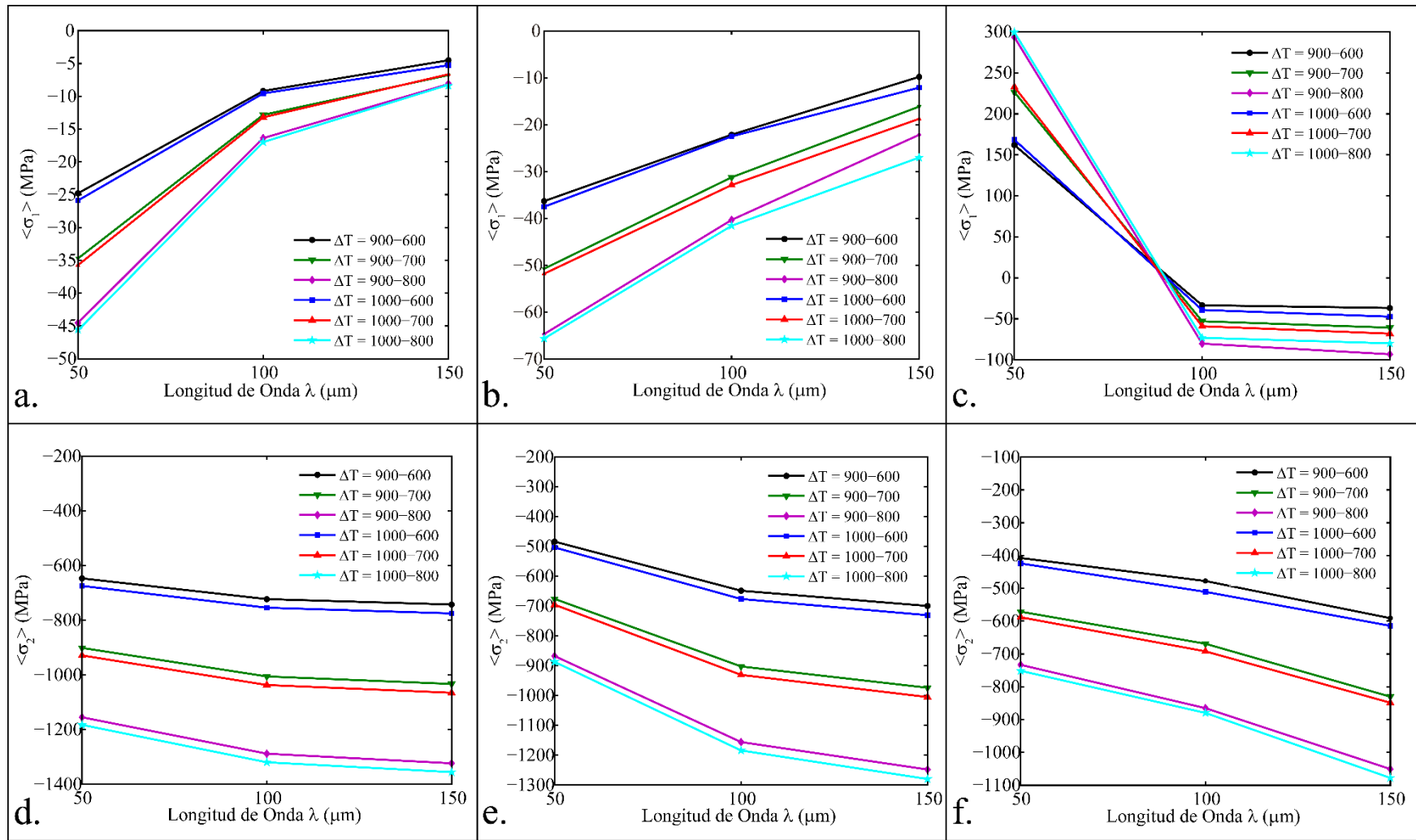


FIGURA 22. Esfuerzos principales promedio $\langle \sigma_1 \rangle$ y $\langle \sigma_2 \rangle$ para la capa TGO en función de la temperatura y la morfología de las intercaras TC/TGO y TGO/BC. La longitud de onda que define la forma sinusoidal de la TGO oscila entre 50 y 150 μm y se consideraron 3 amplitudes de onda: 2.5 μm (a y d), 5 μm (b y e) y 10 μm (c y f).

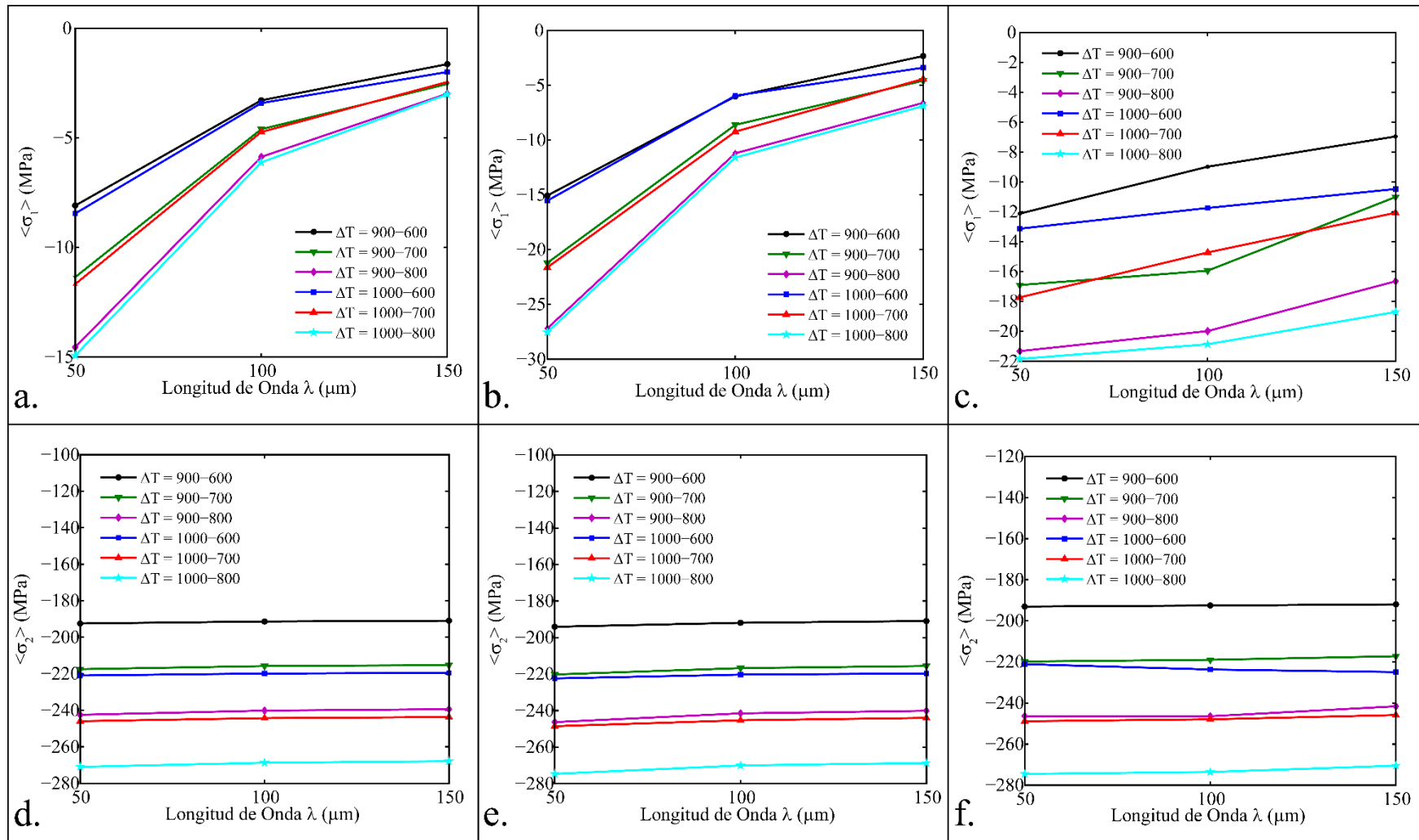


FIGURA 23. Esfuerzos principales promedio $\langle \sigma_1 \rangle$ y $\langle \sigma_2 \rangle$ para la capa TC en función de la temperatura y la morfología de las intercaras TC/TGO y TGO/BC. La longitud de onda que define la forma sinusoidal de la TGO oscila entre 50 y 150 μm y se consideraron 3 amplitudes de onda: 2.5 μm (a y d), 5 μm (b y e) y 10 μm (c y f).

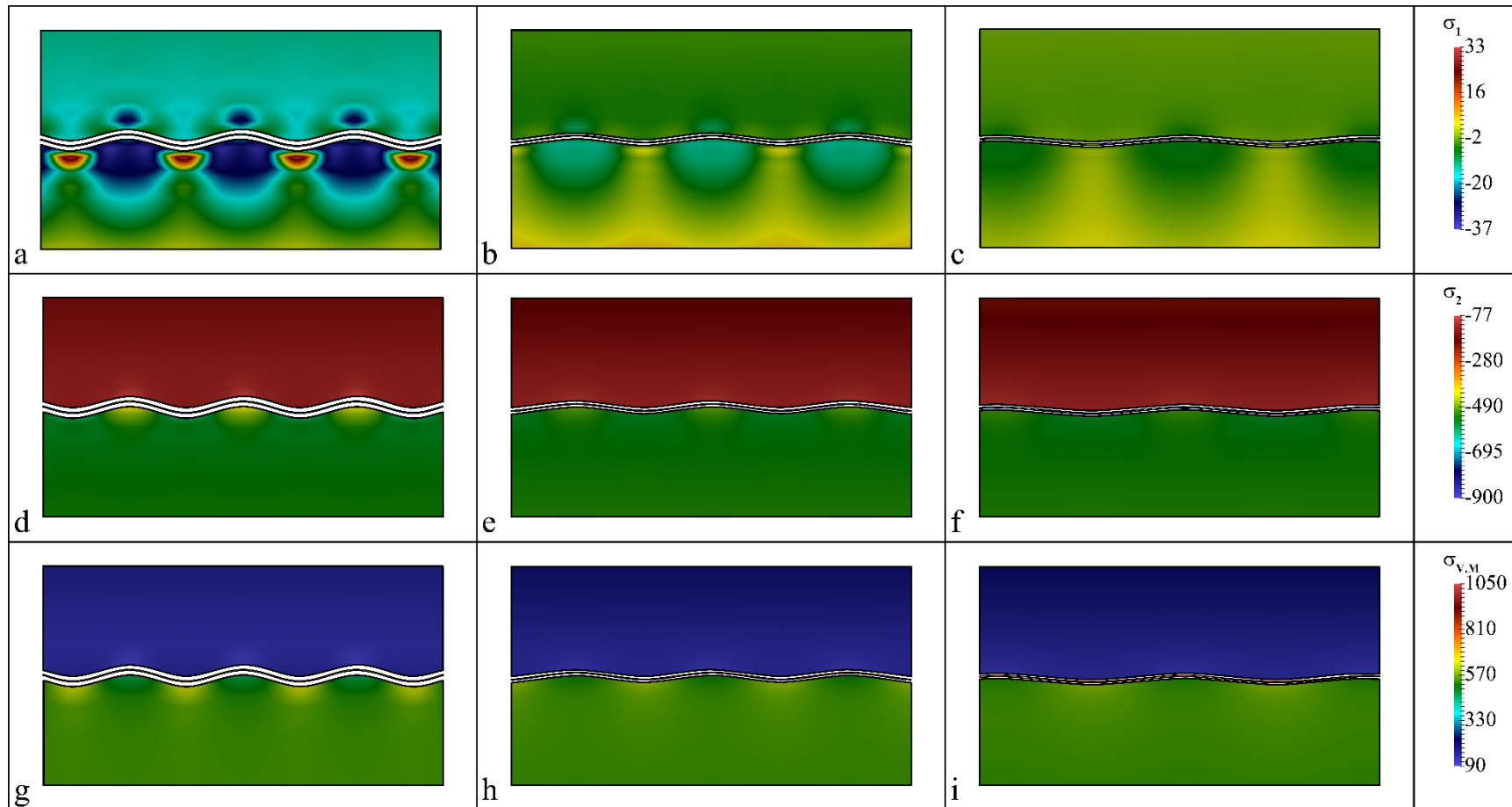


FIGURA 24. Contorno de los esfuerzos principales σ_1 (a-c), σ_2 (d-f) y el esfuerzo Von Mises $\sigma_{v,M}$ (g-i) para el sistema TBC, con una temperatura de sustrato igual a 600 °C y de 1000 °C en la superficie de la TC, una amplitud de onda de la TGO de 2.5 μm , para una longitud de onda de 50 μm (figuras (a), (d) y (g)), 100 μm (figuras (b), (e) y (h)) y 150 μm (figuras (c), (f) y (i)).

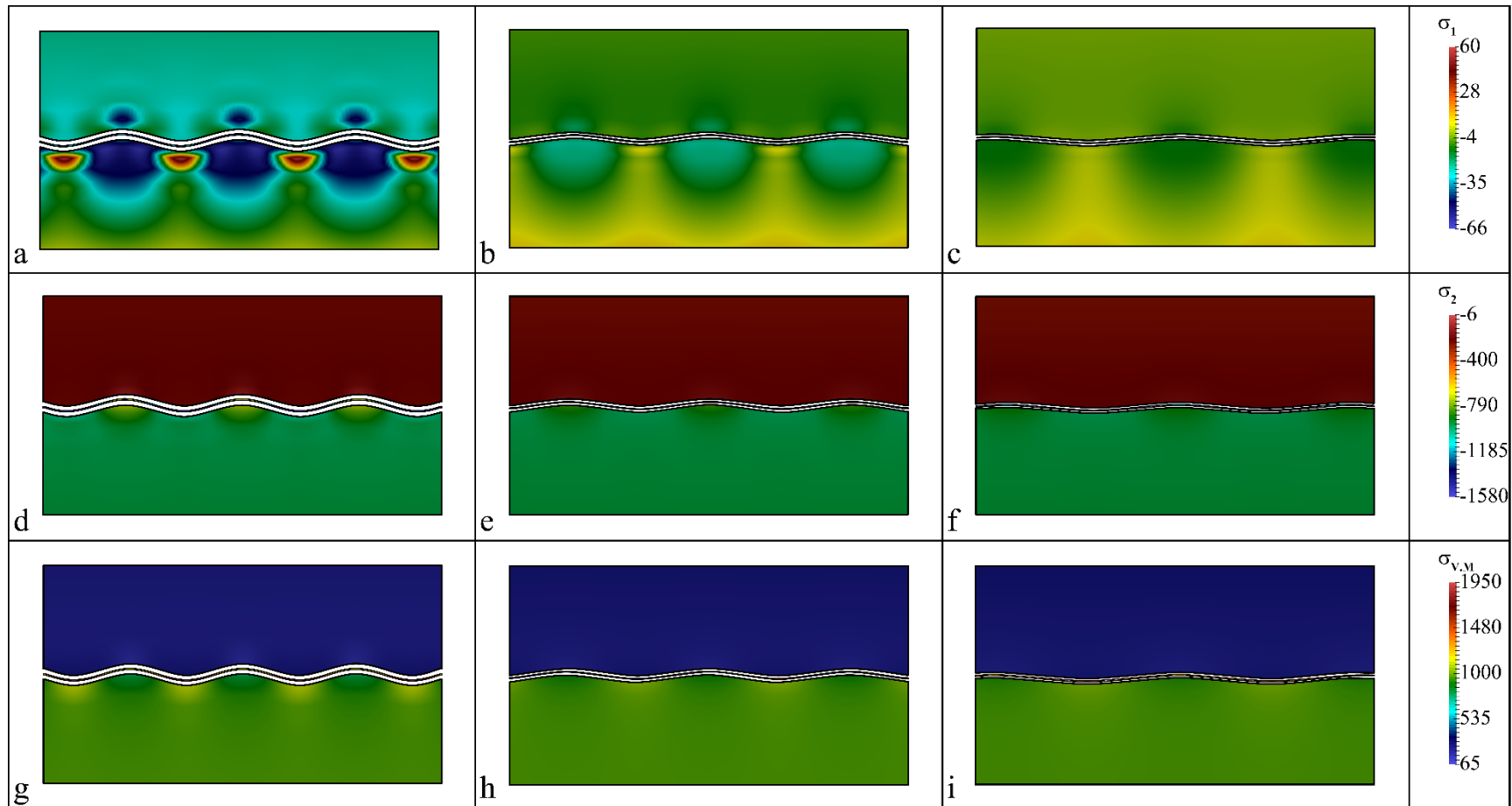


FIGURA 25. Contorno de los esfuerzos principales σ_1 (a-c), σ_2 (d-f) y el esfuerzo Von Mises $\sigma_{v,M}$ (g-i) para el sistema TBC, con una temperatura de sustrato igual a 800 °C y de 1000 °C en la superficie de la TC, una amplitud de onda de la TGO de 2.5 μm , para una longitud de onda de 50 μm (figuras (a), (d) y (g)), 100 μm (figuras (b), (e) y (h)) y 150 μm (figuras (c), (f) y (i)).

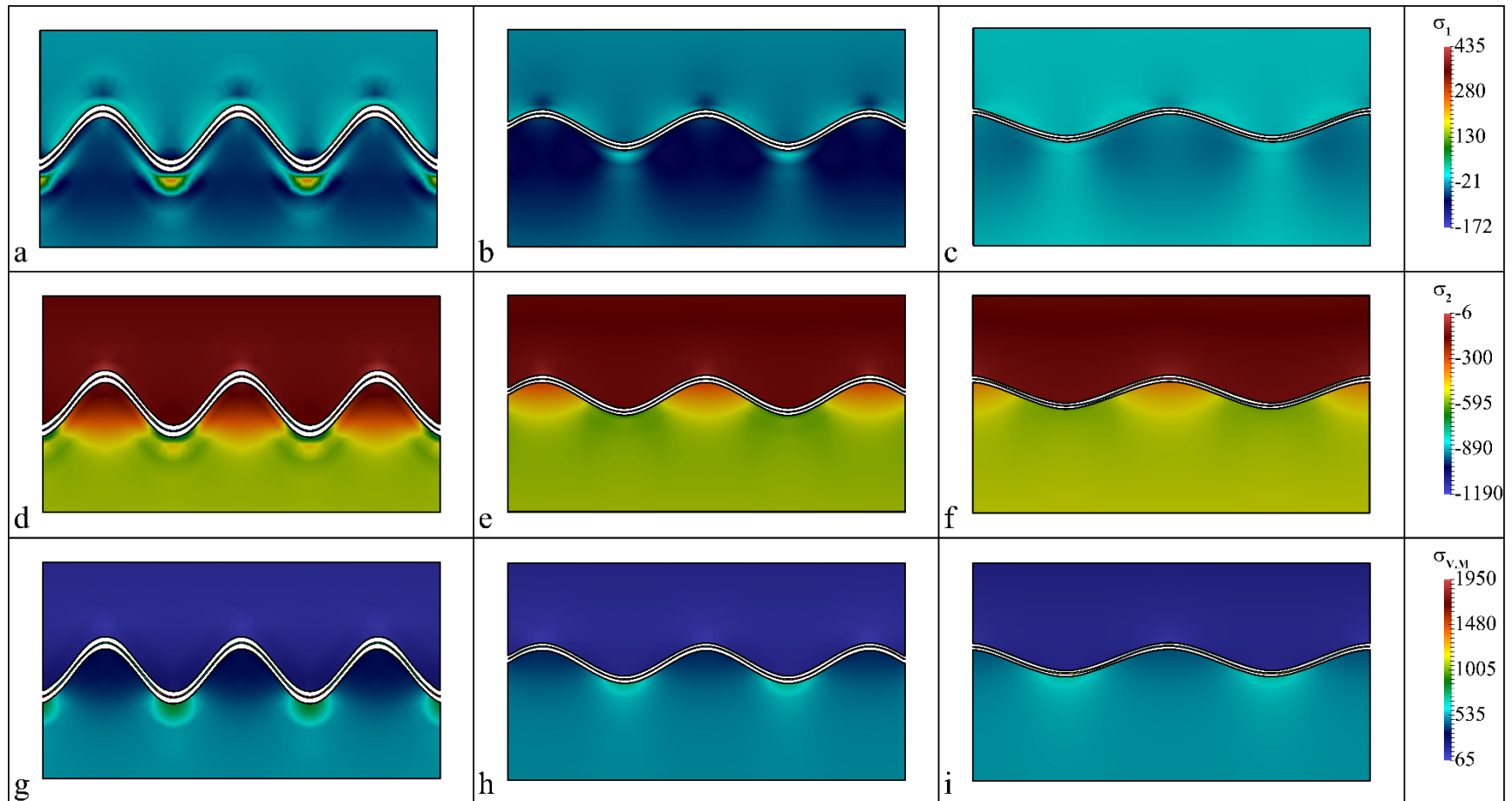


FIGURA 26. Contorno de los esfuerzos principales σ_1 (a-c), σ_2 (d-f) y el esfuerzo Von Mises $\sigma_{v.M}$ (g-i) para el sistema TBC, con una temperatura de sustrato igual a 600 °C y de 1000 °C en la superficie de la TC, una amplitud de onda de la TGO de 10 μm , para una longitud de onda de 50 μm (figuras (a), (d) y (g)), 100 μm (figuras (b), (e) y (h)) y 150 μm (figuras (c), (f) y (i)).

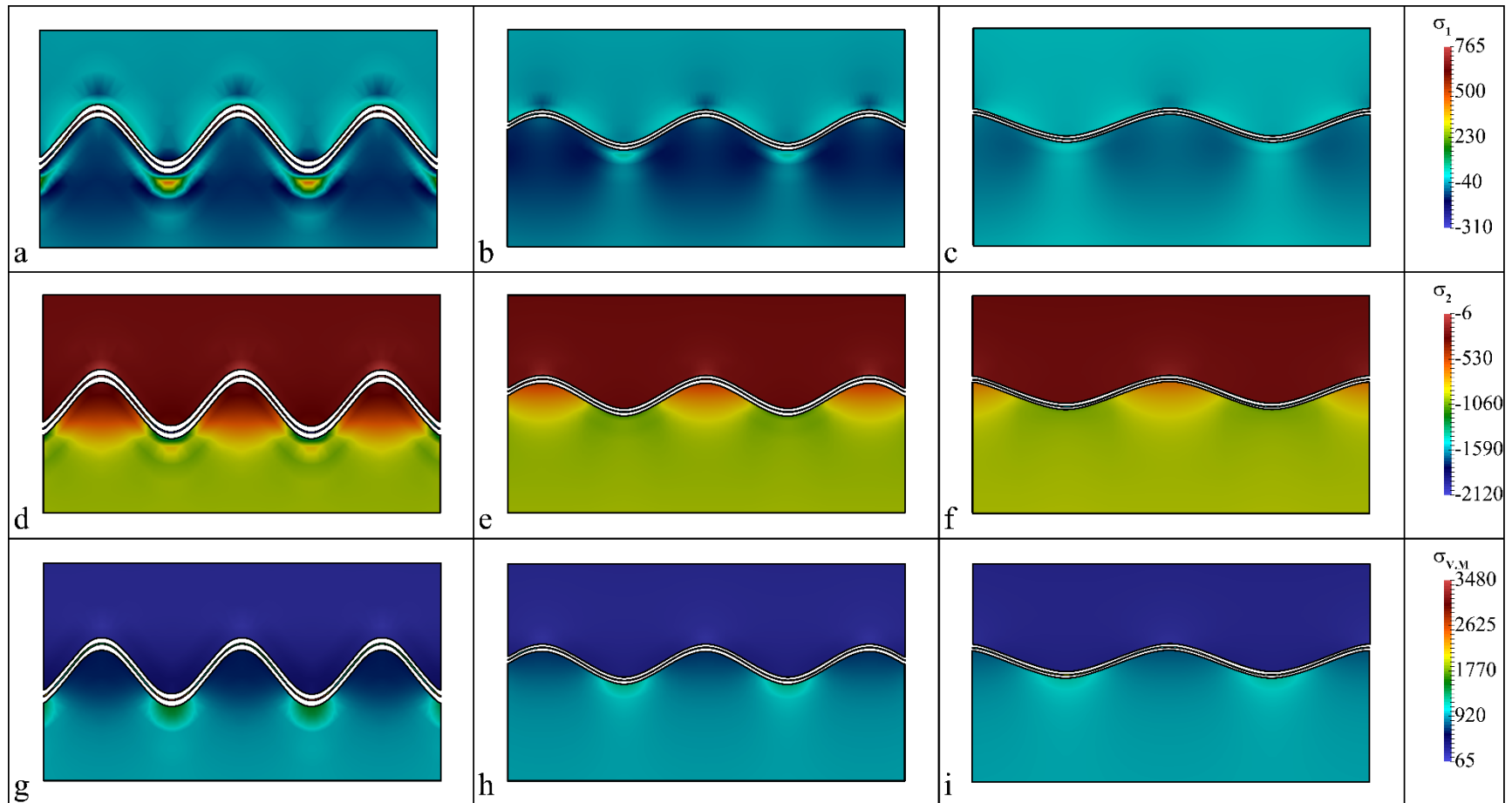


FIGURA 27. Contorno de los esfuerzos principales σ_1 (a-c), σ_2 (d-f) y el esfuerzo Von Mises $\sigma_{v,M}$ (g-i) para el sistema TBC, con una temperatura de sustrato igual a 800 °C y de 1000 °C en la superficie de la TC, una amplitud de onda de la TGO de 10 μm , para una longitud de onda de 50 μm (figuras (a), (d) y (g)), 100 μm (figuras (b), (e) y (h)) y 150 μm (figuras (c), (f) y (i)).

Estado de esfuerzos en función del crecimiento de la TGO

Con el fin de evaluar el efecto del crecimiento de la TGO en el estado de esfuerzos del sistema TBC, se seleccionaron temperaturas de 900 y 1000 °C en la superficie de la TC y de 800 °C en el sustrato metálico, una longitud de onda constante igual a 50 μm y 3 diferentes amplitudes de onda (2.5, 5 y 10 μm). Todos los sistemas fueron calentados a una tasa constante de 10 °C/s desde una temperatura de referencia de 400 °C, y se dejó evolucionar el sistema durante 1000 horas de experimento teniendo en cuenta la difusividad de aluminio en la TGO calculada previamente.

Los resultados obtenidos de los esfuerzos principales en el sistema TBC mostraron como a medida que la TGO crece a partir de la reacción que se produce en la intercara TC/TGO, la magnitud del esfuerzo principal σ_1 incrementa significativamente en el recubrimiento cerámico para todas las condiciones de morfología (Figuras 28 y 29, (a)-(c)), de tal manera que el estado compresivo que se presenta inicialmente en la TC se convierte en un estado de tensión, producto de la deformación que se impone en la frontera con la TGO. El crecimiento de esta capa desplaza la TC y aunque la difusión de aluminio es homogénea a lo largo de la TGO, el cambio de espesor esta en función de la curvatura de la frontera TC/TGO, por lo que el desplazamiento que sufre la TC no es homogéneo en todo el dominio. Esto produce que, en las crestas de TC en zonas aledañas a la TGO, los esfuerzos dominantes evolucionen de compresión a tracción, como puede apreciarse en las figuras 30 y 31, (a)-(d). También se observó como el incremento de la curvatura de las intercaras incrementa sustancialmente el valor del esfuerzo principal σ_1 a medida que se produce la reacción de formación de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo cual hace que para geometrías con una amplitud de onda mayor o igual a 10 μm , los esfuerzos de tracción se incrementen cerca de un orden de magnitud (~ 200 MPa a ~ 2 GPa), lo que consecuentemente aumenta las probabilidades de generación y crecimiento de grietas en el recubrimiento cerámico.

Dado que el crecimiento solo se considera en la frontera de la TGO con la TC, el estado de esfuerzos de la capa de anclaje no se modificó considerablemente como puede apreciarse en las figuras 30 y 31. El esfuerzo principal σ_1 de la BC tuvo un leve aumento, debido a que al presentarse una deformación dentro de la TGO debida al crecimiento se debe garantizar el balance de esfuerzos entre estas dos capas, lo cual genera el cambio observado en el estado de esfuerzos. Sin embargo, el esfuerzo principal σ_2 de la BC no presentó cambios significativos producto del crecimiento de la TGO, dado que el crecimiento no se produce en la intercara que conecta estas dos capas y el efecto del crecimiento afecta el desplazamiento de la capa cerámica y no de la capa de anclaje. Adicionalmente, se evidenció como el esfuerzo Von Mises σ_{VM} incremento significativamente para el recubrimiento cerámico producto del crecimiento de la TGO, excediendo inclusive el esfuerzo de cedencia del material en los casos de la amplitud igual a 10 μm , lo cual no se presenciaba en el caso donde los esfuerzos solo se generaban producto de la expansión térmica. Este análisis indica que el crecimiento de la TGO puede promover la nucleación y crecimiento de grietas en la TC, propiciando fallas cercanas a las crestas en la intercara TC/TGO, lo cual es acorde a lo encontrado previamente en los mecanismos de falla ilustrados en el estado del arte. De esta manera, el crecimiento de la TGO se muestra como uno de los mecanismos de daño más importantes a considerar en el sistema TBC, y como dicho crecimiento puede limitar considerablemente la vida útil del recubrimiento.

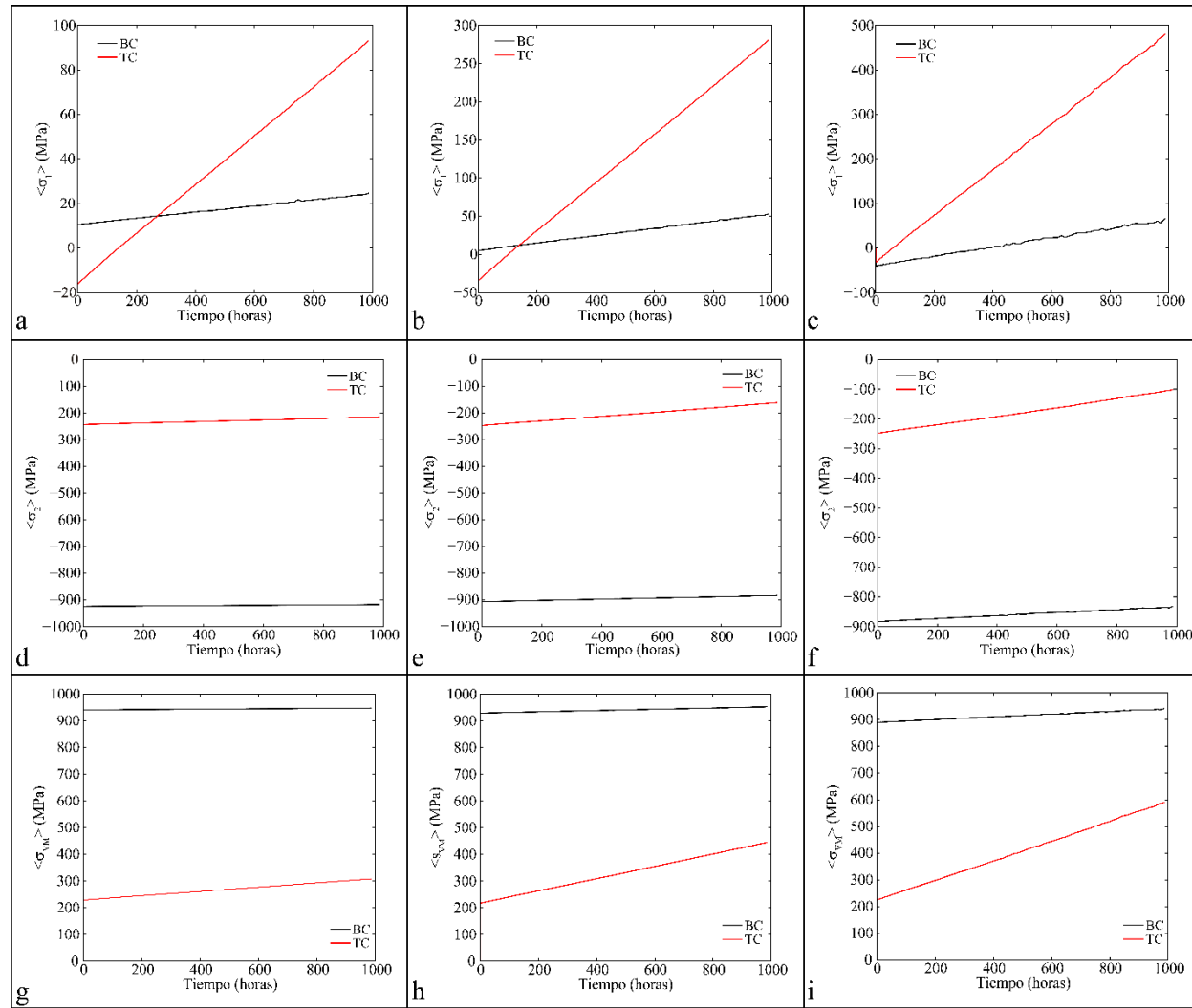


FIGURA 28. Esfuerzos principales promedio $\langle \sigma_1 \rangle$ y $\langle \sigma_2 \rangle$ y esfuerzo Von Mises promedio para las capas BC y TC para una temperatura de sustrato de 800 °C y en la superficie de la TC de 900 °C. La longitud de onda que define la forma sinusoidal de la TGO es de 50 μm y se consideraron 3 amplitudes de onda: 2.5 μm (a, d y g), 5 μm (b, e y h) y 10 μm (c, f e i).

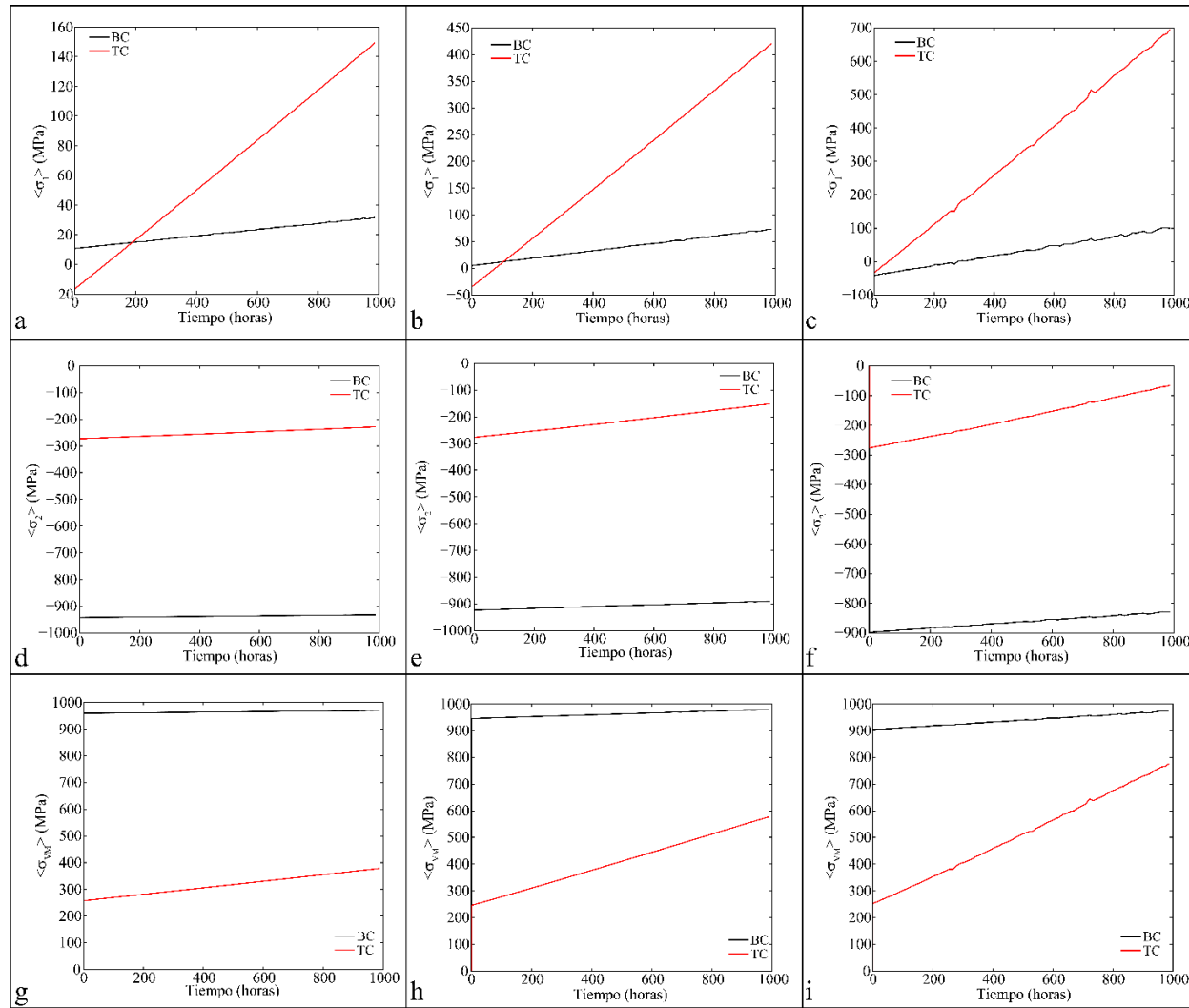


FIGURA 29. Esfuerzos principales promedio $\langle \sigma_1 \rangle$ y $\langle \sigma_2 \rangle$ y esfuerzo Von Mises promedio para las capas BC y TC para una temperatura de sustrato de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ y en la superficie de la TC de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. La longitud de onda que define la forma sinusoidal de la TGO es de $50 \mu\text{m}$ y se consideraron 3 amplitudes de onda: $2.5 \mu\text{m}$ (a, d y g), $5 \mu\text{m}$ (b, e y h) y $10 \mu\text{m}$ (c, f e i).

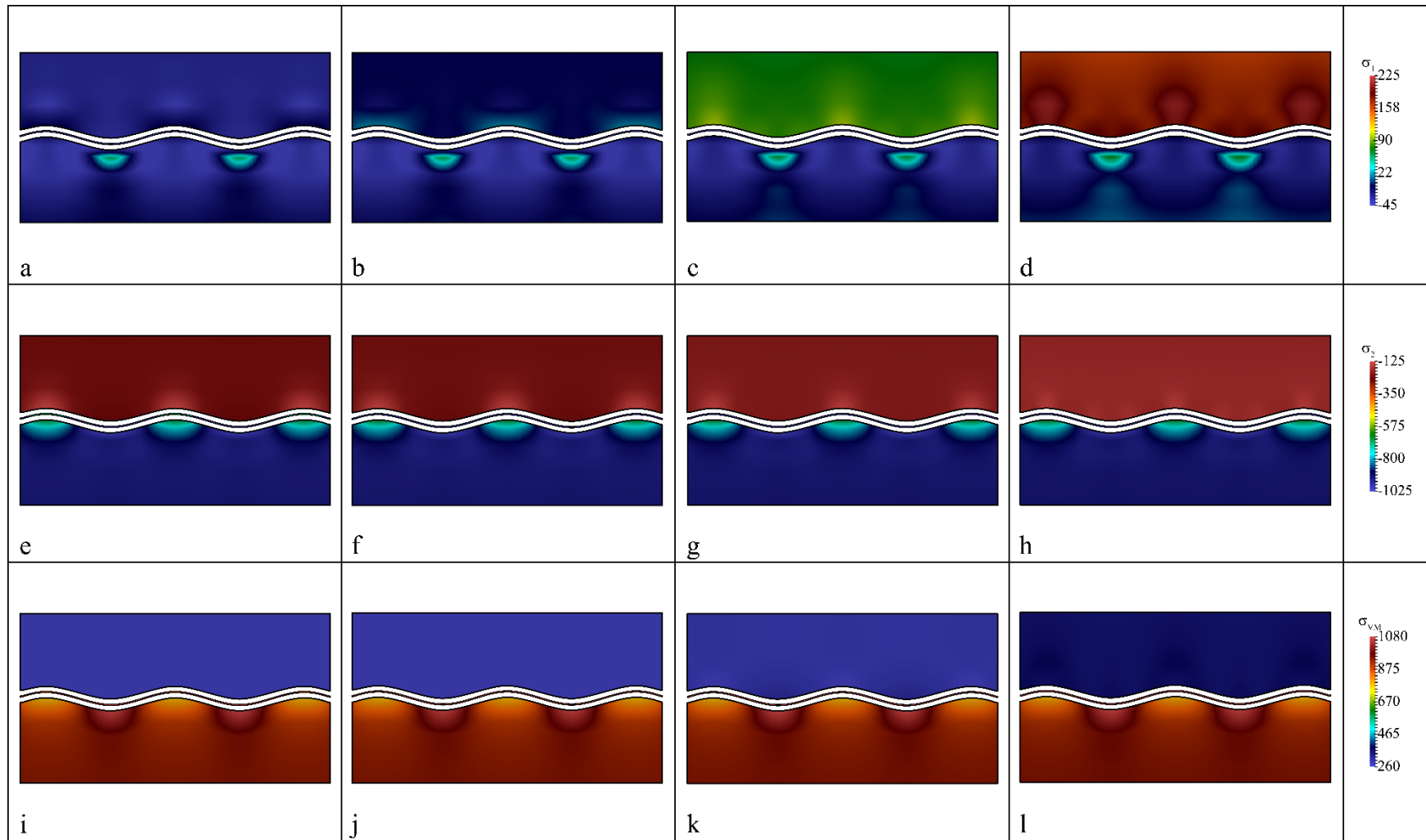


FIGURA 30. Contorno de los esfuerzos principales σ_1 (a-d), σ_2 (e-h) y el esfuerzo Von Mises σ_{VM} (i-l) para el sistema TBC en función del crecimiento de la TGO, con una temperatura de sustrato igual a 800 °C y de 900 °C en la superficie de la TC, una amplitud de onda de la TGO de 2.5 μm y una longitud de onda de 50 μm después de 2 horas ((a), (e) y (i)), 100 horas ((b), (f) y (j)), 500 horas ((c), (g) y (k)) y 1000 horas ((d), (h) y (l)).

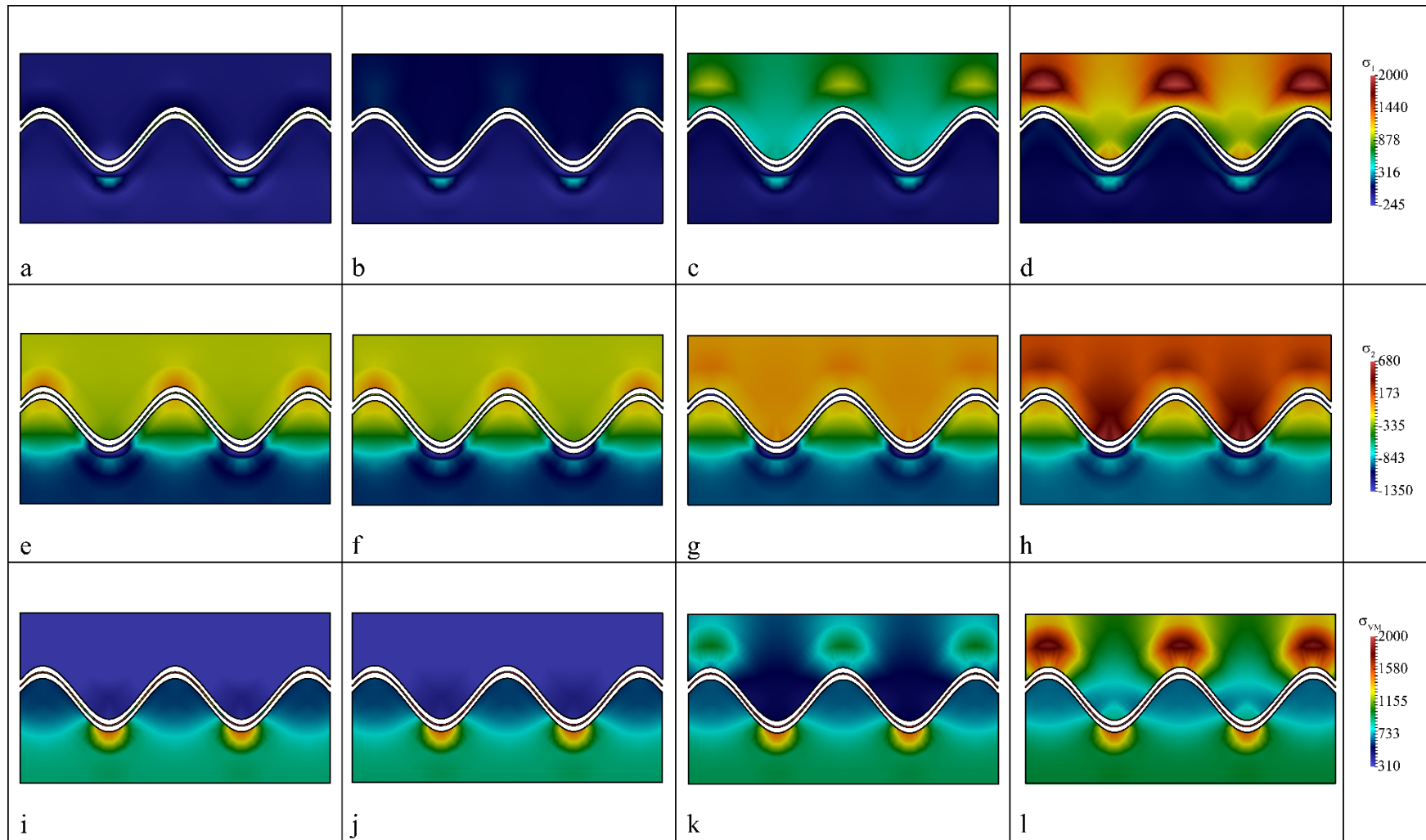


FIGURA 31. Contorno de los esfuerzos principales σ_1 (a-d), σ_2 (e-h) y el esfuerzo Von Mises σ_{VM} (i-l) para el sistema TBC en función del crecimiento de la TGO, con una temperatura de sustrato igual a 800 °C y de 1000 °C en la superficie de la TC, una amplitud de onda de la TGO de 10 μm y una longitud de onda de 50 μm después de 2 horas ((a), (e) y (i)), 100 horas ((b), (f) y (j)), 500 horas ((c), (g) y (k)) y 1000 horas ((d), (h) y (l)).

CONCLUSIONES

A través de la aproximación numérica basada en el método de funciones base radial, fue posible estudiar el fenómeno acoplado de transferencia de calor, crecimiento de TGO y estado de esfuerzos del sistema TBC acoplado a un sustrato metálico. El efecto de la morfología de las intercaras de la TGO y la temperatura de operación del sistema en el estado de esfuerzos de cada una de las capas del sistema TBC fue estudiado a través de una aproximación elástica y resuelto a través del método RBF, debido a la evolución temporal de las fronteras del sistema.

A medida que la temperatura del sustrato metálico y del recubrimiento cerámico aumentan, se promueve el crecimiento de la TGO entre las capas TC y TGO. Debido a la dependencia de la difusividad del aluminio en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se encontró que, para temperaturas menores o iguales a 700 °C en el sustrato metálico, se inhibe de manera parcial el crecimiento de la TGO, debido a que la velocidad de formación de TGO en la intercara con la TC se limita a valores de alrededor de 5 nanómetros de TGO por cada 100 horas de operación. Esto permite prolongar la vida útil del sistema TBC, debido a que los espesores críticos para los cuales se ha observado se producen fenómenos de delaminación están alrededor de 5 μm , y el correcto enfriamiento del sustrato metálico, evita un crecimiento acelerado de la TGO.

Con el incremento de la temperatura en el sistema, el estado de esfuerzos de todas las capas incrementa, siendo este aumento más notorio en la TGO y en la BC, debido a la diferencia notoria entre los coeficientes de expansión térmica de estas dos capas. Adicionalmente, a medida que la curvatura de las intercaras de la TGO con la TC y la BC se incrementa, o la forma de las intercaras es más angosta, se incrementa la magnitud de los esfuerzos principales del sistema TBC, generando valores del esfuerzo Von Mises σ_{VM} cada vez más cercanos al esfuerzo de cedencia de cada material, incrementando la probabilidad de falla. La condición de temperatura del sustrato metálico se convierte en un factor determinante a la hora de establecer el estado de esfuerzos del sistema TBC, por lo que la condición de refrigeración de la superaleación que conforma los alabes de la turbina se convierte en una prioridad al momento de entrar en operación, ya que la disminución de la temperatura a la que se encuentra sometido el metal base condiciona de manera significativa el perfil de temperaturas de todo el sistema, y por tanto, su dilatación térmica.

El acoplamiento del crecimiento de la TGO con el análisis de esfuerzos del sistema TBC, a través de la inclusión del cambio de espesor producto de la reacción de formación de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como una deformación adicional en la intercara TC/TGO, muestra como dicho crecimiento produce un cambio en el estado de esfuerzos del recubrimiento cerámico, permitiendo la evolución de zonas de compresión hacia estados de tensión, lo cual permite el incremento del esfuerzo Von Mises hasta valores cercanos, o inclusive superiores, del esfuerzo de cedencia. Esto se ve reflejado en la formación de grietas y su respectivo crecimiento en las zonas donde dicho esfuerzo es mayor, es decir, las regiones aledañas a las crestas de la intercara TC/TGO, lo cual es acorde a lo encontrado en los mecanismos de daño elucidados en estudios previos.

Con el fin de brindar información más precisa del estado de esfuerzos del sistema TBC, se deben incluir mecanismos de disipación de energía, como la deformación plástica y *creep* los

cuales, se ha evidenciado experimentalmente, se presentan en la capa de anclaje y en la TGO. La inclusión de dichos mecanismos dentro del análisis de esfuerzos permite encontrar valores más acertados en el análisis de esfuerzos, sobre todo en la TGO, donde debido al crecimiento por reacción, el estado de deformaciones es considerablemente alto, pero la presencia de mecanismos de disipación de energía disminuye notablemente los valores medidos del esfuerzo. El incremento en la precisión del cálculo de los estados de tensión y deformación brindarán información más precisa del tiempo esperado de servicio del recubrimiento cerámico bajo condiciones nominales de operación.

REFERENCIAS

- [1] J. Bons, Turbine surface degradation with service and its effects on performance, Brigham Young University, 2002.
- [2] P. B. Meherwan, Gas turbine engineering handbook, Houston, TX: GPP, 2002.
- [3] D. R. H. Jones and M. F. Ashby, Engineering Materials 1: An Introduction to Properties, Applications and Design, vol. 1, Elsevier, 2005.
- [4] D. L. Ruckle, "Plasma-sprayed ceramic thermal barrier coatings for turbine vane platforms," *Thin Solid Films*, vol. 73, no. 2, pp. 455-461, 1980.
- [5] S. Stecura, "Two-layer thermal barrier coating for high temperature components," *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 56, no. 12, pp. 1082-1085, 1977.
- [6] W. H. Harrison, D. G. Moore and J. C. Richmond, "Review of an investigation of ceramic coatings for metallic turbine parts and other high-temperature applications," NACA, Washington, 1947.
- [7] G. McDonald and R. C. Hendricks, "Effect of thermal cycling on ZrO₂-Y₂O₃ thermal barrier coatings," *Thin Solid Films*, vol. 73, no. 2, pp. 491-496, 1980.
- [8] R. Darolia, "Thermal barrier coatings technology: Critical review, progress update, remaining challenges and prospects," *International Material Reviews*, vol. 58, no. 6, pp. 315-348, 2013.
- [9] A. Feuerstein, J. Knapp, T. Taylor, A. Ashary, A. Bolcavage and N. Hitchman, "Technical and economical aspects of current thermal barrier coating systems for gas turbine engines by thermal spray and EBPVD: A review," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 17, no. 2, pp. 199-213, 2008.
- [10] S. Sampath, U. Schulz, M. O. Jarligo and S. Kuroda, "Processing science of advanced thermal-barrier systems," *MRS Bulletin*, vol. 37, no. 10, pp. 903-910, 2012.
- [11] R. G. Wellman and J. R. Nicholls, "A review of the erosion of thermal barrier coatings," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, p. R293-R305, 2007.
- [12] K. G. Schmitt-Thomas and M. Hertter, "Improved oxidation resistance of thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, Vols. 120-121, pp. 84-88, 1999.
- [13] M. H. Li, Z. Y. Zhang, X. F. Sun, H. R. Guan, W. Y. Hu and Z. Q. Hu, "Oxidation and Degradation of EB-PVD Thermal-Barrier Coatings," *Oxidation of Metals*, vol. 58, no. 5-6, pp. 499-512, 2002.

- [14] J. Wu, X. Wei, N. P. Padture, P. G. Klemens, M. Gell, E. Garcia, P. Miranzo and M. I. Osendi, "Low-thermal-conductivity rare-earth zirconates for potential thermal-barrier-coating applications," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 12, pp. 3031-3035, 2002.
- [15] D. R. Clarke, "Materials selections guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, Vols. 163-164, pp. 67-74, 2003.
- [16] D. R. Clarke and S. R. Phillpot, "Thermal barrier coating materials," *Materials Today*, vol. 8, no. 6, pp. 22-29, 2005.
- [17] R. A. Miller, "Current status of thermal barrier coatings - An overview," *Surface and Coatings Technology*, vol. 30, no. 1, pp. 1-11, 1987.
- [18] V. K. Tolpygo and D. R. Clarke, "Surface rumpling of a (Ni, Pt)Al bond coat induced by cyclic oxidation," *Acta Materialia*, vol. 48, no. 13, pp. 3283-3293, 2000.
- [19] B. A. Pint, I. G. Wright, W. Y. Lee, Y. Zhang, K. Prüßner and K. B. Alexander, "Substrate and bond coat compositions: factors affecting alumina scale adhesion," *Materials Science and Engineering A*, vol. 245, no. 2, pp. 201-211, 1998.
- [20] E. M. M. Jackson, N. M. Yanar, M. C. Maris-Jakubowski, K. Onal-Hance, G. H. Meier and F. S. Pettit, "Effect of surface preparation on the durability of NiCoCrAlY coatings for oxidation protection and bond coats for thermal barrier coatings," *Materials and Corrosion*, vol. 59, no. 6, pp. 494-500, 2008.
- [21] T. Patterson, A. Leon, B. Jayaraj, J. Liu and Y. H. Sohn, "Thermal cyclic lifetime and oxidation behavior of air plasma sprayed CoNiCrAlY bond coats for thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, no. 5-7, pp. 437-441, 2008.
- [22] H. M. Tawancy, "On the degradation modes and oxidation behavior of platinum aluminide bond coats in thermal barrier coating used as surface protection system for a turbine blade superalloy," *Oxidation of Metals*, vol. 81, no. 1-2, pp. 237-252, 2014.
- [23] W. R. Chen, X. Wu, B. R. Marple, D. R. Nagy and P. C. Patnaik, "TGO growth behaviour in TBCs with APS and HVOF bond coats," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 12, pp. 2677-2683, 2008.
- [24] W. R. Chen, X. Wu, B. R. Marple, R. S. Lima and P. C. Patnaik, "Pre-oxidation and TGO growth behaviour of an air-plasma-sprayed thermal barrier coating," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 16, pp. 3787-3796, 2008.
- [25] D. Strauss, G. Müller, G. Schumacher, V. Engelko, W. Stamm, D. Clemens and W. J. Quaddakers, "Oxide scale growth on MCrAlY bond coatings after pulsed electron

- beam treatment and deposition of EBPVD-TBC," *Surface and Coatings Technology*, vol. 135, no. 2-3, pp. 196-201, 2001.
- [26] J. Müller and D. Neuschütz, "Efficiency of α -alumina as diffusion barrier between bond coat and bulk material of gas turbine blades," *User Modeling and User-Adapted Interaction*, vol. 71, no. 1-2, pp. 247-251, 2003.
- [27] X. Liu, T. Wang, C. Li, Z. Zheng and Q. Li, "Microstructural evolution and growth kinetics of thermally grown oxides in plasma sprayed thermal barrier coatings," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 26, no. 1, pp. 103-111, 2016.
- [28] 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.
- [29] K. W. Schlichting, N. P. Padture, E. H. Jordan and M. Gell, "Failure modes in plasma-sprayed thermal barrier coatings," *Materials Science and Engineering A*, vol. 342, pp. 120-130, 2003.
- [30] A. Peichl, T. Beck and O. Vohringer, "Behaviour of an EB-PVD thermal barrier coating system under thermal-mechanical fatigue loading," *Surface and Coatings Technology*, vol. 162, pp. 113-118, 2003.
- [31] A. Rabiei and A. G. Evans, "Failure Mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings," *Acta Materialia*, vol. 48, pp. 3963-3976, 2000.
- [32] J. Rösler, M. Bäker and M. Volgmann, "Stress state and failure mechanisms of thermal barrier coatings: role of creep in thermally grown oxide," *Acta Materialia*, vol. 49, no. 18, pp. 3659-3670, 2001.
- [33] M. Ahrens, R. Vaßen and D. Stover, "Stress distributions in plasma-sprayed thermal barrier coatings as a function of interface roughness and oxide scale thickness," *Surface and Coatings Technology*, vol. 161, pp. 26-35, 2002.
- [34] M. Y. He, J. W. Hutchinson and A. G. Evans, "Simulation of stresses and delamination in a plasma-sprayed thermal barrier system upon thermal cycling," *Materials Science and Engineering A*, vol. 345, pp. 172-178, 2003.
- [35] L. T. Wu, R. T. Wu, X. Zhao and P. Xiao, "Microstructure parameters affecting interfacial adhesion of thermal barrier coatings by the EB-PVD method," *Materials Science and Engineering A*, vol. 594, pp. 193-202, 2014.

- [36] A. G. Evans, N. A. Fleck, S. Faulhaber, N. Vermaak, M. Maloney and R. Darolia, "Scaling laws governing the erosion and impact resistance of thermal barrier coatings," *Wear*, vol. 260, pp. 886-894, 2006.
- [37] X. Q. Cao, R. Vassen and D. Stoeber, "Ceramic materials for thermal barrier coatings," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, pp. 1-10, 2004.
- [38] R. Vaßen, M. O. Jarligo, T. Steinke, D. E. Mack and D. Stöver, "Overview on advanced thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, pp. 938-942, 2010.
- [39] M. R. Loghman-Estarki, R. S. Razavi, H. Edris, M. Pourbafrany, H. Jamali and R. Ghasemi, "Life time of new SYSZ thermal barrier coatings produced by plasma spraying method under thermal shock test and high temperature treatment," *Ceramics International*, vol. 40, no. 1, pp. 1405-1414, 2014.
- [40] T. Hejwowski and A. Weroński, "The effect of thermal barrier coatings on diesel engine performance," *Vaccum*, vol. 65, no. 3-4, pp. 427-432, 2002.
- [41] E. P. Busso, L. Wright, H. E. Evans, L. N. McCartney, S. R. J. Saunders, S. Osgerby and J. Nunn, "A physics-based life prediction methodology for thermal barrier coating systems," *Acta Materialia*, vol. 55, no. 5, pp. 1494-1503, 2007.
- [42] L. B. Chen, "Yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings - A review," *Surface Review and Letters*, vol. 13, no. 5, pp. 535-544, 2006.
- [43] W. A. Kaysser, M. Bartsch, T. Krell, K. Fritscher, C. Leyens, U. Schulz and M. Peters, "Ceramic thermal barriers for demanding turbine applications," *CFI Ceramic Forum International*, vol. 77, no. 6, pp. 32-36, 2000.
- [44] W. Ma and H. Dong, "Ceramic thermal barrier coating materials," in *Thermal Barrier Coatings*, 2011, pp. 25-52.
- [45] M. C. Galetz, "Coatings for Superalloys," in *Superalloys*, InTech, 2015, pp. 277-298.
- [46] U. Schulz and M. Schmücker, "Microstructure of ZrO₂ thermal barrier coatings applied by EB-PVD," *Materials Science and Engineering A*, vol. 276, no. 1-2, pp. 1-8, 2000.
- [47] N. P. Padture, M. Gell and E. H. Jordan, "Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications," *Science*, vol. 296, no. 280, pp. 280-284, 2002.
- [48] B. Saruhan, U. Schulz, P. Bengtsson, R. Knoedler, P. Moretto, F. Taricco, R. Vassen, G. Pracht, C. Friedrich, O. Lavigne, C. Siry, N. Coignard and R. Wing, "Evaluation of two new thermal barrier coating materials produced by APS and EB-

- PVD," *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, vol. 25, no. 4, pp. 363-373, 2004.
- [49] E. Bakan and R. Vaßen, "Ceramic Top Coats of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Materials, Processes and Properties," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 26, no. 6, pp. 992-1010, 2017.
- [50] U. Schulz, C. Leyens, K. Fritscher, M. Peters, B. Saruhan-Brings, O. Lavigne, J.-M. Dorvaux, M. Poulain, R. Mévrel and M. Caliez, "Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings," *Aerospace Science and Technology*, vol. 7, pp. 73-80, 2003.
- [51] . Ö. Altun and Y. E. Böke, "Effect of the microstructure of EB-PVD thermal barrier coatings on the thermal conductivity and the methods to reduce the thermal conductivity," *Archives of Materials Science and Engineering*, vol. 40, no. 1, pp. 47-52, 2009.
- [52] J. R. Nicholls, M. J. Deakin and D. S. Rickerby, "A comparison between the erosion behaviour of thermal spray and electron beam physical vapour deposition thermal barrier coatings," *Wear*, Vols. 233-235, pp. 352-361, 1999.
- [53] L. Gao, H. Guo, L. Wei, C. Li, S. Gong and H. Xu, "Microstructure and mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings prepared by plasma spray physical vapor deposition," *Ceramics International*, vol. 41, no. 7, pp. 8305-8311, 2015.
- [54] D. Naumenko, R. Pillai, A. Chyrkin and W. J. Quadackers, "Overview on Recent Developments of Bondcoats for Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings," *Journal of Thermal Spray Technology*, pp. 1-15, 2017.
- [55] B. A. Pint, I. G. Wright, W. Y. Lee, Y. Zhang, K. Prüßner and K. B. Alexander, "Substrate and bond coat compositions: factors affecting alumina scale adhesion," *Materials Science and Engineering A*, vol. 245, no. 2, pp. 201-211, 1998.
- [56] M. J. Stiger, N. M. Yanar, M. G. Topping, F. S. Pettit and G. H. Meier, "Thermal barrier coatings for the 21st century," *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 90, no. 12, pp. 1069-1078, 1999.
- [57] J. G. Smeggil, "Some Comments on the Role of Yttrium in Protective Oxide Scale Adherence," *Materials Science and Engineering*, vol. 87, pp. 261-265, 1987.
- [58] J. M. Aaron, H. M. Chan, M. P. Harmer, M. Abpamano and H. S. Caram, "A phenomenological description of the rate of the aluminum/oxygen reaction in the reaction-bonding of alumina," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, no. 15, pp. 3413-3425, 2005.

- [59] M. J. Watson, M. P. Harmer, H. M. Chan and H. S. Caram, "Ignition phenomena and controlled firing of reaction-bonded aluminum oxide," *Acta Materialia*, vol. 49, no. 6, pp. 1095-1103, 2001.
- [60] A. Gil, V. Shemet, R. Vassen, M. Subanovic, J. Toscano, D. Naumenko, L. Singheiser and W. J. Quadakkers, "Effect of surface condition on the oxidation behaviour of MCrAlY coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 7, pp. 3824-3828, 2006.
- [61] A. G. Evans, D. R. Clarke and C. G. Levi, "The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 7, pp. 1405-1419, 2008.
- [62] M. Martena, D. Botto, P. Fino, S. Sabbadini, M. M. Gola and C. Badini, "Modelling of TBC system failure: Stress distribution as a function of TGO thickness and thermal expansion mismatch," *Engineering Failure Analysis*, vol. 13, no. 3, pp. 409-426, 2006.
- [63] H. E. Evans, "Oxidation failure of TBC systems: An assessment of mechanisms," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 7, pp. 1512-1521, 2011.
- [64] A. Manap, A. Nakano and K. Ogawa, "The Protectiveness of Thermally Grown Oxides on Cold Sprayed CoNiCrAlY Bond Coat in Thermal Barrier Coating," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 21, no. 3-4, pp. 586-596, 2012.
- [65] M. Hu, S. Guo, T. Tomimatsu, Y. Ikuhara and Y. Kagawa, "TEM study on microstructure of thermally grown oxide in EB-PVD thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 20-21, pp. 6130-6136, 2006.
- [66] M. Karadge, X. Zhao, M. Preuss and P. Xiao, "Microtexture of the thermally grown alumina in commercial thermal barrier coatings," *Scripta Materialia*, vol. 54, no. 4, pp. 639-644, 2006.
- [67] R. Swadźba, L. Swadźba, J. Wiedermann, M. Hetmańczyk and B. Witala, "Characterization of Alumina Scales Grown on a 2nd Generation Single Crystal Ni Superalloy During Isothermal Oxidation at 1050, 1100 and 1150 °C," *Oxidation of Metals*, vol. 82, no. 3-4, pp. 195-208, 2014.
- [68] M. Bai, H. Jiang, Y. Chen, C. Grovenor, X. Zhao and P. Xiao, "Migration of sulphur in thermal barrier coatings during heat treatment," *Materials & Design*, vol. 97, pp. 364-371, 2016.
- [69] I. Spitsberg and K. More, "Effect of thermally grown oxide (TGO) microstructure on the durability of TBCs with PtNiAl diffusion bond coats," *Materials Science and Engineering A*, vol. 417, no. 1-2, pp. 322-333, 2006.

- [70] Y. Sun, J. Li, W. Zhang and T. J. Wang, "Local stress evolution in thermal barrier coating system during isothermal growth of irregular oxide layer," *Surface and Coatings Technology*, vol. 216, pp. 237-250, 2013.
- [71] A. G. Evans, M. Y. He and J. W. Hutchinson, "Mechanics-based scaling laws for the durability of thermal barrier coatings," *Progress in Materials Science*, vol. 46, no. 3-4, pp. 249-271, 2001.
- [72] A. M. Karlsson, J. W. Hutchinson and A. G. Evans, "The displacement of the thermally grown oxide in thermal barrier systems upon temperature cycling," *Materials Science and Engineering A*, vol. 351, no. 1-2, pp. 244-257, 2003.
- [73] M. Daroonparvar, M. S. Hussain and M. A. Mat Yajid, "The role of formation of continues thermally grown oxide layer on the nanostructured NiCrAlY bond coat during thermal exposure in air," *Applied Surface Science*, vol. 261, pp. 287-297, 2012.
- [74] I. T. Spitsberg, D. R. Mumm and A. G. Evans, "On the failure mechanisms of thermal barrier coatings with diffusion aluminide bond coatings," *Materials Science and Engineering A*, vol. 394, no. 1-2, pp. 176-191, 2005.
- [75] Q. Shen, L. Yang, Y. C. Zhou, Y. G. Wei and W. Zhu, "Effects of growth stress in finite-deformation thermally grown oxide on failure mechanism of thermal barrier coatings," *Mechanics of Materials*, vol. 114, pp. 228-242, 2017.
- [76] J. D. Osorio, J. P. Hernández-Ortíz and A. Toro, "Microstructure characterization of thermal barrier coating systems after controlled exposure to a high temperature," *Ceramics International*, vol. 40, no. 3, pp. 4663-4671, 2014.
- [77] M. Reza Eslami, R. B. Hetnarski, J. Ignaczak, N. Noda, N. Sumi and Y. Tanigawa, *Theory of Elasticity and Thermal Stresses: Explanations, Problems and Solutions*, Springer, 2013.
- [78] R. B. Hetnarski and J. Ignaczak, *The Mathematical Theory of Elasticity*, CRC Press, 2016.
- [79] L. Yang, H. L. Li, Y. C. Zhou, W. Zhu, Y. G. Wei and J. P. Zhang, "Erosion failure mechanism of EB-PVD thermal barrier coatings with real morphology," *Wear*, Vols. 392-393, pp. 99-108, 2017.
- [80] D. Zhu and R. A. Miller, "Sintering and creep behavior of plasma-sprayed zirconia and hafnia-based thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, Vols. 108-109, pp. 114-120, 1998.

- [81] S. Paul, A. Cipitria, S. A. Tsipas and T. W. Clyne, "Sintering characteristics of plasma sprayed zirconia coatings containing different stabilisers," *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, no. 8, pp. 1069-1074, 2009.
- [82] C. Chen, H. Guo, S. Gong, X. Zhao and P. Xiao, "Sintering of electron beam physical vapor deposited thermal barrier coatings under flame shock," *Ceramics International*, vol. 39, no. 5, pp. 5093-5102, 2013.
- [83] H. Q. Lavasani, Z. Valefi, N. Ehsani and S. T. Masoule, "Comparison of the effect of sintering on the microstructure, micro hardness and phase composition of conventional and nanostructured YSZ TBCs," *Ceramics International*, vol. 43, no. 15, pp. 12497-12504, 2017.
- [84] L. Wang, Y. Wang, X. G. Sun, J. Q. He, Z. Y. Pan, Y. Zhou and P. L. Wu, "Influence of pores on the thermal insulation behavior of thermal barrier coatings prepared by atmospheric plasma spray," *Materials & Design*, vol. 32, no. 1, pp. 34-47, 2011.
- [85] R. Eriksson, S. Sjöström, H. Brodin, S. Johansson, L. Östergren and X.-H. Li, "TBC bond coat–top coat interface roughness: Influence on fatigue life and modelling aspects," *Surface and Coatings Technology*, vol. 236, pp. 230-238, 2013.
- [86] T. S. Hille, T. J. Nijdam, A. S. J. Suiker, S. Turteltaub and W. G. Sloof, "Damage growth triggered by interface irregularities in thermal barrier coatings," *Acta Materialia*, vol. 57, no. 9, pp. 2624-2630, 2009.
- [87] Z. B. Chen, Z. G. Wang and S. J. Zhu, "Thermomechanical fatigue behavior of an air plasma sprayed thermal barrier coating system," *Materials Science and Engineering A*, vol. 528, no. 29-30, pp. 8396-8401, 2011.
- [88] J. Aktaa, K. Sfar and D. Munz, "Assessment of TBC systems failure mechanisms using a fracture mechanics approach," *Acta Materialia*, vol. 53, no. 16, pp. 4399-4413, 2005.
- [89] P. Bengtsson and C. Persson, "Modelled and measured residual stresses in plasma sprayed thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 92, no. 1-2, pp. 78-86, 1997.
- [90] N. Nayebpashae, S. H. Seyedein, M. R. Aboutalebi, H. Sarpoolaki and S. M. M. Hadavi, "Finite element simulation of residual stress and failure mechanism in plasma sprayed thermal barrier coatings using actual microstructure as the representative volume," *Surface and Coatings Technology*, vol. 291, pp. 103-114, 2016.

- [91] Q. M. Yu and L. Cen, "Residual stress distribution along interfaces in thermal barrier coating system under thermal cycles," *Ceramics International*, vol. 43, no. 3, pp. 3089-3100, 2017.
- [92] Q. M. Yu, H. L. Zhou and L. B. Wang, "Influences of interface morphology and thermally grown oxide thickness on residual stress distribution in thermal barrier coating system," *Ceramics International*, vol. 42, no. 7, pp. 8338-8350, 2016.
- [93] A. Moridi, M. Azadi and G. H. Farrahi, "Thermo-mechanical stress analysis of thermal barrier coating system considering thickness and roughness effects," *Surface and Coatings Technology*, vol. 243, pp. 91-99, 2014.
- [94] X. Zhang, M. Watanabe and S. Kuroda, "Effects of residual stress on the mechanical properties of plasma-sprayed thermal barrier coatings," *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 110, pp. 314-327, 2013.
- [95] M. Ranjbar-Far, J. Absi, G. Mariaux and F. Dubois, "Simulation of the effect of material properties and interface roughness on the stress distribution in thermal barrier coatings using finite element method," *Materials & Design*, vol. 31, no. 2, pp. 772-781, 2010.
- [96] T. Xu, M. Y. He and A. G. Evans, "A numerical assessment of the durability of thermal barrier systems that fail by ratcheting of the thermally grown oxide," *Acta Materialia*, vol. 51, no. 13, pp. 3807-3820, 2003.
- [97] M. Białas, "Finite element analysis of stress distribution in thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 24, pp. 6002-6010, 2008.
- [98] E. P. Busso, Z. Q. Qian, M. P. Taylor and H. E. Evans, "The influence of bondcoat and topcoat mechanical properties on stress development in thermal barrier coating systems," *Acta Materialia*, vol. 57, no. 8, pp. 2349-2361, 2009.
- [99] K. Slámečka, P. Skalka, J. Pokluda and L. Čelko, "Finite element simulation of stresses in a plasma-sprayed thermal barrier coating with an irregular top-coat/bond-coat interface," *Surface and Coatings Technology*, vol. 304, pp. 574-583, 2016.
- [100] M. T. Hernandez, A. M. Karlsson and M. Bartsch, "On TGO creep and the initiation of a class of fatigue cracks in thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, no. 23, pp. 3549-3558, 2009.
- [101] Y. Chai, C. Lin and Y. Li, "Effects of creep-plastic behavior on stress development in TBCs during cooling," *Ceramics International*, vol. 43, no. 15, pp. 11627-11634, 2017.

- [102] S. Asghari and M. Salimi, "Finite element simulation of thermal barrier coating performance under thermal cycling," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 7, pp. 2042-2050, 2010.
- [103] S. Kyaw, A. Jones, M. A. E. Jepson, T. Hyde and R. C. Thomsom, "Effects of three-dimensional coating interfaces on thermo-mechanical stresses within plasma spray thermal barrier coatings," *Materials & Design*, vol. 125, pp. 189-204, 2017.
- [104] M. Le Gall, A. M. Huntz, B. Lesage, C. Monty and J. Bernardini, "Self-diffusion in α -Al₂O₃ and growth rate of alumina scales formed by oxidation: effect of Y₂O₃ doping," *Journal of Materials Science*, vol. 30, no. 1, pp. 201-211, 1995.
- [105] M. Le Gall, B. Lesage and J. Bernardini, "Self-diffusion in α -Al₂O₃ I. Aluminium diffusion in single crystals," *Philosophical Magazine A*, vol. 70, no. 5, pp. 761-773, 1994.
- [106] T. Nakagawa, I. Sakaguchi, N. Shibata, K. Matsunaga, T. Mizoguchi, T. Yamamoto, H. Haneda and Y. Ikuhara, "Yttrium doping effect on oxygen grain boundary diffusion in α -Al₂O₃," *Acta Materialia*, vol. 55, no. 19, pp. 6627-6633, 2007.
- [107] P. Fielitz, K. Kelm, R. Bertram, A. H. Chokshi and G. Borchardt, "Aluminium-26 grain boundary diffusion in pure and Y-doped polycrystalline α -alumina," *Acta Materialia*, vol. 127, pp. 302-311, 2017.
- [108] M. H. Sadd, *Elasticity. Theory, applications and numerics*, Elsevier, 2014.
- [109] R. C. Hibbeler, *Mechanics of Materials*, Pearson, 2017.
- [110] J. Frachon, *Multiscale approach to predict the lifetime of EB-PVD thermal barrier coatings*, Paris, 2009.
- [111] T. Osswald and J. P. Hernández-Ortíz, *Polymer Processing: Modeling and Simulation*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2006.
- [112] R. W. Balluffi, S. M. Allen and W. C. Carter, *Kinetics of Materials*, Wiley-Interscience, 2005.
- [113] P. Shewmon, *Diffusion in Solids*, Springer, 2016.
- [114] H. Mehrer, *Diffusion in Solids. Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Springer, 2007.