



César Andrés Amaya Hoyos¹

¹ Ingeniero de Materiales, Ms.C(s) Ingeniería con énfasis en Materiales, Universidad del Valle, Profesional Laboratorio de Recubrimientos Duros - Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria- ASTIN - SENA, Colombia, c_amaya@misena.edu.co

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es introducir al lector en el área de los recubrimientos de barrera térmica, los cuales juegan un papel importante en aplicaciones aeronáuticas, aeroespaciales y plantas generadoras de energía, debido a la combinación de propiedades tales como baja conductividad y un alto coeficiente de expansión térmica que presentan estos materiales.

Para abordar este tema se tratarán los siguientes tópicos: algo de historia en donde se explica el surgimiento de este tipo de recubrimientos, posteriormente se describen los componentes de un sistema de barrera térmica

demostrando sus ventajas y finalmente, los materiales que actualmente son utilizados para ser depositados en forma de recubrimiento de barrera térmica.

PALABRAS CLAVES:

Recubrimientos de barrera térmica, conductividad térmica, coeficiente de expansión térmica

RECIBIDO:

Noviembre 01 de 2009

ACEPTADO:

Diciembre 26 de 2009

ABSTRACT

The aim of this paper is to introduce the reader to the field of thermal barrier coatings, which play an important role in aeronautics, aerospace and power generation plants, due to a combination of properties that these materials exhibit, such as low thermal conductivity

and high thermal expansion coefficient. To approach this subject, the following topics will be introduced: some history explaining the emergence of this kind of coatings, then, the components of a thermal barrier system are described showing their advantages, and finally, materials that are commonly used to be deposited as a thermal barrier coating are described.

KEYWORDS: Thermal barrier coatings, thermal conductivity, thermal expansion coefficient

1. HISTORIA

Los primeros datos que se tienen de estos recubrimientos se remontan a inicios de la década de los 40, tiempo en el cual no se confiaba mucho en el vuelo de un avión impulsado por un motor a reacción, dado que los materiales empleados en las partes del motor no podían sobrevivir más de unos pocos cientos de horas a las temperaturas de operación.

Para 1950 los primeros aviones de combate a reacción cruzaban los cielos de Corea. Los siguieron en la década de 1960 los aviones comerciales, y a finales de 1980, el mercado de la aviación comercial dio alcance al militar. Aunque esto se debe a varios factores, es claro que el desarrollo de los materiales que componen el motor jugó un papel importante (Ohring, 1992; Miller, 1987; Caicedo, 2006).

En los primeros años la necesidad por obtener mayores temperaturas, fue dominada por el desarrollo de materiales y métodos de procesamiento. La aparición de las súper aleaciones al inicio de la década de los 50, y en 1960, con el desarrollo del sistema de refrigeración para los álabes de turbina, permitieron incrementar la temperatura de operación (Sourmail, 2002) como podemos apreciar en la Figura 1.

Actualmente, las preocupaciones ambientales y económicas siguen manteniendo la carrera por operar motores a temperaturas mayores, con lo cual se mejora la eficiencia termodinámica a la vez que se reduce la emisión de contaminantes.

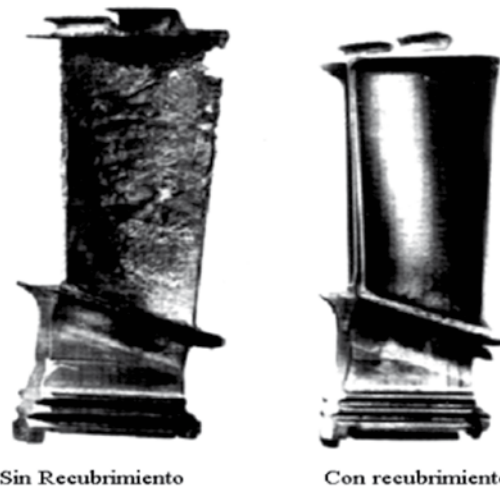


FIG. 2. RESULTADO DE 2500 H DE VUELO A BAJA ALTITUD SOBRE EL MAR, EN UN ÁLABE DE TURBINA CON Y SIN RECUBRIMIENTO DE NIAL (SOURMAIL, 2002).

Con las temperaturas de operación actuales, los álabes sufren de oxidación acelerada y dependiendo del ambiente, de corrosión en caliente, como se ilustra en la Figura 2.

Para disminuir este tipo de deterioro sobre las piezas metálicas, se optó por incorporar sistemas de recubrimientos, los cuales permiten un incremento en la temperatura del gas de hasta 110°C. Todo el desarrollo previo de las aleaciones se encaminó al mejoramiento de las propiedades mecánicas para permitir temperaturas

más altas del componente.

Sin embargo, los bajos contenidos de cromo y aluminio hacen que estos materiales no tengan la resistencia intrínseca necesaria a la oxidación y corrosión requerida para una operación durante largo tiempo. De acuerdo con ello, y con el fin de mejorar la eficiencia en los ciclos, además de incrementar la resistencia a la oxidación/corrosión de los componentes de la turbina, se aplican capas cerámicas aislantes para disminuir la temperatura de las partes más calientes (Toriz et ál, 1989; Pomeroy, 2005). Uno de los primeros propósitos de los recubrimientos (p.e. Al, Pt-Al, MCrAlY) fue mitigar la pobre resistencia a la oxidación de la aleación base. Posteriormente, un segundo tipo de recubrimiento se depositaría sobre las partes expuestas a altas temperaturas, conocidas como barreras térmicas.

En la década de los sesenta los primeros recubrimientos para aplicaciones aeroespaciales eran esmaltes cerámicos y capas de circonia estabilizada con calcio depositadas sobre la boquilla de escape de un avión-cohete. Se cree que este fue el primer uso de este tipo de recubrimientos en vuelos tripulados (Cao et ál, 2004).

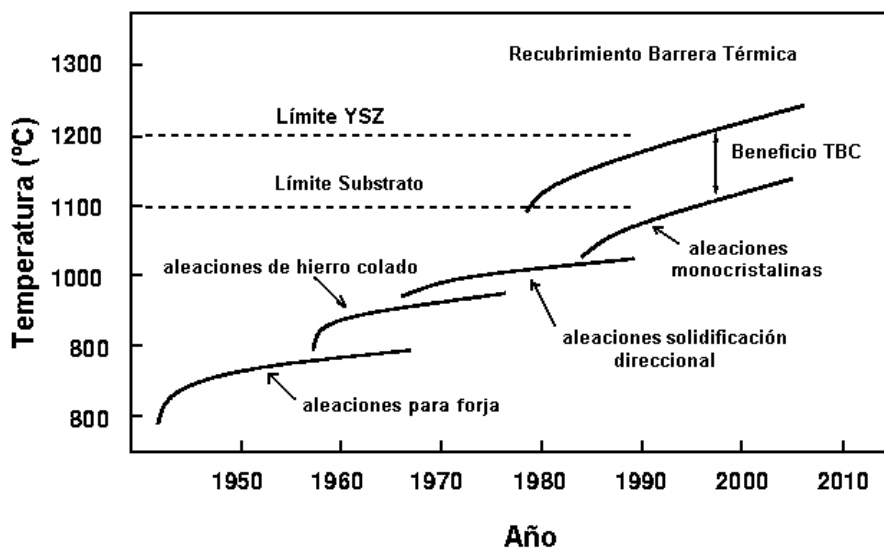


FIG. 1. AUMENTO EN LA TEMPERATURA OPERACIONAL DEL MOTOR VS. DESARROLLO DE LOS MATERIALES EN UN MOTOR DE TURBINA. (SCHULZ ET ÁL, 2003).

La importancia en el desarrollo de los recubrimientos de barrera térmica radica en la tendencia hacia un aumento continuo de la temperatura del gas en los motores a reacción, con el objetivo de lograr mejoras en potencia y consumo de combustible.

Estas temperaturas están alcanzando valores cercanos al 90% del punto de fusión de las súper aleaciones base níquel (INCONEL), las cuales deben contar con un sistema de protección que les permita operar a estas condiciones sin comprometer su estabilidad estructural en servicio.

2. SISTEMA TBC

A nivel mundial, los recubrimientos de barrera térmica se conocen por las siglas en inglés TBC¹ y la selección de materiales se limita por algunos requisitos:

- 1) Poseer alto punto de fusión
- 2) No presentar transformaciones de fase
- 3) Tener conductividad térmica baja
- 4) Ser químicamente inerte
- 5) Contener una expansión térmica similar al sustrato metálico
- 6) Tener una buena adherencia al metal base (Cao et ál, 2004).

Son cuatro elementos, los constituyentes principales de un sistema térmico de protección: (I) el TBC, (II) el sustrato de súper-aleación, (III) un recubrimiento de unión con alto contenido de aluminio (BC²) entre el sustrato metálico y el TBC, y (IV) un óxido térmicamente crecido (TGO³), predominantemente alúmina que se forma entre el TBC y el BC.

El TBC es el aislante, el TGO sobre el BC provee la protección contra la oxidación y la aleación soporta las cargas estructurales (Evans et al, 2001).

¹ Del acrónimo en inglés: Thermal Barrier Coatings.

² Del acrónimo en inglés: Bond Coat.

³ Del acrónimo en inglés: Thermally Grown Oxide.

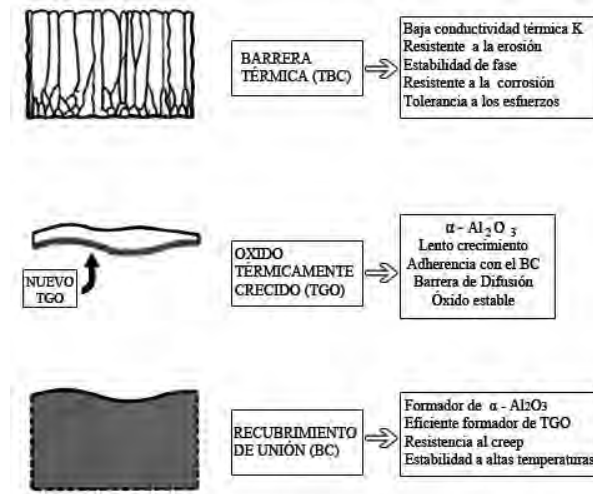


FIG. 3. ESQUEMA ILUSTRATIVO DE UN SISTEMA TBC.

El TGO es un producto de reacción que se forma por la oxidación selectiva a altas temperaturas del oxígeno con el aluminio. Este TGO, que se compone de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es muy expansivo llega a alcanzar espesores hasta de 5 μm en la interfase del TBC y el BC- por lo cual se considera la causa principal de falla del recubrimiento por pérdida de adhesión, dado que deja expuesto el sustrato metálico a los gases de combustión.

2.1 VENTAJAS DEL TBC

Los métodos de refrigeración que influyen en el diseño de una turbina para alta temperatura son los siguientes:

- Convección
- Convección forzada
- Refrigeración por película ("film cooling")
- Transpiración

Estos métodos requieren aire extraído del compresor, que circula por canales interiores hechos en el disco y álabes de turbina. Los tres primeros métodos se aplican en la actualidad en motores avanzados, que trabajan con temperaturas de turbina muy elevadas.

El método de transpiración, que produce un álabe poroso, aún se encuen-

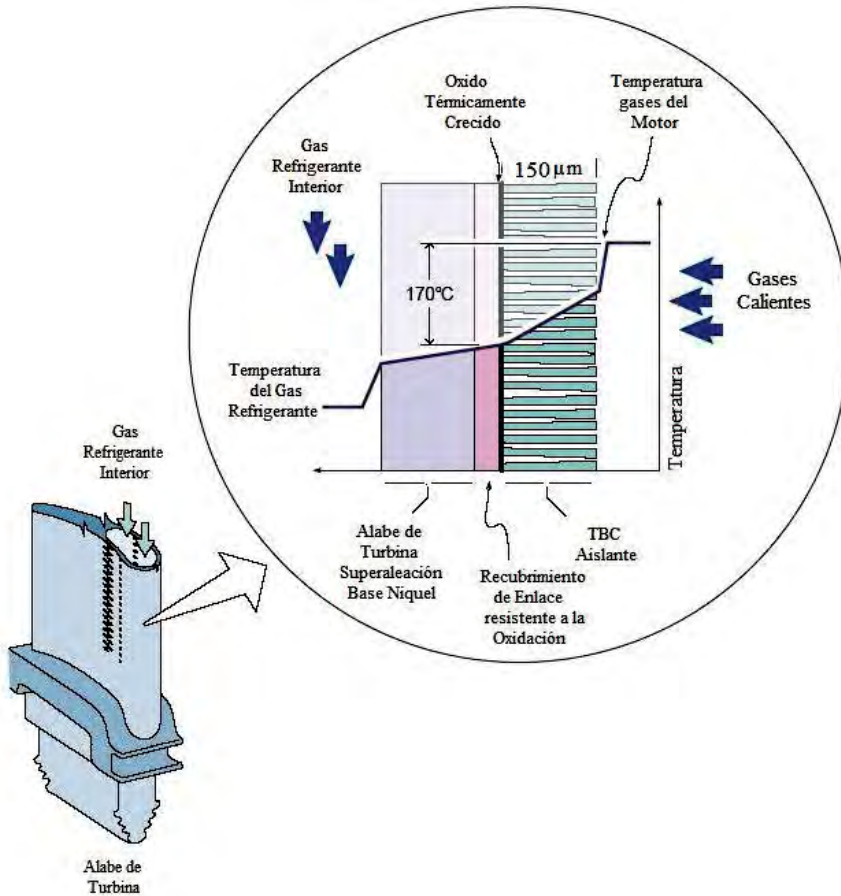
tra en fase experimental.

La refrigeración por convección se torna difícil debido a la fuerte transmisión de calor desde el gas al metal.

El metal conduce rápidamente el calor y las paredes interiores del álabe se acercan a la temperatura que posee el refrigerante. Con el aumento de la temperatura de los gases, las necesidades de aire son mayores hasta llegar al punto en que el método es impracticable.

Con la refrigeración por película, la presencia de una capa de aire aislante entre el gas y el metal reduce el flujo de calor hacia la superficie del álabe. Sin embargo, en las turbinas de alta temperatura con refrigeración, se debe partir de un hecho comprobado: la expulsión de un chorro de aire en la capa límite de los álabes resulta en una disminución del rendimiento (Oñate, 1981).

Por consiguiente, en un álabe convencional, adicional al sistema de refrigeración por conductos, se utilizan sistemas tipo TBC (ver Figura 4). Aquí los gases generados en la cámara de combustión llegan de forma perpendicular a la superficie del recubrimiento; pero debido a la baja conductividad térmica de la capa cerámica, se presenta un



en las secciones calientes de un motor a reacción (Hass, 2000).

El sistema TBC se deposita sobre piezas de transición, líneas de combustión, álabes y aspas que se encuentran en la trayectoria del gas proveniente de la cámara de combustión (Cao et ál, 2004), lo cual reduce la temperatura superficial del componente metálico y permite que se continúen utilizando súper-aleaciones convencionales (Stöver, 1999; Garzón et ál, 2004; Garzón, 2005).

El beneficio de estos recubrimientos proviene de su capacidad para mantener amplios gradientes térmicos junto con una parte posterior de la pieza adecuadamente refrigerada (Figura 5) (Garzón et ál, 2004).

Los sistemas TBC se constituyen en una alternativa tecnológicamente viable frente a los métodos de refrigeración convencionales; pues permiten alcanzar mayores temperaturas sin comprometer la estabilidad estructural del sustrato metálico.

En estos componentes la rotura es provocada por esfuerzos térmicos oscilantes, los cuales terminan cuando el cambio de dimensión de un elemento, causado por un

FIG. 4. ESQUEMA ILUSTRATIVO DEL SISTEMA DE REFRIGERACIÓN Y PROTECCIÓN POR TBC'S UTILIZADOS EN UN ÁLABE DE TURBINA CONVENCIONAL (HASS, 2001).

gradiente térmico, lo que resulta en una disminución de la temperatura a la cual el flujo de calor llega al sustrato metálico y lo protege durante la operación del motor.

Quizás en ninguna parte del motor este desarrollo sea más crítico, como para los materiales utilizados en los álabes de turbina que se encuentran

El desarrollo de aleaciones para alta temperatura es la principal directiva para incrementar las temperaturas de operación de los motores de turbina a gas. Esto ha resultado en importantes mejoras en potencia y eficiencia; las ganancias en ambos aspectos son muy sensibles a la temperatura.

Por ejemplo, se ha reportado que un aumento en 170°C en la temperatura de operación mejora el empuje del motor un 5% y la eficiencia en un 1%. Mejoras futuras se limitan al desarrollo de materiales con capacidades de operar a temperaturas aún mayores.

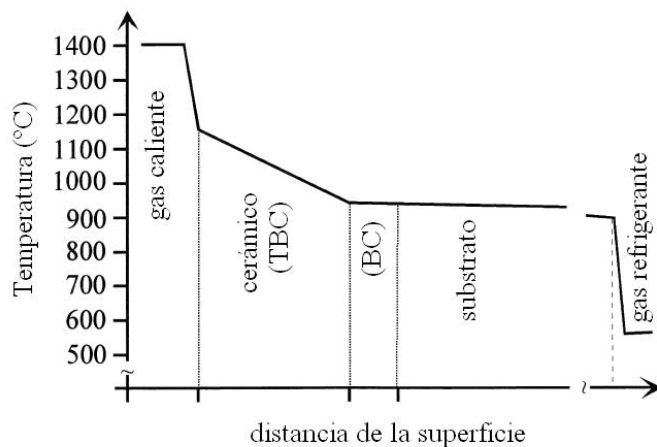


FIG. 5. GRADIENTE DE TEMPERATURA SOBRE UN SUBSTRATO RECUBIERTO-TBC (STÖVER, 1999).

gradiente de temperatura (ΔT) produce una fractura. Cuando un material se calienta lentamente, se expande de manera uniforme sin crearle un esfuerzo residual. Estos esfuerzos son conocidos como **esfuerzos térmicos** y están relacionados con el coeficiente de expansión térmica (α), el módulo de elasticidad (E) del material y el cambio de temperatura (ΔT).

$$\sigma_{\text{Térmico}} = \alpha E \Delta T \quad (1)$$

En el caso de un material recubierto, los cambios de temperatura generan diferentes cantidades de contracciones ó expansiones. Esta disparidad provoca esfuerzos térmicos que pueden causar que la capa cerámica falle. Por tanto, se selecciona un cerámico con un coeficiente de expansión térmica más elevado (Askeland, 1998). Teniendo en cuenta estos esfuerzos, la falla en estos componentes puede originarse de dos maneras:

CHOQUE TÉRMICO: cuando la fractura ocurre durante la aplicación abrupta de un esfuerzo térmico.

FATIGA TÉRMICA: cuando la falla ocurre debido a la aplicación repetida de esfuerzos térmicos de importancia menor.

La fatiga térmica está asociada a cualquier componente que esté sometido a cargas térmicas de tipo cíclico y es la falla más común en álabes de turbina. El calentamiento y enfriamiento sucesivos de una pieza conducen a una distribución no uniforme de la temperatura que origina la aparición de grietas, constituyendo el mecanismo mediante el cual se libera energía acumulada en el proceso.

En este sentido, los recubrimientos de óxidos cerámicos proporcionan una barrera entre los gases calientes generados en la cámara de combustión y las partes metálicas, que fallarían a altas temperaturas, haciendo que los gradientes (ΔT) generados sean

menos abruptos, lo cual disminuye el riesgo de falla (Clarke, 2005).

3. MATERIALES

Mientras la función principal del TBC es servir como barrera térmica, el ambiente extremadamente agresivo en el cual debe funcionar, demanda que enfrente otras funciones.

En particular, para resistir las tensiones producto de las expansiones térmicas asociadas con calentamientos y enfriamientos, ya sea como resultado de una operación normal o como consecuencia de paradas inesperadas, los recubrimientos deben ser capaces de soportar grandes esfuerzos sin fallas. Esta "tolerancia a los esfuerzos" es conferida a través de la incorporación de porosidad en la micro estructura, por ejemplo, depositando el recubrimiento por deposición física en fase vapor por haz de electrones (EBPVD) o rociado térmico.

Para motores a reacción, los recubrimientos deben ser capaces de tolerar altas temperaturas durante un tiempo prolongado en una atmósfera oxidante. Otro requisito quizá menos obvio es que el material del recubrimiento sea termodinámicamente compatible con el óxido formado por la oxidación del recubrimiento de unión (BC). De hecho, la elección de superaleaciones base, ni para aplicaciones en turbinas se basa en su capacidad para formar Al_2O_3 de lento crecimiento, bajo condiciones oxidantes típicas de operación.

Esto sugiere que la compatibilidad con Al_2O_3 sea una limitante adicional en la búsqueda de nuevos materiales TBC (Clarke, 2005).

La Circonia Estabilizada con Ittria ($ZrO_2-Y_2O_3$) o YSZ, como se conoce por sus siglas en inglés, es el material más ampliamente estudiado y usado como TBC porque proporciona el mejor desempeño en aplicaciones a alta temperatura. A mayores contenidos de Y_2O_3 ofrecen una mejora en el potencial aislante (Beele et ál, 1999; Levi, 2004), sin embargo se ha observado en recientes medidas que por encima de un 8mol.% Y_2O_3 no se presenta una mejora en el potencial aislante del recubrimiento (Bisson et ál, 2002). Recubrimientos de YSZ han probado ser los más resistentes contra la corrosión de Na_2SO_4 y V_2O_5 que recubrimientos de ZrO_2 estabilizados por CeO_2 , CaO y MgO , los cuales también han sido estudiados (Padture et ál, 2002).

La YSZ posee un coeficiente de expansión térmica α relativamente alto de $10-13 \times 10^{-6} K^{-1}$ (en comparación con otros cerámicos) y una conductividad térmica κ cerca de 2.3 W/(m.K) a 1.000°C para un material denso (Evans et al, 2001), como podemos apreciar en la Figura 6. Esto reduce la diferencia entre los coeficientes de expansión entre el cerámico y el metal sobre el cual se deposita.

Una parte importante en la estabilidad y tiempo de vida de un sistema TBC es el recubrimiento de unión metálico

Materiales	Ventajas	Desventajas
7-8YSZ	(1) alto coeficiente de expansión térmica	(1) sinterización por encima de 1473K
	(2) baja conductividad térmica	(2) transformación de fase (<1443K)
	(3) alta resistencia al choque térmico	(3) corrosión
Alúmina		(4) transparente al oxígeno
	(1) alta resistencia a la corrosión	(1) transformación de fase (1273K)
	(2) alta dureza	(2) alta conductividad térmica
	(3) no es transparente al oxígeno	(3) bajo coeficiente de expansión térmica

TABLA NO 1. MATERIALES TBC Y SUS CARACTERÍSTICAS (CAO ET ÁL, 2004)

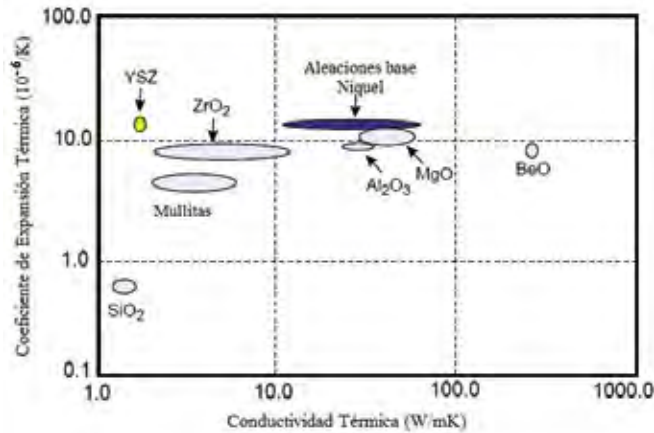


FIG. 6. GRÁFICA DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA VS. COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA (HASS, 2001).

(BC), el cual forma una capa de alúmina (α -Al₂O₃) entre su superficie y el recubrimiento cerámico superior.

Algunas de las funciones que cumple esta capa son: I) proveer una textura de superficie para mejorar la adhesión con la capa cerámica de YSZ, II) reducir la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica (CET) entre el sustrato metálico y el TBC; y III) proporcionar una resistencia contra la oxidación al sustrato de superaleación.

En la figura 7 se pueden observar los

valores de conductividad térmica para los diferentes compuestos refractarios. Es claro que la YSZ presenta el mayor potencial aislante en comparación con otros materiales, y que el comportamiento de las curvas es determinado por un factor adicional. La conductividad térmica depende en gran medida de la micro estructura del recubrimiento, sin embargo; hay que tener en cuenta que las técnicas empleadas difieren en cuanto al grado de control, siendo superiores en este aspecto las técnicas PVD, en especial la pulverización catódica asistida con campos magnéticos ó magnetrón sputtering.

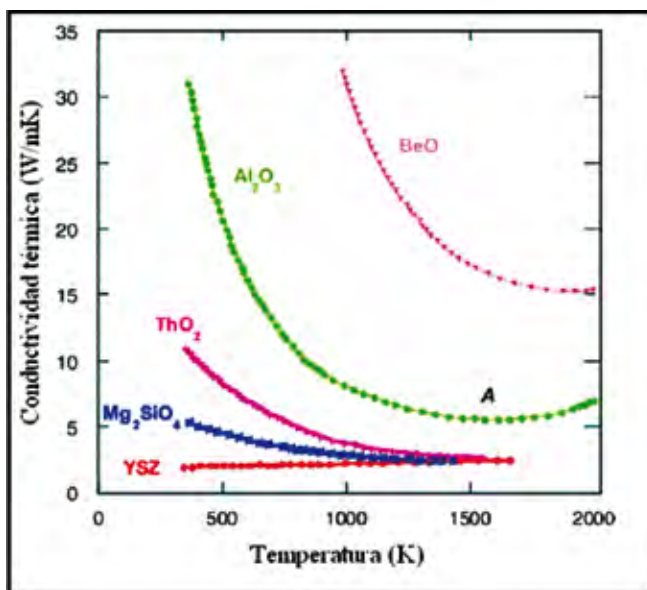


FIG. 7. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA VS. TEMPERATURA PARA VARIOS MATERIALES QUE USUALMENTE EXHIBEN BAJA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA (CLARKE, 2005).

Los campos de aplicación de este tipo de materiales se hacen cada día más amplios, incursionando en la parte de celdas de combustible sólido (SOFC), micro vehículos aéreos (MAV) y en nano dispositivos que estén expuestos a altas temperaturas. Científicamente, el campo de investigación está abierto y actualmente hay en todo el mundo un sinnúmero de investigaciones en curso en ciencia básica: multicapas de materiales amorfos/cristalinos; mecanismos de conducción y dispersión en redes; papel de la estructura de las interfaces; reducción del tamaño de grano, forma y cantidad de nanoporos, efecto del VIA (vapor incidence angle), lo cual apunta a un mayor entendimiento de las propiedades de transporte en los materiales a escala nanométrica.

BIBLIOGRAFÍA

ASKELAND Donald R., "Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Internacional Thomson Editores, tercera edición, San Diego, CA (1998).

BEELE W., et al., The evolution of thermal barrier coatings — status and upcoming solutions for today's key issues. En: Surface and Coatings Technology. Volúmenes 120–121 (Nov., 1999).

CAICEDO, Julio Cesar: "Producción y Caracterización de Superredes de TiN/ZrN como Recubrimientos Duros sobre Acero, para Sustitución de un Producto Importado en el Corte de Papel", Cali, 2006, Trabajo de Grado (Ingeniero de Materiales), Universidad del Valle, Escuela de Ingeniería de Materiales, 2006.

CAO X.Q. et al, Ceramic materials for thermal barrier coatings. En: Journal of the European Ceramic Society. Volume 24 (Enero, 2004).

CLARKE David R. and PHILLPOT Simon R., Thermal barrier coating materials. En: *Materials Today*. Volumen 8, edición 6 (Enero, 2005).

EVANS A.G., et al., Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings. En: *Progress in Materials Science*. Volume 46, edición 5 (Junio, 2001).

GARZÓN Arnold E. et al.,: "Diseño y Construcción de una Microturbina", Bogotá, 2004, Trabajo de Grado. (Ingeniero Aeronáutico), Universidad San Buenaventura, Facultad de Ingeniería Aeronáutica, 2004.

GARZÓN Arnold E., "Metodología de diseño para Turborreactores de bajo flujo másico". Primera edición, comité editorial académico U.S.B.-Bogotá, D.C. (2005).

HASS Derek D., "Thermal Barrier Coatings Via Directed Vapor

Deposition", Ph.D. Thesis, Faculty of the School of Engineering and Applied Science, University of Virginia, May 2001. [en línea]. <http://www.ipm.virginia.edu/research/PVD/Pubs/thesis6/Hass_PHD2000.pdf> [citado en 23 de Junio de 2007].

LEVI Carlos G., Emerging materials and processes for thermal barrier systems. En: *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. Volumen 8, edición 1 (Enero, 2004).

MILLER Robert A., Current status of thermal barrier coatings—An overview. En: *Surface and Coatings Technology*. Volumen 30, edición 1 (Enero, 1987).

OHRING M., "The Materials Science of Thin Films" Academic Press, San Diego, CA (1992).

OÑATE Antonio Esteban, "Turborreactores - Teoría. Sistemas y propulsión de aviones", Editorial Aeronáutica

Sumaas. Madrid (1981).

POMEROY M.J., Coatings for gas turbine materials and long term stability issues. En: *Materials and Design*, volume 26 (Mayo, 2005).

SCHULZ et al., Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings. En: *Aerospace Science and Technology*. Volumen 7, edición 1 (Enero, 2003).

STOVER D., Funke C., Directions of the development of thermal barrier coatings in energy applications. En: *Journal of Materials Processing Technology*. Volumenes 92-93 (Agosto, 1999).

Thomas Sourmail, "Coatings for High temperature Applications". [en línea]. <<http://www.thomas-sourmail.org/index.html>> [citado en 3 de Mayo de 2006].

MARCAS Y PATENTES

COMO INDICADORES DE INNOVACIÓN



TRADEMARKS AND PATENTS AS INNOVATION INDICATORS

Edwin Perea Rayo¹.

¹ Ingeniero Electricista, Universidad del Valle, Profesional del SIDT - Centro Nacional de Asistencia Técnica ASTIN
edwin.perea@sena.edu.co