Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

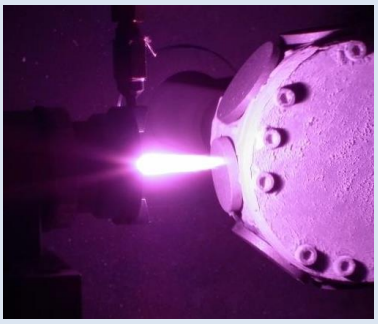
www.rlmm.org

# EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN EN SALES FUNDIDAS DE RECUBRIMIENTOS DE CIRCONA ESTABILIZADA CON ITRIA ELABORADOS POR PROYECCIÓN TERMICA POR PLASMA ATMOSFÉRICO

*Andrés G. González H.*[1*], *Francy M. Hurtado*[2], *Hélène Ageorges*[3], *Esperanza López*[2], *Fabio Vargas*[2]

1: Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Bucaramanga, Colombia. 2: Universidad de Antioquia, Grupo GIPIMME, Medellín, Colombia. 3: Université de Limoges, Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), Limoges, France.

**e-mail: andresggonzalezh@gmail.com*



## RESUMEN

En este trabajo se evaluó el comportamiento a la corrosión en caliente en un ambiente de sales de un recubrimiento de circona estabilizada con un 7 % en peso de itria (YSZ), el cual fue elaborado por la técnica de proyección térmica por plasma atmosférico. El recubrimiento de YSZ fue estudiado con dos tipos de espesores de la capa de anclaje NiCrAlCo-$Y_2O_3$, el cual fue aplicado sobre una superaleación Inconel 718. La morfología de la materia prima, la microestructura y la fractura de la sección transversal del recubrimiento fueron evaluadas mediante microscopia electrónica de barrido (MEB). Las fases de la materia prima y del recubrimiento de YSZ fueron analizadas a partir de espectros de difracción de rayos X (DRX) y el ensayo de corrosión en sales fue realizado en presencia de $V_2O_5$ y $Na_2SO_4$ a una temperatura de 1050 ºC durante 40 h. La morfología de la superficie y las fases del recubrimiento después del ensayo de corrosión en caliente fueron evaluadas por MEB y DRX respectivamente. Según análisis de DRX, los ensayos de corrosión en caliente mostraron principalmente la formación de cristales de vanadatos de itrio ($YVO_4$) y circona de fase monoclínica (m-$ZrO_2$) en la superficie del recubrimiento, evidenciando la desestabilización del recubrimiento cerámico y en consecuencia la disminución de sus propiedades mecánicas y térmicas por la presencia de una gran cantidad de m-$ZrO_2$. Los dos espesores de la capa de anclaje resistieron los esfuerzos térmicos generados durante el ensayo de corrosión en caliente, sin generar grietas apreciables ni delaminación en el recubrimiento.

*Palabras Claves: Circona estabilizada con itria, plasma atmosférico, corrosión en caliente, sales fundidas, barreras térmicas, recubrimientos.*

# EVALUATION OF HOT CORROSION BEHAVIOR OF YTTRIA-STABILIZED-ZIRCONIA COATING ELABORATED BY ATMOSPHERIC PLASMA SPRAYING

## ABSTRACT

In this study, hot corrosion behavior in molten salts of 7 wt. % Yttria-Stabilized-Zirconia (YSZ) coatings manufactured by atmospheric plasma spraying was evaluated. YSZ coating was studied with two kind of thickness of NiCrAlCo-$Y_2O_3$ bond coat, which was elaborated on the Inconel 718 superalloy. The morphology of the raw material, the microstructure and fracture of the cross section of the coatings were evaluated by Microscopy Scanning Electron (SEM). The phases of the raw material and YSZ coating were analyzed from spectra of X-Ray Diffraction (XRD). Hot corrosion tests was performed in the presence of a mixture $V_2O_5$ and $Na_2SO_4$ powders at a temperature of 1050 °C for 40 h. The surface morphology and the phases of the coating after the hot corrosion test were evaluated by SEM and XRD respectively. Hot corrosion tests showed mainly the formation of yttrium vanadate crystals ($YVO_4$) and monoclinic zirconia (m-$ZrO_2$) in the top coating surface. These phases showed the destabilization of YSZ coating and therefore the decrease in its mechanical and thermal properties by the presence of a large amount of m-$ZrO_2$ resulting from XRD analysis after hot corrosion test. The two thicknesses of the bond coat resisted the thermal stresses generated during the hot corrosion test without generating appreciable cracks or delamination in the thermal barrier coating.

*Keywords: YSZ, plasma spraying, hot corrosion, molten salts, thermal barrier coating.*

**Recibido:** 18-02-2016 ; **Revisado:** 30-04-2016

**Aceptado:** 18-07-2016 ; **Publicado:** 08-22-2016

**DOI:** *10.5281/zenodo.8217869*



pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

*Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2017; **37** (1): 2-10

## 1. INTRODUCCIÓN

La principal aplicación industrial de los recubrimientos utilizados como barreras térmicas (conocido en inglés como "thermal barrier coatings - TBC") se presenta en los alabes de turbinas de gas, ya que ofrecen un incremento en la operación de la turbina [1] por arriba de 150 ºC de su temperatura de trabajo. Esto permite una reducción en la masa de aire de enfriamiento del alabe, así mejorando el consumo de combustible. De esta manera, los recubrimiento usados como barreras térmicas (TBC) son sistemas diseñados para la protección a alta temperatura y aumento de la vida útil de aleaciones a base de níquel y superaleaciones utilizadas para fabricar alabes de turbinas, especialmente a gas [2]. El sistema de la barrera térmica está constituido por un recubrimiento o capa metálica de anclaje ("bond coat") y un recubrimiento cerámico superior ("top coat"). Generalmente, el recubrimiento metálico está compuesto químicamente de una aleación de MCrAlY (M = Ni y/o Cr) [2,3] y una de las propiedades cruciales de esta capa es mejorar la adherencia entre el recubrimiento cerámico y la aleación de níquel o superaleación (alabe), así como mejorar la resistencia a la oxidación a alta temperatura y la corrosión del sistema [2,4].

Actualmente, los recubrimientos usados como barreras térmicas son principalmente elaborados por la técnica de deposición física en fase de vapor con haz de electrones ("Electron Beam Physical Vapor Deposition, EB-PVD" en inglés) o mediante proyección térmica por plasma atmosférico ("Atmospheric Plasma Spraying, APS" en inglés) [5,6]. La circona estabilizada con itria (conocida por siglas en inglés como "YSZ -Yttria-stabilized-zirconia") es actualmente uno de los materiales más utilizados industrialmente como recubrimiento superior ("top coat") [7,8] debido a que proporciona una baja conductividad térmica (0,8 – 1,5 W/m.K) [9,10], alto coeficiente de expansión térmica y alta resistencia al choque térmico [11]. Es decir, las propiedades térmicas y mecánicas son la clave de las características de la circona estabilizada con itria [12] para ser utilizada como barrera térmica. En la práctica [7], la YSZ estabilizada con 6-8% en peso de Itria ($Y_2O_3$) es la composición más comúnmente empleada para los TBCs gracias a su alta durabilidad a ciclos térmicos [7] (a alta temperatura). Sin embargo, uno de sus mayores problemas es el cambio de fase que ocurre a los 1200 ºC, por lo que los alabes de turbina o en otras aplicaciones, este material no ha tenido un buen desempeño a esta temperatura de trabajo, sobre todo durante largos periodos de trabajo [11].

Cuando el sistema de TBC trabaja en una turbina a gas con una baja calidad de combustible siendo altamente contaminado, sus impurezas de V, S y Na se combinan para formar sales fundidas, tales como sulfatos de sodio y de vanadio generando una degradación en el recubrimiento cerámico debido a su acumulación [13,14]. Esto comienza a ser un mecanismo de falla predominante y crucial del recubrimiento cerámico y en especial del sistema [13,14], ya que durante el servicio de la turbina a gas, las sales de sulfatos y vanadatos fundidos se condensan en el ambiente de combustión y luego reaccionan con el recubrimiento cerámico conduciéndolo a su degradación. Por otro lado, la sal fundida también se comienza a filtrar a través de las grietas, porosidad abierta y límites de contacto de "lamelas" del recubrimiento cerámico, llegando así a la capa de anclaje ("bond coat") lo que ocasiona una aceleración en el proceso de oxidación [13]. Por lo tanto, se debe tener en cuenta que el mecanismo de resistencia a la corrosión en caliente del material del recubrimiento cerámico es uno de los factores más importantes cuando se está evaluando o mejorando el material de la TBC. Sin embargo, hay que tener en cuenta, otras pruebas al evaluar el comportamiento del TBC, como lo son los ensayos de choque térmico y ensayos de oxidación isotérmica. Es de resaltar que otros factores como la conductividad térmica, la estabilidad de las fases, el coeficiente de expansión térmica y las propiedades mecánicas del sistema de recubrimientos usados como barrera térmica también deben ser tenidos en cuenta en cualquier prueba de desempeño de la TBC. Las necesidades del sector industrial han generado un aumento en el desarrollo de sistemas TBC que contrarresten principalmente la corrosión en caliente.

Este trabajo se enfoca al estudio del comportamiento a la corrosión en caliente de un recubrimiento de YSZ elaborado por proyección térmica por plasma atmosférico en presencia de $V_2O_5$ + $Na_2SO_4$, con el fin de conocer su mecanismo de degradación y estudiar la reacción que se presenta en su superficie después de ser atacado por la sales fundidas que se forman a alta

©2017 Universidad Simón Bolívar

temperatura. El objetivo de utilizar estos compuestos ($V_2O_5$ + $Na_2SO_4$), es someter el recubrimiento a un ambiente más agresivo que el ocurre una turbina de gas, simulando una temperatura de operación más alta e impurezas de los combustibles con el fin de acelerar su proceso de degradación para su posterior evaluación.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Materia prima para elaborar los recubrimientos

Para elaborar el recubrimiento cerámico de YSZ se utilizó el polvo de la casa comercial H.C. Starck® (HCS) de referencia "Amperit 827.423". Para elaborar la capa de anclaje se utilizó el polvo de la casa comercial Sulzer- Metco® con referencia "Metco 461 NS" y una composición de NiCrAlCo-$Y_2O_3$. Este tipo de material ha sido utilizado con éxito por otros investigadores [15-17] para elaborar la capa de anclaje en un sistema de recubrimiento usado como barrera térmica, ya que difiere con el comúnmente utilizado NiCrAlY. La composición química de los polvos fue verificada por fluorescencia de rayos X utilizando un espectrómetro de OPTIM'X de ThermoScientific y su tamaño de partícula se determinó mediante difracción laser en vía líquida con un equipo CILA. El recubrimiento YSZ/NiCrAlCo-$Y_2O_3$ fue elaborado sobre sustratos de una superaleación de Inconel 718 (Megamex®, Texas, US) con un tamaño de 25,4 mm de diámetro y 5 mm de espesor. Estos sustratos fueron previamente preparados en su superficie de aplicación, utilizando un chorro abrasivo de corindón para proporcionar una rugosidad media ($R_a$) entre 4-5 µm. Luego de este proceso, los sustratos fueron limpiados en etanol dentro de un baño de ultrasonido durante un tiempo entre 5 y 10 min, con el fin de quitar todas las trazas de grasa y residuos de partículas de corindón que pudieran haber quedado en la superficie a recubrir.

### 2.2 Elaboración de los recubrimientos

Los recubrimientos de YSZ ("top coat") y NiCrAlCo-$Y_2O_3$ ("bond coat") fueron elaborados por la técnica de proyección mediante APS con ayuda del sistema Multicoat® de Sulzer, el cual cuenta con la antorcha F4-M de Sulzer-Metco®. Primero sobre el Inconel 718, se realizó la elaboración de la capa de anclaje de NiCrAlCo-$Y_2O_3$ con dos espesores diferentes y luego sobre esta capa se aplicó la capa cerámica de YSZ a cada una de las muestras. Durante el proceso, la antorcha de plasma F4-M tenía una boquilla de 7 mm de diámetro y para formar el plasma se utilizó una relación de gases de Ar-$H_2$ de 45-15 l/min con una intensidad de corriente de 500 A para aplicar la capa de NiCrAlCo-$Y_2O_3$ y 650 A para la capa cerámica de YSZ. Para los dos recubrimientos, la distancia de proyección utilizada fue de 100 mm, el flujo de los polvos varió entre 25-30 g/min y se utilizó una temperatura de precalentamiento de los sustratos de 300 ºC. El tiempo de elaboración del recubrimiento con la antorcha fue de 2 min para la capa de anclaje y 8 min para la capa cerámica. La antorcha estaba fijada a un sistema con motores que permitía controlar su movimiento horizontal y verticalmente. El porta-muestras de los sustratos (12 cm de diámetro) podía girar en su propio eje y además contaba con un sistema de traslación perpendicular a la antorcha. La antorcha quedaba estática durante la elaboración de los recubrimientos y el porta-muestras realizaba el barrido y la rotación para recubrir la superficie de los sustratos. La Figura 1 muestra la elaboración de los recubrimientos con la antorcha F4 junto con el plasma generado.

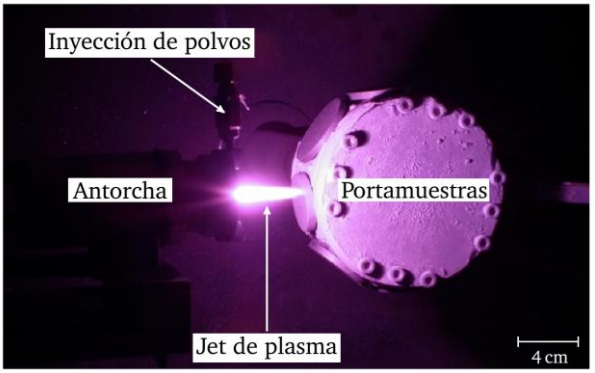



**Figura 1.** Elaboración del recubrimiento por proyección térmica por plasma atmosférico - APS.

### 2.3 Caracterización de la materia prima y de los recubrimientos

La caracterización morfológica y microestructural de los polvos utilizados como materia prima y del recubrimiento obtenido fue realizada mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) complementada con un análisis de espectroscopia de energía dispersiva (conocido en inglés como

EDS), utilizando un microscopio JEOL JSM-6490LV y un microscopio Philips XL-30. Las fases presentes en el recubrimiento antes y después del ensayo de corrosión en caliente con sales fueron determinadas a partir de los espectros de difracción de rayos X (DRX), los cuales fueron obtenidos por un equipo de marca Panalytical® referencia X'Pert PRO con una velocidad de barrido de entre 0,013 y 0,020 por paso. Estos espectros fueron analizados con ayuda del software X'pert HighScore para determinar las fases.

### 2.4 Ensayo de corrosión en caliente en presencia de sales fundidas

Por otro lado, con el objetivo de simular condiciones mucho más agresivas que las ocurren en ambientes de una turbina a gas con combustibles de baja calidad, el ensayo de corrosión en caliente se realizó en presencia de sales fundidas sobre recubrimiento de YSZ y para lo cual fue seleccionado como compuesto corrosivo una mezcla de los polvos de: 55% en peso de $V_2O_5$ (fabricante: Alfa-Aesar®, > 99.6%, US) y 45% en peso de $Na_2SO_4$ (fabricante: Carlo Erba® Ref. 4330007, Francia), basado en la bibliografía consultada [13, 18-23]. Para el ensayo de corrosión en caliente, ≈42 mg de $V_2O_5$ y ≈34.4 mg de $Na_2SO_4$ fueron pesados y mezclados. Luego, la mezcla corrosiva fue colocada sobre la superficie del recubrimiento en una concentración entre 25 − 30 mg/cm$^2$ dejando ≈ 3 mm del borde de cada muestra. Las muestras fueron colocadas en un horno a una temperatura de 1050 ºC durante 40 h. Este tiempo y la temperatura fue similar a la utilizada por otros investigadores [18]. La rampa de subida del horno fue de 4 ºC/min, lo cual aseguraba la reacción de los dos polvos. Luego del tratamiento de corrosión en caliente, las muestras fueron enfriadas lentamente en el horno para su posterior análisis por MEB, EDS y DRX.

## 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 3.1 Caracterización de la materia prima

Los resultados de la composición química del polvo de YSZ realizada por FRX mostraron que el polvo está compuesto por los siguientes porcentajes en peso: 90,75% de $ZrO_2$, 6,85% de $Y_2O_3$, 1,41% de $HfO_2$, 0,43 de $SiO_2$ y trazas ($Al_2O_3$) con un 0,56%. Los resultados muestran que el polvo está compuesto por óxido de hafnio ($HfO_2$) y óxido de silicio ($SiO_2$), los cuales son compuestos provenientes de su proceso de fabricación. De acuerdo a los análisis morfológicos realizados por MEB (Ver Figura 2(a) y 2(b)), este material corresponde a un polvo aglomerado y además poseen una forma regularmente esférica. La superficie de una partícula del polvo presenta diferentes tamaños de partículas aglomeradas (aproximadamente < 4 µm, ver Figura 2(b)). Los espectros de EDS realizados no mostrados en este trabajo, corroboran la composición elemental de este polvo basada en los elementos de Zr, Y, Hf y O. Otros espectros de EDS realizados al interior de las partículas y el análisis de las imágenes de BSE-SEM muestran que este polvo no presenta cambios elementales en su interior, es decir, no exhibe otro compuesto o fase en su interior sino únicamente presenta una mezcla entre un óxido de Zr e Y que forman una sola fase.

El espectro de difracción de rayos X del polvo de HCS es mostrado en la Figura 2(c). El polvo presenta una estructura cristalina tetragonal compuesta de la fase $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$, la cual es una mezcla entre el óxido de circonio y el óxido de itrio, que corresponde a la circona estabilizada con itria. El polvo también presenta la fase monoclínica de la circona (m-$ZrO_2$), la cual se encuentra en una cantidad apreciable de acuerdo a las intensidades presentadas en el espectro de DRX en los ángulos de 2θ igual a 28.2º y 31.5º principalmente. La fase circona tetragonal se presenta típicamente con su mayor intensidad en el ángulo de 2θ igual a 30.13º. De acuerdo a la literatura consultada, se utilizó una ecuación para calcular la cantidad de la fase monoclínica basada en la intensidad de los picos del espectro de DRX [24-27]. De esta forma, el polvo presentó una cantidad aproximadamente de 40% de m-$ZrO_2$ y en consecuencia contiene 60% de la estructura cristalina de circona tetragonal con fórmula de una mezcla de óxidos de Zr e Y (fase t-$Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$).

### 3.2 Caracterización del recubrimiento de YSZ elaborado por APS

La microestructura del recubrimiento YSZ elaborado por APS se muestra en la Figura 3(a) y Figura 3(b). El sistema compuesto del sustrato de Inconel 718, la capa intermedia de NiCrAlCo-$Y_2O_3$ y la capa cerámica de YSZ se muestra en la Figura 3(a). Un detalle de la sección transversal de la capa

©2017 Universidad Simón Bolívar

cerámica de YSZ se muestra en la Figura 3(b), donde se observa la presencia de poros alternados y una alta densidad de grietas interlaminares en especial perpendiculares al sustrato. En la microestructura no se evidencia regiones alternadas causadas por los pases de la antorcha, ni tampoco se observa la interfase de las lamelas lo que demuestra el alto grado de fusión del material. Después del proceso APS, el recubrimiento cerámico de YSZ presentó un espesor de 760 ± 30 µm para cada muestra y la capa de NiCrAlCo-$Y_2O_3$ presentó un espesor de 340 ± 25 µm (Muestra: HSC-High), como se observa en la Figura 3(a). El otro tipo de muestra incluido en el estudio, presentó un espesor de la capa de NiCrAlCo-$Y_2O_3$ de 140 ± 10 µm (Muestra: HSC-Low). Este sistema de recubrimiento (YSZ/NiCrAlCo-$Y_2O_3$) presentó las mismas características microestructurales que la muestra de HSC-High, presentada en la Figura 3.

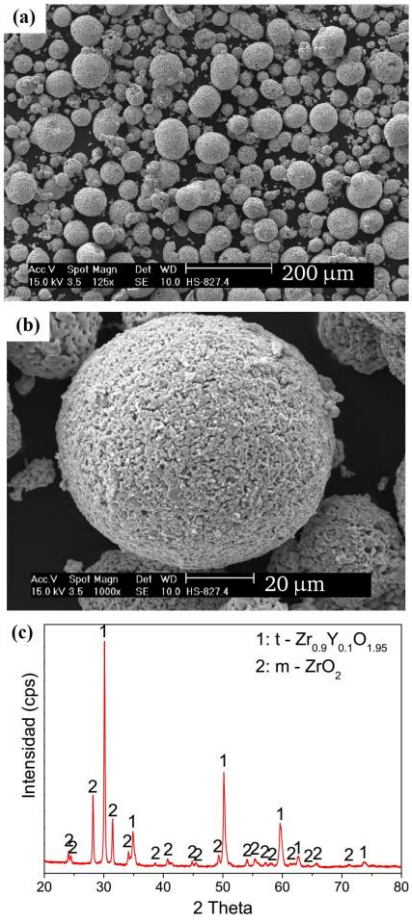



**Figura 2.** Morfología del polvo de circona-itria-HCS: (a) Partículas vista general, 125X (b) Magnificación de una partícula, 1000X. (c) Espectro de DRX del polvo.

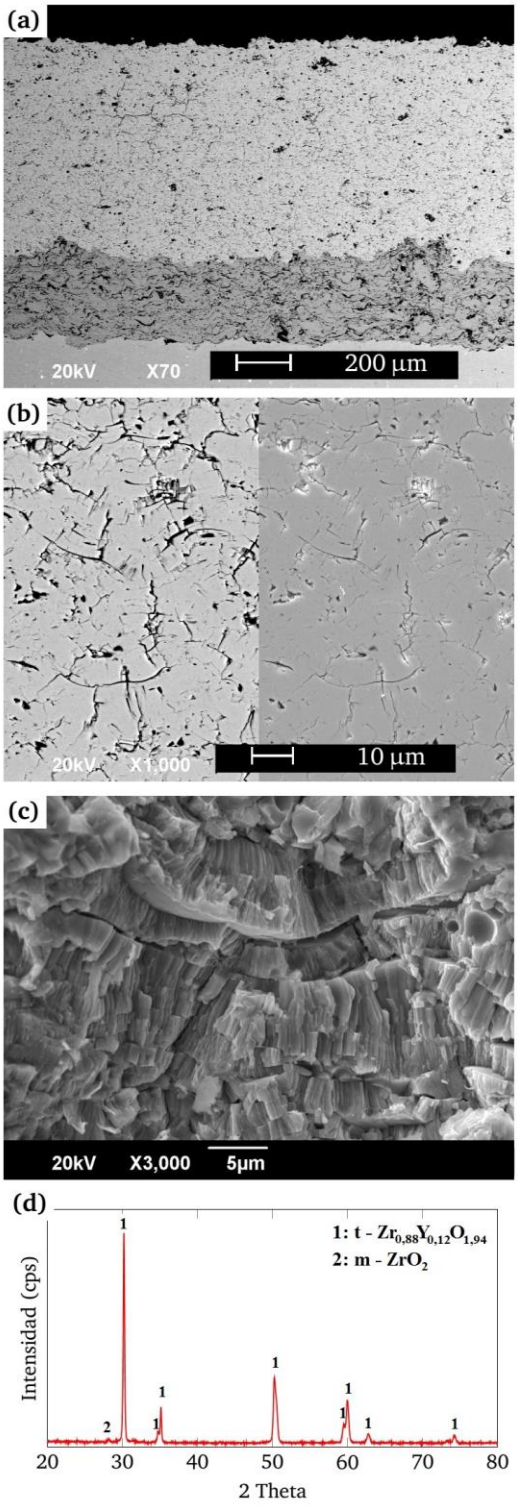



**Figura 3.** Morfología del recubrimiento YSZ elaborado por APS sobre la superaleación de Inconel 718: (a) Vista de la sección transversal del sistema, (b) Sección transversal, X1000, BSE (Izquierda) y SE (Derecha), (c) Fractura de la sección transversal y (d) Espectro de DRX del recubrimiento.

La fractura de la sección transversal del recubrimiento YSZ (HSC-High) se muestra en la Figura 3(c), donde revela la presencia de una estructura columnar dentro de las lamelas, la cual es una estructura típica en los recubrimientos YSZ elaborados por APS. Esta estructura típica en recubrimientos de YSZ elaborados por APS también fue encontrada por otros investigadores como Bai et al. [28], Ghasemi et al. [29], Jamali et al. [20], Park et al. [30], entre otros. Esta estructura columnar es producto de la solidificación direccionada del material debido al rápido enfriamiento durante el proceso [20]. Adicionalmente, en la fractura se puede observar la presencia de poros redondos dentro de las lamelas producto del atrapamiento de los gases debido a la rápida solidificación de la capa de YSZ (Figura 3(c)).

Las fases identificadas en el recubrimiento YSZ fueron una mezcla entre un óxido de Zr e Y, con una fórmula química de $Zr_{0.88}Y_{0.12}O_{1.94}$ y una estructura tetragonal (Ver Figura 3(d)) y además presentaba una pequeña fracción de circona con estructura monoclínica, la cual fue detectada en el ángulo de 2θ igual a 28.8º. Relacionando fases del polvo utilizado como materia prima (Figura 2(c)) y el recubrimiento obtenido (Figura 3(d)), se puede establecer que la rápida solidificación del proceso de APS y su alta temperatura de fusión debido al plasma atmosférico, generó un efecto en la fase monoclínica de circona ($ZrO_2$) del polvo de partida que hizo que se transformara a la fase tetragonal. Cabe resaltar que la gran mayoría de la transformación de la circona monoclínica a tetragonal en el recubrimiento de YSZ es un aspecto beneficioso, ya que esta fase combina propiedades como mayor resistencia mecánica, mayor tenacidad a la fractura, baja conductividad térmica y buena conductividad iónica [31]. De esta forma, el uso de este material con esta fase es deseable incluso para aplicaciones a baja temperatura como prótesis de articulación de cadera [32] hasta aplicaciones a alta temperatura como el caso de las barreras térmicas o electrolitos en celdas de combustible [31,33].

### 3.3 Corrosión en caliente en un ambiente de sales

Los dos tipos de sistemas de recubrimientos de YSZ (HSC-High y HCS-Low) de diferente espesor de la capa de anclaje fueron sometidos a corrosión en caliente por el contacto de un material corrosivo sobre la superficie cerámica, tal y como se describió en la sección 2. Las fotografías de la superficie de los recubrimientos expuestos a la corrosión en caliente se muestran en la Figura 4, donde a nivel macroscópico se evidencia que el recubrimiento no presenta ninguna grieta, delaminación o desprendimiento en su superficie, a pesar de los esfuerzos térmicos a los que fue sometido.

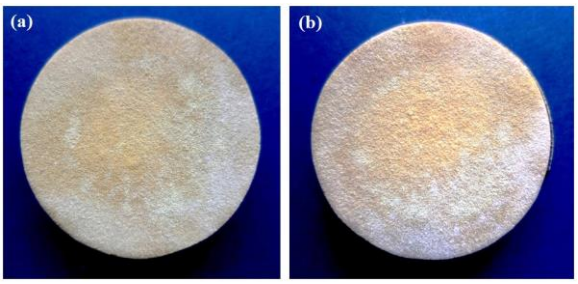



**Figura 4.** Superficie de los recubrimientos después de ser expuestos a alta temperatura en un ambiente de $Na_2SO_4+V_2O_5$ durante 40h: (a) HSC-High (b) HSC-Low.

La superficie del recubrimiento YSZ (HSC-Low) después del ensayo de corrosión en caliente analizado por MEB se muestra en la Figura 5. Según análisis de EDS (punto 2, Figura 5(b)), se evidencia zonas con la presencia de los elementos del recubrimiento Zr y O con ligeras trazas de V, mostrando la baja interacción de algunas partes de la superficie del recubrimiento con la sal. El otro EDS (Ver Figura 5(c)) muestra que los cristales (forma tetragonal) que se formaron sobre la superficie están compuestos principalmente de Y, V y O, lo que evidencia la interacción de la sal con la superficie del recubrimiento, en especial con el estabilizante $Y_2O_3$. El largo de los cristales formados tienen un tamaño aproximadamente entre 50 − 100 μm y un ancho aproximadamente entre 1 − 10 μm, como se muestra en la Figura 5(a).

El análisis de las fases de la superficie de los recubrimientos realizado por DRX después del ensayo de corrosión en caliente se muestra en la Figura 6. Las fases identificadas en la superficie del recubrimiento de YSZ (HSC-Low) mediante el espectro de DRX fueron: vanadato de itrio ($YVO_4$) con una estructura tetragonal, circona monoclínica (m-$ZrO_2$) y picos de baja intensidad de la fase circona tetragonal (t-$ZrO_2$). El recubrimiento HSC-

High presentó las mismas fases y el mismo comportamiento superficial por MEB.

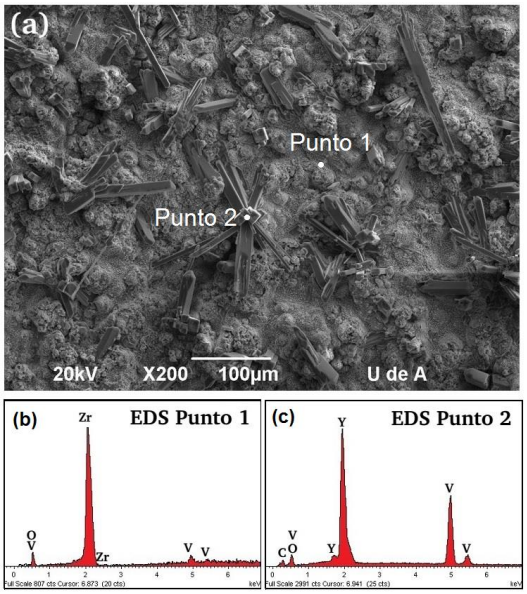



**Figura 5.** Análisis de la superficie del recubrimiento YSZ por MEB después del ensayo de corrosión en caliente (a) 200X, (b) EDS realizados en el punto 1 y (c) EDS realizados en el punto 2.

Con el objetivo de evaluar el mecanismo de degradación del recubrimiento de YSZ en el ensayo de corrosión en caliente en ambiente de sales, Loghman-Estarki et. al. [13] analizó las posibles reacciones, como la realizada por los polvos corrosivos y que se describe en la Ecuación 1.

$$V_2O_{5\,(l)} + Na_2SO_{4\,(l)} \rightarrow 2\,NaVO_3 + SO_{3\,(g)} \quad (1)$$

Por tanto, la formación de la fase de t-$YVO_4$ presente en el espectro de DRX (Figura 6) se debe a la interacción de la sal que se forma a alta temperatura ($NaVO_3$) con el estabilizante de la circona ($Y_2O_3$), como se muestra en la reacción química de la Ecuación 2, la cual fue propuesta por Ghasemi et. al. [34].

$$ZrO_2{\cdot}Y_2O_{3\,(s)} + 2NaVO_{3\,(l)} \rightarrow m-ZrO_2 + 2YVO_{4(s)} + Na_2O_{(l)} \quad (2)$$

Además, el compuesto $Na_2O$ presentado como producto de la reacción química no fue detectado elementalmente en análisis de EDS, al igual que en el trabajo de Ghasemi et. al. [34], posiblemente a que tuvo un proceso de volatización o sublimación. Además el investigador sugiere que el $NaVO_3$ fundido sólo aumenta la movilidad de los átomos y mejora la difusión de la itria.

Un análisis complementario fue realizado a la sección transversal del recubrimiento YSZ (HSC-Low) después del ensayo de corrosión en caliente en sales, el cual se ilustra en la Figura 7. La Figura muestra que la sección transversal de recubrimiento no presenta una gran densidad de grietas y sólo exhibe una degradación de su microestructura cercana a la superficie del recubrimiento (Ver indicación, Figura 7). Por otro lado, con el análisis de EDS lineal realizado a la sección transversal, se evidencia la presencia de una pequeña intensidad de elementos como el vanadio (V) y sodio (Na) provenientes de la sal corrosiva empleada, los cuales pueden ser producto del transporte de la sal fundida al interior a través de las grietas preexistentes y poros intercomunicados del recubrimiento. También, el EDS lineal detectó la presencia de elementos como el Zr e Y en una gran intensidad, así como el Hf y O en bajas intensidades, los cuales corresponden con la composición química del recubrimiento.

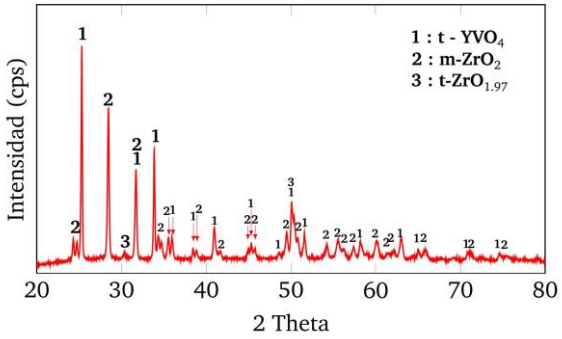



**Figura 6.** Espectro de DRX de la superficie de los recubrimientos después de sometido a corrosión en caliente en sales fundidas.

## 4. CONCLUSIONES

En este trabajo se elaboraron recubrimientos compuestos de circona estabilizada con 7% en peso de itria con una capa de anclaje de NiCrAlCo-$Y_2O_3$ sobre una superaleación de Inconel 718. Se utilizaron dos tipos de espesores en la capa de anclaje de NiCrAlCo-$Y_2O_3$: 140 ± 10 µm y 340 ± 25 µm, los cuales fueron designados con la nomenclatura "HSC-Low" y "HSC-High", respectivamente.

©2017 Universidad Simón Bolívar

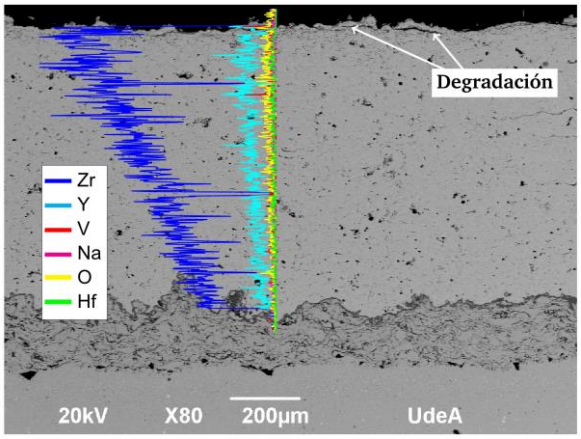



**Figura 7.** Sección transversal del recubrimiento de YSZ después del ensayo de corrosión en caliente y un análisis EDS lineal en la capa cerámica.

El recubrimiento cerámico elaborado tenía un espesor 760 ± 30 µm. La técnica utilizada para elaborar los recubrimientos fue la proyección térmica por plasma atmosférico (APS). La fractura de la sección transversal del recubrimiento de YSZ evidenció la presencia de una estructura columnar típica (ancho de tamaño submicrométrico) dentro de sus lamelas, lo cual fue producto de su solidificación direccionada. Esta estructura columnar ha sido encontrada en la literatura en numerosos trabajos. La fractura también mostró la presencia de poros que son producto del atrapamiento de gases y la presencia de grietas producto de los defectos de apilamiento entre las lamelas generadas durante el proceso de APS. Simulando condiciones más agresivas que las que ocurren en una turbina de gas, el ensayo de corrosión en caliente realizado a 1050 ºC durante 40h en un ambiente de sales de $Na_2SO_4$ y $V_2O_5$ mostró la degradación del recubrimiento cerámico, especialmente en la superficie, debido al cambio de fase de circona tetragonal del recubrimiento a la fase de circona monoclínica después del ensayo. Esto quiere decir, que la presencia de sales fundidas ayudan a la desestabilización de la circona con estructura cristalina tetragonal, y por consecuencia puede disminuir sus propiedades en especial las mecánicas y térmicas. Los resultados mostraron que los recubrimientos de YSZ después de la corrosión en caliente presentaron la formación de cristales de $YVO_4$ en su superficie, los cuales fueron verificados elementalmente por EDS y su estructura cristalina por DRX. Adicionalmente, la superficie del recubrimiento expuesto presenta la fase de circona monoclínica (m-$ZrO_2$) producto de la extracción del itrio (Y) de la estructura de la YSZ y también presentan una pequeña cantidad de circona tetragonal, cantidad restante que no reaccionó con la sal, según análisis de DRX. Finalmente, a pesar de la presencia de la fase m-$ZrO_2$, los dos espesores de la capa de anclaje evaluados (HSC-Low" y "HSC-High) en los ensayos de corrosión en caliente con sales, fueron capaces de resistir los esfuerzos térmicos a los que estuvieron sometidos gracias al cercano coeficiente de expansión térmica entre la capa cerámica y la capa de anclaje, ya que originaron muy poca densidad de grietas en su sección transversal y ningún desprendimiento apreciables en la capa después de la prueba de corrosión.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Antioquia (Colombia) por su financiación mediante el proyecto CODI MDC10-01-04 y al programa «Estrategia de Sostenibilidad 2014-2015 de la Universidad de Antioquia». También, el autor Andrés González agradece a Colciencias y Colfuturo por el apoyo financiero durante sus estudios doctorales realizados en la Universidad de Antioquia (Colombia) y en la Universidad de Limoges (Francia).

## 6. REFERENCIAS

[1]. Khan AN, Lu J. *Surf. Coatings Technol.* 2007; 201 (8): 4653–4658.

[2]. Ghasemi R, Shoja-Razavi R, Mozafarinia R, Jamali H, Hajizadeh-Oghaz M, Ahmadi-Pidani R. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014; 34 (8): 2013–2021.

[3]. Pakseresht AH, Javadi AH, Bahrami M, Khodabakhshi F, Simchi A. *Ceram. Int.* 2015; 42 (2): 2770–2779.

[4]. Osorio JD, Hernández-Ortiz JP, Toro A. *Ceram. Int.* 2014; 40 (3): 4663–4671.

[5]. Ahmadi-Pidani R, Shoja-Razavi R, Mozafarinia R, Jamali H. *Mater. Des.* 2014; 57: 336–341.

[6]. Narimani N, Saremi M. *Ceram. Int.* 2015; 41: 13810–13816.

[7]. Jamali H, Mozafarinia R, Shoja-Razavi R, Ahmadi-Pidani R. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014; 34 (2): 485–492.

[8]. Osorio JD, Lopera-Valle A, Toro A, Hernández-Ortiz JP. *Dyna* 2014; 81 (185): 13–18.

[9]. Gómez-García J, Salazar A, Múnez CJ, Utrilla V, Poza P. *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* 2007; 46

(5): 232–239.

[10]. Gonzalez A, Henao J, Diaz AF, López E, Vargas F. *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.* 2013; 33 (2): 272–281.

[11]. Cao XQ, Vassen R, Stoever D. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004; 24 (1): 1–10.

[12]. Vaidya A, Srinivasan V, Streibl T, Friis M, Chi W, Sampath S. *Mater. Sci. Eng. A* 2008; 497 (1)–(2): 239–253.

[13]. Wang X, Guo L, Peng H, Zheng L, Guo H, Gong S. *Ceram. Int.* 2015; 41 (5): 6604–6609.

[14]. Yugeswaran S, Kobayashi A, Ananthapadmanabhan P V. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 2012; 177 (7): 536–542.

[15]. Lee P-H, Lee S-Y, Kwon J-Y, Myoung S-W, Lee J-H, Jung Y-G, Cho H, Paik U. *Surf. Coatings Technol.* 2010; 205 (5): 1250–1255.

[16]. Myoung S-W, Kim J-H, Lee W-R, Jung Y-G, Lee K-S, Paik U. *Surf. Coatings Technol.* 2010; 205 (5): 1229–1235.

[17]. Pershin L, Chen L, Mostaghimi J. *J. Therm. Spray Technol.* 2008; 17 (5)–(6): 608–611.

[18]. Nejati M, Rahimipour MR, Mobasherpour I. *Ceram. Int.* 2014; 40 (3): 4579–4590.

[19]. Ahmadi-Pidani R, Shoja-Razavi R, Mozafarinia R, Jamali H. *Mater. Des.* 2014; 57: 336–341.

[20]. Jamali H, Mozafarinia R, Shoja-Razavi R, Ahmadi-Pidani R. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014; 34 (2): 485–492.

[21]. Keyvani A, Saremi M, Sohi MH. *Surf. Coatings Technol.* 2011; 206 (2)–(3): 208–216.

[22]. Habibi MH, Wang L, Guo SM. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012; 32 (8): 1635–1642.

[23]. Yugeswaran S, Kobayashi A, Ananthapadmanabhan PV. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012; 32 (4): 823–834.

[24]. Aruna ST, Balaji N, Rajam KS. *Mater. Charact.* 2011; 62 (7): 697–705.

[25]. Chen Z, Speakman S, Howe J, Wang H, Porter W, Trice R. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009; 29 (8): 1403–1411.

[26]. Byung-Kook K, Jin-Woo H, Kyoung R. H. *J. Mater. Sci. Lett.* 1997; 16 (8): 669–671.

[27]. Yasuda K, Itoh M, Arai S, Suzuki T, Nakahashi M. *J. Mater. Sci.* 1997; 32 (23): 6291–6297.

[28]. Bai Y, Tang JJ, Qu YM, Ma SQ, Ding CH, Yang JF, Yu L, Han ZH. *Ceram. Int.* 2013; 39 (5): 5113–5124.

[29]. Ghasemi R, Shoja-Razavi R, Mozafarinia R, Jamali H. *Ceram. Int.* 2013; 39 (8): 8805–8813.

[30]. Park SY, Kim JH, Kim MC, Song HS, Park CG. *Surf. Coatings Technol.* 2005; 190 (2)–(3): 357–365.

[31]. Mamivand M, Zaeem MA, Kadiri H El, Chen LQ. *Acta Mater.* 2013; 61 (14): 5223–5235.

[32]. González A, Ageorges H, Rojas O, López E, Hurtado F. *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* 2015; 54 (3): 124–132.

[33]. González AG, López E, Tamayo A, Restrepo E, Hernández F. *Dyna* 2009; 77 (162): 151–160.

[34]. Ghasemi R, Shoja-Razavi R, Mozafarinia R, Jamali H. *Ceram. Int.* 2014; 40 (1): 347–355.

©2017 Universidad Simón Bolívar