



Fecha de presentación del Informe: Día Mes Año

Datos generales del Proyecto

Código del proyecto: CI 7923			
Título del proyecto: EVALUACION DE RECUBRIMIENTOS DE MULTICAPAS DE α-Al₂O₃ /8YSZ PARA LA PROTECCION FRENTE A LA CORROSIÓN A ALTAS TEMPERATURAS			
Facultad o Instituto Académico: Facultad de Ciencias / Facultad de Ingeniería			
Departamento o Escuela: Departamento de Física / Escuela de Ingeniería de Materiales			
Grupo (s) de investigación: Grupo de Películas Delgadas / Grupo de Tribología, Polímeros, Metalurgia de Polvos y Transformaciones de Residuos Sólidos			
Investigadores ¹	Nombre	Tiempo asignado	Tiempo dedicado
Investigador Principal	Gustavo A. Zambrano Romero	10 (h/s)	10 (h/s)
Coinvestigadores	María E. Gómez	5 (h/s)	5 (h/s)
	Yesid Aguilar Castro	5 (h/s)	5 (h/s)
Otros participantes	Ms. C. Cesar Amaya (estudiante de doctorado).	40 (h/s)	40 (h/s)
	Ing. Oscar Sánchez (estudiante de maestría).	40 (h/s)	40 (h/s)
	Nathalia Díaz (Joven investigadora, estudiante de maestría).		20 (h/s)
	Andrés Escarraga (estudiante de pregrado)	40 (h/s)	40 (h/s)
	Melissa Burgos (estudiante de pregrado)	40 (h/s)	40 (h/s)
	Mario Millán (estudiante de pregrado)		40 (h/s)

¹ Todas las personas relacionadas en el informe y que participen en el proyecto deben haber suscrito el acta de propiedad intelectual de acuerdo con los formatos establecidos.

1. Resumen ejecutivo:

El objetivo del presente proyecto de investigación es la síntesis y la caracterización de recubrimientos de barrera térmica (TBC – recubrimientos de barrera térmica, por sus siglas en inglés) tipo multicapa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /8YSZ en forma de película delgada, para sus aplicaciones en dispositivos de alto desempeño, como los que son depositados sobre aleaciones metálicas sometidas a altas temperaturas. El proyecto incluye la síntesis, el crecimiento, la caracterización, en particular su comportamiento a la corrosión a altas temperaturas. Los recubrimientos con estructura tipo multicapa constituyen una de las propuestas actuales más eficaces para conseguir recubrimientos con propiedades mejoradas. Este tipo de sistemas o estructuras se basan en el apilamiento periódico de capas alternadas de materiales diferentes, por lo cual estas estructuras mejoran la adhesión del recubrimiento al sustrato, al reducir las tensiones internas y la fragilidad del material. En el presente trabajo de investigación se depositaron recubrimientos tipo multicapas de alúmina en fase alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), el cual es un óxido estable de crecimiento lento y con un coeficiente de expansión térmica moderado y de Circonia estabilizada con Itria al 8 % (8YSZ) recubrimiento utilizado en aplicaciones tribológicas a altas temperaturas debido a su baja conductividad térmica, alto coeficiente de expansión térmica, (similar al de los metales), buena combinación de alta tenacidad, relativa alta dureza y resistencia a la corrosión por erosión. Los sustratos utilizados fueron aceros para alta temperatura y silicio para cierto tipo de caracterizaciones. Con el propósito de estudiar la influencia de la variación del periodo en este tipo de recubrimientos, sobre su estructura cristalina, y el posible cambio en las propiedades de resistencia a la corrosión a altas temperaturas, se plantea diseñar multicapas de $[\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/8\text{YSZ}]_n$ variando el número de bicapas en 1, 10, 30, 50 y 70 y la periodicidad espacial en $\lambda = 1.5 \mu\text{m}$, $\lambda = 300 \text{ nm}$, $\lambda = 100 \text{ nm}$, $\lambda = 60 \text{ nm}$, $\lambda = 43 \text{ nm}$, manteniendo el espesor total de película constante $2 \mu\text{m}$. Las muestras se caracterizarán estructural y morfológicamente mediante Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). El estudio del comportamiento electroquímico a altas temperaturas, se llevará a cabo por medio del ensayo de corrosión por sales fundidas por medio de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

Abstract

The aim of this research project is the synthesis and characterization of thermal barrier coatings (TBC - thermal barrier coatings, for its acronym in English) of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /8YSZ thin film multilayers, for applications in high-performance devices, as they are deposited on metal alloys subjected to high temperatures. The project includes the synthesis, growth, characterization, and in particular its resistance to corrosion at high temperatures. The coatings with structure like multilayer are one of the most effective current proposals to obtain coatings with improved properties. Such systems or structures are based on a stacking of periodical layers of different materials, whereby these structures improve the adhesion of the coating to the substrate, because reduce the internal stresses and fragility of the material. In the present research work, were deposited multilayer coatings of alpha phase type alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), which is a slow steady growth oxide with a moderate thermal expansion coefficient, and yttria stabilized zirconia 8% (8YSZ) oxide, which is used as tribological coating in high temperature applications, because of their low thermal conductivity, high coefficient of thermal expansion (similar to metals), good combination of high tenacity, high relative strength and resistance to erosion-corrosion process. High

temperature steels and silicon for certain types of characterizations were used as substrates. In order to study the influence of the period variation in such coatings on their crystal structure, and the possible change in the properties of corrosion resistance at high temperatures, it is proposed to design $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ multilayer varying the number of bilayers in 1, 10, 30, 50 and 70 and the spatial periodicity $\lambda = 1.5$ microns, $\lambda = 300$ nm, $\lambda = 100$ nm, $\lambda = 60$ nm, $\lambda = 43$ nm, keeping a total film thickness constant of 2 microns. The samples were characterized structurally and morphologically by X-ray diffraction (XRD), Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The study of the electrochemical behavior at high temperatures was carried out by testing molten salt corrosion through electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

2. Síntesis del proyecto:

TEMA DEL PROYECTO

El presente proyecto de investigación está dirigido hacia el estudio de recubrimientos nanoestructurados tipo multicapa en forma de película delgada para sus aplicaciones en dispositivos de alto desempeño cuando son depositados sobre piezas metálicas que son sometidas a altas temperaturas y ambientes propensos a corrosión. Ahora bien, en el proceso de corrosión a alta temperatura, la degradación de los materiales se da mediante reacciones gaseosas ("corrosión en seco"), donde el mecanismo es la difusión en estado sólido y el transporte de carga eléctrica. La velocidad de corrosión depende de las propiedades fisicoquímicas del material, la atmósfera corrosiva en que se encuentra expuesto y los productos de corrosión. En muchos sistemas de aplicación ingenieril donde se trabaja a altas temperaturas se presenta el contacto entre el material y la película de sal fundida, generando un aumento considerable en la velocidad de la corrosión sobre los materiales y provocando por lo tanto su deterioro. El fenómeno de corrosión a alta temperatura por depósitos de salinos, provocados por las "cenizas" producto de la combustión, usualmente ha dado lugar a que se modifique la velocidad de reacción del metal con el ambiente; produciendo baños de sal fundida o películas de sal, con alta adherencia, en contacto con el metal a alta temperatura. Debido a esto hay una aceleración de la corrosión que frecuentemente ocurre en el contacto del electrolito de sal fundida con el metal o con su película de óxido protector. Es evidente entonces, que las cenizas de combustión, son un factor clave en el ataque corrosivo. El sulfato de sodio (Na_2SO_4) y el pentóxido de vanadio (V_2O_5) son las sales más comunes en los depósitos involucradas en la corrosión por sales fundidas, y provienen de combustibles que contienen contaminantes como azufre "S" y vanadio "V" en ambientes que pueden contener cloruro de sodio "NaCl". Durante la quema de combustibles con exceso de oxígeno se forman el Na_2SO_4 , el V_2O_5 y el $NaVO_3$, entre otros. Las sustancias que contienen vanadio, son muy dañinas y contribuyen al aumento de la corrosión en los equipos de procesos de combustión. Numerosos estudios han sido realizados para examinar los mecanismos de la corrosión en caliente inducidos por el Na_2SO_4 y muchos de ellos han sido desarrollados por investigadores que han encontrado que la condensación del Na_2SO_4 es necesaria para acelerar la corrosión. La propuesta del proyecto incluye la síntesis, el crecimiento, la caracterización y análisis de la fenomenología de estos recubrimientos con propiedades inusuales y promisorias. El proyecto está motivado por el desarrollo de la ciencia de los recubrimientos utilizados para la protección de piezas sometidas a condiciones extremas de servicio. Para piezas estáticas o en rotación, sometidas a altas temperaturas, se propone un sistema nanoestructurado tipo barrera térmica

(TBC) el cual provee de aislamiento térmico al componente, junto con un recubrimiento denso que impida la filtración de elementos corrosivos. Esta propuesta de síntesis y caracterización de este tipo de materiales surge del hecho, de poder explotar el gran potencial de las películas de YSZ y Al_2O_3 en búsqueda de promover una buena adherencia al sustrato el explotar potencial aislante del recubrimiento, formando una nueva estructura con propiedades físicas diferentes que dependen frecuentemente de los parámetros de deposición. Aprovechando el grado de control superior que ofrece el procesamiento de materiales por plasma sobre las propiedades térmicas y de resistencia a la corrosión en un material que actualmente tiene importantes aplicaciones tanto científicas como tecnológicas. El objetivo es encontrar un procedimiento que permita generar multicapas que presenten propiedades antidesgaste, estabilidad de las propiedades mecánicas a temperaturas relativamente elevadas y que exhiban una vida útil como barrera térmica contra la corrosión/oxidación a alta temperatura del sustrato metálico en presencia de sales del tipo del sulfato de sodio (Na_2SO_4) y el pentóxido de vanadio (V_2O_5), para su aplicación en componentes rotatorios o estacionarios expuestos a elevadas temperaturas de alrededor de 1000°C , cuyas dimensiones no permiten sistemas de refrigeración convencional.

OBJETIVOS

Objetivo General

Sintetizar y caracterizar capas de 8YSZ, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y multicapas de $[\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/8\text{YSZ}]_n$ variando el número de bicapas, sobre aceros AISI 304 y silicio con el fin de evidenciar el cambio en la resistencia a la corrosión a altas temperaturas respecto al sustrato sin recubrimiento y en función del número de bicapas.

Objetivos Específicos

- Obtener mediante la técnica magnetrón sputtering reactivo capas de 8YSZ, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y multicapas $[\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/8\text{YSZ}]_n$ sobre sustratos de acero AISI 304, y sobre silicio (100), variando el número de bicapas ($n = 1, 10, 30, 50$ y 70), para un espesor constante $\square\text{m}$ que da como resultado la variación del periodo de las multicapas ($\lambda = 1.5 \mu\text{m}$, $\lambda = 300 \text{ nm}$, $\lambda = 100 \text{ nm}$, $\lambda = 60 \text{ nm}$, $\lambda = 43 \text{ nm}$).
- Caracterizar estructural, electroquímica y morfológicamente los sistemas propuestos.
- Evaluar el comportamiento del sistema $[\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/8\text{YSZ}]_n$ frente a la resistencia a la corrosión a altas temperaturas con miras a sus posibles aplicaciones ingenieriles.

METODOLOGÍA

- Actualización permanente de revisión bibliográfica a lo largo de todo el desarrollo del proyecto.
- Preparación de recubrimientos $[\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/8\text{YSZ}]_n$ en forma de multicapas sobre sustratos de silicio y aceros para alta temperatura (AISI 304). Se utilizaron blancos estequiométricos de 8% mol $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y de alfa alúmina, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, en atmosfera de argón para el crecimiento de las multicapas, con el objetivo de obtener el mayor porcentaje de la fase tetragonal de la Circonia estabilizada con Itria al 8% ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$), debido a sus importantes propiedades térmicas y mecánicas, y de la fase alfa de la alúmina, que aporta una alta resistencia a la corrosión. Esta etapa requirió una metodología rigurosa para crecer las monocapas y multicapas. Para ello se optimizaron los parámetros de crecimiento (temperatura del sustrato, presión de trabajo, potencia aplicada, voltaje de polarización), para la obtención

de las mismas. Posteriormente se fabricaron los recubrimientos tipo barrera térmica nanoestructurados en forma de multicapas [α -Al₂O₃/8YSZ].

- Caracterización estructural (XRD), morfológica (SEM y AFM) y composicional (EDX) de las multicapas y su correlación con la variación del número de bicapas, antes y después de someterlas al proceso a elevadas temperaturas
- Determinación de la resistencia a la corrosión a altas temperaturas y del comportamiento electroquímico de los recubrimientos de barrera térmica (conductancia, resistencia a la polarización, velocidad de corrosión, etc), por medio del ensayo de corrosión por sales fundidas de (V₂O₅ + Na₂SO₄) y por medio de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), teniendo en cuenta que esta última técnica es sensible a la microestructura y a la evolución de porosidades de los TBC. A modo de comparación, muestras de recubrimientos de barrera térmica de NiCoCrAlY/YSZ depositados sobre alabes de turbinas y producidos comercialmente mediante la técnica de rociado por plasma (plasma spray), fueron sometidas al mismo test de corrosión a altas temperaturas.

RESULTADOS OBTENIDOS

I. COMPORTAMIENTO DE RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS DE [8YSZ/ α -Al₂O₃]_n DEPOSITADOS POR SPUTTERING FRENTE A LA OXIDACIÓN TÉRMICA CÍCLICA Y CORROSIÓN-EROSIÓN

I.1 Análisis de Difracción de rayos X (XRD)

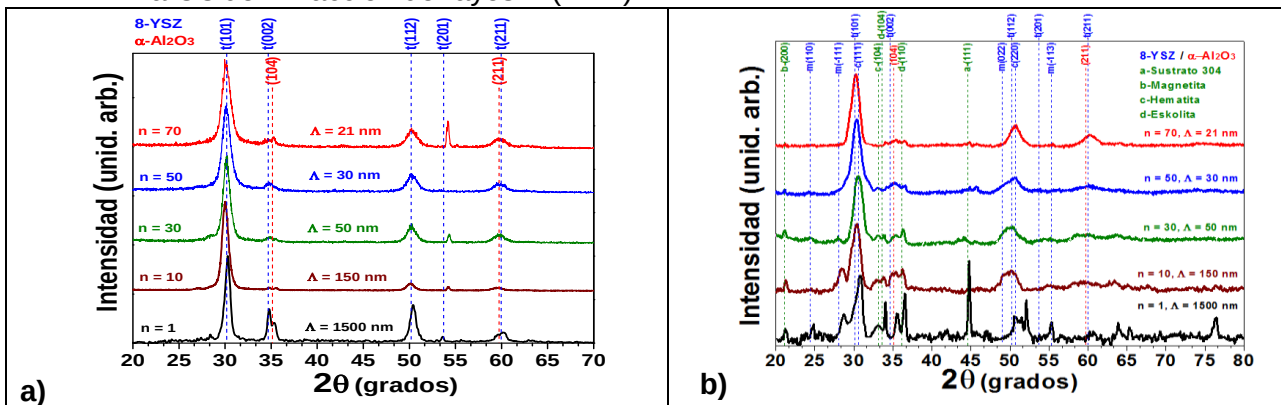


Figura I.1. Difractogramas de los recubrimientos [8YSZ/ α -Al₂O₃]_n a diferentes números de bicapas: a) antes, b) después de haber sido sometidos al proceso de oxidación térmica cíclica. Las líneas punteadas indican la posición de los picos obtenidos de los archivos internacionales de indexación (JCPDF) del 8YSZ y α -Al₂O₃ (JCPDF 00-048-0224 y 00-010-0173).

El análisis de XRD antes de que las muestras fueron sometidas a ciclos térmicos (Figura I.1a) muestra la presencia de la fase tetragonal de la 8YSZ (t-8YSZ) y la fase α -Al₂O₃ en los patrones de difracción para todos los recubrimientos [8YSZ/ α -Al₂O₃]_n, sin embargo al incrementar el número de bicapas ocurren variaciones en la posición (desplazamiento hacia la izquierda) y en el ancho (ensanchamiento) de los picos de difracción. El desplazamiento de los picos de difracción, puede estar relacionado con la alteración de la distancia entre planos

crystalinos asociada a macroesfuerzos internos que generan deformaciones uniformes a lo largo de muchos granos. Para el recubrimiento $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ con $n = 1$ bicapa, las reflexiones del pico $t(111)$ de 8YSZ y el pico (104) de $\alpha-Al_2O_3$ ocurren a un ángulos mayores respecto al valor del material en polvo libre de esfuerzos, es decir se presenta una disminución de los parámetros de red, probablemente asociada a esfuerzos residuales compresivos originados por el bombardeo iónico que ocurre al aplicar un voltaje de polarización negativo de $-20V$ al sustrato con el objetivo de mejorar la adherencia del recubrimiento durante el proceso de deposición vía magnetron sputtering r.f. Sin embargo al incrementar el número de bicapas o interfaces de los recubrimientos en $n = 10, 30, 50$ y 70 , la reflexión del picos ocurre a ángulos más cercanos al valor del material en polvo libre de esfuerzos, es decir ocurre un aumento en los parámetros de red, lo cual exhibe una relajación de los esfuerzos residuales compresivos generados en el crecimiento de los recubrimientos. La relajación de los esfuerzos residuales compresivos podría deberse a la generación de esfuerzos opuestos que afectan el estado estresado final o a la disipación de los esfuerzos mediante sumideros de energía en las interfaces fronteras de las capas de 8YSZ y $\alpha-Al_2O_3$. Después de que las multicapas fueron sometidas a ciclos térmicos (Figura I.1b), se evidencia la presencia de la fase $\alpha-Al_2O_3$, la fase tetragonal de la 8YSZ (t-8YSZ) pero con menor intensidad, así como otros picos de menor intensidad atribuidos a las fases monoclinica y cúbica de la 8YSZ y posiblemente a fases producto de la oxidación del sustrato. Como consecuencia de lo anterior se observa la delaminación de los recubrimientos tipo multicapa de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ después de los ciclos térmicos. Igualmente se puede calcular una variación de de los parámetros de red, y por lo tanto el desajuste de red debido a las estructuras cristalinas disimiles de las capas de t-8YSZ (tetragonal) y $\alpha-Al_2O_3$ (romboédrica) aumenta al someter los recubrimientos a ciclos térmicos, sin embargo este aumento es menor al incrementar el número de bicapas del recubrimiento tipo multicapas de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$.

I.2 Análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM)

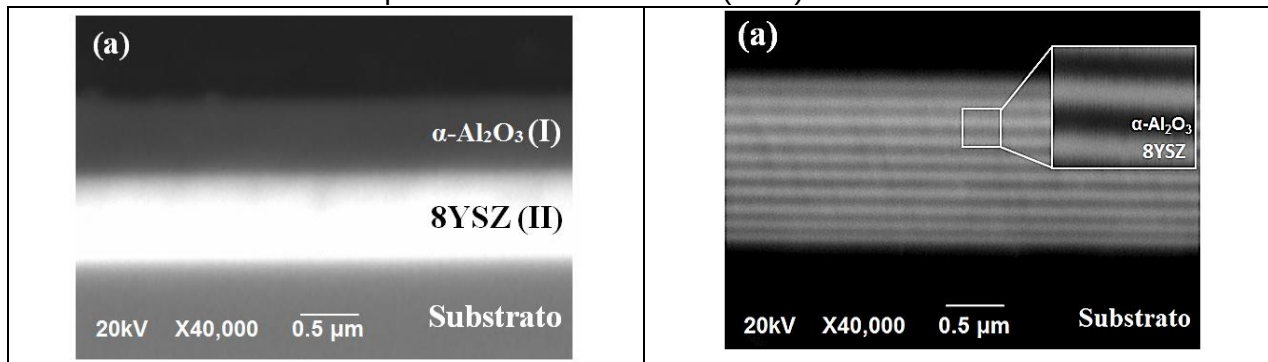


Figura I.2 Micrografías SEM en sección transversal de recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ con: (a) $n = 1$, (b) $n = 10$ bicapas

En la figura I.2(a), se presenta la imagen en escala de grises, donde el contraste más claro corresponde a la capa de 8YSZ la cual está más cerca al sustrato y el más oscuro corresponde a la capa de $\alpha-Al_2O_3$ la cual es la capa superficial. La variación del contraste obedece a la diferencia de la densidad electrónica de ambos materiales, por lo tanto, de esta manera se verifica que el recubrimiento depositado tiene la configuración deseada. En la figura I.2(b) se presenta la imagen SEM en sección transversal del recubrimiento con $n = 10$ bicapas, donde se puede observar la modulación de las bicapas. El cambio de contraste indica la

variación de composición química de una capa a otra, evidenciando la correcta reproducción de la unidad de repetición $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$. El espesor de cada bicapa es relativamente uniforme para cada sistema, observándose la continuidad de las capas a lo largo de la sección transversal sin grietas ni deformaciones severas y al mismo tiempo se verifica que los recubrimientos tienen un espesor total alrededor de $1.5 \pm 0.06 \mu m$ y que la periodicidad o modulación de bicapa disminuye al incrementar el número de bicapas.

I.3 Análisis de recubrimientos $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ sometidos a ciclos térmicos

El ensayo de oxidación térmica cíclica para la evaluación de la delaminación de los recubrimientos fue realizado durante 12 horas mediante 70 ciclos térmicos. Un ciclo térmico consiste en una etapa de calentamiento a $1000^\circ C$ durante 30 minutos seguida de una etapa de enfriamiento a temperatura ambiente durante 20 segundos, lo cual evidencia la presencia de cambios bruscos de temperaturas, interpretados como de choques térmicos que son experimentados por el recubrimiento debido al rápido descenso de la temperatura y la existencia de un gradiente térmico de $500^\circ C$ generado entre el sustrato y el recubrimiento.

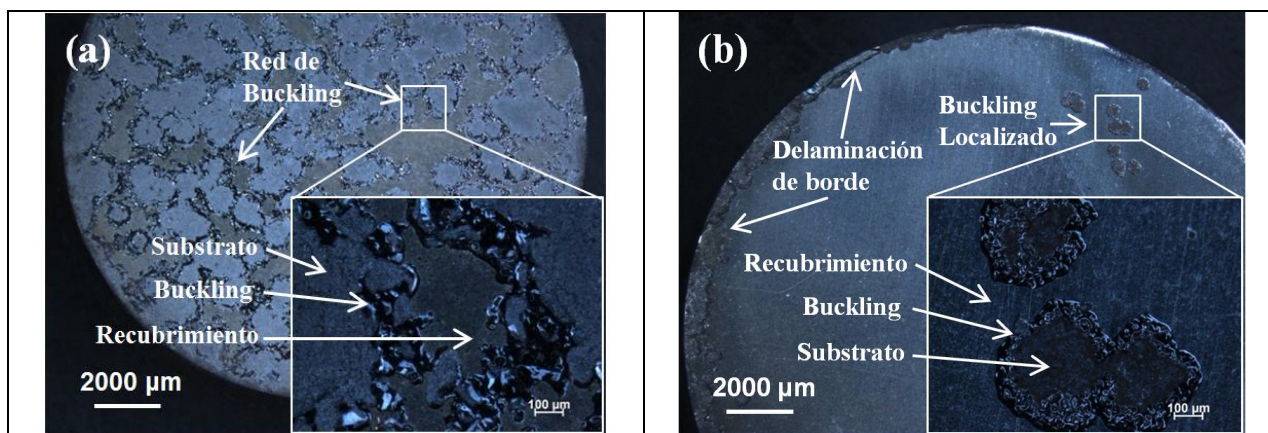
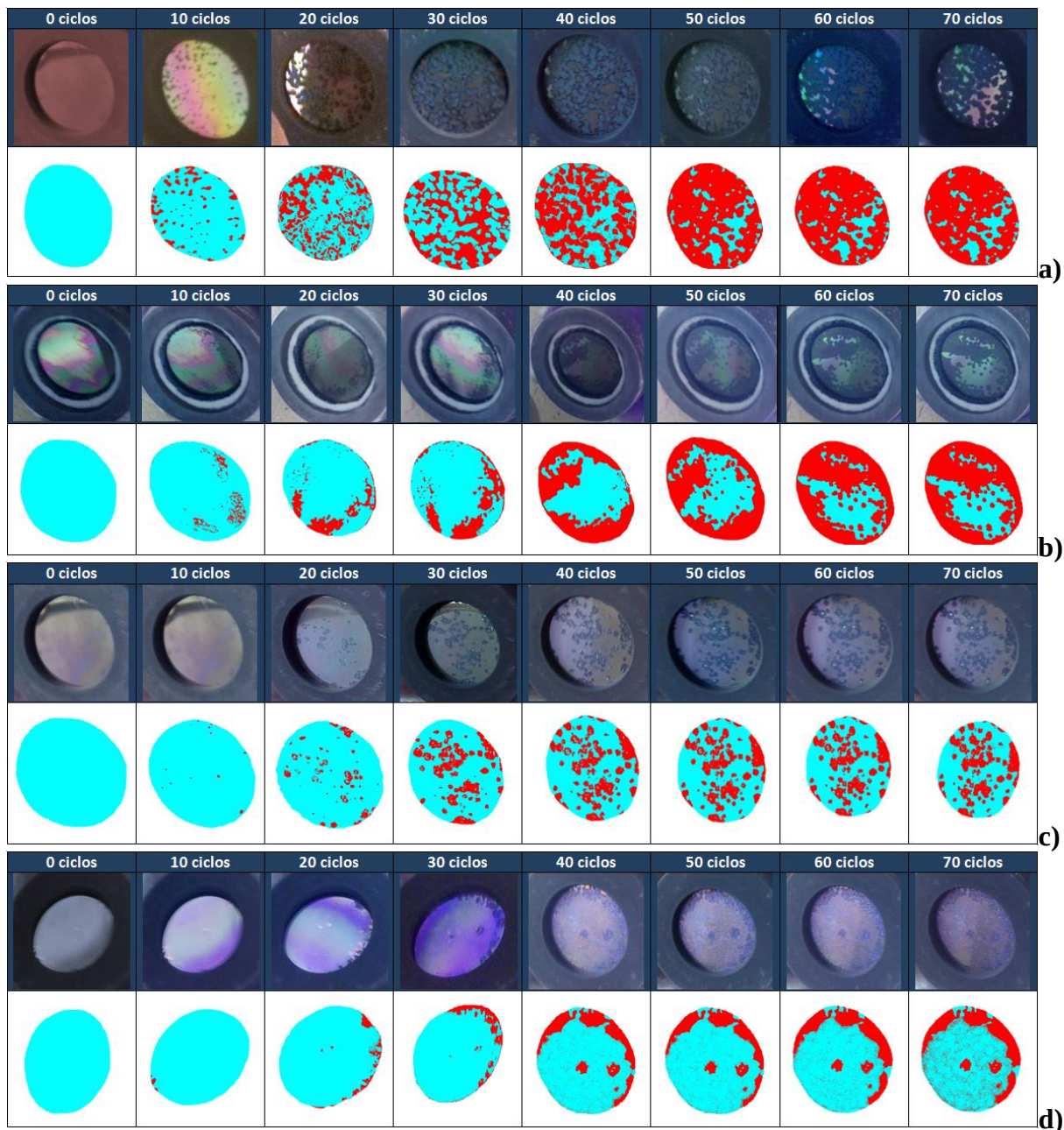


Figura I.3. Imágenes de microscopía óptica de los tipos de delaminación de recubrimientos $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ con: (a) $n = 1$ bicapa y (b) $n = 70$ bicapas.

En la figura I.3 se muestra las imágenes de microscopía óptica de los recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ con $n = 1$ bicapa ($\Lambda = 1.5 \mu m$) y $n = 70$ bicapas ($\Lambda = 21 nm$) después de ser sometidos a ciclos térmicos, donde se observa que la región afectada por la delaminación (tonos oscuros) se encuentra rodeada por protuberancias ocasionadas por la delaminación tipo *buckling* cuya periferia es conocida como frente de *buckling*. En la figura I.3(a) se observa que los *buckles* se han propagado a través de todo el recubrimiento con $n = 1$ bicapa formando una red de zonas con delaminación tipo buckling, mientras en la figura I.3(b) se observa la formación y crecimiento del buckling de forma localizada en una pequeña área del recubrimiento con $n = 70$ bicapas. Estas observaciones sugieren que al incrementar el número de bicapas de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$, se reduce la propagación de la delaminación tipo *buckling* a través de toda la superficie.

Para entender la evolución de la delaminación se analizan las fotografías ópticas tomadas a la superficie de los recubrimientos durante el ensayo de oxidación térmica cíclica en un intervalo de cada 10 ciclos hasta llegar a 70 ciclos, como se observa en la figura I.4. Mediante el software de procesamiento de imágenes IQmaterials 2.1 se segmenta e identifica el área no delaminada

con color azul y el área delaminada con color rojo para calcular el porcentaje de área delaminada. En la figura 4 se observa que la delaminación inicia en los bordes del recubrimiento debido a que esta es la región con mayor concentración de esfuerzos asociada al rompimiento de simetría, y se propaga hacia el centro de la superficie del recubrimiento al incrementar el número de ciclos y presentan un comportamiento similar a los recubrimientos micrométricos convencionales tipo TBC. La delaminación es una forma de liberación de energía de deformación almacenada durante el proceso de deposición y promovida por los esfuerzos térmicos adicionales.



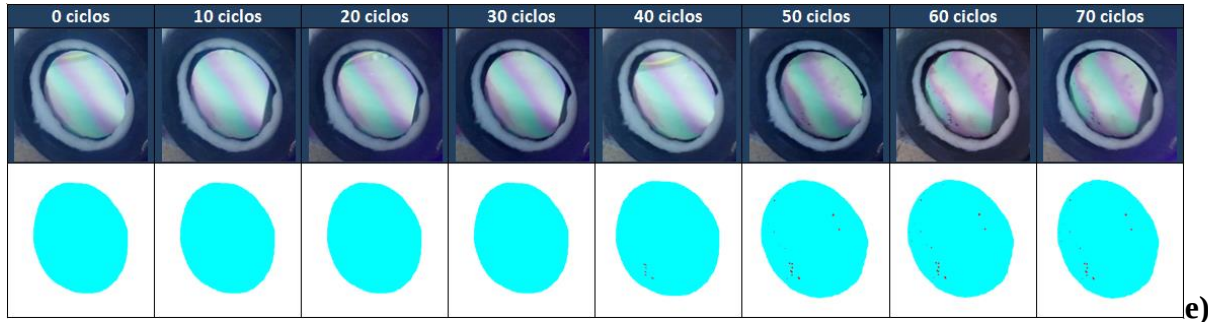


Figura I.4. Imágenes ópticas a 0.2 aumentos, donde se evidencia la delaminación de recubrimientos tipo multicapas de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ (a) $n = 1$, (b) $n = 10$ (c) $n = 30$, (d) $n = 50$ y (e) $n = 70$ bicapas.

En la figura I.5 se encuentra el porcentaje de área delaminada o degradación superficial medida cada 10 ciclos térmicos durante la realización del ensayo para el sustrato sin recubrir de acero 304 y los recubrimientos con número de bicapas $n = 1, 10, 30, 50$ y 70 . En la cinética de la evolución de la delaminación de los recubrimientos se evidencia que la delaminación de los recubrimientos empieza a ocurrir a un número de ciclos igual o menor a 10, a excepción del recubrimiento con 70 bicapas donde empieza a los 50 ciclos.

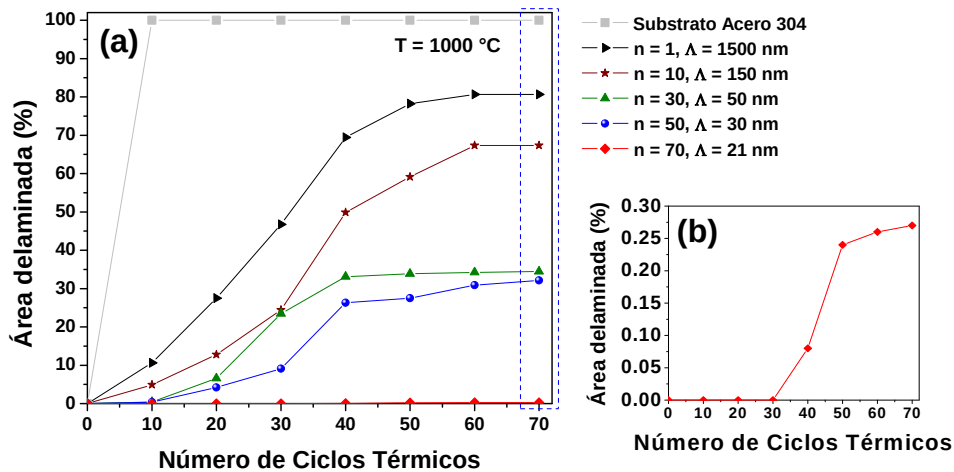


Figura I.5. Área delaminada del recubrimiento $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ después de ser sometido a 70 ciclos térmico a 1000 °C con: (a) distintos número de bicapas y (b) $n = 70$ bicapas.

Schlichting y colaboradores definen la vida útil del recubrimiento TBC (*spallation life*) como el 50% de área delaminada. En este ensayo de oxidación térmica cíclica el 50% de la delaminación de los recubrimientos con 1 y 10 bicapas se alcanza aproximadamente a los 30 y 40 ciclos respectivamente, los recubrimientos con 30, 50 y 70 bicapas no superan el 50% de delaminación al alcanzar el número de ciclos máximo del ensayo (70 ciclos). Ninguno de los recubrimientos fue completamente delaminado al alcanzar el número máximo de ciclos térmicos del ensayo (70 ciclos). Se observa que en los primeros 10 ciclos el sustrato alcanza un nivel de degradación superficial del 100% presentando un óxido uniforme que no varía al incrementar el número de ciclos. Además se evidencia la existencia de un número de ciclos límite en donde a simple vista el porcentaje de área delaminada deja de crecer (saturación de proceso de

delaminación), para el recubrimiento con 1 bicapa y 10 bicapas ocurre a los 60 ciclos, para 30 y 50 bicapas a los 40 ciclos y para 70 bicapas no es posible identificar número de ciclos límite. Los recubrimientos con 1 y 10 bicapas presentan una tasa de evolución de la delaminación similar y los recubrimientos con 30 y 50 bicapas presentan una tasa de delaminación menor.

II. COMPORTAMIENTO DE RECUBRIMIENTOS DE NiCoCrAlY/7YSZ DEPOSITADOS POR PLASMA ATMOSFÉRICO (APS) SOBRE UNA SUPERALEACIÓN BASE NÍQUEL FRENTE A LA CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA

II.1 Análisis de Difracción de rayos X (XRD)

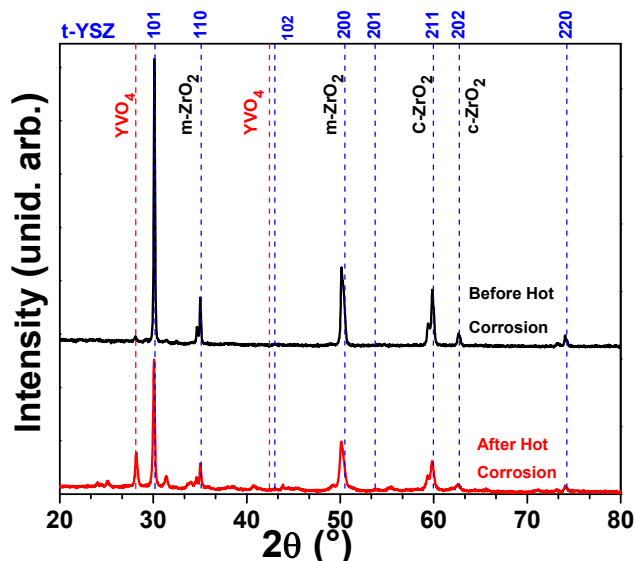


Figura II.1. Patrones de difracción de rayos-x antes y después se someter a la muestra de 7YSZ al test de corrosión en caliente a 700 °C con una relación de V_2O_5/Na_2SO_4 de 55:45

En la figura II.1 se muestran los patrones de difracción de rayos-x antes y después se someter la muestra de 7YSZ al test de corrosión en caliente a 700 °C con una relación de V_2O_5/Na_2SO_4 de 55:45. Después del refinamiento Rietveld se pudo establecer la presencia de las fases monoclínica (17.30 wt. %), cubica (2.50 wt. %) y tetragonal (80.20 wt. %) de la zirconia, con una orientación preferencial de la fase t-YSZ en el plano de difracción (101) a $2\theta = 30.1^\circ$, en correspondencia con la carta JCPDF 00-048-0224. Sin embargo, después del test de corrosión, se puede observar que la intensidad del pico principal de la fase tetragonal (t(101)) disminuye, mientras que el de la fase monoclínica (m-ZrO₂) aumenta. Adicionalmente, después del test de corrosión, sin embargo que la fase tetragonal sigue siendo la predominante, aparece un pico asociado al vanadato de itrio (YVO₄), como producto de la corrosión en caliente, en correspondencia con la carta JCPDF 00-040-0163.

II.2 Análisis de espectroscopia electroquímica de impedancias (EIS) y curvas de polarización Tafel

La figura II.2 muestra los diagramas de Nyquist de los recubrimientos de YSZ expuestos a dos diferentes concentraciones de las sales de V_2O_5 / Na_2SO_4 : $(V_2O_5)_{55}-(Na_2SO_4)_{45}$ (55:45) y $(V_2O_5)_{50}-(Na_2SO_4)_{50}$ (50:50).

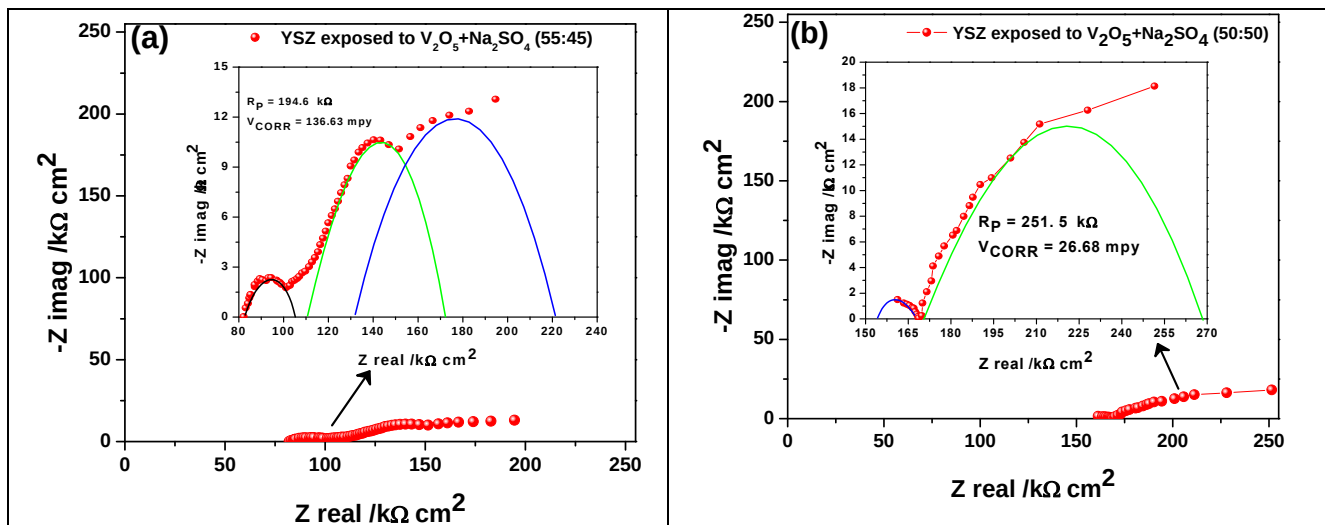
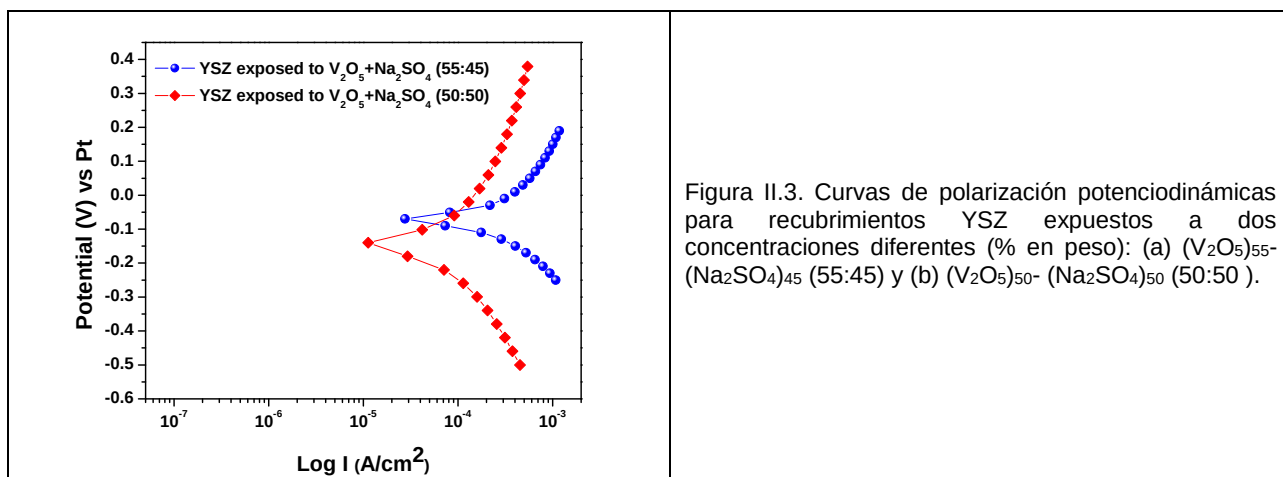


Figura II.2. Diagramas de Nyquist de los recubrimientos de YSZ expuestos a dos diferentes concentraciones de las sales de V_2O_5 / Na_2SO_4 : a) $(V_2O_5)_{55}-(Na_2SO_4)_{45}$ (55:45) y b) $(V_2O_5)_{50}-(Na_2SO_4)_{50}$ (50:50).

En la figura II.2a se pueden observar tres semicírculos que corresponden a la interacción del recubrimiento de YSZ y del sustrato de NiCoCrAlY con la solución corrosiva calentada. Por lo tanto el mecanismo de corrosión en caliente analizado en esta investigación es debido al ataque corrosivo, que se acelera cuando los componentes del sistema alcanzan las temperaturas de fusión de la sal depositada, que ejerce un flujo de óxido por disolución en el recubrimiento protector de YSZ, deteriora del sustrato de la superficie y favorece el transporte de especies oxidantes en la aleación metálica del sustrato de NiCoCrAlY, ayudando al transporte y penetración de los iones metálicos de la sal, iniciando así la etapa de propagación o ataque rápido. Por otro lado, cuando la concentración de solución corrosiva (V_2O_5) - (Na_2SO_4) tiene una relación (50:50), es posible observar la reducción en los semicírculos, como puede verse a partir de los diagramas de Nyquist en la fig. II.2b, lo que indica una reducción del efecto protector de doble capa, debido a la mayor concentración de Na_2SO_4 relacionada con el tipo de corrosión en caliente que se está dando.



Por otro lado, la fig. La figura II.3 muestra curvas de polarización Tafel (potencial de corrosión como una función de la densidad de corriente de corrosión) para los recubrimientos YSZ. La resistencia a la corrosión para materiales del recubrimiento TBC (YSZ) en la curva de polarización está determinada por bajas densidades de corriente cuando se aumenta el potencial eléctrico. En este sentido, el análisis Tafel se utiliza para determinar cuantitativamente el potencial de corrosión (E_{corr}), y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}). Si se conoce la resistencia de polarización o de transferencia de carga, es posible calcular las velocidades de reacción electroquímicos. Los parámetros electroquímicos evaluados a partir de mediciones de polarización potenciodinámicas para los recubrimientos de barrera térmica, se muestran en la Tabla II.1.

Table 3 Parámetros electroquímicos evaluados a partir de mediciones de polarización potenciodinámicas

	YSZ exposed to $V_2O_5+Na_2SO_4$ (55:45)	YSZ exposed to $V_2O_5+Na_2SO_4$ (50:50)
Cathodic Tafel slope (V/dec)	-398×10^{-3}	-254.2×10^{-3}
Anodic Tafel slope (V/dec)	621.8×10^{-3}	654
E_{corr}, corrosion potential (V)	-0.066	-0.137
i_{corr}, corrosion current density (A/cm^2)	299×10^{-6}	58.4×10^{-6}
Corrosión rate (MPY)	136.63	26.68

Se observa una mayor resistencia a la corrosión de recubrimiento expuesto a YSZ $(V_2O_5)_{50}-(Na_2SO_4)_{50}$ (50:50) de la concentración de sal ya que presenta más potenciales positivos de corrosión y corrientes de corrosión menor densidad en relación con el sistema NiCoCrAlY/YSZ bajo concentración de sal de $(V_2O_5)_{55}-(Na_2SO_4)_{45}$ (55:45), confirmando los efectos protectores de los recubrimientos en relación con las concentraciones de sal utilizadas. Por lo tanto, la

muestra (55:45) sometida a mayor concentración de pentóxido de vanadio fue la que tuvo la mayor tasa de corrosión.

PRINCIPALES CONCLUSIONES Y/O RECOMENDACIONES

COMPORTAMIENTO DE RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS DE $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ FRENTE A LA OXIDACIÓN TÉRMICA CÍCLICA Y CORROSIÓN-EROSIÓN

- El análisis de los resultados de XRD permitió concluir que los sistemas tipo multicapa $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ fueron no-isoestructurados, las capas de los sistema mantuvieron sus estructuras cristalinas características, tetragonal para la 8YSZ y romboédrica para la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con orientaciones preferenciales en los planos $t(101)$ y (104) respectivamente. Se identificó además, la presencia de esfuerzos residuales compresivos en los recubrimientos asociados al bombardeo iónico producido por la aplicación de un voltaje de polarización negativo (-20 V) al sustrato durante el proceso de crecimiento de los recubrimientos. Al incrementar el número de bicapas (n) o reducir el periodo de las bicapas (Λ) del recubrimiento se observó una relajación de los esfuerzos residuales compresivos debido al rol de las interfaces en la disipación de energía de deformación.
- Mediante el análisis microestructural realizado por XRD se logró determinar que al someter los recubrimientos a oxidación térmica cíclica las capas de 8YSZ experimentan la transformación de fase tetragonal a monoclinica la cual genera esfuerzos residuales compresivos en las celdas unitarias y cristalitas de la 8YSZ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que sumados a los esfuerzos residuales compresivos provenientes del proceso de deposición de los recubrimientos, son la condición fundamental de la delaminación de los recubrimientos.
- Al someter a 1000°C durante 70 ciclos térmicos en 12 horas los recubrimientos $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ sufrieron fallas características de sistemas de barrera térmica (TBC) evidenciadas por la delaminación del recubrimiento y formación de óxidos superficiales, se identificó que al incrementar el número de bicapas, la delaminación y degradación superficial disminuye. Mediante el análisis de las imágenes de microscopía ópticas del estado del recubrimiento cada 10 ciclos se identifica que la delaminación empieza en los bordes concentradores de esfuerzos y se propaga hacia el interior. Se identifica además que la tasa de delaminación de los recubrimientos disminuye al incrementar el número de bicapas y se evidencia una reducción de la delaminación del 99.6% al incrementar el número de bicapas del recubrimiento de 1 a 70, lo cual demuestra una eficiencia de 99.73% frente a la oxidación térmica a 1000°C durante 70 ciclos por 12 horas de exposición térmica.

COMPORTAMIENTO DE RECUBRIMIENTOS DE $\text{NiCoCrAlY}/7\text{YSZ}$ FRENTE A LA CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA

- Después de que los recubrimientos $\text{NiCoCrAlY}/\text{YSZ}$ fueron expuestos a 700°C , presentan una transformación parcial, de una fase tetragonal y cúbica a la disminución de la fase tetragonal y la aparición de la fase monoclinica así como la aparición de vanadato de itrio (YVO_4), como un producto después de la prueba de corrosión en caliente.
- Este hecho puede explicar el desarrollo de tensiones localizadas en el revestimiento debido al desacople volumétrico entre la fase tetragonal y monoclinica de la zirconia, que producen la espaliación de recubrimientos.



- La mezcla de sales corrosivas de $V_2O_5 + Na_2SO_4$ con una mayor concentración de V_2O_5 (55:45) es más agresiva con la YSZ, produciendo una velocidad de corrosión más alta del sistema de recubrimientos de NiCoCrAlY/YSZ.
- El recubrimiento de NiCoCrAlY / YSZ en presencia de una mezcla de sales (V_2O_5) - (Na_2SO_4) (50:50), presenta el tipo corrosión en caliente Tipo I y Tipo II.

3. Productos:

Tabla No. 1. Cantidad y tipo de productos pactados en el *Acta de Trabajo y Compromiso* y productos finalmente presentados

TIPO DE PRODUCTOS	No. de PRODUCTOS PACTADOS		No. de PRODUCTOS PRESENTADOS	
Productos de nuevos conocimientos				
Artículo completo publicado en revistas A1 o A2	2		2	
Artículo completo publicados en revistas B	-		-	
Artículo completo publicados en revistas C	-		-	
Libros de autor que publiquen resultados de investigación	-		-	
Capítulos en libros que publican resultados de investigación	-		-	
Productos o procesos tecnológicos patentados o registrados	-		1	
☐ Prototipos y patentes	-		-	
☐ Software	-		-	
Productos o procesos tecnológicos usualmente no patentables o protegidos por secreto industrial	-		-	
Normas basadas en resultados de investigación	-		-	
Formación de recursos humanos	No. De estudiantes vinculados	No. De tesis	No. De estudiantes vinculados	No. De tesis
Estudiantes de pregrado	2	2	3	Una (1) con dos (2) estudiantes
Semillero de Investigación	2	-	3	-
Estudiantes de maestría	1	1	1	1

TIPO DE PRODUCTOS	No. de PRODUCTOS PACTADOS		No. de PRODUCTOS PRESENTADOS	
Estudiantes de doctorado	-	-	-	-
Productos de divulgación				
Publicaciones en revistas no indexadas	-		-	-
Ponencias presentadas en eventos (congresos, seminarios, coloquios, foros)	No. de ponencias nacionales	No. de ponencias internacionales	No. de ponencias nacionales	No. de ponencias internacionales
Propuesta de investigación	1	1	2	1
Propuestas presentadas en convocatorias externas para búsqueda de financiación.	1		-	-

Tabla No. 2. Detalle de productos.

Para cada uno de los productos obtenidos y relacionados en la tabla anterior, indique la información solicitada para cada uno, anexando copia de las respectivas constancias. Como anexo a esta guía encontrará el instructivo para la revisión de informes finales y productos

Tipo de producto:	Artículo
Nombre General:	El artículo fue sometido a la revista "Journal of Materials Engineering and Performance" (clasificación: A2 de COLCIENCIAS, factor de impacto: 0.998) y se encuentra en proceso de evaluación.
Nombre Particular:	"Hot corrosion of yttrium stabilized zirconia coatings deposited by air plasma spray on a nickel based superalloy"
Ciudad y fechas:	El artículo fue sometido el 16 de octubre de 2015
Participantes:	N. Díaz Vallejo ¹ , O. Sanchez ¹ , J. C. Caicedo ² , W. Aperador ³ G. Zambrano ¹
Sitio de información:	La revista es de la editorial <i>Springer</i> y su sitio web es: http://www.springer.com/materials/characterization+%26+evaluation/journal/11665 .
Formas organizativas:	¹ Thin Films Group, Department of Physics, Universidad del Valle, Cali-Colombia

	² Tribology, Powder Metallurgy and Processing of Solid Recycling Research Group, Universidad del Valle, Cali-Colombia ³ Departament of Engineering, Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá-Colombia
--	---

Tipo de producto:	Artículo
Nombre General:	El artículo está en proceso de revisión final del inglés para ser sometido a una revista A1 o A2 de la clasificación de COLCIENCIAS (Noviembre 25 de 2015)
Nombre Particular:	THERMAL CYCLIC RESPONSE OF [8YSZ/Al ₂ O ₃] _n MULTILAYERED COATINGS DEPOSITED ON AISI 304 STAINLESS STEEL
Ciudad y fechas:	-
Participantes:	A. Escarraga ¹ , M. Burgos ¹ , J.C. Caicedo ¹ , C. Amaya ² , A. Toro ³ , Y. Aguilar ¹ , M. E. Gomez ⁴ , G. Zambrano ⁴
Sitio de información:	-
Formas organizativas:	¹ Tribology, Powder Metallurgy and Processing of Solid Recycled Research Group, Universidad del Valle, Cali, Colombia ² Grupo de Investigación en Materiales ASTIN SENA Regional Valle ³ Tribology and Surfaces Group, Universidad Nacional, Medellín, Colombia ⁴ Thin Films Group, Universidad del Valle, Cali, Colombia

Tipo de producto:	Tesis
Nombre General:	Tesis de pregrado en Ingeniería de Materiales
Nombre Particular:	COMPORTAMIENTO DE RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS DE [8YSZ/ α -Al ₂ O ₃] _n FRENTE A LA OXIDACIÓN TÉRMICA CÍCLICA Y CORROSIÓN-EROSIÓN
Ciudad y fechas:	02 de Septiembre de 2015
Participantes:	MELISSA ALEJANDRA YAQUENO BURGOS ANDRES FELIPE ESCARRAGA CUELLAR
Sitio de información:	Biblioteca Central, Centro de Documentación Escuela de Ingeniería de Materiales
Formas organizativas:	GRUPO DE TRIBOLOGIA POLIMEROS METALURGIA DE POLVOS Y TRANSFORMACIONES DE RESIDUOS SOLIDOS - TPMR

Tipo de producto:	Tesis
Nombre General:	Tesis de Maestría en Ingeniería de Materiales
Nombre Particular:	ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN A ALTAS TEMPERATURAS DE MULTICAPAS NANOESTRUCTURADAS DE 8YSZ/ α - Al_2O_3 DEPOSITADAS SOBRE ACERO POR SPUTTERING
Ciudad y fechas:	Noviembre 25 de 2015
Participantes:	OSCAR MAURICIO SÁNCHEZ QUINTERO
Sitio de información:	Biblioteca Central, Centro de Documentación Escuela de Ingeniería de Materiales
Formas organizativas:	GRUPO DE PELICULAS DELGADAS

Tipo de producto:	Patente
Nombre General:	SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO No. 14-185631 - 00000-0000. Fecha: 2015-08-25 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO Act.411 PRESENTACION Folios: 37
Nombre Particular:	DISPOSITIVO PARA DEPÓSITO EN ANGULO OBLICUO DE MATERIALES A ESCALA NANO Y MICROMETRICA MEDIANTE TECNICAS PVD
Ciudad y fechas:	25 de Agosto de 2014
Participantes:	GUSTAVO ADOLFO ZAMBRANO ROMERO MARIA ELENA GOMEZ DE PRIETO PEDRO PRIETO PULIDO JULIO CESAR CAICEDO ANGULO CESAR ANDRÉS AMAYA HOYOS
Sitio de información:	SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Formas organizativas:	GRUPO DE PELICULAS DELGADAS

4. Impactos actual o potencial:

El principal impacto académico, como resultado de los estudios del comportamiento ante el ciclaje térmico y la corrosión a altas temperaturas llevados a cabo con las multicapas de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ depositadas por pulverización catódica, es que debido a sus características nanoestructurales, estas multicapas presentan un desempeño similar a las de los recubrimientos micrométricos de barrera térmica comerciales depositados por las técnicas convencionales. Esto abre una posibilidad de la aplicación de este tipo de recubrimientos nanoestructurados de multicapas de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ en dispositivos de alto desempeño, como los que son depositados sobre aleaciones metálicas sometidas a altas temperaturas.

De otro lado, además de las dos publicaciones que se han sometido a dos revistas de alto impacto en el área del trabajo de investigación, de la tesis de pregrado con dos estudiantes graduados y de la tesis de maestría entregada para su sustentación, ambos en el campo de la Ingeniería de Materiales; se debe mencionar que un logro significativo al que contribuyó el proyecto, fue la puesta a punto durante el tiempo del proyecto de investigación, de la solicitud de patente nacional titulada "DISPOSITIVO PARA DEPÓSITO EN ANGULO OBLICUO DE MATERIALES A ESCALA NANO Y MICROMETRICA MEDIANTE TECNICAS PVD", para el depósito de este tipo de multicapas mediante la técnica de pulverización catódica, dispositivo que permitirá mejorar las características nanoestructurales de las mismas.

Finalmente debemos resaltar en lo referente al impacto en la formación de recurso humano a través del proyecto, que en el marco del desarrollo del tema del mismo se incorporó un estudiante de pregrado (Mario Millán) que se encuentra desarrollando su tesis y una Joven Investigadora, actualmente estudiante de maestría (Nathalia Díaz) bajo la dirección del Investigador Principal del proyecto, ambos de la Escuela de Ingeniería de Materiales y trabajando en temas relacionados con el proyecto.

Firma del investigador principal

VoBo. Vicedecano de Investigaciones

Por favor presente su informe impreso y en formato digital en hoja tamaño carta, letra arial 11,



SOPORTES



ARTICULOS



CONSTANCIAS



PATENTE