Análisis de la degradación de recubrimientos de barrera térmica por espectroscopía de impedancia electroquímica

J. GÓMEZ-GARCÍA, A. SALAZAR, C.J. MÚÑEZ, V. UTRILLA Y P. POZA

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales
Universidad Rey Juan Carlos
C/ Tulipán, s/n
28933 Móstoles, Madrid

Este trabajo correlaciona la microestructura de un recubrimiento de barrera térmica, estudiada mediante microscopía electrónica de barrido y microanálisis de rayos X, con los resultados obtenidos mediante espectroscopía de impedancia electroquímica que muestran la variación de sus propiedades eléctricas tras un proceso de oxidación isoterma. El sistema estudiado está formado por una capa cerámica, ZrO_2 8Y₂O₃ (% en masa), y un anclaje metálico, Ni 22Cr 10Al 1Y (% en masa), depositados ambos por proyección térmica asistida por plasma sobre un sustrato de aleación base níquel In 600. Estos recubrimientos se oxidaron isotérmicamente en aire a 1050 °C durante 72, 144 y 336 h. Se formó una capa intermedia de óxidos ("thermally grown oxides", TGO) entre el anclaje metálico y el recubrimiento cerámico formada por una mezcla de óxidos de Cr y Al que se tradujo en la variación de los parámetros característicos de la impedancia de la barrera térmica.

Palabras clave: barreras térmicas, espectroscopía de impedancia electroquímica, ensayo no destructivo, oxidación isoterma, proyección térmica asistida por plasma, microscopía electrónica de barrido.

Electrochemical impedance spectroscopy analysis of thermal barrier coatings after isothermal oxidation

This investigation correlates the microstructure of a thermal barrier coating, analysed through scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, with the electrochemical impedance spectroscopy data which show the variation in electrical properties after isothermal oxidation. A thermal barrier coating comprising a ceramic top layer, ZrO_2 8Y₂O₃ (weight %), and an overlay coating, Ni 22Cr 10Al 1Y (weight %), air plasma sprayed over a nickel base alloy In 600 substrate was studied. These materials were heat treated in air at 1050 °C for 72, 144 y 336 h. A thermally grown oxide layer, mainly comprising Cr y Al oxides, was formed between the ceramic and the overlay coating. This layer modified the electrical response of the thermal barrier coating in the electrochemical impedance spectroscopy tests.

Keywords: Thermal barrier coatings, electrochemical impedance spectroscopy, non destructive evaluation, isothermal oxidation, air plasma spraying, scanning electron microscopy

1. INTRODUCCIÓN

El uso de recubrimientos cerámicos está cada vez más extendido en diversos sectores industriales, donde se requiere resistencia a elevada temperatura, a los ambientes agresivos y al desgaste. Desde los años 70 (1), las barreras térmicas han incrementado la temperatura de trabajo en el interior de los motores de turbinas de gas y a su vez han hecho decrecer la temperatura de los materiales metálicos que las forman, por lo tanto, incrementan su vida útil y reducen el consumo de combustible para generar la misma energía (2-7).

Las barreras térmicas son sistemas multicapa formados por un recubrimiento cerámico que actúa como aislante térmico, depositado sobre una capa de anclaje, que mejora la adhesión y la resistencia a la corrosión del sustrato metálico.

El recubrimiento cerámico suele ser ZrO_2 parcialmente estabilizada con Y₂O₃ (Y-PSZ) debido a su baja conductividad térmica (0,5 - 2,2 W/m·K) (8) y su alto coeficiente de expansión térmica (CTE). Sin embargo, no es posible recubrir directamente un sustrato metálico con esta cerámica. Aunque el CTE de la ZrO_2 es alto ($10 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹) en comparación con otras cerámicas, resulta pequeño en comparación con los metales

($15 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹ para aleaciones base níquel) y podrían aparecer tensiones residuales en la intercara durante el procesado y el ciclado térmico que se produce durante la vida en servicio del componente. Estas tensiones en la intercara llegarían a provocar grietas y defectos en el recubrimiento. Para evitar este problema se emplea un recubrimiento metálico intermedio, rico en níquel y aluminio, que además protege al componente de la oxidación a alta temperatura (ZrO_2 es permeable al oxígeno y otras especies agresivas). Por otra parte, esta capa intermedia aumenta la adhesión del recubrimiento cerámico al proporcionar una superficie rugosa que ancla mecánicamente la capa de circonita estabilizada. La resistencia de esta capa intermedia al ataque químico se debe a la presencia de elementos activos como el aluminio, que forman capas de óxidos ("Thermally Grown Oxide", TGO), principalmente Al₂O₃, que impiden la entrada de oxígeno en la estructura (4, 9). Por tanto, aleaciones del tipo MCrAlY (M=Ni, Co o Ni+Co) se utilizan como anclaje (10) en la mayoría de las barreras térmicas empleadas para proteger componentes constituidos por superaleaciones base Ni. La capa de óxidos

crecidos térmicamente controla la vida de la barrera y en ella se produce habitualmente el fallo del sistema (11).

El método de proyección por plasma es una técnica potente y ampliamente usada para producir recubrimientos protectores sobre una larga variedad de sustratos. La formación de estos recubrimientos se basa en los sucesivos impactos de partículas fundidas, o parcialmente fundidas, sobre la superficie del sustrato, o sobre partículas ya depositadas, obteniéndose una estructura laminar característica. Con esta técnica se puede depositar tanto el recubrimiento cerámico como la capa de anclaje.

Debido al uso continuado de estos recubrimientos se han realizado diversos estudios para identificar los mecanismos que degradan estos sistemas, tanto desde el punto de vista químico como mecánico (11-13). Sin embargo, la mayoría de los métodos empleados suelen ser ensayos destructivos que no permiten evaluar el comportamiento en servicio de la barrera. Por lo tanto, se hace necesario el uso de ensayos no destructivos que permitan evaluar el estado de degradación de la barrera durante su vida en servicio.

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica de análisis no destructiva barata, rápida y reproducible que es útil para el estudio de materiales cerámicos. Se ha utilizado como técnica analítica en innumerables aplicaciones, incluyendo estudios de corrosión (14) y caracterización de baterías (15), recubrimientos cerámicos (16, 17), semiconductores y sensores. Mediante EIS se determina la impedancia del sistema como la respuesta a una señal en corriente alterna que varía en un amplio intervalo de frecuencias. La impedancia en los materiales, especialmente en aquellos que no son buenos conductores de la electricidad, varía con la frecuencia según las características físicas del material y la naturaleza química de las uniones. Por tanto, la variación de la impedancia del sistema puede relacionarse con factores que controlan su degradación como son el desarrollo de la capa TGO, la reducción de las capas de anclaje y recubrimiento cerámico, su agrietamiento o la formación de óxidos alrededor de los granos laminares que forman el anclaje (9, 18).

Estas respuestas pueden caracterizarse con circuitos eléctricos equivalentes que usan combinaciones en paralelo de resistencias (R) y condensadores (C) que se unen en serie, de tal modo que cada combinación representa un proceso diferente. El diagrama de Nyquist para una combinación $R_i C_i$ en paralelo muestra un semicírculo de radio $R_i/2$ y centro en el eje real. La frecuencia en el punto más alto del semicírculo es igual a $f_i = (2\pi R_i C_i)^{-1}$. Este valor se denomina frecuencia característica de relajación y es un parámetro representativo del proceso en cuestión. Los materiales reales presentan cierta dispersión alrededor de su frecuencia de relajación. Por esta razón se utilizan capacidades no ideales (CPE) en vez de condensadores (C) para representar los procesos de relajación característicos.

La diferencia entre las frecuencias de relajación suele ser pequeña y aparecen procesos solapados en los diagramas de impedancia. Esto hace necesario desarrollar algún método que permita determinar el número de procesos que intervienen en el análisis y sus valores representativos (R y C o CPE). Los valores de estos parámetros pueden relacionarse con los mecanismos de degradación de la barrera, como la aparición de los óxidos crecidos térmicamente, y el fin de la vida en servicio.

En este estudio, se aplica un método de análisis propuesto

por Ruiz-Morales et al (19, 20) adaptado a los recubrimientos de barrera térmica que nos permite conocer el número de procesos involucrados junto con los parámetros no ideales para el ajuste de los CPE. Para relacionar las variaciones de los parámetros obtenidos con la evolución microestructural de las barreras térmicas durante su oxidación isoterma, se caracterizaron los recubrimientos mediante microscopía electrónica de barrido.

2. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Se utilizó como sustrato Inconel 600 (Ni 16Cr 8Fe, % en masa). Se aplicó un recubrimiento metálico AMDRY 962 Ni 22Cr 10Al 1Y (% en masa) y uno cerámico METCO 204 ZrO₂ 8Y₂O₃ (% en masa) por proyección térmica asistida por plasma en aire (APS). Los recubrimientos fueron suministrados por la empresa REMESA (Recargues y Mecanizados, S.A.; Gijón). El tamaño final de las muestras fue de 25 x 25 mm².

Los materiales suministrados se trataron térmicamente en un horno AGNI FHT 4/165 provocando su oxidación isoterma durante 72, 144 y 336 horas a una temperatura de 1050 °C. A continuación se dejaron enfriar dentro del horno para evitar el choque térmico.

Se prepararon secciones transversales paralelas a la dirección de proyección, tanto de los recubrimientos en estado de recepción como de las probetas oxidadas, con una cortadora de disco de diamante a baja velocidad, para minimizar el daño mecánico en el recubrimiento. Estas probetas cortadas se embutieron en una resina conductora, para posterior desbastado con lijas de SiC, hasta granulometría 1200 grit, pulido con pasta de diamante hasta 3 µm y acabado final con una suspensión de alúmina. A continuación, se limpiaron en un baño de ultrasonidos con acetona y seguidamente con propanol.

Las probetas pulidas se estudiaron en dos microscopios electrónicos de barrido, uno operando en condiciones de alto vacío (JEOL JSM-6300) y otro en condiciones ambientales (Philips XL30) provistos de microanálisis de rayos X (EDX) para analizar semicuantitativamente su microestructura, homogeneidad y la degradación de la barrera térmica durante el proceso de oxidación isotérmica. En condiciones de alto vacío se utilizaron los detectores de electrones secundarios (SE) y de electrones retrodispersados (BSE). Las probetas se metalizaron con una fina capa de Au/Pd para minimizar efectos de carga. Por otro lado, en condiciones ambientales, se utilizaron los detectores de electrones secundarios gaseosos (GSE) y electrones retrodispersados (BSE) introduciendo vapor de agua (presión parcial de 0,6 Torr) para evitar efectos de carga en la capa cerámica.

Se realizaron ensayos de EIS en todas las condiciones consideradas utilizando un sistema AUTOLAB mod. PGSTAT 30 con tres electrodos en una celda plana estándar a temperatura ambiente (Fig. 1). La superficie del material expuesta es de 28.3 mm². El electrolito utilizado en estas medidas fue una disolución 0,01 M (K₃Fe(CN)₆ / K₄Fe(CN)₆·3H₂O). El electrodo de referencia y contraelectrodo empleados fueron de Ag/AgCl y grafito, respectivamente.

Se esperó un tiempo de 2,5 horas antes de realizar cada ensayo para permitir que se estabilizara el potencial de circuito abierto, además de asegurar la completa penetración del electrolito a través de los poros abiertos. Se tuvo especial cuidado en quitar las burbujas antes de realizar las medidas.

Fig. 1- Esquema de la celda electroquímica. (RE = electrodo de referencia, CE = contraelectrodo)

Se aplicó una corriente alterna senoidal con una amplitud de 10 mV en el intervalo de frecuencias comprendido desde 1 hasta 10^6 Hz. La instrumentación EIS recoge la respuesta de la impedancia, separando la componente real (Z' : resistencia) y la imaginaria (Z'' : capacidad o inductancia); representándose generalmente en un diagrama de Bode o Nyquist.

3. MÉTODO PROPUESTO PARA EL ANÁLISIS DE LOS ENSAYOS EIS

Se propone un método de análisis de los datos obtenidos en los ensayos de EIS basado en los trabajos de Ruiz-Morales et al (19, 20) adaptado al estudio de barreras térmicas. En estos sistemas aparecen materiales cerámicos que varían su impedancia en función de la frecuencia aplicada con cierta dispersión alrededor de su frecuencia de relajación.

Se define:

$$L(\theta) = \log\left(\frac{Z'}{-Z''}\right) = -\log(-\tan(\theta)) \quad [\text{Ec. 1}]$$

donde θ es el ángulo formado entre la parte real Z' y la parte imaginaria Z'' de la impedancia. Al representar $L(\theta)$ en función del logaritmo de la frecuencia se pueden observar zonas que corresponden al dominio de diferentes combinaciones RC en paralelo, que se muestran con una pendiente que tiende a -1.

Para observar más claramente los cambios de pendiente en la función $L(\theta)$ y así discriminar los diferentes procesos involucrados con frecuencias de relajación próximas, se calcula la pendiente

$$\alpha(\theta) = \frac{dL(\theta)}{d\log(f)} \quad [\text{Ec. 2}]$$

Por tanto la recta tangente a cualquier punto i de la función $L(\theta)$ tiene la forma:

$$L(\theta)_i = \alpha(\theta)_i \cdot \log(f_i) + \lambda(\theta)_i \quad [\text{Ec. 3}]$$

donde $\lambda(\theta)$ es la ordenada en el origen de esta recta. La representación de la ordenada en el origen, λ , en función de la pendiente, α , para cada punto separa el número de procesos involucrados en el intervalo de frecuencias analizado con una pendiente, α , que tiende a -1.

Se podría utilizar la representación de Bauerle (21), donde a cada proceso se le asigna un circuito simple RC. Cada elemento RC se describe a través de una resistencia y un condensador en paralelo y tendríamos tantos circuitos RC en paralelo como procesos involucrados. Pero debido a que los materiales no son ideales, en vez de un condensador, se utilizan un CPE con una impedancia:

$$Z_{CPE} = 1/Q_i(j\omega)^{n_i} \quad 0 < n_i < 1 \quad [\text{Ec. 4}]$$

donde Q_i^0 y n_i son el parámetro lineal y el parámetro de ajuste no lineal para la CPE. Por lo tanto, utilizando la combinación de una resistencia en paralelo con una CPE, la impedancia resulta ser:

$$Z_{R-CPE,i} = \frac{R_i}{D_i} \left[1 + \left(\frac{f}{f_i}\right)^{n_i} \cos\left(n_i \frac{\pi}{2}\right) \right] - \frac{R_i}{D_i} \left(\frac{f}{f_i}\right)^{n_i} \sin\left(n_i \frac{\pi}{2}\right) j \quad [\text{Ec. 5}]$$

donde,

$$D_i = 1 + \left(\frac{f}{f_i}\right)^{2n_i} + 2 \cdot \left(\frac{f}{f_i}\right)^{n_i} \cos\left(n_i \frac{\pi}{2}\right) \quad [\text{Ec. 6}]$$

y la resistencia y la frecuencia característica de relajación del proceso son R_i y f_i , respectivamente, y $j = \sqrt{-1}$.

Por lo tanto, la impedancia para N procesos contribuye a que la parte real, Z' , y la parte imaginaria, Z'' pueda expresarse como:

$$Z' = \sum_{i=1}^N \frac{R_i}{D_i} \left[1 + \left(\frac{f}{f_i}\right)^{n_i} \cos\left(n_i \frac{\pi}{2}\right) \right] \quad [\text{Ec. 7}]$$

$$-Z'' = \sum_{i=1}^N \frac{R_i}{D_i} \cdot \left(\frac{f}{f_i}\right)^{n_i} \sin\left(n_i \frac{\pi}{2}\right) \quad [\text{Ec. 8}]$$

La resistencia involucrada en cada uno de los procesos es el primer parámetro a determinar teniendo en cuenta que, debido al solapamiento en frecuencias, el diagrama de Bode no siempre resuelve claramente estos valores. La representación

de la pendiente, α , en función del $\log|Z|$ presenta tantos mínimos como procesos involucrados y sus valores tan sólo dependen de la resistencia de cada proceso. El primer mínimo está determinado por la resistencia del primer proceso, el segundo mínimo tiene la contribución de la resistencia de los dos primeros procesos y así sucesivamente. De este modo pueden determinarse las resistencias que constituyen cada bloque R-CPE.

Por otro lado, aproximando linealmente Z' y Z'' para frecuencias altas, en tramos con pendiente negativa, se obtiene:

$$Z' \approx \frac{R_1}{D_1}; \quad -Z'' = \frac{R_1}{D_1} \left(\frac{f}{f_1} \right)^{n_1} \sin \left(n_1 \frac{\pi}{2} \right); \quad [\text{Ec. 9}]$$

Por lo tanto, la función $L(\theta)$ queda:

$$L(\theta) \approx \log \left(1 / \left(\frac{f}{f_1} \right)^{n_1} \sin \left(n_1 \frac{\pi}{2} \right) \right) = \log \left(f_1^{n_1} / \sin \left(n_1 \frac{\pi}{2} \right) \right) - n_1 \log f \quad [\text{Ec. 10}]$$

Relacionando este resultado con una recta con pendiente, α , y ordenada en el origen, λ , se llega a:

$$\alpha = -n_1; \quad \lambda = \log \left(f_1^{n_1} / \sin \left(n_1 \frac{\pi}{2} \right) \right) \quad [\text{Ec. 11}]$$

que permiten determinar el parámetro n_1 y la frecuencia f_1 .

Aplicando la misma metodología, se obtiene en general que la función $L(\theta)$ en los tramos con pendientes negativas resultan ser de la forma:

$$L(\theta) = \log \left(\sum_{i=1}^m R_i / \frac{R_m}{(f_m)^{n_m}} \sin \left(n_m \frac{\pi}{2} \right) \right) - n_m \log f \quad [\text{Ec. 12}]$$

La representación $\lambda(\theta)$ en función de $\alpha(\theta)$ permite obtener los parámetros n_i de cada CPE a partir de los extremos con pendiente negativa de cada proceso.

Conocidos los valores de R_i , f_i y n_i de cada proceso puede obtenerse Q_i^0 despejando en las ecuaciones (4-6):

$$Q_i^0 = \frac{1}{R_i (2\pi f_i)^{n_i}} \quad [\text{Ec. 13}]$$

Por tanto, la capacidad ideal será:

$$C_i = \frac{(R_i \cdot Q_i)^{1/n_i}}{R_i} \quad [\text{Ec. 14}]$$

4. RESULTADOS

La barrera térmica está formada por un anclaje metálico del orden de 150 μm de espesor y una capa cerámica entorno a

300 μm (Fig. 2). El anclaje está formado mayoritariamente por granos laminares ricos en níquel, cromo, aluminio e itrio, con poros formados durante la proyección del depósito, algunas gotas sin fundir y pequeñas zonas con óxidos de Al, Cr e Y, entre los granos laminares (Fig. 3).

Fig. 2- Imagen de la microestructura del material en estado de recepción en contraste de electrones retrodispersados.

Fig. 3- Detalle de la capa de anclaje del material de partida, observada en contraste de electrones retrodispersados

Fig. 4- Recubrimiento tratado térmicamente durante 72 horas a 1050 °C y observado en contraste de electrones retrodispersados.

Durante el tratamiento térmico a 1050 °C creció una capa de óxidos entre la capa de anclaje y el recubrimiento cerámico. Esta capa TGO es visible incluso tras 72 horas de exposición (Fig. 4) y está formada principalmente por una mezcla de óxidos de Al y Cr, según el microanálisis EDX. Alrededor de los granos laminares que forman el anclaje metálico también se observó la presencia de óxidos, indicando que el oxígeno atravesó la TGO. La Figura 5 muestra en detalle estos óxidos en la muestra tratada durante 144 horas.

Fig. 5- : Recubrimiento tratado térmicamente durante 144 horas a 1050 °C y observado en contraste de electrones retrodispersados.

Progresivamente, al aumentar el tiempo de oxidación hasta 336 h, la degradación del recubrimiento es cuantitativamente mayor pero no cualitativamente distinta. La Figura 6a muestra la vecindad de la intercara capa de enganche – recubrimiento cerámico, observándose granos ricos en Ni (zona a, más brillante) junto a tres capas de óxidos: una rica en Al (zona b, más oscura), una rica en Cr (zona d) y una mezcla gradual intermedia (zona c) (Fig. 6b).

Los ensayos de EIS proporcionaron los diagramas de Bode ($\log |Z|$ vs. $\log f$) de la Figura 7. Se puede observar un aumento significativo del módulo de la impedancia en las probetas tratadas térmicamente al compararlas con los recubrimientos en estado de recepción. Las curvas correspondientes a probetas tratadas a diferentes tiempos de exposición apenas difieren entre sí. El claro aumento de la impedancia del sistema tras la oxidación isoterma parece, por tanto, relacionado con la degradación de la barrera tras la aparición de óxidos en el anclaje metálico. Por otra parte, la curva parece incluir varios procesos, aunque aparecen solapados al ser sus frecuencias de relajación muy próximas. El análisis de estos datos experimentales mediante el método propuesto en el apartado anterior puede llegar a resolver procesos solapados permitiendo una estimación inicial de sus parámetros característicos. El modelo mostrado en la Figura 8 fue empleado para simular el espectro de impedancia medido.

Fig. 6- : a) Recubrimiento tratado térmicamente durante 336 horas a 1050 °C y observado en contraste de electrones retrodispersados. Se muestra la vecindad de la intercara capa de enganche – recubrimiento cerámico, observándose granos ricos en Ni (zona a, más brillante) junto a tres capas de óxidos: una rica en Al (zona b, más oscura), una rica en Cr (zona d) y una mezcla gradual intermedia (zona c). b) Análisis EDX correspondiente a las zonas referidas en la imagen del apartado a)

Fig. 7- Representación de los resultados experimentales de los ensayos de EIS en forma de diagrama de Bode para el material de partida (n) y el tratado térmicamente a 1050°C durante 72 h (l), 144 h (p) y 336 h (q).

5. DISCUSIÓN

El método descrito en el apartado 3 permite obtener los parámetros característicos del circuito representativo del sistema estudiado a partir de los resultados experimentales de la Figura 7. A continuación se detallan los pasos seguidos para aplicar este método a los datos de la probeta tratada durante 336 h a 1050 °C.

Fig. 8- Circuito equivalente propuesto.

i) Para obtener el número de procesos involucrados, se representó la pendiente, α , y la ordenada en el origen, λ , de la recta tangente a cada punto de la función $L(\theta)$ vs. $\log f$ (Figs. 9.a y b). Aparecen dos tramos con tendencia a la pendiente $\alpha = -1$, por lo tanto, existen dos procesos para el intervalo de frecuencias analizado.

ii) Se determinaron las resistencias características de cada proceso utilizando la representación α vs. $\log |Z|$ (Fig. 9.c). Los valores obtenidos para este caso particular fueron 544 y 5395 Ω .

iii) Las aproximaciones lineales para cada proceso en la representación λ vs. α permitieron determinar los parámetros no lineales de cada CPE, n_i (0,59 y 0,43) (Fig. 9.d)

iv) mediante la ecuación (11) se calculan las frecuencias características de relajación de cada proceso, f_i ($0,95 \cdot 10^5$ y $8,65 \cdot 10^2$ Hz).

v) con ayuda de las ecuaciones (13) y (14) se calcula el parámetro lineal de la CPE, Q_i^0 ($0,76 \cdot 10^{-6}$ y $0,46 \cdot 10^{-5}$) y la capacidad ideal, C_i ($3,09 \cdot 10^{-9}$ F y $3,41 \cdot 10^{-8}$ F), respectivamente.

La Tabla I recoge los parámetros característicos de los circuitos representativos para el intervalo de frecuencias analizado obtenidos al aplicar el método propuesto tanto a las probetas en estado de recepción como a las probetas

Fig. 9- Análisis de los datos experimentales de EIS mediante el método propuesto para la probeta tratada térmicamente durante 336 h a 1050°C. a) $L(\theta)$ vs. $\log f$. b) Ordenada en el origen, λ , vs. la pendiente, α . c) Representación del $\log |Z|$ vs. $\log f$ para obtener los valores de la resistencias involucradas en cada proceso. d) Análisis detallado λ vs. α para obtener los parámetros no lineales de cada CPE.

oxidadas isotérmicamente. La resistencia, la capacidad ideal y las frecuencias asociadas al primer proceso casi no varían con el tiempo de oxidación, como se muestra en la Figura 10. Este proceso, con una frecuencia característica de relajación del orden de $f_1 \sim 10^5$ Hz, representa el conjunto de materiales metálicos que forman la barrera.

oxidación isoterma. Por tanto, la variación de las frecuencias características de relajación, el aumento de la resistencia y la disminución de la capacidad no ideal del segundo proceso se deben a la degradación de la barrera por la oxidación del Cr y el Al procedentes del anclaje metálico.

TABLA I: PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LOS CIRCUITOS REPRESENTATIVOS DE LOS ENSAYOS DE EIS PARA CADA SISTEMA ANALIZADO.

Tiempo de Oxidación (h)	Proceso i	ΣR_i (Ohm)	R_i (Ohm)	n_i	f_i (Hz)	Q_i	C_i (F)
0	1	370	370	0.85	$2.46 \cdot 10^5$	$0.015 \cdot 10^{-6}$	$1.75 \cdot 10^{-9}$
	2	522	152	0.47	$1.37 \cdot 10^4$	$3.25 \cdot 10^{-5}$	$7.64 \cdot 10^{-8}$
72	1	290	290	0.58	$1.31 \cdot 10^5$	$1.23 \cdot 10^{-6}$	$4.17 \cdot 10^{-9}$
	2	4663	4374	0.38	$3.35 \cdot 10^2$	$1.27 \cdot 10^{-5}$	$1.09 \cdot 10^{-7}$
144	1	280	280	0.58	$1.17 \cdot 10^5$	$1.36 \cdot 10^{-6}$	$4.86 \cdot 10^{-9}$
	2	5038	4759	0.57	$7.1 \cdot 10^2$	$0.17 \cdot 10^{-5}$	$4.71 \cdot 10^{-8}$
336	1	544	544	0.59	$0.95 \cdot 10^5$	$0.76 \cdot 10^{-6}$	$3.09 \cdot 10^{-9}$
	2	5939	5395	0.43	$8.65 \cdot 10^2$	$0.46 \cdot 10^{-5}$	$3.41 \cdot 10^{-8}$

Fig. 10- Variación de la resistencia (R_i^*) y de la capacidad ideal ($C_i \bullet$) para los procesos involucrados en función del tiempo de oxidación isoterma, representándose en cada punto el valor de la frecuencia del proceso.

Sin embargo, las resistencias asociadas al segundo proceso muestran variaciones significativas entre el material en estado de recepción y las probetas tratadas térmicamente. La resistencia y la capacidad ideal correspondientes a los recubrimientos degradados por oxidación isoterma no variaron en exceso con el tiempo de exposición (Fig. 10). Las frecuencias características de relajación fueron del orden de 10^4 y 10^2 Hz, para el material sin tratar y los recubrimientos degradados por oxidación isoterma, respectivamente. Este resultado sugiere la desaparición de un proceso y la aparición de otro que se mantiene en las muestras tratadas térmicamente.

Durante los ensayos de EIS el electrolito penetra en el material cerámico poroso hasta cerrar el circuito en el extremo inferior de esta capa. En el caso de los materiales no degradados el contacto se produce con el anclaje metálico, mientras que para los recubrimientos tratados térmicamente el contacto se produce con la capa de óxidos crecidos por

6. CONCLUSIONES

La microestructura de los recubrimientos estudiados presentó una estructura laminar, característica de los materiales proyectados térmicamente. Durante su oxidación isoterma en aire a 1050°C se formó una capa de óxidos, principalmente de Al y Cr, en la intercara anclaje metálico-recubrimiento cerámico. El oxígeno llegó a penetrar en el anclaje metálico formando nuevos óxidos en la frontera de los granos ricos en Ni.

El análisis de los datos obtenidos por EIS en el intervalo de frecuencias analizado muestra dos procesos de relajación en todos los sistemas estudiados. Uno de ellos se mantiene tanto en el material sin tratar como en los recubrimientos degradados por oxidación isoterma y representa la contribución de los elementos metálicos que forman la barrera. El otro proceso de relajación cambia significativamente con la degradación de los recubrimientos y representa el contacto del electrolito con el extremo inferior del recubrimiento cerámico. Debido a la aparición de la capa TGO, durante la degradación de la barrera, este contacto pasa de cerrarse con el anclaje metálico a hacerlo con una capa de óxidos no conductores. Como consecuencia, la frecuencia de relajación desciende desde un valor entorno a $\sim 10^4$ Hz a $\sim 10^2$ Hz, con un aumento de la resistencia y la capacidad ideal desde 152 Ω y $0,764 \cdot 10^{-7}$ F en el material sin tratar hasta 4373 Ω y $1,089 \cdot 10^{-7}$ F para el recubrimiento oxidado durante 72 horas. Al aumentar el tiempo de oxidación la resistencia aumenta hasta 5395 Ω , y la capacidad ideal se reduce hasta $0,341 \cdot 10^{-7}$ F. Para asegurar la viabilidad de los ensayos de EIS con este objetivo, el método propuesto deberá aplicarse a condiciones de degradación intermedias que permitan corroborar la capacidad de esta metodología para detectar la aparición de óxidos en el sistema.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al MCYT (Proyecto MAT 2003-06147-C04-04) y a ESTRUMAT-CM (ref. MAT / 77) la financiación proporcionada.

REFERENCIAS

1. M.J. Pomeroy, "Coatings for gas turbine materials and long term stability issues". *Materials and Design* [26] 223 - 231 (2005).
2. R.A. Miller, "Thermal Barrier Coatings for Aircraft engines: History and Directions". *J. Therm. Spray Techn.*, [6] 1 35-42 (1997).
3. S. Bose, J. DeMasi-Marcin, "Thermal Barrier Coating Experience in Gas Turbine Engines at Pratt & Whitney". *J. Therm. Spray Techn.*, [6] 1 99-104 (1997).
4. V. Sergo, D.R. Clarke, "Observation of Subcritical Spall Propagation of a Thermal Barrier Coating". *J. Am. Ceram. Soc.*, [81] 3237-3242 (1998)
5. V. Higuera, F.J. Belzunce, J.A. Carriles, "Características de los recubrimientos Cr₃C₂-NiCr en función del sistema de proyección térmica". *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 43 [2] 307 - 310 (2004)
6. A. Igartua, G. Mendoza, A. Forn, J.A. Picas, "Comportamiento tribológico de los recubrimientos nanocrystalinos de CrC-NiCr obtenidos por proyección térmica HVOF". *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 43 [2] 311-314 (2004).
7. N.P. Padture, M. Gell, E.H. Jordan "Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications". *Science* [296] 280-284 (2006)
8. B. Nait-Ali, K. Haberkro, H. Vestghem, J. Absi, and D.S. Smith "Preparation and thermal conductivity characterisation of highly porous ceramics: comparison between experimental results, analytical calculations and numerical simulations". *J. Eur. Ceram. Soc* [27] 2-3 1345-1350 (2007)
9. S. Widjaja, A. M. Limarga, T. Hon Yip, "Oxidation Behaviour of a Plasma-Sprayed Functionally Graded ZrO₂ / Al₂O₃ Thermal Barrier Coating". *Mater. Lett.* [57] 628-634 (2002)
10. M.J. Stiger, N.M. Yanar, M.G. Topping, F.S. Pettit and G.H. Meier "Thermal Barrier Coatings for the 21st Century". *Z. Metallk.* [90] (12) 1069-1078 (1999)
11. A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, F.S. Pettit "Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings". *Prog. Mater. Sci.* [46] 505-553 (2001)
12. Christensen RJ, Lipkin DM, Clarke DR, Murphy K "Nondestructive evaluation of the oxidation stresses through thermal barrier coatings using Cr₃+ piezospectroscopy". *Appl. Phys. Lett.* [69] (24) 3754-3756 (1996)
13. Zhang CX, Zhou CG, Gong SK, Li HF, Xu HB "Evaluation of thermal barrier coating exposed to different oxygen partial pressure environments by impedance spectroscopy". *Surf. Coat. Tech.* [201] (1-2) 446-451 (2006)
14. E. Otero, A. Pardo, M.C. Merino, M.V. Utrilla, M.D. López, J.L. del Peso, "Corrosion Behaviour of IN-800 Superalloy in Waste-Incineration Environments: Hot Corrosion by Molten Chlorides". *Oxid. Met.* 51 [5-6] 507-525 (1999)
15. P.M. Gomadam, J.W. Weidner, R.A. Dougal, R.E. White, "Mathematical Modeling of Lithium-Ion and Nickel Battery Systems". *J. Power Sources* 110 [2] 267-284 (2002)
16. X. Wang, J. Mei, P. Xiao, "Determining Oxide Growth in Thermal Barrier Coatings (TBCs) Non-Destructively Using Impedance Spectroscopy". *J. Mater. Sci. Lett.* [20] 47-49 (2001)
17. J. Zhang, V. Desai, "Evaluation of Thickness, Porosity and Pore shape of Plasma Sprayed TBC by Electrochemical impedance spectroscopy". *Surf. Coat. Tech.* [190] 98-109 (2005)
18. J. Gómez-García, P. Poza, V. Utrilla, "Crecimiento y caracterización de recubrimientos cerámicos con aplicaciones como barreras térmicas". *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 45 [2] 70-74 (2006).
19. J.C. Ruiz-Morales, D. Marreno-López, J.T.S. Irvine, P. Núñez "A new alternative representation of impedance data using the derivate of the tangent of the phase angle. Application to the YSZ system and composite". *Mater. Res. Bull.* [39] 1299-1318 (2004)
20. J.C. Ruiz-Morales, D. Marrero-López, J. Canales-Vazquez, P. Núñez, J.T.S. Irvine "Application of an alternative representation to identify models to fit impedance spectra". *Solid State Ionics* [176] 2011-2022 (2005)
21. J.E. Bauerle and J. Hrizo, "Interpretation of the resistivity temperature dependence of high purity (ZrO₂)_{0.90}(Y₂O₃)_{0.10}". *J. Phys. Chem. Solids* [30] (3) 565-570 (1969)

Recibido: 02.01.07

Aceptado: 04.05.07