Degradación de barreras térmicas por sales fundidas

M. V. UTRILLA, P. POZA, J. GÓMEZ-GARCÍA, M. D. LÓPEZ, C. J. MÚÑEZ, M. PICHEL

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología
Universidad Rey Juan Carlos
C/ Tulipán, s/n
28933 Móstoles. Madrid

Las barreras térmicas son sistemas multicapa que se aplican a sustratos metálicos para mejorar su resistencia a la temperatura. El material utilizado en el trabajo es un sustrato base níquel (Inconel 600) con recubrimiento multicapa de NiCrAlY y ZrO_2 parcialmente estabilizada con Y_2O_3 (Y-PSZ) depositado por plasma atmosférico. La presencia de contaminantes, como S, V o Na presentes en combustibles de baja calidad, puede dar lugar a reacciones con este óxido estabilizador de la circona (Y_2O_3), originando una desestabilización estructural de la circona por disminución del contenido en itria. En esta comunicación se ha realizado un estudio sistemático de la degradación del material frente a determinados agentes corrosivos a elevada temperatura. Sobre la superficie de las muestras se añadieron mezclas de 40% Na_2SO_4 -60% V_2O_5 y se trataron isotérmicamente a 800 °C durante 48 y 144 horas. Finalmente, se evaluó la modificación de las propiedades por efecto de los agentes agresivos. Mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se estimó la degradación de la barrera térmica. El estudio de la evolución microestructural se realizó mediante técnicas de microscopía óptica (MO), electrónica de barrido ambiental (ESEM) y difracción de rayos X (DRX).

Palabras clave: Barreras térmicas, sales fundidas, proyección por plasma atmosférico, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de impedancia electroquímica.

Corrosion of thermal barrier coating by molten salts.

Thermal barrier coatings (TBC) are frequently used to provide thermal insulation to metallic components. The material used in this investigation comprises a ceramic top layer, ZrO_2 8 Y_2O_3 (Y-PSZ), and an overlay coating, Ni22Cr10Al1Y, air plasma sprayed on to a nickel base alloy Inconel 600 substrate. Yttria stabilizes the cubic phase zirconia, but it can react with S, V and Na contaminants contained in many low-quality industrial fuels. A decrease in the yttria content promotes the transformation to monoclinic ZrO_2 .

The materials were subjected to an isothermal air furnace test under 40% Na_2SO_4 - 60% V_2O_5 mixtures at 800 °C for 48 and 144h. The degradation of the coating was analyzed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The microstructure was characterized by environmental scanning electron microscopy (ESEM), X-ray microanalysis (EDX) and x ray diffraction (XRD).

Keywords: Thermal barrier coatings, molten salt, air plasma spray, scanning electron microscopy, electrochemical impedance spectroscopy.

1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos de barrera térmica ("thermal barrier coating" TBC) se utilizan de manera generalizada en los últimos años en motores de turbinas de gases, para proporcionar aislamiento térmico en componentes metálicos (alabes, turbinas, etc.) protegiéndolos frente a la oxidación, corrosión por sales fundidas y erosión. Además permiten aumentar la temperatura del gas con el consiguiente incremento de la eficiencia energética. La circona parcialmente estabilizada con 8% en masa de itria (Y-SPZ) es uno de los materiales más utilizados como recubrimiento de barrera térmica de superaleaciones base níquel, debido a su elevado coeficiente de expansión térmica ($9,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a 1273 K) y su baja conductividad térmica ($2,0 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a 1273 K) (1-3). La adición de itria estabiliza la fase cúbica de la circona y previene su

transformación a monoclinica que daría lugar a un incremento de volumen, produciendo tensiones que podrían causar el fallo del recubrimiento por delaminación (4-6).

Debido a que la circona es conductor iónico de oxígeno, se aplica una capa de enganche intermedia, que además de proporcionar mejor unión con el sustrato metálico, sea capaz de formar óxidos protectores y estables para prevenir la oxidación del material a proteger. Los más utilizados son las aleaciones MCrAlY, (M=Ni, Co) (7, 8).

La utilización de combustibles de baja calidad, frecuente en turbinas de gases industriales y motores diesel, que pueden contener como impurezas vanadio y azufre, puede dar lugar a reacciones con los estabilizantes de la circona, sobre todo cuando las barreras están fabricadas por la técnica de plasma

debido a su porosidad, dando lugar a la corrosión por sales fundidas de carácter electroquímico (9-13). La disminución del contenido en itria desestabiliza la circonita, favoreciendo el proceso de transformación a circonita monoclínica. En estas condiciones, los componentes tienen que soportar además del ataque corrosivo de las sales, la elevada temperatura de los procesos de combustión.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

El material de partida es un sustrato de aleación base Ni (Inconel 600) de composición Ni-16Cr-8Fe (% en masa). Sobre él se ha depositado, mediante la técnica de proyección térmica asistida por plasma en aire (APS), una capa de enganche AMDRY 962, de composición Ni-22Cr-10Al-1Y (% en masa). Esta capa permite minimizar la diferencia de coeficientes de expansión térmica entre el material cerámico de circonita y la aleación de Ni, además, favorece la formación de capas de óxidos de aluminio protector sobre su superficie. La capa cerámica superior es $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{Y}_2\text{O}_3$ (% en masa) (METCO 204 Y-PSZ), aplicada mediante la misma técnica. Estas muestras fueron preparadas por la empresa REMESA.

2.2. Ensayos de corrosión

El medio agresivo empleado en los distintos ensayos está constituido por dos factores que afectarán a la corrosión: alta temperatura y sales fundidas.

Con el fin de dejar expuesta únicamente la capa de ZrO_2 se sellaron el resto de caras con un material refractario base alúmina. El tamaño de las muestras fue de $25 \times 25 \text{ mm}^2$. Se espolvorearon 25 mg/cm^2 de superficie expuesta de una mezcla de $40\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}60\text{V}_2\text{O}_5$ (% en masa). A continuación se introdujeron en un horno para tratarse térmicamente durante 48 y 144 horas, a la temperatura de 800°C . Una vez terminado el proceso de calentamiento se dejó enfriar durante 24h, realizando una rampa de enfriamiento, para evitar el fallo por choque térmico.

2.3. Caracterización microestructural

Para realizar la caracterización microestructural de las muestras, antes y después del ensayo, se realizaron cortes perpendiculares a la capa de recubrimiento de un espesor aproximado de 3 mm, tratando de minimizar el daño mecánico. Posteriormente se embutieron, desbastaron y pulieron con pasta de diamante de $3 \text{ }\mu\text{m}$ y, finalmente, con una suspensión de alúmina. Para eliminar posibles residuos del pulido se limpiaron con acetona en un baño de ultrasonidos.

2.3.1 Microscopía óptica

Se tomaron imágenes de diversas zonas de las secciones cortadas y embutidas de la probeta con un microscopio óptico LEICA, equipado con una cámara digital para la captura de imágenes. Además, una vez realizada una inspección general de la probeta degradada, se realizaron medidas de espesores de las distintas capas, mediante el sistema de análisis de imagen "Imagen Pro Plus".

2.3.2 Difracción de rayos X

La superficie cerámica, antes y después del ensayo, se estudió mediante difracción de rayos X para conocer los compuestos que aparecen en las capas más superficiales del recubrimiento; de este modo, pueden identificarse los distintos óxidos y compuestos presentes a través de su estructura cristalina.

Se trabajó con una amplitud de ángulo 2θ entre 15° y 115° con un paso de $0,02^\circ$. El análisis de los datos se realiza mediante la base de datos PDF 4+.

2.3.3 Microscopía electrónica de barrido ambiental

Las probetas se estudiaron en un microscopio electrónico de barrido ambiental Philips XL30 provisto de microanálisis de rayos X (EDX) para analizar semicuantitativamente su microestructura, homogeneidad y la degradación de la barrera térmica durante el proceso de corrosión en sales fundidas. Se observaron en condiciones ambientales, trabajando con vapor de agua a una presión aproximada de 0,5-0,6 Torr, de este modo se evitan fenómenos de carga del material cerámico. Se utilizaron los detectores de electrones secundarios gaseosos (GSE) y electrones retrodispersados (BSE).

2.4. Ensayos de impedancia electroquímica

Para evaluar el deterioro de la barrera se realizaron ensayos antes y después de los tratamientos con sales fundidas. Las medidas se llevaron a cabo con un potenciostato utilizando el módulo de corriente alterna, con una celda plana de tres electrodos. El electrolito utilizado como medio conductor es una disolución acuosa de $(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)$ con una concentración 0,01 M. Se empleó un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo de grafito. Se aplicó una corriente alterna de 10 mV en un intervalo de frecuencias desde 10^{-2} a 10^6 Hz , una vez estabilizado el potencial de circuito abierto.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se observa la muestra en estado de recepción. Se distingue una capa cerámica de ZrO_2 , de un espesor en torno a las $300 \text{ }\mu\text{m}$. Posee una microestructura porosa, de estructura laminar en la que se aprecia un pequeño porcentaje de partículas sin fundir. El anclaje metálico posee una microestructura similar a la capa cerámica, estructura laminar, porosa y con partículas sin fundir, típica del proceso de fabricación.

La figura 2 muestra la micrografía de la probeta ensayada durante 48 h a 800°C . Se puede observar cómo se ha producido una disminución clara en el espesor de la capa de ZrO_2 (en algunas zonas menos de $50 \text{ }\mu\text{m}$), respecto de la muestra inicial, a causa de la delaminación sufrida, desprendiéndose parte de la capa superior de ZrO_2 en forma de un residuo sólido.

La figura 3 muestra los análisis de difracción de rayos X, realizados sobre la muestra tratada durante 48 h a 800°C , así como al residuo sólido que se desprendió durante el ensayo.

En la muestra, la identificación de los picos correspondientes revela la presencia de ZrO_2 monoclínica y vanadato de itrio de forma significativa, aunque también aparecen picos

Fig. 1- Micrografía de la muestra en estado de recepción con la medida de espesores de las capas proyectadas.

Fig. 2- Micrografía de la barrera tratada a 800 °C durante 48 h.

Fig. 3- Difracción de rayos X tras los ensayos con sales fundidas a 800 °C durante 48 horas de la muestra y del residuo desprendido.

correspondientes a la circona cúbica y tetragonal presente en la matriz de ZrO_2 inicial. El V_2O_5 , óxido con gran carácter ácido, reacciona superficialmente y a través de la porosidad, con el Y_2O_3 (estabilizante de la ZrO_2) dando lugar al YVO_4 como producto de reacción, y provocando la disminución del porcentaje de itria necesario para estabilizar la fase cúbica y provocando la transformación a ZrO_2 monoclinica. Además como producto de reacción de los compuestos de partida se forma el NaVO_3 , que también es capaz de reaccionar con la itria de forma similar. La transformación a ZrO_2 monoclinica lleva asociado un brusco aumento de volumen, que introduce tensiones en el recubrimiento produciendo grietas y su delaminación y desprendimiento posterior (figura 2). A continuación se expresan las reacciones posibles que se producen durante el ensayo de corrosión (14-16):

Aunque esta última reacción no parece haberse producido al no aparecer en las difracciones de rayos X el compuesto NaYO_2 .

Es importante resaltar la aparición de ZrO_2 (monoclinica, cúbica y tetragonal) en el residuo sólido recogido, lo que confirmaría que la capa cerámica se delaminó y se desprendió de la superficie del recubrimiento. Este efecto es un signo evidente de la degradación de la TBC, como resultado de las tensiones que introduce la desestabilización de la circona cúbica en su transformación a monoclinica.

El NaVO_3 fundido aumenta la movilidad atómica aumentando la reducción de contenido en itria y por lo tanto, favoreciendo la formación de YVO_4 (16). La aparición de este compuesto y la desestabilización, y consecuente transformación de fase cúbica a monoclinica de la ZrO_2 , va acompañada de un aumento de volumen de un 5% aproximadamente, perjudicial para el recubrimiento, pues introduce tensiones en la ZrO_2 . Además, el YVO_4 también introduce tensiones que se suman a las de la circona monoclinica, contribuyendo a la pérdida de material por delaminación.

La figura 4a muestra una micrografía general del recubrimiento tratado durante 48 h a 800 °C, donde se observan diferentes zonas de degradación superficial. En algunas regiones la capa cerámica casi ha desaparecido. Sin embargo, el ataque todavía no ha llegado al sustrato como se observa en la figura 4b, donde no aparecen productos oxidados.

La penetración de las sales se produce por dos vías, a través de la porosidad de la capa cerámica y de las grietas formadas por las tensiones que introduce el incremento de volumen de los compuestos formados en la desestabilización de la circona.

Para estudiar el proceso de degradación en el anclaje metálico, se realizaron microanálisis de rayos X (EDX) en zonas cercanas a las porosidades (figura 5a), y se encontraron dos zonas claramente diferenciadas, una exterior más oscura (1) y otra interior más clara (2). El microanálisis de esta última zona (figura 5b) presenta una mezcla de distintos elementos como aluminio, cromo, níquel, vanadio, itrio, circonio. Se puede suponer que en esta zona concreta hay presencia de YVO_4 , que ha llegado a penetrar por las discontinuidades de las distintas capas. El resto de elementos indican la presencia de una mezcla de óxidos de aluminio, cromo y níquel. S

Fig. 4- a) Micrografía general de la muestra tratada a 800 °C durante 48 h mostrando la penetración de las sales hacia el sustrato. (b) Detalle de la intercara sustrato-capa enganche que confirma la ausencia de una capa de productos oxidados.

y Na no se han detectado, posiblemente porque se hayan vaporizado durante la exposición a 800 °C. La capa más externa presentó un contraste más oscuro y el espectro EDX mostró mayor proporción de Al, indicando que la presencia de óxidos de Al es más importante (figura 5c).

La aparición de estos óxidos en la capa de enganche es consecuencia del tratamiento térmico realizado. El oxígeno presente en la atmósfera del horno penetra hasta el anclaje, y en mayor medida cuando se produce el fallo de la capa cerámica superior, reaccionando con los elementos del anclaje metálico. Estos óxidos crecieron cerca de discontinuidades que constituyen caminos preferentes para la entrada de especies oxidantes.

En la intercara recubrimiento cerámico-anclaje metálico creció una capa de óxidos durante el tratamiento térmico. La figura 6a muestra esta capa con un contraste oscuro al observarla en el ESEM mediante electrones retrodispersados. Esta capa está formada principalmente por una mezcla de óxidos de Al y Cr, probablemente Al_2O_3 y Cr_2O_3 , según el microanálisis de rayos X presentado en la figura 6b. Por otra parte, el contenido en Ni que revela el espectro indica que han podido formarse espinelas NiAl_2O_4 al empobrecerse en Al

Fig. 5- a) Micrografía de la capa de anclaje de la muestra tratada 48 h; b y c) microanálisis EDX.

Fig. 6- a) Micrografía de la intercara capa cerámica-capo de enganche de la muestra tratada 48 h; b) microanálisis EDX de la zona marcada.

Fig. 7- a) Micrografía general de la barrera tratada a 800 °C durante 144 h. b) Detalle de la anterior correspondiente al recubrimiento cerámico; c) microanálisis zona 1, d) microanálisis zona 2.

la capa de enganche durante la oxidación del recubrimiento (17). De forma general, en el análisis de esta muestra se puede observar que las sales y los productos generados en las distintas reacciones, penetraron en la capa cerámica e incluso llegaron hasta la capa de anclaje metálico, propiciando nuevas reacciones de desestabilización.

Las muestras tratadas durante 144 horas, presentaron un mayor grado de degradación como se aprecia en las imágenes de ESEM de la figura 7. Se puede observar como las sales han penetrado por toda la capa de anclaje, mostrándose esta capa totalmente degradada (figura 7a). Además, se observa claramente la delaminación que sufre la circona, como consecuencia de la transformación de fase de la misma. La figura 7b muestra con mayor detalle la capa cerámica en la que se distinguen dos fases al observarla en contraste de electrones retrodispersados. Las zonas claras están formadas por ZrO_2 de acuerdo con el microanálisis EDX correspondiente (figura 7c). Sin embargo, los espectros correspondientes a las zonas más oscuras (figura 7d) muestran un contenido elevado en Y y V consistente con la aparición de YVO_4 de acuerdo con los resultados de XRD que se comentarán a continuación.

El análisis por difracción de rayos X (figura 8) confirma que las zonas analizadas anteriormente por EDX están compuestas por YVO_4 . Aparecen los mismos compuestos que en la muestra tratada durante 48 h. De nuevo se ha producido la transformación de la circona con la consiguiente delaminación de la misma. La principal diferencia de esta muestra con la tratada 48 h, es que los picos correspondientes a los compuestos iniciales (V_2O_5 y Na_2SO_4) son mucho menos intensos. Esto se debe a que al aumentar el tiempo de tratamiento las reacciones

Fig. 8- Difracción de rayos X tras los ensayos con sales fundidas a 800 °C durante 144 horas de la muestra y del residuo desprendido.

que tienen lugar entre ellos y con la circona se producen en mayor grado.

El espesor de la capa de óxidos formada en la intercara capa cerámica-anclaje metálico resultó ser mayor que el observado en las muestras tratadas 48 horas, como era de esperar al aumentar el tiempo de tratamiento hasta 144 horas. Por otra parte, la composición mayoritaria de esta capa fue similar a la observada en las muestras tratadas 48 horas, según el microanálisis EDX (figura 9b). Durante la exposición a alta temperatura se forma una mezcla de óxidos de Al, Cr

Fig. 9- a) Micrografía de la capa de anclaje en la muestra tratada durante 144 h a 800 °C; b) EDX zona 1; c) EDX zona 2.

y Ni, probablemente Al_2O_3 , Cr_2O_3 y espinelas NiAl_2O_4 . Sin embargo, para este tiempo de exposición más largo el proceso de corrosión por sales fundidas también se manifiesta en la intercara. Paralelamente a la oxidación del recubrimiento a alta temperatura se produce la degradación por efecto de la

penetración de las sales fundidas hasta el anclaje, originando nuevos productos de corrosión. De hecho, algunas zonas de la intercara presentan un contenido importante de V (figura 9c), que confirma como las sales penetraron por la capa cerámica hasta la capa de anclaje.

Finalizados los ensayos en sales fundidas, se realizaron medidas de impedancia electroquímica para estudiar el proceso de corrosión. La variación de la impedancia del sistema puede relacionarse con factores que controlan su degradación como son el desarrollo de la capa de óxidos, la reducción de las capas de anclaje y recubrimiento cerámico, su agrietamiento o la formación de óxidos alrededor de las granos laminares que forman el anclaje (18,19).

En la figura 10 se presentan los resultados de los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica realizados a las muestras tratadas térmicamente a 800 °C a diferentes tiempos en presencia de sales fundidas, incluyéndose el material en estado de recepción como referencia.

En la figura 10a se representa el diagrama de Bode, donde al comparar la muestra en estado de recepción con las muestras tratadas se observa un aumento significativo del módulo de impedancia en estas últimas. Además de la formación de óxidos crecidos térmicamente por la exposición

Fig. 10- Diagramas de Bode correspondientes a los recubrimientos tratados térmicamente a diferentes temperaturas y tiempos en presencia de sales fundidas y al material recubierto en estado de recepción. a) Módulo de la impedancia vs frecuencia y b) Fase vs frecuencia.

de la barrera a 800 °C, tiene lugar la penetración de las sales fundidas a través de la porosidad del recubrimiento formando nuevos compuestos oxidados como YVO_4 , produciendo una mayor degradación. Asimismo, al aumentar el tiempo de exposición a la sal fundida de 48 a 144 h, se aprecia un aumento significativo del módulo de impedancia, como consecuencia de la mayor degradación de la barrera térmica.

La figura 10b representa el logaritmo del ángulo de fase frente a la frecuencia. Se pueden apreciar dos procesos de relajación, uno a altas frecuencias ($\sim 10^5$ Hz) y otro a frecuencias medias ($\sim 10^{2.5}$ Hz). Los parámetros asociados al primer proceso, no varían con el tiempo de exposición. Este proceso está relacionado con la respuesta del conjunto de materiales metálicos que forman la barrera (20). Sin embargo, el mecanismo asociado al segundo proceso difiere notablemente entre la muestra en estado de recepción y las muestras sometidas al ensayo de corrosión. Este segundo proceso que aparece en las muestras que han sido tratadas térmicamente a 800 °C en presencia de sales fundidas a diferentes tiempos, se puede relacionar con la entrada de electrolito a través de los recubrimientos degradados. En el caso del material sin tratar el electrolito penetra por los poros de la capa cerámica y el contacto se produce a través del anclaje metálico.

En el material expuesto a 144 h a las sales fundidas, además de los dos procesos comentados anteriormente, se puede identificar la aparición de un nuevo proceso en el entorno de 10 Hz. Este nuevo proceso se puede relacionar con el aumento de espesor de la TGO, y su posterior degradación al aumentar el tiempo de exposición. Destacar que los procesos observados y comentados son lo que se producen en el rango de frecuencias analizado.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado la degradación de barreras térmicas a 800 °C en presencia de sales fundidas. Las conclusiones obtenidas son las siguientes:

El mecanismo de fallo de la barrera se produce en tres etapas:

a) Penetración de las sales fundidas a través de la porosidad en la capa cerámica.

b) Reacción de las sales con la itria (estabilizante de la circonita).

c) Disminución del contenido en itria en solución sólida y transformación a circonita monoclínica, con el consiguiente aumento de volumen, y delaminación de la capa cerámica como consecuencia de las tensiones térmicas y mecánicas.

Este mecanismo se ha comprobado tanto por medidas de difracción de rayos X como por microscopía electrónica de barrido.

Al aumentar el tiempo de exposición a las sales fundidas se produce una mayor degradación, afectando a la totalidad de la capa de anclaje, como se ha constatado mediante las imágenes de microscopía electrónica de barrido y el aumento del módulo de impedancia a las 144 h de exposición.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Educación (Proyecto MAT 2007-64433) y a la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid y MAT 2003-06147 (Proyecto S-0505/

MAT/0077) la financiación proporcionada.

REFERENCIAS

1. Y. J. Su1, H. Wang, W. D. Porter, A. R. De Arellano Lopez, K. T. Faber, Thermal conductivity and phase evolution of plasma-sprayed multilayer coatings, *J. Mater. Sci.*, 36, 3511-3518, (2001)
2. B. Nait-Ali, K. Haberko, H. Vesteghem, J. Absi and D.S. Smith, Thermal conductivity of highly porous zirconia, *J. Eur.Ceram. Soc.*, 26, 16, 3567-3574, (2006)
3. K.S. Ravichandran, K. An, R.E. Dutton, S.L. Semiatin, Thermal conductivity of plasma-sprayed monolithic and multilayer coatings of alumina and yttria-stabilized zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 673-682 (1999)
4. Z.L. Dong, K.A. Khor, Y.W. Gu, Microstructure formation in plasma-sprayed functionally graded NiCoCrAlY/yttria-stabilized zirconia coatings, *Surf. Coat. Tech.*, 114, 181-186 (1999)
5. I. Gurrappa, A. Sambasiva Rao, Thermal barrier coatings for enhanced efficiency of gas turbine engines, *Surf. Coat. Tech.* 1 201, 3016-3029, (2006)
6. D. Stoever, G. Pracht, H. Lehmann, M. Dietrich, J.E. Doering, R. Vassen, New material concepts for the next generation of plasma-sprayed thermal barrier coatings, *J. Therm. Spray Techn.*, 13, 76-83 (2004)
7. 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)
8. 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)
9. N. Eliaz, G. Shemeshb, R. M. Latanisiona, Hot corrosion in gas turbine components, *Engineering Failure Analysis*, 9, 1, 31-43, (2002)
10. T.S Sidhu, S.Prakash and D.Agrawal, Characterisations of HVOF Sprayed NiCrBSi coatings on Ni and Fe based superalloys and evaluation of cyclic oxidation behaviour of some Ni-based superalloys in molten salt environment". *Thin Solid Films*, 515, 1, 95-100 (2006)
11. T.S. Sidhu, S. Prakash and R.D. Agrawal, "Hot corrosion studies of HVOF NiCrBSi and Stellite-6 coatings on a Ni-based superalloy in an actual industrial environment of a coal fired boiler". *Surf. Coat. Tech.* 201 [3-4] 1602-1612 (2006)
12. J.G González-Rodríguez, S.Haro, A. Martínez-Villafañe, V.M. Salinas-Bravo, J. Porcayo-Calderón. "Corrosion performance of heat resistant alloys in Na₂SO₄-V₂O₅ molten salts". *Mater. Sci. and Eng. A* 435-436, 258-265 (2006)
13. 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)
14. Afrasiabi, M. Saremi, A. Kobayashi, A comparative study on hot corrosion resistance of three types of thermal barrier coatings: YSZ, YSZ + Al₂O₃ and YSZ/Al₂O₃, *Mater. Sci. Eng. A*, 478, 1-2, 264-269 (2008)
15. J.G. Gonzalez-Rodriguez, S. Haro, A. Martinez-Villafañe, V.M. Salinas-Bravo, J. Porcayo-Calderon, Corrosion performance of heat resistant alloys in Na₂SO₄-V₂O₅ molten salts, *Mater. Sci. Eng. A*, 435-436, 258-265, (2006)
16. C. Batista, A. Portinha, R.M. Ribeiro, V. Teixeira, C.R. Oliveira, Evaluation of laser-glazed plasma-sprayed thermal barrier coatings under high temperature exposure to molten salts, *Surf. Coat. Tech.* 200, 24, 6783-6791, (2006)
17. Choi H., Yoon B., Kim H. and Lee C., Isothermal oxidation of air plasma spray NiCrAlY bond coatings, *Surf. Coat. Tech.*, 150, 297-308, (2002)
18. 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)
19. 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)
20. J. Gómez-García, A. Salazar, C.J. Múñez, V. Utrilla, P. Poza, Análisis de la degradación de recubrimientos de barrera térmica por espectroscopia de impedancia electroquímica, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 46, 5, 232-239 (2007)

Recibido: 05.11.07

Aceptado: 31.03.08