

Recubrimientos contra la corrosión a alta temperatura para componentes de turbinas de gas^(·)

A. Agüero*

Resumen

Los componentes de las zonas calientes de las turbinas de gas están hechos de superaleaciones desarrolladas para soportar altas temperaturas, en condiciones en que las tensiones mecánicas son relativamente altas y en las que se requiere una alta estabilidad superficial. Sin embargo, durante la década de 1950-60, se hizo evidente que las composiciones que aumentaban la resistencia mecánica de estos materiales y aquellas que ofrecían una óptima protección contra ambientes agresivos no eran compatibles. Esto, condujo a la idea de emplear recubrimientos protectores sobre materiales con alta resistencia mecánica. En la actualidad, tanto las turbinas aeronáuticas como las de generación eléctrica funcionan a temperaturas comprendidas entre 900 y 1.400 °C, gracias al uso de estos recubrimientos, indispensables para su correcto funcionamiento. En este trabajo, se describen los principales mecanismos de degradación en estos ambientes, los distintos tipos de recubrimientos actualmente utilizados por el sector industrial, empezando por los más antiguos aluminuros de níquel o cobalto, siguiendo con las adiciones de otros metales como cromo, platino, etc., a estos últimos, para incrementar su vida útil, continuando con los recubrimientos en capa MCrAlY y terminando por las barreras térmicas. También, se describen las técnicas de deposición empleadas por la industria para depositar estos recubrimientos y se concluye con las últimas líneas de investigación en curso para optimizarlos.

Palabras clave

Oxidación. Corrosión. Recubrimientos. Generación eléctrica. Aeronáutica. Turbina.

High temperature corrosion resistant coatings for gas turbine components

Abstract

Hot section gas turbine components are made of superalloys, developed to withstand high temperatures in conditions in which mechanical stresses are high and that require high surface stability. However, during the 50s it became evident that compositions resulting in high mechanical strength for these materials were not compatible with those offering optimal protection from the working environments. The idea of employing protective coatings over materials with high mechanical strength resulted therefore from this situation. Presently, both aeronautic and power generation turbines operate at temperatures within the 900-1400 °C, thanks to these coatings, indispensable for their correct operation. In this work, the principal degradation mechanisms in these operating conditions and the different type of coatings presently employed by the industrial sector are described, beginning by the oldest Ni or Co aluminides, following with the addition of other metals such as Pt, Cr, etc. to the former coatings in order to increase their useful life, continuing with the overlay MCrAlY coatings and finishing with the thermal barrier coating systems. Moreover, the corresponding deposition techniques industrially employed to deposit these coatings are described, and finally, an insight of the latest research lines currently being developed is also included.

Keywords

Oxidation. Corrosion. Coating. Power generation. Aeronautic. Turbine.

1. INTRODUCCIÓN

Los componentes de motores aeronáuticos están hechos de superaleaciones que son, generalmente, materiales a base de cobalto o níquel, desarrollados para soportar altas temperaturas, en condiciones en que las tensiones mecánicas son relativamente altas y en las que se requiere una alta estabilidad superficial. Sin embargo, durante la década de 1950-60, se hizo

evidente que las composiciones que aumentaban la resistencia mecánica de estos materiales y aquellas que ofrecían una óptima protección contra ambientes agresivos no eran compatibles. Esto, condujo a la idea de emplear recubrimientos protectores sobre materiales con alta resistencia mecánica y pobre estabilidad superficial.

Un recubrimiento para uso a altas temperaturas puede ser definido como una capa superficial de un

(·) Trabajo recibido el día 9 de agosto de 2006 y aceptado en su forma final el día 18 de enero de 2007.

* Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, Área de Materiales Metálicos, Ctra. Ajalvir Km. 4, 28850 Torrejón de Ardoz, Madrid, España.

material que puede ser metálico, cerámico o de una combinación de éstos y que puede evitar o inhibir la interacción directa entre la superaleación y un ambiente potencialmente dañino. El daño causado por esta interacción puede traducirse en pérdida de sustrato por oxidación y/o corrosión o por la pérdida de la resistencia mecánica del sustrato debido a la difusión de especies perjudiciales a la superaleación a altas temperaturas. Los recubrimientos empleados en superaleaciones no suelen ser barreras inertes sino que, más bien, reaccionan con oxígeno del ambiente para formar capas de óxido densas y adherentes, que inhiben la difusión de especies dañinas tales como más oxígeno, nitrógeno y azufre hacia el sustrato. Los recubrimientos deberán, en consecuencia, ser ricos en elementos tales como aluminio, cromo o silicio, que son capaces de formar estos óxidos protectores. Esencialmente, los recubrimientos empleados a altas temperaturas pueden considerarse como reservas de estos elementos que, en la medida en que hay desprendimientos causados por ciclos térmicos o daños mecánicos, pueden regenerar más capa de óxido protector. Así, dada la naturaleza del mecanismo de protección que ofrecen, la vida útil de los recubrimientos protectores depende de su habilidad para formar las capas de óxido protector y para retenerlas o reemplazarlas si así se requiere.

En general, para que un recubrimiento represente beneficios técnicos y económicos debe cumplir una serie de requisitos:

- Debe proporcionar un incremento de vida a la temperatura y en el ambiente de servicio, siendo resistente a la oxidación y a la corrosión así como estable frente a la interdifusión sustrato-recubrimiento.
- El recubrimiento no debe afectar significativamente a las propiedades mecánicas del componente, en lo que respecta a la resistencia a la fluencia, la fatiga y a los choques térmicos.
- El recubrimiento debe ser resistente al impacto durante la instalación del componente y también en servicio.
- Los materiales y el proceso de aplicación del recubrimiento deben ser aceptables, no sólo económicamente sino también medioambientalmente (de acuerdo con la legislación vigente) y no deben implicar una proporción significativa de elementos considerados como “estratégicos”.
- El proceso de aplicación debe ser compatible con el tamaño y la geometría de los componentes.
- Es preferible que el recubrimiento se auto-recupere en caso de fallos locales y, también, debe permitir reparaciones locales *in situ*, incluyendo las áreas de uniones por soldaduras.

El desarrollo de recubrimientos para empleo a temperaturas elevadas, en los últimos cuarenta años, no sólo ha permitido aumentar la durabilidad de los componentes sino también reducir el consumo de materiales llamados estratégicos (como el cromo) y, además, incrementar la temperatura de servicio de turbinas aeronáuticas y de generación eléctrica^[1 y 2], aumentando, a su vez, la eficiencia de dichas turbinas. Este desarrollo continúa, con el objetivo de seguir mejorando el comportamiento de los recubrimientos frente a sus correspondientes mecanismos de degradación, lograr más incrementos de temperatura en la operación de las turbinas para incrementar eficiencias, reducir sus costos y minimizar o eliminar los impactos medioambientales negativos.

En este trabajo se describen los principales mecanismos de degradación y fallo, en estos ambientes, los distintos tipos de recubrimientos actualmente utilizados, las técnicas de deposición empleadas y las últimas líneas de investigación en curso para optimizarlos.

2. PRINCIPALES MECANISMOS DE DEGRADACIÓN

2.1. Oxidación^[3 y 4]

En presencia de oxígeno y a temperaturas elevadas, la gran mayoría de los materiales metálicos forman óxidos más o menos estables dependiendo de los elementos presentes y que pueden ser densos y protectores o porosos. En las superaleaciones, los componentes metálicos formadores de óxidos más comunes son níquel, cobalto, cromo, aluminio, silicio, boro, titanio, etc. Por su parte, el aluminio, el cromo y el silicio forman óxidos que son más estables (BO) en los rangos de temperatura de servicio, mientras que el níquel y el cobalto forman óxidos menos estables (AO). En aleaciones en las que los elementos tipo B se encuentran en concentraciones menores a un cierto valor crítico, se formará un óxido, AO, no protector en la superficie mientras que BO precipitará internamente (Fig. 1 a)). Por otro lado, en aleaciones en las que los elementos tipo B superen el mencionado valor crítico, se formará una capa protectora de BO (Fig. 1 b)). La formación de BO impide que se forme el óxido menos estable, AO. Es esta última situación la que se persigue cuando se diseña una aleación o un recubrimiento para que tenga resistencia a la oxidación.

La cinética de oxidación de una superaleación como la descrita en la figura 1 b) sigue una ley esencialmente parabólica $x_t^2 = kt$ donde, x_t es el espesor de BO después de t horas de oxidación y k se conoce como la constante de velocidad parabólica. Sin embargo, si BO se desprende, llegará un momento en que la

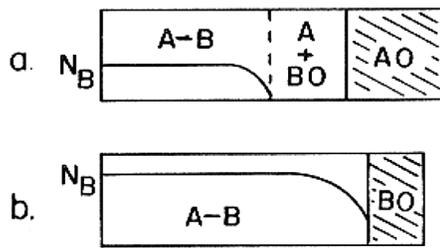


Figura 1. Perfiles de concentración típicos en las superaleaciones. A, es un elemento formador de óxido no protector y B, de óxido protector. En a), la concentración de B no es suficiente para formar una capa protectora mientras que, en b), sí.

Figure 1. Typical concentration profiles in superalloys. A is a non protective oxide former element and B, a protective oxide former. In a) the concentration of B is not sufficient to form a protective oxide whereas in b) it is sufficient.

concentración de B en la intercara caerá por debajo del valor crítico y AO comenzará a formarse a una velocidad más alta, característica de este otro óxido. El tiempo requerido para que ocurra la transición entre la formación de BO y AO depende de una serie de factores como la temperatura, la difusividad de los distintos elementos en la superaleación y en la capa de óxido y la concentración inicial de B en la superaleación. La transición se verá acelerada por cualquier factor que reduzca el carácter protector de BO. Por ejemplo la evaporación puede reducir el espesor de la capa (CrO_3 y oxihidróxidos volátiles que pueden formarse en presencia de humedad a partir de Cr_2O_3), la erosión por partículas, el agrietamiento y el descascarillado por tensiones pueden causar daños mecánicos, etc. Este último caso es particularmente importante ya que en las turbinas aeronáuticas, los componentes están sujetos a choques térmicos en servicio (apagado y encendido de los motores), lo que genera tensiones debido a la diferencia de coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y el óxido protector. En la figura 2 se ilustra esquemáticamente el resultado de la oxidación cíclica con respecto a la oxidación isotérmica. El descenso de peso se debe al desprendimiento del óxido protector, causado por los choques térmicos y que termina resultando en un consumo más rápido de B.

2.2. Corrosión por sales a temperatura elevada^[5 y 6]

Este tipo de degradación se refiere al ataque inducido por una película de sales depositada sobre el componente. Las sales tales como Na_2SO_4 y MgSO_4 se

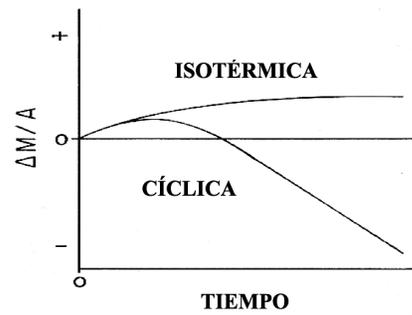


Figura 2. Variación de peso por unidad de superficie en función del tiempo en ensayos de oxidación a alta temperatura.

Figure 2. Weight variation per surface unit as a function of time in high temperature oxidation testing.

forman mediante reacción de impurezas del combustible que contienen azufre con sodio y magnesio, bien sea ingeridos por la turbina (de un ambiente marino, por ejemplo) o que también pueden encontrarse en el combustible. Se han identificado dos tipos de ataque dependiendo de la temperatura:

2.2.1. Tipo I

Ocurre a temperaturas superiores a $850\text{ }^\circ\text{C}$, cuando el depósito de sal se encuentra en estado líquido y no requiere altas concentraciones de azufre para poder ocurrir. Se reconocen dos etapas en este tipo de ataque: iniciación y propagación. Durante la iniciación los elementos de la superaleación se oxidan causando la reducción de algunas especies de la sal fundida. El ataque no es muy severo y como resultado, se forma una “barrera de productos de reacción”. Con el tiempo, esta “barrera” deja de ser protectora debido a la formación de especies que son solubles en la sal fundida y que a su vez permite la “disolución” del sustrato en la sal fundida con lo que comienza la etapa de propagación que ocurre a mucha mayor velocidad. Este mecanismo se conoce como “mecanismo de reflujo”.

2.2.2. Tipo II

Este tipo de corrosión requiere la formación de eutécticos ($\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Co}_2\text{SO}_4$, por ejemplo) y ocurre a temperaturas menores, de entre 600 y $750\text{ }^\circ\text{C}$. Suele ocurrir, sobre todo, en turbinas marinas en las que se emplean combustibles con altos contenidos de azufre y donde la ingestión de sales es elevada. Este tipo de ataque resulta en la formación de picaduras causadas por la disolución y re-precipitación de óxidos mediante un mecanismo de intercambio iónico.

La figura 3 representa la velocidad de corrosión en función de la temperatura, ilustrando los rangos donde cada uno de los mecanismos anteriormente explicados provoca daños mayores.

2.3. Interdifusión entre el recubrimiento y el sustrato^[7]

A elevadas temperaturas, los elementos formadores de óxido protector del recubrimiento pueden difundir hacia el sustrato, con la consecuente disminución de su concentración hasta alcanzar valores por debajo del valor crítico mencionado anteriormente. Por otra parte, también puede ocurrir que algunos elementos del sustrato (molibdeno, vanadio, azufre, etc.), que

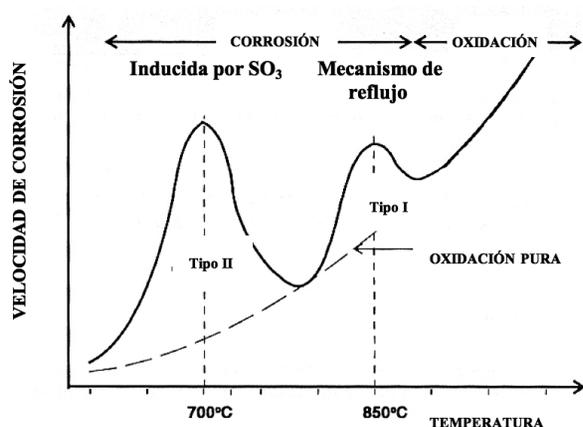


Figura 3. Velocidad de corrosión en función de la temperatura ilustrando los efectos de la corrosión tipo I y II.

Figure 3. Corrosion rate as a function of time showing the effects of Type I and II hot corrosion.

tienen efectos perjudiciales frente a la oxidación y la corrosión, difundan hacia la superficie. La interdifusión también puede resultar en la formación de fases frágiles que pueden causar desprendimientos y alteraciones en las propiedades mecánicas del sustrato.

3. RECUBRIMIENTOS^[8 Y 9]

Los recubrimientos descritos en los siguientes párrafos así como los correspondientes procesos de deposición son, principalmente, los que se encuentran disponibles comercialmente en la actualidad.

3.1. Recubrimientos difundidos

Los más comunes se basan en la deposición de aluminio, cromo o silicio que, a su vez, reaccionan con elementos del sustrato produciéndose la formación de fases intermetálicas. Los más empleados para turbinas son los aluminuros y, en el caso particular de las aleaciones de níquel, pueden presentar dos tipos de estructuras, dependiendo de la temperatura de aplicación^[10]. Cuando la deposición de aluminio se lleva a cabo por encima de 900 °C, el níquel de la superaleación difunde hacia el exterior, resultando directamente en la formación de la fase NiAl. Suelen tener espesores del orden de 50 a 100 μm (Fig. 4 a)). Por otro lado, en torno a 700 °C, el aluminio depositado difunde hacia el interior de la superaleación, con el resultado de la formación de Ni₂Al₃, principalmente, con precipitados de carburos metálicos refractarios u otras fases ricas en elementos que son insolubles. Para formar la fase NiAl, más estable, se suele aplicar un tratamiento térmico a 1.100 °C (Fig. 4 b)). En las superaleaciones de cobalto sólo se genera un tipo de estructura

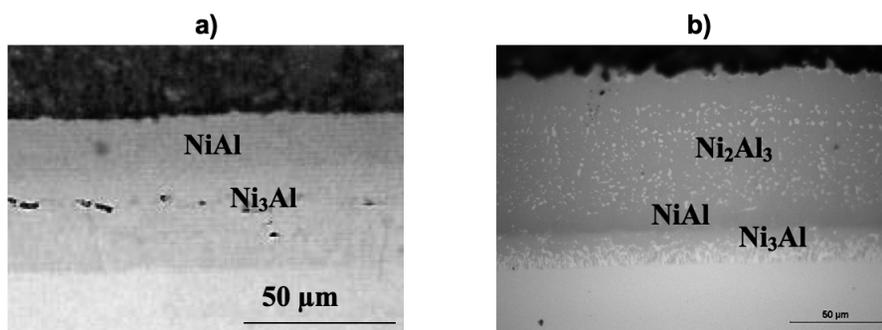


Figura 4. Microestructuras de aluminuros depositados por cementación sobre una superaleación base Ni. a) a 1.000 °C y b) a 700 °C (después de haber sido vuelto a tratar térmicamente a 1.100 °C).

Figure 4. Microstructure of aluminide coatings deposited on a Ni based superalloy. a) at 1000 °C and b) at 700 °C after at subsequent heat treatment at 1100 °C.

basada en la fase $\text{CoAl}^{[11]}$ y, usualmente, se obtiene a temperaturas de $1.150\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 5).

Los recubrimientos difundidos se depositan principalmente por cementación o por CVD (*Chemical Vapour Deposition*) sobre superaleaciones de níquel, cobalto o, también, sobre aceros empleados a altas temperaturas. En la cementación^[12 y 13], se introducen los componentes a recubrir en una mezcla de polvos compuesta de aluminio en polvo o en aleación, un activador, que suele ser NH_4Cl , y un relleno inerte como Al_2O_3 y se calienta a temperaturas dentro del rango $700\text{-}1100\text{ }^\circ\text{C}$, bajo atmósfera inerte (Fig. 6). Así, se forman halogenuros de aluminio en fase gaseosa que, al alcanzar la superficie del componente, se disocian depositando aluminio en su superficie. A estas temperaturas, el aluminio interdifunde con el sustrato formando una capa protectora de aluminuro^[14].

Otro método muy empleado para aluminizar es el proceso de CVD, que implica introducir, directamente, especies gaseosas de aluminio (AlCl_3) pasando HCl a través de un lecho de granalla de aluminio mantenido a alta temperatura^[15 y 16]. Al igual que en el caso de la cementación, estos vapores se descomponen sobre la superficie del elemento a recubrir, a temperaturas por encima de $700\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 7). La CVD es el único proceso que permite la deposición de recubrimientos sobre la superficie de los canales de enfriamiento de los álabes de turbina (Fig. 8) y, para ello, existen reactores industriales específicamente diseñados (Fig. 9). Aunque en estos canales la tem-

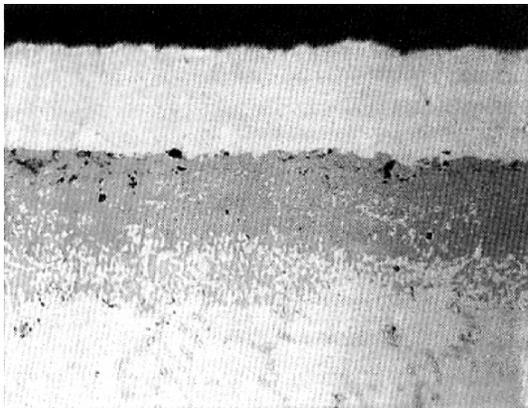
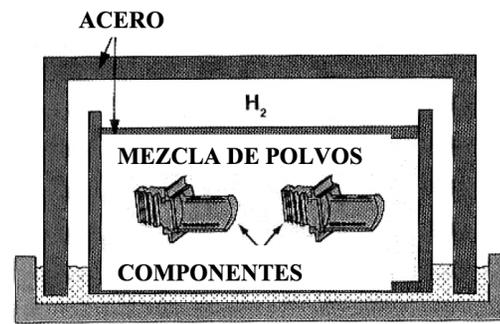


Figura 5. Microestructura de un aluminuro depositado sobre una superaleación base Co. La capa superior es de Ni, aplicado para proteger los bordes del recubrimiento durante la preparación metalográfica.

Figure 5. Microstructure of an aluminide coating deposited on a Co based superalloy. The top layer is Ni applied to protect the coating edge during metallographic preparation.



MEZCLA TÍPICA DE UNA CEMENTACIÓN

- a) 33% DE Al
- b) 15% DE ACTIVADOR (Ej: NH_4Cl)
- c) RELLENO INERTE (Al_2O_3)

Figura 6. Proceso de aluminizado por cementación.

Figure 6. Pack cementation aluminizing process.

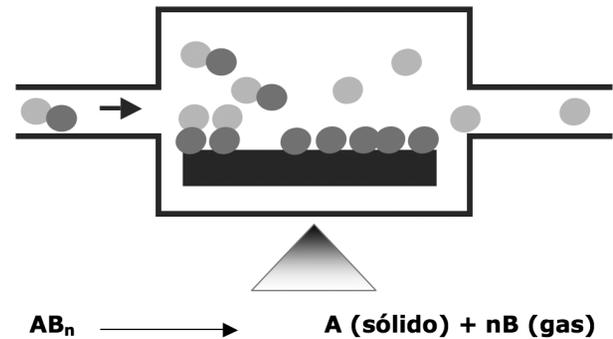


Figura 7. Esquema del proceso de CVD.

Figure 7. Schematics of the CVD process.

peratura es menor que en las superficies externas, la oxidación también es importante y por eso se requiere recubrir dichos canales.

Otra técnica menos empleada para producir aluminuros es la aplicación de “slurries”^[17]. Los “slurries” son suspensiones de aluminio o Al-Si en polvo, en un aglutinante, que se aplican mediante brocha o por rociado como cualquier pintura. Posteriormente, debe aplicarse un tratamiento térmico de difusión para generar el aluminuro (Fig. 10). Este proceso se aplica principalmente para “reparar” o reaplicar el recubrimiento en zonas que puedan haberse dañado.

La resistencia a la oxidación y a la corrosión de estos recubrimientos depende del material base como se ilustra en la tabla I, puesto que éste forma parte del recubrimiento. X-40 es una aleación a base de cobalto, mientras que todas las otras, a base de níquel, pero

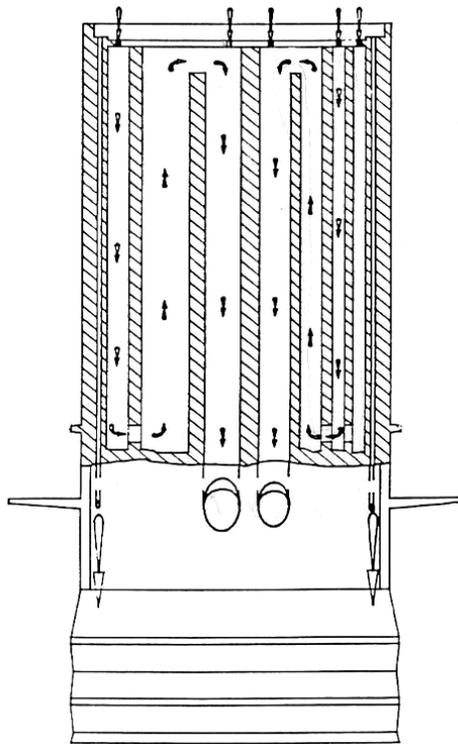


Figura 8. Diagrama de la sección transversal de un álabe de turbina F404 (avión militar F18).

Figure 8. Schematics of the cross section of a F404 turbine blade (F18 airforce airplane).

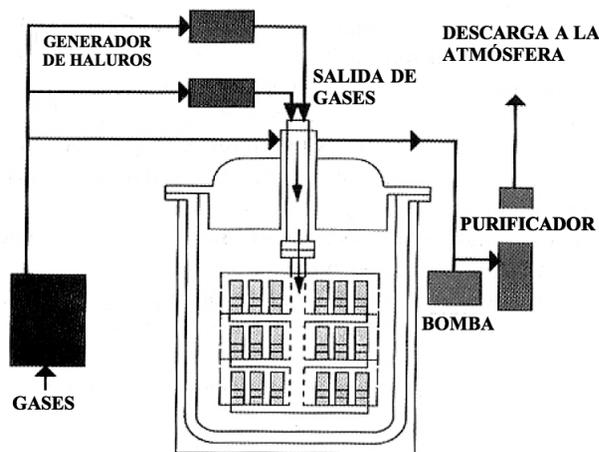


Figura 9. Diagrama esquemático de un sistema de CVD para recubrir álaves de turbina.

Figure 9. Schematics of a CVD system for coating turbine blades.

con distintos contenidos de cromo, hafnio, etc. Mientras mayores sean los contenidos de cromo y aluminio, mayor será la resistencia. También, se ha com-

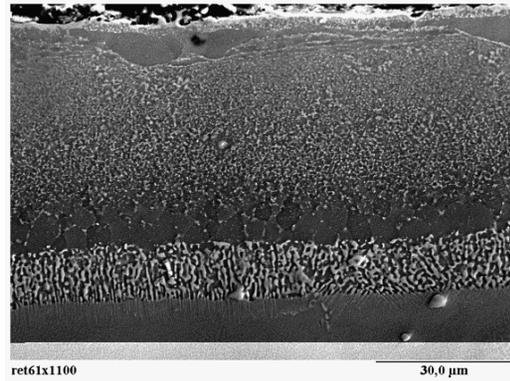


Figura 10. Aluminuro de níquel depositado mediante la aplicación de un "slurry" de Si-Al seguido de un tratamiento térmico a 1.100 °C.

Figure 10. Nickel aluminide deposited by application of a Si-Al slurry followed by a heat treatment at 1100 °C.

Tabla I. Resistencia a la oxidación de un aluminuro típico sobre diferentes superaleaciones

Table I. Oxidation resistance of a typical aluminide coating on various superalloys

Superalación	Vida del recubrimiento a 1.190 °C (h)
X-40	23
CSMX-3	85
René 80	100
René 125	300

probado que la presencia de hafnio, talio ó ytrio, en pequeñas cantidades, es beneficiosa mientras que elementos como azufre, fósforo, boro, titanio, vanadio, wolframio y molibdeno son perjudiciales.

Aunque los aluminuros ofrecen una protección limitada a las temperaturas cada vez más altas a las que operan las más recientes generaciones de turbinas (>1.100 °C), o en ambientes donde la corrosión a elevada temperatura es mayor, siguen siendo muy empleados en situaciones donde los requerimientos son menos severos. De todos los recubrimientos empleados para servicio a altas temperaturas, los aluminuros son los más económicos y los de mayor sencillez en lo que a su procesamiento se refiere. Por otro lado, las propiedades mecánicas de los aluminuros, tipificadas por la ductilidad y la resistencia a la fatiga térmica están limitadas a la inherente fragilidad de los aluminuros de níquel, hierro o cobalto, principales componentes de estos recubrimientos.

Los aluminuros anteriormente descritos pueden ser modificados agregando otros elementos para aumentar su resistencia a la oxidación y/o a la corrosión por sales fundidas y, actualmente, en la industria, se emplean aluminuros modificados con silicio, cromo y platino, principalmente. Los aluminuros de platino se producen mediante electrodeposición de unos 7-8 mm de platino antes del proceso de aluminizado que, a su vez, se lleva a cabo por cementación o por CVD [18]. El recubrimiento resultante puede ser de dos tipos: con dos fases, de PtAl₂ y NiAl, cuando el aluminizado se lleva a cabo a 700 °C (Fig. 11) o con una sola fase, de (Ni, Pt)Al, si el aluminizado se hace por encima de 900 °C.

El platino incrementa de forma significativa la vida de los aluminuros como puede observarse en la tabla II, sobre todo, frente a la oxidación y a la corrosión tipo I (existen evidencias de que son menos protectores frente a la corrosión tipo II).

Los cromo-aluminuros son otro tipo de recubrimientos modificados que han alcanzado aceptación en la industria ya que la presencia de cromo aumenta la resistencia a la corrosión por sales fundidas (Tabla III). Se producen, primeramente, aplicando el cromo por cementación y, luego, aluminizando bien por cementación o por CVD o, también, en una sola etapa de cementación en la que se aplican ambos elementos [19].

Otra alternativa para modificar los aluminuros es la de añadir pequeñas cantidades (> 0,5 %) de metales conocidos como “elementos reactivos” como ytrio, hafnio, renio, cerio, escandio, etc., que mejoran la adherencia de la capa de óxido protector [20 y 21]. El principal problema que presentan estos elementos está en la dificultad de depositarlos en cantidades tan pequeñas de forma reproducible a nivel de producción y sin

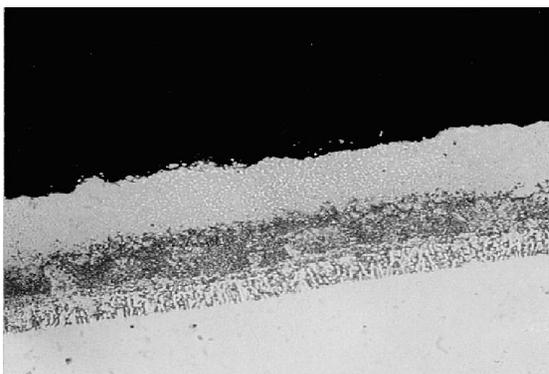


Figura 11. Aluminuro de platino depositado mediante la electrodeposición de Pt seguida de un aluminizado por CVD a 1.050 °C.

Figure 11. Platinum aluminide deposited by electrodeposition of Pt followed by alumizing by CVD at 1050 °C.

Tabla II. Resistencia a la oxidación de recubrimientos depositados sobre una superaleación a base de Ni

Table II. Oxidation resistance of different coatings deposited on a Ni based superalloy

Recubrimiento	Vida del recubrimiento a 1.190 °C (h)
Aluminuro	100
Aluminuro de Pt	250
NiCoCrAlY	> 1000

Tabla III. Resistencia a la corrosión de varios recubrimientos depositados sobre una superaleación a base de Ni

Table III. Corrosion resistance of various coatings deposited on a Ni based superalloy

Recubrimiento	Vida del recubrimiento a 1.190 °C (h)
Aluminuro	150
Cromo-aluminuro	500
NiCrAlY	1000

que se oxiden en el proceso de deposición. Recientemente, se ha observado que los aluminuros de platino, en superaleaciones enriquecidas con hafnio, presentan resistencias a la oxidación hasta un orden de magnitud superior a las de los aluminuros simples.

3.2. Recubrimientos en capa (*overlay*) [22]

Este tipo de recubrimientos se diferencia de los anteriores en que el material del sustrato no interviene en su composición. Consisten en un material pre-aleado con una composición apropiada para formar una capa de óxido protector adherente y que puede depositarse por una variedad de métodos que se mencionan a continuación. Puede haber y de hecho es recomendable, un pequeño grado de interdifusión, solamente, a nivel de la intercara sustrato-recubrimiento para aumentar la adherencia pero que no cambia de forma significativa ni la composición del recubrimiento ni la del sustrato. Genéricamente, estos recubrimientos se conocen como MCrAlY (M = Ni, Co o Fe o cualquier mezcla de estos tres) por contener siempre los elementos que definen su nombre. Los contenidos de cromo suelen estar entre el 20 y el 40 % en

peso, los de aluminio, entre el 5 y el 20 % y el de Y está en torno al 0,5 %. Pueden, además, contener otros elementos en pequeñas cantidades (elementos reactivos, por ejemplo) para mejorar su resistencia a la oxidación y a la corrosión. La microestructura de los MCrAlYs consiste de una estructura de varias fases conteniendo una dispersión fina de aluminuros de cobalto o/y níquel en una matriz de níquel o cobalto, rica en cromo, como se muestra en la figura 12.

Los recubrimientos MCrAlYs se suelen depositar mediante dos técnicas: la proyección térmica por plasma a presión reducida^[23] y la ebPVD (*electron beam Physical Vapour Deposition*) o deposición física en fase vapor^[24]. La proyección por plasma consiste en calentar, gracias a un plasma, partículas del material a depositar hasta fundirlas (o semi-fundirlas) y proyectarlas a altas velocidades mediante un gas vector hacia la superficie a recubrir (Fig. 13). Al chocar contra ésta, las partículas fundidas se “aplastan” y se compactan antes de volver a solidificarse. Si el proceso se lleva a cabo a presión reducida produce capas de porosidades mínimas y, también, se evita la oxidación de las partículas lo que podría generar recubrimientos de calidad

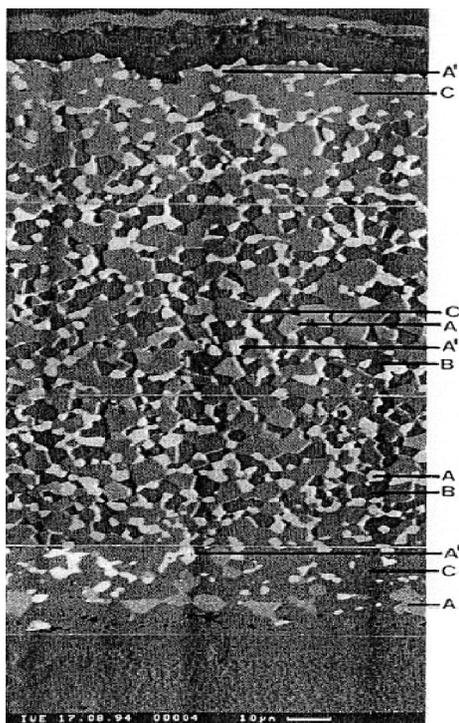


Figura 12. Microestructura de un NiCoCrAlY depositado por proyección por plasma bajo atmósfera reducida. A, A', B y C son las distintas fases constituyentes.

Figure 12. Microstructure of a NiCoCrAlY deposited by low pressure plasma spray. A, A', B and C are the different constituent phases.

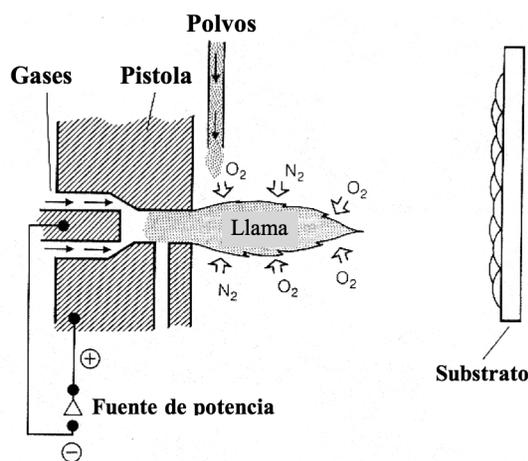


Figura 13. Diagrama esquemático de una antorcha de proyección por plasma.

Figure 13. Schematics of a plasma spraying gun.

inferior. Los materiales de partida pueden estar en forma de polvos o alambre.

El proceso ebPVD implica la evaporación del material a depositar mediante un cañón de electrones (Fig. 14). El vapor producido a partir del material fundido viaja en línea directa hasta la superficie a recubrir, sobre la cual se condensa. En muchos casos, la composición del material de partida es distinta de la del que se deposita, debido a las diferentes velocidades de evaporación de los distintos elementos que forman el material. El proceso se lleva a cabo bajo alto vacío para minimizar la oxidación y facilitar el transporte de las especies gaseosas hacia los componentes a recubrir. Los recubrimientos resultantes suelen tener una morfología columnar.

Hasta aproximadamente 1980, todos los recubrimientos MCrAlY se aplicaban por ebPVD pero la

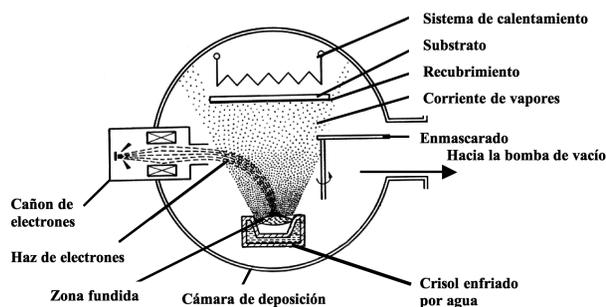


Figura 14. Diagrama esquemático de un sistema de deposición por ebPVD.

Figure 14. Schematics of an ebPVD deposition system.

proyección por plasma a presión reducida ha ido reemplazándola debido a la mejor prestación de los recubrimientos obtenidos por esta técnica^[25], a su costo inferior y al desarrollo de estaciones automáticas controladas por ordenador. Más recientemente, la proyección por alta velocidad (HVOF) ha recibido una atención que va en aumento, ya que permite la obtención de recubrimientos de calidad parecida pero sin necesidad de emplear bajas presiones^[26 y 27]. En la proyección HVOF las partículas se calientan por un proceso de combustión de gases en una antorcha diseñada de forma tal que las velocidades de proyección son hipersónicas (Fig. 15).

Como ya se ha ilustrado en las tablas II y III, los recubrimientos MCrAlYs son superiores a los aluminuros incluyendo los modificados, aunque también tienen un costo significativamente mayor. La composición de los MCrAlY no sólo afecta su resistencia a la oxidación y a la corrosión sino también sus propiedades mecánicas y, no necesariamente, las composiciones que favorecen las primeras también favorecen las segundas. Así, no hay una composición universal que confiera excelente resistencia a la oxidación y a la corrosión y, al mismo tiempo, tenga las propiedades mecánicas requeridas para las condiciones de servicio correspondientes, por lo que es necesario diseñar una composición adecuada para cada condición. En la figura 16 se ilustran, esquemáticamente, los efectos de la composición de distintos tipos de recubrimientos frente a la oxidación y la corrosión a temperaturas elevadas. Por otra parte, en la figura 17 puede observarse, en primer lugar, como hay diferencias entre el comportamiento de un mismo material depositado por técnicas diferentes y, en segundo, el efecto dramático que la presencia de pequeñas cantidades de los llamados “elementos reactivos” tiene en la resistencia a la oxidación a alta temperatura.

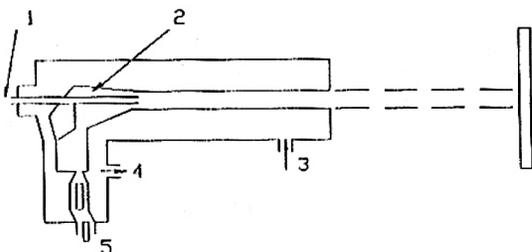


Figura 15. Diagrama esquemático de una pistola de HVOF. 1. Inyector de polvos, 2. Cámara de combustión, 3. Agua para enfriamiento, 4. Entrada de oxígeno, 5. Entrada de combustible.

Figure 15. Schematics of an HVOF spray gun. 1. Powder injector, 2. Combustion chamber, 3. Cooling water, 4. Oxygen inlet and 5. Fuel inlet.

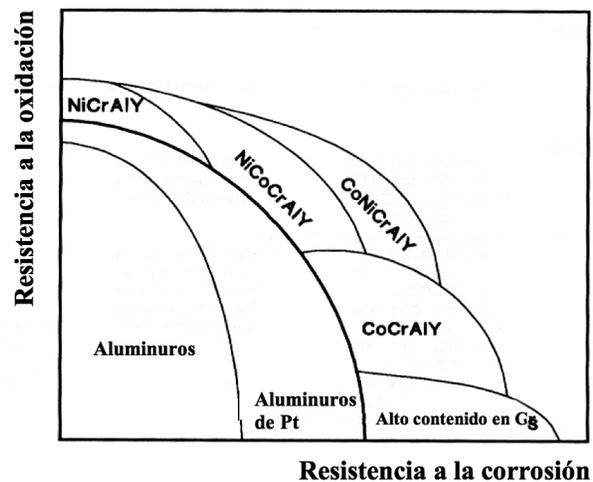


Figura 16. Efecto de la composición de recubrimientos de difusión y *overlay* en la resistencia a la oxidación y la corrosión a alta temperatura.

Figure 16. Effect of the composition of diffusion and overlay coatings in high temperature and hot corrosion resistance.

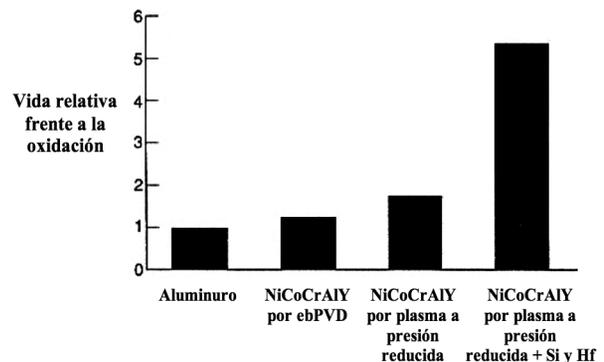


Figura 17. Resistencia a la oxidación de distintos tipos de recubrimientos a 1.100 °C.

Figure 17. Oxidation resistance of different types of coatings at 1100 °C.

3.3. Barreras térmicas^[28 y 29]

Este tipo de recubrimientos tiene una función diferente a los de los anteriormente descritos pues actúa como un aislante térmico en componentes refrigerados para que su superficie experimente temperaturas menores que las de servicio. Así, los diseñadores de turbinas cuentan con poder elevar las temperaturas de operación hasta 1.400 °C (el gas). Las barreras térmicas (BT) están compuestas por materiales de baja conductividad térmica y alta resistencia a los choques térmicos, con una gran porosidad que es responsable de

conductividades térmicas aún menores que las del material denso. La mayoría de las BT empleadas hoy en día consisten, principalmente, en una capa de ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 (ZEY) de unas 200 a 300 μm de espesor, que permiten gradientes de temperatura de hasta 180 °C. Además de la alta conductividad iónica de este material cerámico, su porosidad es alta y, por lo tanto, permite el paso de oxígeno y de las especies responsables de la corrosión^[30], lo que hace necesaria la presencia de una capa de “enlace” que puede ser MCrAlY o un aluminuro modificado con platino, entre la capa cerámica y el sustrato (Fig. 18). Igualmente, la diferencia de coeficientes de expansión térmica es menor entre la capa cerámica y el recubrimiento de enlace.

El ZrO_2 puro sufre una transformación de fase, de monoclinica a tetragonal, a 900 °C, con un cambio de volumen que produciría tensiones y el consecuente desprendimiento del recubrimiento. Al doparlo con Y_2O_3 , el ZrO_2 se estabiliza formando una fase cúbica/tetragonal, primordialmente, y no sufre transformaciones al enfriarse en el rango de temperaturas correspondientes a la operación de turbinas. Otros óxidos estabilizadores que han sido estudiados son CeO_2 , y MgO , aunque Y_2O_3 es el de mayor aceptación, industrialmente. La fracción molar óptima de Y_2O_3 se ha determinado en función de la máxima resistencia a los choques térmicos del material resultante y está entre el 6 y el 8 % en peso (Fig. 19).

Existen dos tipos de barreras térmicas dependiendo del método de deposición:

- ZEY depositada por proyección por plasma a presión atmosférica sobre un MCrAlY depo-

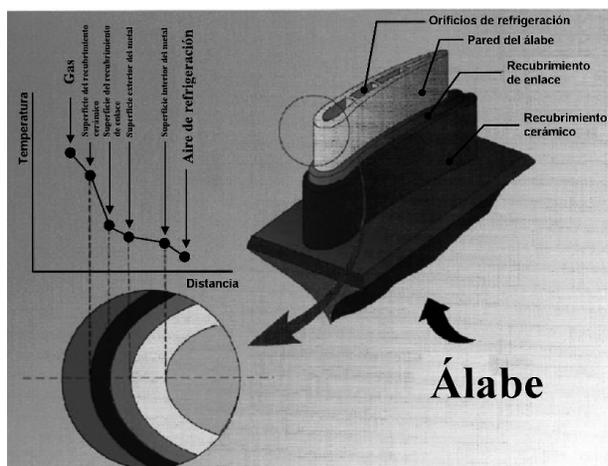


Figura 18. Concepto de los recubrimientos tipo barrera térmica.

Figure 18. Thermal barrier coatings concept.

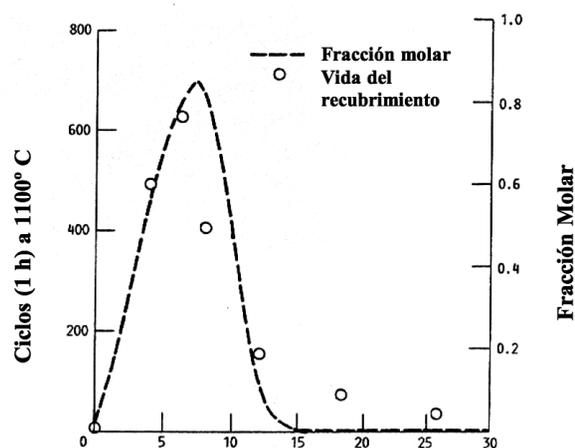


Figura 19. Efecto del contenido de Y_2O_3 en una barrera térmica en su resistencia al descascarillado.

Figure 19. Effect of the content of Y_2O_3 in a thermal barrier coating on the spalling resistance.

sitado también por proyección por plasma pero a presión reducida o por HVOF^[31] y

- ZEY depositada por ebPVD sobre un MCrAlY también depositado por proyección por plasma a presión reducida o por HVOF o sobre un aluminuro de platino depositado como ya se ha descrito en párrafos anteriores^[32] (Fig. 20).

Las capas depositadas por proyección térmica por plasma atmosférico son granulares y rugosas y también mucho más económicas (Fig. 21). Poseen porosidades del orden de 10 a 20 %, su estructura es lamelar y el mecanismo de adherencia es, mayoritariamente, mecánico. La resistencia de la BT depende íntimamente de los parámetros de proyección, por lo que estos deben de ser controlados de forma precisa. El tipo de antorcha, la geometría y el tamaño de los polvos, los gases empleados, etc. son ejemplos de los factores a tener en cuenta.

Mediante la técnica ebPVD, descrita en los párrafos anteriores, se deposita ZEY de estructura columnar. Las columnas individuales impiden que se acumulen tensiones contribuyendo a compatibilizar las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica entre la ZEY y el recubrimiento de enganche. Así, estas BT son más resistentes al descascarillado que las depositadas por proyección por plasma pero también presentan mayor conductividad térmica por ser menos porosas (Fig. 22). Por otro lado, la intercara entre el recubrimiento de enganche y la capa cerámica es menos abrupta que en el caso de la proyección por plasma y el enlace se debe a interacciones químicas.

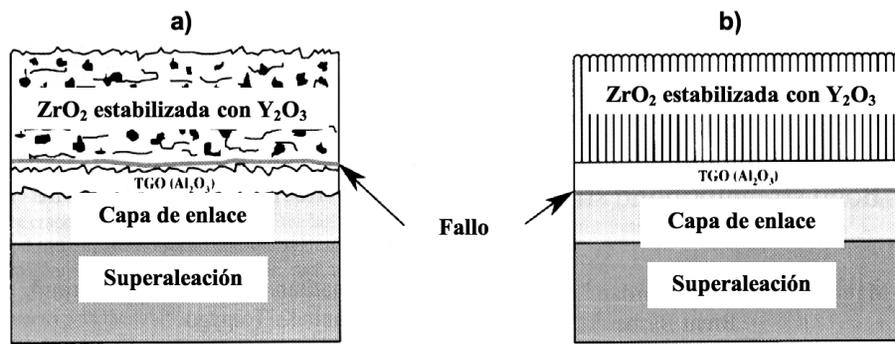


Figura 20. Barreras térmicas depositadas por. a) proyección por plasma y b) ebPVD.

Figure 20. Thermal barrier coatings deposited by. a) plasma spray and b) ebPVD.

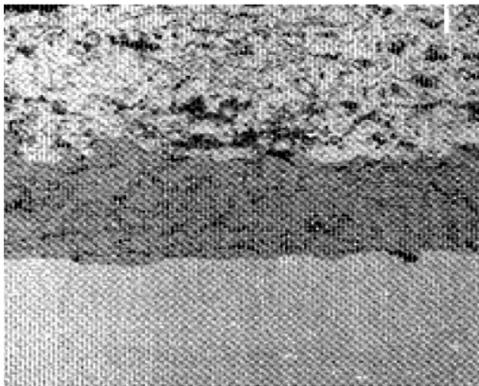


Figura 21. ZrO₂ sobre MCrAlY ambos depositados por proyección por plasma.

Figure 21. YSZ on MCrAlY deposited by plasma spray.

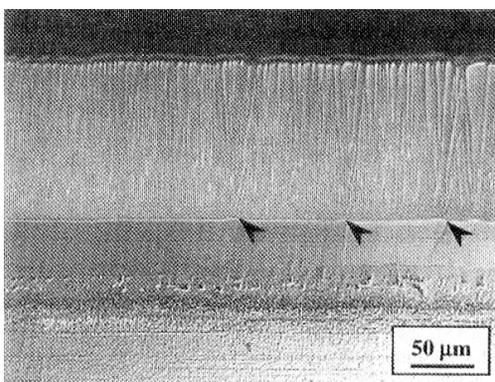


Figura 22. ZrO₂ depositado por ebPVD sobre un aluminuro de Pt.

Figure 22. YSZ deposited by ebPVD over a Pt aluminide coating.

En ambos sistemas, la principal causa de fallo se debe al crecimiento de una capa de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, conocida

como TGO (*thermally grown oxide*), en la intercara entre el capa de enlace y la capa de ZrO₂, debido a la oxidación del primero, como se muestra en la figura 18 [33 y 34]. En el caso de las BT producidas por proyección por plasma, el fallo suele ocurrir un poco por encima del TGO, dentro de la capa de ZrO₂, debido a las tensiones generadas (Fig. 23), mientras que en las BT producidas por ebPVD el desprendimiento ocurre a nivel de la intercara entre el TGO y el recubrimiento de enganche (Fig. 24). En ambos casos, esto ocurre debido a tensiones residuales generadas no solo por el aumento del espesor del TGO, si no también por un fenómeno de aumento de la rugosidad de la intercara capa de enlace-ZrO₂, causada por el crecimiento también lateral del TGO [35].

Las BT producidas por ebPVD tienen mayor durabilidad debido a su mayor resistencia a las tensiones causadas por los choques térmicos y, por esto, son las únicas empleadas en la actualidad en los componentes

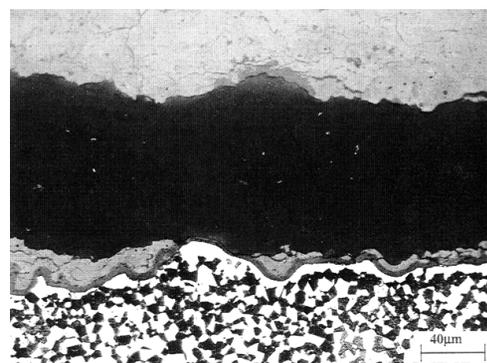


Figura 23. Fallo típico en una BT depositada por proyección por plasma. El desprendimiento ocurre en la capa de ZrO₂, justo por encima del TGO.

Figure 23. Typical failure mode of a TBC deposited by plasma spray. The coating spalls by delaminating within the YSZ layer, just above the TGO.

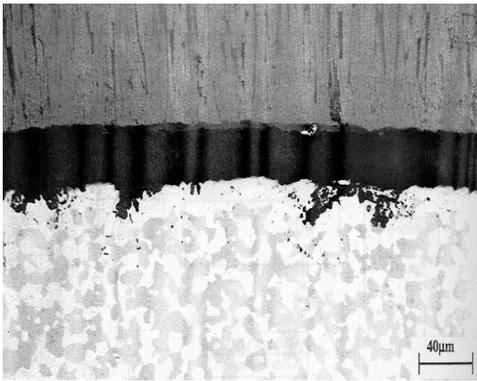


Figura 24. Fallo típico en una BT depositada por ebPVD. El desprendimiento en la intercara TGO-MCrAlY.

Figure 24. Typical failure mode in a TBC deposited by ebPVD. Spalling occurs at the TGO-MCrAlY interface.

móviles de los motores aeronáuticos. Por otra parte, su costo es mucho más elevado que el de las producidas por proyección térmica que, además, poseen menor conductividad térmica. Por este motivo, estas últimas siguen siendo empleadas en las turbinas de gas (generación eléctrica) y en las cámaras de combustión y otros componentes estacionarios de las turbinas aeronáuticas. En la figura 25 se puede observar cómo el tipo de recubrimiento que constituye la capa de enlace tiene, también, un efecto importante como es la durabilidad de estos sistemas de recubrimientos.

Las BT producidas por ebPVD no sólo tienen mayor durabilidad, sino, también, presentan mayor fiabilidad. Datos estadísticos indican que el 80 % de los componentes recubiertos con BT por ebPVD, superan la duración esperada, mientras que las deposita-

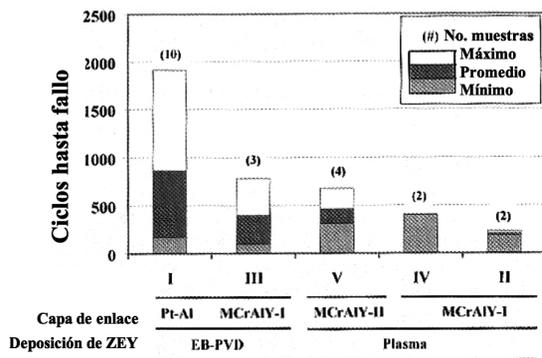


Figura 25. Vida de diferentes BTs producidas por diferentes métodos.

Figure 25. Life of different TBCs deposited by means of various methods.

das por proyección por plasma superan aquella duración, menos del 50 % (Fig. 26). Esta diferencia en fiabilidad se atribuye al mayor control de parámetros de proceso que es posible obtener en la actualidad en el caso de la ebPVD.

Otra gran ventaja de la ebPVD es que no obstruye los orificios de enfriamiento de los álabes, a diferencia de la proyección por plasma, evitando así la necesidad de mecanizar. La ebPVD produce acabados menos rugosos lo cual influye en la eficiencia de la turbina y también produce recubrimientos más resistentes a la erosión por partículas.

Sin embargo, las ventajas de las BT depositadas por proyección por plasma no deben ser ignoradas. Los poros y microgrietas transversales característicos de estos recubrimientos los hacen menos conductores térmicos. El proceso de deposición es más económico y flexible y, como la fuente de proyección no es fija (antorchas manipuladas por robots), no es necesario manipular cada componente para que este recubierto en todas las zonas requeridas. Tanto la inversión inicial como los gastos operativos son bastante menos elevados que en ebPVD.

Aunque en la actualidad los avances tecnológicos, en lo que se refiere al desarrollo de equipos, permiten capacidades de control cada vez más precisas y permiten mayores eficiencias en producción, los esfuerzos destinados a optimizar la calidad y la productividad no cesan ni en ebPVD ni en proyección por plasma. Hoy por hoy, existen equipos sumamente avanzados que hacen que ambos procesos de deposición tengan aceptación industrial pero que, todavía, requieren mejoras.

En lo que se refiere a la proyección por plasma, los progresos en la robótica (para manipular las antor-

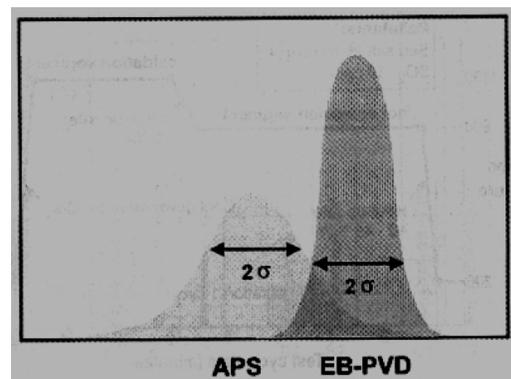


Figura 26. Fiabilidad y durabilidad relativa de las BTs depositadas por proyección por plasma (APS) y ebPVD.

Figure 26. Relative reliability and durability of TBCs deposited by plasma spray (APS) and ebPVD.

chas de proyección) y la posibilidad de medir y controlar la velocidad y la distribución de las partículas proyectadas así como su temperatura permiten una uniformidad y repetitividad de proceso cada vez mayor^[36 y 37].

Los sistemas de ebPVD son, cada vez, más complejos pero más cercanos a una producción en cadena con el objetivo de minimizar los costes ya que es este el principal obstáculo a una utilización mucho más amplia de ésta técnica, no sólo en el campo de turbinas aeronáuticas sino en muchos otros. Abarcan una serie de cámaras que permiten no romper el vacío requerido en la cámara de deposición, lo cual reduce los tiempos ya que alcanzar los niveles de vacío requeridos, en grandes cámaras con los sistemas de bombeo disponibles en el mercado, necesita varias horas. También, se aprovechan dichas cámaras para precalentar los álabes y, de esta forma, se minimiza el tiempo total de proceso (Fig. 27). La productividad de una línea de producción de BT está determinada por el número de componentes producidos por año y depende de los siguientes factores:

- El número de componentes por carga: depende del área disponible para la deposición, la densidad y el número de componentes que pueden ser recubiertos por una sola fuente de evaporación
- La duración del ciclo de producción sin interrupciones por mantenimiento: depende de la cantidad de material a evaporar que se puede cargar por cada ciclo, la duración del periodo de estabilidad de todos los parámetros de deposición y la vida de los componentes del equipo (cátodos, filamentos, etc.)
- La secuencia de etapas en cada ciclo para minimizar el tiempo total: depende de la duración de

cada etapa (precalentamiento, velocidad de deposición, enfriamiento, etc.) y de los métodos de carga y descarga de los componentes, de combinación de ciclos mediante solapamiento de etapas o “producción en cadena” y de la flexibilidad del proceso para ajustarse a una gran variedad de componentes de tamaños y geometrías diversos.

- El tiempo de parada por limpieza y mantenimiento entre dos ciclos de producción: está influenciado por la accesibilidad de todos los componentes críticos y de corta vida y por la calidad y durabilidad de dichos componentes.

El costo de estos equipos sobrepasa actualmente los 20 millones € y, aún así, tienen aplicación industrial, lo que implica el alto valor añadido que representan las BT para los componentes de motores aeronáuticos.

Además de su capacidad de aislar térmicamente a los componentes de turbinas, las ZEY mejoran la eficiencia de la combustión mediante efectos catalíticos y cambios en la emisividad de la superficie en los componentes de las cámaras de combustión. Este beneficio añadido aumenta el potencial de estos materiales para otras aplicaciones como por ejemplo en los motores diesel.

4. NUEVAS TENDENCIAS

La magnitud de los esfuerzos actualmente encaminados a prolongar la vida de los recubrimientos disponibles es directamente proporcional a su importancia para el funcionamiento de turbinas de propulsión y de generación eléctrica. Esto, se debe a que,

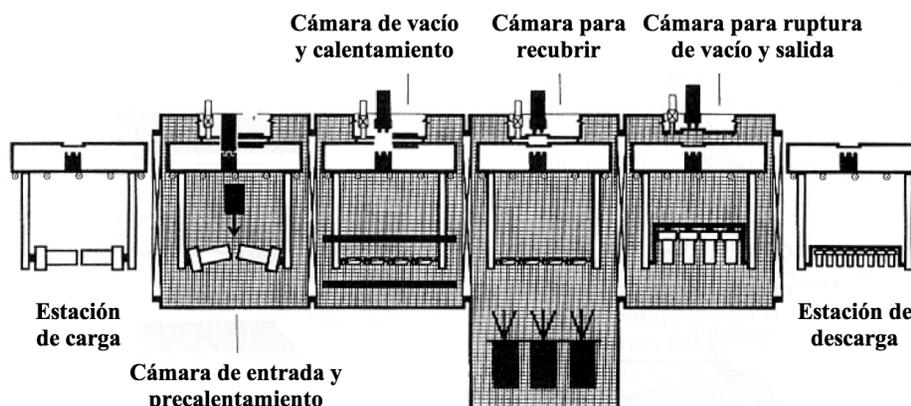


Figura 27. Esquema de un sistema ebPVD de producción en línea para álabes de turbina.

Figure 27. Schematics of an ebPVD load lock production line for turbine blades.

en los últimos 15 años, ha sido posible incrementar significativamente la temperatura de combustión gracias al empleo de barreras térmicas sobre componentes refrigerados internamente. Las nuevas superaleaciones sólo permiten incrementos relativamente pequeños^[38] y la comunidad científica está de acuerdo en que, prácticamente, se ha alcanzado la temperatura máxima a la que pueden ser empleadas, ya que esta está limitada por su punto de fusión.

Numerosos grupos de investigadores en todo el mundo se dedican, pues, a intentar mejorar los recubrimientos mitigando las causas de fallos actualmente conocidas, y a desarrollar sistemas protectores nuevos, mejores y más económicos utilizando para ello diversas estrategias. De entre las más importantes cabe destacar las siguientes:

- Incorporar elementos reactivos como hafnio, ytrio y/o circonio a la superaleación para aumentar la estabilidad, adherencia y densidad del TGO^[39].
- Recubrimientos NiPtAl con bajo aluminio y alto platino, que causan la difusión de aluminio del sustrato al recubrimiento manteniendo así una fuente de aluminio constante, en lugar de un recubrimiento rico en aluminio que lo va perdiendo poco a poco por difusión hacia el sustrato^[40 y 41].
- Reducir los fallos de las barreras térmicas por desprendimiento a nivel del óxido protector, realizando tratamientos superficiales sobre el recubrimiento enlace que resulten en una reducción de tensiones en la intercara con la BT^[42-44].
- La incorporación de partículas muy finas de Al_2O_3 y $Cr_{23}C_6$ en recubrimientos tipo MCrAlY, puesto que este tipo de material compuesto posee coeficientes de expansión térmica más cercanos a los de los sustratos^[45].
- La introducción de barreras de difusión entre el sustrato y el recubrimiento como, por ejemplo, capas de ReNi depositadas por electrodeposición^[46] y de hafnio y/o platino, depositadas por PVD^[47].
- Nuevos materiales cerámicos para BT con menores conductividades térmicas^[48] tales como perovskitas tipo $BaNd_2Ti_3O_{10}$ ^[49-51] y ABO_3 , $A = Sr, Ba, B = Zr$ y con estructura tipo pirocloro $A_2B_2O_7$, $A = \text{Lantano y otras Tierras Raras}, B = Zr$ ^[52 y 53].
- Estudio de la resistencia de los recubrimientos a las condiciones resultantes de la oxicomustión, es decir, la combustión de oxígeno en vez de aire ya que se piensa implantar a para incrementar la eficiencia energética^[54].

5. CONCLUSIONES

El desarrollo vertiginoso de la ciencia y la tecnología que han experimentado los recubrimientos para empleo a temperaturas elevadas, en los últimos 40 años, es la principal evidencia de su importancia industrial. Permiten elevar las temperaturas de servicio aumentando, así, la eficiencia energética y, al incrementar de forma significativa la vida de componentes, no sólo son responsables de un importante beneficio económico sino, también, medioambiental, por la reducción en el consumo de materiales estructurales que conlleva y, también, porque gracias a los recubrimientos es posible operar a temperaturas cada vez más elevadas, lográndose un consumo más eficiente de los combustibles no renovables. Hoy por hoy, los nuevos motores aeronáuticos y las turbinas de gas para generación eléctrica no se conciben sin su empleo.

REFERENCIAS

- [1] J. STRINGER, *Surf. Coat. Technol.* 108-109 (1998) 1-9.
- [2] G.W. GOWARD, *Surf. Coat. Technol.* 108-109, (1998) 73-79.
- [3] J.L. SMIALEK Y G.H. MEIER, *Superalloys II*, C.T. Sims, N.S. Stoloff y W.C. Hadel (Eds.), John Wiley Sons, 1967, pp. 293-326.
- [4] A.S. KHANNA, *High Temperature. Oxidation and Corrosion.*, Ed. ASM International, Ohio, USA, 2002, pp. 109-134.
- [5] F.S. PETTIT Y C.S. GIGGINS, *Superalloys II*, C.T. Sims, N.S. Stoloff y W.C. Hadel (Eds.), John Wiley Sons, 1967, pp. 327-358.
- [6] A.S. KHANNA, *High Temperature Oxidation. and Corrosion*, Ed. ASM International, Ohio, USA, 2002, pp. 172-201.
- [7] J.L. SMIALEK, C.E. Lowell, *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974) 800.
- [8] C. CODDET, *Mater. Sci. Forum*, 461-464 (2004) 193-464.
- [9] J. STINGER E I.G. WRIGHT, *Mater. Sci. Forum* 369-372 (2001) 1-22.
- [10] G.W. GOWARD Y D.H. BOONE, *Oxid. Met.* 3 (1973) 475-495.
- [11] P.S. LIU, K.M. LIANG, H.Y. ZHOU, S.R. GU, X.F. SUN, H.R. GUAN, T. JIN, Y K.N. YANG, *Surf. Coat. Technol.* 175 (2001) 75-79.
- [12] G.W. GOWARD, D.H. BOONE Y C.S. GIGGINS, *Trans. Am. Soc. Met.* 60 (1967) 228-241.
- [13] C. HOUNGNINOU, S. CHEVALIER Y J.P. LARPIN, *Mater. Sci. Forum* 461-464 (2004) 273-280.

- [14] J.W. LEE Y Y.C. KUO, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3.867-3.871.
- [15] A.B. SMITH, A. KEMPSTER Y J. SMITH, *Surf. Coat. Technol.* 120-121 (1999) 112-117.
- [16] K. L. CHOY, *Prog. Mater. Sci.* 48 (2003) 57-170.
- [17] T.A. KIRCHER, B.G. MCMORDIE Y A. MCCARTER, *Surf. Coat. Technol.* 68-69 (1994) 32-37.
- [18] R. STREIFF, J.M. N'GANDU MUAMBA Y D.H. BOONE, *Thin Solid Films* 73 (1980) 43-52.
- [19] K. GODLEWSKI Y E. GODLEWSKA, *Mater. Sci. Eng.* 8 (1987) 103-109.
- [20] R. BIANCO, R. RAPP Y J.L. SMIALEK, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1.191-1.203.
- [21] B.M. WARNES, *Surf. Coat. Technol.* 146-147 (2001) 7-12.
- [22] N. CZECH, W. SCHMITZ Y W. STAMM, *Surf. Coat. Technol.* 76-77 (1995) 28-36.
- [23] D.K. GUPTA Y D.S. DUVAL, US Patent No. 4,585,481 (1986).
- [24] H.J. RÄTZER-SCHEIBE, K. FRITSCHER Y W. WIRTH, *High Temperature Alloys for Gas Turbines and Other Applications*, W. Bets et al. (eds.), D. Reibel Publishing Co. Dordrecht, 1986, pp. 1.205-1.214.
- [25] K. FRITSCHER, C. LEYENS Y U. SCHULZ, *Mater. Sci. Forum* 369-372 (2001) 703-710.
- [26] M. SHIBATA, S. KURODA, M. WATANABE Y Y. SAKAMOTO, *Mater. Sci. Forum* 522-523 (2006) 339-344.
- [27] B. WIELAGE, A. WANK, H. PHOCKURSKA, T. GRUND, C. RUPPRECHT, G. REISEL Y E. FRIESEN, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 2.032-2.037.
- [28] S.J. GRISAFFE, NASA TMX-3410 (1976).
- [29] A.G. EVANS, D.R. MUMM, J.W. HUTCHINSON, G.H. MEIER Y F.S. PETTIT, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 505-553.
- [30] A.C. FOX Y T.W. CLYNE, *Surf. Coat. Technol.* 184 (2004) 311-321.
- [31] D. STÖVER Y C. FUNKE, *J. Process. Tech.* 92-92 (1999) 195-202.
- [32] D. J. WORTMAN, B.A. NAGARAJ Y E.C. DUDERSTADT, *Sci. Eng. A* A121 (1989) 433-440.
- [33] J. TOSCANO, R. VALEN, A. GIL, M. SUBANOVIC, D. NAUMENKO, L. SINGHEISER Y W.J. QUADAKKERS, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3.906-3.910.
- [34] A. RABIEI Y A.G. EVANS, *Acta Materialia* 48 (2000) 3.963-3.976.
- [35] V.K. TOPYLGO, D.R. CLARKE Y K.S. MURPHY, *Surf. Coat. Technol.* 146-147 (2001) 124-131.
- [36] C. CODDET, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 1.969-1.974.
- [37] K. LANDES, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 1.948-1.954.
- [38] B. GLEESON, H. WANG, S. HAYASHI Y D. SORDELET, *Mater. Sci. Forum* 461-464 (2004) 213.
- [39] B.A. PINT, K.L. MORE Y I.G. WRIGHT, *High Temp.* 20 (2003) 275-386.
- [40] G. SHEFFKNECHT, Q. CHEN Y G. WEISSINGER, *Proc. 6th Int. Charles Parson Turbine Conf.* E. Strand et al (Eds.), Londres, 2003, pp. 113-128.
- [41] V. DEODESHMUKH, N. MU, B. LI Y B. GLEESON, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3.836-3.840.
- [42] T.J. NIJDAM, G.H. MARIJNISSEN, E. VERGELDT, A.B. KLOOSTERMAN Y W.G. SLOOF, *Oxid. Met.* 66 (2006) 269-293.
- [43] V.K. TOLPYGO, D.R. CLARKE, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 1.276-1.281.
- [44] D. MONCEAU, F. CRABOS, A. MALIÉ, Y B. PIERAGGI, *Mater. Sci. Forum* 369-372 (2001) 607-614.
- [45] U. KADEN, C. LEYENS, M. PETERS Y W.A. KAYSSER, *Elevated Temperature Coatings: Science and Technology*, J.M. Hampikian y N.B. Dahotre (Eds.), TMS Warrendale, PA (1999) p. 27.
- [46] T. NARITA, T. IZUMI, T. NISHIMOTO, Y. SHIBATA, K. ZAINI THISIN Y S. HAYASHI, *Mater. Sci. Forum* 522-523 (2006) 1-14.
- [47] J. A. HAYNES, Y. ZHANG, K.M. COOLEY, L. WALKER, K.S. REEVES Y B.A. PINT, *Surf. Coat. Technol.* 188-189 (2004) 153-157.
- [48] J.R. NICHOLLS, K.J. LAWSON, A. JOHNSTON Y D.S. RICKERBY, *Mater. Sci. Forum* 369-372 (2001) 595-606.
- [49] S. SAMBASIVAN Y K. STEINER, Patente US6680126-B1 (2004).
- [50] J. GLENN, NASA *Tech. Briefs*, 2005.
- [51] K. BOBZIN, ERICK LUGSCHEIDER, N. BAGCIVAN, *High Temp. Mater. Proc.* 10 (2006) 103-116.
- [52] R. VASSEN, M. DIETRICH H. LEHMANN, X. CAO, G. PRACHT, F. TIETZ, D. PITZER Y D. STOVER, *Materliawiss. Werkst.* 32 (2001) 673-677.
- [53] M.M. GENTLEMAN Y D.R. CLARKE, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 1.264-1.269.
- [54] B.A. PINT, J.A. HAYNES, Y. ZHANG, K.L. MORE Y I.G. WRIGHT, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3.852-3.856.