

STUDY OF THE DEGRADATION OF DUPLEX COATING SYSTEMS Al_2O_3 -13% TiO_2 / NiCoCrAlY THERMALSPRAY BY ATMOSPHERIC PLASMA AND EXPOSED TO ISOTHERMAL OXIDATION.A. Narváez^{a*}, S. Liscano ^a^a Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Nacional Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre”, Puerto Ordaz, Venezuela.

*Autor de Correspondencia, E-mail: ashbynarvaez@gmail.com, Tlf: +58-286-9223310

ABSTRACT

The present work aims to study the degradation of Al_2O_3 -13% TiO_2 / NiCoCrAlY duplex coating systems thermo-sprayed by atmospheric plasma and exposed to isothermal oxidation. To carry out the proposed objectives, ASTM A36 steel specimens were tested, where the duplex coating system was designed, which underwent an isothermal oxidation heat treatment at 850 °C and by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) in a solution 3,5 % NaCl, the effect of oxidation time on the electrochemical response of the system was evaluated, through the interpreting Bode and Nyquist diagrams, for which several Equivalent Electric Circuits proposed according to various authors were modeled. Subsequently, the morphological and microstructural characterization was carried out using Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy and EDX, the measurements of the thicknesses of the two layers mentioned above were also taken and the percentage of porosity present for the conditions before and after oxidation was calculated. Comparing the results obtained, to permanence times of 72 hours it was observed the formation of TGO, composed of a mixture of Cr and Al oxide. It was also confirmed that the samples exposed to said time presented an increase in the impedance module due to the fact that the TGO penetrates the open pores of the coating, the decrease in the percentage of porosity was also evidenced after oxidation heat treatment.

Key Words: Air plasma thermal spraying (APS); Nyquist diagrams; porosity; TGO.**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE SISTEMAS DE RECUBRIMIENTOS DUPLEX Al_2O_3 -13% TiO_2 / NiCoCrAlY TERMORROCIADO POR PLASMA ATMOSFÉRICO Y EXPUESTOS A OXIDACIÓN ISOTÉRMICA.****RESUMEN**

El presente trabajo tiene como finalidad estudiar la degradación de sistemas de recubrimientos dúplex Al_2O_3 -13% TiO_2 / NiCoCrAlY termorrociado por plasma atmosférico y expuestos a oxidación isotérmica. Para llevar a cabo los objetivos propuestos se ensayaron probetas de acero ASTM A36, donde se proyectó el sistema de recubrimiento dúplex, a las cuales se le realizó un tratamiento térmico de oxidación isotérmica a 850 °C y mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) en una solución al 3,5 % de NaCl, se evaluó el efecto del tiempo de oxidación en la respuesta electroquímica del sistema, mediante la interpretación de diagramas de Bode y Nyquist, para los cuales se modelaron varios Circuitos Eléctricos Equivalentes propuestos según varios autores; posteriormente se realizó la caracterización morfológica y microestructural mediante Microscopía Óptica, Microscopía Electrónica de Barrido y EDX, igualmente se tomaron las mediciones de los espesores de las dos capas antes mencionadas y se calculó el porcentaje de porosidad presentes para las condiciones antes y después de oxidación. Comparando los resultados obtenidos, a tiempos de permanencia de 72 horas se observó la formación de TGO, compuestos por una mezcla de óxido de Cr y Al, asimismo se corroboró que las muestras expuestas a dicho tiempo presentaron un aumento del módulo de impedancia debido a que la TGO penetra los poros abiertos del recubrimiento, también se evidenció la disminución del porcentaje de porosidad después del tratamiento térmico de oxidación.

Palabras claves: Termorrociado por Plasma Atmosférico (APS), Diagramas de Nyquist, porosidad, TGO.

INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos cerámicos elaborados por termorrociado por plasma atmosférico pueden trabajar en ambientes que demandan una alta resistencia a la corrosión, al desgaste y a oxidación a altas temperaturas; esta técnica de deposición de recubrimientos TBC, consiste en la aplicación de un recubrimiento cerámico sobre sustratos metálicos, igualmente dicha técnica permite aplicar una capa metálica de anclaje, generalmente se utiliza MCrAlY (donde M es Ni, Co o Fe o cualquier mezcla de estos tres) [1], la cual aumenta la adherencia del recubrimiento cerámico al sustrato al proporcionar una superficie rugosa que la ancla mecánicamente, así como también ayuda a minimizar la diferencia de coeficientes de expansión térmica entre la capa del recubrimiento y el sustrato, además de favorecer la formación de capas de óxido protectores crecidos térmicamente o TGO (“thermally grown oxides”) [2,3,4]. La resistencia a la corrosión de la capa intermetálica de anclaje se debe a la presencia de elementos activos como el aluminio y el níquel que, a altas temperaturas favorecen la formación de una capa de óxidos protectores o TGO. Es esencial la formación de esta capa o película protectora (TGO) sobre la capa de anclaje, ya que los recubrimientos cerámicos poseen porosidades inherentes al proceso de termorrociado por plasma atmosférico y al formarse dicha capa (TGO) es impermeable al paso de los gases y/o los electrolitos de la superficie externa del recubrimiento al sustrato [5].

Mediante EIS se determina la impedancia del sistema de recubrimiento como la respuesta a una señal en corriente alterna (CA) que varía en un amplio intervalo de frecuencias. La variación de la impedancia del sistema de Recubrimiento - Sustrato, puede relacionarse con factores que controlan la degradación como son la formación de la capa TGO, el espesor de las capas de anclaje y

recubrimiento cerámico, su agrietamiento o la formación de óxidos alrededor de los granos laminares que forman la capa de anclaje. Estas respuestas pueden caracterizarse con circuitos eléctricos equivalentes que usan combinaciones de resistencias (R) y condensadores (C) que se unen en serie o paralelo, de tal modo que cada combinación representa un proceso diferente [3].

El objetivo de esta investigación es estudiar los cambios microestructurales y el efecto de la evolución de la formación de óxidos (TGO) en la degradación que presenta el sistema de recubrimientos dúplex Al_2O_3 -13% TiO_2 / NiCoCrAlY por oxidación isotérmica durante su vida en servicio, mediante técnicas no destructivas como el EIS, ya que estos sistemas, cuando son empleados como TBC, tienden a desprenderse o delaminarse en condiciones críticas de temperatura.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la deposición de los recubrimientos se empleó la tecnología de Termorrociado por Plasma Atmosférico (APS) sobre cupones cilíndricos de 12,7 mm x 0,5 mm de espesor de acero ASTM A36, mediante una pistola de plasma modelo Praxair SG-100. Los parámetros empleados para las deposiciones de cada recubrimiento se presentan en la tabla I.

Tabla I. Parámetros para la fabricación de los sistemas de recubrimientos NiCoCrAlY y Al_2O_3 -13% TiO_2 .

Parámetros de deposición	NiCoCrAlY	Al_2O_3 -13% TiO_2
Corriente (A)	750	850
Voltaje (V)	38	38
Velocidad de Alimentación (g/min)	27	27
Distancia de Rociado (mm)	100	75
Flujo de Gas Primario Ar (SCFH)	75	75

Flujo de Gas Secundario He (SCFH)	15	15
-----------------------------------	----	----

Mediante Microscopia Óptica de las muestras previamente cortadas y preparadas metalográficamente según la norma ASTM E-3, se tomaron imágenes las cuales se utilizaron para estimar el porcentaje de la porosidad del sistema de recubrimiento; esta medición se realizó conforme a la norma ASTM E 2109 – 1, así como también se tomaron las mediciones de los espesores en las capas del sistema de recubrimiento mediante un analizador de imagen.

El análisis de la morfología del sistema de recubrimiento se llevó a cabo en el MEB y se correlacionó con las características microestructurales (porosidad y otros defectos inherentes al proceso de fabricación de los recubrimientos).

Oxidación Isotérmica.

Se establecieron los parámetros (temperatura y tiempo) para las pruebas de tratamiento térmico de oxidación y enfriamiento. Se fijó una temperatura de permanencia para el tratamiento térmico de oxidación de 850 °C en un horno tipo mufla, con intervalos de tiempos de permanencia de 12, 48 y 72 horas, y luego se dejó enfriar en el horno por un tiempo de 24 horas para así evitar choques térmicos.

Ensayo de Impedancia Electroquímica.

Se preparó el medio electrolítico y de las muestras según la Norma ASTM G-106. Una vez preparado el electrodo de trabajo (muestra y porta muestra), de manera que solo quedó la superficie a evaluar o área expuesta (0,56 cm²), se procedió a armar la celda electrolítica compuesta del electrodo de trabajo, electrodo de referencia (electrodo de Ag/AgCl), contraelectrodos (electrodos inertes de grafito), el balón y la solución electrolítica (NaCl 3,5 %), seguidamente se conectó al Potenciostato GamryPC750.

La estabilización del potencial fue de un periodo de 5400 segundos, los parámetros que se establecieron para esta técnica fueron: el voltaje de corriente alterna de 10 mv, rango de frecuencia de 0,01 Hz hasta 106 Hz. Se ensayaron 3 muestras para cada condición de estudio.

Se tomaron en cuenta para la evaluación del sistema de recubrimiento dúplex la modelación de los siguientes circuitos eléctricos equivalentes para las condiciones sin oxidación y con oxidación a diferentes tiempos de permanencia (t1: 12h, t2: 48h y t3: 72h).

En la figura 1 se observan los Circuitos Eléctricos Equivalentes (CEE) propuestos en las investigaciones de Saenger et al. [6] (Figura 1a) y Liu et al. [7] (Figura 1b), para la modelación del sistema de recubrimientos antes de ser sometido a oxidación. En la figura 2 se puede visualizar dos CEE complejos propuestos según: Liu et al. [7] (Figura 2a) y Chen et al. [8] (Figura 2b), para la modelación del sistema de recubrimiento después de ser sometido a oxidación, con elemento de fase constante (CPE), donde n es un exponente que representa la dispersión de la frecuencia de relajación. Cuando $n = 1$, el CPE funciona como un capacitor ideal. Sin embargo, en la mayoría de los casos, n es menor que 1 [8]. Para valores de $n = 0,5$ se advierten procesos de difusión de especies electroquímicas a través de la superficie de la muestra en estudio [9]. Además, en el análisis de estos diagramas, se pudo obtener el valor de la resistencia a la polarización (R_p) del sistema mediante la ecuación 1:

$$R_p = R_{sol} + R_c + R_{po} \quad (1)$$

Donde, R_{sol} es la resistencia de la solución, R_c es la resistencia de transferencia de carga y R_{po} , la resistencia al flujo de corriente a través de los poros [10].

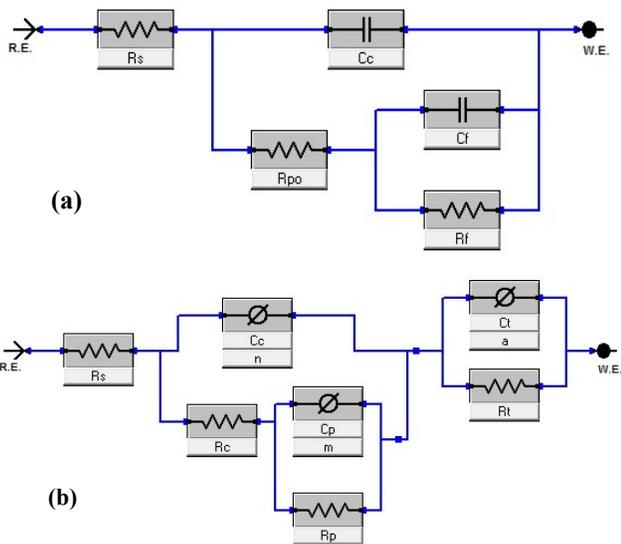


Fig. 1. Circuitos Eléctricos Equivalentes: a) Según Saenger et al. [6], b) Liu et al. [7].

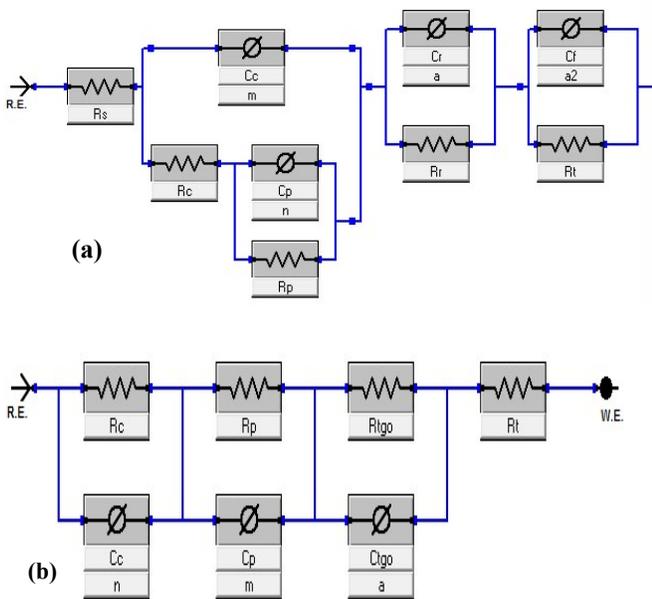


Fig. 2. Circuitos eléctricos Equivalentes con CPE: a) según Liu et al. [7]; b) Según Chen et al. [8].

Finalizados los ensayos de oxidación isotérmica a una temperatura de 850 °C a diferentes intervalos de tiempos de permanencias (12, 48 y 72 horas), así como de obtener los distintos diagramas de Bode y Nyquist arrojados por la técnica de Impedancia Electroquímica y establecer los CEE que mejor se ajustaran al sistema para la modelación del comportamiento electroquímico del recubrimiento

dúplex, se procedió a la comparación entre las diferentes condiciones para el análisis y correlación del efecto de la oxidación, formación de TGO y la porosidad sobre la barrera térmica en estudio, mediante la caracterización por Microscopía Óptica, Microscopía Electrónica de Barrido y microanálisis por EDX.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 3 se puede observar claramente la estructura típica del sistema de recubrimiento formado por una capa de anclaje de color más clara, lo cual se debe a la aleación metálica (NiCoCrAlY) y la capa cerámica de varias tonalidades de color gris oscura que corresponde al recubrimiento $Al_2O_3-13\%TiO_2$ [11]. Las mediciones realizadas de los espesores de ambas capas, arrojaron un promedio de espesor para la capa cerámica de $259 \mu m \pm 12,3$ y para la capa de anclaje $137 \mu m \pm 21,2$, las medidas de espesores entran dentro de los rangos reportados en la bibliografía [12] con valores de $256 \mu m$ aproximadamente para la capa cerámica y $120 \mu m$ aproximadamente para la capa de anclaje.

Asimismo, se realizaron las mediciones de porcentajes de porosidad para ambas capas del sistema, para la capa de anclaje el promedio fue de $6.58 \% \pm 3.05$, mientras que el promedio en la capa cerámica fue de $7.96 \% \pm 1.45$, dichos valores son similares a los valores reportados en la bibliografía [12] para el recubrimiento cerámico y [13] para la capa metálica, con 7.1% y 10% , respectivamente.

En la figura 4 se puede observar la microestructura laminar resultado del impacto de partículas fundidas, que se deforman y solidifican rápidamente en partículas individuales denominadas *splats* característico de recubrimientos termorrociados por APS [12], también se puede apreciar microfisuras perpendiculares a las capas, debidas a las tensiones térmicas, porosidad interlaminar, partículas no fundidas y poros, reportan en la bibliografía

[10-11,16], micrografías similares del sistema de recubrimiento Al_2O_3 -13% TiO_2 / NiCoCrAlY por APS.

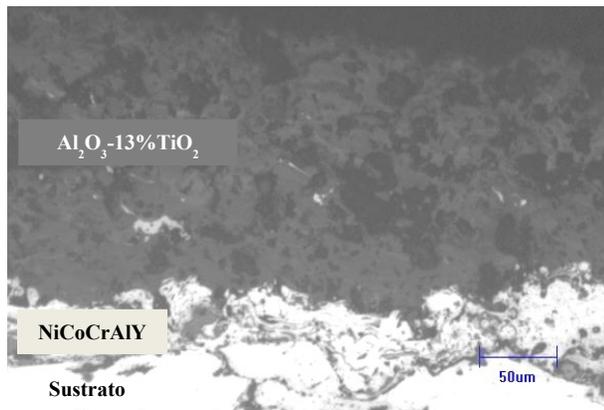


Fig. 3. Microfotografía de la sección transversal del sistema de recubrimiento dúplex en condición de rociado (200X).

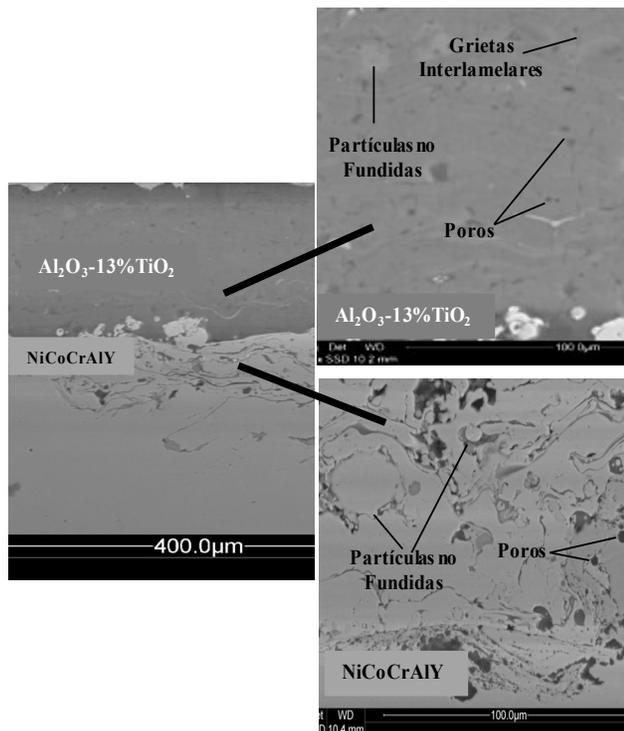


Fig. 4. Detalles microestructurales de la sección transversal del sistema de recubrimiento dúplex, obtenidos por MEB, donde se observa las características de las lamelas, partículas no fundidas, grietas interlamelares y microporosidades.

Se puede ver en el diagrama de Bode (Figura 5a) que, a bajas frecuencias la muestra en condición de deposición (línea azul oscuro) tiende a presentar un comportamiento capacitivo al igual que la muestra en condición de oxidación a 12 horas (línea color rojo); para la condición a 48 horas de oxidación (línea color morado) se observó que hay un comportamiento mixto tanto resistivo como capacitivo y para la condición a 72 horas (línea color verde) tiende a mostrar un comportamiento resistivo [15].

Mientras que en el diagrama de Nyquist (figura 5b), para la condición en deposición se puede observar que, la influencia de resistividad del electrolito y de poros se ilustraron en la parte de altas frecuencias, donde la distribución del potencial de poros conduce a una pendiente de 45° de la impedancia a altas frecuencias.

Cuando la resistencia al electrolito aumenta, la parte cuasi vertical de la impedancia se desplaza hacia las resistencias más altas [6]. Esto es un fenómeno general relacionado con la distribución del potencial a través de los materiales porosos activos [10]. Para la condición a 12 horas de oxidación se observan dos semicírculos, el primer bucle capacitivo es relativo al desarrollo de la pared de poro en el rango de frecuencias bajas y el segundo semicírculo incompleto a frecuencias más altas, el cual se puede deber a la influencia de porosidad y la resistividad del electrolito [16]. Para la condición a 48 horas se observa un semicírculo en la zona de bajas frecuencias característico de materiales porosos activos [6] y otro semicírculo abierto en la zona de altas frecuencias donde podría atribuirse a la resistencia de la capa de anclaje y de la TGO [8]. Para la condición a 72 horas se puede apreciar un semicírculo abierto, donde se observó un aumento significativo en el módulo de la impedancia con la temperatura, lo cual está asociado con el espesor de la TGO formada [3,16].

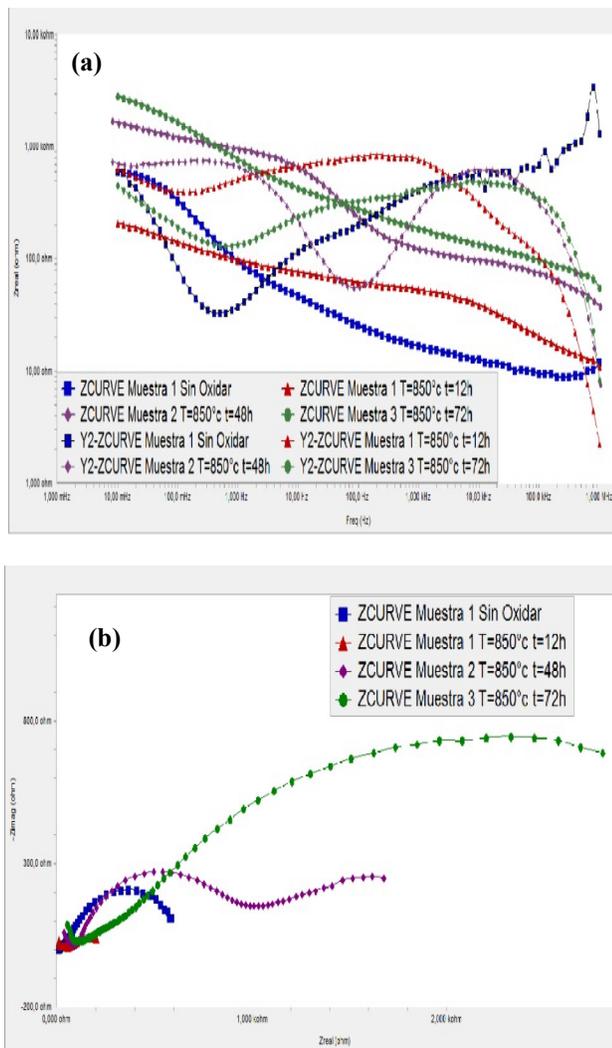


Fig. 5. Comparación Diagramas de: (a) Bode y (b) Nyquist, con condición antes y después de tratamiento térmico de oxidación.

En la figura 6a se observa la representación gráfica del modelado del CEE (Figura 1b), para el sistema de recubrimientos en condición de deposición el cual, presentó mejor línea de ajuste según relación de Kramers-Kronig, los valores de los parámetros del CEE arrojaron que la resistencia de la interfase entre la capa de anclaje y el sustrato es mayor con respecto a la resistencia de los poros, de 593,5 Ohm y 55,01 Ohm, respectivamente. Por otra parte, para el CPE C_c , el valor de la constante experimental m es $994,6E-3$ aproximándose a un capacitor perfecto, igualmente se nota que para el CPE C_p

el valor de la constante experimental n presenta valores aproximados a 0,5, lo cual indica difusión de especies electroquímicas a través de los poros [9]. En la figura 6b se muestra la representación gráfica del modelado del CEE complejo con CPE (Figura 2a), para el sistema en condición de oxidación a 12, 48 y 72 horas, el cual presentó mejor línea de ajuste para dichas condiciones según relación de Kramers-Kronig, donde se observa un aumento en el módulo de impedancia, es decir, un aumento progresivo de las resistencias, como la R_p , en relación al tiempo de oxidación [3,10], debido a que los productos de corrosión impedian la difusión de los iones de Cl^- [10], como se puede ver en la tabla II. Para la condición a 12 horas de oxidación, los CPE como la C_p el valor de la constante experimental n presenta valores aproximados a 0,5, lo cual indica difusión de especies electroquímicas a través de los poros [9]. Igualmente se nota que para los CPE C_c y C_f , el valor de las constantes experimentales m y a_2 , se aproximan a un capacitor ideal [8]. Para la condición a 48 horas de oxidación los CPE como la C_c , C_p , y C_t , los valores de las constantes experimentales, se aproximan a un capacitor perfecto [9,8], y para la condición a 72 horas de oxidación los CPE como la C_t , el valor de la constante experimentales a_2 es 1, actuando como un capacitor perfecto mientras que para los otros CPE actúan como resistencias [9,8].

En la figura 7 se puede apreciar un aumento significativo de la resistencia de polarización y de la resistencia de TGO, a 72 horas de permanencia, la resistencia de polarización aumentó con respecto a la condición sin tratamiento térmico en un 312 % aproximadamente, mientras que la resistencia de TGO a 72 horas de oxidación aumentó aproximadamente 12,6E3 % en comparación a 12 horas de oxidación.

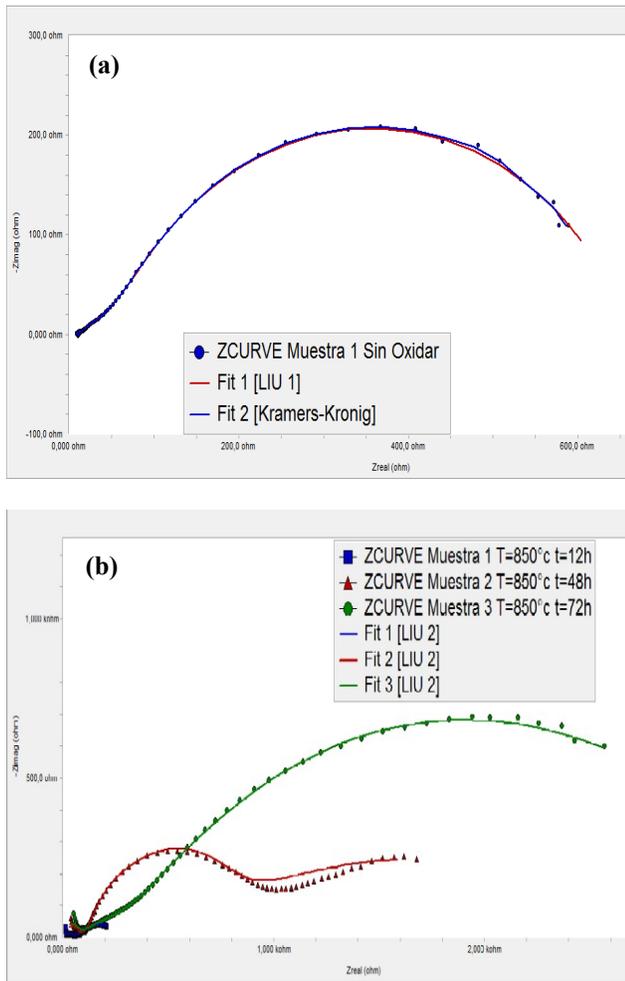


Fig. 6. Espectro obtenido para la muestra del sistema: (a) en condición de deposición, la cual se modeló de acuerdo al CEE con CPE y (b) en condición de oxidación a 12, 48 y 72 horas, la cual se modeló de acuerdo al CEE complejo con CPE.

Tabla II. Resistencias vs. Tiempo de Oxidación.

CEE	Rc	Rpo	Rtgo	Rt	Rp	Und.
Liu (2012)1 C. sin Oxidar	3,076	55,01	-	593,5	561,59	Ohm
Liu (2012)2 C. 12h oxidación	31,97	203,6	17,95	19,57	255,14	
C. 48h oxidación	68,07	439,9	2,014E3	91,26	599,23	
C. 72h oxidación	228,8	1,455E3	2,264E3	66,17	1,750E3	

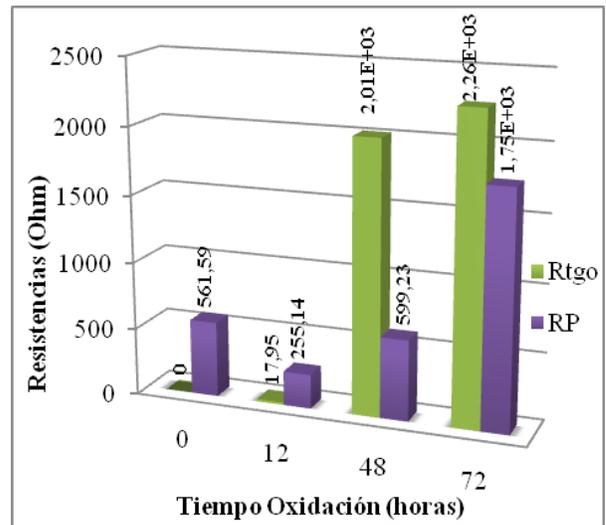


Fig. 7. Comparación de los valores de resistencias de polarización (RP) y resistencia de la TGO (Rtgo), con respecto al tiempo de oxidación.

En la figura 8 para el sistema de recubrimiento oxidado a 12 horas (8a) se puede observar claramente que hay un desprendimiento parcial de la capa de anclaje, lo cual se debe a que en la intercara del sistema de recubrimiento cerámico-anclaje metálico comienza a crecer una capa de óxidos durante el tratamiento térmico (TGO) [3,15]. En las figuras 8b y 8c se observan la formación de óxidos, la aparición de éstos en la capa de anclaje se debe a que el oxígeno presente en la atmósfera del horno penetra hasta éste, y en mayor medida cuando se produce el fallo de la capa cerámica superior. Estos óxidos crecen cerca de discontinuidades que constituyen caminos preferentes para la entrada de especies oxidantes [11].

En la figura 9 se puede apreciar la gráfica comparativa de los porcentajes de porosidad para la capa de anclaje y la capa cerámica del sistema, para las condiciones de deposición y con tratamiento térmico. Se observa en general una disminución del porcentaje de porosidad de la capa de anclaje y de la capa cerámica en un 13 % aproximadamente para 72 horas de oxidación en comparación con la condición de deposición.

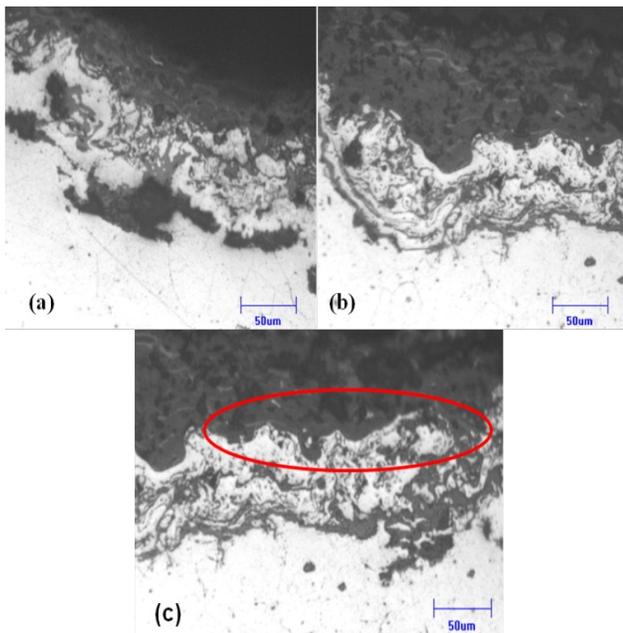


Fig. 8. Micrografías por Microscopía Óptica de las secciones transversales a 200X del sistema de recubrimientos después de oxidación Isotérmica a 850 °C: a) 12 h de oxidación; b) 48 h de oxidación y c) 72 h de oxidación.

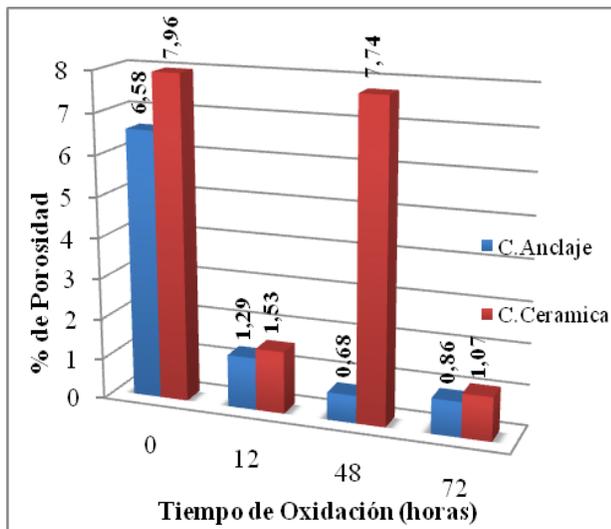


Fig. 9. Comparación del % de porosidad para la capa de anclaje y la capa cerámica en relación al tiempo de Oxidación.

Los resultados del microanálisis EDX mostrados en la figura 10, indican que esta capa de óxidos está conformada principalmente por óxido de aluminio, y en menor proporción óxidos de cromo, esto concuerda con lo

planteado por autores en estudios sobre este mismo tipo de capa de anclaje [3,11,18].

Se pudo corroborar con los datos de los parámetros obtenidos mediante la modelación de CEE que, a medida que aumenta el tiempo de permanencia de tratamiento térmico de oxidación, aumenta la resistencia de poros y de TGO [8,16], debido al crecimiento de la capa de óxidos protectores (TGO) formados durante el tratamiento isotérmico a lo largo de la interfase de la capa de anclaje, en este caso, óxidos de Al y de Cr a partir de dicha capa (NiCoCrAlY) [18], así como también a que la TGO penetra los poros abiertos del sistema de recubrimiento, mejorando significativamente las propiedades electroquímicas de dicho sistema, disminuyendo el nivel de porosidad de éste, lo cual protege el sustrato de cualquier agente o medio corrosivo que pudiera afectarlo [2].

CONCLUSIONES

Los valores promedio de los espesores de las capas fueron de $259 \mu\text{m} \pm 12,3$ para la capa cerámica y para la capa de anclaje $137 \mu\text{m} \pm 21,2$. Los valores de porcentaje de porosidad promedio encontrados para la capa cerámica fue de $7,96 \% \pm 1,45$ y para la capa de anclaje el promedio fue de $6,58 \% \pm 3,05$. Se obtuvo una microestructura típica de recubrimientos termorrociados.

Los diagramas de Bode para el sistema en condición de deposición y oxidación a 12 horas de permanencia tienden a presentar un comportamiento capacitivo, mientras que para las condiciones de oxidación a 48 y 72 horas tienden a presentar un comportamiento más resistivo, mientras que los diagramas de Nyquist muestran una variación de semicírculos típicos tanto de materiales porosos activos para la condición sin oxidación como materiales porosos inactivos para las condiciones con oxidación en el rango de altas frecuencias, indicando un aumento gradual de la impedancia.

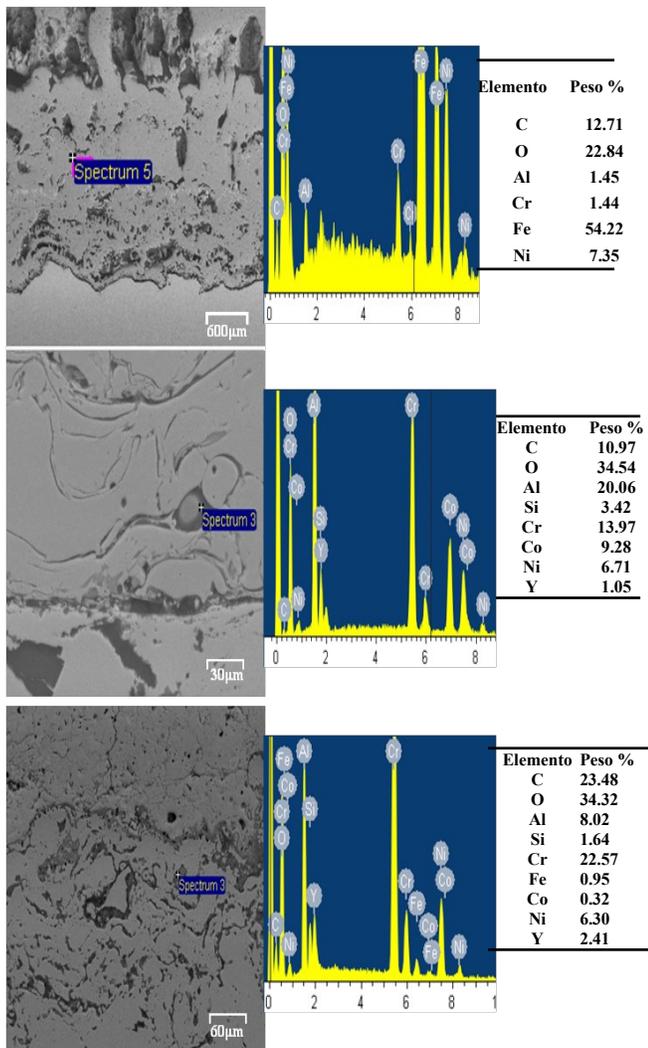


Fig. 10. Imágenes de Microanálisis EDX realizados en la capa de anclaje NiCoCrAlY: a) Muestra oxidada a 12h; b) Muestra oxidada a 48h y c) muestra oxidada a 72h.

Para la condición de deposición el CEE que presentó mejor ajuste fue el propuesto según por Liu et al. [7], con un ajuste de $1,783E-6$; para las condiciones de 12, 48 y 72 horas de oxidación el CEE que mejor ajuste presentó fue para el CEE con CPE propuesto según el autor antes mencionado, con $14,92E-6$, $4,244E-6$ y $4,473E-6$, respectivamente, igualmente se evidenció un aumento de la resistencia de poros y de TGO proporcionales a los tiempos de oxidación.

Luego del tratamiento térmico de oxidación, se evidenció desprendimiento parcial de la capa cerámica en el sistema dúplex oxidado a 12 horas. Los resultados del microanálisis EDX indican la presencia de óxidos, conformados principalmente por óxido de Al y en menor proporción óxidos de Cr a 48 y 72 horas, en esta última condición crece la capa de óxido a partir de la capa de anclaje, igualmente se corroboró que las muestras expuestas a dicho tiempo presentaron un aumento del módulo de impedancia debido a que la TGO penetra los poros abiertos del recubrimiento, donde aumentó la resistencia de poro y de TGO.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de ensayos mecánicos y soldadura del Departamento de Ingeniería Metalurgia de la UNEXPO.

Al Centro de Corrosión y Biomateriales del Departamento de Ingeniería Metalurgia de la UNEXPO.

REFERENCIAS

- [1] Chen, W., Dudzinski, D. (2012) "Influence of Thermal Cycle Frequency on the TGO Growth and Cracking Behaviors of an APS-TBC". *J Therm Spray Technol* 21: 1294-1299.
- [2] López, J. (2011) "Comportamiento Electroquímico de Barreras Térmicas Base Alúmina Depositadas por Termorrociado", Universidad Nacional Politécnica "Antonio José de Sucre", Puerto Ordaz, Venezuela.
- [3] Gómez, J. (2009) "Análisis de la Degradación de Recubrimientos de Barrera Térmica Mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica", Universidad Rey Juan Carlos, España.
- [4] Agüero, A. (2007) "Recubrimientos contra la corrosión a alta temperatura para componentes de turbinas de gas", *Rev Metal* 43: 384-398.
- [5] Martínez, T. (2014) "Estudio y Análisis de los Recubrimientos de Barrera Térmica en Motores

- Diesel”, Universidad Politécnica de CATALUNYA, España.
- [6] Saenger, R., Martin, D., Gabrielli, C. (2005) “Electrochemical characterization of plasma sprayed WC-Co coatings by impedance techniques” *Surf Coat Technol* 194: 335-343.
- [7] Liu, Y. et al. (2012) “Corrosion behavior of coating with plasma sprayed 8YSZ on the surface of carbon steel” *J Rare Earths* 30: 592.
- [8] Chen, W., Liu, M., Zhang, J. (2015) “Impedance Analysis of 7YSZ Thermal Barrier Coatings During High Temperature Oxidation”, *J Therm Spray Technol* 25: 1596-1603.
- [9] Torres, M. (2010) “Estudio Comparativo del Proceso de Corrosión en Recubrimientos Cerámicos, Metálicos y Orgánicos Mediante Técnicas Electroquímicas”, Universidad Nacional de Colombia, Colombia.
- [10] Hurtado, F. (2019) “Desarrollo de recubrimientos nanoestructurados de Al_2O_3 y $Al_2O_3-TiO_2$ depositados mediante proyección térmica oxiacetilénica, como una posible alternativa para la sustitución del cromoduro”, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
- [11] Romero, M. (2017) “Evaluación del Comportamiento Mecánico y a la Oxidación de Sistemas Recubrimientos de Barreras Térmicas Termorrociados Tipo YSZ- Al_2O_3 ” Universidad Nacional Politécnica “Antonio José de Sucre”, Puerto Ordaz, Venezuela.
- [12] Klyastkina, E. (2012) “Desarrollo y Caracterización de Recubrimientos Cerámicos Nanoestructurados Obtenidos Mediante Proyección por Plasma Atmosférico”, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- [13] Liscano, S. et al. (2015) “Caracterización electroquímica de Recubrimientos Termorrociados por Espectroscopia de Impedancia”, XIII Jornadas de Investigación, Venezuela.
- [14] Maya, D. (2013) “Correlación de la microestructura con la tenacidad a la fractura en recubrimientos de barrera térmica (TBC) para aplicaciones en turbinas a gas”, Universidad Nacional de Colombia, Colombia.
- [15] Piratoba, U., Vera, E., Ortiz, C. (2009) “Aspectos Básicos en la Interpretación de Diagramas de Impedancia Electroquímica”, *Revista Dyna* 162:13-19.
- [16] Bhushan, B., Baskaran, T. (2018) “Influence of ceramic top coat and thermally grown oxide microstructures of air plasma sprayed $Sm_2SrAl_2O_7$ thermal barrier coatings on the electrochemical impedance behavior”, *Surface & Coatings Technology*.
- [17] Utrilla, M. (2008) “Degradación de Barreras Térmicas por Sales Fundidas” *Bol Soc Esp Ceram y Vidrio* 47: 81-88.
- [18] González, I. (2019) “Comportamiento Electroquímico de Sistemas de Recubrimientos Barreras Térmicas base Zirconia”, Universidad Nacional Politécnica “Antonio José de Sucre”, Puerto Ordaz, Venezuela.