

# Modificación superficial con láser de diodo de alta energía (HPDL) de barreras térmicas de $\text{CaZrO}_3$ depositadas por proyección térmica

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

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales  
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología  
Universidad Rey Juan Carlos  
28933 Móstoles. Madrid

Esta investigación ha desarrollado tratamientos de modificación superficial sobre recubrimientos de  $\text{CaZrO}_3$  proyectados térmicamente, encaminados a mejorar su densificación y propiedades. Para la fusión de la superficie cerámica se ha utilizado un láser de diodo de alta energía, evaluando la influencia de parámetros como la potencia del haz láser y la velocidad de barrido sobre la superficie. Las microestructuras inducidas por el tratamiento láser se analizaron utilizando un microscopio óptico y un microscopio electrónico de barrido ambiental. Los recubrimientos también se caracterizaron mediante difracción de rayos X para detectar posibles cambios de fase.

*Palabras clave:* Barreras térmicas, modificación superficial, tratamiento láser, microscopía electrónica de barrido

## Surface Modification by High Power Diode Laser (HPDL) of $\text{CaZrO}_3$ Thermal Sprayed Barrier Coatings

The aim of this investigation is to modify the surface of thermal sprayed  $\text{CaZrO}_3$  coatings to reduce their porosity and improve their properties. A high power diode laser was used to produce the melting of the superficial ceramic coating. Different parameters have been evaluated in the process, in particular laser beam power/energy and the laser scanning speed. Microstructural changes induced by the laser treatment were evaluated by light microscopy and environmental scanning electron microscopy. The coatings were also characterized by X ray diffraction in order to detect the possible phase transformations.

*Keywords:* thermal barrier coatings, surface treatment, laser surface melting, scanning electron microscopy

## 1. INTRODUCCIÓN

El empleo de recubrimientos como barrera térmica ("thermal barrier coating"-TBC) para la protección de componentes metálicos sometidos a altas temperaturas está muy extendido, gracias al desarrollo alcanzado desde mediados de los 70 en la selección de los materiales y en las técnicas de procesamiento (1). Estos recubrimientos aumentan la resistencia frente a ataques químicos y al desgaste del sustrato metálico (2), lo que hace que sean muy utilizados en numerosos componentes expuestos a las condiciones más agresivas en la zona caliente de un motor, como por ejemplo la cámara de combustión, los álabes o el sistema de post-combustión. Su utilización hace que se incremente la eficiencia de los procesos, al trabajar a mayores temperaturas, y que disminuyan las emisiones de gases a la atmósfera, cumpliendo con las estrictas normas medioambientales (3).

En la actualidad, los recubrimientos utilizados como barreras térmicas son sistemas multicapa, en los que se acopla una capa de enganche metálica para disminuir las tensiones residuales provocadas por los diferentes coeficientes de dilatación térmica entre la capa cerámica (para la  $\text{CaZrO}_3$  es de  $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) y el sustrato metálico (para el acero AISI 304 es de  $18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) (4,5). Además, estas capas de enganche favorecen la formación de una capa de óxidos ("thermally

grown oxide"-TGO), aumentando la protección frente a la oxidación a alta temperatura de la barrera. La durabilidad del recubrimiento, en concreto su resistencia a la delaminación, es el mayor reto en el desarrollo de mejoras en las barreras térmicas. Hay numerosos tipos de degradación que limitan la vida en servicio de una barrera térmica: a) agrietamiento de la capa cerámica, que puede inducir el desprendimiento por exfoliación de parte de la capa cerámica; b) agrietamiento a lo largo de la intercara capa de enganche-capas TGO, que puede causar la delaminación completa de la barrera térmica; c) sinterización de la zona más externa de la barrera, sometida a las temperaturas más altas, que aumenta su conductividad térmica, lo que incrementa la energía elástica almacenada en el recubrimiento favoreciendo el agrietamiento y el desprendimiento del mismo; d) erosión de la capa cerámica, que causa el desgaste continuado del recubrimiento y que, para partículas grandes, puede generar grietas en la capa cerámica y a lo largo de la intercara cerámica-capas de enganche.

Estos recubrimientos pueden aplicarse mediante proyección térmica, sistema rápido y económico, que genera unas estructuras laminares y porosas características de este método. La presencia de poros y grietas que afloran a la

superficie del recubrimiento hace que aumente mucho la permeabilidad de la barrera (6,7), disminuyendo la resistencia a la corrosión del sistema. Por tanto, la reducción de la porosidad interconectada del recubrimiento puede producir un aumento en la resistencia a la corrosión-oxidación (8).

La alta densidad de energía y la posibilidad de una gran focalización del haz láser (9), dan lugar a una reducción del daño térmico, haciendo del láser una buena herramienta para la modificación superficial de los recubrimientos cerámicos. Tanto la densidad de energía como el tamaño del haz láser pueden modificarse fácilmente, ajustando la potencia de salida y el foco. Mediante el tratamiento láser se consiguen sellar los poros abiertos y modificar la estructura de la barrera, mejorando sus propiedades, sin afectar al sustrato (2, 10-13).

En este trabajo se han estudiado los cambios estructurales de un recubrimiento cerámico de CaZrO<sub>3</sub>, adecuado para su utilización en aplicaciones a temperatura moderada como en centrales térmicas clásicas o en algunos motores diesel, cuando se modifica su superficie utilizando un láser de diodo de alta energía (HPDL).

## 2. METODO EXPERIMENTAL

### 2.1 Modificación superficial por láser

Los materiales utilizados fueron recubrimientos ZrO<sub>2</sub>-30CaO (% en peso), procesados por proyección térmica, utilizando un equipo Castolin DS 8000, sobre un sustrato de acero inoxidable AISI 304 con unas dimensiones de 30x30x5 mm. Se utilizó un recubrimiento metálico de Ni-6Al-5Mo (% en peso) como capa de anclaje. En la Tabla I se recogen las condiciones de proyección de los recubrimientos, pudiendo consultarse el proceso más en detalle en un trabajo previo (14):

La modificación superficial de los recubrimientos se realizó mediante tratamiento con un láser de diodo Rofin Dilas 135 con una potencia máxima de 1300 W y una longitud

Tabla I: CONDICIONES DE PROYECCIÓN DE LAS DIFERENTES CAPAS DE LOS RECUBRIMIENTOS.

Material	Velocidad (mm/min)	Nº pasadas / línea	D <sub>p</sub> (mm)	D <sub>l</sub> (mm)	Contenedor de Polvo	Aire comprimido
Ni-6Al-5Mo	1500	1	160	9	4 (ssm 30)	NO
ZrO <sub>2</sub> -30CaO	1500	2	90	3	1 (ssm 30)	SI (>2 bar)

D<sub>p</sub>= Distancia pistola-sustrato

D<sub>l</sub>= Distancia entre líneas de proyección

Tabla II: POTENCIA DEL HAZ LÁSER Y VELOCIDADES DE BARRIDO UTILIZADAS PARA LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LAS SUPERFICIES CERÁMICAS PROYECTADAS.

Potencia (W)	Densidad de Potencia (W/mm <sup>2</sup> )	Velocidad de barrido (mm/s)	Nomenclatura
171,4	228,5	5	P17v5
		7	P17v7
		9	P17v9
		10	P17v10
128,6	171,5	5	P16v5

de onda de 940 nm acoplado a un brazo robotizado de 6 ejes ABB RTB 1200. En todos los casos el tratamiento se realizó en modo continuo con el haz láser focalizado sobre la superficie, y con unas dimensiones de 1,25 x 0,6 mm. Para evaluar la influencia de diferentes parámetros, como la potencia del láser y la velocidad de barrido sobre la superficie, se definieron las condiciones de tratamiento recogidas en la Tabla II.

La separación entre las diferentes pasadas del láser fue de 0,8 mm para asegurar el solape entre ellas. Esta separación se determinó mediante ensayos previos en los que, sobre una probeta, se realizó una única pasada en cada una de las condiciones, alejadas lo suficiente como para permitir medir su anchura.

Los tratamientos láser se llevaron a cabo de forma que la temperatura del recubrimiento sobre el que incide el haz láser fuera lo más similar posible. Así, los barridos se hicieron siempre en el mismo sentido, según el esquema mostrado en la Figura 1:

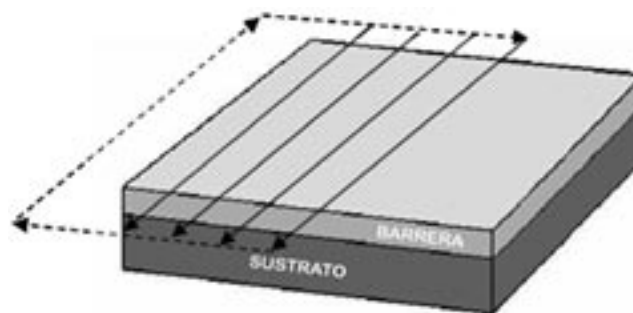


Fig. 1- Esquema del barrido realizado por el haz láser en los tratamientos superficiales.

### 2.2 Microestructura y microdureza de los recubrimientos

La microestructura de los recubrimientos se estudió mediante microscopía óptica de luz reflejada (Leyca DMR), microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM Philips XL30) y microanálisis de rayos X (EDX). En el microscopio electrónico de barrido se utilizaron los detectores de electrones secundarios gaseosos (GSE) y de electrones retrodispersados (BSE) en condiciones ambientales. Para evitar efectos de carga sobre la capa cerámica se introdujo vapor de agua (presión parcial de 0,6 Torr). Para observar los recubrimientos y el efecto del haz láser sobre ellos, las piezas se cortaron transversalmente, perpendiculares a la dirección de barrido del láser. Estos cortes se prepararon metalográficamente hasta pulido con pasta de diamante de 3 μm. En todos los casos el pulido final se realizó con una suspensión de alúmina ligeramente acidificada.

Los posibles cambios estructurales de la barrera térmica con los diferentes tratamientos superficiales por láser, se estudiaron mediante difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Philips PW3040/00 X'Pert con ánodo de Cu (λ = 1,54 Å) y monocromador secundario. Los barridos se realizaron entre 15 y 115°, utilizando un paso 2θ = 0,02°.

Los ensayos de microdureza Vickers se realizaron con un durómetro automático Instron Testor 2100, según la norma UNE-EN-ISO 6507-1, aplicando una carga de 2,94 N≈300 gf (HV<sub>0,3</sub>) durante 15 segundos. Las indentaciones se llevaron a cabo sobre cortes transversales pulidos, realizando al menos 10 medidas sobre cada probeta y promediando los resultados.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Microestructura de los recubrimientos

Como consecuencia del tratamiento láser, se puede apreciar un cambio en la morfología superficial de la capa cerámica, con una considerable disminución de la porosidad y de la rugosidad (Figura 2), además puede distinguirse la dirección de barrido seguida por el haz.

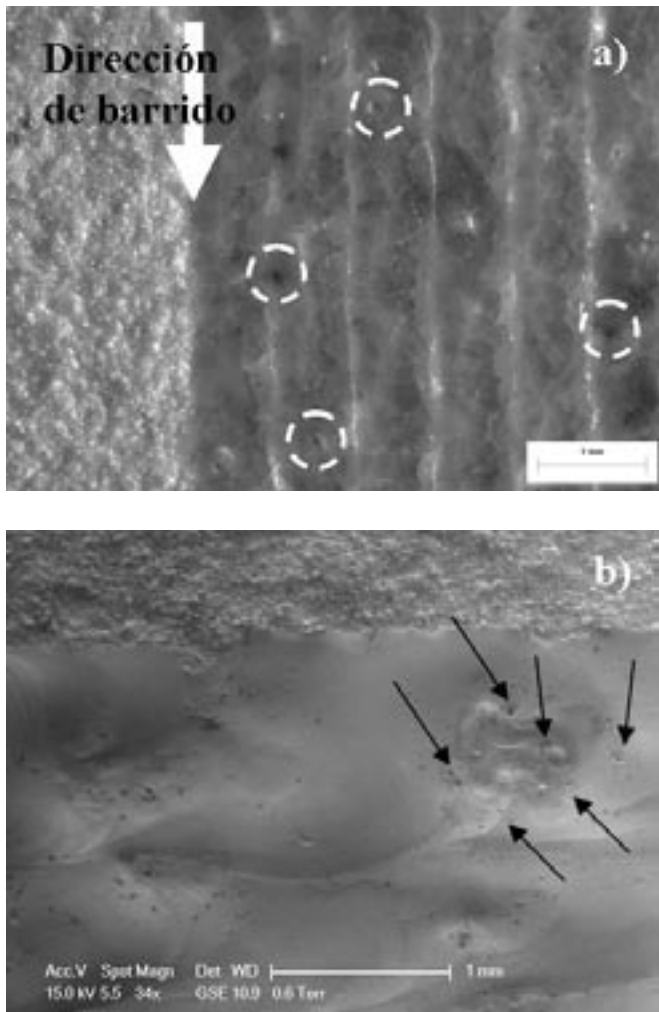


Fig. 2- a) Diferencia entre la superficie cerámica proyectada (izquierda) y después de realizado el tratamiento láser. Puede apreciarse la dirección de barrido del haz láser y algunas imperfecciones; b) Micrografía que muestra la presencia de porosidad agrupada en las depresiones localizadas en la zona fundida.

También es posible observar la presencia de huecos en la superficie, localizados tanto en zonas de solape como en zonas de barrido del haz (Figura 2a). La imagen de microscopía electrónica de barrido de la superficie tratada (Figura 2b), muestra como en las zonas de barrido los huecos se corresponden con depresiones de material. Estas depresiones, donde hay agrupación de poros, pueden originarse la salida de gases en zonas donde la capa proyectada tenía una elevada porosidad. La mayoría de estas imperfecciones pueden eliminarse mediante un rectificado de la superficie modificada, siempre mucho menor que el necesario para las superficies no tratadas (15).

En la Figura 3a se muestran los cortes transversales correspondientes a una superficie no tratada y otra sometida al tratamiento láser. Las microestructuras de los recubrimientos proyectados sin tratar presentan una estructura laminar, con poros, microgrietas y gotas sin fundir, característica de la falta de compactación. Se observa como la fusión y posterior resolidificación de la zona más externa de la capa cerámica, básicamente formada por carbonato cálcico ( $\text{CaZrO}_3$ ) (16,17), que tiene lugar durante el tratamiento láser, produce una gran densificación en el material. También pueden verse una serie de grietas verticales junto a la presencia de cierta porosidad cerrada (Figura 3b).

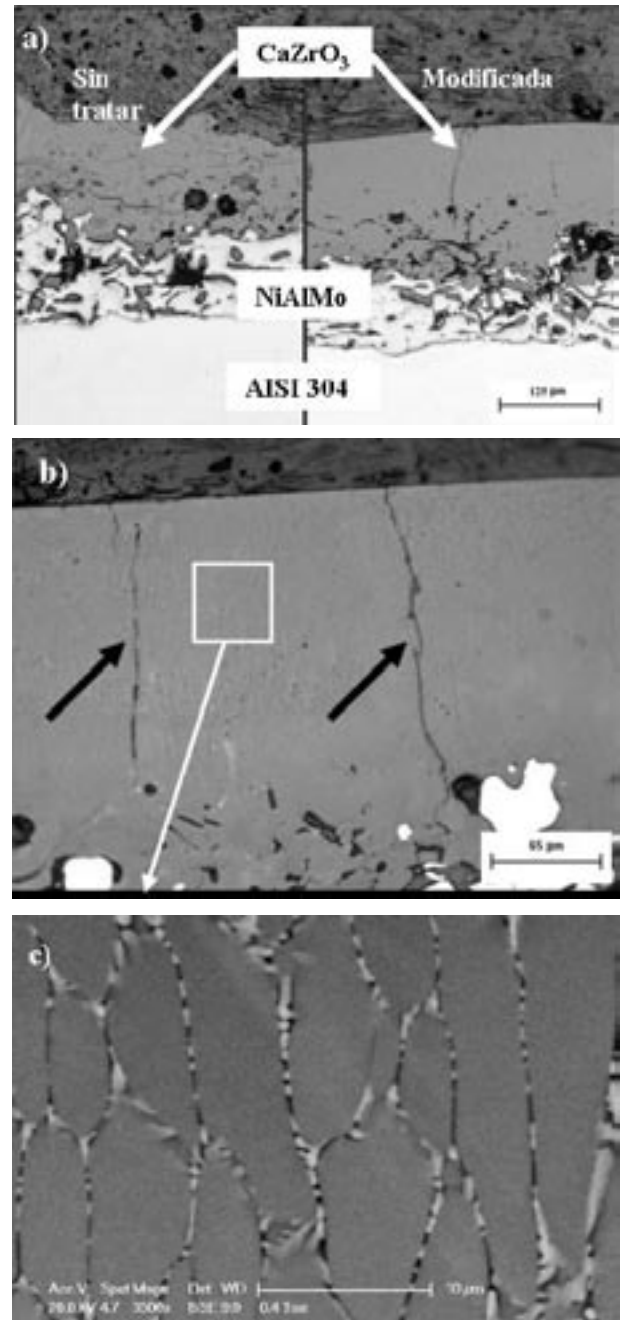


Fig. 3- Cortes transversales de los recubrimientos: a) Distintas capas del recubrimiento y diferencias entre una estructura proyectada (izquierda) y una estructura proyectada modificada por láser (derecha); b) Recubrimiento modificado P16v5 donde pueden observarse grietas verticales; c) Detalle de la zona fundida con estructura columnar en los recubrimientos modificados por láser.

Los espesores de las zonas modificadas varían desde 60 hasta 100  $\mu\text{m}$ , en función de la potencia del haz láser y de la velocidad de barrido de la superficie. Las zonas fundidas presentan una estructura columnar orientada en dirección del flujo de calor, típica en procesos que implican la fusión de material (Figura 3c). Puede observarse como las grietas que aparecen en las zonas fundidas son de dos tipos, unas más pequeñas, estrechas y casi rectilíneas que se limitan a la zona refundida, y otras más grandes, anchas y que llegan a extenderse en algunos casos hasta la capa de enganche metálica.

El agrietamiento es consecuencia del choque térmico originado por el barrido del haz láser y de las tensiones residuales originadas por los gradientes térmicos que se forman tras la solidificación de las zonas fundidas (18,19). Las grietas de mayor tamaño (más brillantes en la micrografía de campo oscuro de la Figura 4b) suelen iniciarse en las zonas de solape entre líneas de barrido, ya que los efectos de los gradientes térmicos son más acusados en estos lugares.

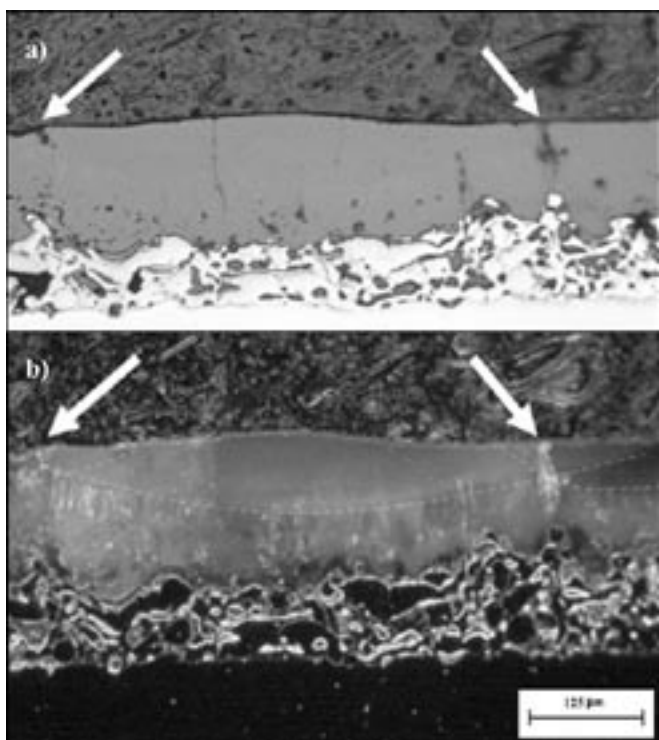


Fig. 4- Micrográficas correspondientes al tratamiento P17v5 donde puede apreciarse como las grietas más grandes se originan en las zonas de solape entre pasadas. a) Campo claro; b) Campo oscuro.

La imagen de microscopía electrónica de barrido de la Figura 5 muestra claramente como la zona modificada en la capa cerámica ha fundido, y está formada por dos áreas diferenciadas. Una zona más superficial donde el láser ha fundido el circonato cálcico, que ha resolidificado y crecido de forma orientada por los gradientes térmicos del baño, dando lugar a una estructura columnar con presencia de una segunda fase en los límites de grano (fase de color claro). A mayor profundidad, se observa la presencia de otra zona columnar, en la que no aparece esta segunda fase en los límites de grano (Figura 5b). Los gradientes térmicos en esta zona son menores que en la zona más próxima a la superficie, limitando la precipitación en los límites de grano.

Entre la zona fundida de estructura columnar y la parte de la capa proyectada, que mantiene su estructura original, puede apreciarse una pequeña zona que se ha visto afectada por el calor generado durante el barrido del haz láser y que no ha llegado a fundir. En esta zona se ha producido un proceso de sinterizado de la cerámica, dando lugar a una cierta compactación, con disminución y cerrado de poros (7), junto con el crecimiento y orientación de los granos de  $\text{CaZrO}_3$ . Es en esta región donde se produce la nucleación y el crecimiento epitaxial de los granos columnares de  $\text{CaZrO}_3$  de la zona fundida.

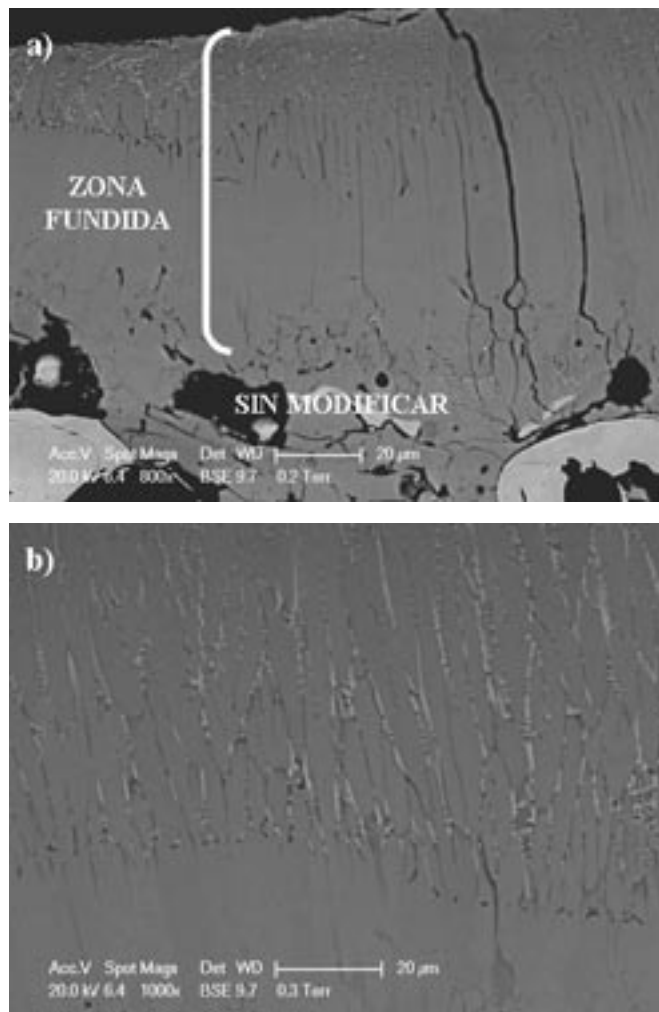


Fig. 5- Imágenes de ESEM en contraste de electrones retrodispersados. a) P17v9; b) P17v5.

Los ensayos de DRX realizados sobre las superficies modificadas por láser (Figura 6), muestran unos patrones de difracción muy similares para las diferentes condiciones de tratamiento ensayadas. Al igual que para el patrón de la capa cerámica proyectada, aparecen reflejados los picos correspondientes al  $\text{CaZrO}_3$ , con una estructura ortorrómbica; pero además, se puede observar como se hacen más intensos los picos de  $\text{ZrO}_2$  con una estructura cúbica, aumentando en intensidad al hacerlo la potencia del haz láser, mientras que el aumento de velocidad no produce cambios relevantes en los espectros de difracción.

Los microanálisis EDX realizados en el microscopio electrónico de barrido muestran cualitativamente un menor

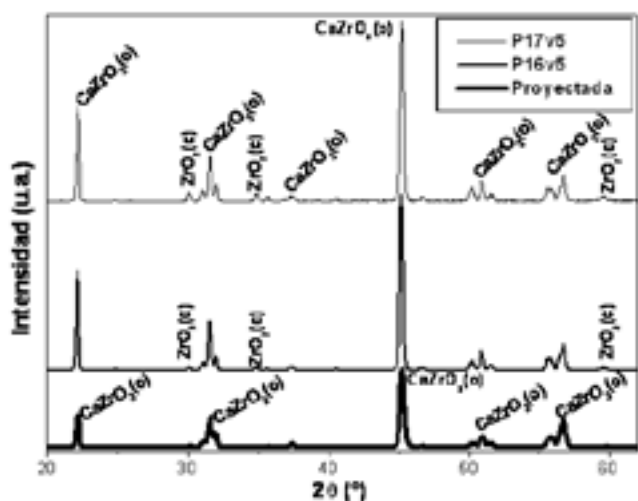


Fig. 6- Patrones de difracción de RX obtenidos en la barrera proyectada y después de modificación por láser.

contenido en Ca de la fase segregada en las fronteras de grano (Figura 7b). Los mapas de composición obtenidos con la línea de emisión  $K_{\alpha}$  característica del Ca (Figura 7c) también muestran una menor cantidad de este elemento en los límites de grano. Estos resultados, junto con los obtenidos en los ensayos de difracción de rayos X, corroboran que la fase precipitada debe ser  $ZrO_2$  cúbica. La precipitación en los límites de los granos columnares de  $CaZrO_3$  es debida al rápido proceso de solidificación, que hace que heterogeneidades del baño fundido den lugar a microsegregaciones.

### 3.2 Microdureza

La Figura 8 muestra los resultados de los ensayos de microdureza  $HV_{0.3}$  (2,94 N) realizados en las superficies proyectadas y modificadas por láser. El tratamiento superficial produce un claro endurecimiento de la capa cerámica, alcanzando valores incluso superiores al suministrado por el fabricante para este material proyectado, que es de 7 GPa (20), obtenidas utilizando una carga menor (98,07 mN) para minimizar el efecto porosidad (Figura 8a).

La dureza de un  $CaZrO_3$  con densificación próxima al 100%, se sitúa alrededor de los 10,61 GPa (21). Podemos observar como el tratamiento láser consigue aumentar la dureza del recubrimiento, en su zona más externa, hasta valores cercanos al 80% de la dureza del material denso.

En la Figura 8b) se muestran los valores medios de microdureza para cada una de las condiciones ensayadas. Se observa como el aumento de potencia del haz láser produce un mayor endurecimiento, tanto de la zona más externa (zona columnar con precipitados) como de la zona columnar adyacente. Sin embargo, la modificación de la velocidad de barrido, manteniendo la potencia constante, muestra como la dureza de la capa resolidificada se mantiene prácticamente constante, hasta velocidades de barrido de 9 mm/s. Cuando la velocidad de barrido alcanza los 10 mm/s se aprecia una notable disminución en el valor de microdureza medido. Para la zona columnar más interna, el aumento de velocidad sí produce una disminución en la dureza en todas las condiciones ensayadas.

En todas las condiciones ensayadas, las estructuras resultantes después del tratamiento son idénticas, granos

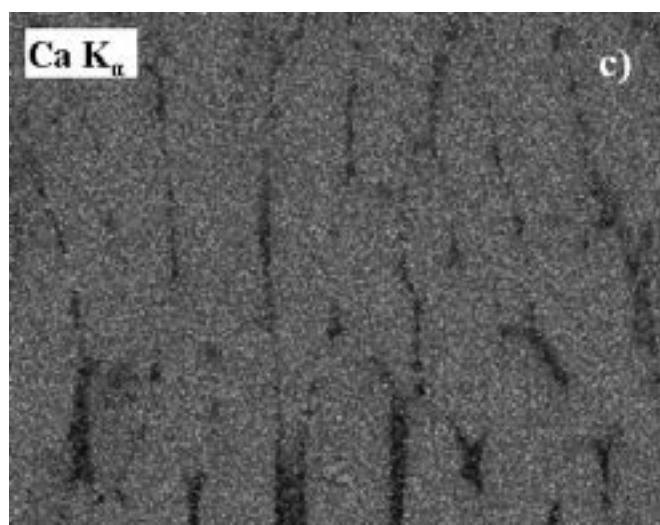
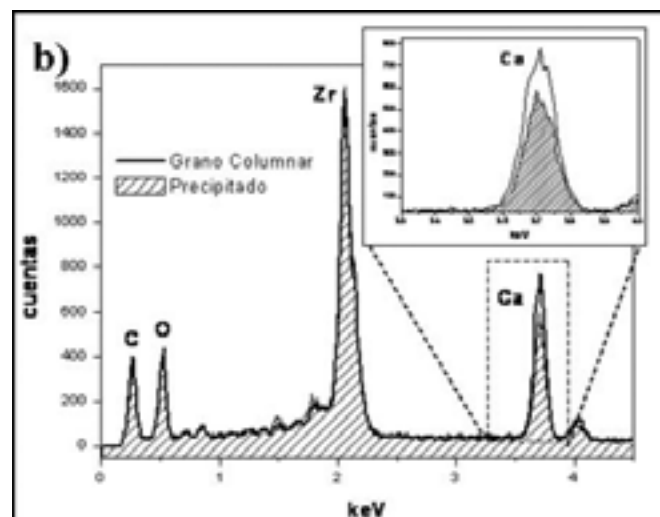
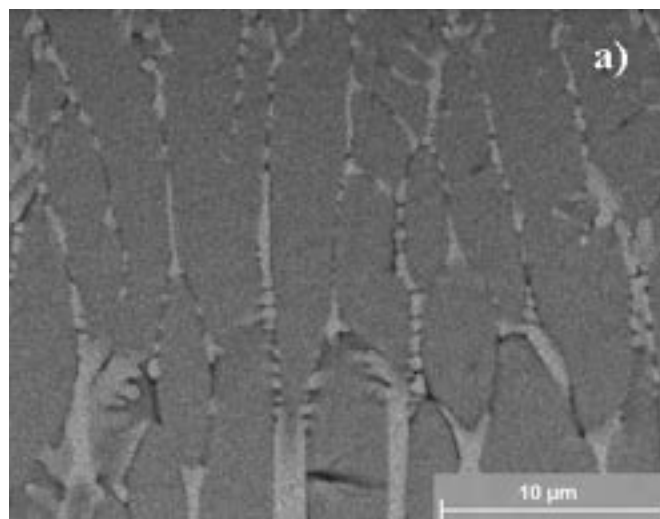
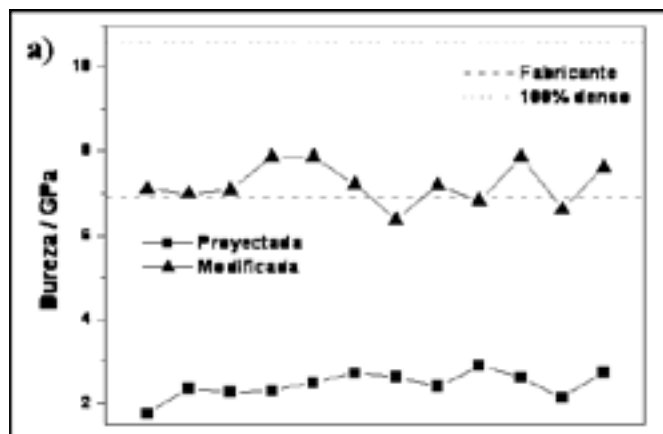


Fig. 7-a) Imagen de una zona resolidificada sobre la que se han realizado microanálisis EDX y se ha llevado a cabo un mapa de composición con las líneas de emisión características del Ca y del Zr. b) Análisis EDX realizados sobre un grano columnar y sobre un precipitado; c) Imagen de la línea de emisión  $K_{\alpha}$  del Ca.



Prueba	Dureza (GPa)		
	Sin tratar	2,4±0,4	
Modificadas	Columnar precipitados	Columnar	
	P16v5	6,4 ± 0,8	4,8 ± 0,4
	P17v5	7,2 ± 0,5	6,1 ± 0,2
	P17v7	7,3 ± 0,4	5,3 ± 0,6
	P17v9	7,4 ± 0,6	4,7 ± 0,3
P17v10	6,1 ± 0,4	3,9 ± 0,4	

Fig. 8-a) Microdureza HV 0,3 de una superficie proyectada y de una superficie modificada por láser P17v5; b) valores medios del ensayo de microdureza.

columnares de CaZrO<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub> cúbica en los límites de grano, lo que hace que la dureza sea muy similar (7,21-7,45 GPa). La disminución apreciada para la velocidad de 10 mm/s se debe principalmente a que el espesor de la capa modificada se ha reducido, incluso por debajo de las 60 μm, y las medidas de microdureza se ven influidas por la dureza de la capa inferior. Por tanto, estos valores son similares a los obtenidos para la zona columnar sin precipitación en límite de grano observada para las condiciones más energéticas (~6,08 GPa). Esto mismo ocurre en el caso de las medidas realizadas en esta zona, a medida que aumenta la velocidad sus dimensiones son menores y por tanto la influencia de la capa cerámica no modificada es mayor, haciendo que los valores de dureza disminuyan.

Por tanto, podemos considerar la dureza como un indicador de la compactación y la reducción de porosidad de la capa. La modificación superficial por láser produce una considerable densificación de la capa proyectada, más acusada en la zona más externa como consecuencia de la presencia de los precipitados de ZrO<sub>2</sub> en los límites de grano.

#### 4. CONCLUSIONES

El presente trabajo ha analizado los cambios estructurales introducidos en barreras cerámicas tipo ZrO<sub>2</sub>-CaO utilizando un láser de diodo de alta potencia (HPDL), que se ha revelado como una herramienta útil en la mejora de propiedades por modificación superficial. Modificaciones posteriores del tratamiento láser pueden lograr la optimización del comportamiento en servicio del recubrimiento, disminuyendo el nivel de agrietamiento y los espesores modificados. Pueden destacarse los siguientes puntos:

- El tratamiento láser consigue modificar la estructura de la barrera, reduciendo la porosidad y compactando la capa cerámica. Da lugar a la aparición de grietas verticales, casi perpendiculares a la superficie, cuyo tamaño es mayor en las zonas de solape entre pasadas del láser.

- La capa cerámica fundida presenta una estructura columnar de CaZrO<sub>3</sub> con granos orientados en la dirección del flujo de calor. En la zona más externa, con mayores gradientes térmicos, se observó ZrO<sub>2</sub> cúbica segregada en límite de grano.

- Entre la capa cerámica no modificada y la capa fundida, aparece una zona donde se produce una cierta compactación por un proceso de sinterización de la cerámica.

- La compactación de la capa modificada hace que se incremente su dureza, alcanzándose en la zona fundida valores por encima de los 6,87 GPa, frente a los 2,45 GPa del material sin modificar.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al MCYT (Proyecto MAT 2003-06147-C04-09) y a la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid (Proyecto S-0505-MAT/0077-ESTRUMAT) la financiación proporcionada para la realización de este trabajo.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. C. Batista, A. Portinha, R.M. Ribeiro, V. Teixeira, M.F. Costa, C.R. Oliveira, "Morphological and microstructural characterization of laser-glazed plasma-sprayed thermal barrier coatings", Surf. Coat. Tech., 200, 2929-2937 (2006)
2. X. Wang, P. Xiao, M. Schmidt, L. Li, "Laser processing of yttria stabilised zirconia/alumina coatings on FeCrAl substrates", Surf. Coat. Tech., 187, 370-376 (2004)
3. G. Antou, F. Hlawka, A. Cornet, C. Becker, D. Ruch, A. Riche, "In situ laser remelted thermal barrier coatings: thermophysical properties", Surf. Coat. Tech., 200, 6062-6072 (2006)
4. C. Cano, M.I. Osendi, M. Belmonte, P. Miranzo, "Effect of the type of flame on the microstructure of CaZrO<sub>3</sub> combustion flame sprayed coatings", Surf. Coat. Tech., 201, 3307-3313 (2006)
5. N.P. Padture, M. Gell, E.H. Jordan, "Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications", Science, 296, 280-284 (2002)
6. K.C. Chang, W.J. Wei, C. Chen, "Oxidation behaviour of thermal barrier coatings modified by laser remelting", Surf. Coat. Tech., 102, 197-204 (1998)
7. G. Antou, G. Montavon, F. Hlawka, A. Cornet, C. Coddet, F. Machi, "Modification of thermal barrier coating architecture by in situ laser remelting", J. Eur.Ceram. Soc., 26, 3583-3597 (2006)
8. G.P. Rodríguez, M. Checa, J.J. de Damborenea, "Evaluación del comportamiento frente a la corrosión de recubrimientos procesados con láser de alta potencia", Rev. Metal. Madrid, Vol Extr, 513-517 (2005)
9. W.M. Steen, "Laser material processing-3<sup>rd</sup> ed.", Springer, London (2003)
10. P. Pardo, A. Puche, R. Ibáñez, J. Bastida, V. Primo, "Modificación superficial de materiales cerámicos por láser", Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 45 [6] 367-371 (2006)
11. Y.T. Pei, J.H. Oung, T.C. Lei and Y. Zhou, "Laser Clad ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic/Ni-base alloy composite coatings", Ceram. Int., 21, 131-136 (1995)

12. K.T. Voisey, A. Liu, F.H. Scott, "Inhibition of metal dusting using thermal spray coatings and laser treatment", *Surf. Coat. Tech.*, 201, 637-648 (2006)
13. A.H. Wang, W.Y. Wang, C.S. Xie, W.L. Song, D.W. Zeng, "CO<sub>2</sub> laser-induced structure changes on a zircon refractory", *Appl. Surf. Sci.*, 227, 104-113 (2004)
14. 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)
15. S. Grainger, J. Blunt, "Engineering coatings. Design and application", Abington Publishing, Cambridge (1998)
16. A. Salazar, J. Gómez-García, P. Poza, V. Utrilla, "Degradación de recubrimientos ZrO<sub>2</sub>-CaO/NiAlMo por oxidación isoterma", *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 45 [6] 389-395 (2006)
17. A. Salazar, J. Gómez-García, P. Poza, V. Utrilla, "Microstructural evolution of thermal barrier coatings during isothermal oxidation", *Key Eng. Mat.*, 333, 269-272 (2007)
18. C. Batista, A. Portinha, R.M. Ribeiro, V. Teixeira, M.F. Costa, C.R. Oliveira, "Surface laser-glazing of plasma sprayed thermal barrier coatings", *Appl. Surf. Sci.*, 247, 313-319 (2005)
19. J.C. Díez, J.I. Peña, V.M. Orera, M. Sierra, "Resolidificación con láser de barreras térmicas de circona depositadas por proyección térmica plasma (APS)", *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 43 [6] 925-928 (2004)
20. <http://www.castolin.com>
21. M. Dudek, G. Róg, W. Bogusz, A. Kozłowska- Róg, M. Bućko, Ł. Zych, "Calcium zirconate as a solid electrolyte for electrochemical devices applied in metallurgy", *Mater. Sci. -Poland*, 24, 253-260 (2006)

Recibido: 02.01.07

Aceptado: 29.03.07

