

Corrosion Behavior of Y_2O_3 Coating in an Electrolytic Reduction Process

전해환원공정에서 Y_2O_3 코팅층의 부식거동

Soo-Haeng Cho¹⁾, Sun-Seok Hong, Dae-Seong Kang, Myeong-Soo Jeong, Byung-Heong Park,
Jin-Mok Hur and Han-Soo Lee

Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeokdaero, Yuseong-gu, Daejeon, Korea

조수행¹⁾, 홍순석, 강대승, 정명수, 박병홍, 허진목, 이한수

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

(Received December 15, 2009 / Revised February 18, 2010 / Approved March 02, 2010)

Abstract

The electrolytic reduction of a spent oxide fuel involves a liberation of the oxygen in a molten LiCl electrolyte, which results in a chemically aggressive environment that is too corrosive for typical structural materials. Accordingly, it is essential to choose the optimum material for the processing equipment that handles the high molten salt. In this study, hot corrosion studies were performed on bare as well as coated superalloy specimens after exposure to lithium molten salt at 675 °C for 216 h under an oxidizing atmosphere. The IN713LC superalloy specimens were sprayed with an aluminized NiCrAlY bond coat and then with an Y_2O_3 top coat. The bare superalloy reveals an obvious weight loss due to spalling of the scale by the rapid scale growth and thermal stress. The chemical and thermal stability of the top coat has been found to be beneficial for increasing the corrosion resistance of the structural materials for handling high temperature lithium molten salts.

Key words : Plasma spray coating, yttria top coat, hot corrosion, structural material, electrolytic reduction

요약

산화물 사용 후 핵연료를 처리하는 전해환원공정에서는 LiCl 용융염계에서 산소가 생성되는 반응을 수반하게 되며, 생성된 산소로 인해 반응기의 구조재료를 상당히 부식시킬 수 있는, 화학적으로 심각한 반응환경을 조성한다. 따라서, 고온 용융염을 다루는 전해환원 공정장치를 위해서는 최적의 재료를 선택하는 것이 필수적이다. 본 연구에서는 리튬용융염, 675°C, 216시간동안 산화분위기에서 코팅이 안 된 초합금과 코팅된 초합금 시편의 고온 부식연구를 수행하였다. IN713LC 초합금 시편에 aluminized NiCrAlY bond 코팅 후 Y_2O_3 top 코팅을 하였다. 코팅이 안 된 초합금은 부식층의 빠른 성장용력과 열적용력에 의한 부식층의 박리로 명확한 무게손실을 보인다. 탑 코팅의 화학적 및 열적 안정성으로 인해 고온 리튬용융염을 다루는 구조재료의 부식 저항성이 증가함을 확인할 수 있었다.

중심단어 : 플라즈마 코팅, 이트리아 탑 코팅, 고온부식, 구조재료, 전해환원

1) Corresponding Author. E-mail : nshcho1@kaeri.re.kr

I. 서론

용융염 취급기술은 용융염 그 자체가 갖는 물리·화학적 특성, 즉 전기전도성, 고밀집 취급성, 유체 특성 등으로 인하여 여러 산업기술에 응용되어 왔으나, 특히 최근에 와서는 제트엔진, 연료전지, 촉매, 태양에너지 그리고 금속정제 등의 기술분야에서 관심의 대상이 되고 있다. 용융염취급 장치재료들은 고온용융염에 의한 부식환경에 노출된다. 따라서 이러한 고온 용융염을 취급하는 기기 및 구조재료의 부식에 대한 연구도 지속적으로 진행되고 있다. 특히 엔진의 가스터빈에서 주로 발생하는 용융황산염(Na_2SO_4) [1-3] 또는 연료전지에서 전해질에 의한 용융탄산염 부식연구가 활발히 이루어지고 있다 [4,5]. 또한 염화물에 의한 가속산화(accelerated oxidation)에 대해서도 많은 보고들이 있다 [6-8]. 그러나 용융염취급 장치재료들은 고온 용력 하중과 고온 부식 저항을 동시에 만족시키기는 어려운 실정이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 구조재료의 기계적 성질을 해치지 않고 고온 부식 저항을 높이는 효과적이고 경제적인 방법인 열차폐식 코팅방법이 요구된다. 산화물 사용 후 핵연료의 전해환원공정에서 산화우라늄은 고온 용융염 $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 계 음극에서 우라늄메탈로 환원되며, 양극에서 산소가 발생된다. 이러한 전해환원공정은 650℃ 이상의 고온에서 부식성이 강한 용융염 상에서 이루어지고, 또한 산소가 발생되는 산화분위기이기 때문에 이에 적합한 용융염 취급재료의 개발이 매우 중요하다. 그러나 고온 용융염 취급 장치재료의 내식성에 관한 연구는 거의 없는 실정이다. 본 연구에서는 고온 산화 및 부식 억제를 위해 적용되는 단열코팅방법 [9-12]으로 고온용 재료로 알려진 IN713LC 표면에 코팅층의 형성속도가 크고, 코팅 재료의 조성을 임의로 조절할 수 있으며, 모재의 크기나 형상에 제약을 받지 않는 플라즈마 용사로 본드(bond) 및 탑 코팅(top coat)을 하였다. NiCrAlY의 금속간 화합물로 코팅된 본드 코팅과 화학적 안정성 및 열적 변화에 대한 저항성이 우수한 것으로 알려진 Y_2O_3 로 탑 코팅된 초합금을 고온 $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 용융염계 산화성분위기에서 부식거동을 고찰하였다.

II. 실험

본 연구에서 사용한 시편은 상용의 초합금, IN713LC (74.0Ni-11.6Cr-0.10Fe-4.2Mo-6.1Al -0.8Ti)을 사용하였으며, 시편은 70 mm(L) × 15 mm(W) × 2 mm(T)의 크기로 가공한 후 아세톤으로 초음파 세척을 하였다. 시편은 #60 Al_2O_3

grit를 pressure type blasting(40 psi)으로 표면의 조도를 높인 후, 본드(Ni-22Cr-10Al-0.1Y) 및 탑(Y_2O_3) 코팅은 Table 1에 제시된 플라즈마 용사조건으로 하였다. 금속간 화합물로 코팅된 본드 코팅은 기지재의 고온 부식방지와 탑 코팅과 기지재간의 열팽창계수 차이를 최소화 하기 위한 것이다. 또한 용사된 피복층 표면의 Al content를 향상시키고자 Aluminizing 처리를 행하였다. Aluminizing은 본드 코팅된 시편을 2%Al-3%Cr-94.9% Al_2O_3 -0.1% NH_4F 혼합분말과 함께 스테인레스 coating box내에 위치시켜, 관상로의 1,050±10℃ 온도의 수소가스 분위기에서 2시간동안 처리하여 알루미늄 확산층을 형성시키는 것이다. 탑 코팅은 열차폐 및 보호피막역할로 인해 부식저항을 높이기 위한 것이다. 부식 실험 장치는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 반응로부분과 혼합가스 공급부분으로 구성되었다. 혼합용융염 $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 를 MgO 실험도가니에 넣고 아르곤 분위기에서 가열한 후 300℃ 근처에서 흡수된 수분을 제거하기 위하여 약 3시간 동안 아르곤가스를 공급하면서 가열하였으며, 반응온도에 도달하면 본드 및 탑 코팅된 시편을 용융염에 침지시킨 후 용융염에 잠입한 알루미늄 튜브(6φ)를 통해 혼합가스를 공급하면서 부식실험을 행하였다. 부식실험은 반응온도; 675℃, 반응시간; 216시간,

Table 1. Basic parameters used in the plasma spray

Parameters	Contents
Apparatus model	METCO-9MC
Plasma gas	Ar/H ₂
Gun-to-work distance (mm)	125
Gun traverse rate (cm/sec)	20
Gas pressure (CFH)	Ar : 80, H ₂ : 20
Powder feed rate (g/min)	40
Arc current (A)	600
Arc voltage (V)	78

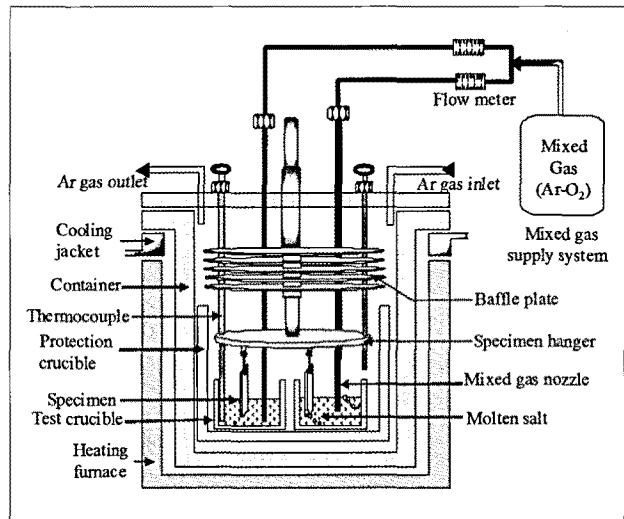


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for the corrosion test.

Li_2O 농도; 3wt.% 그리고 혼합가스 농도; $Ar-10\%O_2$ 에서 수행하였다. 반응시간에 도달하면 시편을 용융염으로부터 분리시킨 후 아르곤 분위기에서 로냉하였다. 실험 종료 후 시편을 아세톤에서 초음파 세척 후 건조로에서 24시간 이상 건조한 다음 무게변화를 측정하였다. 부식생성물의 분석, 미세조직 관찰을 위해 광학현미경, XRD(X-Ray Diffractometer, Rigaku, DMAX/1200), SEM(Scanning Electron Microscope, JEOL, JSM-6300)과 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, JEOL, JSM-6300)를 사용하여 분석하였다. 또한 기공도 측정에는 표면영상분석기에서 200배 배율(Surface Image Analyzer, OLYMPUS BX60M)을 사용하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

가. 부식실험 전의 코팅층의 미세조직

Fig. 2는 플라즈마 용사코팅에 의한 본드 코팅 및 탑 코팅의 표면 미세조직을 나타낸 것이다. Fig. 2(a)의 본드 코팅은 기지재와 탑 코팅 사이의 접합을 증대 시킬 뿐만 아니라 기지재의 산화 및 부식을 억제하는 역할을 하며, 이는 발표된 문헌 [13-16]들의 결과와 같이 대기 플라즈마 용사코팅 시 용융 입자가 모재에 충돌하여 원판상 피막으로 변형하면서 냉각·응고되어 층상(lamellar)구조로 적층되는 미세조직 형성, 기공, 미용융 분말입자 및 실선모양의 산화물 줄무늬(oxide stringer)인 산화 개재물을 함유하고 있는 조직을 보여주는 반면에 Fig. 2(b)의 탑 코팅은 기공 및 미세균열을 나타내었다. 아울러 기지재, 본드 및 탑 코팅층과의 접합상태가 양호하게 나타났으며, 탑 코팅층 내의 기공도는 $7.5 \pm 1.0\%$ 를 나타내었다. Fig. 3은 aluminizing된 본드 코팅 시편의 단면조직 및 구성원소의 mapping 그리고 표면 X-선회절 분석결과를 나타낸 것이며, Fig. 3에서 보는 바와 같이 용사코팅층의 횡단면의 분석결과 (Ni,Cr)-잉여지역 및 aluminide 층으로 구분되었으며, 표면의 X-선 회절분석결과에 의하면 주된 상은 NiAl 피크이며, 일부 Ni_3Al 의 피크도 관찰되었다. Fig. 4는 aluminizing

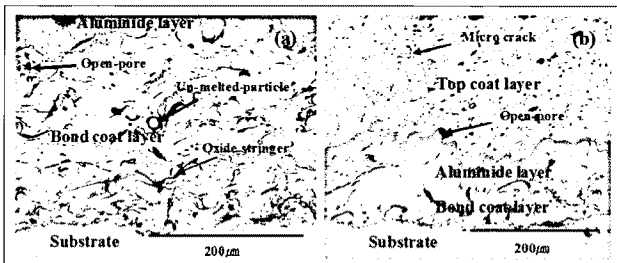


Fig. 2. Morphologies in cross-section of aluminized NiCrAlY (a) and aluminized NiCrAlY- Y_2O_3 (b) coated IN713LC.

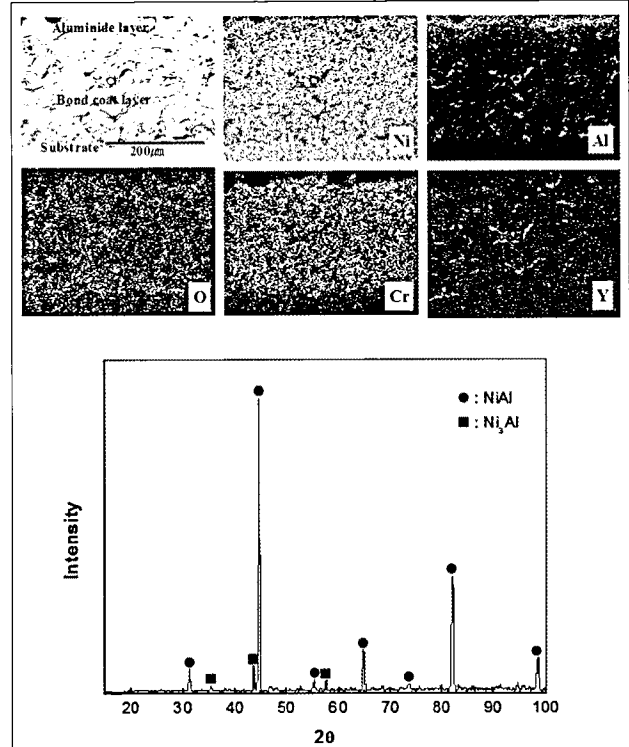


Fig. 3. Cross-sectional SEM image, elemental distribution and XRD pattern of aluminized NiCrAlY coated IN713LC.

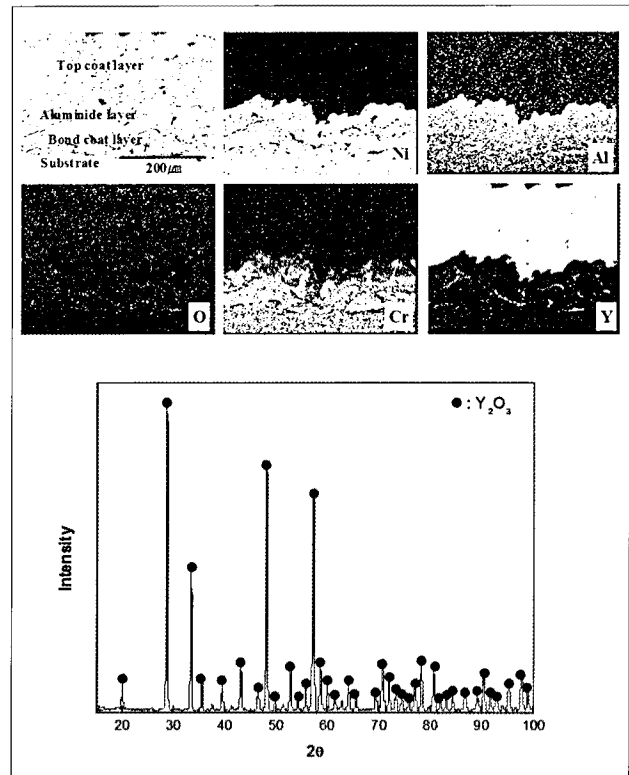


Fig. 4. Cross-sectional SEM image, elemental distribution and XRD pattern of aluminized NiCrAlY- Y_2O_3 coated IN713LC.

된 본드 코팅에 탑 코팅한 시편의 단면조직 및 구성원소의 mapping 그리고 표면 X-선회절 분석결과를 나타낸 것이며, Fig. 4에서 보는 바와 같이 용사코팅층의 횡단면은 (Ni,Cr)-잉여지역, aluminide 층 및 Y₂O₃-잉여지역으로 구분되었다. 표면의 X-선회절 분석결과 Y₂O₃ 피크를 나타내었다.

나. 초합금(IN713LC)의 부식거동

Fig. 5에 675°C, LiCl-3%Li₂O, 216시간 부식실험 한 bare IN713LC 시편의 단면조직 및 point의 정량분석결과를 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 외부 부식층은 Cr, Al, Ti-산화물로 구성되었으며, 이들은 산소활성원소인 Al, Ti, Cr 등이 우선 산화되어 부식층 형성을 이루는 것으로 판단된다 [17]. 또한, 외부 부식층 직하에 Cr, Al의 고갈현상이 관찰되었다. Cr 고갈층에서 Cr의 함량이 10% 이하가 되면, 이 지역에서 부식저항성이 손실되고 우선적으로 부식이 진행된다고 기술되었다 [18]. Fig. 5에서 보는 바와 같이 S5(0.4%), S6(0.4%), S8(0.2%), S9(0.8%), S10(3.9%)에서의 Cr 함량은 매우 낮아 빠른 부식을 예측할 수 있다. 또한, Ling 등은 Ni-

Cr계 합금의 고온 산화실험에서 외부 부식층, Cr₂O₃ 직하에 Cr 결핍영역이 존재한다고 보고하면서, 이는 표면에서 산화물 형성을 위해 Cr이 소모되었기 때문이라고 하였다 [19]. 따라서 산화가 진행될수록 소모된 Cr을 보충하기 위하여 기지 금속의 내부에서 Cr 원소가 확산되어 Cr의 고갈영역은 합금 내부로 깊어질 것이다. 또한 기지금속과 형성된 산화피막간의 열팽창계수의 차이에 의해 계면에서 응력이 발생하는 열응력(thermal stress)과 산화피막의 성장 시 발생하는 성장응력(growth stress)에 의해 피막이 기지금속으로부터 떨어져 나가고 피막이 다시 생성되는 과정 [20]에서 산화피막을 형성하는 원소가 고갈되어 내식성을 크게 저하시킬 것으로 판단된다. 이러한 결과들로 보아 부식이 진행되는 동안 시편의 무게변화는 부식층의 형성, 유지 및 박리 등이 고려되는 부식층과 기지금속간의 접착력과 부식층 성장의 안정성에 크게 영향을 받을 것으로 판단된다.

다. Aluminizing된 본드 코팅 층의 부식거동

Fig. 6에 675°C, LiCl-3%Li₂O, 216시간 부식실험 한 aluminizing된 본드 코팅 시편의 단면조직 및 구성원소의 mapping 그리고 표면의 X-선 회절분석결과를 나타내었다. 최 외각의 표면층에는 Ni, Al, O 성분 외에 Cr이 관찰되었다. Fig.

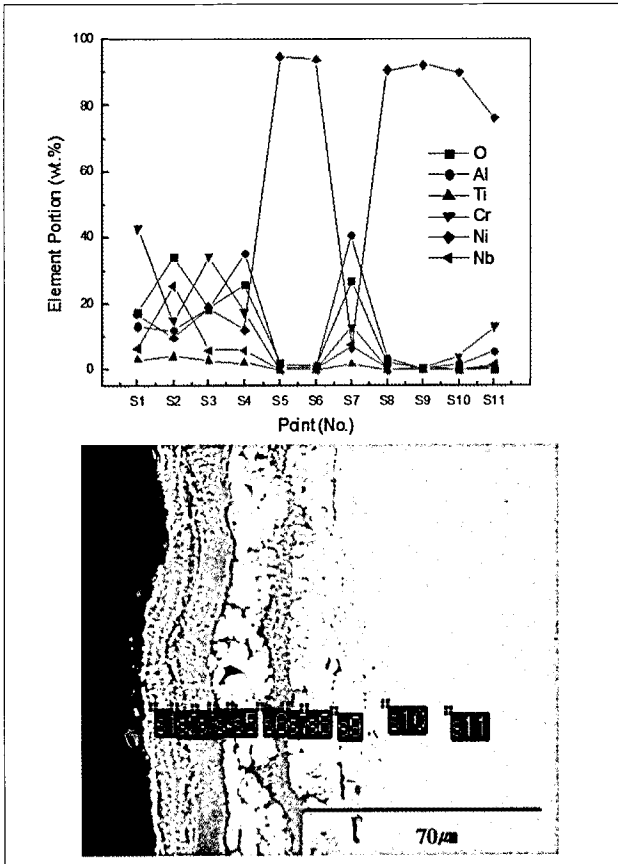


Fig. 5. Cross-sectional SEM image, and point quantitative analysis of bare IN713LC corroded at 675°C for 216 h.

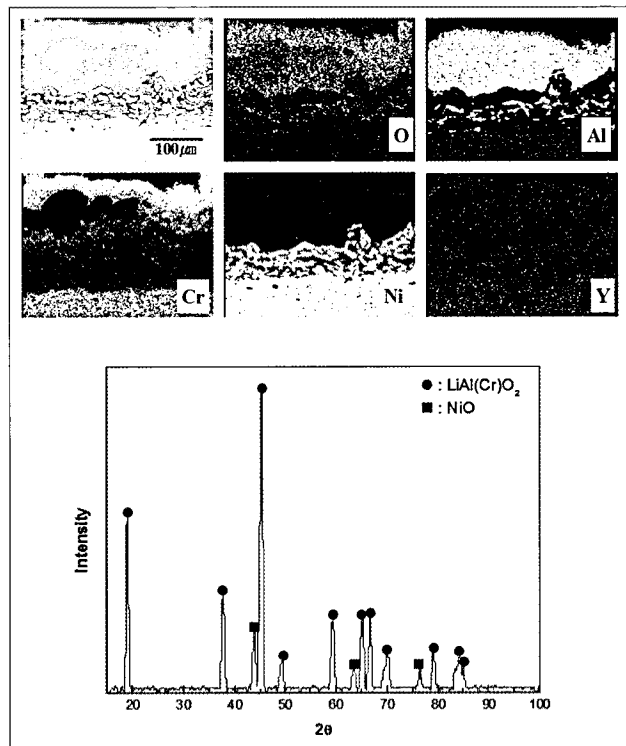


Fig. 6. Cross-sectional SEM image, elemental distribution and XRD pattern of aluminized NiCrAlY coated IN713LC corroded at 675°C for 216 h.

3에서 보는 바와 같이 최외각의 aluminide 층에는 Cr이 포함되지 않는 것으로 나타났으나, 부식실험 후에는 최외각층에 Cr 성분이 나타났다. 이는 용융염 중 Li_2O 와 반응성이 높은 Cr이 본드 코팅층으로부터 aluminide 층으로 확산되어 본드 코팅층에는 Cr이 거의 관찰되지 않았으나, aluminide 층의 최외각에서는 높은 Cr 분포를 나타내었다. 또한 최외각층에서 Ni의 함량이 대폭 감소하고 최외각표면부위에서 일부 관찰되었으며, 또한 본드 코팅층에서의 Ni 성분의 불연속적인 분포와 aluminide 층의 Ni 성분의 연속적인 분포(Fig. 3)를 볼 때, Ni 역시 산화되어 용융염내로 용해되는 것으로 판단된다. X선 회절분석결과를 보면 $LiAl(Cr)O_2$ 와 NiO 로 나타났다. Al_2O_3 - Cr_2O_3 와 같은 물질은 전용고용체 [21]이며, Al_2O_3 격자내에 Cr_2O_3 가 완전히 용해되어 Al_2O_3 의 결정구조를 나타내고 XRD 상으로는 순수한 Al_2O_3 에 비하여 Cr_2O_3 가 침투해서 면간거리가 멀어지므로 회절 피크가 전체적으로 shift 되는 특성을 나타내었다. Fig. 6의 X선 회절분석결과인 $LiAl(Cr)O_2$ 는 Al_2O_3 - Cr_2O_3 전용고용체와 용융염내의 Li_2O 와 화학반응에 의해 형성되었을 것으로 생각되며, NiO 는 고용되지 못하고 이차상으로 표면층에 일부 존재하나 대부분의 NiO 는 용융염에 용해되었을 것으로 판단된다. 따라서, 이러한 주요 구성성분의 용해는 aluminizing된 본드 코팅 시편의 무게감소의 요인으로 작용할 것으로 판단된다. 한편, Fig. 6의 구성원소 mapping에 의하면 최외각 표면에 Cr-산화물이 관찰되었으나, X선 회절분석결과에 나타나지 않는 것은 산화 및 열화가 진행됨에 따라 금속 본드층의 Cr은 화학반응 초기에 형성된 Al_2O_3 ($4NiAl + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 4Ni$ [22])쪽으로 확산·산화되어 Al_2O_3 내에 Cr_2O_3 의 완전고용으로 인해 X선 회절분석에서 Cr_2O_3 피크가 나타나지 않는 것으로 판단된다 [21]. 아울러 최외각 층의 아래에 나타난 Al_2O_3 층은 aluminide 층에 축적되어 있는 Al의 지속적인 공급에 의해 형성된 것으로 판단된다. 또한 Fig. 6에서 보는 바와 같이 외부 부식층과 내부 부식층간 계면에 기공이 관찰되었으며, 이는 금속 본드층의 Cr의 확산으로 야기된 Kirkendall 효과에 기인된 것으로 판단된다 [23].

라. 탑 코팅 층의 부식거동

Fig. 7에 $675^\circ C$, $LiCl$ -3% Li_2O , 216시간 부식실험 한 탑 코팅 시편의 단면조직 및 구성원소의 mapping 그리고 표면의 X선 회절분석결과를 나타내었으며, Fig. 8은 $LiCl$ -0.5 Y_2O_3 -0.2 Li_2O 시스템의 온도에 따른 평형상을 HSC chemistry로 계산한 결과이다. 플라즈마 용사코팅의 횡단면 분석결과로서 코팅층은 (Ni,Cr)-잉여지역, (Al, Cr, Ni)-잉여지역 및 Y_2O_3 층으로 나타났다(Fig. 7). 또한 탑 코팅층의 나타난 Cr-산화물 띠의 형성은

산소활성원소이며 산화물내의 금속이온의 확산계수가 빠른 Cr에 기인한 것으로 판단된다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 탑 코팅층의 최외각의 X선회절 분석결과에 의하면 Y_2O_3 피크만 나타났다. 이는 탑 코팅층의 Y_2O_3 는 반응이 진행되면서 리튬 용융염계와 화학반응이 일어나지 않는 것으로 생각된다. 이는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 Y_2O_3 는 Li_2O 와 계산 온도범위에서 화학적 반응성이 전혀 없어 Y_2O_3 및 Li_2O 초기 몰분율이 전 온도영역에서 유지되고 있는 것으로도 알 수 있다. 또한, 탑 코

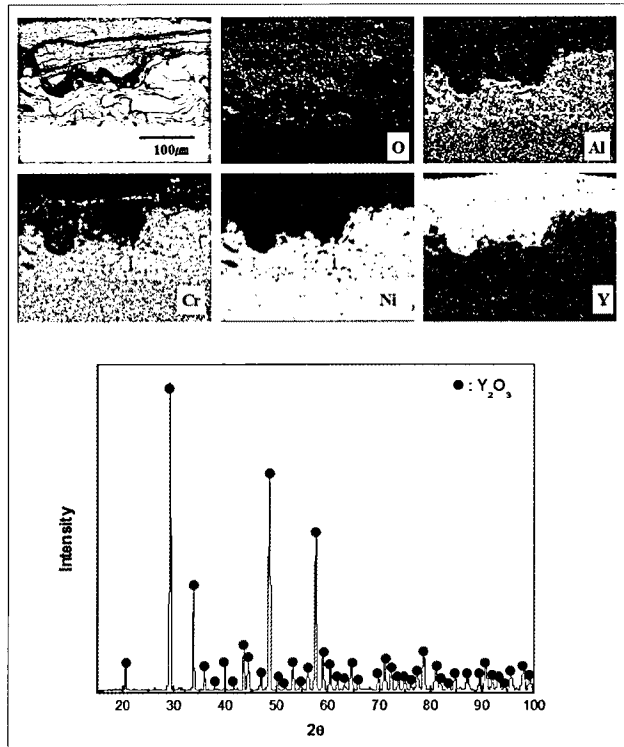


Fig. 7. Cross-sectional SEM image, elemental distribution and XRD pattern of aluminized NiCrAlY- Y_2O_3 coated IN713LC corroded at $675^\circ C$ for 216 h.

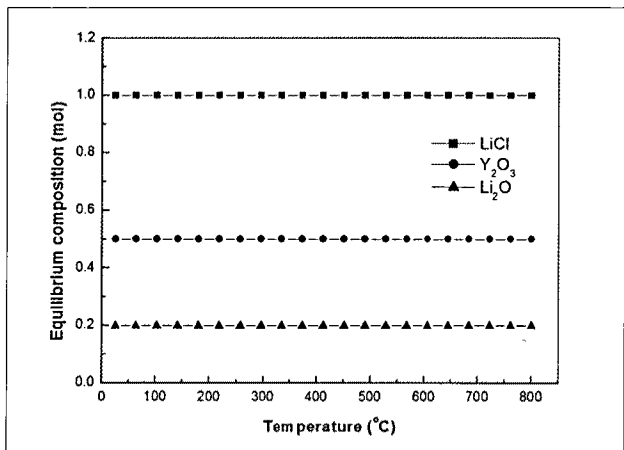


Fig. 8. Equilibrium composition of reaction system comprised with $LiCl$ -0.5 Y_2O_3 -0.2 Li_2O according to temperature.

팅층인 Y_2O_3 가 보호성 피막의 역할로 코팅층의 구성원소들의 외부확산에 의해 형성되는 산화물이 용융염상으로 용해되는 것을 저지함으로 무게손실을 최소화할 것으로 판단된다 [24,25].

IV. 결 론

부식실험 후 무게손실은 코팅 안 된 초합금(IN713LC)은 Cr 고갈층에서의 Cr 함량이 1% 이하로 나타나 부식저항성의 손실로 인해 빠른 부식진행으로 무게손실에 큰 영향을 미칠 것으로 판단되며, 탑 코팅층의 열화학적 안정성과 보호피막 역할로 무게손실에 거의 영향을 미치지 않을 것으로 예측된다.

코팅 안 된 초합금의 부식실험 후의 외부 부식층은 산소활성원소인 Cr, Al, Ti의 우선 산화로 Cr, Al, Ti-산화물로 구성되었으며, 외부 부식층 직하에 Cr 고갈현상을 나타내었다. Aluminizing된 본드 코팅층의 부식실험 후의 표면 부식층은 $LiAl(Cr)O_2$ 와 NiO로 형성되었으며, 탑 코팅층은 고온리튬용융염계에서 화학반응이 일어나지 않아 Y_2O_3 피크만을 나타내었다.

전해환원공정시스템에 적용될 장치재료의 고온 부식저항을 높이기 위해서는 열차폐식 코팅방법인 플라즈마 용사 코팅의 적용이 매우 효과적이고 경제적인 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

[1] M. A. Uusitalo, P. M. J. Vuoristo, and T. A. Mantyla, "High temperature corrosion of coatings and boiler steels below chlorine-containing salt deposits", Corros. Sci. 46, pp. 1311-1331(2004).
 [2] R. A. Rapp, "Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism?", Corros. Sci. 44, pp. 209-221(2002).
 [3] J. G. Gonzalez, S. Haro, A. Martinez-Villafane, V. M. Salinas-Bravo, and J. Porcayo-Calderon, "Corrosion performance of heat resistant alloys in Na_2SO_4 - V_2O_5 molten salt", Mat. Sci. Eng. A 435-436, pp. 258-265(2006).
 [4] M. Spiegel, P. Biedenkopf, and H. J. Grabke, "

Corrosion of iron base alloys and high alloy steels in the Li_2CO_3 - K_2CO_3 eutectic mixture", Corros. Sci. 39, pp. 1193-1210(1997).
 [5] B. Zhu, and G. Lindbergh, "Corrosion behavior of high-chromium ferritic steels in molten carbonate in cathode environment", Electrochim. Acta 46, pp. 2593-2604 (2001).
 [6] B. P. Mohanty, and D. A. Shores, "Role of chlorides in hot corrosion of a cast Fe-Cr-Ni alloy. Part I: Experimental studies", Corros. Sci. 46, pp. 2893-2907 (2004).
 [7] A. Ruh, and M. Spiegel, "Thermodynamic and kinetic consideration on the corrosion of Fe, Ni and Cr beneath a molten KCl - $ZnCl_2$ mixture", Corros. Sci. 48, pp. 679-695 (2006).
 [8] J. E. Indacochea, J. L. Smith, K. R. Litko, E. J. Karell, and A. G. Raraz, "High-Temperature Oxidation and Corrosion of Structural materials in Molten Chlorides", Oxid. Met. 55, pp. 1-16 (2001).
 [9] B. Wang, C. Sun, J. Gong, R. Huang, and L. Wen, "Oxidation behavior of the alloy IC-6 and protective coatings", Corros. Sci. 46, pp. 519-528 (2004).
 [10] Q. M. Wang, Y. N. Wu, P. L. Ke, H. T. Cao, J. Gong, C. Sun, and L. S. Wen, "Hot corrosion behavior of AIP NiCoCrAlY(SiB) coatings on nickel base superalloys", Surf. Coat. Technol. 186, pp. 389-397 (2004).
 [11] R. Mobarra, A. H. Jafari, and M. Karaminezhad, "Hot corrosion behavior of MCrAlY coatings on IN738LC", Surf. Coat. Technol. 201, pp. 2202-2207 (2006).
 [12] B. S. Sidhu, and S. Prakash, "Evaluation of the corrosion behavior of plasma-sprayed Ni_3Al coatings on steel in oxidation and molten salt environments at $90^\circ C$ ", Surf. Coat. Technol. 166, pp. 89-100 (2003).
 [13] X. Ren, and F. Wang, "High-temperature oxidation and hot-corrosion behavior of a sputtered NiCrAlY coating with and without aluminizing", Surf. Coat. Technol. 201, pp. 30-37 (2006).
 [14] L. Zhao, M. Parco, and E. Lugscheider, "High

- velocity oxy-fuel thermal spraying of a NiCoCrAlY alloy", *Surf. Coat. Technol.* 179, pp. 272-278 (2004).
- [15] M. H. Guo, Q. M. Wang, P. L. Ke, J. Gong, C. Sun, R. F. Huang, and L. S. Wen, "The preparation and hot corrosion resistance of gradient NiCoCrAlYSiB coatings", *Surf. Coat. Technol.* 200, pp. 3942-3949 (2006).
- [16] C. H. Koo, C. Y. Bai, and Y. J. Luo, "The structure and high temperature corrosion behavior of pack aluminized coatings on superalloy IN-738LC", *Mater. Chem. Phys.* 86, pp. 258-268 (2004).
- [17] E. T. Turkdogan, *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, New York (1980).
- [18] D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, Macmillan Publishing Company, New York, 1992.
- [19] S. Ling, T. A. Ramanarayan and R. Petkovic-Luton, "Computational modeling of mixed oxidation-carburization processes", *Oxid. Met.* 40, pp. 179-196 (1993).
- [20] Y. Harada, "High temperature Oxidation and High Temperature Corrosion of Metallic Materials: I. High Temperature Oxidation", *Jpn. Therm. Spraying Soc.* 33, pp. 128-134 (1996).
- [21] E. N. Bunting, *Phase Diagrams for Ceramists*, M. K. Reser (Ed.) American Ceramic Society, Ohio (1964) 121.
- [22] Y. N. Wu, P. L. Ke, Q. M. Wang, C. Sun, and F. H. Wang, "High temperature properties of thermal barrier coatings obtained by detonation spraying", *Corros. Sci.* 46, pp. 2925-2935(2004).
- [23] A. M. Karlsson and A. G. Evans, "A numerical model for the cyclic instability of thermally grown oxides in thermal barrier systems", *Acta mater.* 49, pp. 1793-1804 (2001).
- [24] A. R. Shankar, U. K. Mudali, R. Sole, H. S. Khatak, and B. Raj, "Plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings on type 316L stainless steel for pyrochemical reprocessing plant", *J. Nucl. Mater.* 372, pp. 226-232(2008).
- [25] B. C. Wu, E. Chang, D. Tu, and S. L. Wang, "Microstructures, Properties and Failure Analysis of $(ZrO_2-8wt.\%Y_2O_3)/((Co, Ni)-Cr-Al-Y)$ Thermal barrier Coatings", *Mat. Sci. Eng. A111*, pp. 201-210(1989).