Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

www.rlmm.org

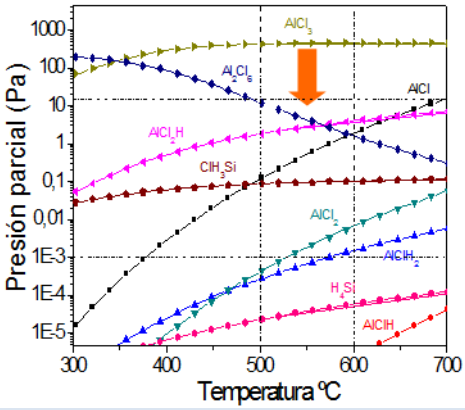
OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE ALUMINIO CON LA INCORPORACIÓN DE SILICIO SOBRE ACEROS FERRITICOS MARTENSITICOS (HCM-12A) MEDIANTE LA TECNOLOGÍA CVD-FBR

Francisco J. Bolívar[1,2], Laura Sánchez[1], María P. Hierro[1], Francisco J. Pérez[1]

1: Grupo de Investigación de Ingeniería de Superficies y Materiales Nanoestructurados, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid.

2: Grupo de Corrosión y Protección-CIDEMAT Universidad de Antioquia, Colombia.

** e-mail: fbolivar@udea.edu.co, fjperez@quim.ucm.es*



RESUMEN

Los recubrimientos protectores son frecuentemente aplicados para incrementar la resistencia a la corrosión y a la oxidación de aceros ferritico-martensiticos. En este estudio, los recubrimientos de aluminio modificado con Si fueron depositados mediante deposición Química en Fase Vapor en Lecho Fluidizado a presión atmosférica (CVD-FBR) sobre el acero ferritico-martensitico HCM-12A. Los parámetros iniciales del proceso fueron optimizados mediante simulaciones termodinámicas realizadas con el software Thermocalc ®. Luego, estos parámetros fueron usados como una primera aproximación para el proceso experimental para obtener los recubrimientos de Al-Si. Estos recubrimientos fueron obtenidos a temperaturas moderadas a fin de mantener las propiedades mecánicas y microestruturales de los sustratos. El estudio de la microestructura y composición del recubrimiento se llevo a cabo, utilizando Microscopia Electrónica de Barrido con EDS y difracción de rayos X. La evaluación de los recubrimientos fue realizada durante un tiempo de 1000 horas, en una atmosfera de vapor y a una temperatura de 650 ºC. Se obtuvieron recubrimientos de Al con la incorporación de Si sobre estos aceros. Además, estos recubrimientos exhiben un comportamiento a la oxidación en vapor muy superior a las muestras sin recubrimientos.

Palabras Claves: compuestos intermetálicos Fe-Al, recubrimientos de A-Si, CVD-FBR, aceros ferríticos-martensiticos.

OBTENTION AND CHARATERIZATION OF ALUMINIUM COATING WITH INCORPORATION OF SILICON ON FERRITIC –MARTENSITIC STEELS (HCM-12A) THROUGH CVD-FBR TECHNOLOGY

ABSTRACT

Protective coatings are often applied in order to increase the corrosion and oxidation resistance of ferritic-martensitic steels. In this study, Al-Si protective coatings were deposited by Chemical Vapour Deposition in a Fluidized Bed Reactor in atmospheric pressure (CVD-FBR) on HCM-12 ferritic martensitic steels. The initial process parameters were optimized by thermodynamic simulation using Thermocalc ® software. Then, those parameters were used as a first approximation in the experimental procedure to obtain the Al-Si coating. The coating was obtained at moderate temperatures in order to keep unchanged the mechanical properties of the substrate. A study of the microstructure and composition of the coating was carried out, using scanning electron microscopy with EDS and X-ray diffraction (XRD) techniques. Long term oxidation tests were performed during 1000 hours in 100% steam vapour atmosphere at 650 ºC. The Fe–Al intermetallic coatings containing Si were obtained and these coating exhibited an oxidation behaviour far superior compared to the uncoated samples.

Keywords: Iron iron aluminide, coating Al-Si, CVD-FBR, ferritic-martensitic steels.

Recibido: 07-12-2011 ; **Revisado:** 27-02-2012

Aceptado: 06-07-2012 ; **Publicado:** 20-08-2012

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2013; **33** (2): 225-232

1. INTRODUCCIÓN

En las ultimas décadas debido al incremento sostenido de la demanda de electricidad, se ha hecho necesario, el diseño de las nuevas plantas de generación de energía, que sean más eficientes. Para lo cual, se requiere disminuir el consumo de combustibles, con lo que se estaría logrando disminuir así, las emisiones de contaminantes tales como CO_2, SO_2, y NO_x. Para cumplir con estos objetivos, en la actualidad se están realizando numerosas investigaciones en distintas partes del mundo encaminadas, al desarrollo de nuevos aceros y/o de recubrimientos protectores para los aceros que son usados en la actualidad, de manera que permitan lograr aumentar la temperatura de 535ºC a 650ºC y la presión de vapor de 185 a 300 bar [1]. Estos cambios también permitirían aumentar la eficiencia y reducir el consumo de combustibles, y por lo tanto las emisiones de CO_2 en un 25% [1]. En el caso de las aleaciones estos desarrollos están enfocados principalmente a la obtención de nuevos aceros ferríticos-martensiticos con contenidos de Cr de 9-12% para ser usados como materiales de construcción para centrales de generación de energía. Estos aceros se caracterizan por presentar unas propiedades muy interesantes a temperaturas inferiores a los 600 ºC tales como: alta resistencia a la fluencia y a la fatiga térmica, buena soldabilidad, y una alta conductividad térmica [2, 3]. Además, exhiben unas propiedades físicas mucho más favorables comparados con los aceros auténticos, debido a su menor coeficiente de expansión térmica y su alta conductividad térmica [4].

Sin embargo, a temperaturas superiores a 600 ^{0}C y en atmósferas de vapor, la oxidación de estos aceros se incrementa de forma considerable, debido a que la estabilidad de los óxidos protectores como es el caso de los óxidos mixtos de Fe y Cr y de las espinelas mixtas Fe y Cr, se puede ver alterada por su interacción con el vapor de agua, lo que podría ocasionar su ruptura y descomposición [5-7]. Esta descomposición, se podría producir como consecuencia de la formación de especies volátiles de hidróxidos de cromo como: CrO_2OH o el $CrO_2(OH)_2$ que además serian las responsables de ocasionar la ruptura de estas capas de oxido protectoras. Por otro lado, la morfología de las capas de óxido formada sobre estos aceros cuando son expuestos en atmósferas de vapor a temperaturas superiores a los 500 ºC, se caracterizan porque sobre su superficie crece una capa de óxido que se encuentra constituida por dos sub-capas bien diferenciadas: La sub-capa externa se ha determinado que esta formada principalmente por óxidos de hierro (Fe_2O_3 y Fe_3O_4), mientras que la sub-capa interna esta formada por una espinela mixta de hierro-cromo $(Fe,Cr)_3O_4$ y/o por un óxido mixto de hierro-cromo $(Fe,Cr)_2O_3$. La descomposición de esta capa de óxido genera un crecimiento acelerado de la sub-capa de óxidos de hierro, lo que puede ocasionar perdidas de material y además actúan como aislantes térmicos. Adicionalmente, el desprendimiento de dichas capas puede causar daños graves en otros elementos de la turbina tales como: obstrucciones y erosión en otros elementos. [8].

Por lo tanto, los recubrimientos surgen como una excelente alternativa para mejorar la resistencia a la oxidación de los aceros ferrítico martensiticos a temperaturas superiores a 600ºC en atmósferas de vapor. De toda la gran variedad de recubrimientos que se pueden depositar en la actualidad tienen especial interés los recubrimientos de Al que son bien conocidos por exhibir una buena resistencia a la oxidación y la sulfidización a elevadas temperaturas[9-11]. Sin embargo, a pesar del buen comportamiento exhibido por los recubrimientos de aluminio en diferentes ambientes, se esta investigando como incrementar aun más, la resistencia a la oxidación y a la corrosión de dichas capas mediante la adición de elementos que permitan aumentar la estabilidad de las mismas. Una de las alternativas que se está evaluando, para mejorar estos recubrimientos es mediante la co-deposición de Al-Si y hasta el presente se están obteniendo resultados promisorios [12-14].

Por este motivo, en este estudio, se pretende evaluar el efecto de la adición de Si al lecho, en el crecimiento de los recubrimientos de Al depositados mediante la Deposición Química en Fase Vapor en lecho fluidizado (CVD-FBR) sobre un acero ferrìtico-martensítico (HCM-12A) y determinar la incorporación de este elemento en dichas capas. Esto con el fin de mejorar su comportamiento frente a la oxidación en vapor de estos aceros, debido a que este es un proceso donde se consiguen: altas transferencias de masa y de calor. Además, también

©2013 Universidad Simón Bolívar

tiene la ventaja de poder obtener recubrimientos a bajas temperaturas de deposición, que no afectan la micro estructura de este tipo de aceros.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El proceso experimental desarrollado, con el fin de mejorar la resistencia a la oxidación de estos aceros, mediante la obtención de recubrimientos de Al con la incorporación de Si mediante CVD-FBR fue desarrollado en las siguientes etapas que son descriptas a continuación.

2.1 Simulación termodinámica

En el proceso de CVD-FBR, los haluros generados dentro del reactor durante el proceso de deposición son los responsables de llevar los átomos del metal a depositar hasta la superficie de la muestra. Por eso, es importante conocer, previamente, la termodinámica del proceso para obtener la información necesaria de la transformación de estos precursores dentro del sistema y, a partir de estos datos termodinámicos, determinar el rango de condiciones óptimas para la obtención de dichos recubrimientos. En condiciones de equilibrio se pueden realizar cálculos de las actividades y de las presiones parciales de los haluros gaseosos que se van a formar en el equilibrio como producto de la interacción de los polvos metálicos con los gases reactivos HCl/H_2. Esta simulación ha sido realizada con el programa Thermocalc ® en combinación con la bases de datos SSUB3 y SSOL2.

2.2 Material

El sustrato utilizado para la realización de este estudio ha sido el acero ferrítico-martensítico HCM-12A cuya composición química se muestra en la tabla 1. Las muestras de (20x10x2,5)mm se desbastaron con papeles abrasivos de SiC hasta una granulometría de # 600 y posteriormente se desengrasaron en acetona.

Tabla 1. Composición en % peso del acero HCM-12A.

Acero	*Fe*	*Cr*	*W*	*Mo*	*Si*	*C*	*N*
HCM-12A	83	12	1,9	0,4	0,04	0,1	0,05

2.3 Condiciones de obtención de los recubrimientos

Los recubrimientos de aluminio fueron realizados usando el proceso de Deposición Química en Fase de Vapor mediante Lecho Fluidizado (CVD-FBR) a presión atmosférica. El lecho estaba formado por una mezcla de polvo de aluminio de 99,5% de pureza, con un tamaño de partícula ≤ 400µm, Si de 99,5% de pureza, con un tamaño de partícula ≤ 200µm, y como lecho inerte se uso polvo de Al_2O_3. La mezcla fue fluidizada con Argón como gas inerte (Ar de 99.999 de pureza), como gas reactivo se ha usado el cloruro de hidrogeno (HCl de 99.99 pureza), y como gas reductor el Hidrógeno (H_2 de 99.999%). La relación volumétrica entre el H_2 y el HCl de 24% V/1,5% V.

2.4 Caracterización de los recubrimientos

La caracterización de los recubrimientos fue realizada por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM/EDS), y difracción de rayos X (XRD). Antes de realizar la caracterización de los recubrimientos, se procedió, en primer lugar a darles un recubrimiento de níquel, con el objetivo de proteger la capa de recubrimiento. En segundo lugar las muestras fueron embutidas, en una resina conductora de cobre o de grafito con el propósito de proteger los bordes. Una vez embutidas todas las probetas se procedió a prepararlas metalográficamente, utilizando las técnicas convencionales de desbaste y pulido.

2.5 Evaluación frente a la oxidación en vapor

Esta evaluación fue realizada en un horno tubular, en el cual se introducía un flujo continuo de agua desionizada a una velocidad de 2,4 ml/min. Este flujo de agua fue introducido al horno y cuando éste alcanza la temperatura de 650 °C, el vapor generado en el horno se hace pasar a través de las muestras que se encuentran montadas sobre una plataforma. La temperatura del primero, se mantuvo a 650 °C durante todo el tiempo de ensayo. Posteriormente, este vapor es condensado mediante un sistema de enfriamiento y se hace recircular el agua nuevamente hacia el horno.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

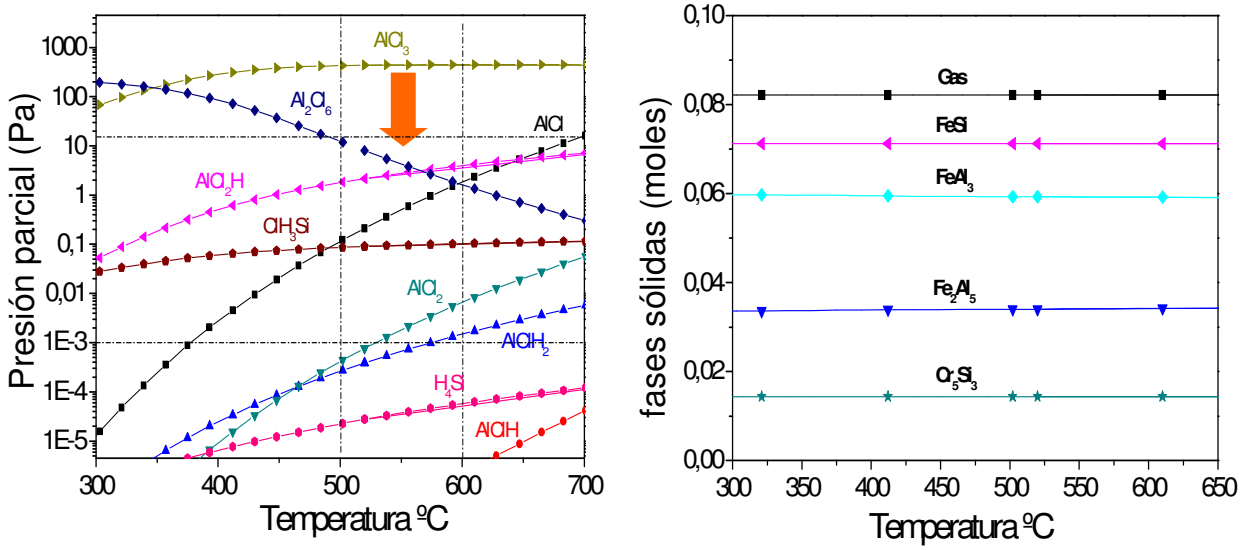
En el siguiente apartado se van a presentar, los principales resultados obtenidos del desarrollo experimental realizado para evaluar el efecto que tiene la incorporación de Si al lecho, en el crecimiento de los recubrimientos de aluminio.

3.1 Simulación termodinámica

Se ha realizado la simulación termodinámica de los

©2013 Universidad Simón Bolívar

principales precursores gaseosos que se pueden formar en el rango de temperaturas de 300 a 700 ^{0}C. En la figura 1, se ha representado las presiones parciales frente a la temperatura para la co-deposición de Al-Si. Los resultados muestran que, para la co-deposición de Al-Si para estas condiciones (Ar 74.5 % vol HCl 1.5% vol y H_2 24 % vol) los principales precursores formados en condiciones de equilibrio son: Al_2Cl_6, $AlCl_3$, AlCl, $AlCl_2$, $AlCl_2H$, $AlClH_2$, ClH_3Si. Se puede observar que en este sistema aparece el $AlCl_3$ como precursor más estable en todo el rango de temperaturas estudiado. También se aprecia que el Al_2Cl_6 disminuye con el aumento de la temperatura para el rango de temperaturas entre 538 y 568 ºC, la presión parcial de esta especie se reduce a valores inferiores a la de los compuestos $AlCl_2H$ y AlCl. Por otra parte, mediante esta simulación también se estableció que la especie más importante de Si es el ClH_3Si y esta muy posiblemente es la que mayor incidencia tiene en la deposición de Si. En esta figura también, se presenta los resultados obtenidos de la simulación de las fases sólidas que se pueden formar en función de la temperatura para el proceso de co-deposición de *Al-Si* en sobre este acero. En ella, se puede observar que los compuestos que presentan mayor estabilidad en todo el rango de temperaturas son: FeSi, $FeAl_3$, Fe_2Al_5 y el Cr_5Si_3.



(a) **(b)**

Figura 1. Simulación termodinámica del proceso de deposición de Al-Si sobre ambos aceros para una mezcla de gases de Ar 74.5 % vol HCl 1.5% vol y H_2 24 % vol. A) fases gaseosas. La flecha indica la región seleccionada de acuerdo a la simulación para la obtención de los recubrimientos. B) fases sólidas

De acuerdo, a los resultados obtenidos de estas simulación se sugiere que de todas las fases gaseosas formadas, las que posiblemente están interviniendo en el proceso de crecimiento del recubrimiento de Al con la incorporación de Si son: AlCl, $AlCl_2H$ y el SiH_3Cl. Estos precursores son los encargados de promover la co-deposición de Al-Si, debido a que estas, tres especies son inestables en el rango de temperaturas de 550ºC-600ºC y se pueden descomponer espontáneamente en Al, Si, H_2 y cloruros volátiles. Esto fue corroborado al estimar el cálculo de la energía libre mediante la simulación termodinámica de las reacciones presentadas en la tabla 2.

3.2 Caracterización de los recubrimientos

La caracterización morfológica y química de los recubrimientos de Al-Si fue realizada mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (SEM/EDS). A continuación, se presentan los resultados de los análisis realizados mediante estas técnicas, para evaluar, el efecto de la temperatura en el crecimiento de las capas de Al-Si sobre el acero HCM-12A. Estos ensayos han sido realizados a las siguientes temperaturas (520, 550, 580 ºC).

©2013 Universidad Simón Bolívar

Tabla 2. Reacciones más importantes que podrían intervenir en el proceso de crecimiento de los recubrimientos de Al con incorporación de Si. La estimación de la energía libre para estas reacciones fue obtenida mediante simulación termodinámica.

Reacciones Químicas	$\Delta G_{580\,^oC}(kJ)$
$AlCl_{(g)}+AlCl_{2(g)}=Al + AlCl_{3(g)}$	-147.6
$3AlCl_{(g)}=2Al + AlCl_{3(g)}$	-172.7
$2AlCl_{(g)}= AlCl_{2(g)} + Al$	-25.2
$AlClH_{2(g)}+1/2\ H_{2(g)}=Al +HCl+ H_{2(g)}$	-15.9
$SiH_3Cl_{(g)}=Si+HCl_{(g)}+H_{2(g)}$	-35.2

Por difracción de rayos X, se han identificado las fases que forman el recubrimiento de Al-Si sobre el acero HCM-12A. En los recubrimientos depositados sobre ambos aceros para las diferentes temperaturas estudiadas, se han podido identificar los siguientes compuestos: A 520 ºC, se identificaron los principales picos de difracción pertenecientes al sustrato y al compuesto intermetálico Fe_2Al_5 y para 550 y 580 ºC, además de estos dos fases, además fueron encontrados algunos picos de difracción pertenecientes al compuesto intermetálico $FeAl_3$.

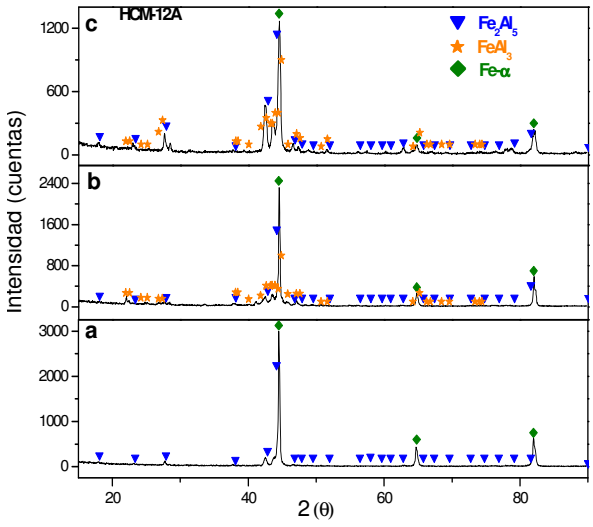


Figura 2. Difractogramas de rayos X de las muestras recubiertas con Al-Si sobre el acero HCM-12A durante 90 minutos a) 520ºC, b) 550ºC, c) 580 ºC.

En la figura 3 se presentan las micrografías de las secciones transversales de los recubrimientos de Al-Si, depositados sobre el acero HCM-12A, para las temperaturas estudiadas y para un tiempo de deposición de 90 minutos. En la tabla 3 se muestra la variación de los espesores de la capa de Al-Si en función de la temperatura de deposición. En la tabla 3, se observa que para los recubrimientos de Al, con el aumento de la temperatura se produce un incremento del espesor [15]. Por otro lado, en los recubrimientos de Al-Si, se determino que el espesor de estas capas es inferior al obtenido para los recubrimientos de Al. En estos recubrimientos también se observa que al incrementar la temperatura desde 520 a 550 °C, se produce un incremento del espesor del recubrimiento. Sin embargo, al aumentar la temperatura de depósito desde 550 a 580 °C la variación del espesor es mínima. Esté comportamiento posiblemente asociado a que la co deposición de Al-Si, permite la formación de los compuestos intermetalicos Fe_2Al_5 y $FeAl_3$. En los cuales, el Si esta en solución sólida con estos compuestos y hacen que la estructura sea más compacta y esto ocasiona que se dificulten los procesos de difusión y debido a esto el crecimiento de estas capas el menor que la de los recubrimientos de Al.

Tabla 3. Espesores promedio de la capa de Al-Si depositada sobre el acero HCM-12A en comparación con la capa de Al [15], para diferentes temperaturas y un tiempo de depósito de 90.

	HCM-12 A		
Recubrimiento	*Temperatura ° C*		
	520	550	580
Al	3,5µm	6,4µm	9,5µm
Al-Si	1,1µm	2,5µm	2,4µm

Por otro lado, el análisis puntual y los perfiles en línea representados en estas figuras, se puede ver que el recubrimiento formado sobre la superficie del acero para cada una de las temperaturas estudiadas está formado por: En el recubrimiento obtenido a 520 ºC el contenido de Al es de 62% at, Fe, es de 24 % at, el de Cr es de 4,4% at, y el de Si es de 4,7% at aproximadamente. Por lo que, de acuerdo con los resultados obtenidos por DRX se sugiere que la capa está formada por Fe_2Al_5 con la incorporación de Si y Cr y podría presentar la siguiente estequiometría $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_2(Al_{0,9},Si_{0,1})_5$. En los recubrimientos obtenidos tanto a 550 como a 580 ^{0}C se aprecian dos zonas: una interna formada por el compuesto $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_2(Al_{0,9},Si_{0,1})_5$ y el $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})(Al_{0,9},Si_{0,1})_3$ identificado por DRX como $FeAl_3$.

©2013 Universidad Simón Bolívar

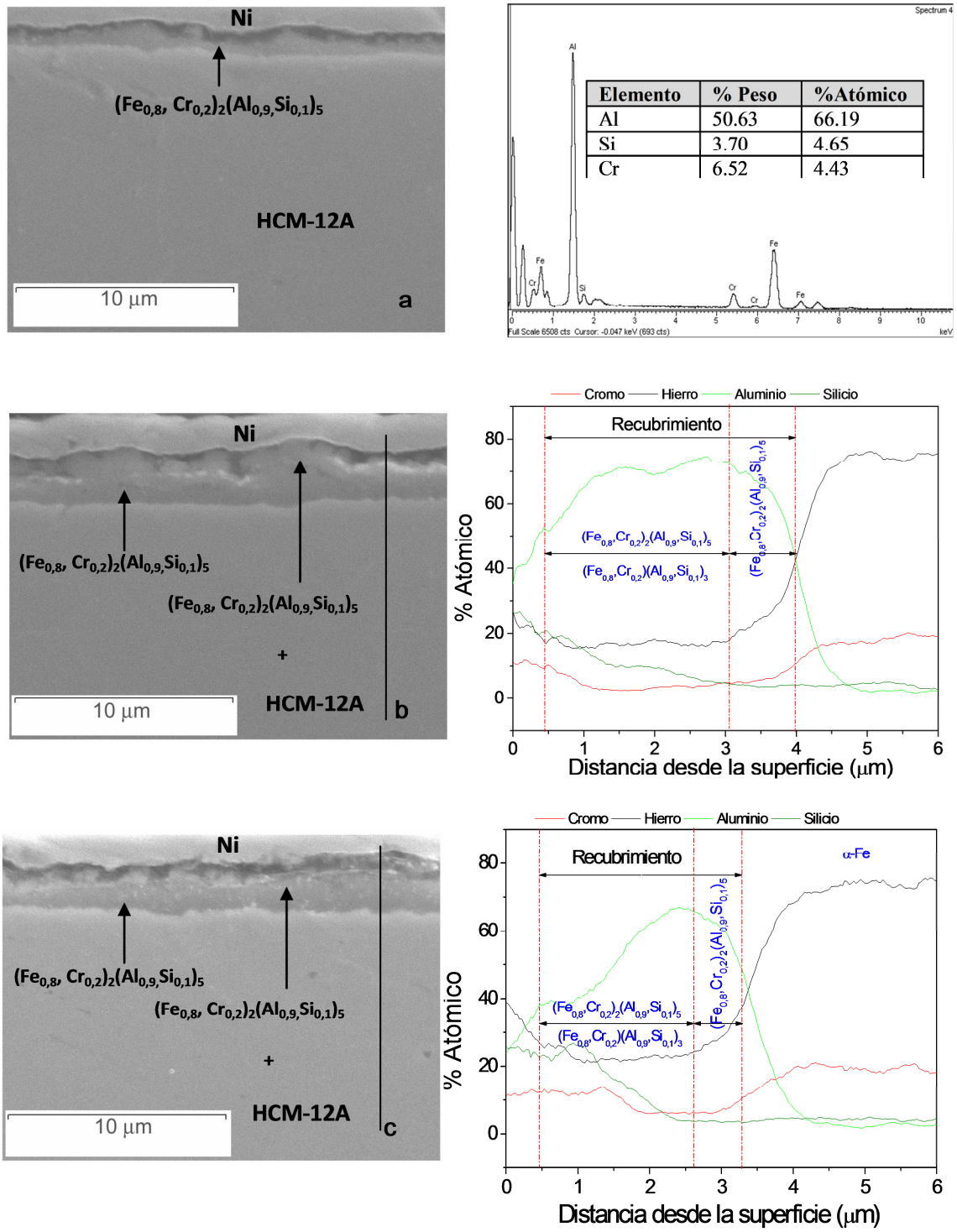


Figura 3. Micrografías y análisis lineal del corte transversal del recubrimiento de Al-Si sobre el acero HCM-12A durante 90 minutos a) 520 ºC, b) 550 ºC y c) 580 ºC.

En los perfiles también se observa que se ha producido la incorporación de Cr y Si en la estructura cristalina de los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y $FeAl_3$. De acuerdo, a los análisis realizados y al compararlos con recubrimientos de Al obtenidos bajos similares condiciones de deposito[15], se sugiere que como consecuencia de la incorporación de estos elementos en la estructura cristalina del Fe_2Al_5 y el $FeAl_3$ se produce un menor crecimiento de la capa de recubrimiento debido a que se dificulta la difusión de Al a través de la capa de Fe_2Al_5. El Si y el Cr se encuentran en solución sólida dentro de la red cristalina de los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y $FeAl_3$ y no afectan sustancialmente su estructura cristalina [16, 17].

Los resultados experimentales permitieron confirmar la formación de fases ricas en Al (Fe_2Al_5 y $FeAl_3$) que habían sido predichas por la simulación. Estas especies presentan una alta probabilidad de formarse bajo estas condiciones de deposición que fueron usadas para la obtención de los recubrimientos de Al-Si. Por el contrario, el FeSi no ha sido determinado experimentalmente, debido a que el Si es soluble en estos compuestos intermetálicos y esta en solución sólida. Por lo que se sugiere que esta es posiblemente una de las principales razones por las que no se ha formado dicho compuesto.

En cuanto al comportamiento frente a la corrosión de estos materiales, en la figura 4 se presenta un gráfico comparativo de la variación de masa con el tiempo de los aceros sin recubrimiento y recubiertos con Al-Si. En el gráfico, se puede observar que la variación de la masa en función del tiempo de los aceros sin recubierto. En ella se aprecia que el acero sin recubrimiento sufre un fuerte incremento en su masa en las primeras 50 horas de ensayo, luego el acero se estabiliza debido a la formación de una capa de oxido protectora que reduce la tasa de oxidación. Por otro lado, para el caso de las muestras recubiertas, se observa que el incremento de la masa es muy pequeño comparada con las muestras sin recubrir. Esto es debido al efecto benéfico tienen estos recubrimientos, que impide la oxidación del material. Ya que el recubrimiento permite la formación de una capa de óxido protectora que actúa como barrera de difusión retardando de esta forma la oxidación del material.

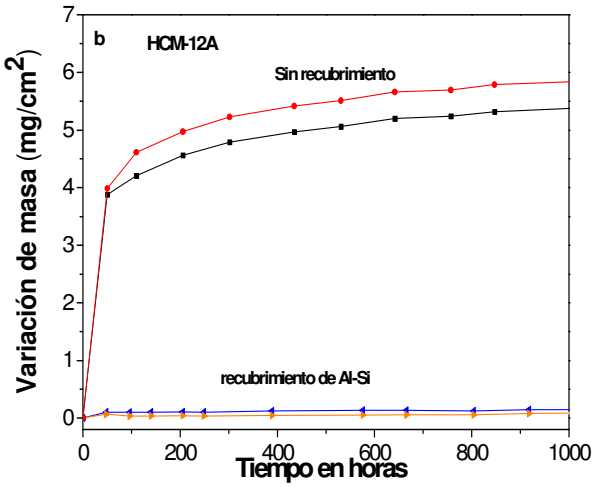


Figura 4. Variación de masa en función del tiempo de los aceros sin recubrimiento y recubiertos con Al-Si

4. CONCLUSIONES

La simulación con el software Thermocalc ® ha permitido ha permitido identificar cuáles son los principales precursores gaseosos que se pueden formar en el rango de temperaturas entre 300 a 700 ºC y en las condiciones de simulación usadas los precursores de aluminio son: $AlCl_3$, Al_2Cl_6, AlCl, $AlCl_2H$, $AlClH_2$ y el de Si es: SiH_3Cl.

Los recubrimientos de Al-Si depositados sobre el acero HCM-12A tienen un espesor aproximado de 1.1 µm para una temperatura de 520 ºC, 2.5 µm, para 550 ºC y 2,4 µm. Por lo que, de acuerdo a estos resultados se sugiere que el posible mecanismo de crecimiento de las capas en la etapa inicial del proceso deposición es por reacción difusión. Posteriormente debido a la incorporación de Si y Cr en la red cristalina del Fe_2Al_5, se dificulta la difusión de los átomos de Al a través de la capa de Fe_2Al_5 disminuyendo la velocidad de crecimiento de la misma. Por lo que, esto indica que hay un cambio de mecanismo en el crecimiento de la capa, el cual va estar gobernado por los procesos de difusión de Al a través de las capas de recubrimiento.

En cuanto al comportamiento frente a la corrosión de estos recubrimientos se puede concluir que los recubrimientos de Al-Si ejercen un efecto positivo en estos aceros, ya que permiten aumentar su resistencia a la oxidación en casi un orden de magnitud en atmósferas con altos contenidos de vapor de agua.

©2013 Universidad Simón Bolívar

5. REFERENCIAS

[1]. Zurek J, Michalik M, Schmitz F, Kern TU, Singheiser L, Quadakkers. Oxid Met 2005; (63): 401-422.

[2]. Ennis PJ, Zielinska-Lipiec A, Wachter O, Czyrska-Filemonowicz A. Acta Mater 1997; (45):4901-4907.

[3]. Rohr V. Developpment de Revestements Pour les Aciers d´echangeurs Thermiques et Amelioration de Leur Resistance a la Corrosion en Enviromennement Simulant les Fumees de Combustion de Charbon, Tesis PhD. Toulouse(Francia): Institut National Polytechnique de Toulouse, 2005.

[4]. Tokei Z, Viefhaus H, Grabke HJ. Appl Surf Sci 2000;(165):23-33.

[5]. Young DJ, Pint BA. Oxid Met 2006;(66):137-153.

[6]. Castañeda SI, Bolívar FJ, Pérez FJ. Oxid Met 2010 74 (1-2): 61-78.

[7]. Pérez FJ, Castaneda SI. Oxid Met 2006; 66(5-6): 231-251.

[8]. Agüero A, Muelas R, Scarlin B, Knoedler R. Coating for Steam Power Plants under Advanced Condictions. En: lecomte / beekers, M Carton, Shubert F, Ennis PJ, editors. 7th Liège Conference for Advanced Power Engineering. Liège belgium: Julich, Ennergy Technology series, 2002.

[9]. Voudouris N, Christoglou C, Angelopoulos GN. Surf Coat Tech 2001; (141):275-282.

[10]. Xiang ZD, Burnell-Gray JS, Datta PK. J Mater Sci 2001;(36):5673-5682.

[11]. Xiang ZD, Zeng D, Zhu CY, Rose SR, Datta PK. Corros Sci 2011;(53):496-502.

[12]. Kim MT, Jung JS. Surf Coat Tech 2002;(161):218-223.

[13]. Luo JH, Zhang Q, Song FB. Comp Mater Sci 2004;(31):220-224.

[14]. Pérez FJ, Hierro MP, Carpintero MC, Bolivar FJ. Surf Coat Tech 2004;(184):361-369.

[15]. Bolívar FJ. Evaluación del Comportamiento a Elevadas Temperaturas de Recubrimientos de Al, Si y de A1 modificado con Si y Hf Depositados mediante CVD-FBR sobre Aceros Ferrítico-Martensíticos (9-12% Cr). Tesis PhD. Madrid(España): Universidad Complutense de Madrid, 2007.

[16]. Sanjurjo A, K Laud, Wood B. Surf Coat Tech 1992;(54/55):219-223.

[17]. Maitra T, Gupta SP. Mater Charact 2002;(49):293-311.

©2013 Universidad Simón Bolívar