

AUMENTO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE UN ACERO T91 ALUMINIZADO

IMPROVING CORROSION RESISTANCE OF A T91 STEEL BY ALUMINIZING

LUZ S. QUINTERO

Grupo de Investigaciones en Corrosión, Universidad Industrial de Santander, iulisa@hotmail.com

DIONISIO LAVERDE

Grupo de Investigaciones en Corrosión, Universidad Industrial de Santander, dlaverde@uis.edu.co

HUMBERTO ESCALANTE

Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, escala@uis.edu.co

Recibido para revisar noviembre 30 de 2009, aceptado octubre 20 de 2010, versión final noviembre 30 de 2010

RESUMEN: El acero ferrítico T91 ha sido ampliamente utilizado en plantas de generación de energía eléctrica, calderas y plantas nucleares. Sin embargo, su resistencia a la oxidación se ve gravemente afectada a temperaturas superiores a los 600°C. En esta investigación se empleó la técnica de cementación empacada para aluminizar un acero T91 y se encontraron las condiciones óptimas para la formación de un recubrimiento libre de porosidad y con espesor uniforme (300 micras). Se evaluó la capa de óxido formada luego de una exposición a 800°C en atmósfera de aire. La caracterización del recubrimiento y de la capa de óxido (Al_2O_3) se llevó a cabo empleando un microscopio electrónico de barrido (SEM), Espectroscopia de Rayos X (EDX) y mapping. Se comprobó una buena resistencia a la oxidación del acero T91 aluminizado, debido a la formación de una fina capa continua de óxido de aluminio de aproximadamente 6 micras de espesor luego de una exposición de 7 días.

PALABRAS CLAVE: Aluminizado, recubrimiento, óxido de aluminio, acero ferrítico, cementación empacada, oxidación a alta temperatura.

ABSTRACT: T91 ferritic steel has been widely used in traditional power generation plants, boilers and nuclear power plants. However, its oxidation resistance is significantly reduced at temperatures above 600°C. This research focused on the application of pack cementation technique to aluminize a T91 steel and optimum conditions were identified to diffuse a coating with uniform thickness (300 microns) and free of porosities. The oxide layer grown after oxidation at 800°C in air was evaluated. Characterization of the coating and the oxide layer (Al_2O_3) was carried out by using SEM, EDX and mapping. The results show a good oxidation resistance of the aluminized T91 steel, owing to the growth of a continuous thin layer of alumina with an average thickness of 6 microns after 7 days oxidation.

KEYWORDS: Aluminizing, coating, alumina, ferritic steel, pack cementation, high temperature oxidation.

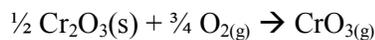
1. INTRODUCCIÓN

El acero ferrítico T91 (9%Cr, 1%Mo modificado) es un acero resistente a la corrosión y estable a temperaturas intermedias, pero su uso no se recomienda en atmósferas de aire a temperaturas superiores a 650°C debido a la formación de múltiples capas de óxido a esta temperatura,

siendo la más externa un óxido de hierro (hematita luego de 100h a 650°C) y la más interna un óxido rico en Cromo, en las cuales se forman grandes grietas, especialmente, en la interfase óxido/sustrato [1]. En atmósferas de vapor el acero T91 presenta un comportamiento estable a temperaturas hasta 600°C, según se ha reportado en estudios para plantas de generación de energía eléctrica [2,3], donde se ha observado la

formación de más especies de óxido de hierro en su superficie (Fe_2O_3 y Fe_3O_4), así como una película de óxido 2 o 3 veces mayor que en el caso de la oxidación en aire [4].

Sin embargo, para protección a temperaturas superiores, es necesario recurrir a los aceros inoxidables que contienen un mayor porcentaje de Cr, superior al 12%Cr en peso, que es necesario para mantener una película continua de óxido de cromo protector sobre la superficie del acero. Adicionalmente, a altas temperaturas el óxido de cromo trivalente está sujeto a evaporación oxidativa según la siguiente reacción [4]:



Puede notarse que la evaporación de especies CrO_3 es altamente dependiente de la presión de oxígeno ($\propto P_{\text{O}_2}^{3/4}$) y, por lo tanto, solo es importante a altas presiones de oxígeno como por ejemplo en atmósferas de aire.

Por el contrario, el Al_2O_3 es un óxido termodinámicamente más estable y tiene una cinética de crecimiento bastante lenta a altas temperaturas de exposición. Por lo anterior, muchas aleaciones resistentes a altas temperaturas están diseñadas para desarrollar películas de Al_2O_3 protectoras, las cuales son muy estables a temperaturas hasta de 1350°C en atmósferas fuertemente oxidantes. Por consiguiente, el uso de un recubrimiento formado por difusión de Al sobre un acero ferrítico ordinario, podría extender el límite de temperatura de operación de los mismos y ampliar el espectro de uso de materiales más económicos [5-8].

Los procesos de recubrimiento por difusión a alta temperatura generalmente consisten en enriquecer la superficie del sustrato con elementos tales como Al, Cr o Si, los cuales, en ambientes agresivos, tienden a formar una película de óxido protector muy estable termodinámicamente [9,10]. Sin embargo, los recubrimientos por difusión de aluminio han representado, de lejos, ser los más ampliamente utilizados para protección a altas temperaturas, siempre y cuando la conductividad eléctrica de la película de óxido no sea un factor determinante en la aplicación. La mayoría de los desarrollos realizados en este tipo

de recubrimientos han sido en la industria aeronáutica, para aplicaciones de motores a reacción [11]. Los aceros inoxidables aluminizados han sido usados en la industria química y del petróleo por muchos años [12]. La aleación superficial de aceros con aluminio puede lograrse, entre otros métodos, mediante un proceso de cementación empacada. Éste es un proceso relativamente simple para producir recubrimientos sobre cualquier sustrato de geometría compleja. Se trata de una técnica de difusión química de vapor ampliamente usada en la aplicación de recubrimientos por difusión sobre las superficies metálicas. Estudios previos han reportado un incremento significativo en la resistencia a la oxidación del cobre mediante la difusión superficial de aluminio por medio de una técnica de cementación empacada [13,14].

Este proceso consiste en poner en contacto íntimo una mezcla en polvo con la superficie metálica que se va a recubrir, y el posterior calentamiento del conjunto hasta una temperatura elevada durante un periodo específico de tiempo. En este proceso, el empaque está comprendido por tres componentes en polvo mezclados: (i) un polvo de aleación base de los elementos a depositar (Al, Cr o Si), (ii) un activador de sal de haluro (p.ej. NaCl , AlCl_3 , NH_4Cl), y (iii) un polvo de relleno inerte (p.ej. Al_2O_3 o SiO_2). Las partes a recubrir se sumergen en esta mezcla de polvo y se calientan a temperatura elevada mientras se hace circular una atmósfera controlada, usualmente Ar o H_2/Ar , que rodea el empaque mientras éste se calienta a una temperatura determinada y durante todo el proceso [15]. Es importante observar la influencia de la temperatura en la morfología de la capa obtenida para evitar la formación de grietas y/o poros que contrarresten la capacidad protectora del recubrimiento, tal como sucede con el aluminizado sobre aleaciones TiAl, según fue reportado por Kim y colaboradores [16].

Durante el calentamiento, el material que formará el recubrimiento difunde desde el empaque hacia la superficie del metal mediante una combinación de reacciones químicas y transporte de masa en fase gaseosa [17]. Las reacciones químicas específicas entre la fase gaseosa en el empaque y la superficie del

sustrato suministran los elementos del recubrimiento, los cuales difunden en el sustrato gracias a las altas temperaturas del proceso [18]. Hay varias ventajas de la cementación empacada en comparación con otros procesos para producir recubrimientos resistentes a la corrosión a alta temperatura [19]: 1.mejora a un costo moderado la resistencia a la corrosión a alta temperatura sin equipos costosos, 2.aplicabilidad a una amplia variedad de composiciones de la aleación (basadas en hierro, níquel y cobalto), y 3.habilidad para recubrir grandes piezas de trabajo de formas diferentes e intrincadas.

La aluminización de aceros por técnicas de cementación empacada puede lograrse mediante el uso de polvo de aluminio, alúmina y cloruro de amonio como materias primas. La cantidad de Al introducido y el cambio asociado en la microestructura depende de la composición del empaque, de la temperatura y del tiempo de reacción [20]. En este trabajo, se estudió la formación de un recubrimiento difundido de aluminio sobre acero ferrítico T91 y la resistencia a la oxidación del material recubierto.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se realizó el corte y limpieza superficial de las probetas de acero T91 hasta acabado de lija de SiC No 600. El aluminizado se aplicó mediante una mezcla en polvo compuesta por 15% Al, 1% NH_4Cl y el balance de Al_2O_3 que actúa como relleno inerte. Los sustratos junto con los polvos de empaque se introdujeron en un crisol de alúmina cubierto con una tapa de alúmina y sellado mediante un cemento cerámico Ceramabond[®]. Los crisoles sellados se dejaron curar durante 24 horas a temperatura ambiente, luego se introdujeron en un horno de alta temperatura con atmósfera controlada y flujo de Argón y se calentaron hasta 900°C durante un periodo de 19 horas, seguido de enfriamiento sin control de velocidad. Las muestras enfriadas se retiraron del empaque y se limpiaron en un baño ultrasónico con etanol al 95% de pureza para remover cualquier material del empaque que se hubiera adherido a la superficie del acero.

Para mejorar la morfología del recubrimiento aluminizado se realizó una modificación al procedimiento tradicional de cementación empacada, esta vez bloqueando el contacto directo de la muestra con el empaque en polvo mediante la introducción de la misma en medio de dos láminas delgadas de alúmina en la mitad del crisol/reactor. De esta forma se podría evitar la formación de depósitos de Al, provenientes del empaque, sobre la superficie de los sustratos cuando la temperatura del horno sobrepase la temperatura de fusión del Al (660°C). Las láminas de alúmina actuarían también controlando la difusión de cloruros de aluminio hacia la superficie del sustrato, disminuyendo así la difusión del Al hacia el interior del acero y haciendo que tanto el espesor del recubrimiento difundido como su concentración en la superficie sean 3 veces menor.

La figura 1 indica la ubicación del empaque en la técnica tradicional y en la modificación propuesta, puede observarse el efecto “barrera” de las láminas empleadas que permiten aluminizar aceros a temperaturas superiores a los 660°C sin la generación de heterogeneidades superficiales, mediante la disminución del flux del Aluminio hacia el sustrato, para inducir menos defectos de red, mientras que el coeficiente de difusión en estado sólido del Aluminio dentro del sustrato metálico debería mantenerse en ambos casos.

Las probetas recubiertas fueron oxidadas a 850°C durante 7 días. La microestructura de la sección transversal de las muestras recubiertas y oxidadas se examinó utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM), la composición de las películas de recubrimiento y del óxido fueron analizadas mediante Espectroscopía Dispersiva de Rayos X (EDS) y mapeo de elementos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 2 (a) y (b) muestra una micrografía SEM del acero T91 aluminizado por cementación empacada, mediante el arreglo tradicional, a 900°C durante 19 horas y el perfil de concentración del recubrimiento. El recubrimiento difundido tiene un espesor de 850 micras y

muestra un gradiente de concentración de Aluminio hacia el interior que va desde 35% en peso en la superficie del acero, el cual es característico de estos procesos de recubrimientos difusionales.

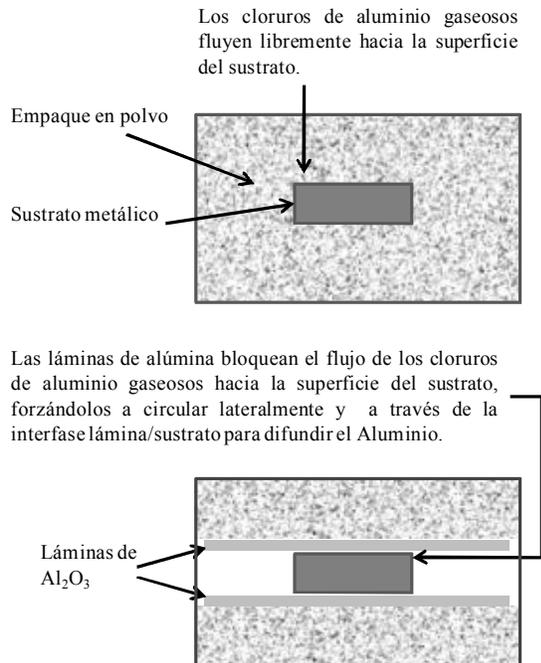


Figura 1. Esquema de los arreglos para cementación empacada tradicional y empleando láminas de Al_2O_3 como barrera

Figure 1. Diagram of arrangements for traditional pack cementation retort and by using Al_2O_3 wafers as barriers

Durante el proceso de cementación empacada se observa que el hierro y el cromo difundieron hacia afuera del sustrato, mientras que el aluminio difundió hacia el interior del acero. Se observa también la presencia de agujeros que posiblemente correspondan a una diferencia entre los coeficientes de difusión de las distintas especies involucradas en el proceso de recubrimiento, lo que es conocido como el efecto Kirkendall.

La superficie del acero T91 recubierto bajo estas condiciones es muy irregular y porosa, además se detecta la formación de múltiples grietas que pudieron originarse durante el crecimiento del recubrimiento debido a tensiones internas, ó también podrían haberse formado durante el enfriamiento en el horno, como una

consecuencia de la diferencia en los coeficientes de expansión térmica (CET) de las fases presentes en el recubrimiento y el sustrato.

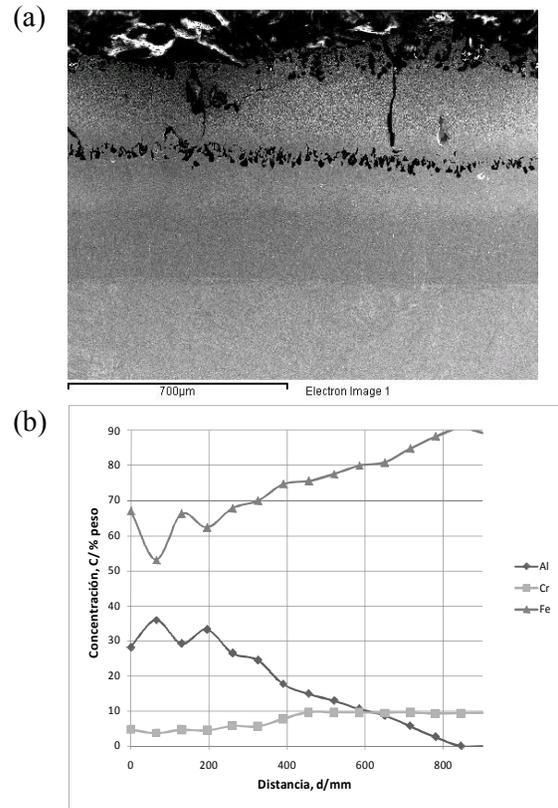


Figura 2. (a) Microestructura y (b) perfil de composición del recubrimiento aluminizado producido por cementación empacada con una composición del empaque de 15% Al, 1% NH_4Cl y 84% Al_2O_3

Figure 2. a) Microstructure and b) Profile composition of aluminized coating produced by pack cementation, with pack composition of 15% Al, 1% NH_4Cl and 84% Al_2O_3

En este sentido, el diagrama de fases ternario del sistema Fe-Al-Cr a $900^\circ C$ [21], indicado en la Figura 3, sugiere que la composición del recubrimiento aluminizado en su superficie (35%wt. Al \approx 52,6%at Al) correspondería a la fase ordenada α_2 (compuesto intermetálico FeAl con Cromo disuelto), que se mantendría hasta unas 400 micras hacia el interior del recubrimiento (16%wt Al \approx 28%at Al) y sería seguida más internamente por una solución sólida de estructura ferrítica, $\alpha(Fe,Cr,Al)$ hasta unas 800 micras de profundidad, la cual corresponde con la microestructura del acero base T91. Los compuestos intermetálicos FeAl

exhiben propiedades físicas y mecánicas únicas que incluyen alta temperatura de fusión, alta dureza, baja densidad y buena resistencia a la oxidación y corrosión [22].

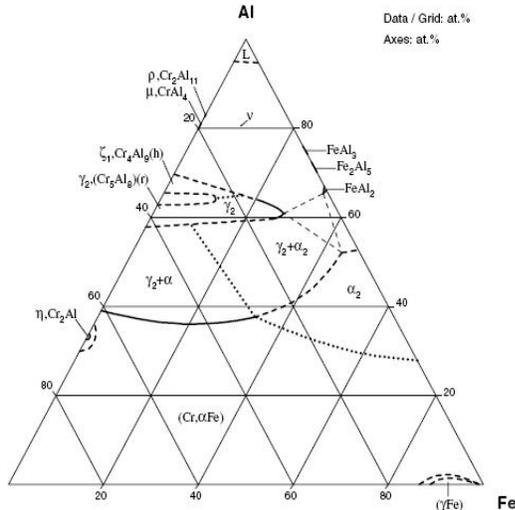


Figura 3. Diagrama de fases ternario del sistema Fe-Al-Cr a 900°C (escala en %at.). Tomado del *Materials Science International Team MSIT*[21]

Figure 3. Ternary phase diagram of the system Fe-Al-Cr at 900°C (Grid at.%). Taken from the *Materials Science International Team MSIT*[21]

Bruce et.al. estudiaron la oxidación de aleaciones FeCrAl y midieron los CET de aleaciones FeCrAl, reportando que para la fase ferrítica desordenada α el CET aumenta levemente con el contenido de Aluminio, mientras que se observaron aumentos más significativos en fases intermetálicas como Fe₃Al y FeAl. Como consecuencia de las amplias variaciones en el CET, las aleaciones estudiadas compuestas por intermetálicos mostraron mayores velocidades de desprendimiento de los óxidos, sin embargo, luego de un continuo desprendimiento de los óxidos y agotamiento de Al del sustrato, estos sustratos ingresan a la fase ferrítica, y el desprendimiento del óxido disminuye [23].

Esta variación en los CET de las 2 fases que estarían presentes en el recubrimiento sería responsable en gran parte de la formación de grietas, las cuales se presentan solamente a través de la que sería la fase intermetálica FeAl.

Las Figuras 4 (a) y (b) muestra la morfología de la sección transversal del recubrimiento oxidado a 850°C durante 7 días.

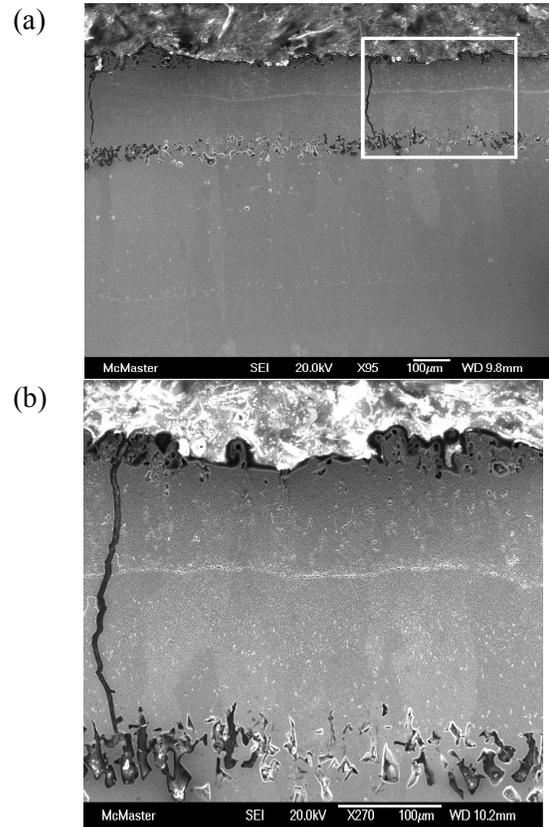


Figura 4. (a) Microestructura del recubrimiento aluminizado después de oxidación en aire a 850°C durante 7 días. (b) Magnificación de la microestructura resaltada en (a)

Figure 4. (a) Microstructure of aluminized coating after oxidation in air at 850 C for 7 days. (b) Magnification of the highlighted zone in (a)

Se observa la persistencia de las porosidades y de las grietas, las cuales no aumentan ni conducen al desprendimiento del recubrimiento sobre el sustrato. Se realizó un mapeo a diferentes acercamientos del recubrimiento y se encontró únicamente una fina capa de óxido sobre la superficie con un espesor no mayor a 5 micras. Este recubrimiento exhibe protección contra la oxidación a corto plazo, debido a las fases presentes en el, pero no se esperaría un comportamiento protector a largo plazo por las

grietas y porosidades inducidas que conducirían a un desprendimiento de la capa protectora.

En la figura 5 (a) y (b) se muestra la morfología del aluminizado sobre la superficie del acero T91 cuando éste se protege del contacto directo con el empaque en polvo durante el proceso de recubrimiento y el perfil de composición del recubrimiento obtenido, respectivamente. Se puede observar que la capa tiene un espesor uniforme de aproximadamente 300 micras, con una microestructura de grano columnar. Según el análisis EDX, se observa que el recubrimiento consiste de dos zonas, la más externa que contempla aproximadamente la mitad del recubrimiento está formada por Fe-Cr-Al, y la más interna está formada solamente por una fase Fe-Cr. El Al penetra por difusión desde el exterior hacia el sustrato metálico, desplazando el Cr hacia el interior del acero y generando la fase interna del recubrimiento.

La composición del recubrimiento en su fase más externa (10%wt.Al / 18%at. Al), corresponde a una solución sólida con estructura ferrítica $\alpha(\text{Fe,Cr,Al})$, de acuerdo al diagrama de fases ternario mostrado en la Figura 3, mientras que su fase interna consistiría de una solución sólida de estructura ferrítica $\alpha(\text{Fe,Cr})$ que se puede observar en el diagrama Fe-Cr, ambas fases del recubrimiento coinciden con la microestructura del sustrato de acero T91.

El uso de las láminas de alúmina sobre la superficie del acero disminuye el flujo de los cloruros de aluminio hacia la superficie metálica, produciendo un crecimiento del recubrimiento de forma más controlada, con una microestructura de grano columnar, según se resalta en la Figura 5(a). También se aprecia que este recubrimiento es libre de imperfecciones superficiales, como el entrapamiento del empaque en la superficie, así como de porosidades en su interior. El recubrimiento obtenido mediante esta modificación en el proceso muestra un perfil de concentración descendente que va desde un 10% en peso en la superficie, lo cual es congruente con el bloqueo difusivo que se presenta en este proceso debido al aislamiento de la muestra de acero del empaque en polvo. Este efecto también se observa en el espesor, puesto que se reduce en

casi 3 veces al compararlo con el producido inicialmente.

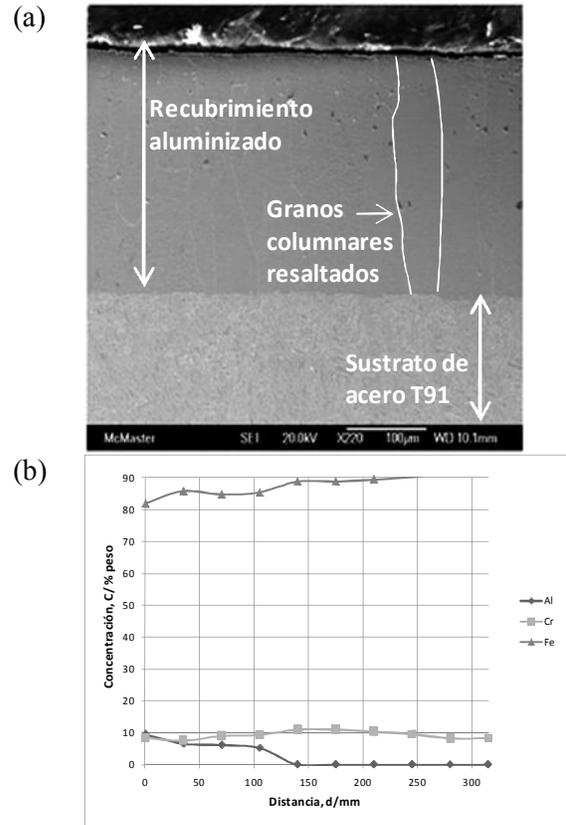


Figura 5. (a) Microestructura y (b) perfil de composición del recubrimiento aluminizado producido por cementación empacada con una composición del empaque de 15% Al, 1% NH_4Cl y 84% Al_2O_3 . Las muestras fueron aisladas del empaque en polvo mediante el uso de laminillas de alúmina

Figure 5. (a). Microstructure and (b) Profile aluminumized coating composition, produced by pack cementation and with packed composition of 15% Al, 1% NH_4Cl y 84% Al_2O_3 . Samples insulated from de powder packed with alumina foils

Luego de la oxidación a 850°C durante 7 días se formó una fina película de óxido sobre la superficie del acero, como se indica en la Figura 6(a). En el crisol que contenía la probeta durante la oxidación no se encontraron evidencias de despegue alguno del recubrimiento. El espesor de la película de óxido fue aproximadamente de 2 micras y está compuesto exclusivamente por Al_2O_3 , como puede observarse en el perfil de concentración de la Figura 6(b) y en la distribución de elementos mostrada en la Figura 7.

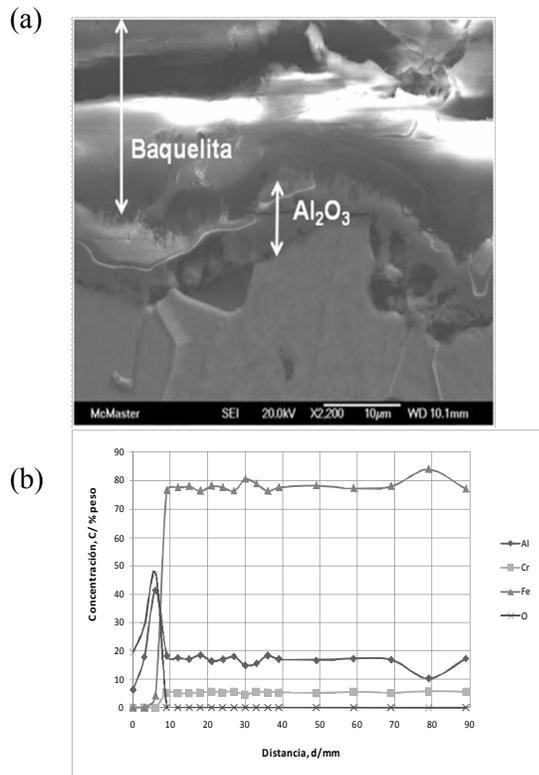


Figura 6. (a) Morfología del acero T91 aluminizado (mediante aislamiento del empaque) y oxidado a 850°C durante 7 días y (b) su correspondiente perfil de concentración

Figure 6. Morphology of T-91 steel aluminized (insolated from the packed) and oxidized in air at 850 C for 7 days. (b). Concentration profile

También se observó la presencia de carbono en la superficie de la muestra, que corresponde al material de montaje de la misma. Se observa al mismo tiempo que durante la oxidación, el cromo difunde hacia la superficie externa pero la capa de alúmina formada detiene su difusión. El menor espesor de la película de óxido producido en este caso podría deberse a la ausencia de porosidades y defectos superficiales que previenen la difusión de oxígeno hacia el interior del acero, y como consecuencia, disminuyen la cinética de crecimiento del óxido sobre la superficie. Es importante también observar que un menor contenido de aluminio en el recubrimiento difundido no es indicativo de una menor resistencia a la oxidación del acero T91 aluminizado. En las Figuras 8 (a) y (b) se observan micrografías a mayor escala del recubrimiento aluminizado luego de la oxidación,

en la figura 8(b) se puede observar el óxido de aluminio formado (alrededor del recuadro señalado) con una morfología de agujas continuas que protegen todo el acero.

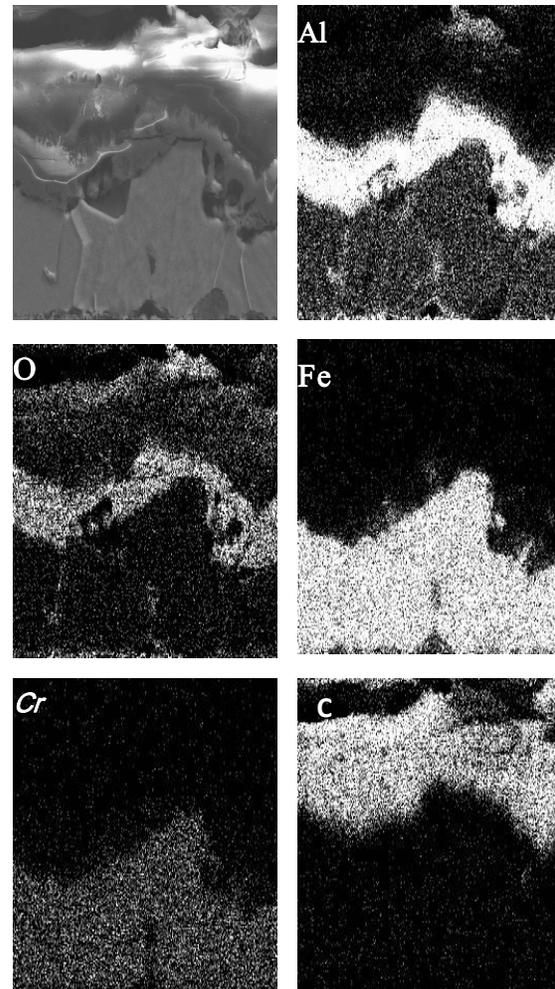


Figura 7. Distribución de elementos en la película de óxido formada sobre el acero T91 aluminizado (mediante aislamiento del empaque) y oxidado a 850°C durante 7 días

Figure 7. Distribution of elements in the oxide film, formed on aluminized T-91 steel (insolated from the packed) and oxidized in air at 850 C for 7 days

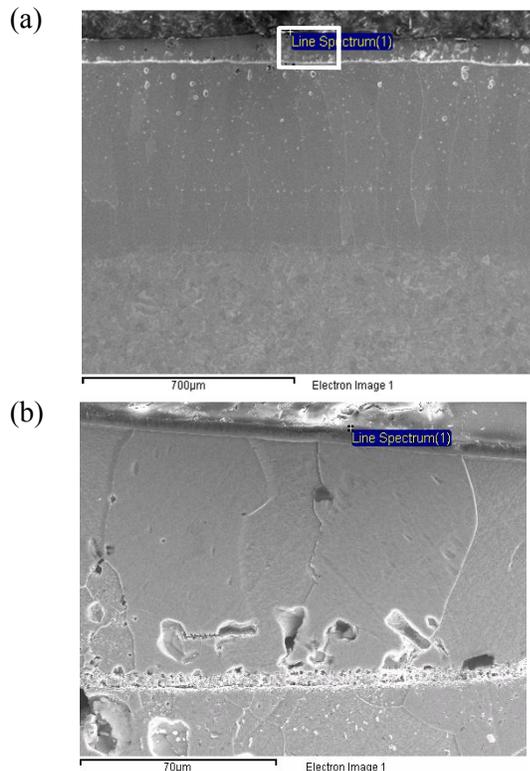


Figura 8. (a) Microestructura del acero T91 aluminizado (mediante aislamiento del empaque) y oxidado a 850°C durante 7 días. (b) Magnificación del recuadro señalado en (a)

Figure 8. (a) Microstructure of aluminized T-91 steel (isolated from the pack powder) and oxidized in air at 850 C for 7 days. (b) Magnification of the highlighted zone in (a)

4. CONCLUSIONES

Se comprobó que la aluminización del acero T91, en un empaque con 15% Al, 1% NH_4Cl y 84% Al_2O_3 durante 19 horas a 900°C, aumenta su temperatura de operación hasta al menos 850°C, exhibiendo una excelente resistencia a la oxidación.

Puede observarse el efecto “barrera” de las láminas empleadas que permiten aluminizar aceros a temperaturas superiores a los 660°C sin la generación de heterogeneidades superficiales, mediante la disminución del *flux* del Aluminio hacia el sustrato, para inducir menos defectos de red, mientras que el coeficiente de difusión en estado sólido del Aluminio dentro del sustrato metálico debería mantenerse en ambos casos.

No es conveniente un enriquecimiento de Aluminio en el sustrato superior al 22%at., cuando la concentración de Cr está alrededor de un 8%, debido a que se presenta un cambio de fase de solución sólida desordenada $\alpha(\text{Fe,Al,Cr})$ a compuesto intermetálico $\alpha_2(\text{FeAl})$, induciendo la formación de grietas durante los ciclos térmicos como consecuencia de la dureza del intermetálico y diferencia en sus CET.

Se evidenció que cuando el recubrimiento aluminizado presenta defectos superficiales conduce a una mayor cinética de oxidación debido a una mayor difusión del Oxígeno a través de los mismos.

Se demostró el beneficio de aislar la muestra de acero del contacto directo con el empaque en polvo, lo cual incide en una difusión controlada del nuevo recubrimiento y brinda una mayor resistencia a la oxidación debido a la ausencia de defectos superficiales.

Se observó que la resistencia a la oxidación en el acero T91 aluminizado no es directamente proporcional a la concentración de Aluminio en el recubrimiento.

REFERENCIAS

- [1] SUNDARARAJAN, T., KURODA, S., KAWAKITA, J., SEAL, S. High temperature corrosion of nanocermet coated 9Cr–1Mo ferritic steel in air and steam Surface & Coatings Technology, 201, 2124–2130, 2006.
- [2] KNODLER, R. Y ENNIS, P. Oxidation of high strength ferritic steels in steam at 650°C: preliminary results of COST 522 projects. Memorias de Baltica V, Vol. 1, 2001.
- [3] SHIBLIA, A., STARR, F. Some aspects of plant and research experience in the use of new high strength martensitic steel P91, International Journal of Pressure Vessels and Piping, 84, 114–122, 2007.
- [4] KOFSTAD, P., BREDESEN, R. High Temperature Corrosion in SOFC Environments, Solid State Ionics, 52, 69-75, 1992.
- [5] PEREZ. F.J., HIERRO. M.P., PEDRAZA. F., GOMEZ. C., CARPINTERO. M.C..

Aluminizing and chromizing bed treatment by CVD in a fluidized bed reactor on austenitic stainless steels. *Surface and Coatings Technology*, 120-121, 151-157, 1999

[6] HINDAM. H., WHITTLE. D.P.. Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys. *Oxidation of Metals*, 18(5-6), 245-284, 1982.

[7] KOFSTAD. P. High Temperature Corrosion. Elsevier Applied Science, New York, 1988.

[8] STOTT. F.H., WOOD. G.C., STRINGER. J.. The influence of alloying elements on the development and maintenance of protective scales. *Oxidation of Metals*, 44 (1-2), 113-145, 1995.

[5] ROHR. V., SCHUTZE. M., FORTUNA. E., TSIPAS. D.N., MILEWSKA. A., and PÉREZ. F.J.. Development of novel diffusion coatings for 9–12% Cr ferritic-martensitic steels. *Materials and Corrosion*, 56 (12), 874-881, 2005.

[6] MEVREL. R. State of the art on High-Temperature Corrosion-Resistant Coatings, *Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*, A120-121, 13-24, 1989.

[7] ZHOU. C., XU. H., GONG. S., KIM. K.Y.. A study of aluminide coatings on TiAl alloys by the pack cementation method. *Materials Science and Engineering A*, 341, 169-173, 2003.

[8] BANGARU. N. V., KRUTENAT. R. C. Diffusion Coatings of Steels: Formation Mechanism and Microstructure of Aluminized Heat-Resistant Stainless Steels. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena*, 2 (2), 806-815, 1984

[9] BATENI. M. R., MIRDAMADI. S., ASHRAFIZADEH. F., SZPUNAR. J. A., and L. DREW. R. A.. Oxidation behavior of titanium coated copper substrate. *Surface and Coatings Technology*, 139 (2-3), 192-199, 2001.

[10] CHIANG. K.T., KALLENBORN. K.J., YUEN. J.L.. Aluminization of copper for

oxidation protection. *Surface and Coatings Technology*, 52 (2), 135-139, 1992.

[11] BIANCO. R., RAPP. R.A.. Pack cementation aluminide coatings on superalloys: code position of Cr and reactive elements. *Journal of the Electrochemical Society*, 140 (4), 1181-1190, 1993.

[12] KIM. S., PAIK. D., KIM. I., KIM. H., and PARK. K.. Effect of aluminizing on high temperature oxidation resistance of TiAl compounds. *Materials Science and Technology*, 14, 822-825, 1998.

[13] BAYER. G., WYNNS. K.. Chromium-silicon diffusion coating. United States Patent N. 5972429, 1999.

[14] KUNG. S.C., RAPP. R.A.. Kinetic study of aluminization of iron by using the pack cementation technique, *Journal of Electrochemical Society: Solid-state Science and Technology*, 135 (3), 731-741, 1988.

[15] BAYER. G.T.. Vapor aluminum diffused steels for high-temperature corrosion resistance. *Coatings & Linings / Materials Performance*, 34 (8), 34-38, 1995.

[16] TSAI, W-T., HUANG, K-E. Microstructural aspect and oxidation resistance of an aluminide coating on 310 stainless steel. *Thin Solid Films*, 366, 164-168, 2000.

[21] MATERIALS SCIENCE INTERNATIONAL TEAM MSIT. Al-Cr-Fe (Aluminium - Chromium - Iron). Stuttgart: SpringerMaterials, 2004.

[22] ENAYATI, M.H., SALEHI, M. Formation mechanism of Fe₃Al and FeAl intermetallic compounds during mechanical alloying, *Journal of Materials Science*, 40, 3933-3938, 2005.

[23] PINT, B.A., PORTER, W.D., WRIGHT, I.G. The Effect of Thermal Expansion on Spallation Behavior of Fe-Base Alumina-Forming Alloys, *Materials Science Forum*, 595-598, 1083-1092 2008.