ESTUDIO DE LA FACTIBILIDAD DE FORMACIÓN DE RECUBRIMIENTOS PROTECTORES POR CVD EN LECHO FLUIDIZADO SOBRE LA ALEACIÓN DE TITANIO Ti-15M0-Al

Francisco J. Pérez^{1*}, Joaquín Lira-Olivares^{2*}, María P. Hierro¹, Jesús Tirado²

1: Universidad Complutense de Madrid. Facultad de CC. Químicas, Dpto. Ciencia de los Materiales. 28040-Madrid, España.

2: Universidad Simón Bolívar. Dpto. Ciencia de los Materiales. 1080-Caracas, Venezuela.

E-mail: fjperez@quim.ucm.es, jlira@usb.ve

Recibido: 20-Mar-2006; Revisado: 08-Ago-2006; Aceptado: 14-Sep-2006 Publicado On-Line el 19-Sep-2006 Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

Se ha estudiado la factibilidad de la formación de recubrimientos protectores de aluminio por deposición química en fase vapor por reactor de lecho fluidizado (CVD-FBR) sobre la aleación de titanio Ti-15Mo-3Al. Antes de realizar los experimentos, se utilizaron los cálculos termoquímicos del sistema usando el método de minimización de energía libre por el software *HSC Chemistry*, como factor de diseño de las condiciones al recubrir la aleación de titanio con Al. Los recubrimientos fueron caracterizados por análisis morfológico superficial y de la sección transversal a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) empleando espectroscopia de dispersión de energía (EDS), mapa de distribución de los elementos y difracción de rayos-X. Se encontró que para las condiciones de H₂/HCl=31/1 y H₂/HCl=15/1, respectivamente, ambas durante una hora, a una temperatura de 395°C, la aleación de titanio Ti-15Mo-3Al presenta una capa de aluminio muy delgada. Los espesores de las capas de aluminio obtenidas para las relaciones de gases de H₂/HCl=31/1 y H₂/HCl=15/1 son de 0,58 y 0,87 μ m respectivamente. De acuerdo a estos resultados, el uso de CVD-FBR es viable para el proceso de deposición de aluminio sobre la aleación de titanio Ti-15Mo-3Al.

Palabras Claves: CVD, FBR, recubrimientos de aluminio, titanio.

Abstract

The feasibility of the formation of aluminum protective coatings by chemical vapor deposition in fluidized bed reactor (CVD-FBR) on the titanium alloy Ti-15Mo-Al and the influence of temperature and gas molar relation on the deposition process have been studied. Before performing the experiments, thermochemical calculations were attained using the free-energy minimization method provided by the *HSC Chemistry* software, as a designing factor of conditions to deposition of Al on titanium alloy. Scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), mapping elements and -X-Ray diffraction have been employed to characterize the coatings obtained. For conditions of H₂/HCl=31/1 and H₂/HCl=15/1, both at 395°C for one hour, the titanium alloy Ti-15Mo-Al exhibits a very thin aluminum layer. The thicknesses of the aluminum layers are 0.58 and 0.87 μ m for gas relations of H₂/HCl=31/1 and H₂/HCl=15/1 and H₂/HCl=15/1.

Keywords: CVD, FBR, aluminum coating, titanium.

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de titanio son utilizadas primordialmente por su baja densidad y elevada relación resistencia/peso. Sin embargo, a elevadas temperaturas tienden a formar una capa de óxido de titanio con malas propiedades protectoras, por lo que deben recubrirse. Adicionalmente, estas presentan deficiencias aleaciones en sus características tribológicas, en la resistencia a la fluencia a altas temperaturas, baja estabilidad térmica, y una resistencia a la oxidación o corrosión menor a la de aleaciones de otros materiales utilizados en aplicaciones a elevadas temperatura [1,2].

Las aleaciones de titanio tipo β , han tomado gran importancia en la industria aeronáutica, debido a que ofrecen una alta resistencia a la corrosión y a la oxidación. Además, estas aleaciones presentan una buena reducción de peso en comparación con otros materiales. La aleación β-21S, es una nueva aleación de titanio, desarrollada para mejorar la resistencia a la oxidación, a la fluencia y la estabilidad térmica a elevadas temperaturas de las otras aleaciones de titanio tipo β [1-3]. Sin embargo, la aleación β-21S no presenta mejores propiedades que otras aleaciones metálicas utilizadas comúnmente por su resistencia a la oxidación. Por lo tanto, aún cuando la aleación β-21S es una aleación de titanio β excepcional en cuanto a su densidad, hay que mejorar su resistencia a la oxidación, ya que su utilización se encuentra restringida a una temperatura máxima de 500°C [1,4].

Un método para mejorar la resistencia a la oxidación a alta temperatura de un material metálico es a través de la deposición química en fase vapor por lecho fluidizado (CVD-FBR) la cual combina las principales ventajas del calentamiento por lecho fluidizado y el método convencional de CVD. Esta técnica utiliza principalmente polvos metálicos para recubrir los distintos sustratos. Los precursores gaseosos son formados en el interior del reactor, a partir de la reacción del gas que contiene el elemento con que se desea recubrir y el gas que activa la reacción [5,6]. El lecho fluidizado permite que la técnica CVD-FBR se caracterice por presentar una temperatura uniforme, una buena distribución y una adecuada mezcla de los gases reactantes. Otra ventaja, es que el sistema alcanza rápidamente el equilibrio porque el reactor permite alcanzar altas velocidades de transferencia de calor v masa disminuvendo la temperatura v el tiempo de operación. Estas características del CVD-FBR evitan la pérdida de reactivos y que se produzcan recubrimientos no uniformes. Adicionalmente, el proceso es muy versátil y flexible, tiene una alta precisión en el control de proceso y presenta un bajo costo operacional [5-8].

El estudio tiene como finalidad establecer la factibilidad de realizar recubrimientos de aluminio depositados por CVD-FBR, sobre la aleación de titanio (Ti–15Mo–3Al) para mejorar su resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas. La deposición de aluminio es para evitar la formación de capas de óxido de titanio (TiO₂) que no presenta buenas propiedades contra la oxidación, en conjunto con los problemas mecánicos de adherencia que esta presenta. Por tanto, el alcance del trabajo es obtener inicialmente una capa de aluminio sobre el sustrato

de titanio, para posteriormente en otras investigaciones optimizar el proceso de recubrimiento y favorecer la formación de intermetálicos de Al-Ti de mejor comportamiento tribológico y mayor resistencia a la oxidación a elevada temperatura que la aleación base, lo que justifica el diseño de este tipo de recubrimientos. Esta aleación puede ser considerada como una aleación β -21S, ya que presentan composiciones similares, con la diferencia que la aleación estudiada no contiene niobio.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Cálculos Termodinámicos

El estudio del comportamiento termoquímico del sistema Ti-Al-H-Cl se realizó mediante el empleo del software "HSC Chemistry for Windows®" Versión 3.02, elaborando los gráficos de las composiciones de las fases gaseosas y condesadas en el mejor intervalo de temperatura para el proceso de recubrimiento por el método de minimización de energía de Gibbs, asumiendo presión igual a 1,05 x 10^5 Pa (1 atm) constante para las condiciones de operación del reactor. Los parámetros considerados para el ambiente del reactor en el lecho fluidizado fueron: un mol de aluminio, y las relaciones molares gases $H_2/HCl=31/1$, $H_{2}/HCl=15/1$ de V $H_2/HCl=12/1$, para el intervalo de temperatura de 0 a 1000°C, con la intención de brindar una amplia visualización de los comportamientos de las distintas especies. La deposición de aluminio sobre el sustrato de titanio se asumió que estaba fundamentada por [6,9,10]:

1. La formación del tricloruro de aluminio gaseoso (AlCl₃) como precursor:

$$Al + 3HCl(g) \rightarrow AlCl_3(g) + 3/2 H_2(g) \quad (1)$$

2. La deposición de Al sobre la superficie del sustrato posiblemente a través de la siguiente reacción de desplazamiento:

$$4/3 \operatorname{AlCl}_3(g) + \operatorname{Ti}(s) \rightarrow \operatorname{TiCl}_4(g) + 4/3 \operatorname{Al}(s) \quad (2)$$

No obstante, no se descarta que la deposición de la película de aluminio sobre la aleación de titanio, se deba a reacciones conjuntas con otros precursores $(AlCl_x)$ que podrían estar favoreciendo dicho proceso [9,10].

2.2 Condiciones de Recubrimiento

Se utilizaron como sustrato, muestras de la aleación de titanio Ti-15Mo-3Al (UNS-58210 denominación según la ASTM) de dimensiones de 10 mm x 10 mm x 0,70 mm, como sustrato para estudiar el proceso de deposición de aluminio por medio de la técnica de CVD-FBR. Todas las probetas fueron desbastadas sucesivamente con papel de esmeril de granulometría 220, 320, 400, 500, por las seis caras de cada probeta, hasta observarse un acabado superficial uniforme y brillante en los mismos.

El equipo de CVD-FBR (Figura 1) se encuentra constituido por cuatro componentes esenciales: el sistema de suministro de los gases reactivos, el sistema de calentamiento (horno, controlador de temperatura y termopar), el reactor, y el sistema de manejo de gases y subproductos residuales (sistema de lavadores). El reactor esta hecho de cuarzo con un diámetro interno de 3,5 cm, y es calentado por un horno externo. El polvo de aluminio "Goodfellow[®]", con un tamaño de partícula menor a 400 µm, v con 99,5% de pureza, se agrega dentro del reactor de cuarzo. Las muestras a recubrir fueron sumergidas por el lecho por medio de una varilla. Mientras el sistema es calentado hasta la temperatura deseada, éste es purgado con argón (99,999% de pureza) manteniendo el lecho fluidizado y evitando la pre-sinterización de las partículas de metal. Una vez, alcanzada la temperatura de deposición, se deja pasar el flujo de gas de hidrógeno (99,998% de pureza) al reactor para purgar cualquier impureza presente en el medio o en las muestras. Entonces, el flujo del HCl gaseoso (99,9% de pureza) fue agregado a la mezcla de gases Ar + H_2 . El HCl(g) reacciona con las partículas de aluminio en el lecho, produciendo los distintos precursores. Consecuentemente se produce la deposición de aluminio sobre el substrato en estudio.

Los procesos de deposición se llevaron a cabo a 395°C, variando la relación de gases H₂/HCl y durante una hora. Posteriormente, se procedió a la caracterización superficial de los recubrimientos, por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de espectroscopia de dispersión de energía (EDS). Cuando se observó presencia de una película de aluminio depositada sobre el sustrato se procedió a realizar análisis de difracción de rayos-X, para identificar las fases que conforman el recubrimiento.



Figura 1. Equipo utilizado para efectuar los procesos de recubrimiento por CVD-FBR de aluminio sobre la aleación de titanio Ti-15Mo-3Al.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 2, corresponde a las simulaciones termoquímicas de composición en equilibrio del sistema de un mol de aluminio con una relación molar de gases: $H_2/HCl = 31/1$, $H_2/HCl=15/1$ y $H_2/HCl=12/1$, respectivamente. Las simulaciones termoquímicas se realizaron para el intervalo de temperatura de 0 a 1000°C, con la intención de brindar una amplia visualización de los comportamientos de las distintas especies.

En la simulación termodinámica correspondiente a la relación molar de gases $H_2/HCl=31/1$ (Figura 2*a*). se puede observar que el AlCl₃ sólido es la principal especie formada en el intervalo de temperatura de 0-100°C y tiene una tendencia a disminuir la cantidad en equilibrio significativamente. El $Al_2Cl_6(g)$ es la especie predominante desde los 100°C hasta aproximadamente los 350°C, temperatura a la cual el AlCl₃(g) comienza ser la principal especie. Esta última, presenta un máximo de estabilidad de cantidad molar para 600°C aproximadamente, para después disminuir su estabilidad con el incremento de la temperatura. Se puede ver que el AlCl(g) comienza ser termodinámicamente estable a partir de los 600°C y el AlCl₂(g) prácticamente no se encuentra favorecido bajo estas condiciones. Para la simulación termodinámica correspondiente a la relación molar de gases $H_2/HCl=15/1$ (Figura 2b),

las cantidades de equilibrio de las distintas especies se ven incrementadas debido a la disminución de la relación molar de gases H₂/HCl. Además, los intervalos de temperatura de estabilidad para las especies estudiadas son afectados ligeramente, mientras que el comportamiento general de éstas permanece similar. De igual manera, en la simulación termodinámica correspondiente a la relación molar de gases $H_2/HCl=12/1$ (Figura 2c), se puede observar con un mayor detalle el efecto de disminuir la relación molar de gases H₂/HCl, especialmente en la cantidad en equilibrio de las distintas especies. En consecuencia, en los tres diagramas se observa que el comportamiento de las curvas termodinámicas de las diferentes especies gaseosas o condensadas de los mismos es muy semejante, pero sus diferencias en las cantidades molares en equilibrio se van incrementando a medida que se disminuye la relación H₂/HCl.

En las simulaciones termoquímicas mostradas anteriormente, el AlCl₃(g) presentaba un máximo de cantidad de equilibrio para los 600°C aproximadamente, esta temperatura no es viable para la realización del proceso de recubrimiento por CVD-FBR debido que la temperatura de fusión del aluminio es de 657°C y efectuar ensavos de deposición para dicha temperatura podría provocar la sinterización del polvo de dicho metal, que implicaría efectos negativos al lecho fluidizado y a las propiedades del recubrimiento. Por lo tanto, se tendería a pensar en realizar procesos de recubrimientos por CVD-FBR a temperaturas cercanas a los 600°C, evitando la sinterización del aluminio, pero el método de CVD-FBR comprende el proceso simultáneo de la formación de precursores gaseosos y del recubrimiento, por consiguiente, se puede dar un ataque corrosivo por parte del HCl sobre la muestra de titanio que podría afectar el proceso de deposición de aluminio sobre su superficie.

En el proceso de establecer condiciones adecuadas de recubrimiento, se debe considerar que altas velocidades de deposición disminuyen la uniformidad de la película depositada [11]. Un balance del análisis termoquímico, del sustrato, del elemento de deposición, calidad de la película, y el tiempo del proceso, permite establecer el intervalo de temperatura entre 375 y 400°C para estudiar la factibilidad de depositar aluminio sobre la aleación de titanio por medio de CVD-FBR.



Figura 2. Simulación termoquímica del sistema de un 1 mol de aluminio con una relación molar de gases: (*a*) $H_2/HCl = 31/1$, (*b*) $H_2/HCl = 15/1$, (*c*) $H_2/HCl = 12/1$. Se puede ver en los tres gráficos que para una temperatura de 600°C, la cantidad molar en equilibrio del tricloruro de aluminio gaseoso (AlCl₃(g)) tiene un máximo independiente de las relaciones molar de gases H_2/HCl .

En la Figura 3, correspondiente a la imagen SEM y espectroscopia de dispersión de energía (EDS) realizado sobre la superficie de la muestra de Ti-15Mo-3Al, sometida al proceso de recubrimiento por CVD-FBR con una relación de H₂/HCl=12/1 y gas fluidizante argón, a 395°C y un tiempo de duración de una hora, se puede observar que la superficie de la muestra presenta una morfología sin recubrimiento de aluminio, con grietas y regiones de ataque localizadas. El alto porcentaje de oxígeno detectado indica una elevada sensibilización de la superficie de la muestra debido al ataque del cloruro de hidrógeno, que sumado a la afinidad del titanio por el oxígeno produce su oxidación. Por lo cual, la interacción del HCl con el sustrato es predominante sobre la formación de AlCl₃(g), para $H_2/HCl=12/1$.

En las Figuras 4*a* y 4*b* correspondientes a las imágenes SEM y espectroscopia de dispersión de energía (EDS), realizadas sobre la superficie de las

muestras de la aleación Ti-15Mo-3Al, recubiertas por CVD-FBR con relaciones molares de gases $H_2/HCl=31/1$ y 15/1, y gas argón, durante una hora a 395°C, se puede observar que ambas superficies presentan una capa de aluminio formada por los procesos de nucleación y crecimiento de partículas de aluminio depositadas sobre la superficie del material.

El análisis de difracción de ravos-X (Figura 5) reveló la presencia de aluminio en la capa superficial. A partir de estos análisis se puede decir que las reacciones de obtención del precursor deposición $(AlCl_3(g))$ v de se encuentran posiblemente favorecidas cinéticamente а las reacciones de degradación producidas por la interacción del cloruro de hidrógeno con la superficie de la muestra, que también ocurren en estas condiciones.



Figura 3. Imagen SEM y espectroscopia de Dispersión de energía (EDS) realizado sobre la superficie de la muestra de Ti-15Mo-3Al, sometida al proceso de CVD-FBR, en un lecho fluidizado de polvo de aluminio con una mezcla de gases compuesta por una relación de $H_2/HCl=12/1$ y resto de gas argón, durante 1 hora a 395°C.



Figura 4. Imágenes de SEM y espectroscopia de dispersión de energía (EDS) realizado sobre la superficie de la muestra de Ti-15Mo-3Al, sometida al proceso de CVD-FBR, en un lecho fluidizado de polvo de aluminio con una mezcla de gases compuesta: (*a*) por una relación de molar $H_2/HCl=31/1$ y resto argón, durante 1 hora a 395°C y (*b*) por una relación molar de $H_2/HCl=15/1$ y resto argón, durante 1 hora a 395°C. Se puede ver las superficies recubiertas con aluminio y la formación de grietas que se deben posiblemente a la generación de esfuerzos en la intercara sustrato-capa, producido por la interacción del HCl con la muestra.



Figura 5. Difractogramas de la aleación de Ti-15Mo-3Al, obtenidos para las muestras: patrón, sometidas al proceso de CVD-FBR: a $H_2/HCl=31/1$ y $H_2/HCl=15/1$, durante 1 hora a 395°C, respectivamente. Se puede ver la presencia de aluminio y óxido de titanio en las muestras sometidas al proceso de recubrimiento.

Las capas de aluminio formadas sobre las superficies de las muestras de las Figuras 4*a* y 4*b* presentan grietas que se deben posiblemente a la generación de esfuerzos en la intercara sustratocapa, provocados por la degradación de la muestra en el proceso de CVD-FBR producido por la interacción del cloruro de hidrógeno con el sustrato. Estas grietas pueden ocasionar la decohesión y el desprendimiento de la capa de aluminio, produciendo la pérdida de las propiedades protectoras del recubrimiento.

La presencia de oxígeno detectada en la superficie de la muestra por medio del análisis EDS (Figuras 4a y 4b), no se debe solamente al proceso de oxidación de las muestras a través de los canales (grietas y poros) que permite el contacto con el oxígeno sino también a la oxidación de la capa de aluminio debido a que esta presenta una alta afinidad por dicho elemento. En el análisis de difracción de rayos-X se identificó la presencia de óxido de titanio (TiO₂), que puede ser del tipo anatasia o rutilo, aunque es posible que ocurra una mezcla de ambos tipos de óxidos [12]. El óxido de aluminio no se ha detectado por rayos-X debido a que la cantidad, forma y lugar donde se encuentra alojado no alcanza los límites de detección de esta técnica.

La presencia de intermetálicos aluminio-titanio (aluminuros) no son detectados por el análisis de

difracción de rayos-X, ya que el porcentaje de aluminio depositado es muy bajo. La formación de intermetálicos Al-Ti sobre la superficie del material es importante porque estos proveen una mejor resistencia a la oxidación, en especial el tri-aluminio de titanio (TiAl₃) [13]. Sin embargo, el objetivo inicial es la deposición de aluminio sobre el sustrato de titanio para formar Al₂O₃ que presenta mejores propiedades frente a la oxidación que el TiO₂.

En la Figura 6 se presentan las imágenes SEM de la sección transversal de las muestras recubiertas por CVD-FBR, durante una hora a 395°C, con una y $H_2/HCl=15/1$. relación de $H_2/HCl=31/1$ respectivamente. Los espesores de las capas de aluminio depositadas sobre dichas muestras varían desde 0,58 a 0,87 µm a medida que se reduce la relación de gases H₂/HCl, es decir, el espesor de la capa aumenta al incrementar la cantidad de cloruro de hidrógeno que provoca la formación del tricloruro de aluminio gaseoso (AlCl₃(g)). Los espesores de los recubrimientos obtenidos son muy pequeños, por la cual se encuentran por debajo de los requerimientos de la mayoría de aplicaciones técnicas [6]. No obstante, la formación de estas capas de aluminio sugiere que después de un proceso de optimización es posible recubrir la aleación Ti-15Mo-3Al con aluminio obteniendo espesores que cumplan con los requerimientos técnicos, asegurando una capa protectora eficiente en contra de la oxidación a elevadas temperaturas.



(*a*)





Figura 6. Morfología de las secciones transversales de las capas de recubrimientos depositadas en las muestras de Ti-15Mo-3Al, sometidas al proceso de CVD-FBR durante 1 hora a 395°C, con una relación molar de gases: (*a*) $H_2/HCl=31/1$ y (*b*) $H_2/HCl=15/1$. Se observa la capa de aluminio formada sobre el sustrato.

El mapa de distribución de elementos para la muestra sometida al proceso de CVD-FBR con una relación de $H_2/HCl=31/1$ durante una hora, no fue realizado ya que el equipo no detecta la capa de aluminio depositada, pues la misma es muy delgada. No obstante, en la Figura 7 correspondiente al mapa de distribución de elementos para la muestra sometida al proceso de CVD-FBR con una relación molar de $H_2/HCl=15/1$ durante una hora, se puede observar que la capa de aluminio se encuentra sobre la superficie del sustrato manteniendo contacto con la misma. Sin embargo, la capa de aluminio no esta bien dibujada por el análisis espectral debido a su pequeño espesor y a la cantidad depositada.



Titanio



Aluminio





Figura 7. Imagen SEM de la sección transversal y mapa de distribución de los elementos para la muestra de Ti-15Mo-3Al, sometida al proceso de CVD-FBR, con una relación molar de $H_2/HCl=15/1$ y gas argón, durante 1 hora a 395°C.

4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados experimentales y de la discusión de los mismos, se puede concluir que las simulaciones termodinámicas constituyen una guía adecuada para seleccionar los parámetros del proceso y diseñar el sistema, así como también predecir su comportamiento. Por medio de los análisis termoquímicos obtenidos, se estableció que el uso del HCl como gas activador del proceso de deposición puede resultar en una significativa formación del gas precursor (AlCl₃(g)) al reaccionar con el polvo de aluminio a una temperatura de 395°C para recubrir la aleación de titanio Ti-15Mo-3Al.

La formación de recubrimientos de aluminio sobre la aleación de titanio estudiada es factible por el proceso de CDV-FBR, ya que se obtuvieron muestras recubiertas para las relaciones molares de gases $H_2/HCl=15/1$ y 31/1, a 395°C. No obstante, los espesores de las capas de aluminio obtenidas para estos parámetros no representan una capa eficiente en contra de la oxidación a elevadas temperaturas debido a su delgadez. Por lo tanto, se debe desarrollar la optimización del proceso de recubrimiento por CVD-FBR para la aleación estudiada y así promover la formación de capas de aluminio de mayor espesor capaces de formar por interdifusión intermetálicos Al-Ti.

5. REFERENCIAS.

- [1] Donachie Jr MJ, *Titanium: A Technical Guide*. 2da Ed. Materials Park, Ohio (EE..UU.): ASM International, 2000, p. 5-11 (Cap. 2).
- [2] Hoja técnica del producto *Timetal*[®] 21S: High Strenght, Oxidation Resistant Strip Alloys (*Ti-15Mo-3Nb-3Al-.2Si*) [En línea]. Denver (EE.UU.): Titanium Metals Corp. (TIMET) [Citado 07-Ago-2006]. Disponible en la Web: <http://www.timet.com/21sframe.html>.
- [3] Weiss I, Semiatin SL, Mat. Sci. Eng. A-Struct 1998; A243 (1-2): 46-65.

- [4] Galasso FS, *Chemical Vapor Deposited Materials*. Boca Raton (EE.UU.): CRC Press, 1991, p. 1-17.
- [5] Pérez FJ, Hierro MP, Pedraza F, Gómez C, Carpintero MC, Surf. Coat. Technol. 1999; 120-121: 151-157.
- [6] Sanjurjo A, Lau K, Wood B, Surf. Coat. Technol. 1992; 54-55 (1-3): 219-223.
- [7] Kinkel S, Angelopoulos GN, Dahl W, Surf. Coat. Technol. 1994; 64 (2): 119-125.
- [8] Pérez FJ, Hierro MP, Carpintero C, Pedraza F, Gómez C, Surf. Coat. Technol. 2001; 140 (2): 93-98.
- [9] Voudouris N, Angelopoulos GN, *High Temp. Mater. P.* 1998; 2 (2): 165-175.
- [10] Voudouris N, Christoglou CH, Angelopoulos GN, Surf. Coat. Technol. 2001; 141 (2-3): 275-282.
- [11] Tsipas DN, Anthymidis KG, Flitris Y, J. Mater. Process. Tech. 2003; 134 (2): 145-152.
- [12] Teter DF, Robertson IM, Birnbaum HK, Acta Mater. 2001; 49 (20): 4313-4323.
- [13] Leyens C, Peters M, Kaysser WA, Surf. Coat. Technol. 1997; 94-95 (1-3): 34-40.