

ESTUDO COMPARATIVO DE CORROSÃO EM ALTAS TEMPERATURAS EM REVESTIMENTOS DE $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlPO}_4$ E Al_2O_3 NO AÇO P92*

Gerson Ortiz Gallo¹
Fernando Cosme Rizzo²
Axel Kranzmann³
Mauricio de Jesus Monteiro⁴
Wencke Schulz⁵
Marianne Nofz⁶
Regine Sojref⁷

Resumo

A geração de energia através da queima de combustíveis fósseis é hoje um dos processos mais utilizados no mundo. O incremento de CO_2 ultimamente na atmosfera é um dos principais responsáveis pelo aquecimento global. *Oxicombustão* é um processo que permite uma utilização mais eficiente e limpa do carvão com emissões zero de CO_2 . Porém, devido ao ambiente característico desse processo, que é composto por uma mistura de gases de combustão principalmente por $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ em altas temperaturas, tubulações de trocadores de calor de plantas industriais que utilizam esta tecnologia sofrem um processo corrosivo severo. O desenvolvimento de novos revestimentos protetores, termicamente e quimicamente estáveis, capazes de resistir a esse processo corrosivo é uma alternativa. Neste trabalho, foi realizado um estudo comparativo entre a eficácia de um revestimento de alumina Al_2O_3 e a de um revestimento duplo de $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlPO}_4$ na proteção do aço P92 em um ambiente característico do processo oxicombustão. Foram utilizadas técnicas de microscopias ótica, de varredura e de espectroscopia por dispersão de energia de Raios-X para a caracterização do processo oxidativo. Os resultados demonstraram uma alta resistência à corrosão nos dois revestimentos com a formação de óxidos protetores de Mn/S/O, indicando um menor grau de oxidação no revestimento duplo.

Palavras-chave: Corrosão em altas temperaturas; Aço P92; Revestimentos protetores; Oxicombustão.

COMPARATIVE STUDY OF HIGH TEMPERATURES CORROSION $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlPO}_4$ E Al_2O_3 AND COATINGS ON P92-STEEL

Abstract

Energy generation through the burning of fossil fuels is today one of the most used processes in the world. The recently increasing CO_2 in the atmosphere is a major contributor to global warming. Oxyfuel is a process that allows a more efficient and clean use of coal with zero CO_2 emissions. However, due to the characteristic environment of this process, which is composed of a mixture of flue gases mainly by $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ at high temperatures, industrial plant heat exchanger piping using this technology undergoes a severe corrosive process. The development of new thermally and chemically stable protective coatings capable of resisting this corrosive process is an alternative. In this work, a comparative study was carried out between the efficiency of an Al_2O_3 alumina coating and that of a double coating of $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlPO}_4$ in the protection of P92 steel in an environment typical of the oxyfuel process. Optical microscopy, scanning microscopy and X-ray energy dispersion spectroscopy techniques were used to characterize the oxidative process. The results demonstrated a high corrosion resistance in both coatings with the formation

of protective Mn / S / O oxides, indicating a lower degree of oxidation in the double coating.

Keywords: High temperature corrosion; P92 Steel; Protective coatings; Oxyfuel

- ¹ Engenheiro de Petróleo, Mestre, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro-PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Email: gerzon3112@hotmail.com
- ² Engenheiro Metalúrgico, Doutor, Professor, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro-PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: rizzo@puc-rio.br
- ³ Físico, Doutor, Diretor do Departamento 5.1, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung BAM, Berlim, Alemanha. E-mail: axel.kranzmann@bam.de
- ⁴ Engenheiro Mecânico, Doutor, Tecnologista, Instituto Nacional de Tecnologia INT, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: mauricio.monteiro@int.gov.br
- ⁵ Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung – BAM, Berlim, Alemanha. E-mail: wencke.schulz@bam.de
- ⁶ Doutora, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung – BAM, Berlim, Alemanha. E-mail: marianne.nofz@bam.de
- ⁷ Doutora, Departamento 9, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung – BAM, Berlim, Alemanha. E-mail: regine.sojref@bam.de

1 INTRODUÇÃO

A produção de energia baseada na queima de carvão possui alta eficiência energética e uma ótima relação custo-benefício, porém, devido às emissões de gases contaminantes como CO₂ e SO₂ inerentes a esse processo, há uma grande preocupação com as questões ambientais. O aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera tem sido considerado um dos fatores responsáveis pelo aquecimento global, representando um dos grandes desafios para a sociedade, principalmente, devido à sua relação com as mudanças climáticas, o que acarreta diversos problemas ambientais [1][2]. O limite máximo recomendado de concentração de CO₂ no ar é de 350 ppm, limite que foi ultrapassado em 1990 e que continua aumentando. Segundo relatório da agência “National Aeronautics and Space Administration” (NASA), até abril de 2019 essas emissões já atingiram o valor de 411 ppm [3].

Diferentes métodos têm sido propostos a fim de diminuir a concentração de CO₂ na atmosfera. Entre os principais processos que visam a captura e sequestro de CO₂ estão a captura por pre-combustão, pós-combustão e oxicombustão sendo esta a única em lograr uma captura de quase 100% de CO₂ [4].

Na técnica oxicombustão, a combustão ocorre com utilização de oxigênio puro ao invés de ar. O ar, composto por O₂ e N₂, é submetido a um processo de separação em que todo o N₂ é retirado. A temperatura de queima dos combustíveis fósseis com O₂ puro pode ser muito alta, cerca de 3500 °C. Para minimizar esse efeito, os gases de combustão como vapor de água e dióxido de carbono retornam para serem reciclados e reduzem a temperatura de chama. Por este motivo, o uso desta tecnologia gera uma maior eficiência na transferência de calor na caldeira, cerca de 5% maior em comparação com usinas de combustão com ar [4][5].

O uso deste processo requer materiais altamente resistentes a altas temperaturas e à corrosão, pois a atmosfera típica (CO₂, H₂O, SO₂) pode aumentar e degradar o material rapidamente [6]. Novas usinas de geração de energia estudam a viabilidade do uso de ligas comercialmente existentes em temperaturas mais elevadas e gases ricos em CO₂ [5]. Um dos aços mais empregados para tubos de superaquecimento em usinas de carvão é o P92, um aço ferrítico-martensítico contendo 9% de Cr, que promove a formação de camadas protetoras ricas em óxido de cromo [6][7][8]. Este aço é utilizado em diversas aplicações, como reatores nucleares, usinas de refino de petróleo e de geração de energia com combustíveis fósseis, sendo projetado para formar um filme fino de óxido protetor rico em Cromo (Cr₂O₃) [5][9].

Embora o aço P92 forme óxidos protetores resistentes à corrosão quando exposto à alta temperatura [8][10], ambientes agressivos podem acelerar o processo oxidativo deste aço, promovendo o crescimento uma camada de óxido de ferro como a hematita (Fe₂O₃) e a magnetita (Fe₃O₄). Este fenômeno está, provavelmente,

associado a danos na camada interna protetora e à formação de uma camada externa não protetora [5][9][10].

A utilização de revestimentos protetores no aço P92 é uma alternativa para aumentar a resistência à corrosão em altas temperaturas desse aço e, desta forma, aumentar a vida útil desse material. O uso de revestimentos é altamente desejável, pois melhora a aparência do material, reduz defeitos locais e aumenta a proteção a superfícies de aços [11]. Cabe destacar que os revestimentos protetores não deterão a oxidação em sua totalidade. Estes minimizam o suprimento de oxigênio na superfície e controlam as reações na superfície do aço. Entretanto aplicação de um revestimento nem sempre é perfeita e sua eficácia depende da técnica e do tipo de deposição [12].

A resistência à corrosão conferida a ligas metálicas pela aplicação de revestimentos está associada ao filme depositado, que deve ser inerte, aderente, impermeável, contínuo e estável a altas temperaturas. Além disso, o revestimento deve apresentar boa compatibilidade química e microestrutural, alta resistência mecânica para longos períodos e coeficiente de expansão térmica semelhante ao da liga metálica [4].

Neste trabalho, foi realizado um estudo comparativo entre a eficácia de um revestimento de alumina Al_2O_3 e a de um revestimento duplo de $Al_2O_3 + AlPO_4$ na proteção do aço P92 (Fe-9%Cr) em um ambiente característico do processo oxidação. Além disso, amostras do aço P92 sem revestimento também foram oxidadas nas mesmas condições das amostras com revestimentos, desta forma foi possível analisar o grau de proteção conferido pelos revestimentos ao aço. Os resultados mostraram que ambos os revestimentos foram capazes de aumentar a resistência à corrosão do aço P92, sendo que o revestimento duplo foi mais eficaz que o revestimento de alumina.

2 DESENVOLVIMENTO

2,1 Materiais e métodos

A composição química do aço P92 utilizado neste trabalho é apresentada na (Tabela 1)

Tabela 1. Composição aço P92 ferrítico-martensítico [12]

Grau	%Cr	%Ni	%C	%P	%S	%Si	%Mn
	9,14	0,119	0,115	0,013	0,0033	0,22	0,454
Grau	%Mo	%V	%N	%W	%Nb	%B	%Al
	0,4	0,155	0,039	1,979	0,055	0,0022	0,011

Os ensaios de oxidação foram realizados a 650°C por 2000h em uma mistura gasosa, típica do processo de oxidação, cuja composição é apresentada na (Tabela 2).

Tabela 2. Composição em %Vol do gás oxidação

Gás	CO ₂	H ₂ O	O ₂	S ₂ O	N ₂
%Vol	60	30	2	1	7

Amostras retangulares do aço P92 (20 X 10 X 3 mm) foram oxidadas em um forno tubular horizontal (Figura 1) equipado com uma câmara de reação de alumina com um fluxo da mistura gasosa composto principalmente por H₂O-CO₂ com velocidade de 0,03 m/s e pressão de 80 bar.

Antes dos ensaios de oxidação as amostras em estudo foram revestidas pela técnica de Sol-gel da seguinte forma:

- **Revestimento 1:** Al₂O₃
- **Revestimento 2** Al₂O₃ + AlPO₄

2,2 Revestimentos

2,2,1 Revestimento 1

Revestimentos utilizando o processo de sol-gel têm sido empregados como um método de proteção contra a corrosão em altas temperaturas. Consiste na deposição de um revestimento de Boehmita (Hidróxido de Óxido de alumínio) (γ – AlO(OH)) [13].

Este processo do revestimento utilizando o método de sol-gel é mostrado na (Figura1)

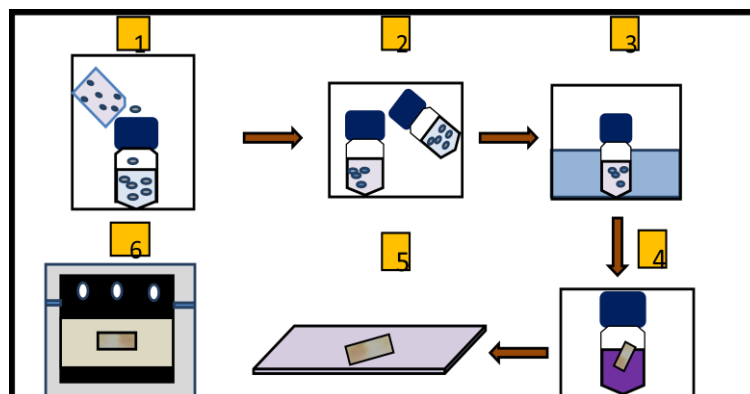


Figura 1. Representação esquemática do processo da preparação da técnica Sol-Gel por imersão para a adição do revestimento de Alumina (Al₂O₃) [5].

2,2,1,1 Método de preparação do Sol-Gel

O procedimento da preparação utilizado é descrito a seguir [13][14] :

- Dispersão de boehmita em pó em etanol por agitação por 20 min a temperatura ambiente.
- Adição de aglutinante Butvar (Polyvinylbutyral type PVB B76) e uma pequena quantidade de iso-propanol (1 wt%) no etanol para melhorar a dissolução e ter uma boa homogeneização e aderência do sol-gel. Este foi colocado durante 5-10 min em banho-maria e resfriado com gelo. A dissolução deste processo foi realizada por técnicas de ultrassom para melhores resultados de agitação. Após dissolução o sol-gel final fica com uma proporção de 15 wt% de Boehmita e 45mg de PVB por grama de sol.
- Limpeza da amostra com etanol e iso-propanol e secar ao ar.

- Imersão da amostra por 20s no sol-gel e retirada lentamente
- Aquecimento a 120°C por 5 min com fluxo de ar. Resfriamento da amostra em temperatura ambiente.
- Aquecimento no forno a 650°C com taxa de aquecimento de 10°C /min. Resfriamento da amostra no forno.

2,2,2 Revestimento 2

Uma camada inferior de alumina Al_2O_3 foi preparado com a mesma técnica mencionada anteriormente. A camada superior de fosfato de alumínio ($AlPO_4$) foi aplicada mergulhando a amostra já revestida com alumina em dihidrogenofosfato de alumínio aquoso seguido de tratamento térmico a 650 °C durante 30 min [1][13]. O tempo de imersão desta amostra foi menor em comparação com o revestimento 1 com a finalidade de diminuir a espessura do revestimento.

Após os ensaios de oxidação as superfícies e as seções transversais das amostras foram caracterizadas por técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) e microscopia ótica (MO).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3,1 Análises da superfície

Micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras após os ensaios de oxidação são apresentadas na (Figura 2). A (Figura 2A) corresponde à amostra recoberta com $Al_2O_3+AlPO_4$ e a figura 2B àquela recoberta com Al_2O_3 . Ambas as micrografias permitem observar micro partículas de formatos irregulares distribuídas heterogeneamente na superfície. A análise química por MEV-EDS permitiu determinar que essas micro partículas são compostas por manganês, enxofre e oxigênio. Segundo N. Wollschlanger, imperfeições na microestrutura do revestimento, rugosidade do material base, ou deformações internas, com o tempo facilitam a difusão do Mn da liga desde o interior do aço até a superfície, onde, em contato com o enxofre e oxigênio do gás de oxidação reagem e permitem a formação de óxidos protetores compostos por Mn/S/O [12][15].

Por outra parte, pequenas partículas de Fe também foram evidenciadas em algumas das regiões de estudo dos revestimentos. Desta forma, o ferro interno pode ter atingido à superfície em pontos isolados e, que uma vez na superfície, reage com o oxigênio dando origem à formação das partículas contendo Fe/O. Segundo N. Wollschlanger com o tempo esses defeitos formam um canal para a difusão do Mn levando à formação do óxido protetor de Mn/S/O [12].

Na análise da (Figura 2), observa-se um maior numero de partículas de Mn/S/O no revestimento contendo somente alumina Al_2O_3 em comparação com o revestimentos duplo $Al_2O_3+AlPO_4$. Uma hipótese seria então um maior numero de defeitos e imperfeições no revestimento de alumina, que foram preenchidos por cristais protetores de sulfeto de manganês [13]. Uma superfie mais limpa é mostrada na (Figura 2A)

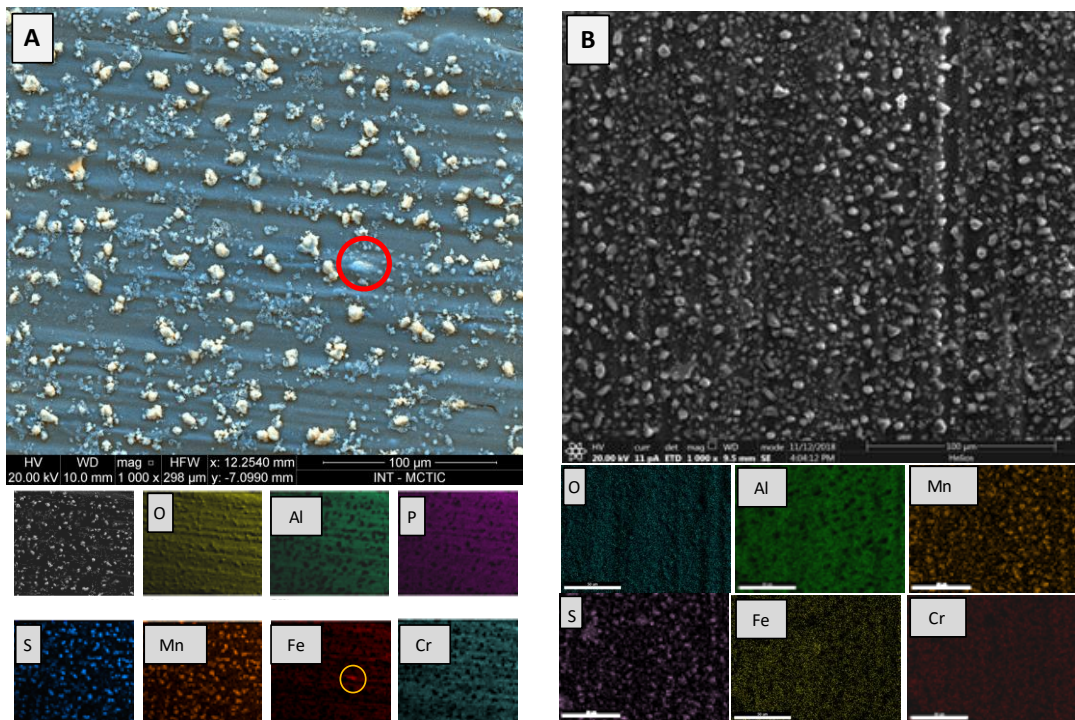


Figura 2. Micrografia das amostras A e B com revestimento: A) $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlPO}_4$ (MEV-FEG) B) Al_2O_3 obtida por (MEV)

Os cristais se formaram pelo rápido processo de difusão de íons de Mn da liga com S/O do gás oxcombustão. Estas partículas oferecem um certo grau de proteção ao material impedindo a oxidação externa. Uma rápida difusão de Mn através dos poros, trincas e vazios, oferece um caminho livre para os íons de Mn que é duas vezes mais rápido do que o cromo [4].

Segundo N. Wollschlaenger após o revestimento de Al_2O_3 ser submetido a 1300h de oxidação com gás de oxcombustão, cristais de Mn/S/O tornaram-se maiores e em menores números [12]. Fenômeno semelhante foi caracterizado no presente trabalho, como é mostrado nas figuras 3A e 4A. Evidências da presença de Fe também foram observadas nas superfícies das amostras (Figuras 3B e 4B).

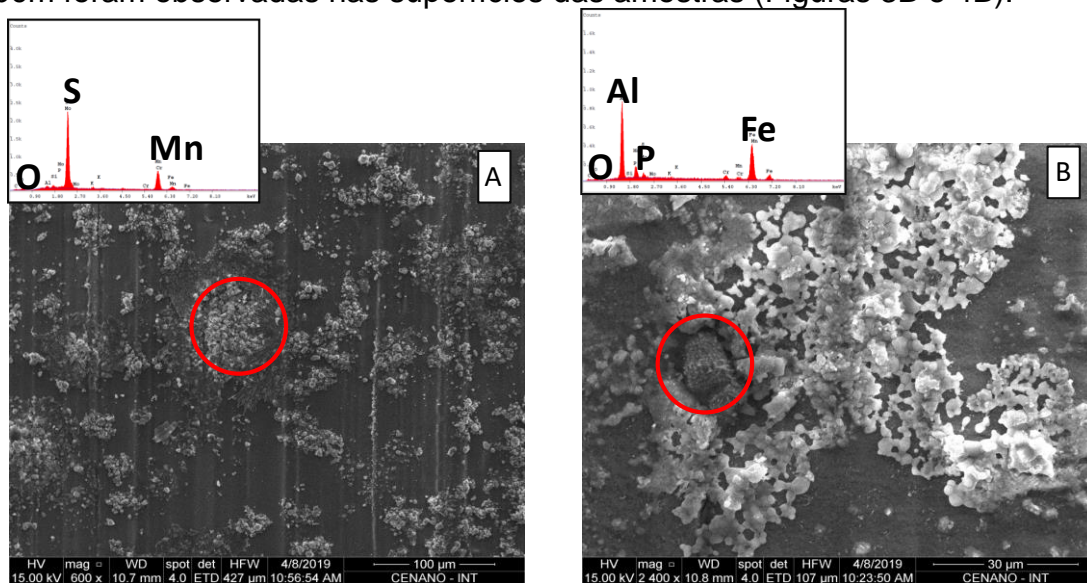


Figura 3. A) Aglomerados de Mn/S/O na superfície do revestimento de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlPO}_4$ (600x), B) oxidação de Fe localizada no aglomerado de Mn/S/O na superfície de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlPO}_4$ em (2400x)

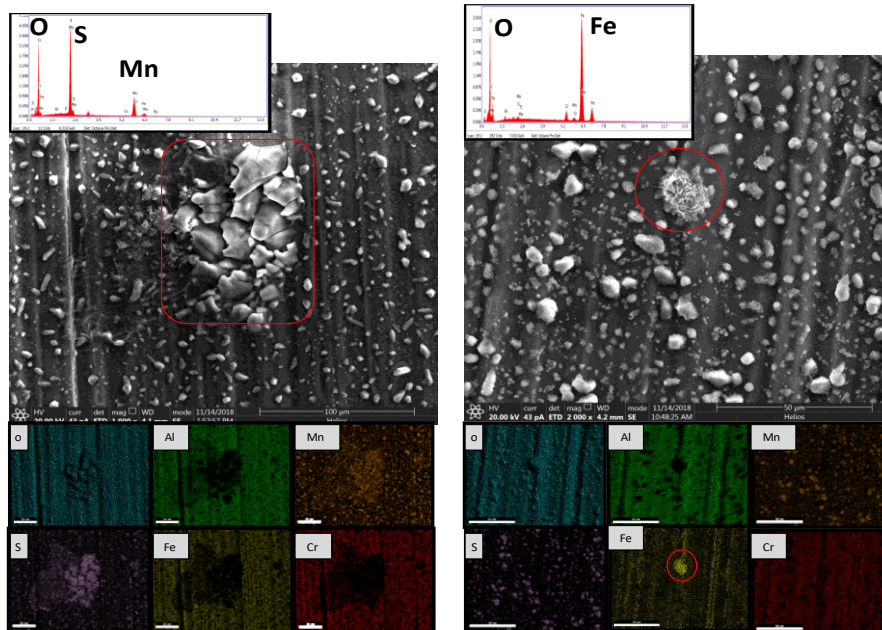


Figura 4. A) Aglomerados de Mn/S/O na superfície do revestimento de Al₂O₃ (1000x), B) oxidação de Fe localizada na superfície de Al₂O₃ (2000x)

Acredita-se que a presença de Fe na superfície das amostras foi ocasionada pela possível interrupção da formação de uma camada de Cromia ou uma possível trinca no revestimento, que permitiu a migração do ferro para a superfície. Uma vantagem da formação de uma camada de Cromia em ligas P92 é evitar um aumento da taxa de corrosão pela difusão dos cátions de ferro para fora e a formação de nódulos desse elemento [5][12].

3,1,1 Comparação quantitativa das partículas de Mn/S/O nos dos revestimentos

Através de uma análise quantitativa realizado no software do microscópio ótico, por meio de um processamento de imagem, se logrou determinar uma diferença do numero de partículas presentes nas superfícies dos revestimentos, mostrado na (Figura 5). O resultado é mostrado na (Tabela 3).

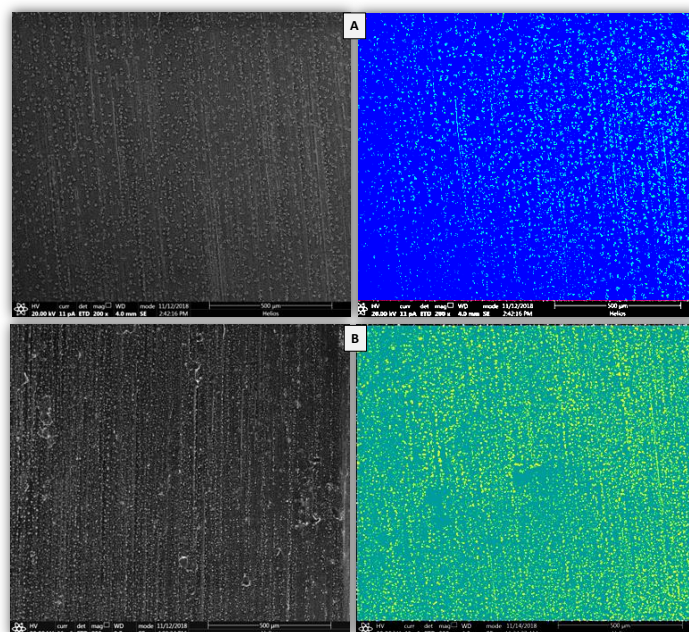


Figura 5. A) Revestimento com Al₂O₃ + AlPO₄ (200x) B) revestimento com Al₂O₃ (200x)

Conforme a análise de processamento digital de imagem comprovou-se uma mínima redução de conteúdo de partículas de Mn/S/O presentes na superfície do revestimento duplo. O resultado da análise foi realizado automaticamente no software.

Tabela 3 Análise quantitativa de partículas contidas nos revestimentos

Revestimento	Área coberta por partículas de Mn/S/O (%)
Al ₂ O ₃ AlPO ₄	5,91
Al ₂ O ₃	8,01

3,2 Análises da seção transversal

Na (Figura 6) apresenta a seção transversal da amostra sem revestimento após os ensaios de oxidação. É possível observar duas camadas distintas, uma interna e outra externa. A camada interna possui espessura de cerca de 128,46 µm enquanto que a externa possui espessura de cerca de 77,07 µm. Além disso, também pode ser observada uma interface que divide as duas camadas.

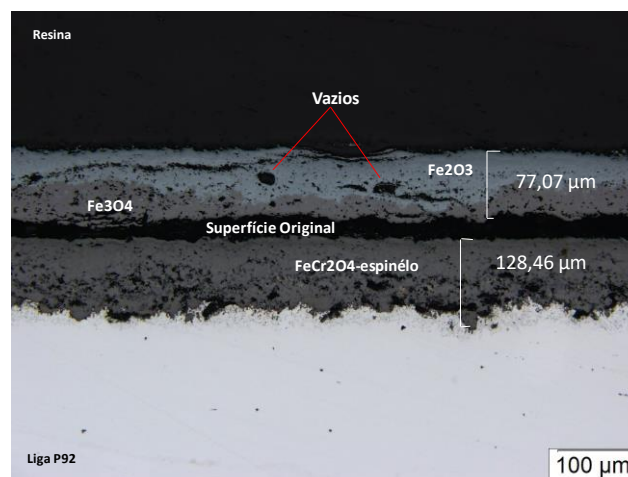


Figura 6. Caracterização metalográfica da seção transversal das camadas de óxido formadas sem revestimento em aço P92 oxidado a 650°C por 2000h [5]

De acordo com as análises de EDS, a região em contato com o maior potencial de oxigênio é formada por hematita (Fe₂O₃), seguido por Magnetita (Fe₃O₄). Estes óxidos crescem pela migração de cátions de ferro para o exterior onde se combinam com o oxigênio. Já a região interna é composta pelo espínélio FeCr₂O₄, formado pela difusão de íons oxigênio do gás para o interior da liga. Características semelhantes podem ser encontrados nas referências [5][8][9].

As (Figuras 7A e B) apresentam a seção transversal das amostras revestidas com Al₂O₃ + AlPO₄ e Al₂O₃ respectivamente. As espessuras dos revestimentos foram de aproximadamente de 4,625µm e 7,62µm, respectivamente, o que indica uma maior espessura no revestimento de alumina. Não foi observada oxidação de ferro interna nem externa nas regiões estudadas.

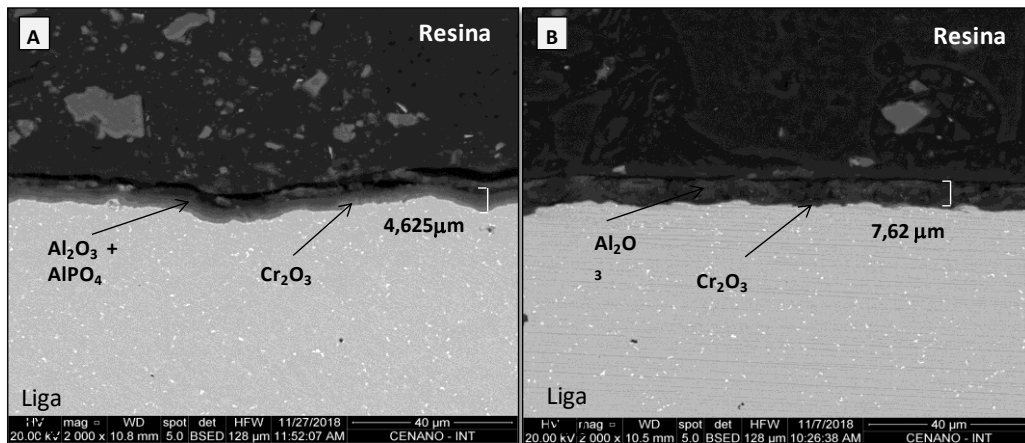


Figura 7. A) (MEV) seção transversal da amostra revestida com $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlPO}_4$ B) (MEV) seção transversal da amostra revestida com Al_2O_3

Os resultados mostram que as amostras com revestimento apresentaram uma redução na taxa de oxidação em comparação com a amostra sem revestimento. As camadas, mesmo que porosas, atuaram como meio de proteção contra a corrosão [14].

As (Figuras 8 e 9) apresentam os mapeamentos de Raios-X da seção transversal das amostras com revestimento de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlPO}_4$ e Al_2O_3 , respectivamente. É possível observar a formação da camada de Cr_2O_3 nos dois revestimentos.

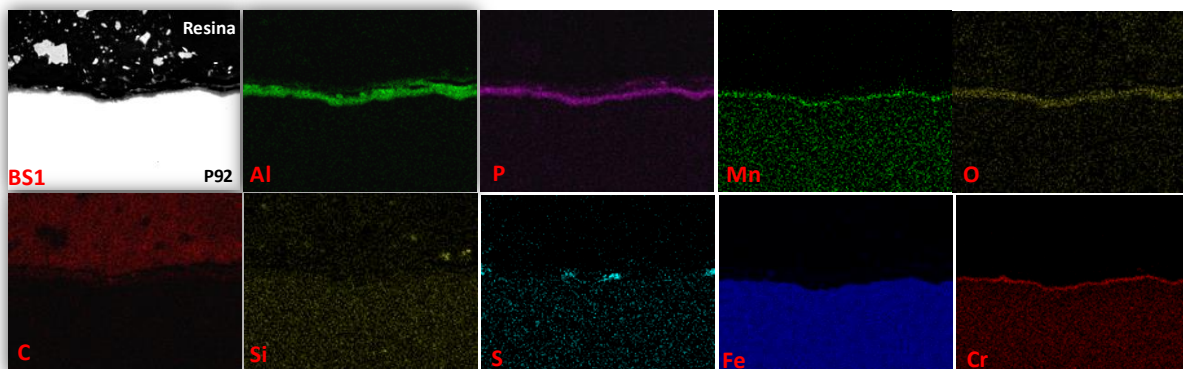


Figura 8. Mapeamento MEV/EDS da seção transversal do aço P92 com revestimento de alumina $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlPO}_4$ oxidado a 650°C por 2000h numa atmosfera de oxicombustão

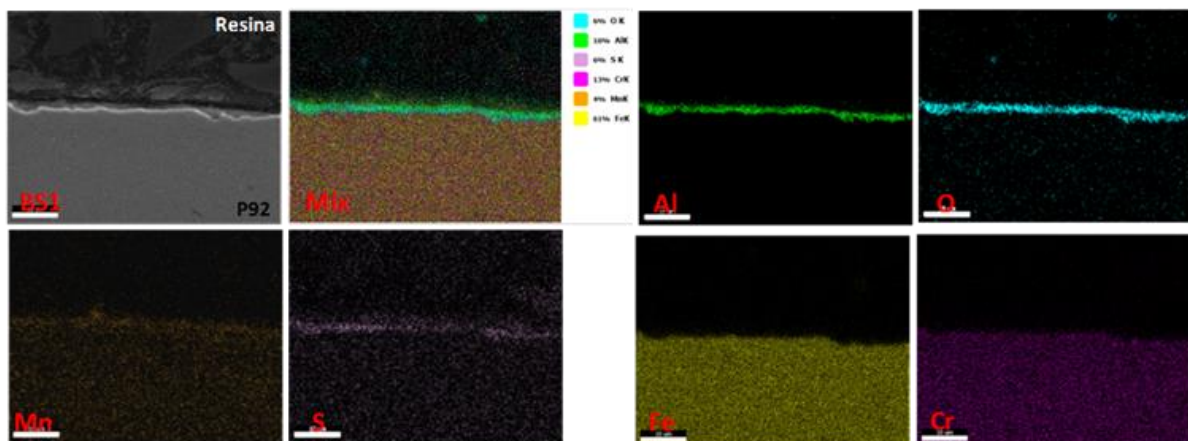
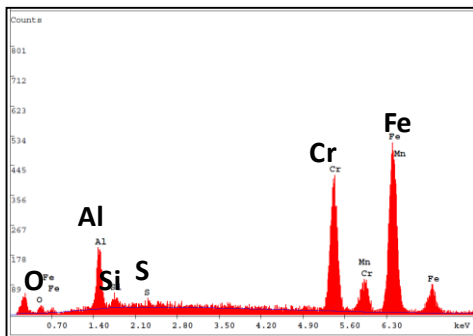


Figura 9. Mapeamento MEV/EDS da seção transversal do aço P92 com revestimento de alumina Al_2O_3 oxidado a 650°C por 2000h numa atmosfera de oxicombustão

A figura 10 apresenta uma análise EDS pontual na interface aço-revestimento da figura 9, que confirma a formação de Cromia na seção transversal.



Elemento	(%) Peso
O	1,06
Al	9,43
S	0,60
Si	1,64
Cr	26,67
Mn	4,23
Fe	56,37

Figura 10. Composição química obtida por EDS da interface, liga-revestimento de alumina Al_2O_3 oxidado a 650°C por 2000h numa atmosfera de oxidcombustão.

4 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que:

- A utilização dos dois tipos de revestimentos confere uma maior resistência à corrosão em temperaturas de 650 °C por 2000h sob fluxo de gás oxidcombustão ao aço P 92.
- Amostras revestidas com $Al_2O_3 + AlPO_4$ apresentaram um menor número de partículas de Mn/S/O em comparação com a amostra revestida com alumina, o que pode indicar um maior grau de proteção à corrosão conferido pelo revestimento duplo.
- Nas regiões de estudo, não se evidenciaram defeitos como trincas ou vazios em nenhum dos revestimentos, possivelmente devido à presença das partículas de Mn/S/O que cresceram preenchendo aqueles defeitos.
- A aplicação de um novo revestimento duplo ($Al_2O_3 + AlPO_4$) resultou um pequeno aumento na proteção contra a corrosão comparado com revestimento de alumina (Al_2O_3).

Agradecimentos

Agradeço ao Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT), e Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (Puc-Rio) pelo apoio ao projeto; também ajuda técnica de Robson Centeno, Carla Ramos, Fernanda Santos, e Francisco Rangel.

5 REFERÊNCIAS

1. DAVYDENKO, L; NAZARCHUK, M; NASIEDKIN, D; PLYUTO, YU; MOSQUERA FEIJOO, M; NOFZ, M; SOJREF, R; DÖRFEL, R. SALIWAN-NEUMANN, R; A. KRANZMANN, A; AND PEREZ, F.J. **Anticorrosion hybrid $AlPO_4/Al_2O_3$ coatings on the surface of P92 Steel for oxy-fuel power plant application, 2014.**
2. MCCULLOCH, I; KEELING, S; MALISCHEK; STANLEY, T. **20 Years of Carbon Capture and Storage**, Accel. Futur. Deploy, 115, 2016.

3. NASA. **Global Climate Change: Vital Signs of the Planet**, 2019.
4. CHANDRA , K; KRANZMANN, A; NEUMANN, R.S; ODER, G; RIZZO, F. **High Temperature Oxidation Behavior of 9–12 % Cr Ferritic/Martensitic Steels in a Simulated Dry Oxyfuel Environment**, 2015.
5. ORTIZ, G; RIZZO, F; MONTEIRO, M; **Avaliação da eficácia da alumina como revestimento do aço P92 na corrosão em altas temperaturas**, 2018.
6. Y.XU; H.XIA; F.GUAN; P.LIU; J.HE; G.ZHAO; X.MAO; B.HAN. **High Temperature Oxidation Kinetics of Alloy Steel in Multi- Component Gases Considering Industrial Steel Heating Furnace Atmosphere**, 2016.
7. BIRKS,N; MEIER,G.H; PETTIT,F.S. **Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals** 2nd Edition, New York, 2006.
8. OLSZEWSKI,T.**Oxidation mechanisms of materials for heat exchanging components in CO₂/H₂O-containing gases relevant to oxy-fuel environments**, 2012.
9. YE, ZWANG; PDONG, H; LI, D; ZHANG, Y; LI, Y.**Oxidation Mechanism of T91 steel in liquid lead-bismuth Eutectic: With Consideration of internal oxidation**, 2016.
10. SAUNDERS, S.R.J; MONTEIRO, M; RIZZO, F. **The oxidation Behavior of metals and alloys at high temperatures in Atmospheres containing water vapor**, 2008.
11. BOISSONNET,G; BOULESTEIX,C; BONNET, G; BALMAIN, J; PEDRAZA, F. **Thermal Transport Properties of New Coatings on Steels for Supercritical Steam Power Plants**, 2017.
12. WOLLSCHLÄGER,N; NOFZ, M; DÖRFEL, I; SCHULZ, W; SOJREF, R; KRANZMANN, A. **Exposition of sol-gel alumina-coated P92 steel to flue gas : Time-resolved microstructure evolution , defect tolerance , and repairing of the coating**,1–11, 2017.
13. NOFZ, M; DÖRFEL I; SOJREF, R; WOLLSCHLÄGER, N; MOSQUERA-FEIJOO, M; SCHULZ, W; KRANZMANN, A. **Thin Sol–Gel Alumina Coating as Protection of a 9% Cr Steel Against Flue Gas Corrosion at 650°C**, Oxid. Met. 1–18, 2017.
14. NOFZ, M; DÖRFEL I; SOJREF, R; WOLLSCHLÄGER, N; MOSQUERA-FEIJOO, M; KRANZMANN, A **Microstructure, smoothening effect, and local defects of alumina sol-gel coatings on ground steel**, J. Sol-Gel Sci. Technol. 81 (2017) 185–194, 2017.
15. BAM PROYECT, **Production of Coatings for New Efficient and Clean Coal Power Plant Materials**, 2017.