

**DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL BASE  $\text{ZrO}_2$  ESTABILIZADOS  
CON  $\text{Y}_2\text{O}_3$  PARA LA PROTECCIÓN CONTRA LA OXIDACIÓN HÚMEDA A  
ELEVADA TEMPERATURA DEL ACERO FERRÍTICO P91**

**Ing. CLAUDIA NIEVES BARRERA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2018**

**DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL BASE  $\text{ZrO}_2$  ESTABILIZADOS  
CON  $\text{Y}_2\text{O}_3$  PARA LA PROTECCIÓN CONTRA LA OXIDACIÓN HÚMEDA A  
ELEVADA TEMPERATURA DEL ACERO FERRÍTICO P91**

**Ing. CLAUDIA NIEVES BARRERA**

**Trabajo de grado para optar al título de:  
MAGÍSTER EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

**Directores**

**Dr. FERNANDO VIEJO ABRANTE**

**Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales**

**Dra. ANA EMILSE COY ECHEVERRÍA**

**Doctora en Ciencia y Tecnología de los Materiales**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2018**

**A mi familia.**

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis directores el Dr. Fernando Viejo y la Dra. Ana Emilse Coy por su gran paciencia, colaboración, disponibilidad total, tiempo, dedicación, apoyo, por sus consejos, por compartir sus conocimientos conmigo y por querer que siempre lo hiciera mejor, por esto y por TODO lo demás Gracias....

Al Dr. Mario A. Macias Lopez por su colaboración, tiempo y disponibilidad para compartir sus conocimientos en difracción de rayos X.

A los ingenieros Camilo A. Picón, Iván J. Gutiérrez y Daniel A. Moreno por su esfuerzo, curiosidad, dedicación y aporte con este gran reto.

A la Ing. Laura rueda por su amistad, apoyo y sabios consejos.

Al Ing. Guillermo Acero y los técnicos Domingo Carreño, Ambrosio Carrillo y Sergio A. Gonzalez por su disposición y servicio.

A los laboratorios de Difracción de Rayos X y Microscopía de la Sede UIS-Guatiguará por la colaboración en los análisis de caracterización de los recubrimientos.

Al grupo de investigación en desarrollo de nuevos materiales (GIMAT), especialmente a mis compañeros los Ingenieros Andrés, Tatiana, Alejandro, Laura, Nicolle, Luis Carlos, Danny, Maria Paz, Carlos, Samanta, Daniel y todos los demás por toda su colaboración y buenos momentos.

A mi familia por su paciencia y su apoyo.

A la Universidad Industrial de Santander por la formación brindada.

**Nunca te rindas!**

## TABLA DE CONTENIDO

|                                                                                                       | Pag.      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>INTRODUCCIÓN .....</b>                                                                             | <b>16</b> |
| <b>1. MARCO TEÓRICO .....</b>                                                                         | <b>18</b> |
| 1.1. CORROSIÓN A ELEVADA TEMPERATURA DEL ACERO FERRÍTICO<br>P91.....                                  | 18        |
| 1.2. SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS SOL-GEL.....                                                | 19        |
| <b>2. ESTADO DEL ARTE .....</b>                                                                       | <b>26</b> |
| <b>3. HIPÓTESIS .....</b>                                                                             | <b>33</b> |
| <b>4. OBJETIVOS.....</b>                                                                              | <b>34</b> |
| 4.1. GENERAL .....                                                                                    | 34        |
| 4.2. ESPECÍFICOS .....                                                                                | 34        |
| <b>5. METODOLOGÍA .....</b>                                                                           | <b>35</b> |
| 5.1. MATERIAL OBJETO DE ESTUDIO .....                                                                 | 36        |
| 5.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL DEL<br>ACERO FERRÍTICO P91.....                       | 36        |
| 5.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES $ZrO_2:Y_2O_3$ . ....                                    | 36        |
| 5.3.1. <i>Síntesis de los soles</i> .....                                                             | 36        |
| 5.3.2. <i>Caracterización de los soles</i> .....                                                      | 37        |
| 5.4. DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.....                                          | 38        |
| 5.4.1. <i>Caracterización de los recubrimientos en estado de polvo</i> . ....                         | 38        |
| 5.4.2. <i>Deposición de los recubrimientos</i> .....                                                  | 38        |
| 5.4.3. <i>Caracterización de los recubrimientos</i> . ....                                            | 39        |
| 5.5. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN HÚMEDA DEL<br>ACERO P91 Y DE LOS RECUBRIMIENTOS..... | 39        |
| 5.5.1. <i>Ensayos gravimétricos</i> . ....                                                            | 39        |
| 5.5.2. <i>Caracterización de los productos de oxidación</i> . ....                                    | 40        |
| 5.5.3. <i>Ensayos de dureza para el acero P91</i> . ....                                              | 40        |
| 5.6. MECANISMO DE PROTECCIÓN-DEGRADACIÓN DE LOS                                                       |           |

|                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| RECUBRIMIENTOS $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ .....                                                                                     | 41 |
| <b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....                                                                                                       | 42 |
| 6.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL DEL ACERO<br>FERRÍTICO P91 .....                                                             | 42 |
| 6.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ .....                                                                  | 43 |
| 6.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$<br>EN POLVO.....                                              | 48 |
| 6.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ .....                                                         | 52 |
| 6.5. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN HÚMEDA DEL<br>ACERO P91 Y RECUBRIMIENTOS $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ A 600 °C ..... | 56 |
| 6.5.1. <i>Evaluación de la resistencia a la oxidación del acero P91.</i> .....                                                               | 56 |
| 6.5.2. <i>Evaluación de la resistencia a la oxidación de los recubrimientos</i><br>$\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ .....                 | 61 |
| 6.6. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN HÚMEDA DEL<br>ACERO P91 Y RECUBRIMIENTOS $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ A 800 °C.....  | 65 |
| 6.6.1. <i>Evaluación de la resistencia a la oxidación del acero P91.</i> .....                                                               | 65 |
| 6.6.2. <i>Evaluación de la resistencia a la oxidación de los recubrimientos</i><br>$\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ .....                 | 70 |
| 6.7. MECANISMO DE PROTECCIÓN DEGRADACIÓN ACERO P91 Y<br>RECUBRIMIENTOS $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ EVALUADOS A 600 °C .....          | 77 |
| 6.8. MECANISMO DE PROTECCIÓN DEGRADACIÓN ACERO P91 Y<br>RECUBRIMIENTOS $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ EVALUADOS A 800 °C. ....          | 79 |
| <b>7. CONCLUSIONES</b> .....                                                                                                                 | 82 |
| <b>8. RECOMENDACIONES</b> .....                                                                                                              | 83 |
| <b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....                                                                                                      | 84 |
| <b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....                                                                                                                    | 95 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                  | Pag. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>Figura 1.</b> Estructuras cristalinas de la circonia pura [71].                                                                                                                                                                               | 25   |
| <b>Figura 2.</b> Diagrama de fase de la estabilización de circonia con adición de itrio [80].                                                                                                                                                    | 25   |
| <b>Figura 3.</b> Metodología implementada.                                                                                                                                                                                                       | 35   |
| <b>Figura 4.</b> Micrografías MEB del acero P91: a) BSE; b) SE; c) Detalle de la micrografía por SE; d) Espectro EDX de los carburos.                                                                                                            | 43   |
| <b>Figura 5.</b> Evolución de la viscosidad de los soles base $ZrO_2$ .                                                                                                                                                                          | 44   |
| <b>Figura 6.</b> Espectro FTIR de: a) precursor $Zr(n-OPr)_4$ ; b) detalle región 2000 - 400 $cm^{-1}$ ; c) deconvolución bandas 1180-1030 $cm^{-1}$ .                                                                                           | 45   |
| <b>Figura 7.</b> Espectros FTIR de los soles base $ZrO_2$ : a) 0% mol $Y_2O_3$ y diferentes tiempos de envejecimiento; b) Detalle de la región 2000-400 $cm^{-1}$ ; c) Deconvolución de la región 1180-1030 $cm^{-1}$ del espectro para 28 días. | 46   |
| <b>Figura 8.</b> Espectros FTIR de los soles base $ZrO_2$ : a) 8% mol $Y_2O_3$ a diferentes tiempos de envejecimiento; b) Detalle de la región 2000-400 $cm^{-1}$ .                                                                              | 47   |
| <b>Figura 9.</b> Espectros FTIR de los soles para 7 días de envejecimiento y diferentes contenidos molares de $Y_2O_3$ .                                                                                                                         | 48   |
| <b>Figura 10.</b> Difractogramas de los recubrimientos en polvo tratados a 400 °C para diferentes % molares de $Y_2O_3$ y tiempos de tratamiento térmico.                                                                                        | 49   |
| <b>Figura 11.</b> Difractogramas de los recubrimientos en polvo tratados a 500 °C para diferentes % molares de $Y_2O_3$ y tiempos de tratamiento térmico.                                                                                        | 50   |
| <b>Figura 12.</b> Difractogramas de los recubrimientos en polvo tratados a 600 °C para diferentes % molares de $Y_2O_3$ y tiempos de tratamiento térmico.                                                                                        | 52   |
| <b>Figura 13.</b> Micrografías MEB de los recubrimientos con 0% mol $Y_2O_3$ para diferentes tiempos de envejecimiento.                                                                                                                          | 53   |
| <b>Figura 14.</b> Detalle de las micrografías MEB de los recubrimientos para 1 y 28 días con 0% mol $Y_2O_3$ .                                                                                                                                   | 54   |
| <b>Figura 15.</b> Micrografía MEB de la sección transversal de los recubrimientos para 28 días.                                                                                                                                                  | 54   |
| <b>Figura 16.</b> Micrografías MEB de los recubrimientos con 4, 6 y 8 % molar $Y_2O_3$                                                                                                                                                           |      |

|                                                                                                                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| para diferentes tiempos de envejecimiento.....                                                                                                                                                              | 55 |
| <b>Figura 17.</b> Curva cinética de ganancia de masa en función del tiempo de oxidación a 600 °C en atmósfera húmeda del acero P91. ....                                                                    | 56 |
| <b>Figura 18.</b> Micrografías MEB del acero P91 oxidado a 600 °C en atmósfera húmeda para diferentes tiempos de exposición.....                                                                            | 57 |
| <b>Figura 19.</b> Detalle de las micrografías MEB del acero P91 oxidado a 600 °C en atmósfera húmeda para 25 y 100 horas de exposición.....                                                                 | 58 |
| <b>Figura 20.</b> a-b) Micrografías MEB de la sección transversal del acero P91 oxidado a 600 °C en atmósfera húmeda durante 100 horas de exposición; c-d) Análisis MEB-EDX de la sección transversal. .... | 59 |
| <b>Figura 21.</b> Difractogramas bajo incidencia rasante del acero P91 oxidado a 600 °C en atmósfera húmeda para diferentes tiempos de exposición. ....                                                     | 60 |
| <b>Figura 22.</b> Evolución de la dureza del acero P91 antes de ser oxidado y después de cada ciclo de oxidación en atmósfera húmeda durante 100 horas de exposición. ....                                  | 61 |
| <b>Figura 23.</b> Curvas cinéticas de ganancia de masa en función del tiempo de oxidación a 600 °C en atmósfera húmeda de los recubrimientos. ....                                                          | 62 |
| <b>Figura 24.</b> Micrografías MEB de los recubrimientos con 0% mol $Y_2O_3$ para diferentes tiempos de envejecimiento, oxidados por 100 horas – 600 °C. ....                                               | 63 |
| <b>Figura 25.</b> Detalle de las micrografías MEB de los recubrimientos para 7 y 14 días con 0% mol $Y_2O_3$ , oxidados por 100 horas – 600 °C.....                                                         | 63 |
| <b>Figura 26.</b> Micrografías MEB de los recubrimientos con diferente contenido en $Y_2O_3$ y tiempo de envejecimiento del sol, oxidados por 100 horas – 600 °C. ....                                      | 64 |
| <b>Figura 27.</b> Curva cinética de ganancia de masa en función del tiempo de oxidación a 800 °C en atmósfera húmeda del acero P91. ....                                                                    | 65 |
| <b>Figura 28.</b> Micrografías MEB del acero P91 oxidado por 25 horas – 800 °C: a) Vista general, b) Detalle, c) Análisis EDX. ....                                                                         | 66 |
| <b>Figura 29.</b> Micrografías MEB del acero P91 oxidado por 50 horas – 800 °C: a) Vista general, b) Detalle, c) Análisis EDX de la zona 2.....                                                             | 67 |
| <b>Figura 30.</b> Micrografías MEB del acero P91 oxidado por 100 horas: a) Superficial, b) Detalle superficial, c) Corte transversal, d) Análisis MEB-EDX de la sección transversal. ....                   | 68 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 31.</b> Difractogramas bajo incidencia rasante del acero P91 oxidado a 800 °C en atmósfera húmeda para diferentes tiempos de exposición. ....                                                                                                                                 | 69 |
| <b>Figura 32.</b> Evolución de la dureza del acero P91: a) antes de ser oxidado y después de cada ciclo de oxidación; b) después de ser oxidado por 100 h con y sin recubrimiento. ....                                                                                                 | 70 |
| <b>Figura 33.</b> Curvas cinéticas de ganancia de masa de los recubrimientos en función del tiempo de oxidación a 800 °C en atmósfera húmeda. ..                                                                                                                                        | 71 |
| <b>Figura 34.</b> Micrografías MEB de los recubrimientos con 0% mol $Y_2O_3$ para diferentes tiempos de envejecimiento, oxidados por 100 horas – 800 °C. ....                                                                                                                           | 72 |
| <b>Figura 35.</b> Detalle de las micrografías MEB de los recubrimientos para 1 y 28 días con 0% mol $Y_2O_3$ , oxidados por 100 horas – 800 °C.....                                                                                                                                     | 73 |
| <b>Figura 36.</b> Micrografías MEB de los recubrimientos con 4 y 8 % molar de $Y_2O_3$ para 1 día de envejecimiento, oxidados por 100 horas – 800 °C.....                                                                                                                               | 74 |
| <b>Figura 37.</b> a-b) Micrografías MEB por electrones retrodispersados de los recubrimientos con 0 y 8 % molar de $Y_2O_3$ para 7 días oxidados por 100 horas – 800 °C; c) Análisis MEB-EDX.....                                                                                       | 75 |
| <b>Figura 38.</b> a-b) Micrografías MEB de la sección transversal de los recubrimientos con 8% mol de $Y_2O_3$ y 28 días, oxidados por 100 horas; c-d) Análisis MEB-EDX. ....                                                                                                           | 76 |
| <b>Figura 39.</b> Mecanismo de protección degradación acero P91 a 600 °C. ....                                                                                                                                                                                                          | 78 |
| <b>Figura 40.</b> Mecanismo de protección degradación acero P91 a 800 °C. ....                                                                                                                                                                                                          | 80 |
| <b>Figura 41.</b> Mecanismo de protección-degradación recubrimientos $ZrO_2:Y_2O_3$ a 800 °C: a) Recubrimiento $ZrO_2-Y_2O_3$ ; películas de oxidación para: b) recubrimiento con 0% $Y_2O_3$ - 1d, c) recubrimiento con 8% $Y_2O_3$ - 1d, d) recubrimiento con 0% $Y_2O_3$ - 28d. .... | 81 |

## LISTA DE TABLAS

|                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabla 1.</b> Algunas propiedades mecánicas del acero P91 [21]. .....                           | 19 |
| <b>Tabla 2.</b> Coeficientes de expansión térmica [CET] de algunos materiales [ $K^{-1}$ ]. ..... | 22 |
| <b>Tabla 3.</b> Composición nominal del acero ferrítico P91 (9Cr-1Mo) [% peso]. .....             | 42 |

## RESUMEN

**TÍTULO:** DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL BASE  $\text{ZrO}_2$  ESTABILIZADOS CON  $\text{Y}_2\text{O}_3$  PARA LA PROTECCIÓN CONTRA LA OXIDACIÓN HÚMEDA A ELEVADA TEMPERATURA DEL ACERO FERRÍTICO P91.\*

**AUTOR:** CLAUDIA NIEVES BARRERA\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Recubrimientos cerámicos, sol-gel, acero P91, oxidación húmeda.

### CONTENIDO:

En el presente trabajo de investigación se sintetizaron recubrimientos cerámicos base  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$  vía sol-gel para la protección contra la oxidación húmeda a elevada temperatura del acero ferrítico P91. Para ello se sintetizaron soles base  $\text{ZrO}_2$  los cuales se monitorearon mediante ensayos reológicos, medidas de pH y espectroscopía infrarroja (FTIR) para diferentes tiempos de envejecimiento y porcentajes molares de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Los recubrimientos se depositaron mediante dip-coating y fueron tratados térmicamente a  $60^\circ\text{C}$  por 2h y  $600^\circ\text{C}$  por 24h. La caracterización de los recubrimientos se realizó por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX). La evaluación de la resistencia a la oxidación húmeda a elevada temperatura se realizó mediante ensayos gravimétricos a 600 y  $800^\circ\text{C}$  empleando un contenido de vapor de agua al 10% vol. por un tiempo de exposición de 100 h y los productos de oxidación fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX). Los resultados obtenidos mostraron que es posible obtener soles con gran estabilidad a lo largo del tiempo de envejecimiento, sin embargo, la adición del  $\text{Y}_2\text{O}_3$  al sistema genera un ligero incremento de la viscosidad de los soles afectando en cierto grado su estabilidad. Por otro lado, su adición en los recubrimientos favorece la estabilidad de la fase tetragonal de  $\text{ZrO}_2$  pero incrementa el grado de amorficidad de la red cristalina. Con respecto a la protección de los recubrimientos sintetizados, estos presentan un excelente desempeño ante el medio oxidante empleado, para las dos temperaturas evaluadas. Adicionalmente, presentan la capacidad de retener parcialmente (a  $800^\circ\text{C}$ ) las propiedades mecánicas del material base, indicando que pueden actuar como barreras térmicas, comportamiento que se hace más notable con la presencia de itrio en el recubrimiento.

---

\* Trabajo de Investigación

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímica, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Directores: Dr. Fernando Viejo Abrante. y Dra. Ana Emilse Coy Echeverría.

## ABSTRACT

**TITLE:** DEVELOPMENT OF  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  SOL-GEL COATINGS FOR PROTECTION AGAINST WET OXIDATION AT ELEVATED TEMPERATURE OF THE P91 FERRITIC STEEL.\*

**AUTHOR:** CLAUDIA NIEVES BARRERA \*\*

**KEYWORDS:** Ceramic coatings, sol-gel, P91 steel, wet oxidation

### CONTENTS:

In the present research work,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  ceramic coatings were synthesized by the sol-gel route with the aim to enhance the wet oxidation behavior of the P91 ferritic steel. For this,  $\text{ZrO}_2$  base sols were synthesized and monitored by rheological tests, pH measurements and infrared spectroscopy (FTIR) for different aging times and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  molar percentages. The coatings were deposited by dip-coating and heat treated at  $60^\circ\text{C} - 2\text{h}$  and  $600^\circ\text{C} - 24\text{h}$ . Later, they were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM-EDX). The evaluation of the wet oxidation resistance at high temperature was carried out employing gravimetric tests at 600 and  $800^\circ\text{C}$ , in furnace air with a 10% vol. water vapor content, and an exposure time of 100 h. The oxidation products were characterized by scanning electron microscopy (SEM-EDX). The results showed that it is possible to obtain sols with high stability throughout the evaluated aging times. Nevertheless, the addition of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  into the system generates a slight increase of the sol viscosity affecting in some degree their stability. On the other hand, the addition of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  stabilizes the tetragonal crystalline structure of  $\text{ZrO}_2$  in the coatings but increases the degree of amorphicity of the crystalline network. Finally, regarding the wet oxidation test, all coatings evaluated exhibited excellent performance against the oxidizing medium used for the two temperatures evaluated. Additionally, they have the ability to partially retain (at  $800^\circ\text{C}$ ) the mechanical properties of base material, indicating that they can act as thermal barriers, behavior that is most notable with the presence of yttrium within the coating.

---

\* Research Work

\*\*Physicochemical Engineering Faculty, Metallurgical Engineering and Materials Science School.  
Advisors: Ph.D. Fernando Viejo Abrante and Ph.D. Ana Emilse Coy Echeverría.

## INTRODUCCIÓN

Los aceros ferríticos Cr-Mo se desarrollaron a mediados del siglo XX para aplicaciones a elevada temperatura [1]. Debido a sus excelentes propiedades mecánicas, así como a su bajo coste en comparación con otro tipo de materiales como son los aceros inoxidables, los aceros ferríticos Cr-Mo son ampliamente utilizados en la industria de generación de energía, principalmente en la industria petroquímica y en centrales eléctricas para el diseño de estructuras y sistemas de tuberías. Un claro ejemplo de la aplicación de estos aceros son las tuberías para transportar vapor de agua generado por calderas y algunos de los componentes de las turbinas de vapor [2, 3].

Particularmente, el acero P9 (9Cr-1Mo) es de gran interés ya que exhibe alta conductividad térmica, buena soldabilidad, bajo coeficiente de expansión térmica, tiene una mayor resistencia a la fluencia en comparación con el acero inoxidable austenítico AISI 304, y presenta un desempeño adecuado frente a la oxidación durante operación en atmósfera de aire hasta temperaturas de 650°C, debido a la formación de una película de óxido protectora compuesta de cromo y molibdeno [1, 4]. Dentro de esta familia de aceros (P9) se destaca el acero P91 (9Cr-1Mo) cuya adición de elementos aleantes como el niobio y el vanadio favorece la formación de carburos y carbonitruros que proporcionan alta estabilidad microestructural, incrementando la resistencia del material por largos periodos de tiempo a elevadas temperaturas de servicio, a la vez que se incrementa la resistencia a la oxidación de la aleación en atmósferas de aire [1, 5].

Sin embargo, la resistencia de este material a dichas temperaturas pero en presencia de vapor de agua se ve seriamente afectada, incrementándose drásticamente su cinética de oxidación [6, 7]. Esto es debido a que, al reaccionar el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con el vapor de agua se da la evaporación del Cr presente en el acero en forma de  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ , favoreciendo la transformación de las capas protectoras de cromo en capas no protectoras de hierro [8]. Es por ello que, en los últimos años, el

efecto del vapor de agua sobre la oxidación de los aceros Cr-Mo ha sido estudiado extensamente [8-13].

El adecuado desempeño del acero ferrítico P91 en atmósfera de vapor de agua se puede obtener a través del diseño de un recubrimiento que permita extender la vida útil del material. En este sentido, una de las alternativas más prometedoras es el empleo del método sol-gel, método que permite la obtención de recubrimientos cerámicos térmicamente estables. Entre ellos se destacan los recubrimientos de óxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ), debido a que tiene un coeficiente de expansión térmica cercano al de la mayoría de los metales, lo que puede reducir la formación de grietas durante su vida de servicio. Por otra parte, dada la elevada dureza del  $\text{ZrO}_2$ , pueden obtenerse notables mejoras en la resistencia al desgaste [14, 15].

No obstante, obtener recubrimientos de  $\text{ZrO}_2$  con estas características requiere de un adecuado proceso de síntesis sol-gel, ya que se debe alcanzar una red homogénea, sin separaciones de fase ni segregaciones. Sin embargo, al emplear precursores base circonia, la síntesis de recubrimientos se dificulta como consecuencia de la elevada reactividad del precursor en presencia de agua, que da lugar a la precipitación de hidróxido de circonio de forma inmediata, originando soles de muy baja estabilidad. De este modo, se hace necesario realizar un control metódico de las variables de síntesis como pH, agentes complejantes, solventes, agua, entre otros, que permita incrementar la estabilización de los soles [16, 17]. Otro factor a tener en cuenta es el carácter polimórfico que presenta el  $\text{ZrO}_2$ , que genera una variación en su volumen al modificar su estructura cristalina tendiendo a sufrir imperfecciones internas, lo que da a lugar fracturas y mal funcionamiento de la película si no es estabilizada con algún tipo de óxido, tales como el  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [15, 18].

Basado en los anteriores antecedentes, el presente trabajo de investigación tuvo como propósito desarrollar recubrimientos sol-gel base  $\text{ZrO}_2$  estabilizados con diferentes porcentajes molares de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sobre el acero ferrítico P91 y evaluar el efecto de diferentes variables de síntesis sobre su calidad y protección contra la oxidación húmeda a elevada temperatura.

## **1. MARCO TEÓRICO**

### **1.1. CORROSIÓN A ELEVADA TEMPERATURA DEL ACERO FERRÍTICO P91**

Los aceros ferríticos son ampliamente utilizados en componentes de plantas de generación de energía con temperaturas de funcionamiento alrededor de 600°C debido a sus buenas propiedades mecánicas a elevada temperatura, así como su buena resistencia a la oxidación en atmósfera de aire [1, 4, 19]. En comparación con los aceros inoxidable austeníticos convencionales, los aceros con contenidos de cromo entre 9-12% presentan un menor coeficiente de expansión térmica y mayor conductividad térmica, así como alta resistencia a la fatiga y a la fluencia térmica [1, 5, 20].

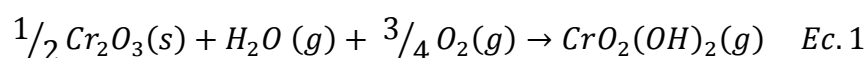
Un subconjunto bien conocido de la familia 9-12% Cr son los aceros 9%Cr-1%Mo, identificados comercialmente P9, ampliamente utilizados en los componentes para las plantas de generación de energía tales como generadores de vapor o tuberías, entre otros [1]. Sin embargo, para mejorar aún más la resistencia a la fluencia y, en general, sus propiedades mecánicas, se han diseñado los aceros modificados 9%Cr-1%Mo (P91) que contienen pequeñas cantidades de Nb y V como microaleantes, donde la presencia de Nb y V favorece la formación de carbonitruros y nitruros con tamaño de partícula inferior a 0,1  $\mu\text{m}$  [1-3, 20]. La aparición de estos precipitados impide el movimiento de dislocaciones libres, disminuyendo el mecanismo de evolución de la fluencia a elevada temperatura, a la vez que se favorece el anclaje de sublímites de grano [2].

Sin embargo, a pesar de las excelentes propiedades mecánicas (Tabla 1) y buen desempeño en atmósfera de aire a elevada temperatura del acero P91, estas características no se mantienen al ser empleados bajo las mismas condiciones, pero en presencia de vapor de agua. Por el contrario, se incrementa de manera crítica la cinética de oxidación del material [2, 5, 9].

**Tabla 1.** Algunas propiedades mecánicas del acero P91 [21].

| <b>Propiedades<br/>mecánicas</b> | <b>Límite<br/>elástico<br/>(MPa)</b> | <b>Resistencia<br/>a la tensión<br/>(MPa)</b> | <b>Elongación<br/>(%)</b> | <b>Resistencia<br/>al impacto<br/>(J)</b> |
|----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------|
| <b>P91</b>                       | 455±10                               | 655±6                                         | 22,08±0,25                | 96±5                                      |

La razón principal de este fenómeno es que el vapor de agua reacciona con el óxido de cromo superficial, formando especie volátiles de  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  tal como se observa en la ecuación 1 [8, 22]. Este hecho conduce a la transformación de la capa de óxido protectora, rica en Cr, en capas de óxido no protectoras, ricas en Fe.



En consecuencia, el acero P91 en presencia de vapor de agua disminuye drásticamente su resistencia a la oxidación y, por ende, sus propiedades mecánicas, ocasionando su falla en un corto periodo de servicio.

Una de las vías para mejorar la resistencia a la oxidación en atmósfera de vapor de agua del acero P91 podría ser incrementando el contenido de Cr entre 11-25%; sin embargo, un incremento del porcentaje de Cr reduciría la resistencia a la fluencia que ofrece el material, debido a la formación de nitruros del tipo,  $\text{Cr}(\text{Nb}, \text{V})\text{N}$ , conocido como fase Z, que causan la disolución de los carbonitruros tipo MX de Nb y V, responsables de la resistencia a la fluencia del acero [4, 23-26]. Por consiguiente, el mecanismo de protección más recurrido consiste en el desarrollo de películas protectoras sobre la superficie del acero.

## **1.2. SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS SOL-GEL**

La síntesis de películas protectoras puede ser desarrollada por diferentes técnicas. Dentro de las más utilizadas es posible encontrar la proyección térmica por plasma atmosférico (atmospheric plasma spraying [APS]), proyección térmica al vacío

(vacuum plasma spraying [VPS]) y proyección térmica de alta velocidad (high velocity arc spray [HVAS]). A partir de ellas es posible sintetizar múltiples recubrimientos como, por ejemplo, recubrimientos base Fe, dentro de los cuales se encuentran los recubrimientos de FeCrNiNbBSiW, FeCrNiNbBSiMo, así como, recubrimientos base  $ZrB_2$ ,  $ZrB_2-TaSi_2$  y  $ZrB_2-MoSi_2$ , todos ellos de buen rendimiento y empleados en el campo de la protección de tubos de calderas, aunque suelen presentar problemas de porosidad que reducen significativamente su protección [27-29].

De igual forma, otras de las técnicas más comúnmente empleadas para la síntesis de películas protectores son la deposición física de vapor (PVD), deposición química de vapor (CVD) y la cementación empacada, donde se pueden encontrar procesos de cromado y carburación [30-32]. Los procesos de síntesis de estas técnicas son complejos, deben ser realizados generalmente en alto vacío, atmósfera controlada y a temperaturas por encima de 700 °C, condiciones limitantes para su uso sobre aceros ferríticos-martensíticos debido a la restricción de temperatura que presentan este tipo de aceros [30,33]. Adicionalmente, las muestras a recubrir requieren de una cuidadosa preparación superficial y de equipamiento complejo, lo que conlleva un alto costo para su síntesis [34]. Por otro lado, las películas sintetizadas presentan microporosidad, así como defectos de crecimiento que pueden causar pérdida local de adherencia y aumentar la permeabilidad del recubrimiento, reduciendo el comportamiento de barrera frente a la corrosión [35].

Otro tipo de recubrimientos que pueden ser sintetizados sobre los aceros ferríticos-martensíticos son los recubrimientos de óxidos cerámicos. Los materiales cerámicos son, en general, mucho más resistentes que los metales ante fenómenos de oxidación, corrosión, erosión y desgaste; y, además, presentan buenas propiedades térmicas y eléctricas. Todos estos factores hacen que los materiales cerámicos sean particularmente interesantes en el desarrollo de recubrimientos protectores que mejoren el rendimiento de los materiales metálicos a elevada temperatura y ambientes agresivos [36].

Uno de los métodos más usados para la obtención de recubrimientos cerámicos es el método sol-gel [37-39]. Los recubrimientos producidos por sol-gel son homogéneos, libres de defectos, presentan excelente adhesión y elevada pureza. Es por ello que se ha utilizado con éxito para el desarrollo de recubrimientos estructurados amorfos, así como cristalinos [40-44].

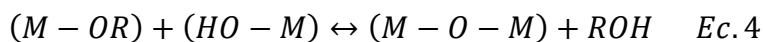
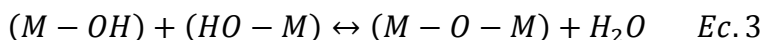
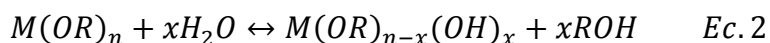
Una de las técnicas más comúnmente empleadas para la deposición de las películas por sol-gel es la técnica de inmersión (dip-coating) [36]. Comparada con otras tecnologías de deposición como pulverización asistida por plasma o CVD, la deposición por inmersión de recubrimientos sol-gel destaca por ser un proceso mecánico que emplea un equipamiento muy sencillo, de bajo costo y fácil de adaptación para cualquier tipo de industria, permitiendo la obtención de recubrimientos sobre piezas con formas complejas y de elevado tamaño.

La síntesis de recubrimientos vía sol-gel consta de dos pasos básicamente, que son obtener un sol y posteriormente llevarlo a un estado gel. En el primer paso se da la obtención del sol, el cual es una mezcla líquida o suspensión de partículas coloidales, en donde se involucran unos precursores, generalmente metal alcóxidos (de los cuales se explicará más adelante). Estos precursores son activados por un catalizador que, dependiendo de lo que se desee, pueden ser de ácido o básico. Los precursores activados se unen entre sí a través de reacciones de hidrólisis y condensación, en presencia de un solvente que generalmente es un alcohol, dando lugar en un segundo paso a la polimerización del sol para la formación del gel [37, 42, 44, 45].

El control de la cinética de hidrólisis y condensación se puede realizar por medio de variables tales como tipo de catalizador, agente complejante, relación de agua y tiempo de envejecimiento del sol. La naturaleza de la red formada depende fuertemente de la correcta manipulación de todas estas variables de síntesis [40, 42]. Adicionalmente, este método admite la incorporación de otras sustancias que

pueden introducir funciones complementarias al recubrimiento tales como, antiincrustante, antirreflectante, inhibición de la corrosión, entre otros [44].

Los recubrimientos cerámicos por sol-gel se pueden sintetizar empleando precursores de alcóxidos metálicos tipo  $M(OR)_n$ , donde M es un metal como Zr, Si, Ti, Al, Fe, B, entre otros, O un átomo de oxígeno; R un grupo alquilo de la forma  $(C_nH_{2n-1})$ ; y n es la valencia del átomo metálico [36, 42, 46-50], que por reacciones de hidrólisis (ecuación 2) y condensación (ecuaciones 3 y 4), dan lugar a la formación de diversos óxidos protectores tales como alúmina, óxido de erbio, óxido de tántalo, sílice o circonia [51, 52].

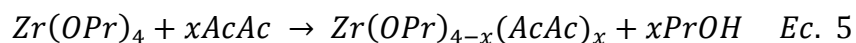


Entre ellos, la circonia ( $ZrO_2$ ) es de gran interés debido a que se utiliza ampliamente como un material cerámico para proteger las superficies metálicas contra la corrosión y la oxidación debido a sus excelentes propiedades térmicas únicas: la circonia posee un coeficiente de expansión térmica muy cercano al de la mayoría de metales (Tabla 2), lo que la hace que sea un material idóneo para el diseño de barreras térmicas y recubrimientos duros para herramientas de corte de metal, reactores de energía nuclear, entre otros [52-54].

**Tabla 2.** Coeficientes de expansión térmica [CET] de algunos materiales [ $K^{-1}$ ].

|            | $ZrO_2$ [55]           | <b>Aceros<br/>ferríticos</b> [56] | <b>Aceros<br/>austeníticos</b> [56] | $TiO_2$ [57]         | <b>Otros<br/>metales</b> [58] |
|------------|------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| <b>CET</b> | 10–11 $\times 10^{-6}$ | 13,3 $\times 10^{-6}$             | 18,0 $\times 10^{-6}$               | 9,4 $\times 10^{-6}$ | 10 – 20 $\times 10^{-6}$      |

Sin embargo, la síntesis de recubrimientos de circonia implica el control adecuado de sus variables debido a la alta reactividad que presentan los precursores de circonio en presencia de agua [33-36], lo que conduce a su hidrólisis espontánea y a la formación de partículas de hidróxido de circonio ( $Zr(OH)_4$ ). En este sentido, el uso de agentes complejantes disminuye la reactividad de los precursores mediante la sustitución de uno o más grupos alcóxido por ligandos bidentados o polidentados que se enlazan más fuertemente al metal como consecuencia del efecto quelato. De esta forma, se reduce los grupos alcóxido hidrolizables y se bloquean los sitios de coordinación adicionales de los centros metálicos, disminuyendo la velocidad de hidrólisis y condensación, así como el grado de entrecruzamiento del esqueleto [40, 42, 47, 59]. Se conoce que dentro de los modificadores capaces de controlar la reactividad es posible encontrar  $\beta$ -dicetonas, ácidos carboxílicos u otros ligandos complejantes que actúan como grupos determinantes para la condensación [17, 59, 60]. Uno de los más comúnmente empleados es el ácido acético. En investigaciones anteriores se ha observado que la adición de este ácido no sólo evita la precipitación de hidróxidos sino que también aumenta el tiempo de gelificación, por disminución de la velocidad de condensación [17]. Este resultado está asociado a la formación de complejos con el precursor que bloquea su funcionalidad y, por tanto, limita las reacciones de hidrólisis y condensación durante la formación del gel [ecuación 5] [60, 61].

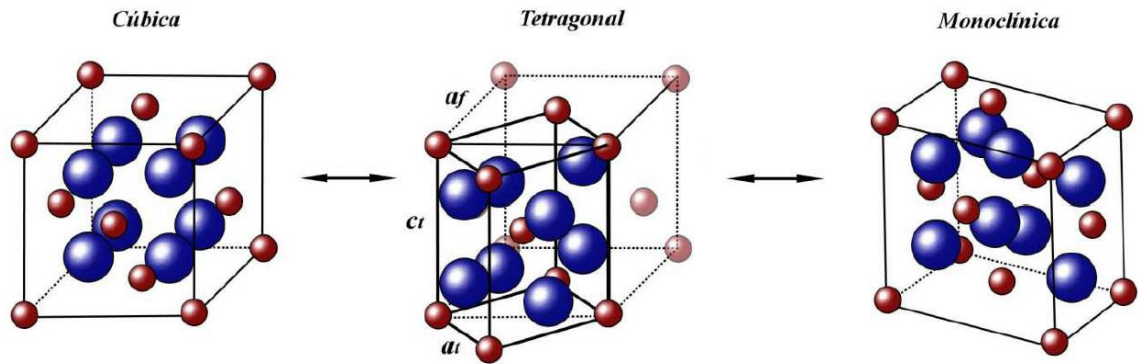


Sin embargo, una elevada concentración de ácido acético (o de cualquier otro agente complejante) puede originar soles demasiado estables que impidan la formación de una red de óxido tridimensional así como dificulten la adhesión del recubrimiento al sustrato [17, 60]. Es por ello que la naturaleza y concentración de estos agentes son parámetros a tener en cuenta en la cinética de gelificación y la calidad de los recubrimientos obtenidos.

Así mismo, otros parámetros fundamentales en la síntesis de recubrimientos de circonia es la naturaleza del catalizador [62, 63]. El catalizador interviene directamente en las reacciones de hidrólisis y condensación del proceso, de tal modo que, la catálisis ácida aumenta la velocidad de hidrólisis, mientras que la catálisis básica aumenta la velocidad de condensación. Esto sucede porque los catalizadores ácidos protonan ligandos alcóxido, convirtiéndolos en mejores grupos salientes, mientras que los catalizadores básicos incrementan el poder nucleófilo de la molécula entrante [60, 61, 64-66]. Por tanto, el pH es un parámetro crítico con miras a controlar la prevalencia de una reacción u otra [17, 40]. En particular, la adición de ácido nítrico como catalizador para el desarrollo de películas de circonia permite aumentar la reacción de hidrólisis y, a su vez, evita la formación de precipitados, permitiendo la síntesis de soles estables y, en consecuencia, obtener recubrimientos con buenas propiedades morfológicas [40, 42, 47, 60].

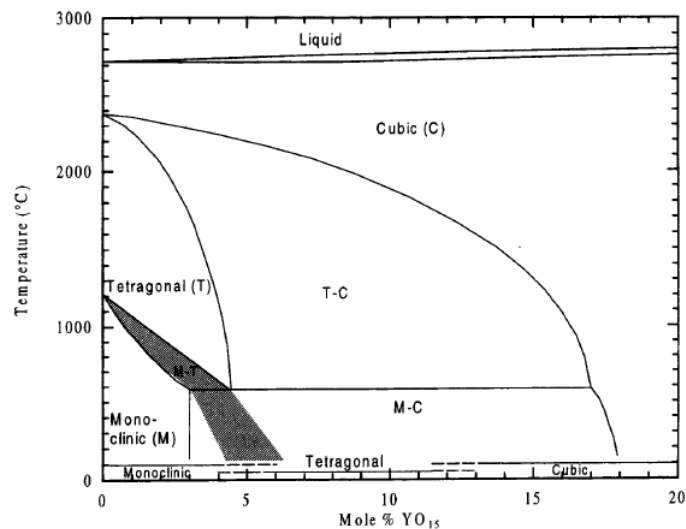
Otra de las grandes problemáticas de la circonia es su polimorfismo ya que puede ser encontrada en tres estructuras cristalinas diferentes dependiendo de las temperaturas de tratamiento empleadas [67]. Ésta presenta una fase monoclinica estable por debajo de 1000-1100 °C y dos fases a alta temperatura, la tetragonal (t-ZrO<sub>2</sub>) estable en el intervalo de 1100-2370 °C y la cúbica (c-ZrO<sub>2</sub>) estable por encima de 2370 °C hasta el punto de fusión (2680 °C), Figura 1 [68, 69]. De las tres estructuras cristalinas las de mayor interés para aplicaciones funcionales son las de alta temperatura debido a que las propiedades eléctricas y mecánicas, tales como tenacidad, resistencia a los choques mecánicos y térmicos, así como la conductividad iónica son mejores cuando el óxido de zirconio se encuentra en fase tetragonal o cubica [69]. Por tal razón, es necesario que éste sea estabilizado en una de estas fases a bajas temperaturas, lo cual puede realizarse mediante la adición de óxidos estabilizantes en su estructura cristalina tales como los óxidos de itrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y cerio (CeO<sub>2</sub>) [15, 18, 51, 61, 66, 67, 70-77].

**Figura 1.** Estructuras cristalinas de la circonia pura [71].



Para obtener la fase cristalina deseada se requiere de tener un control adecuado de la relación agente estabilizante/temperatura. Para ello se dispone de diagramas de fases que han sido obtenidos y reportados en la literatura [67-69, 77-79]. A modo representativo en la Figura 2 se presenta uno de los diagramas de fase para la estabilización de circonia con itrio. Es importante resaltar que el etiquetado que se aprecia en la parte inferior del diagrama de fase, donde se aprecian las tres estructuras cristalinas posibles para la circonia, muestra campos de fase metaestables que se producen durante un enfriamiento rápido [79].

**Figura 2.** Diagrama de fase de la estabilización de circonia con adición de itrio [80].



## 2. ESTADO DEL ARTE

La síntesis de recubrimientos por el método sol-gel base  $\text{ZrO}_2$  ha sido estudiada desde los últimos 30 años aproximadamente. Para un mejor entendimiento su progreso podría dividirse en tres fases: i) la síntesis de recubrimientos base circonia pura; ii) la síntesis de recubrimientos base  $\text{ZrO}_2$  estabilizados con  $\text{CeO}_2$ ; y iii) la síntesis de recubrimientos base  $\text{ZrO}_2$  estabilizada con  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Estas dos últimas debido al carácter polimórfico de la circonia. Sin embargo, aunque se puede hacer esta clasificación es necesario aclarar que implícitamente se han estudiado otras variables muy importantes en el proceso sol gel, como son los tratamientos térmicos, el tipo de catalizador, agente complejante, entre otras.

Con relación a los recubrimientos de circonia pura, se encuentra el estudio realizado por Lima Neto y colaboradores en 1994 [80], quizá uno de los primeros estudios reportados. Ellos estudiaron los recubrimientos sol-gel para la protección química del acero inoxidable AISI 316L, donde sintetizaron recubrimientos delgados de  $\text{ZrO}_2$  preparados por sol gel y depositados por la técnica de dip-coating. Para la síntesis del sol se empleó ácido acético como catalizador y agua en exceso para completar la hidrólisis. El análisis de los datos electroquímicos combinados con estudios de microscopía electrónica de barrido indicó que las películas, en general, actuaban como barrera contra la exposición a los medios corrosivos aumentando la vida útil del sustrato. También se reportó estabilidad del sol de hasta por 4 semanas a temperatura ambiente y presencia de la fase tetragonal del  $\text{ZrO}_2$  a 450 °C. Sin embargo, se desconoce si esta fase fue estable o presentaba cambios en su estructura cristalina con la variación de la temperatura.

Posteriormente, Paterson y colaboradores en 1996 [81] estudiaron la síntesis de recubrimientos multicapa de circonia por sol gel sobre el mismo tipo acero inoxidable. La solución del precursor de circonia incluyó acetilacetona para ralentizar la hidrólisis del alcóxido, agua y polietilenglicol para retardar la evaporación del disolvente. Se sintetizaron dos tipos de recubrimientos: para los

primeros cada capa fue tratada a 380 °C por 1 hora y, finalmente, se realizó un tratamiento a todo el recubrimiento multicapa de 800 °C por 1 hora; mientras que, para los segundos, cada capa fue tratada de forma simultánea a 380 °C y a 800 °C, cada temperatura por 1 hora. Se estudiaron recubrimientos de 4, 8 y 12 capas. Los resultados de DRX y Espectroscopía Raman muestran que, para los primeros, la estructura cristalina del recubrimiento variaba con el incremento del espesor, pasando de una fase metaestable cúbica a la fase monoclinica. Sin embargo, para los segundos se consiguió mayor fase monoclinica desde pequeños espesores que después de alcanzar 600nm de espesor no presentó cambios significativos (8 capas). Los autores indicaron que la mayor cantidad de fase monoclinica presente en los segundos recubrimientos sugiere que los cambios de fase producidos pueden depender del tiempo total de tratamiento térmico a 800 °C, el cual fue mayor para los segundos recubrimientos (4, 8 y 12 horas dependiendo el número de capas).

Por otra parte, Li y colaboradores en 2001 [82] en su estudio de la protección contra la oxidación de un acero dulce (AISI-SAE 1008) por recubrimientos sol-gel de óxido de circonio sintetizaron recubrimientos multicapa empleando acetilacetona como agente complejante y aplicando, después de cada deposición, un tratamiento térmico a 400 °C. Por último, el recubrimiento fue densificado a 600 °C durante 1 hora. Investigaron la cinética de la oxidación mediante ensayos gravimétricos en el rango de temperatura de 450-550 °C. Los resultados experimentales mostraron que los recubrimientos de óxido de circonio a temperatura moderada suprimen el crecimiento de óxidos de hierro, y reducen sustancialmente la velocidad de oxidación del sustrato. Sin embargo, el tiempo y la temperatura de los ensayos de oxidación son relativamente bajos (12 horas) para evaluar si el recubrimiento toleraría las condiciones empleadas en la industria.

Con relación a los recubrimientos de circonia con incorporación de óxidos estabilizantes, Maggio y colaboradores en 1996 y 1997 estudiaron la síntesis de recubrimientos multicapa por sol gel de películas de  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  sobre el acero AISI 304 [18, 73]. Para la síntesis se empleó 2,4-pentanodionato de cerio 18% molar. Se

evaluó la resistencia a la oxidación a alta temperatura por métodos termogravimétricos a 750 °C y el comportamiento a la corrosión en una solución 0,1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y en 15 % p/p de HCl, por un tiempo de 30 min. Los recubrimientos fueron barreras eficaces contra la corrosión en electrolitos agresivos (medio ácido) y la oxidación a alta temperatura.

La acción protectora de los recubrimientos depositados fue dependiente principalmente de su espesor y, sobre todo, de la integridad del revestimiento (ausencia de defectos), resistiendo en el caso de la corrosión hasta 80 horas en medio ácido y en el caso de la oxidación hasta 18 horas a 750 °C en aire. En general, el aumento del espesor de la película incrementó el grado de protección del recubrimiento tanto en corrosión como oxidación a elevada temperatura. Sin embargo, se detectó un espesor crítico en torno a 0,3 µm, por encima del cual se evidenció la formación de grietas en el recubrimiento que provocó la delaminación del mismo y supuso la reducción drástica de la protección contra la corrosión. Se observó que la calidad de las películas de sol-gel depende de la estabilidad del sol de partida. Es de resaltar, por otro lado, que aunque los autores evaluaron la influencia de las condiciones de síntesis de los soles, no se tienen aún condiciones adecuadas para la síntesis de los recubrimientos sin que presenten defectos morfológicos. Así mismo, del estudio realizado no se alcanza a comprender cuál fue realmente el efecto de la adición de cerio como óxido estabilizante, tanto en el proceso de síntesis del sol como en la calidad del recubrimiento obtenido. Finalmente, al igual que los autores anteriores el tiempo de los ensayos de oxidación es relativamente corto para determinar el carácter protector de las películas y se desconoce cómo realmente es el mecanismo de protección de las películas sintetizadas.

Por otra parte, la incorporación de otros óxidos estabilizantes como el óxido de itrio ha sido estudiada con gran interés. Dentro de algunos de esos estudios es posible encontrar a Viazzi y colaboradores en el 2006 [61], quienes estudiaron la síntesis de circonia estabilizada con itria (YSZ) por vía sol-gel en forma de polvo. El

precursor de itria se obtuvo a partir de nitrato hexahidratado de itrio (III) en una concentración 9,7% molar. Todos los óxidos presentaron estructura tetragonal después de tratamiento térmico a 960 °C indicando que la itria efectivamente estabilizó la estructura cristalina del  $\text{ZrO}_2$ . Además, el estudio permitió comprender algo mejor la influencia de diferentes parámetros de síntesis en las reacciones de hidrólisis y condensación del sol. Sin embargo, el estudio está enfocado a la síntesis de polvos, por lo que queda pendiente el conocimiento de la idoneidad de estos soles en la síntesis de recubrimientos y el grado de protección de los mismos.

En este sentido, los mismos autores posteriormente en el mismo año reportaron el estudio de la síntesis por vía sol-gel y caracterización de recubrimientos de circonia estabilizada con itria sobre la superaleación base Ni Hastelloy X para aplicaciones de barrera térmica empleando los mismos soles sintetizados con anterioridad [64]. Fueron realizados dos tratamientos térmicos, el primero de ellos consistió en 2 horas a 950 °C y el segundo en 30 minutos a 1150 °C. La caracterización por MEB demostró que el recubrimiento depositado era uniforme por toda la superficie del sustrato metálico. No obstante, fue posible apreciar visibles signos de agrietamiento. Por otro lado, aunque los autores afirman que después del tratamiento térmico posterior a la deposición del recubrimiento, la fase cristalina es tetragonal, las condiciones del tratamiento térmico no serían viables para su empleo sobre aceros ferríticos-austeníticos Cr-Mo. Adicional a esto, queda pendiente de dicho estudio la evaluación de la resistencia a la oxidación de los recubrimientos, por lo que se desconoce si éstos son aptos para su aplicación en atmósferas agresivas.

En este sentido, otras investigaciones que han sido reportadas en los últimos años son las de Barón y colaboradores en 2007 y 2008 [83, 84]. Estudiaron la síntesis de recubrimientos multicapa de circonia ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  8% peso) sobre el acero 1,25Cr-0.5Mo empleando un tratamiento térmico de 15 minutos a 500 °C y 300 minutos a 800 °C. Se evaluó su efecto en la oxidación en aire estático a dos temperaturas (600 °C y 700 °C) por un tiempo de exposición de 96 horas. Dicha evaluación les permitió

observar que a 600 °C, los recubrimientos monocapa pueden llegar a reducir la velocidad de oxidación del acero en un 40% y que con la aplicación de tres capas puede reducirse hasta en un 80%. Este comportamiento es atribuido a la disminución de la concentración de vacantes móviles, por formación de pares entre las vacantes del óxido y los cationes de circonio. Sin embargo, a 700 °C se produjo el desprendimiento del recubrimiento, por lo que no se reportó un aumento de la resistencia a la oxidación. Este hecho fue asociado a la presencia de agrietamiento y discontinuidades en todas las películas depositadas. Además, al igual que en estudios anteriores, queda pendiente conocer cuál es realmente el efecto de la adición de óxido estabilizante, tanto en el proceso de síntesis del sol como en la calidad del recubrimiento obtenido.

Así mismo, Crespo y colaboradores en 2009 [85] sintetizaron y caracterizaron películas delgadas del sistema  $\text{ZrO}_2\text{:}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$  (YSZ) mediante la técnica sol-gel sobre sustratos de acero al carbono AISI-SAE 1012, empleando propóxido de circonio, cloruro de itrio (% molar), etanol y 2,4-pentanodiona como complejante. El estudio se realizó con objeto de evaluar la protección contra la corrosión y adherencia de los recubrimientos. Así mismo, se evaluó el efecto del tratamiento térmico sobre las películas sintetizadas a tres temperaturas (200, 300 y 400 °C), durante 1 hora para cada temperatura y se determinó su influencia sobre la microestructura y las propiedades electroquímicas de la interfase metal-recubrimiento. A partir de la caracterización por FTIR y MEB se concluyó que las películas obtenidas eran fuertemente dependientes de las condiciones de tratamiento térmico, debido a las reacciones de condensación y eliminación de los compuestos orgánicos que ocurren durante esta etapa. De este modo, para temperaturas de tratamiento térmico de 400 °C se da lugar a la formación de una película compacta, mientras que a temperaturas inferiores, los recubrimientos presentaron fisuras y heterogeneidades sobre la superficie. Así mismo, el estudio señaló que los recubrimientos cerámicos sintetizados incrementaron la resistencia

a la corrosión del acero para el tiempo evaluado, y que el recubrimiento tratado a 400 °C por 1 hora tenía el mejor comportamiento en las propiedades protectoras.

De los estudios anteriores es de resaltar que aunque los anteriores estudios proporcionan información valiosa en el campo de la investigación de películas protectoras base circonia estabilizada con itria, también abren grandes incógnitas sobre la adecuada síntesis de recubrimientos con mejores características morfológicas, libres de agrietamiento y que toleren ambientes agresivos de corrosión y oxidación.

Más recientemente es posible encontrar a Tiwari y colaboradores en 2009 [66]. En su estudio realizaron la preparación y caracterización de recubrimientos sol-gel base circonia dopada con 4% molar de itria sobre el acero AISI 316L seguido de un tratamiento térmico a diferentes temperaturas (400, 500, 600 °C) durante 2 horas. Se encontró que al aumentar la temperatura se obtenían recubrimientos más homogéneos y libres de defectos. Además, mediante DRX se observó que la estructura tetragonal era estable en el rango de temperaturas establecido. Sin embargo, la evaluación de los recubrimientos se enfocó en estudios electroquímicos con objeto de ser empleados en el campo de los biomateriales. Por tanto, no hay evidencia de que éstos presenten buena respuesta frente al fenómeno de oxidación a elevada temperatura.

Finalmente, el trabajo de Jung y colaboradores en 2015 [51] es quizá uno de los estudios más recientes sobre el efecto del tratamiento térmico sobre la formación de fases y cristalización de recubrimientos multicapa por sol-gel derivados de diferentes óxidos, entre ellos el óxido  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  (90-10% molar). La síntesis de los recubrimientos se realizó sobre el acero ferrítico martensítico P91. Las muestras recubiertas se secaron a 120 °C durante 5 minutos, y luego se trataron térmicamente entre 650 y 750 °C durante 5 minutos en aire. Para una completa cristalización, las muestras fueron finalmente sometidas a un tratamiento térmico a 950 °C durante 10 minutos. En el caso particular del óxido de circonio, los recubrimientos multicapa

presentaron estructuras granulares de tamaño nanométrico, con mayor grado de cristalinidad cuando las muestras se trataban térmicamente mediante la combinación 750-950 °C. Por otra parte, el estudio no entrega información sobre los precursores empleados para la síntesis del sol base  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  (90-10% molar), así como no se realizó un estudio del sol y de las variables que intervienen en su síntesis. Adicionalmente, en la caracterización de los recubrimientos se desconoce su espesor, grado de adherencia y resistencia a ambientes agresivos de oxidación y/o corrosión, lo que imposibilita determinar el grado de protección de los recubrimientos para con el acero P91.

De la revisión bibliográfica realizada se concluye que, a pesar de que existe un gran avance en los últimos años sobre el desarrollo de películas protectoras base circonia, aún se desconocen las condiciones de síntesis idóneas que permitan obtener recubrimientos con una adecuada protección en atmósferas húmedas a elevada temperatura. Particularmente, se resalta que hasta el momento no se han publicado trabajos relacionados con la síntesis de recubrimientos base circonia estabilizada con itria sobre el acero ferrítico-martensíticos P91 y, para materiales tales como los aceros inoxidables, cuyos estudios fueron presentados anteriormente, no se han hallado condiciones de síntesis que permitan obtener recubrimientos homogéneos, libres de defectos y que garanticen la protección del acero por tiempos de exposición prolongados. Por otro lado, no existe conocimiento del mecanismo de protección-degradación de los recubrimientos sintetizados a diferentes temperaturas de exposición; y tampoco se tiene evidencia del efecto real que tiene la inclusión de los óxidos estabilizantes en dicho mecanismo, así como en la síntesis sol-gel.

### **3. HIPÓTESIS**

Mediante un control adecuado de las variables de síntesis del proceso sol-gel es posible obtener un recubrimiento cerámico base circonia estabilizado con itria, que ofrezca una adecuada protección contra el proceso de oxidación húmeda a elevada temperatura del acero ferrítico P91 (9Cr-1Mo) de potencial aplicación en la fabricación de equipos relacionados con la generación de energía.

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1. GENERAL**

Desarrollar recubrimientos sol-gel base  $\text{ZrO}_2$  estabilizados con  $\text{Y}_2\text{O}_3$  para la protección contra la oxidación húmeda a elevada temperatura del acero ferrítico P91.

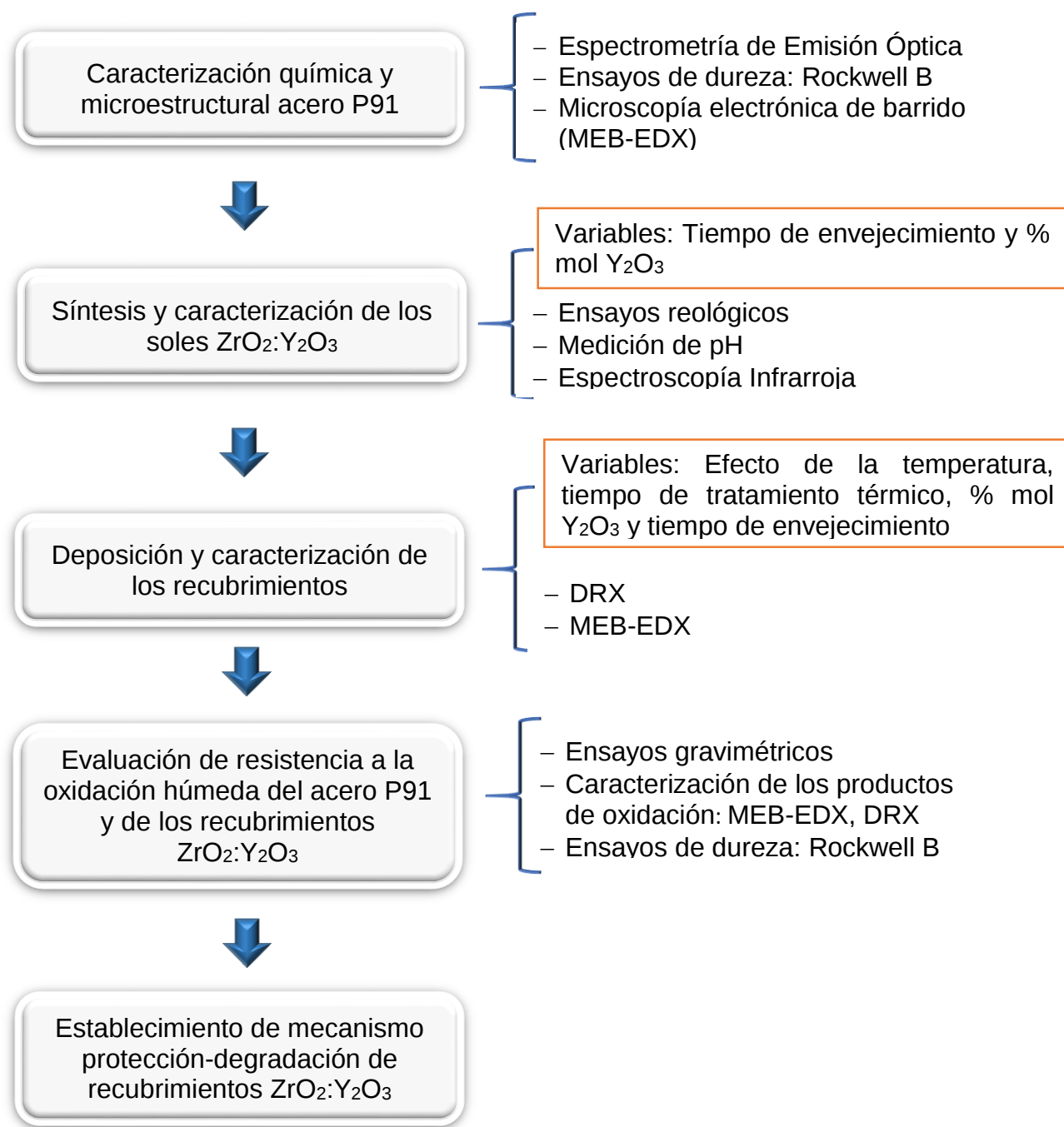
### **4.2. ESPECÍFICOS**

- Sintetizar y caracterizar soles base  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$  atendiendo al efecto de diferentes variables de síntesis.
- Caracterizar fisicoquímica y morfológicamente los recubrimientos obtenidos a partir de los soles sintetizados en lo relacionado con su composición, adherencia y homogeneidad.
- Evaluar la influencia del tratamiento térmico en la estabilización de la estructura cristalina de los recubrimientos  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ .
- Evaluar el grado de protección frente a la oxidación en atmósfera húmeda a elevadas temperaturas de los recubrimientos depositados sobre el acero P91.
- Establecer un posible mecanismo de protección-degradación de los recubrimientos  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$  en atmósfera húmeda a elevadas temperaturas.

## 5. METODOLOGÍA

En la Figura 3 se presenta el esquema general de la metodología llevada a cabo durante el desarrollo de la investigación.

**Figura 3.** Metodología implementada



### **5.1. MATERIAL OBJETO DE ESTUDIO**

El material objeto de estudio fue el acero ferrítico P91 (9Cr-1Mo) proporcionado por la compañía U.S. Metals, Inc. (Houston, TX, EE. UU.). Se estudiaron probetas con dimensiones de 20 x 13 x 3 mm aproximadamente.

### **5.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL DEL ACERO FERRÍTICO P91**

La composición química del acero fue determinada por Espectrometría de Emisión Óptica, empleando el espectrómetro Bruker Q4 Tasman, facilitado por el Laboratorio de Espectroscopía de la Sede UIS-Guatiguará. Por otra parte, para la caracterización microestructural del acero se utilizó el microscopio Quanta 650 FEG ambiental, equipado con detectores para el análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX), la obtención de imágenes por electrones secundarios (Secondary Electron [SE]) y la obtención de imágenes por electrones retrodispersados (Backscattered Electron [BSE]), facilitado por el Laboratorio de Microscopía del mismo centro. Para ello, se preparó superficialmente una muestra mediante desbaste gradual con papel abrasivo de SiC hasta granulometría P2000, seguido por un pulido con pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$  hasta obtener un acabado superficial tipo especlar. Posteriormente, la muestra fue atacada ligeramente con una solución de vilella (1g. ácido pícrico, 5 ml HCl, 100 ml etanol), según la norma ASTM E-407 “Standard Practice for Microetching Metals and Alloys” [86].

### **5.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ .**

**5.3.1. Síntesis de los soles.** Los soles fueron sintetizados empleando n-propóxido de zirconio ( $\text{Zr}(\text{n-OPr})_4$ ) ( $\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_4$ , Alfa Aesar, 70%) como precursor de las películas cerámicas. La síntesis de los soles se realizó en medio ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) (catalizador), empleando ácido acético ( $\text{AcOH}$ ) como agente complejante, 2-propanol ( $\text{PrOH}$ ) como solvente y nitrato de itrio hexahidratado ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) como precursor de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  como agente estabilizante de la estructura cristalina del  $\text{ZrO}_2$ . Las proporciones

molares empleadas para la síntesis de los soles derivan de resultados obtenidos previamente en el Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT) [87].

Como variables de síntesis se evaluaron:

- I. **Tiempo de envejecimiento:** se prepararon soles para diferentes tiempos de envejecimientos de hasta 28 días, con el fin de establecer su influencia en la calidad del recubrimiento.
- II. **Concentración de agente estabilizante:** se evaluó el efecto de la adición de un precursor de  $Y_2O_3$  tanto en el proceso de hidrólisis y condensación del sol, como en la morfología, composición y estructura cristalina del recubrimiento depositado. En este sentido, y de acuerdo a la literatura, se prepararon soles con concentraciones molares de 0, 4, 6 y 8% del precursor de  $Y_2O_3$  [51, 76, 83, 85].

**5.3.2. Caracterización de los soles.** Con el fin de estudiar la cinética de hidrólisis y condensación de los soles, éstos se monitorearon mediante ensayos reológicos, medidas de pH y espectroscopía infrarroja (FTIR) para diferentes tiempos de envejecimiento. Para la caracterización reológica en función del tiempo de envejecimiento se utilizó el reómetro digital BROOKFIELD modelo DV. III + RHEOMETER V5.0 y, paralelamente, se determinó el pH de los soles, el cual fue medido por duplicado empleando papel especial de pH (Merck) con una resolución de 0,2-0,3 pH. Se debe aclarar que las mediciones de pH se realizan de esta manera porque no es posible emplear un medidor de pH, debido a la alta adhesión del sol que impide su correcta remoción del electrodo de pH sin dañar su membrana de vidrio. Así mismo, se llevó a cabo un análisis mediante espectroscopía infrarroja empleando el espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) SHIMADZU modelo 84005. Los equipos empleados fueron facilitados por la Escuela de Ingeniería Química de la UIS.

## **5.4. DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS**

**5.4.1. Caracterización de los recubrimientos en estado de polvo.** Previo a la deposición de los recubrimientos, se realizó un análisis por DRX de los recubrimientos en estado de polvo para todas las relaciones molares de  $Y_2O_3$  estudiadas a los 7 días de envejecimiento del sol. Los polvos se obtuvieron aplicando un secado que consistió en dos etapas: en la primera etapa los polvos fueron secados durante 2 horas a una temperatura de 60 °C con el fin de retirar el solvente y el agua presente; y, en la segunda etapa, se evaluó el efecto de la temperatura y tiempo de tratamiento térmico sobre la composición y grado de cristalinidad de los recubrimientos sintetizados. Para ello se estudiaron temperaturas entre 400-600 °C por tiempos de tratamiento de hasta 24 horas atendiendo a la revisión bibliográfica [52, 53, 66, 72, 82, 83].

Una vez obtenidos los polvos, el análisis por DRX se realizó en un difractómetro D8-DISCOVER (BRUKER) con geometría DaVinci, bajo las siguientes condiciones: radiación tipo  $CuK\alpha_1$ , detector Lineal LynxEye, rango de medición de 3,5-70° (2 $\theta$ ), paso de medida de 0,01526° (2 $\theta$ ) y tiempo de muestreo 0,4 segundos. Para la toma de datos las muestras fueron mezcladas en 20% en peso con un estándar (Aluminum oxide, Corundum,  $\alpha$ -phase).

**5.4.2. Deposición de los recubrimientos.** Para la deposición de los recubrimientos el sustrato metálico fue preparado superficialmente mediante desbaste gradual con papel abrasivo de SiC hasta alcanzar una granulometría P1200. A continuación las muestras fueron limpiadas con etanol y secadas con aire caliente. Posteriormente, para realizar la deposición de los recubrimientos se empleó la técnica dip-coating a una velocidad de inmersión-extracción controlada de 2 mm/s, por un tiempo de inmersión en el sol de 120 s. A continuación, las muestras recubiertas se dejaron secar al aire libre durante 30 min y transcurrido este tiempo se realizó un tratamiento térmico que consistió en 2 horas a 60 °C seguido de 24 horas a 600 °C con una

rampa de calentamiento de 5 °C/min (este tratamiento se realizó teniendo en cuenta lo obtenido en la caracterización de los recubrimientos en forma de polvos).

**5.4.3. Caracterización de los recubrimientos.** La caracterización morfológica de los recubrimientos obtenidos se realizó mediante microscopía electrónica de barrido con análisis de energías dispersivas de rayos X (MEB-EDX). El equipo empleado para esta caracterización fue facilitado por el Laboratorio de Microscopía de la sede UIS-Guatiguará.

## **5.5. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN HÚMEDA DEL ACERO P91 Y DE LOS RECUBRIMIENTOS**

El comportamiento del acero desnudo y recubierto frente al fenómeno de oxidación húmeda a elevada temperatura se evaluó mediante ensayos gravimétricos, caracterización de productos de corrosión y, adicionalmente, para observar la posible reducción de la integridad mecánica del acero durante el proceso de oxidación se realizaron ensayos de dureza Rockwell B (HRB).

**5.5.1. Ensayos gravimétricos.** Previo al ensayo gravimétrico, las muestras de acero fueron preparadas superficialmente mediante desbaste gradual con papel abrasivo de SiC hasta alcanzar una granulometría P1200 por todas sus caras; posteriormente, fueron limpiadas con etanol y secadas con aire caliente. A continuación, todas las muestras (acero y recubrimientos) fueron pesadas usando una balanza analítica marca AND WEIGHING modelo HR 200 con una precisión de 0,0001g, y determinadas sus dimensiones, que estuvieron alrededor de 20 x 13 x 3 mm, con un área de exposición promedio de 750 mm<sup>2</sup>.

Para los ensayos se empleó un horno tubular CARBOLITE modelo EHA equipado con un tubo de cuarzo de 38 mm de diámetro interno y un soporte inerte de alúmina en el que se ubicaron las probetas. Se empleó aire con un contenido de vapor de agua al 10% vol. como medio oxidante, que se obtuvo burbujeando aire con un caudal aproximado de 1,5 mL/s a través de un saturador con agua destilada [9, 88].

La temperatura del agua destilada fue controlada a 46 °C con el fin de producir la concentración de vapor deseada. Se siguieron las especificaciones de la norma ISO 21608:2012 [89]. Las muestras fueron evaluadas a temperaturas de ensayo de 600 y 800 °C durante 4 ciclos isotérmicos discontinuos de 25 horas cada uno, por un tiempo de exposición máximo de 100 horas.

Al finalizar cada ciclo las muestras se dejaron enfriar en el interior del horno, para posteriormente ser retiradas y pesadas, con objeto de determinar su ganancia de masa. Posteriormente, las muestras se reingresaron al horno a las condiciones de trabajo establecidas para dar inicio a un nuevo ciclo de oxidación.

**5.5.2. Caracterización de los productos de oxidación.** Una vez finalizados los ensayos gravimétricos, las muestras evaluadas fueron caracterizadas de forma superficial y transversal por microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX) con el fin de observar el estado del sustrato y de los recubrimientos, así como caracterizar los productos de oxidación formados en la superficie. Adicionalmente, con objeto de determinar su naturaleza, se realizó un análisis por Difracción de rayos X (DRX) con incidencia rasante, utilizando un difractómetro D8-DISCOVER (BRUKER) con geometría DaVinci, bajo las siguientes condiciones: radiación tipo  $\text{CuK}\alpha 1$ , detector Centelleo (OD), rango de medición de 10-70° (2 $\theta$ ), paso de medida de 0,06° (2 $\theta$ ) y ángulos de incidencia de 0,5° y 1° ( $\theta$ ). Los equipos empleados para esta caracterización fueron facilitados por el Laboratorio de Microscopía y el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Sede UIS-Guatiguará.

**5.5.3. Ensayos de dureza para el acero P91.** Los ensayos de dureza se llevaron a cabo siguiendo la norma ASTM E18-16 “Standard Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials” [90]. Las medidas de dureza del acero se realizaron antes de iniciar los ciclos y después de cada ciclo de oxidación. Para ello las muestras fueron preparadas superficialmente por una cara mediante desbaste gradual con papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) hasta granulometría P1200, con el fin de retirar en el caso de la muestra inicial, las impurezas presentes, y en el

caso de las muestras correspondientes a cada ciclo, la capa de óxido formada en la superficie. Se realizaron tres medidas de dureza para cada una de las muestras con el fin de obtener datos representativos. Se utilizó un durómetro Wilson® Rockwell 4JR (+/- 1945 - 1960). El equipo empleado fue facilitado por la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la UIS.

#### **5.6. MECANISMO DE PROTECCIÓN-DEGRADACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$**

Finalmente, con el fin de explicar los procesos que suceden durante la exposición en ambientes de oxidación húmeda, y con base en los resultados obtenidos de los estudios anteriormente realizados, se propuso un posible mecanismo de protección-degradación para los recubrimientos  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$  sintetizados.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL DEL ACERO FERRÍTICO P91

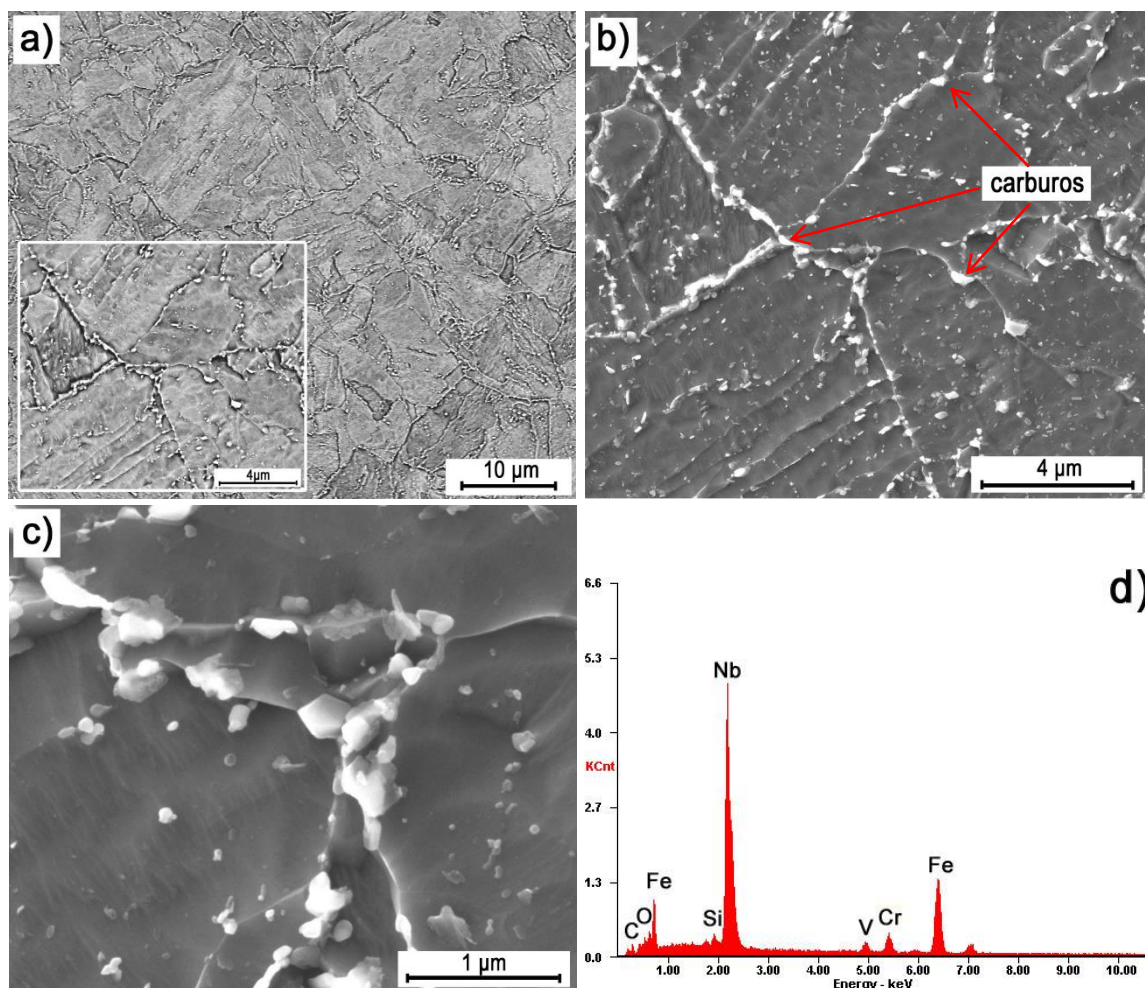
La composición química del acero P91 determinada por Espectrometría de Emisión Óptica se presenta en la Tabla 3. Se evidencia la presencia de cromo y molibdeno, principales elementos aleantes del material, así como niobio y vanadio responsables de la elevada resistencia a la fluencia del material, debido a la formación carburos y nitruros en su microestructura.

**Tabla 3.** Composición nominal del acero ferrítico P91 (9Cr-1Mo) [% peso].

| C       | Si      | Mn      | P       | S      | Cr    | Mo     | Ni      | Cu     |
|---------|---------|---------|---------|--------|-------|--------|---------|--------|
| 0,104   | 0,249   | 0,455   | 0,0073  | <0,150 | 8,076 | 0,857  | 0,130   | 0,092  |
| As      | B       | Bi      | Al      | Co     | Mg    | N      | Nb      | Pb     |
| 0,0085  | <0,0010 | 0,032   | <0,0050 | 0,017  | 0,011 | 0,053  | 0,075   | <0,010 |
| Sn      | Ta      | Ti      | V       | W      | Zn    | Zr     | Se      | Fe     |
| <0,0050 | 0,285   | <0,0010 | 0,212   | 0,081  | 0,013 | 0,0024 | <0,0050 | 89,09  |

Con respecto a la caracterización microestructural del acero, en la Figura 4 se presentan las micrografías electrónicas de barrido donde se observa que la microestructura del material está constituida por láminas martensíticas en una matriz ferrítica (Fig. 4a). Además, son apreciables límites de grano bien definidos, con presencia de carburos intra/intergranulares de diferentes morfologías y tamaños entre 30-300 nm (Figs. 4b y 4c). Un análisis por EDX permitió determinar la composición de los precipitados, confirmándose que éstos corresponden a carburos ricos en cromo, vanadio y niobio principalmente (Fig. 4d).

**Figura 4.** Micrográficas MEB del acero P91: a) BSE; b) SE; c) Detalle de la micrografía por SE; d) Espectro EDX de los carburos.

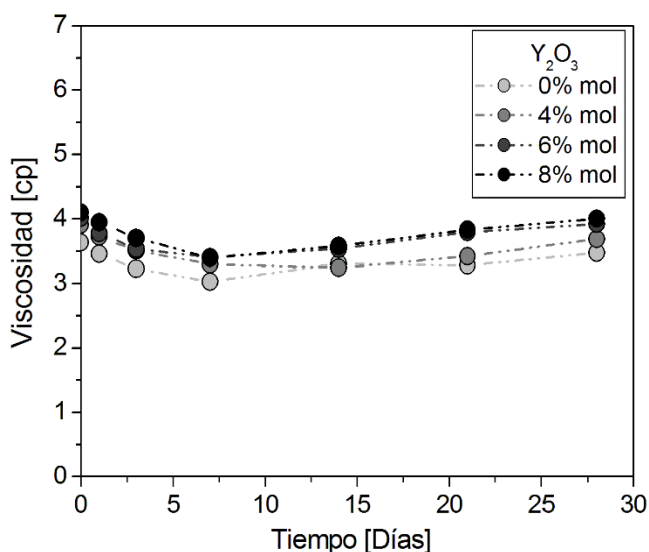


## 6.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ .

En la Figura 5 se presenta la evolución de la viscosidad en función del tiempo de envejecimiento de los soles base  $\text{ZrO}_2$  sintetizados para todas las relaciones molares de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  estudiadas. Se observa que la viscosidad de los soles no presenta cambios significativos con el tiempo de envejecimiento, reportando valores entre 3 cP y 5 cP aprox, a la vez que el pH de los soles se mantiene entre valores de 2-3. Este comportamiento se debe a la gran estabilidad que presentan los soles sintetizados, asociada al efecto del agente complejante (ácido acético) que reduce

la reactividad del precursor de circonio y que junto al ácido nítrico como catalizador, hacen que las reacciones de hidrólisis y condensación sean más estables [17, 61, 65, 91]. Por otra parte, se observa que la adición de diferentes relaciones molares de  $Y_2O_3$  afecta de cierta forma la estabilidad del sol, reportándose valores de viscosidad ligeramente mayores con el incremento del porcentaje molar de  $Y_2O_3$  lo cual podría de alguna forma modificar la cinética de hidrólisis y condensación.

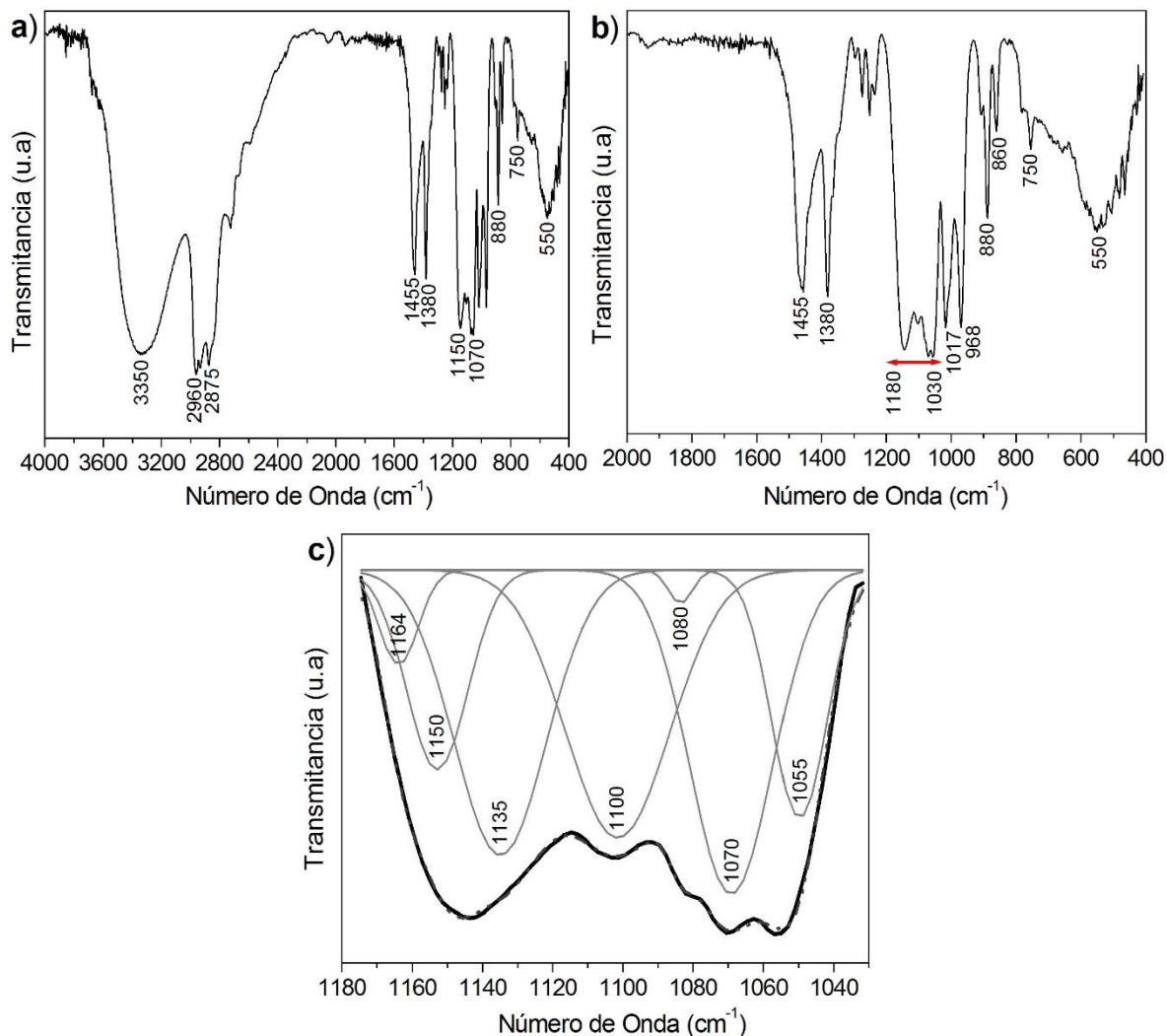
**Figura 5.** Evolución de la viscosidad de los soles base  $ZrO_2$ .



El estudio por FTIR de dicha cinética se presenta a continuación comenzando por la caracterización del precursor de  $ZrO_2$  (Figura 6) junto con sus respectivos detalles para una mejor identificación de sus bandas de vibración representativas. En general, las bandas comprendidas entre la región de  $4000-1300\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de tensión del enlace O-H del solvente ( $3350\text{ cm}^{-1}$ ), y de tensión ( $2960, 2875\text{ cm}^{-1}$ ) y flexión ( $1455, 1380\text{ cm}^{-1}$ ) del enlace C-H de los grupos metileno ( $-CH_2-$ ) y metilo ( $-CH_3-$ ) relacionadas con el solvente y los grupos propóxido del precursor (Fig.6a). Por otro lado, las bandas presentes a  $1164, 1135, 1100, 1070, 1055\text{ cm}^{-1}$  se asocian a las vibraciones de tensión del enlace C-O, mientras que las bandas situadas a  $1017, 968, 880\text{ y }860\text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de flexión del enlace C-O, todas ellas del solvente (n-PrOH) [62, 92, 93], Figuras 6b y 6c. Sin embargo, las bandas de interés son aquellas relacionadas con las vibraciones por

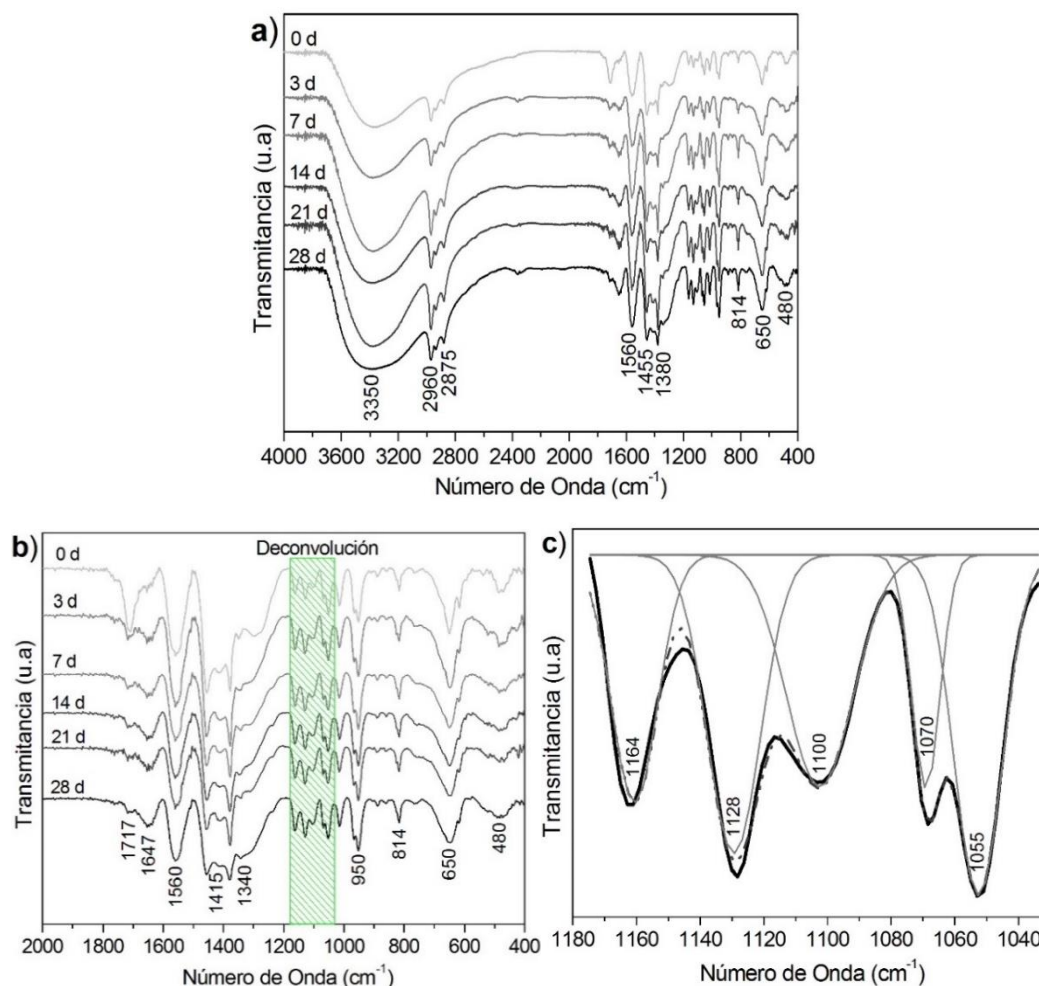
tensión y flexión del enlace Zr-O-C ya que permiten monitorear la cinética de hidrólisis y condensación de los soles. Estas se encuentran a 1150 y 1080  $\text{cm}^{-1}$  (tensión), y a 750 y 550  $\text{cm}^{-1}$  (flexión) [62, 94].

**Figura 6.** Espectro FTIR de: a) precursor  $\text{Zr}(\text{n-OPr})_4$ ; b) detalle región 2000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ ; c) deconvolución bandas 1180-1030  $\text{cm}^{-1}$ .



Con respecto a la evolución de las reacciones de hidrólisis y condensación de los soles, en la Figura 7 se presentan los espectros de FTIR del sol con 0% molar de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en función del tiempo de envejecimiento.

**Figura 7.** Espectros FTIR de los soles base  $\text{ZrO}_2$ : a) 0% mol  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y diferentes tiempos de envejecimiento; b) Detalle de la región  $2000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ; c) Deconvolución de la región  $1180\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$  del espectro para 28 días.

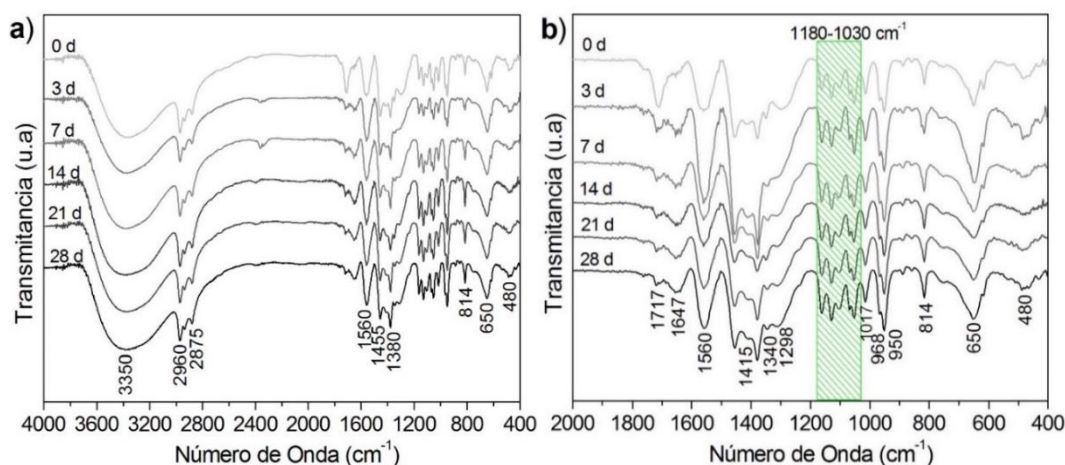


Aparecen nuevas bandas asociadas a las vibraciones del ligando  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ( $1560\text{ cm}^{-1}$ ) quelatando los átomos de Zr [95, 96], y las bandas a  $1340$  y  $814\text{ cm}^{-1}$  relacionadas con la vibración de tensión y flexión del grupo  $\text{NO}_3^-$  respectivamente [97], Figura 7a. Así mismo, se observa la presencia de las bandas a  $1717$  y  $950\text{ cm}^{-1}$  asociadas a las vibraciones de tensión de los enlaces  $\text{C=O}$  y  $\text{C-O-H}$ , respectivamente, presentes en el ácido acético [98], Figura 7b.

Por otra parte, para todos los espectros fue posible identificar tres bandas fundamentales para la cinética de hidrólisis y condensación: i) a  $1647$  y  $480\text{ cm}^{-1}$  se

observan las bandas relacionadas con las vibraciones de tensión y flexión, respectivamente, de los enlaces Zr-OH resultado de las reacciones de hidrólisis; ii) así mismo, se observa la aparición de la banda a  $650\text{ cm}^{-1}$  relacionada con las vibraciones de los enlaces Zr-O-Zr como resultado de las reacciones de condensación (Fig. 7b) [95, 99-101]; iii) finalmente, como era de esperar, la aparición de estas bandas implica la desaparición de las bandas relacionadas con las vibraciones de tensión y flexión de los enlaces Zr-O-C ( $1150$ ,  $1080$ ,  $750$  y  $550\text{ cm}^{-1}$ ) (Figs. 7a y 7c). El análisis de los espectros con respecto al tiempo de envejecimiento deja ver, adicionalmente, que estas bandas desaparecen desde cortos tiempos de envejecimiento ( $t = 0\text{d}$ ) debido a la presencia del sistema  $\text{HNO}_3/\text{AcOH}$  empleado para la síntesis de los soles ya que, por un lado, el AcOH actúa como complejante bloqueando la funcionalidad del  $\text{Zr}(\text{n-OPr})_4$  mediante la sustitución de uno o más grupos alcóxido por ligandos, mientras que el  $\text{HNO}_3$  favorece la hidrólisis de los grupos alcóxido libres.

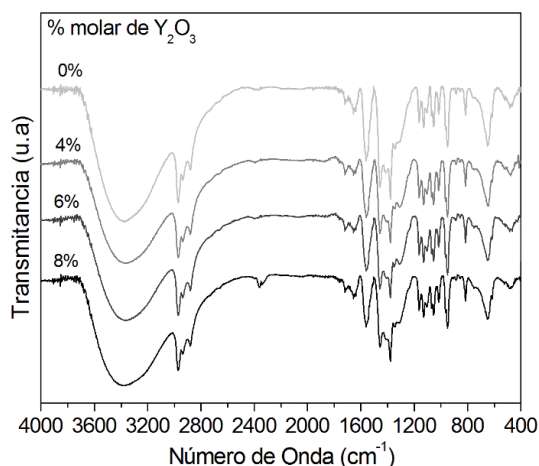
**Figura 8.** Espectros FTIR de los soles base  $\text{ZrO}_2$ : a) 8% mol  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a diferentes tiempos de envejecimiento; b) Detalle de la región  $2000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .



Por otro lado, en la Figura 8 se presentan los FTIR de los soles base  $\text{ZrO}_2$  para 8% molar de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Se observa que los espectros para esta relación molar no se ven aparentemente alterados con el transcurso del tiempo de envejecimiento del sol, a la vez que, no presentan cambios con respecto a las bandas ya anteriormente

identificadas para el sol sin  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . En este sentido, en la Figura 9 se presentan los espectros para todas las relaciones molares de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  estudiadas a 7 días de envejecimiento del sol, donde se evidencia que la adición de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  no interfiere aparentemente en el proceso de hidrólisis y condensación de la síntesis de los soles.

**Figura 9.** Espectros FTIR de los soles para 7 días de envejecimiento y diferentes contenidos molares de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .



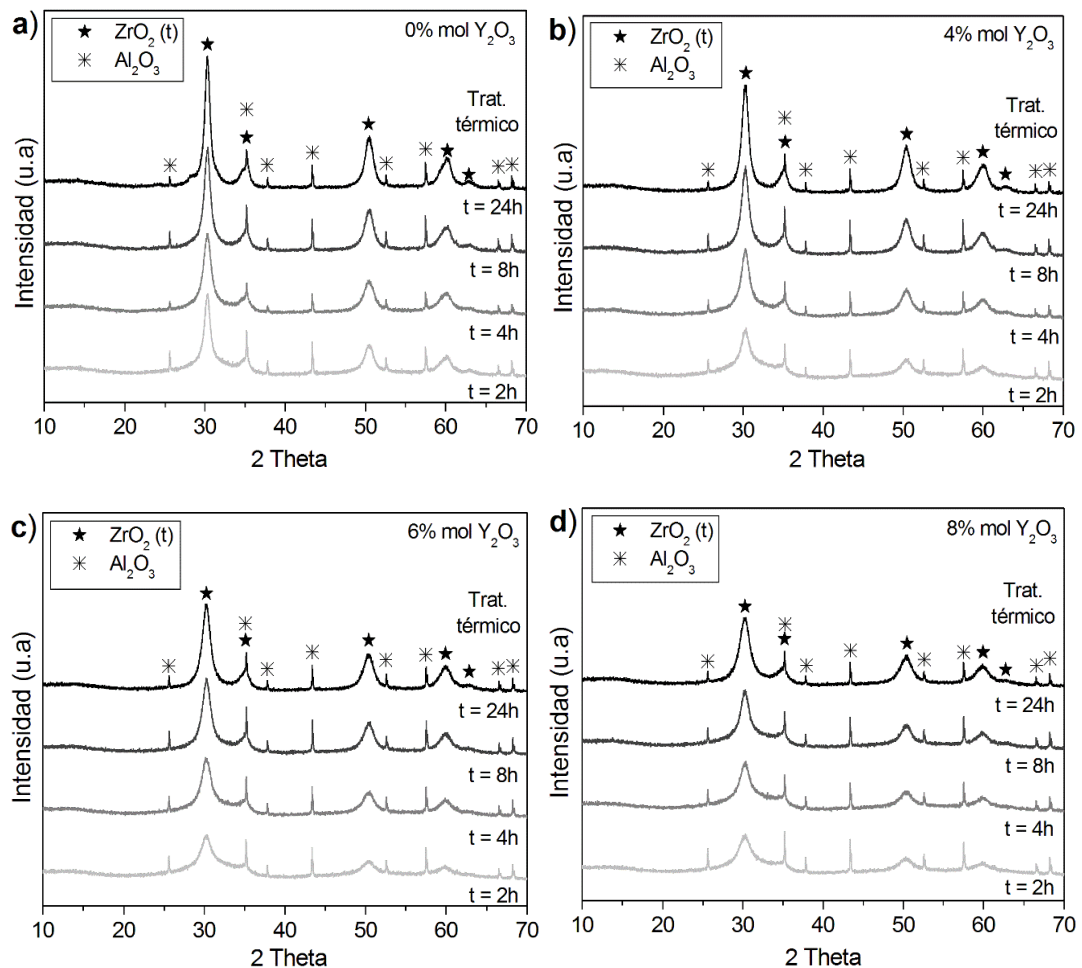
### 6.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ EN POLVO

En la Figura 10 se presentan los difractogramas de DRX correspondientes a los recubrimientos en polvo tratados térmicamente a 400 °C para diferentes tiempos de tratamiento térmico y todos los porcentajes molares de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  estudiados. Es conveniente indicar que todos los difractogramas muestran una fase correspondiente al estándar ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) incluida en el análisis para intentar cuantificar las fases presentes. Se observa que los polvos correspondientes a 0% mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  presentan  $\text{ZrO}_2$  tetragonal ( $\text{ZrO}_{2(t)}$ ) como componente principal para todos los tiempos de tratamiento térmico evaluados (Fig. 10a), lo que indica que para esa temperatura esta fase es estable aún sin presencia de óxidos estabilizantes [102].

Por otra parte, con la adición de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  se observó que el componente principal sigue siendo la fase  $\text{ZrO}_{2(t)}$  para todos los porcentajes molares evaluados; sin embargo, un análisis más detallado de los difractogramas indica que los picos pierden su

intensidad a la vez que incrementan en anchura con el aumento del  $Y_2O_3$ , lo que sugiere que el grado de cristalinidad estaría disminuyendo (Figs. 10b - 10d) con la presencia del óxido estabilizante. Esto posiblemente sea debido a la modificación de la red de  $ZrO_2$  que ve interrumpido su ordenamiento por la presencia de los iones de  $Y^{3+}$  que buscan estabilizar la estructura cristalina en fase  $ZrO_{2(t)}$ , comportamiento que, por otra parte, también se vio reflejado con el incremento progresivo de la viscosidad a mayor concentración molar de  $Y_2O_3$ .

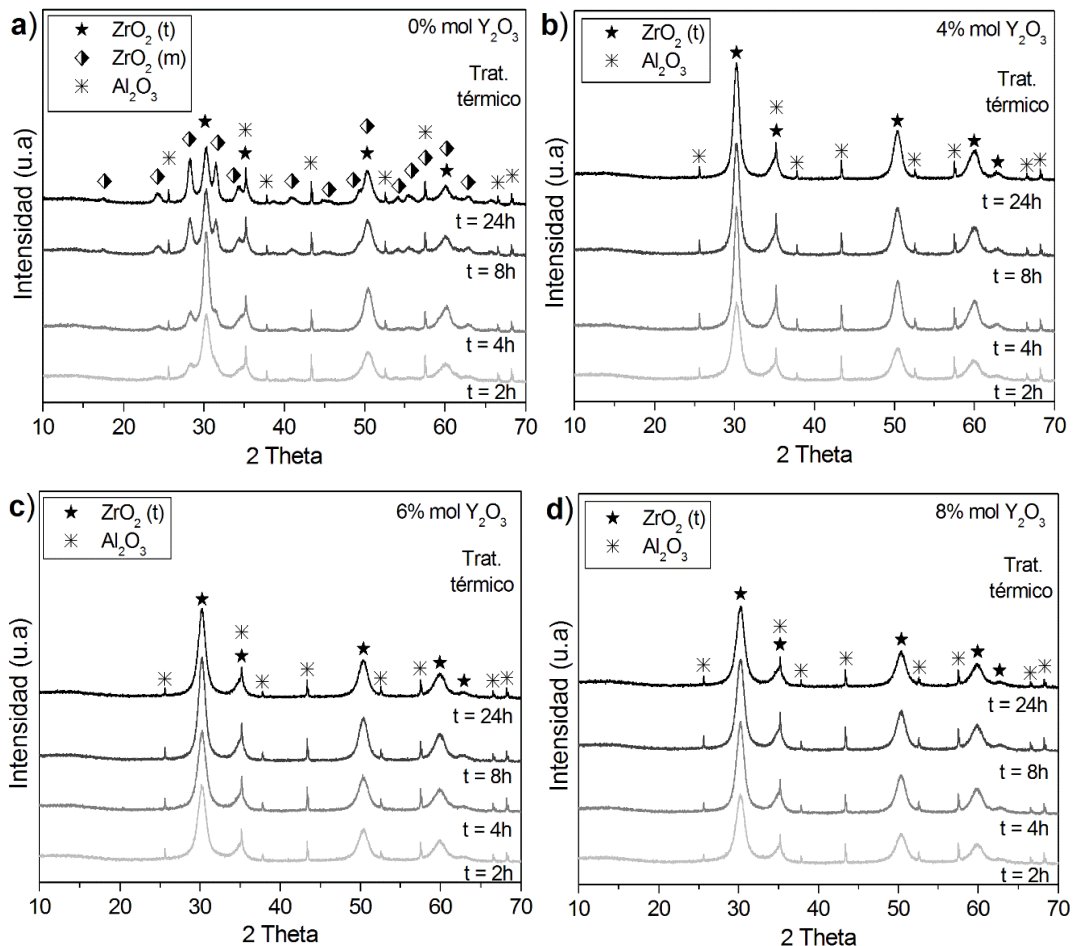
**Figura 10.** Difractogramas de los recubrimientos en polvo tratados a 400 °C para diferentes % molares de  $Y_2O_3$  y tiempos de tratamiento térmico.



Por el contrario, con respecto al efecto del tiempo de tratamiento térmico se observó que su incremento favorece la cristalinidad de los polvos, obteniéndose picos más intensos y agudos para 24 h de tratamiento térmico.

Por otro lado, en la Figura 11 se presentan los difractogramas correspondientes a los polvos tratados térmicamente a 500 °C. En este caso, se observó que los polvos sintetizados con 0% mol de  $Y_2O_3$  presentan dos fases cristalinas, tetragonal ( $ZrO_{2(t)}$ ) y monoclinica ( $ZrO_{2(m)}$ ), donde el incremento del tiempo de tratamiento térmico favoreció la transformación de la fase tetragonal a monoclinica (Fig. 11a), lo que está en concordancia con los resultados obtenidos anteriormente por otros investigadores [81].

**Figura 11.** Difractogramas de los recubrimientos en polvo tratados a 500 °C para diferentes % molares de  $Y_2O_3$  y tiempos de tratamiento térmico.

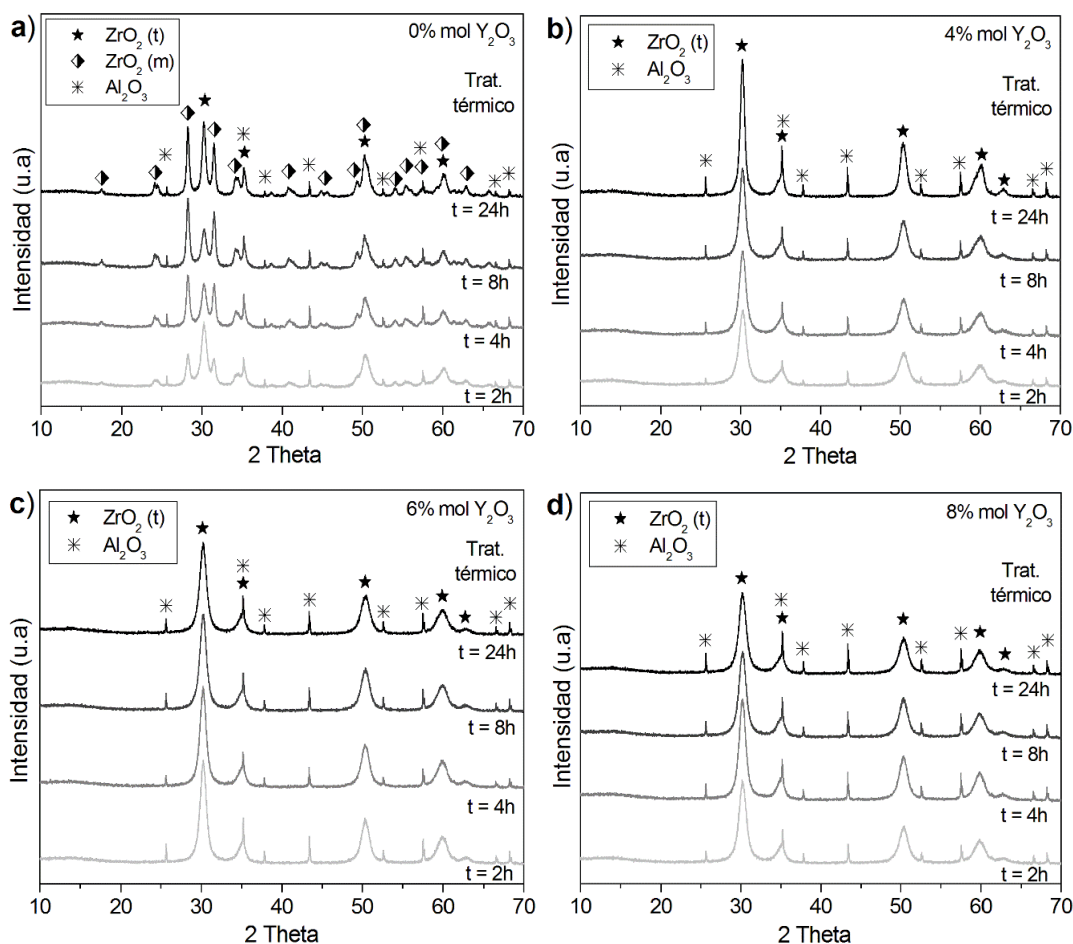


Por el contrario, en presencia de  $Y_2O_3$  todos los difractogramas revelaron que para esta temperatura los polvos cristalizan en fase tetragonal ( $ZrO_{2(t)}$ ) sin evidencia de fase monoclinica, siguiendo el mismo comportamiento de los polvos tratados a 400 °C, confirmando que la adición de  $Y_2O_3$  estabiliza la fase tetragonal incluso para los menores porcentajes molares de óxido (4%) (Figs. 11b - 11d).

El incremento de la temperatura a 600 °C corroboró la inestabilidad que presenta el  $ZrO_2$  para 0% mol de  $Y_2O_3$  con respecto a su estructura cristalina, observándose una vez más las estructuras ( $ZrO_{2(t)}$ ) y ( $ZrO_{2(m)}$ ) para todos los tiempos de tratamiento térmico evaluados a esta condición, que además siguen el mismo comportamiento de las temperaturas a 400 y 500 °C (Fig. 12a). Así mismo, la presencia de  $Y_2O_3$  en la composición del  $ZrO_2$  volvió a estabilizar su fase tetragonal ahora a temperaturas de 600°C para todas las condiciones evaluadas (Figs. 12b - 12d). Por otro lado, el análisis de la evolución de la cristalinidad con respecto a la temperatura reveló que su incremento favorece el grado de cristalinidad de los polvos, observándose en los difractogramas picos más intensos y agudos con el incremento gradual de la temperatura.

En conclusión, la adición de  $Y_2O_3$  desde 4% molar estabiliza la fase tetragonal de  $ZrO_2$  para todas las temperaturas y tiempos de tratamiento térmico evaluados, aunque su cristalinidad se ve ligeramente disminuida en presencia del óxido. No obstante, dicha cristalinidad se ve incrementada por el aumento de las anteriores dos variables. Con base en ello se seleccionó la condición de 600 °C y 24 h de tratamiento térmico para llevar a cabo la síntesis posterior de los recubrimientos.

**Figura 12.** Difractogramas de los recubrimientos en polvo tratados a 600 °C para diferentes % molares de  $Y_2O_3$  y tiempos de tratamiento térmico.

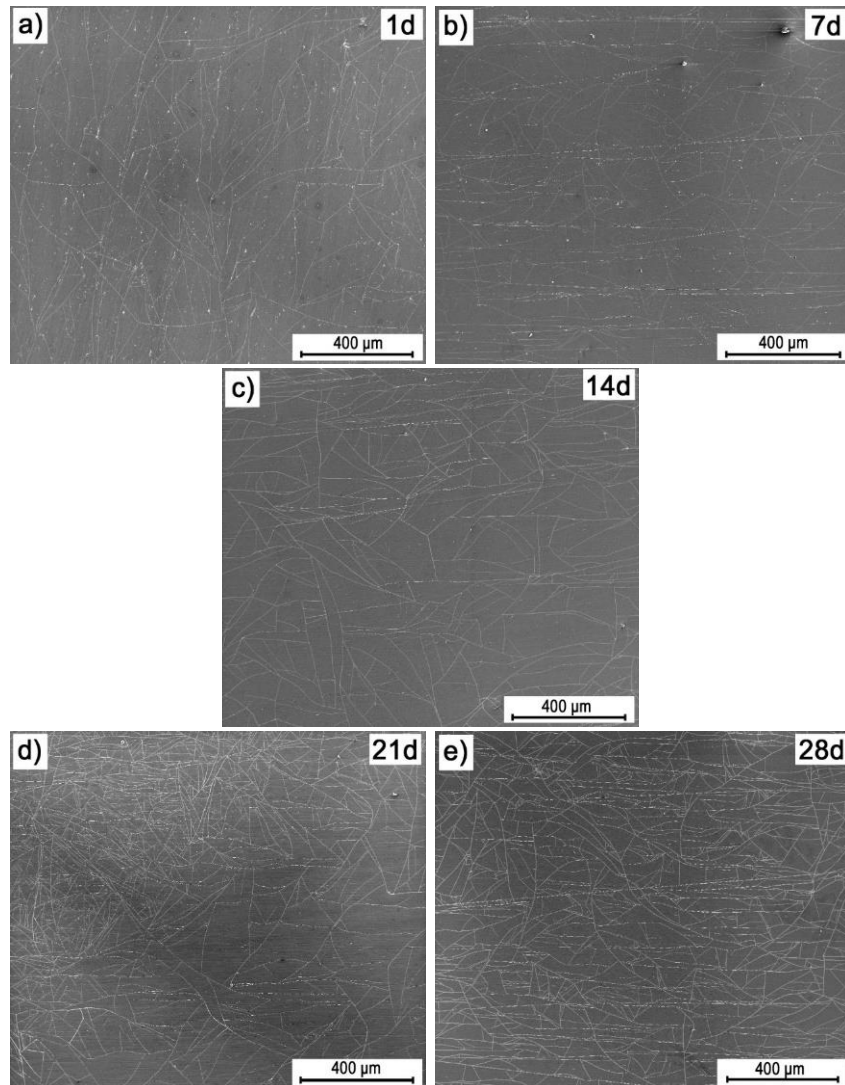


#### 6.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS $ZrO_2:Y_2O_3$

En la Figura 13 se presentan las micrografías electrónicas de barrido de los recubrimientos sintetizados para 0% molar  $Y_2O_3$  y diferentes tiempos de envejecimiento del sol, tratados térmicamente a 600 °C por 24 h. En general, para todos los tiempos de envejecimiento estudiados se observan recubrimientos continuos y uniformes, características que pueden estar asociadas al alto grado de hidrólisis del sol previo al momento de la deposición de las películas, que favorece la formación de grupos ZrOH necesarios para que se de una correcta unión entre el

recubrimiento y el sustrato metalico. Sin embargo, se aprecia un elevado nivel de agrietamiento para todos los recubrimientos.

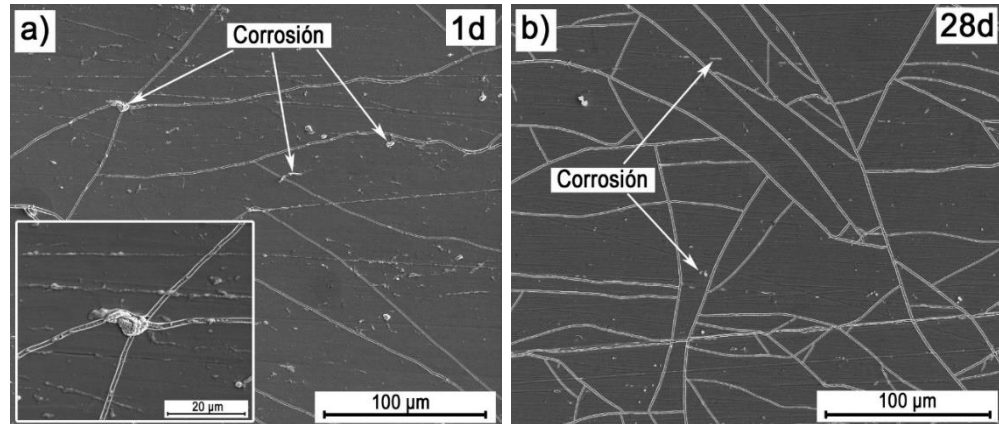
**Figura 13.** Micrografías MEB de los recubrimientos con 0% mol  $Y_2O_3$  para diferentes tiempos de envejecimiento.



Un análisis más detallado de las micrografías para 1 y 28 días de envejecimiento (Fig. 14), reveló que los recubrimientos presentan algunos inicios de corrosión que al parecer tienen origen en el sustrato metálico y que bien podrían derivar del

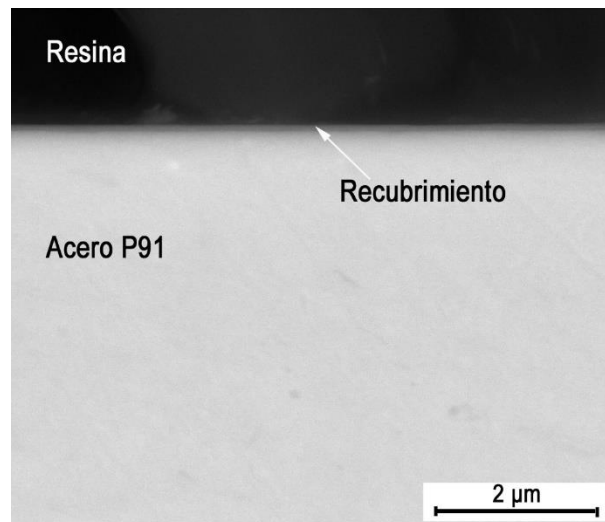
momento de la deposición de la película, debido al pH ácido que posee el sol que puede atacar y afectar la microestructura del acero.

**Figura 14.** Detalle de las micrografías MEB de los recubrimientos para 1 y 28 días con 0% mol  $Y_2O_3$ .



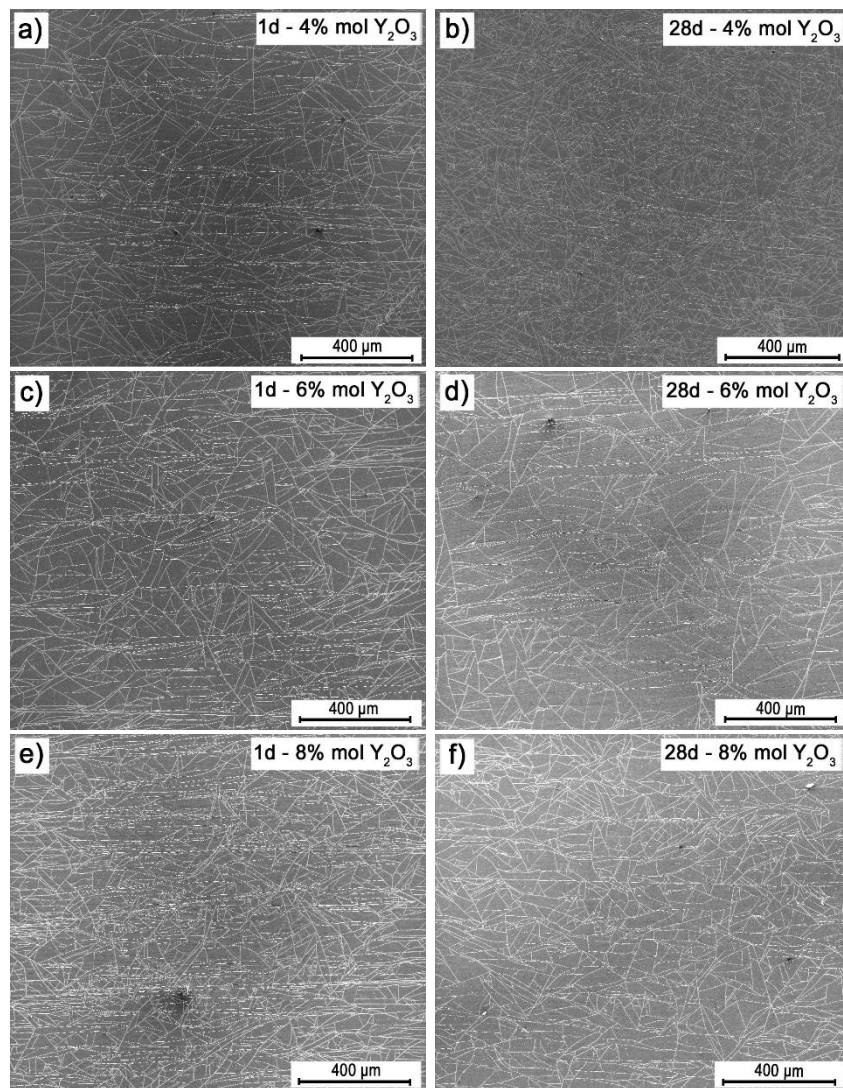
De forma complementaria, en la Figura 15 se presenta la micrografía electrónica de barrido de la sección transversal del recubrimiento de  $ZrO_2$  con 0% molar de  $Y_2O_3$  y 28 días de envejecimiento, donde se evidencia la formación de una película homogénea y continua sobre la superficie del acero de aproximadamente 70 nm de espesor.

**Figura 15.** Micrografía MEB de la sección transversal de los recubrimientos para 28 días.



Por otra parte, con relación al  $Y_2O_3$ , no se observó un efecto significativo de su adición en las características morfológicas de los recubrimientos. En este sentido, para todos los porcentajes molares evaluados los recubrimientos mantienen el mismo grado homogeneidad, continuidad y buena adherencia en toda la superficie recubierta, así como el elevado grado de agrietamiento ya presente para los recubrimientos base sin  $Y_2O_3$ , Figura 16.

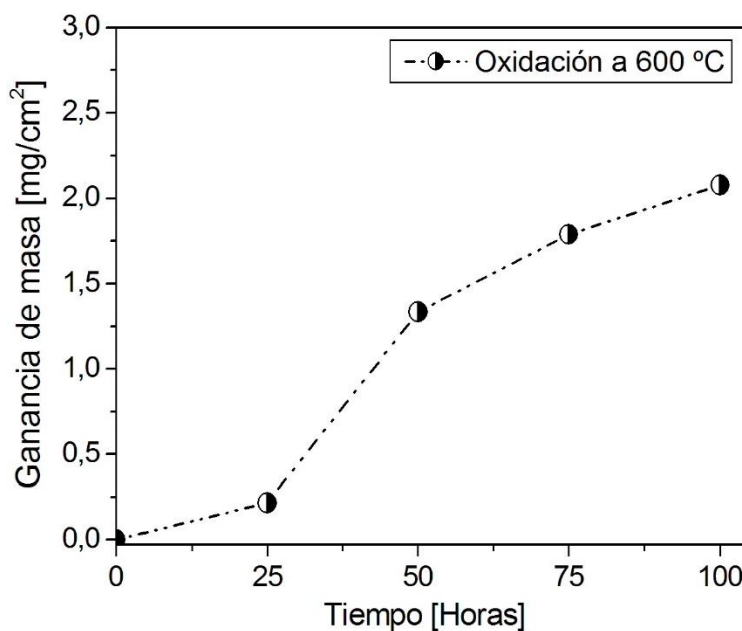
**Figura 16.** Micrografías MEB de los recubrimientos con 4, 6 y 8 % molar  $Y_2O_3$  para diferentes tiempos de envejecimiento.



## 6.5. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN HÚMEDA DEL ACERO P91 Y RECUBRIMIENTOS $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ A 600 °C

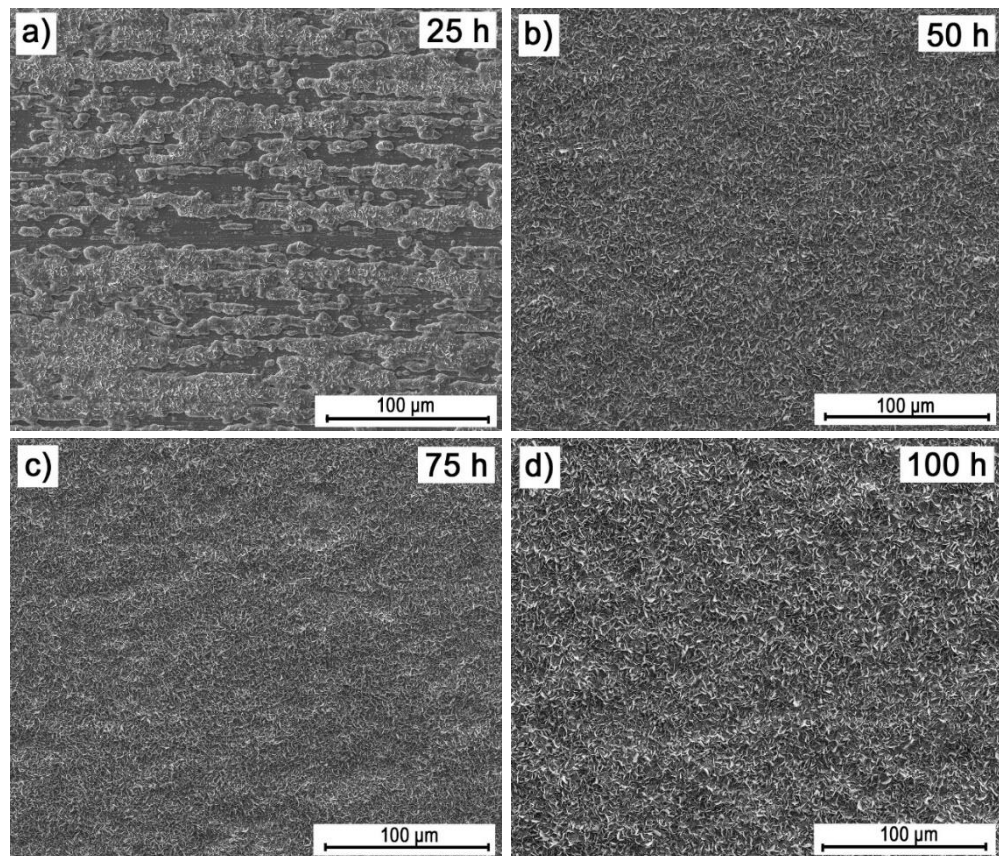
**6.5.1. Evaluación de la resistencia a la oxidación del acero P91.** La curva cinética de oxidación del acero P91 en atmósfera húmeda oxidante a 600 °C se presenta en la Figura 17. Se observa una tendencia de crecimiento parabólico de la ganancia de masa promedio con respecto al tiempo de exposición al medio oxidante, lo que indica que la película de productos de oxidación proporciona cierto grado de protección al acero. Este hecho está asociado al crecimiento del óxido que limita progresivamente la difusión de las especies presentes en el medio hacia el interior del sustrato metálico, reduciendo así su velocidad de degradación. No obstante, la ganancia en masa experimenta un incremento notable a lo largo del tiempo de exposición, desde 0,22 mg/cm<sup>2</sup> aprox. para 25 horas de oxidación hasta 2,1 mg/cm<sup>2</sup> para 100 horas de ensayo (alrededor de un orden de magnitud mayor), evidenciando que el acero sufre un significativo deterioro en el medio oxidante.

**Figura 17.** Curva cinética de ganancia de masa en función del tiempo de oxidación a 600 °C en atmósfera húmeda del acero P91.



Con objeto de estudiar la evolución del crecimiento de la capa de óxido formada en la superficie del acero durante el ensayo de oxidación, éste fue analizado por microscopía electrónica de barrido después de diferentes tiempos de exposición en el medio oxidante (ver Figura 18). Para cortos periodos de exposición al medio oxidante (25 horas) se observa el inicio del crecimiento de núcleos de óxido sobre la superficie del acero, que después de 50 horas de exposición crecen para generar una película completamente homogénea y continua en toda la superficie del material expuesto.

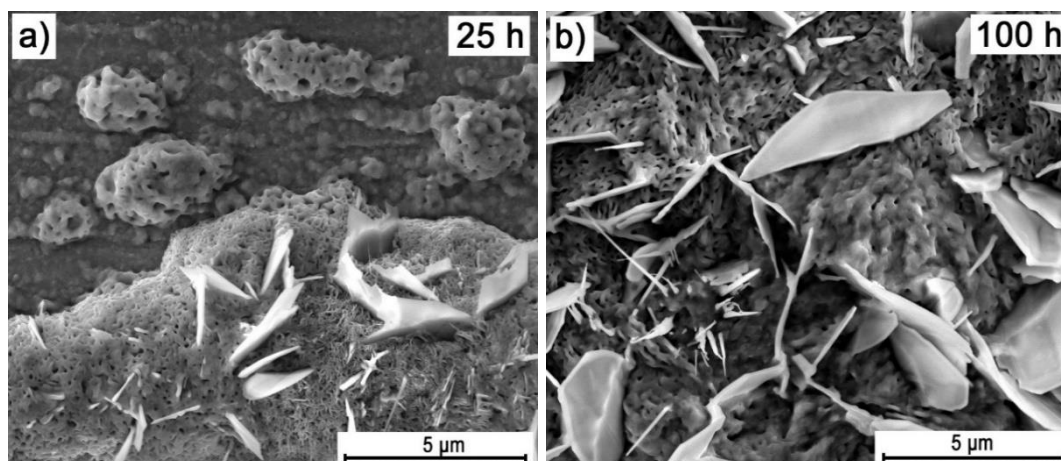
**Figura 18.** Micrografías MEB del acero P91 oxidado a 600 °C en atmósfera húmeda para diferentes tiempos de exposición.



Un análisis detallado de la evolución del proceso de oxidación se muestra en la Figura 19, en la que se aprecia la formación inicial de nódulos globulares de productos de oxidación de diferentes tamaños y con morfología porosa, que crecen

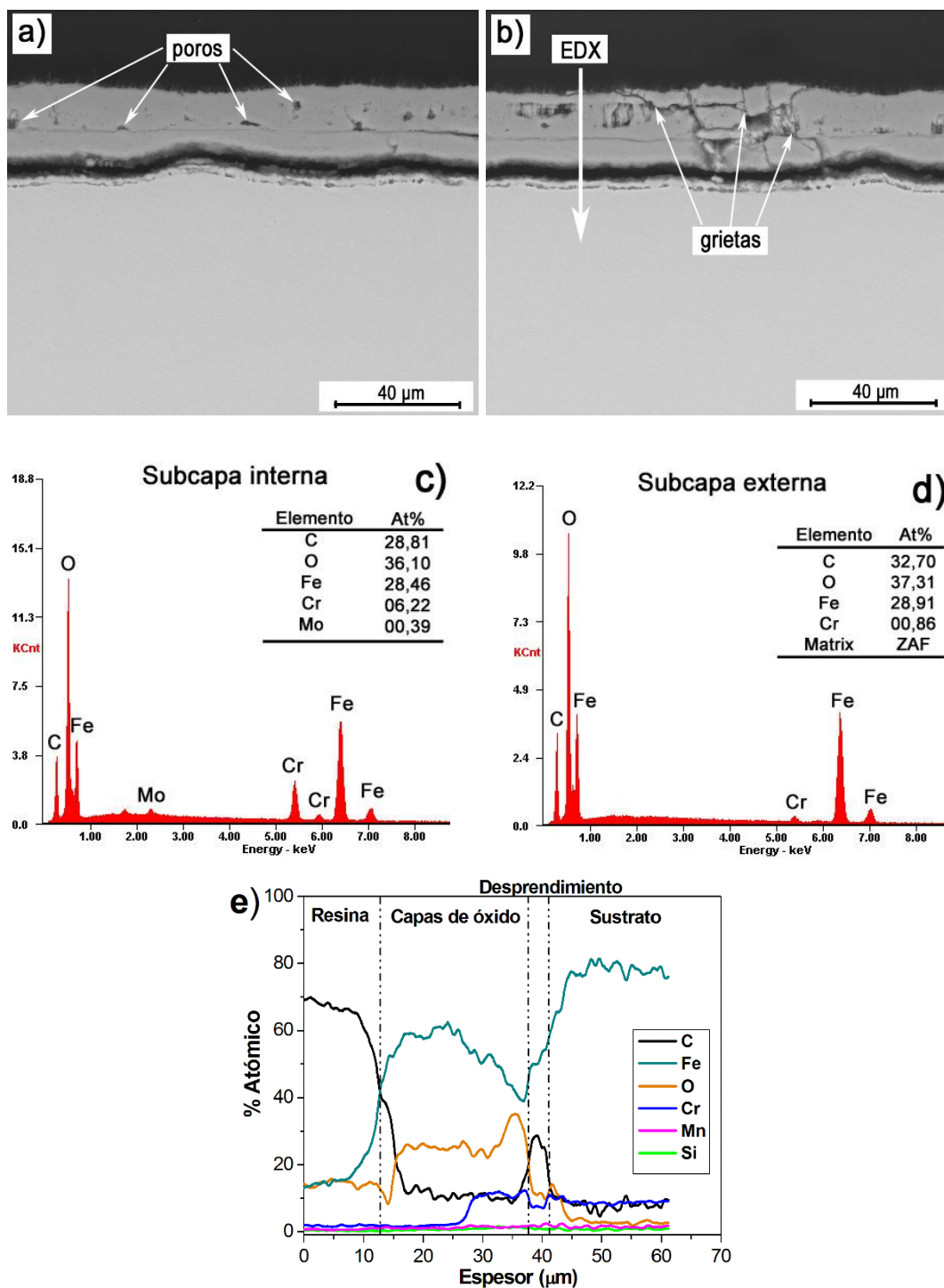
con el tiempo para cubrir por completo la superficie metálica. Por otro lado, se observa que sobre estos nódulos comienzan a formarse y crecer cristales en forma de hojuelas cuyo origen parece estar relacionado con la descomposición de dichos nódulos ya que éstos no se forman directamente sobre la superficie del sustrato metálico.

**Figura 19.** Detalle de las micrográficas MEB del acero P91 oxidado a 600 °C en atmósfera húmeda para 25 y 100 horas de exposición.



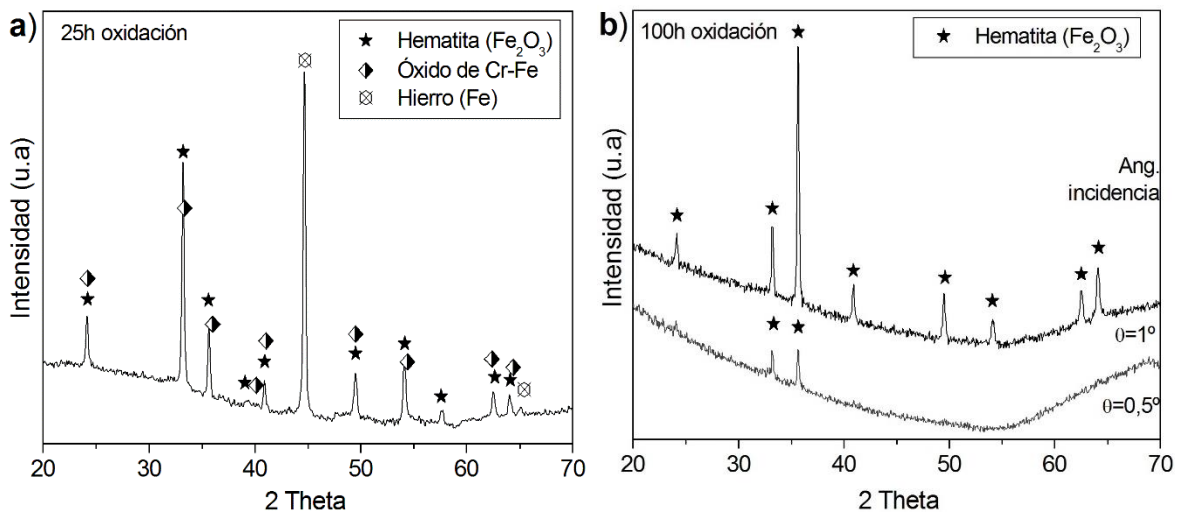
De forma complementaria, en las figuras 20a y 20b se presentan las micrográficas de la sección transversal del acero oxidado durante 100 horas donde se evidencia la formación de una película de entre 30 y 40 µm de espesor sobre la superficie del acero compuesta por dos subcapas. Ambas subcapas presentan porosidad y signos de agrietamiento, defectos que permiten la constante interacción entre el vapor de agua y el acero y la no estabilización de la superficie, lo que justificaría el comportamiento parabólico de la curva cinética de ganancia de masa para el tiempo estudiado. Por otra parte, el análisis EDX de composición puntual y a lo largo de la sección transversal muestra que la subcapa interna, en principio asociada a los productos de oxidación porosos, presentan hierro y cromo en su composición, posiblemente en forma de hidróxidos y/o óxidos (Figs. 20 c y 20e). Sin embargo, en la subcapa externa se evidencia la ausencia de cromo en su composición, es decir, está compuesta principalmente por especies oxidadas de hierro (ver Figura 20d).

**Figura 20.** a-b) Micrografías MEB de la sección transversal del acero P91 oxidado a 600 °C en atmósfera húmeda durante 100 horas de exposición; c-d) Análisis MEB-EDX de la sección transversal.



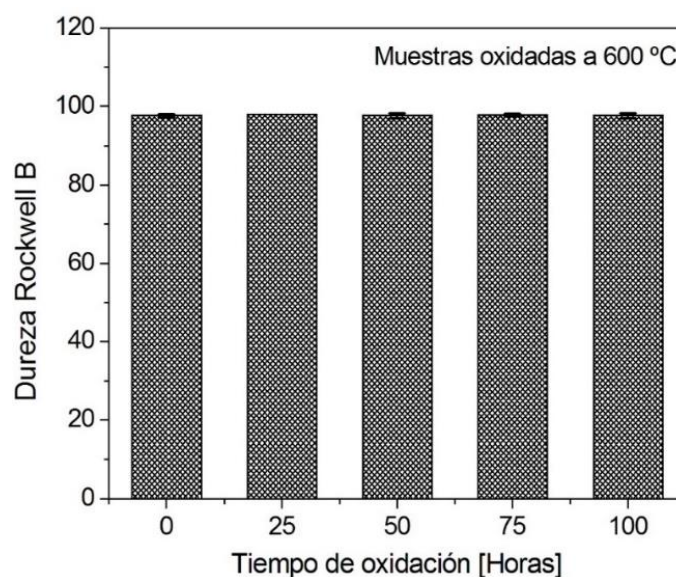
En este sentido, el análisis por DRX de incidencia rasante ( $1^\circ$ ) reveló que para los primeros tiempos de oxidación (25H), la película formada está compuesta principalmente de un óxido mixto de Cr – Fe (Fig. 21a), acorde con los resultados de EDX, y contenidos en menor proporción de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y hierro (Fe). Sin embargo, con el incremento del tiempo de exposición en el medio oxidante (100h) el análisis a ángulos de incidencia de  $0,5^\circ$  y  $1^\circ$  revelaron la aparición de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) como componente principal de la subcapa externa de óxido (Fig. 21b), lo cual está en concordancia con los resultados obtenidos en estudios similares reportados por Yuan et al. [8].

**Figura 21.** Difractogramas bajo incidencia rasante del acero P91 oxidado a  $600^\circ\text{C}$  en atmósfera húmeda para diferentes tiempos de exposición.



En la Figura 22 se presenta la evolución de la dureza del acero P91 antes de ser evaluado en el medio oxidante y, después de cada ciclo de oxidación en atmósfera húmeda para la temperatura evaluada. Se observa que el valor de dureza no presenta cambios significativos, manteniéndose en valores en torno a 97-98 HRB para cada ciclo de exposición en el medio oxidante, lo cual indica que el material conserva sus propiedades mecánicas para esa temperatura de trabajo y medio de exposición.

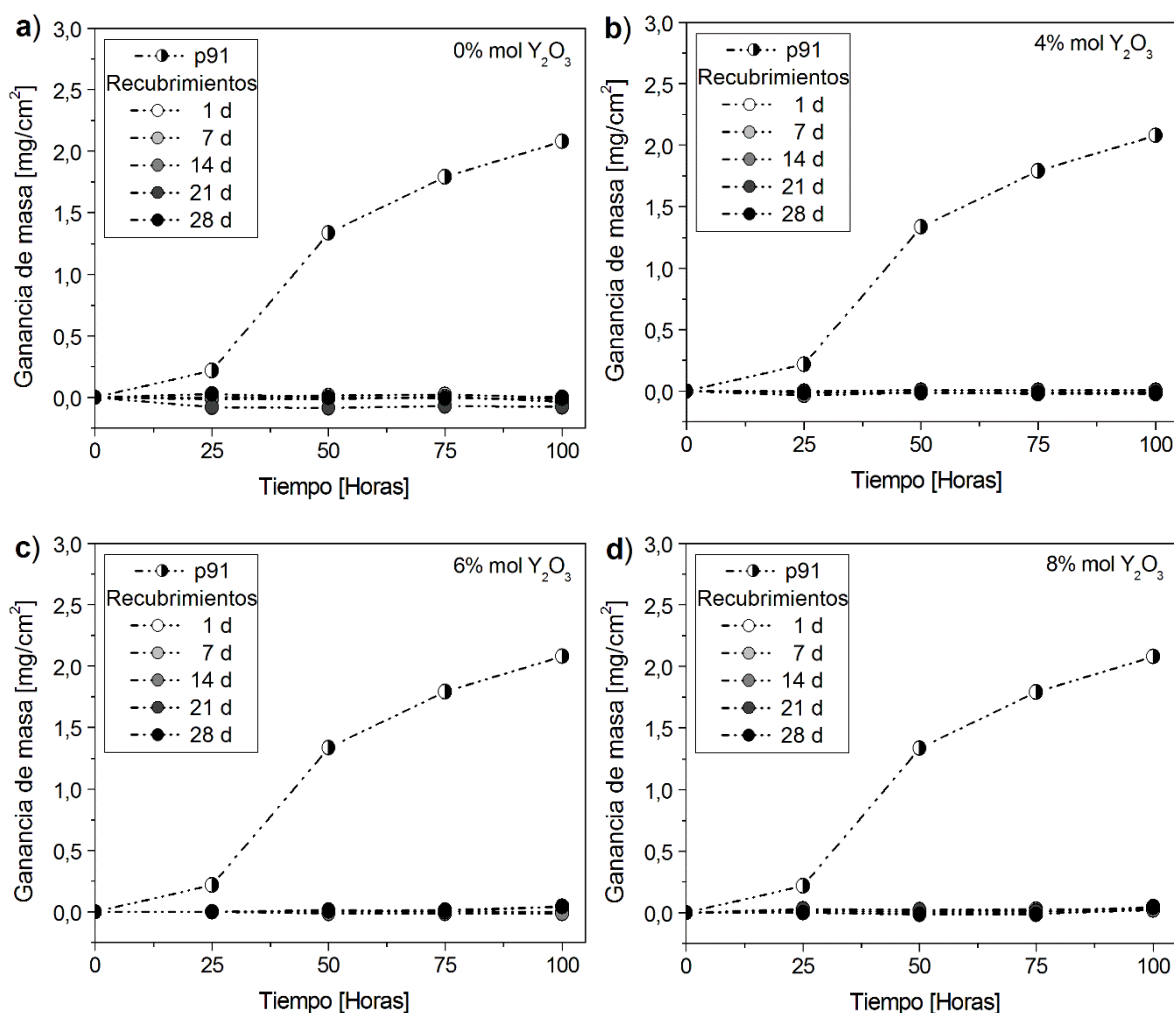
**Figura 22.** Evolución de la dureza del acero P91 antes de ser oxidado y después de cada ciclo de oxidación en atmósfera húmeda durante 100 horas de exposición.



#### **6.5.2. Evaluación de la resistencia a la oxidación de los recubrimientos**

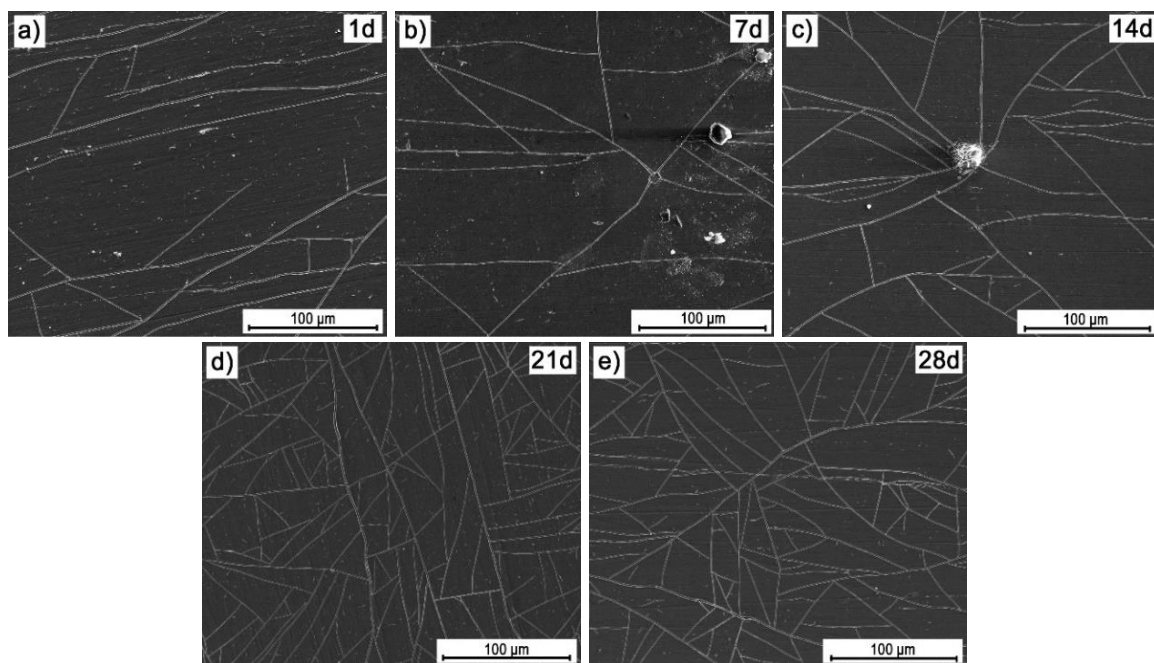
**ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** A modo comparativo, en la Figura 23 se presentan las curvas cinéticas de ganancia de masa de los recubrimientos sintetizados para todas las relaciones molares de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y tiempos de envejecimiento (en comparación con el acero P91), en función del tiempo de exposición en atmósfera húmeda oxidante a 600 °C. Se evidencia que todos los recubrimientos ofrecen una destacada protección contra el medio oxidante manteniendo la ganancia de masa promedio sin cambios significativos para todo el tiempo de exposición evaluado. Por otro lado, no se observan diferencias significativas en el comportamiento de los recubrimientos en función del porcentaje molar de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estudiado ni del tiempo de envejecimiento, presentando bajo todas las condiciones de síntesis un excelente desempeño.

**Figura 23.** Curvas cinéticas de ganancia de masa en función del tiempo de oxidación a 600 °C en atmósfera húmeda de los recubrimientos.



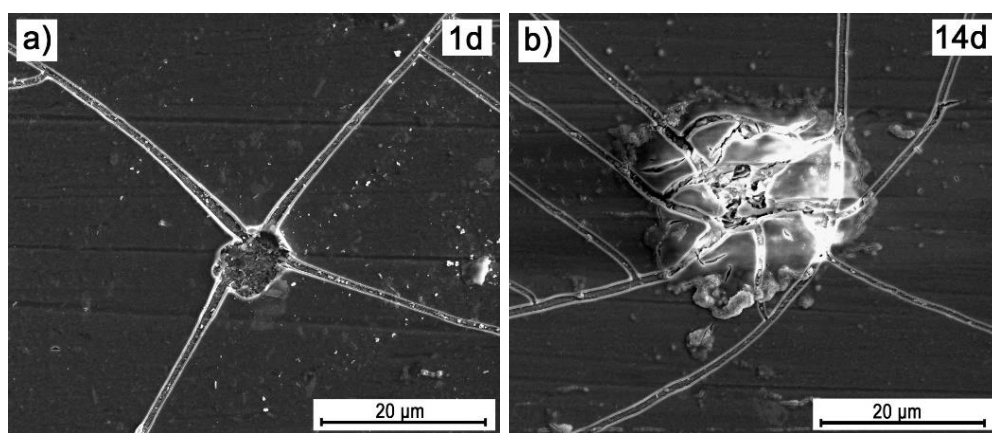
Con el fin de observar el estado de los recubrimientos una vez finalizado el ensayo de oxidación por 100 horas de exposición al medio oxidante, en la Figura 24 se presentan las micrografías para los recubrimientos con 0% molar de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y todos los tiempos de envejecimiento del sol estudiados. En general, las películas presentan un buen estado después de haber permanecido por 100 horas a las condiciones de oxidación evaluadas. En este sentido, se observa que las películas se mantienen homogéneas y continuas en toda la superficie del acero para todos los tiempos de envejecimiento estudiados, confirmando el carácter protector que brindan frente al medio oxidante.

**Figura 24.** Micrográficas MEB de los recubrimientos con 0% mol  $Y_2O_3$  para diferentes tiempos de envejecimiento, oxidados por 100 horas – 600 °C.



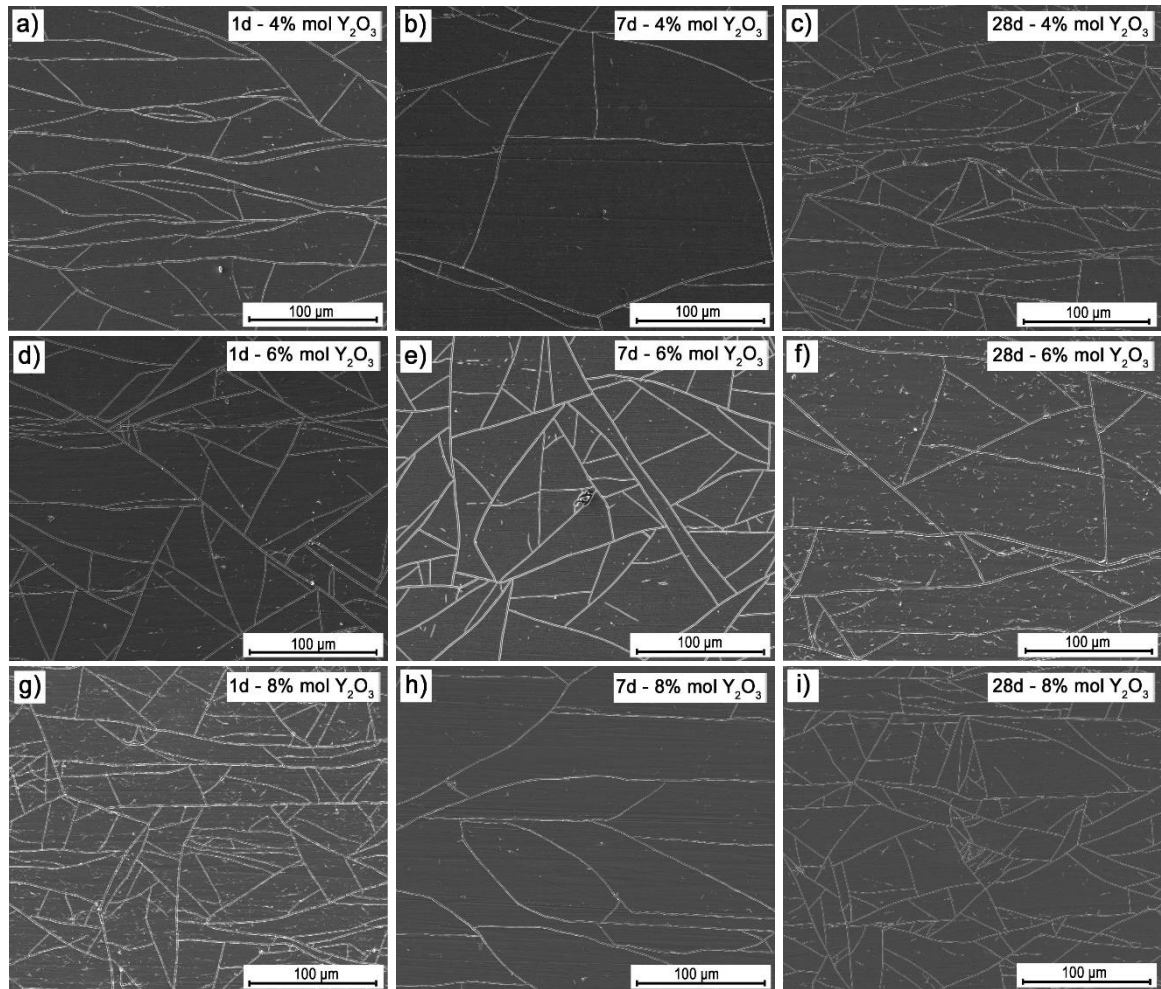
No obstante, un análisis más detallado de los recubrimientos de 7 y 14 días de envejecimiento (Fig. 25), reveló la presencia de algunos signos de deterioro superficial que corresponden a sitios localizados de corrosión ya observados en las películas previo al ensayo de oxidación.

**Figura 25.** Detalle de las micrográficas MEB de los recubrimientos para 7 y 14 días con 0% mol  $Y_2O_3$ , oxidados por 100 horas – 600 °C.



Por otra parte, en concordancia con lo observado en el ensayo gravimétrico, la adición de  $Y_2O_3$  no produjo cambios significativos de la morfología de los recubrimientos, manteniéndose las características de continuidad y homogeneidad de las películas sintetizadas, Figura 26.

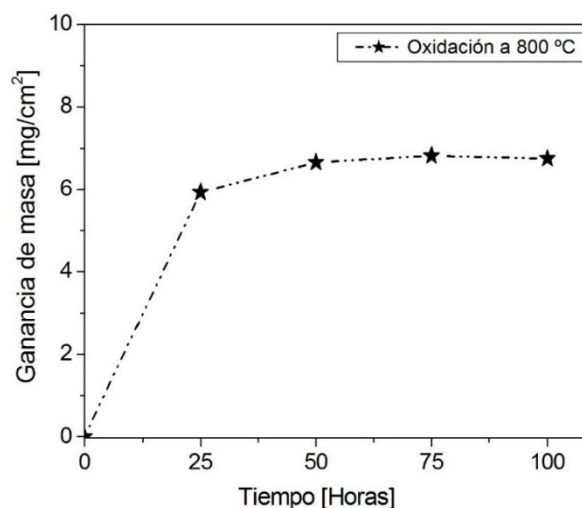
**Figura 26.** Micrografías MEB de los recubrimientos con diferente contenido en  $Y_2O_3$  y tiempo de envejecimiento del sol, oxidados por 100 horas – 600 °C.



## 6.6. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN HÚMEDA DEL ACERO P91 Y RECUBRIMIENTOS $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ A 800 °C

**6.6.1. Evaluación de la resistencia a la oxidación del acero P91.** La curva cinética de ganancia de masa en función del tiempo de exposición en atmósfera húmeda oxidante a 800 °C del acero P91 se presenta en la Figura 27.

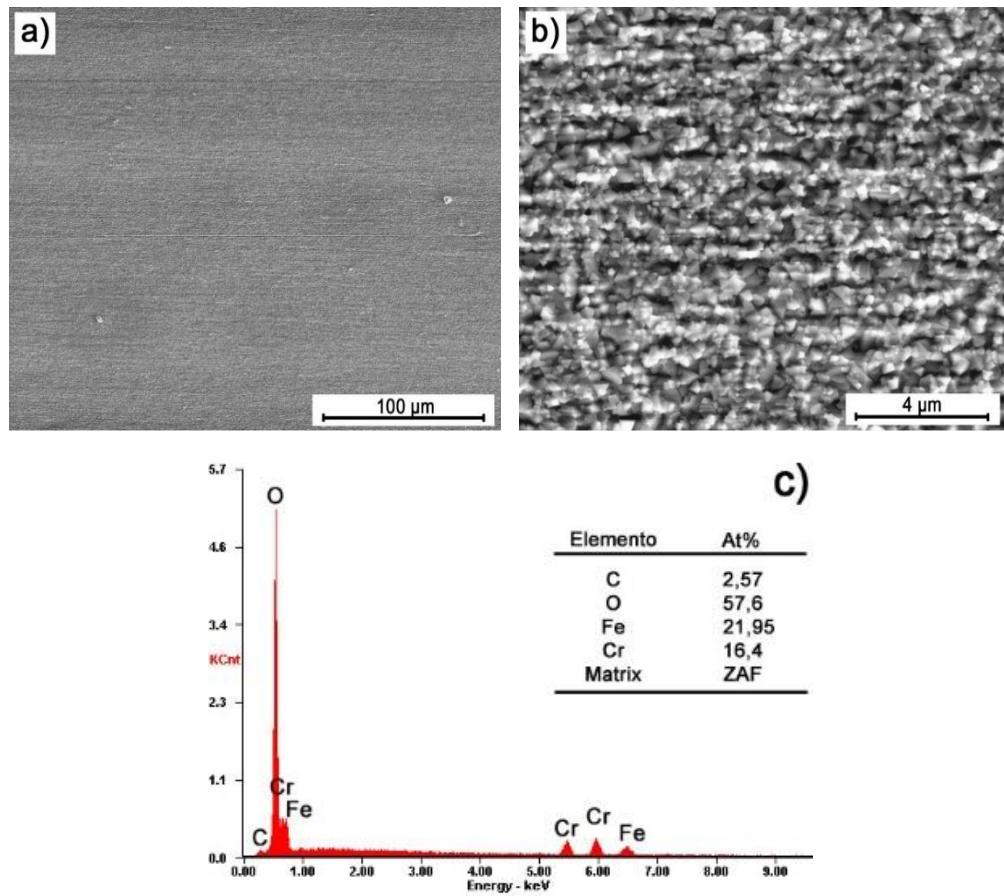
**Figura 27.** Curva cinética de ganancia de masa en función del tiempo de oxidación a 800 °C en atmósfera húmeda del acero P91.



En este caso, la cinética de ganancia de masa promedio es mucho más acelerada que a 600 °C. Se observa una ganancia de masa promedio 27 veces mayor a las 25 horas y 32 veces mayor a las 100 horas en comparación con la muestra evaluada a 600 °C. Sin embargo, se observan dos etapas diferentes en función del tiempo de exposición en el medio oxidante: i) una primera etapa en la que se observa una acelerada ganancia de masa, posiblemente debido a la formación de una película de óxido altamente estable desde el punto de vista termodinámico; y ii) un periodo, a partir de aproximadamente 50 horas de exposición, donde el crecimiento de ganancia en masa es notablemente inferior, hecho que podría indicar que la película formada con anterioridad ofrece un importante grado de protección, limitando la difusión de especies a su través.

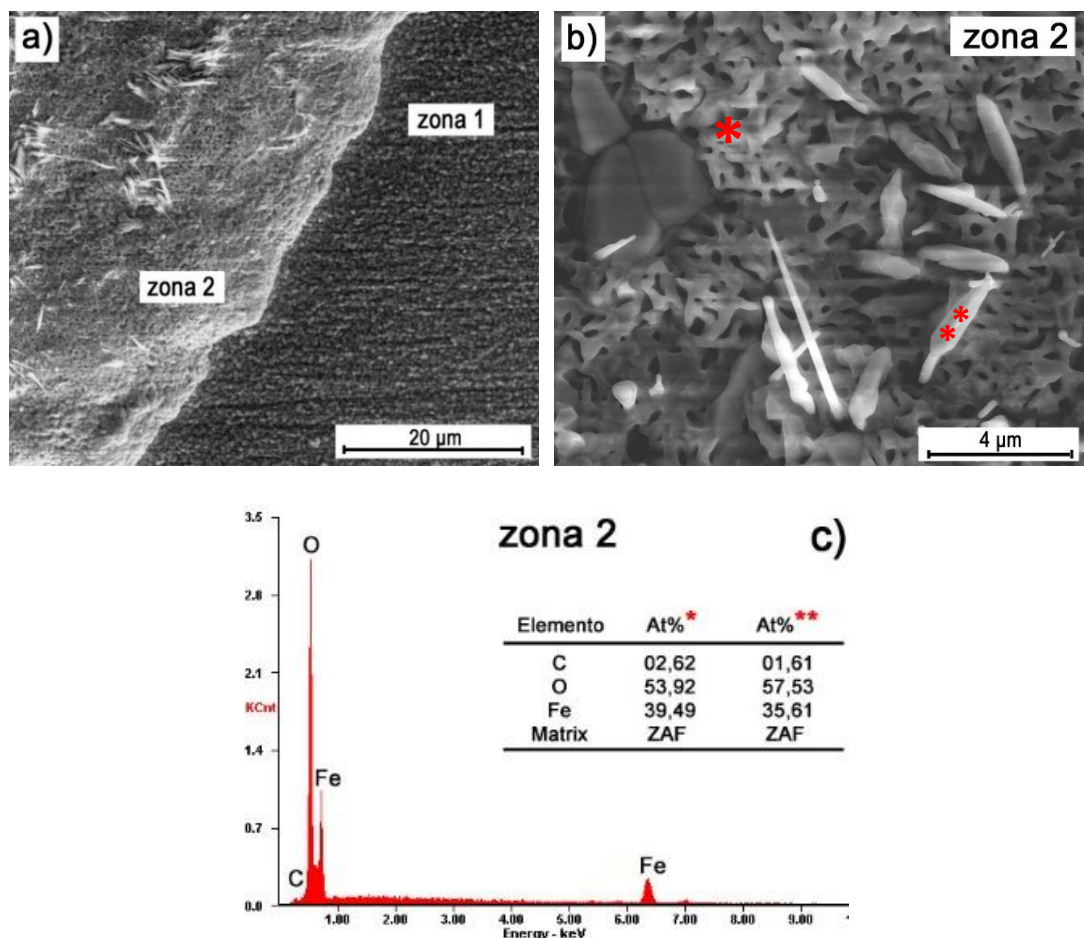
Con respecto a la caracterización de los productos de oxidación, en la Figura 28 se presentan las micrografías superficiales para la muestra evaluada a 800 °C por 25 horas de exposición. A diferencia de la muestra evaluada a 600 °C, en este caso se observa una película de óxido completamente homogénea y continua en toda la superficie del material expuesto (Fig. 28a), conformada por cristales de tamaño submicrométrico cuyo análisis EDX muestra que presenta Fe y Cr en su composición (Figs. 28b y 28c). Su formación posiblemente se relacione con el crecimiento en ganancia en masa observado en los ensayos gravimétricos para tiempos de exposición iniciales. No obstante, la película no es compacta por lo que todavía puede permitir la interacción entre el vapor de agua y la superficie del acero, favoreciendo el crecimiento de la película de oxidación.

**Figura 28.** Micrografías MEB del acero P91 oxidado por 25 horas – 800 °C:  
a) Vista general, b) Detalle, c) Análisis EDX.



Por otra parte, para 50 horas de exposición al medio oxidante se aprecia la formación de una nueva película de óxido ((Fig. 29a, zona 2) que crece sobre la primera película (zona 1) y que presenta características morfológicas muy diferentes a esta última. Ésta presenta morfología porosa sobre la cual crecen cristales de diferentes tamaños (Fig. 29b). El análisis EDX (Fig. 29c) reveló que la composición de la película, así como de los cristales corresponde a óxidos ricos en hierro.

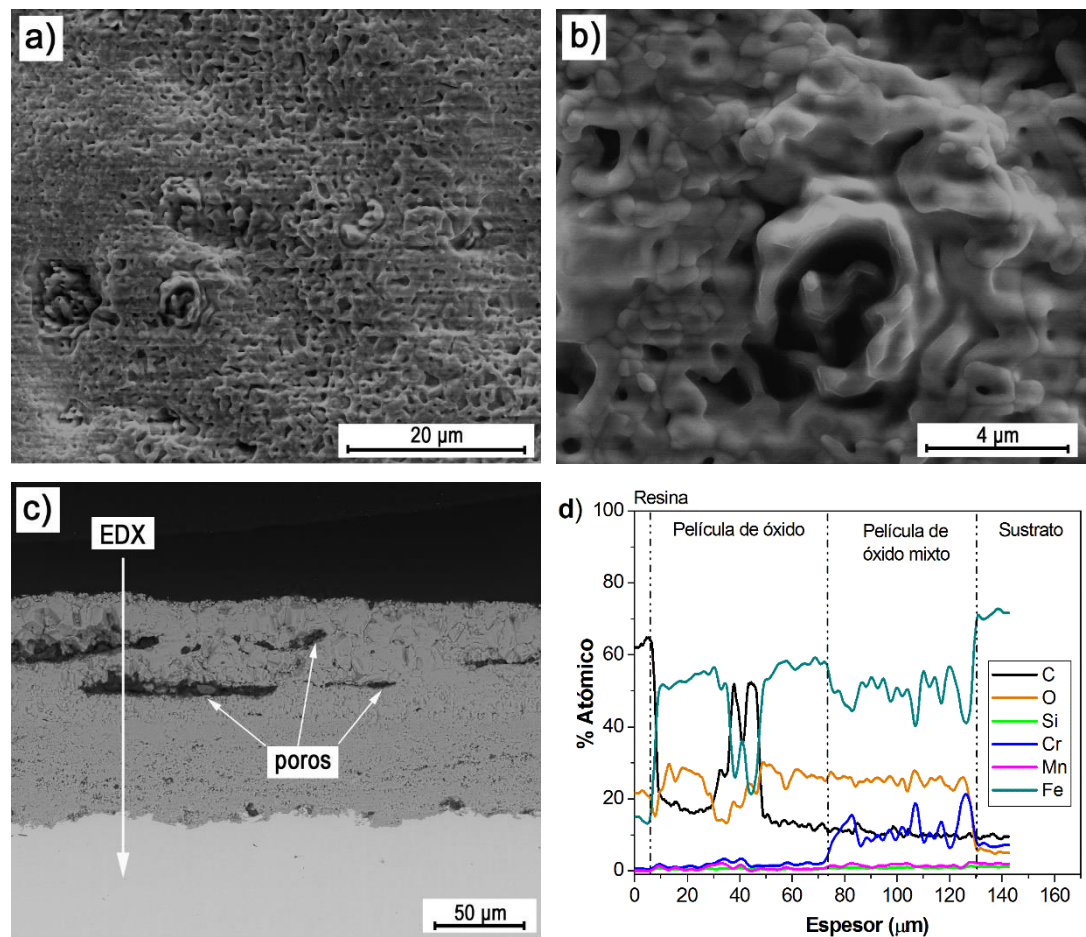
**Figura 29.** Micrografías MEB del acero P91 oxidado por 50 horas – 800 °C:  
a) Vista general, b) Detalle, c) Análisis EDX de la zona 2.



Finalmente, después de 100 horas de oxidación esta última película recubre de forma homogénea y continua toda la superficie del sustrato (Figs. 30a y 30b). El análisis de la sección transversal evidenció la formación de una película de entre

120 y 130  $\mu\text{m}$  de espesor sobre la superficie del acero compuesta aparentemente por dos subcapas, observándose defectos de porosidad en la subcapa externa (Fig. 30c). El análisis EDX de composición a lo largo de la sección transversal muestra que la subcapa interna presenta principalmente hierro y cromo en su composición, mientras que la subcapa externa está compuesta por óxidos de hierro (ver Figura 30d).

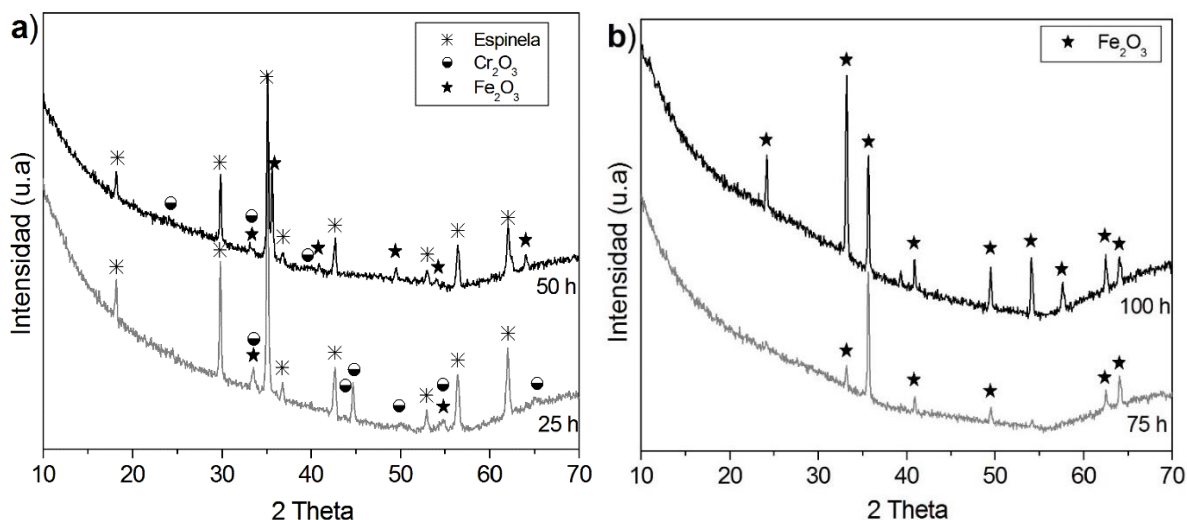
**Figura 30.** Micrografías MEB del acero P91 oxidado por 100 horas: a) Superficial, b) Detalle superficial, c) Corte transversal, d) Análisis MEB-EDX de la sección transversal.



El análisis por DRX de incidencia rasante ( $1^\circ$ ) reveló que para los primeros tiempos de oxidación, la película formada está compuesta principalmente de un óxido mixto con estructura de espinela que, a partir de los resultados de EDX podría tratarse de

un compuesto del tipo  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ , y contenidos en menor proporción de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Sin embargo, con el incremento del tiempo de exposición en el medio oxidante la composición de la nueva película de óxido cambia y a partir de las 75 horas el único óxido detectado corresponde a hematita (Ver Figura 31).

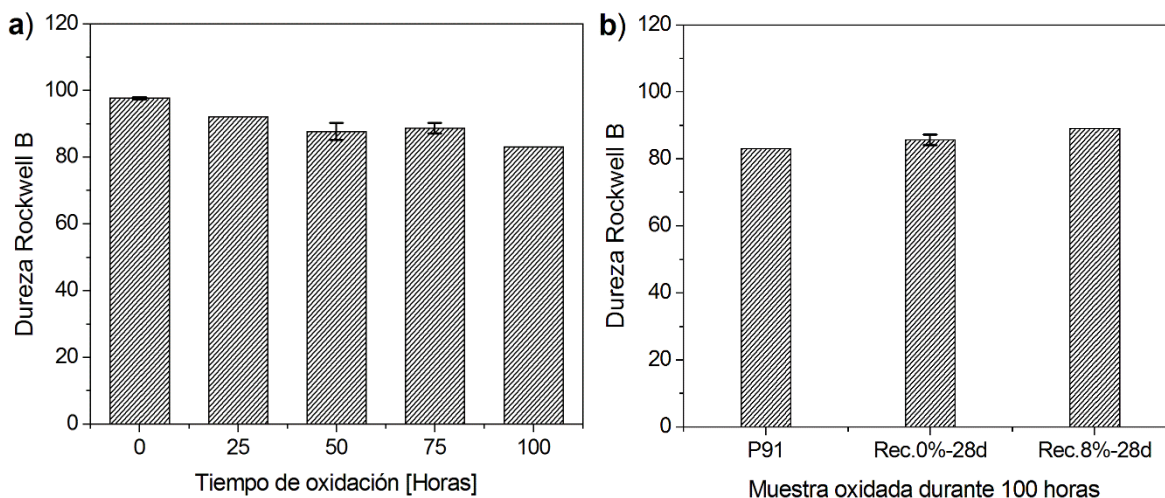
**Figura 31.** Difractogramas bajo incidencia rasante del acero P91 oxidado a 800 °C en atmósfera húmeda para diferentes tiempos de exposición.



Finalmente, la caracterización del material base se complementa con la evaluación de la dureza del acero después de cada ciclo en el medio oxidante a 800 °C (Figura 32a). Es apreciable una disminución progresiva de la dureza del acero para cada ciclo evaluado que alcanza un 15% para 100 horas de exposición. Este comportamiento está dentro de lo esperado, debido a que el material se está evaluando por encima de la temperatura máxima de trabajo (700 °C aprox.), en donde su microestructura puede ser modificada y reflejarse a través de las propiedades mecánicas, comportamiento que no se observa al evaluar el acero a 600 °C [11]. Sin embargo, la evaluación de la dureza del acero recubierto durante 100 horas, reveló que éste presenta una disminución menos acusada de su dureza en comparación con el acero desnudo (12,2% y 8,8%), siendo este efecto más

notable con el aumento del porcentaje molar de  $Y_2O_3$ , lo que parece indicar que el recubrimiento actúa parcialmente como una barrera térmica.

**Figura 32.** Evolución de la dureza del acero P91: a) antes de ser oxidado y después de cada ciclo de oxidación; b) después de ser oxidado por 100 h con y sin recubrimiento.

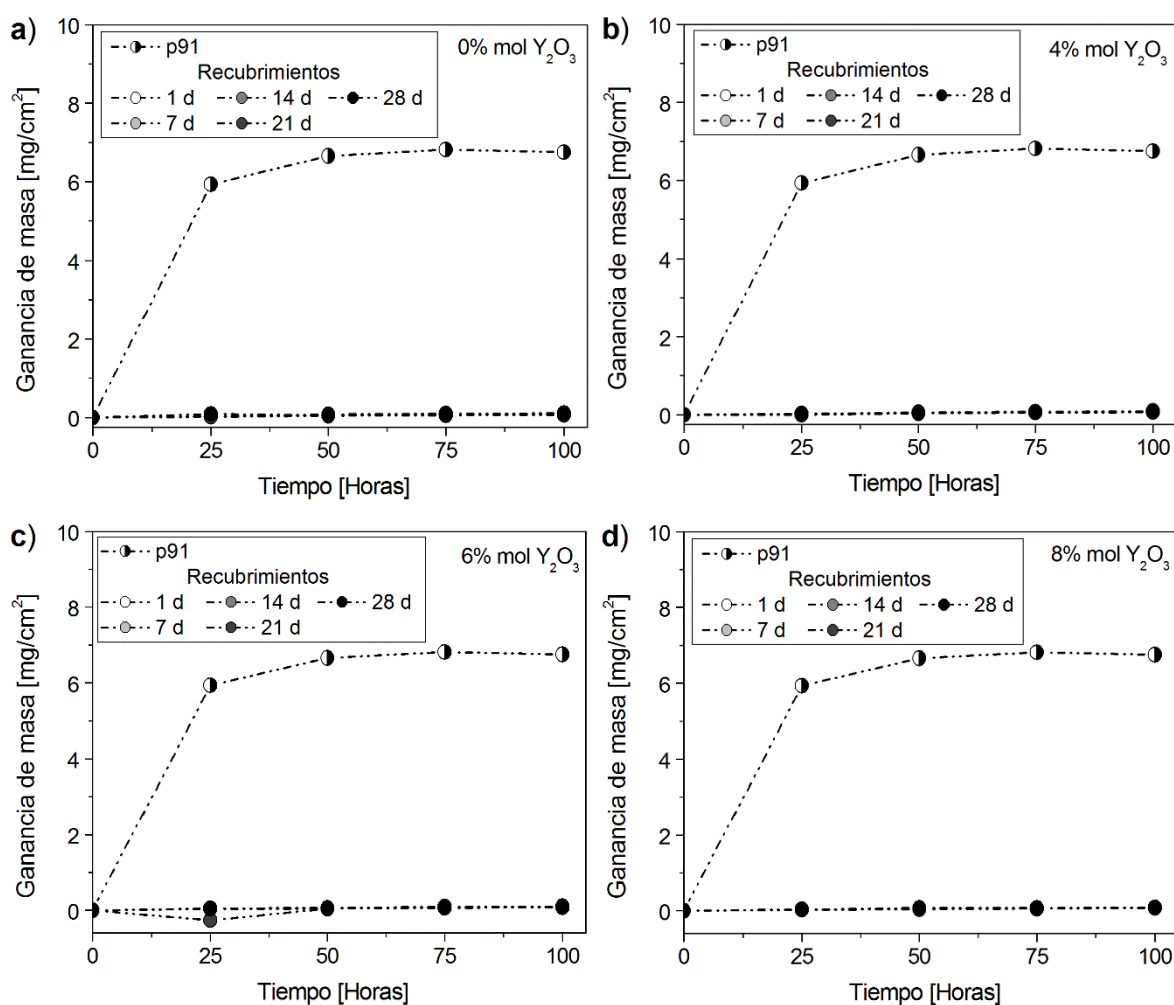


### 6.6.2. Evaluación de la resistencia a la oxidación de los recubrimientos

**ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Las curvas cinéticas de ganancia de masa promedio de los recubrimientos sintetizados para los diferentes porcentajes molares de  $Y_2O_3$  y tiempos de envejecimiento, en función del tiempo de exposición en atmósfera húmeda oxidante a 800 °C, se presentan en la Figura 33. A modo comparativo, también se presenta la cinética de oxidación del acero para esta temperatura.

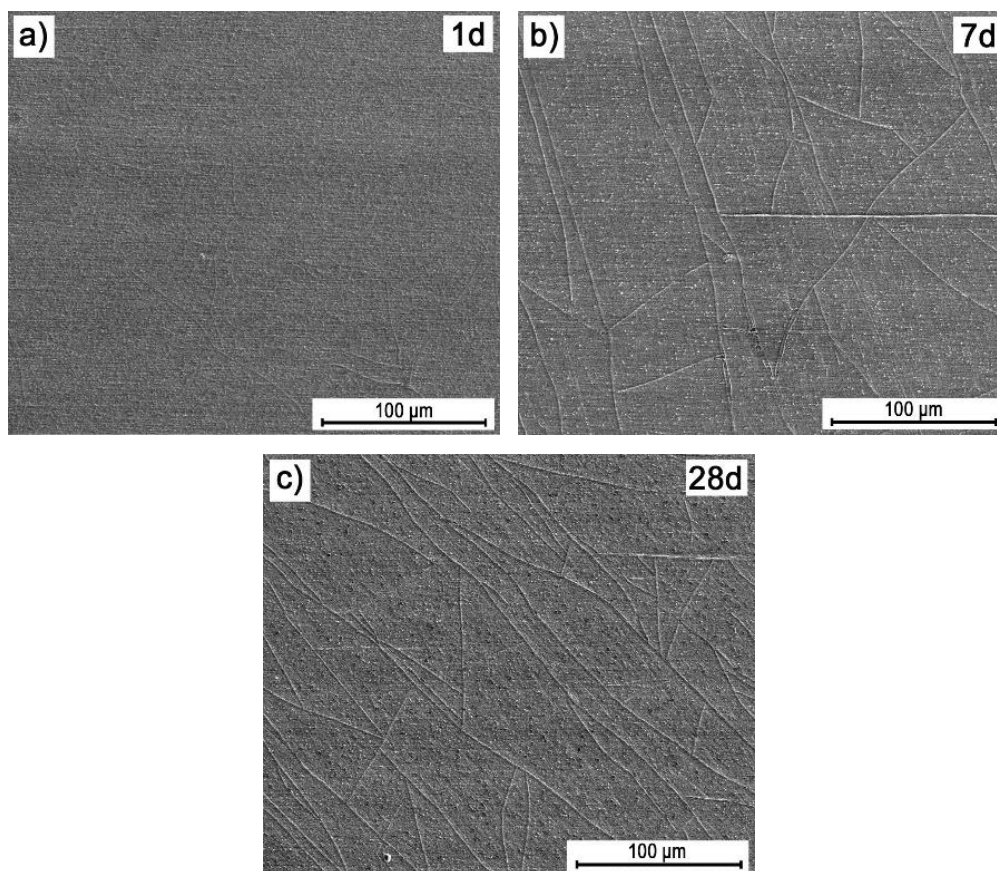
Para todos los recubrimientos sintetizados es importante resaltar que ninguno de ellos presentó ganancia de masa promedio significativa, para todo el tiempo de ensayo evaluado, comportamiento que habla de la buena protección que entregan los recubrimientos de  $ZrO_2$  sintetizados al acero P91 impidiendo la oxidación del mismo. Por otro lado, al igual que se observó para el ensayo de oxidación a 600°C, no se aprecia una influencia representativa del contenido en agente dopante o del tiempo de envejecimiento, sobre el comportamiento frente a la oxidación de los recubrimientos.

**Figura 33.** Curvas cinéticas de ganancia de masa de los recubrimientos en función del tiempo de oxidación a 800 °C en atmósfera húmeda.



En la Figura 34 se presentan las micrografías MEB de los recubrimientos con 0% molar de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para diferentes tiempos de envejecimiento, oxidados por 100 horas. Aparentemente, se observa que las películas mantienen su aspecto homogéneo y continuo en toda la superficie.

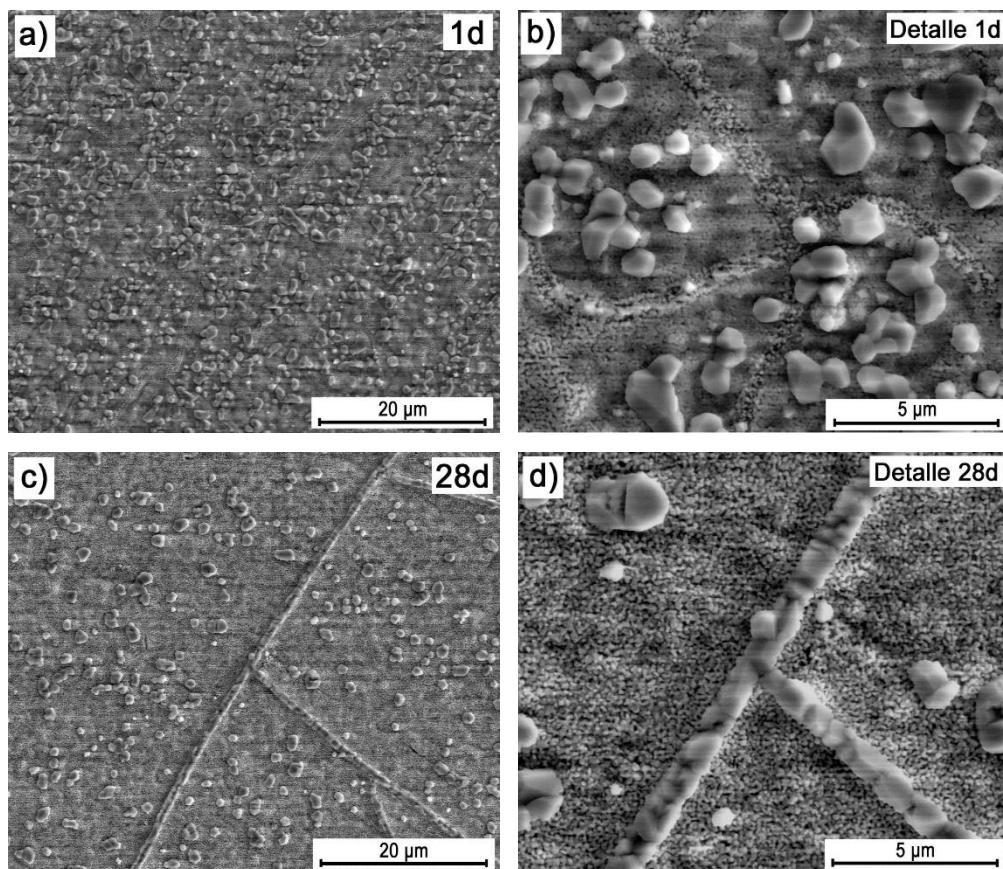
**Figura 34.** Micrográficas MEB de los recubrimientos con 0% mol  $Y_2O_3$  para diferentes tiempos de envejecimiento, oxidados por 100 horas – 800 °C.



Sin embargo, un análisis más detallado reveló un cambio en la morfología del recubrimiento, así como el crecimiento de cristales de óxido tanto sobre la superficie del recubrimiento como en las regiones donde se produjo agrietamiento. Por otro lado, se evidenció que la formación de estos cristales se acentuaba para los recubrimientos con menores tiempos de envejecimiento (Ver Figura 35). Este comportamiento podría estar asociado al mayor grado de acomplejamiento que presenta el sol para cortos tiempos de envejecimiento al momento de realizar la deposición sobre la superficie del acero, que se traduce en redes de  $ZrO_2$  con menor grado de condensación y, por tanto, mayor número de defectos y porosidad estructural. Como consecuencia de ello, al ser expuestos al medio oxidante, el

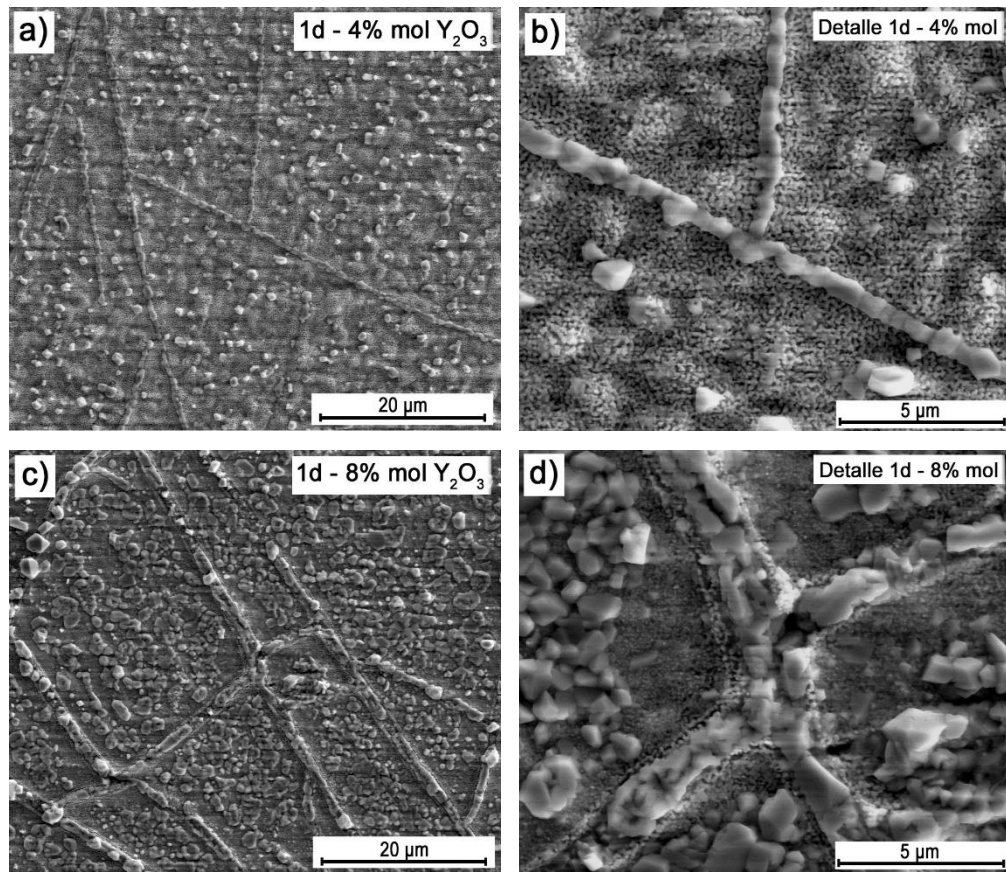
recubrimiento presenta una mayor degradación y formación de óxidos sobre su superficie.

**Figura 35.** Detalle de las micrografías MEB de los recubrimientos para 1 y 28 días con 0% mol  $Y_2O_3$ , oxidados por 100 horas – 800 °C.



De forma análoga, la adición de  $Y_2O_3$  genera defectos estructurales en el recubrimiento y un mayor grado de amorficidad (según el estudio por DRX realizado a los recubrimientos en polvo, ver Figuras 10 - 12), lo que también causa un aumento de la degradación en el medio oxidante, de manera que a mayor relación molar de  $Y_2O_3$  adicionada en el recubrimiento se observa una mayor formación de cristales de óxido (Ver Figura 36).

**Figura 36.** Micrografías MEB de los recubrimientos con 4 y 8 % molar de  $Y_2O_3$  para 1 día de envejecimiento, oxidados por 100 horas – 800 °C.

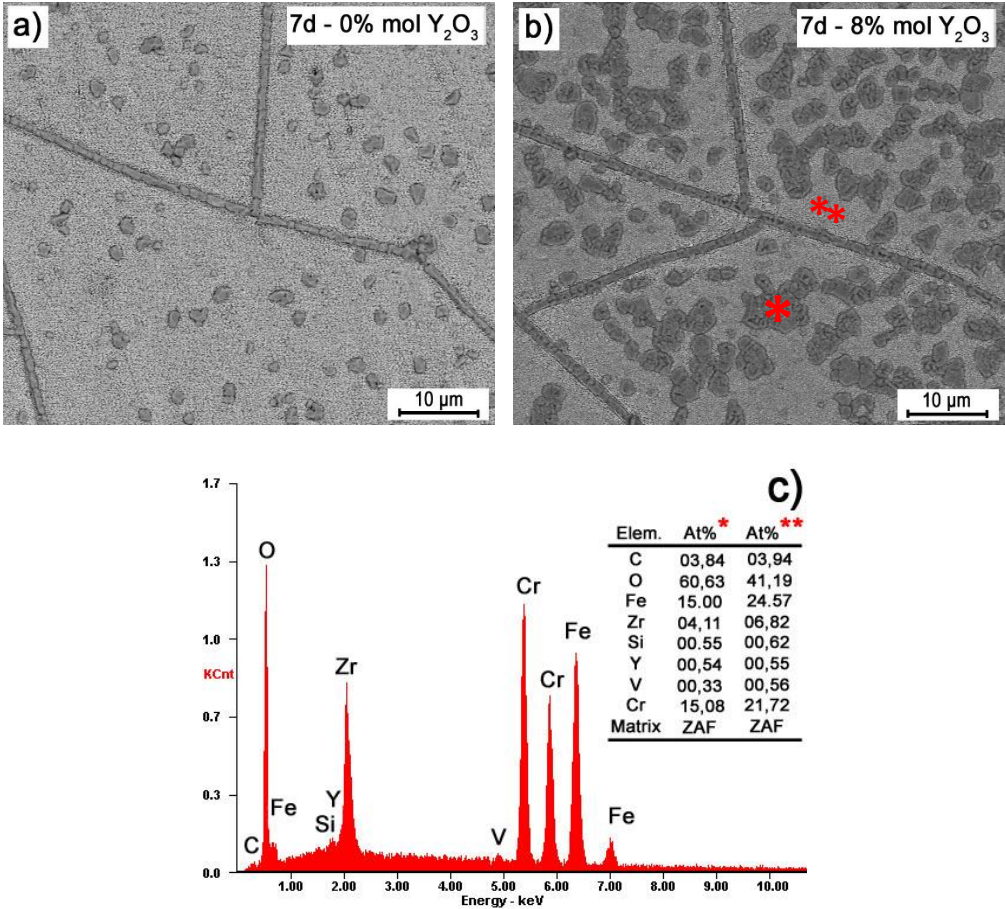


A modo comparativo, en las figuras 37a y 37b se presentan las micrografías MEB por electrones retrodispersados (BSED) de los recubrimientos con 0 y 8% molar de  $Y_2O_3$  para 7 días de envejecimiento donde se evidencia más claramente la mayor proporción de cristales de óxidos para la película con 8% molar de  $Y_2O_3$ . Por otro lado, la diferente tonalidad de los cristales con respecto al resto de la superficie indica que éstos presentan una composición diferente. En este sentido, el análisis por EDX reveló que la composición de la película, así como de los cristales corresponde a un óxido rico en circonio, hierro y cromo, principalmente.

Estos resultados podrían indicar que el recubrimiento de  $ZrO_2$  a través de sus defectos cristalinos, falta de condensación o agrietamiento, podría favorecer la migración de los elementos de aleación (hierro y cromo) que podrían incorporarse

a la red cristalina dando lugar a la formación de un tipo de óxido mixto continuo sobre la superficie del acero que pasiva el acero impidiendo que se degrade, lo cual estaría acorde con los resultados observados en los ensayos gravimétricos de los recubrimientos al no observarse una ganancia de masa promedio significativa.

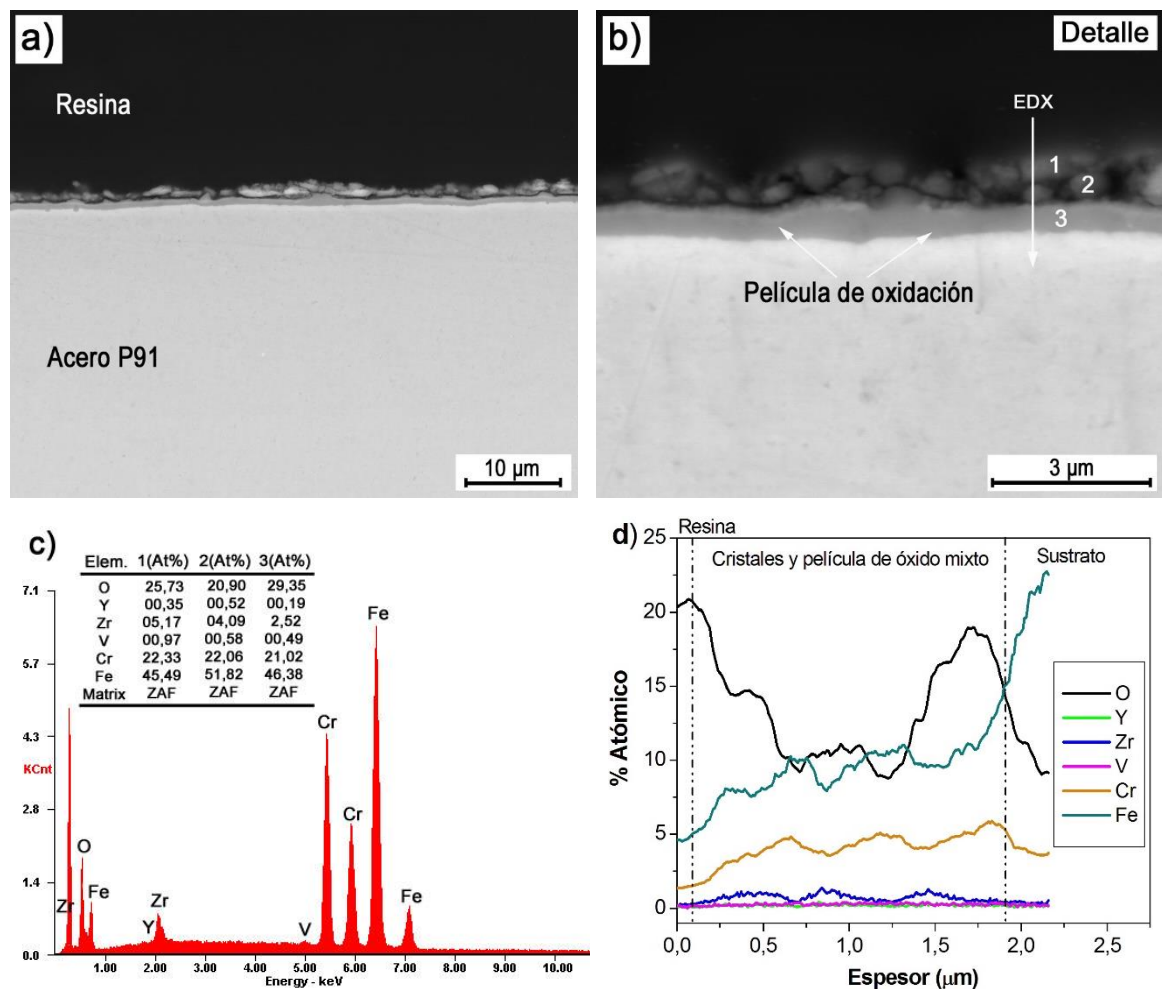
**Figura 37.** a-b) Micrografías MEB por electrones retrodispersados de los recubrimientos con 0 y 8 % molar de  $Y_2O_3$  para 7 días oxidados por 100 horas – 800 °C; c) Análisis MEB-EDX.



Por otra parte, en las figuras 38a y 38b se presenta de forma representativa la sección transversal de uno de los recubrimientos oxidados durante 100 horas, donde fue posible observa la formación de una película compuesta por dos subcapas. La subcapa interna cuyo espesor se encuentra entre 400 – 600 nm es homogénea y continua en toda la superficie del acero, no presenta defectos como

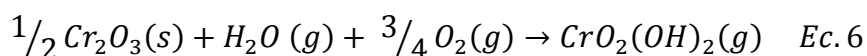
porosidad, agrietamiento o desprendimiento aparente y su análisis por EDX confirma que se trata de una película rica en Fe, O, Cr, y Zr (ver figuras 38c y 38d). Sobre ella se observa una subcapa externa, cuyas características morfológicas difieren de la primera, sin embargo su composición radica en los mismos elementos de la primera (ver figuras 38c y 38d) y podría relacionarse con los cristales observados en las micrografías superficiales que se forman sobre la superficie de la subcapa interior.

**Figura 38.** a-b) Micrografías MEB de la sección transversal de los recubrimientos con 8% mol de  $Y_2O_3$  y 28 días, oxidados por 100 horas; c-d) Análisis MEB-EDX.

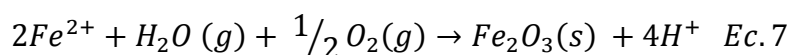


### 6.7. MECANISMO DE PROTECCIÓN DEGRADACIÓN ACERO P91 Y RECUBRIMIENTOS $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ EVALUADOS A 600 °C

De acuerdo con el análisis de los resultados obtenidos se propone el siguiente mecanismo para explicar el comportamiento del acero y los recubrimientos  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$  a 600 °C en atmósfera oxidante. El acero P91 inicia su mecanismo de degradación en atmósfera húmeda oxidante con la transformación de la película de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), ver etapa 1 Figura 39. El óxido de cromo en presencia de agua y oxígeno reaccionan para dar lugar a la formación de un hidróxido de cromo que es inestable y tiende a evaporarse tal como se observa en la ecuación 6.



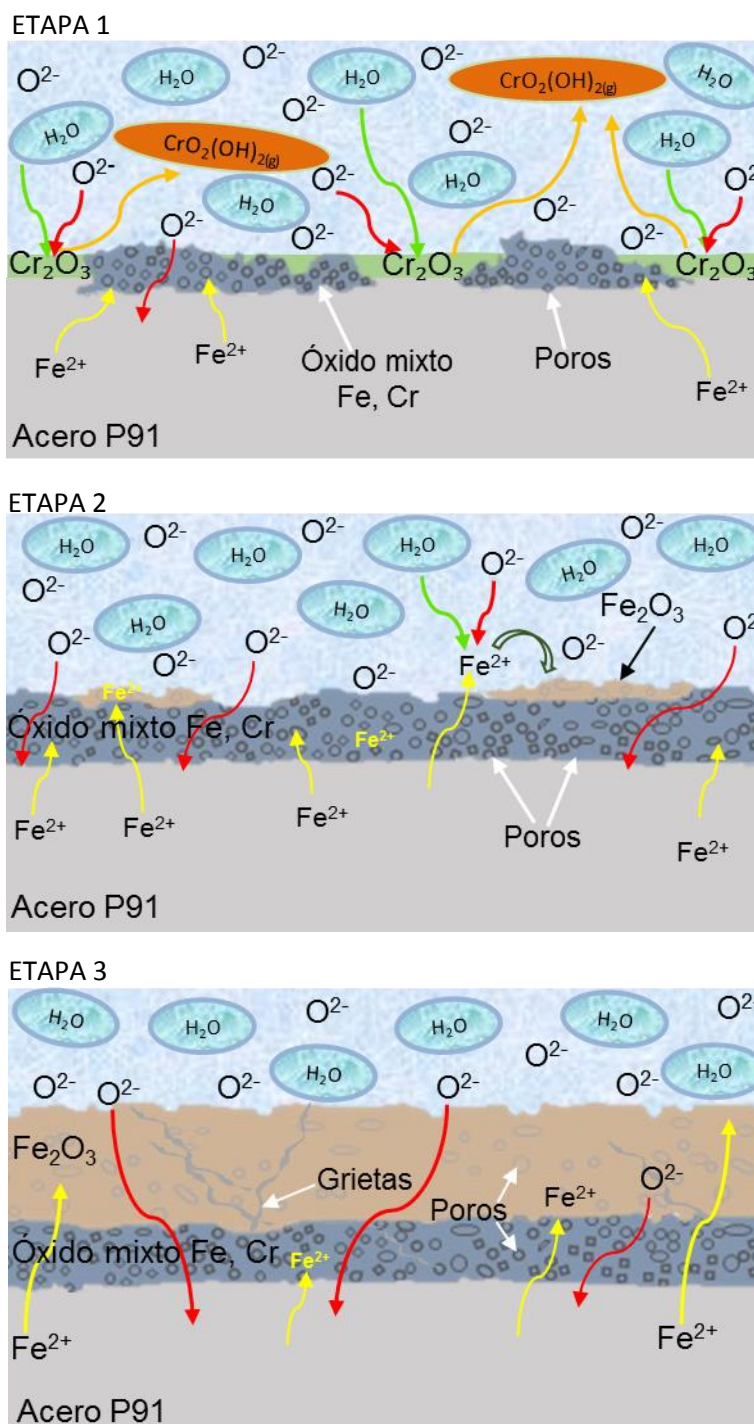
Durante esta transformación se crea una película porosa de óxido mixto (Fe, Cr), que favorece la difusión de hierro desde el sustrato metálico, así como la penetración de las especies oxidantes hacia el interior, ver etapas 1 y 2, Figura 39. Posteriormente, debido a la difusión de hierro y oxígeno a través de los defectos de la esta película se da lugar a la formación de una segunda película compuesta de hematita y cuya formación sigue la ecuación 7.



Debido a los defectos que presenta esta última película, la difusión de hierro y oxígeno puede seguir ocurriendo, lo que genera la continua interacción entre el sustrato y el medio oxidante siguiendo un crecimiento cuya cinética estaría controlada por la difusión de especies y seguiría un comportamiento parabólico, ver etapa 2 y 3 Figura 39.

Por otra parte, con respecto al mecanismo de protección-degradación de los recubrimientos sintetizados, éstos no presentaron degradación una vez finalizado el ensayo de oxidación, por lo que se consideró que no era pertinente proponer mecanismo de degradación del mismo.

**Figura 39.** Mecanismo de protección degradación acero P91 a 600 °C.



## **6.8. MECANISMO DE PROTECCIÓN DEGRADACIÓN ACERO P91 Y RECUBRIMIENTOS $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ EVALUADOS A 800 °C.**

De acuerdo con el análisis de los resultados obtenidos se propone el siguiente mecanismo para explicar el comportamiento del acero a 800 °C en atmósfera oxidante. Para esta temperatura el mecanismo de degradación del P91 inicia con la descomposición de la película de óxido de cromo permitiendo la difusión de hierro desde el sustrato metálico, así como la penetración de las especies oxidantes hacia el interior. Este proceso ocurre de una forma más espontánea en la cual se da lugar a la formación de una fase más estable tipo espinela hierro cromo,  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ , ver etapa 1 y 2, Figura 40.

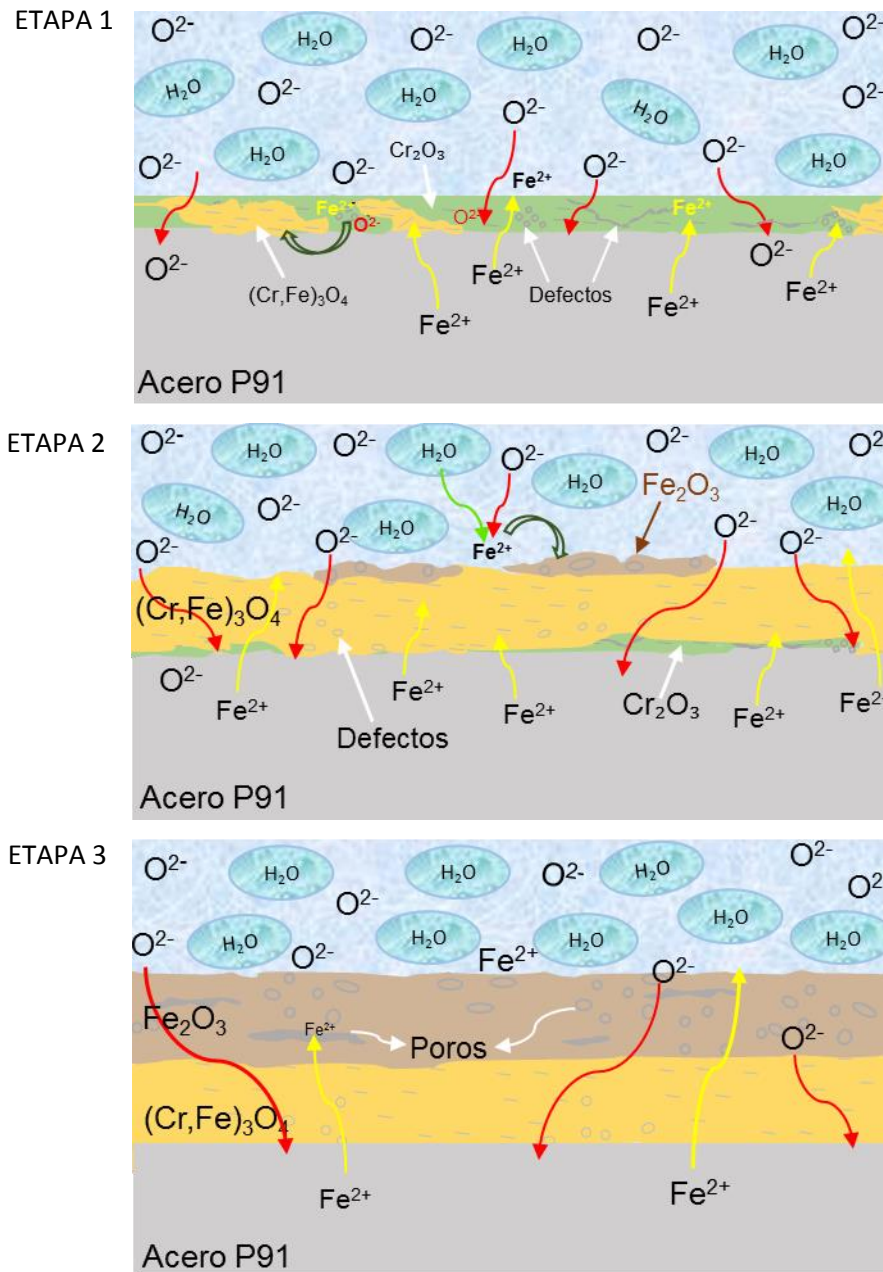
Adicionalmente, debido a que esta nueva película no es del todo compacta también permite la difusión del oxígeno y el hierro, favoreciendo el crecimiento de la misma así como la formación de una segunda película externa de tipo hematita, cuya morfología porosa permite la continua difusión de especies manteniendo de esta forma el proceso de oxidación del metal aunque con una cinética más lenta, ver etapa 2 y 3 Figura 40.

Por otra parte, en la Figura 41 se propone el mecanismo de protección –degradación de los recubrimientos  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$  a 800 °C en atmósfera oxidante. De acuerdo con el análisis de los resultados obtenidos el mecanismo inicia con la difusión de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  a través del recubrimiento de  $\text{ZrO}_2$  que al interaccionar con el hierro y cromo del acero forman una nueva película en forma de óxido mixto de estos elementos junto con Zr, que presenta una elevada homogeneidad y continuidad sobre la superficie del acero, sin evidencia de defectos, película a la que se le podría atribuir las propiedades barrera observadas en los resultados experimentales, Ver figuras 41a y 41b.

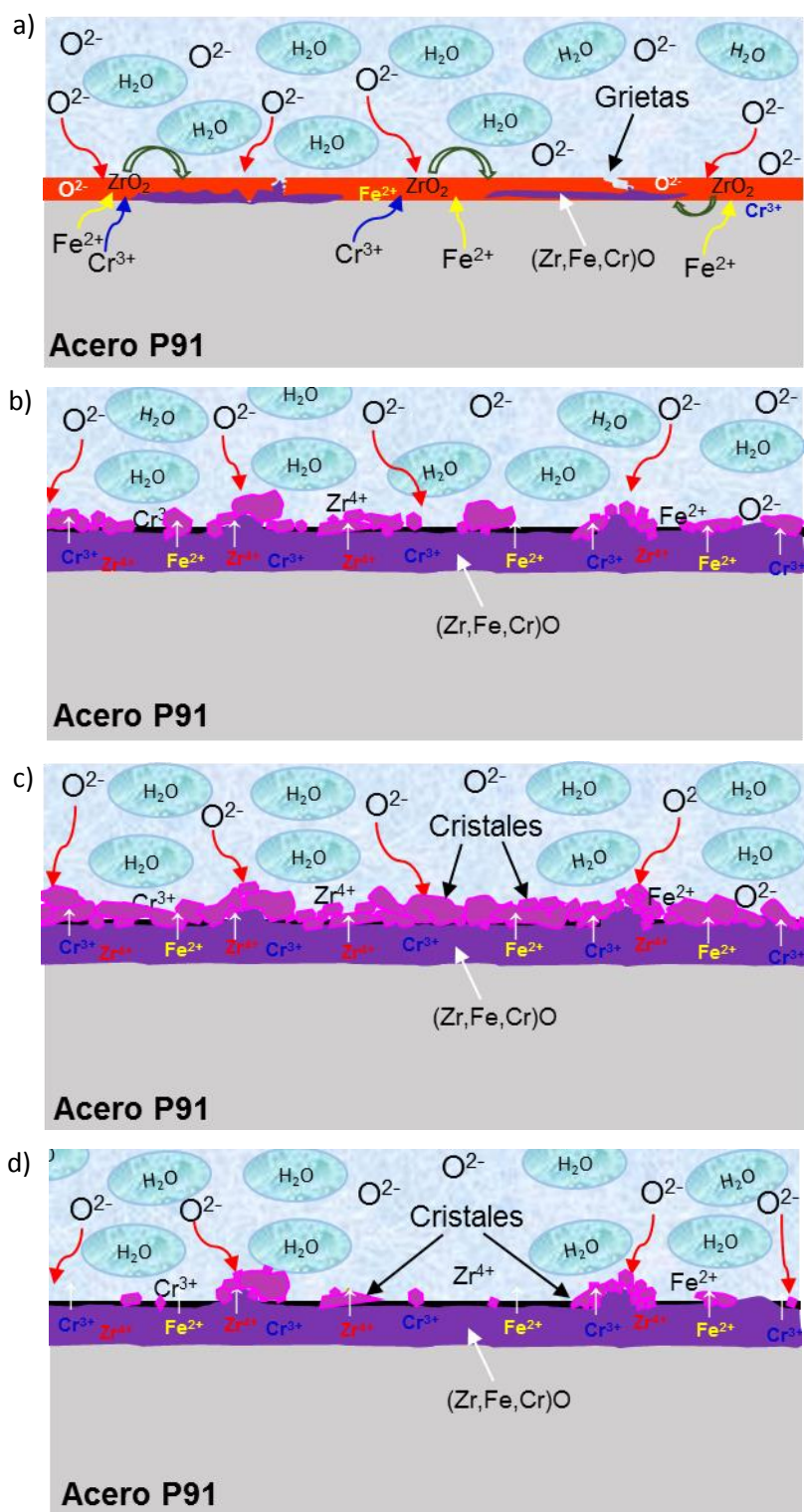
Por otro lado, sobre ella crecen cristales de composición parecida pero que tienen origen en los defectos originales del recubrimiento principalmente en las zonas de agrietamiento, que permiten un mayor contacto del medio oxidante y el sustrato

(Fig. 41b). La formación de estos cristales se encuentra más acentuada para mayores relaciones molares de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  al generar mayor número de defectos en la estructura del recubrimiento (Fig. 41c) y, por el contrario, se ve desfavorecida por el tiempo de envejecimiento del sol sintetizado que permite obtener estructuras más condensadas y homogéneas (Fig. 41d).

**Figura 40.** Mecanismo de protección degradación acero P91 a 800 °C.



**Figura 41.** Mecanismo de protección-degradación recubrimientos  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$  a 800 °C: a) Recubrimiento  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ; películas de oxidación para: b) recubrimiento con 0%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - 1d, c) recubrimiento con 8%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  - 1d, d) recubrimiento con 0%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - 28d.



## 7. CONCLUSIONES

- ✓ A partir de las condiciones de síntesis empleadas es posible obtener soles con gran estabilidad a lo largo del tiempo de envejecimiento; sin embargo, la adición del  $\text{Y}_2\text{O}_3$  al sistema genera un ligero incremento de la viscosidad de los soles afectando en cierto grado su estabilidad.
- ✓ Con respecto a los recubrimientos sintetizados, éstos presentan gran homogeneidad y continuidad en toda la superficie recubierta; sin embargo, también presentan un elevado agrietamiento que podría ser originado por la presencia de componentes orgánicos en la red de  $\text{ZrO}_2$  que generan tensiones en la etapa de secado.
- ✓ La adición del  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en los recubrimientos favorece la estabilidad de la fase tetragonal de  $\text{ZrO}_2$ . No obstante, su adición incrementa el grado de amorficidad de la red cristalina.
- ✓ Los recubrimientos sintetizados muestran un excelente desempeño ante el medio oxidante empleado para las dos temperaturas evaluadas. Adicionalmente, éstos presentan la capacidad de retener parcialmente (a  $800^\circ\text{C}$ ) las propiedades mecánicas del material base, indicando que pueden actuar como barreras térmicas, comportamiento que se hace más notable con la presencia de itrio en el recubrimiento.
- ✓ Con respecto al mecanismo de degradación de los recubrimientos, a  $600^\circ\text{C}$  los recubrimientos no sufren alteración en su microestructura, mientras que  $800^\circ\text{C}$  tiene lugar una alteración de la composición del recubrimiento para formar una película mixta de óxido de Fe, Cr y Zr que se genera por la presencia de defectos internos en la estructura cristalina del recubrimiento, pero que aísla al material base del medio oxidante.

## 8. RECOMENDACIONES

- ✓ Estudiar con mayor detalle la influencia del tratamiento térmico de secado empleado en la preparación de los recubrimientos de  $\text{ZrO}_2$  con el fin de evitar o minimizar su grado de agrietamiento.
- ✓ Estudiar la posibilidad de realizar recubrimientos multicapa, con objeto de incrementar el espesor de los recubrimientos y potenciar su desempeño como barrera térmica.
- ✓ Estudiar en mayor detalle el mecanismo de formación de la película de oxidación en los recubrimientos para diferentes tiempos de oxidación, principalmente a  $800^\circ\text{C}$ , y también a otras temperaturas intermedias.
- ✓ Evaluar la resistencia a la oxidación de los recubrimientos para tiempos de exposición más prolongados al medio oxidante, o condiciones más agresivas, tales como, un contenido de vapor de agua mayor, otro tipo de atmósferas, etc.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Hurtado-Noreña, C., et al., Evolution of minor phases in a P91 steel normalized and tempered at different temperatures. *Procedia Materials Science*, 2015. 8: p. 1089–1098.
- [2] Sánchez, L., Efecto de elementos reactivos en recubrimientos base aluminuro de hierro mediante “cvd-fbr” para aplicaciones en turbinas supercríticas. 2008. Universidad Complutense de Madrid Universidad Complutense de Madrid: Madrid, España.
- [3] Lee, W. H., et. al., Mechanical properties of modified 9Cr-1Mo steel welds with notches. *Materials Science and Engineering*, 2003. A356: p. 153–161.
- [4] Ennis, P. J., Ferritic and martensitic steels for power plants. Structural alloys for power plants: Operational Challenges and High-Temperature Materials. 2014. p. 188–220.
- [5] Arivazhagan, B., et. al., A study on influence of shielding gas composition on toughness of flux-cored arc weld of modified 9Cr–1Mo (P91) steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009. 209: p. 5245–5253.
- [6] Fähsing, D., et. al., Fireside Corrosion of Chromium- and Aluminum-Coated Ferritic–Martensitic Steels. *Oxidation of Metals*, 2016. 88:p. 155–164.
- [7] Castañeda, S. I., et. al., Study of oxyhydroxides formation on P91 ferritic steel and CVD-FBR coated by Al in contact with Ar + 40% H<sub>2</sub>O at 650 °C by TG-mass spectrometry. *Oxidation of Metals*, 2010. 74: p. 61–78.
- [8] Yuan, J., et. al., Investigation on the enhanced oxidation of ferritic/martensitic Steel P92 in pure Steam. *Materials*. 2014. 7: p. 2772-2783.
- [9] Ehlers, J., et. al., Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments. *Corrosion Science*. 2006. 48: p. 3428–3454.

- [10] Rajendran Pillai and R. K. Dayal, Cyclic oxidation of P91 by thermogravimetry and investigation of integrity of scale by 'transient-mass-gain' method. *Oxidation of Metals*. 2008. 69: p. 131–142.
- [11] Quadakkers, W. J., et. al., Effect of water vapor on high-temperature oxidation of FeCr alloys. *Jom*. 2009. 61: p. 44–50.
- [12] Metsajoki, j., et. al., Oxidation of Uncoated and Aluminized 9-12%Cr Boiler Steels at 550-650°C.. *J. Mater. Eng. Perform.* 2010. 20: p. 298–305.
- [13] Mu, N., et. al., Water vapor effects on the oxidation behavior of Fe-Cr and Ni-Cr alloys in atmospheres relevant to oxy-fuel combustion. *Oxidation of Metals*. 2012. 78: p. 221–237.
- [14] Cubillos, G. L., et. al., Resistance to corrosion of zirconia coatings deposited by spray pyrolysis in nitrided steel. *J. Therm. Spray Technol.* 2013. 22: p. 1242–1252.
- [15] Adraider, Y., et. Al., Fabrication of zirconium oxide coatings on stainless steel by a combined laser/sol-gel technique. *Ceramics International*. 2013. 39: p. 9665–9670.
- [16] Stöcker, C., et. al., Zirconia aerogels and xerogels: Influence of solvent and acid on structural properties. *J. Porous Mater.* 1995. 2: p. 171–183.
- [17] Minesso, A., et. al., Synthesis and characterisation of sulfated zirconia sol-gel systems. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2002. 24: p. 197–206.
- [18] Maggio, D., et. al., ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> films as protective coatings against dry and wet corrosion of metallic alloys. *Surface and Coatings Technology*. 1997. 89: p. 292-298.
- [19] Chandravathi, K. S., et. al., Effects of boron and cerium on creep rupture properties of modified 9Cr-1Mo steel and its weld joint. *Procedia Eng.* 2013. 55: p. 433–437.

- [20] Pujar, M. G., *et al.*, Effect of boron addition on pitting corrosion resistance of modified 9Cr-1Mo steel: Application of electrochemical noise. *Mater. Chem. Phys.* 2011. 130: p. 536–547.
- [21] Pandey, C., *et al.*, Microstructure-based assessment of creep rupture behaviour of cast-forged P91 steel. *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. 695: p. 291–301.
- [22] Holcomb, G. R., Steam Oxidation and Chromia Evaporation in Ultrasupercritical Steam Boilers and Turbines. *J. Electrochem. Soc.* 2009. 156: p. C292-C297.
- [23] Ennis, P. J., *et. al.*, Recent advances in creep-resistant steels for power plant applications. *Sadhana.* 2003. 28: p. 709–730.
- [24] Danielsen H. K., and Hald, J., Behaviour of Z phase in 9–12%Cr steels. *Energy Mater.* 2006. 1:p. 49–57.
- [25] Kaibyshev, R. O., *et. al.*, Formation of the Z-phase and prospects of martensitic steels with 11% Cr for operation above 590 °C. *Met. Sci. Heat Treat.* 2010. 52: p. 90–99.
- [26] Abe, F., Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2008. 9: p. 13002.
- [27] Zhang, X., *et. al.*, A study on high temperature oxidation behavior of high-velocity arc sprayed Fe-based coatings. *Surface & Coatings Technology.* 2015. 283: p. 255–261.
- [28] Niu, Y., *et. al.*, Microstructure evolution of ZrB<sub>2</sub>–MoSi<sub>2</sub> composite coatings at middle and high temperatures. *Surface and Coatings Technology.* 2015. 273: p. 30–38.
- [29] Zhai, C., *et al.*, Microstructure characteristics and oxidation behavior of vacuum plasma sprayed tungsten disilicide coating. *Ceram. Int.* 2016. 42:

p. 18798–18805

- [30] Juzon, P., et. al., Improving Fe<sub>3</sub>Al alloy resistance against high temperature oxidation by pack cementation process. *Applied Surface Science*. 2007. 253: p. 4928–4934.
- [31] Tsipas, S. A., et. al., Boroaluminide coatings on ferritic–martensitic steel deposited by low-temperature pack cementation. *Surface and Coatings Technology*. 2008. 202: p. 3263–3271.
- [32] Chen, C., et. Al., Synthesis of Al–B<sub>4</sub>C composite coating on Ti–6Al–4V alloy substrate by mechanical alloying method. *J. Alloys Compd.*, 2017. 708: p. 639–651.
- [33] Houngninou, C., et. al., Synthesis and characterisation of pack cemented aluminide coatings on metals. *Applied Surface Science*. 2004. 236: p. 256–269.
- [34] Wang, Q. Y., et al., Anticorrosion performance of chromized coating prepared by pack cementation in simulated solution with H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>. *Appl. Surf. Sci.* 2017. 419: p. 197–205.
- [35] Daure, J. L., et al., The effect of coating architecture and defects on the corrosion behaviour of a PVD multilayer Inconel 625/Cr coating. *Surf. Coatings Technol.* 2017. 324: p. 403–412.
- [36] Guglielmi, M., Sol-gel coatings on metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1997. 8: p. 443–449.
- [37] Nistico, R., et al., Sol-gel chemistry, templating and spin-coating deposition: A combined approach to control in a simple way the porosity of inorganic thin films/coatings. *Microporous Mesoporous Mater.* 2017. 248: p. 18–29.
- [38] Kunde, G. B., and Yadav, G. D., Sol-gel synthesis and characterization of defect-free alumina films and its application in the preparation of supported

ultrafiltration membranes. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2016. 77: p. 266–277.

- [39] Guo, X., *et al.*, Synthesis and application of several sol–gel-derived materials via sol–gel process combining with other technologies: a review. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2016. 79: p. 328–358.
- [40] Rojas, M., Diseño y síntesis de materiales “a medida” mediante el método de sol-gel. 2012, Madrid, España: Editorial UNED.
- [41] González, J., *et. al.*, Vidrios SiO<sub>2</sub> nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión. *Superficies y Vacío.* 2000. 11: p. 1-16.
- [42] Barry Carte, C., Grant Norton, M. Sols, Gels, and Organic Chemistry, *Ceramic materials science and engineering.* 2007. Springer, Washington, p 400-411.
- [43] Ruhi, G., *et. al.*, Corrosion behaviour of nano structured sol-gel alumina coated 9Cr–1Mo ferritic steel in chloride bearing environments. *Surface & Coatings Technology.* 2009. 204: p. 359–365.
- [44] Figueira, R. B., *et. al.*, Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress. *J. Coat. Technol. Res.* 2015. 12: p. 1–35.
- [45] Catauro, M., *et. al.*, Preparation of 0.7SiO<sub>2</sub>·0.3CaO/PCL hybrid layers via sol–gel dip coating for the surface modification of titanium implants: characterization, bioactivity and biocompatibility evaluation. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2015. 76: p. 241–250.
- [46] Zheng, S., *et. al.*, Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. *J Sol Gel Technol.* 2010. 54: p. 174–187.
- [47] Rosero, N.C., *et. al.*, Optimization of hybrid sol–gel coatings by combination of layers with complementary properties for corrosion protection of AA2024. *Prog. Org. Coat.* 2010. 69: p167–174.

- [48] Wang, D., et. al., Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*. 2009. 64: p. 327–338.
- [49] Han, Y., et. al., Sol–gel-derived organic–inorganic hybrid materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007. 353: p. 313–320.
- [50] Bonekamp, B. C., et. al., Sol-gel approaches in the synthesis of membrane materials for nanofiltration and pervaporation. *Sol-Gel Methods for materials processing*. 2008. p. 47-65.
- [51] Jung, Y., et. al., Effect of heat-treatment on phase formation and crystallization of sol–gel derived  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  oxide coatings. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2015. 3: p. 217–220.
- [52] Chuah, G. K., et. al., High surface area zirconia by digestion of zirconium propoxide at different Ph. *Microporous Mesoporous Mater*. 2000.39: pp. 381–392.
- [53] Scott, H. G., Phase relationships in the zirconia-yttria system. *J. Mater. Sci*. 1975. 10: p. 1527–1535.
- [54] Indarto, A., et. al., . A review of C1 chemistry synthesis using yttrium-stabilized zirconia catalyst. *Journal of Rare Earths*. 2008. 26: p. 1-6.
- [55] Denry, I., and Kelly, J. R., State of the art of zirconia for dental applications. *Dent. Mater*. 2003. 24: p. 299–307.
- [56] Akram, J., et. al., Creep behavior of dissimilar metal weld joints between P91 and AISI 304. *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. 688: p. 396–406.
- [57] Cao, X. Q., R. et. al., Ceramic materials for thermal barrier coatings. *J. Eur. Ceram. Soc*. 2004. 24: p. 1–10.
- [58] Shane, M. and Mecartney, M. L., Sol-gel synthesis of zirconia barrier coatings. *J. Mater. Sci*. 1990. 25: p. 1537–1544.

- [59] Ward, D., et. al., Synthesis and Structural Transformation of Zirconia Aerogels. *Chem. Mater.* 1993. 5: p. 956–969.
- [60] Stöcker, C. and Baiker, A., Zirconia Aerogels: Effect of the Use of Mono-and Dicarboxylic Acids in the Sol-Gel Process on Structural Properties. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1997. 10: p. 269–282.
- [61] Viazzi, C., et. al., Synthesis of yttria stabilized zirconia by sol–gel route: Influence of experimental parameters and large scale production. *Solid State Sciences.* 2006. 8: p. 1023–1028.
- [62] Rubio, F., et. al., Effect of reaction parameters on the hydrolysis of zirconium propoxide. A study by infrared spectroscopy. *Journal of Materials Science Letters.* 1998. 1: p. 1839-1842.
- [63] Paterson, J., et. al., The morphology and structure of sol–gel derived zirconia films on stainless steel. *Thin Solid Films.* 1997. 311: p. 196–206.
- [64] Viazzi, C., et. al., Synthesis by sol-gel route and characterization of Yttria Stabilized Zirconia coatings for thermal barrier applications. *Surface & Coatings Technology.* 2006. 201: p. 3889–3893.
- [65] Livage, J., et. al., Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid St. Chem.* 1988. 18: pp. 259-341.
- [66] Tiwari, S. K., Preparation and characterization of sol–gel derived yttria doped zirconia coatings on AISI 316L. *Thin Solid Films.* 2009. 517: p. 4502–4508.
- [67] Hounq, Q., et. al., Effect of organic additions on the phase composition and crystal growth behavior of 8 wt% yttria-stabilized zirconia nanocrystals prepared via sol–gel process. *J Sol-Gel Sci Technol.* 2015. 74: p. 432–446.
- [68] Popov, V. V., et. al., Effect of the introduction procedure and concentration of yttrium cations on the crystal structure of  $(1-x) \text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$  powders. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. 61: p. 1378–1386.

- [69] Ebrahimzadeh, M., and Bahari, A., Structural and Electrical Properties of  $Zr_xY_{1-x}O_y$  Nanocomposites for Gate Dielectric Applications. *J. Electron. Mater.* 2015. 45: p. 235–244.
- [70] Muñoz, J. A., An overview of zirconia ceramics–structure, properties and applications. *Revista Colombiana de Materiales*. 2012. 2: p. 1.18.
- [71] Lughi, V., et. al., Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. *dental materials*. 2010. 26: p. 807-820.
- [72] Taylor, R., Phase stability of zirconia-based thermal barrier coatings Part I. Zirconia-yttria alloys. *Surface and Coatings Technology*. 1991. 46: p. 75-90.
- [73] Maggio, D., et. al., Dry and wet corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel coated by sol-gel  $ZrO_2$ - $CeO_2$  films. *Thin Solid Films*. 1996. 286: p. 127-135.
- [74] Harmsworth, P. D., et. al., Microstructure and phase composition of  $ZrO_2$ - $CeO_2$  thermal barrier coatings. *Journal of Materials Science*. 1991. 26: p. 3991 3995.
- [75] Balamurugan, A., et. al., Electrochemical and structural characterisation of zirconia reinforced hydroxyapatite bioceramic sol-gel coatings on surgical grade 316L SS for biomedical applications. *Ceramics International*. 2007. 33: p. 605–614.
- [76] Veldhuis, S. A., et. al., Rapid densification of sol–gel derived yttria-stabilized zirconia thin films. *Thin Solid Films*. 2015. 589: p. 503–507.
- [77] Popov, V. V., et al., Stabilization of the Fluorite Phase in the  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$  System. *Russ. Metall.* 2016. 2016: p. 869–874.
- [78] Guo, X., et al., Facile preparation of well-defined macroporous yttria-stabilized zirconia monoliths via sol-gel process accompanied by phase separation. *J. Porous Mater.* 2016. 23: p. 867–875.

- [79] Kisi, E. H., and Howard, C. J., Crystal Structures of Zirconia Phases and their Inter-Relation. *Key Eng. Mater.* 1998. 153–154: p. 1–36.
- [80] De Lima Neto, P., et. al., Sol-Gel Coatings for Chemical Protection of Stainless Steel. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1994. 534: p. 529–534.
- [81] Paterson, J., et. al., Multilayer sol-gel zirconia coatings on 316 stainless steel. *Surface and Coatings Technology.* 1996. 86-87: p. 153-158.
- [82] Li, H., et. al., Oxidation protection of mild steel by zirconia sol–gel coatings. *Materials Letters.* 2001. 51: p. 320–324.
- [83] Barón, Y. S., et. al., High temperature oxidation resistance of 1.25Cr–0.5Mo Wt.% steels by zirconia coating. *Surface & Coatings Technology.* 2008. 202: p. 2616–2622.
- [84] Barón, Y. S., et. al., Ytria-stabilized zirconia coating to improve the oxidation resistance at 600°C of 1.25Cr-0.5Mo wt% steel. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia.* 2007. 30: p. 1–14.
- [85] Crespo, M. A., et. al., Electrochemical behaviour of ceramic yttria stabilized zirconia on carbon steel synthesized via sol–gel process. *J. Alloys Compd.* 2009. 483: p. 437–441.
- [86] ASTM International, Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. ASTM E407-07. West Conshohocken 2007.
- [87] Gómez, I. J., and Picón, C. A., Diseño de recubrimientos sol-gel base ZrO<sub>2</sub> para la protección contra la oxidación húmeda a elevada temperatura del acero T/P91. Universidad Industrial de Santander, 2015.
- [88] Schütze, M. et. al., The role of alloy composition, environment and stresses for the oxidation resistance of modern 9% Cr steels for fossil power stations. *Mater. Res.* 2004. 7: p. 111–123.

- [89] International Standard ISO 21608:2012. Corrosion of metals and alloys - Test method for isothermal exposure oxidation testing under high temperature corrosion conditions for metallic materials. BSI Standards Publication. First edition, 2012.
- [90] ASTM International, Standard Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials. Active Standard ASTM E18-16, 2016.
- [91] Kim, S., *et al.*, Sol-gel processing of yttria-stabilized zirconia films derived from the zirconium n-butoxide-acetic acid-nitric acid-water-isopropanol system. *Journal of Materials Science*. 2004. 39: p. 2683–2688.
- [92] Zhao, J., *et al.*, Synthesis of highly stabilized zirconia sols from zirconium n - propoxide  $\pm$  diglycol system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000. 261: p. 15–20.
- [93] Ruhi, G., Hot Corrosion Behavior of Sol-Gel Nano Structured Zirconia Coated 9Cr1Mo Ferritic Steel in Alkali Metal Chlorides and Sulphates Deposit Systems at High Temperatures. *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* 2013. 3: p. 55–60.
- [94] Zhang, X., *et al.*, Preparation of zirconium diboride powders by co-pyrolysis of a zirconium-containing organic precursor and polyborazine using a solution based method. *Ceram. Int.* 2014. 40: p. 15207–15214.
- [95] Wolf, C., and Russel, C., Sol-gel formation of zirconia: preparation, structure and rheology of sols. *J. Mater. Sci.* 1992. 27: p. 3749–3755.
- [96] Ozkazanc, E., *et al.*, Synthesis, characterization and dielectric behavior of (ES)-form polyaniline / cerium(III) – nitrate - hexahydrate composites. *Mater. Chem. Phys.* 2012. 133: p. 356–362.
- [97] Grothe, H., *et al.*, Vibrational spectra of nitric acid dihydrate (NAD). *Vibrational Spectroscopy*. 2004. 34: p. 55–62, 2004.
- [98] Stuart, B., Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, ed. 0-470-

85427-8. 2004: wiley.

- [99] Castro, Y., *et al.*, Silica-Zirconia Sol–Gel Coatings Obtained by Different Synthesis Routes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2005. 35: p 41–50.
- [100] Majedi, A., *et al.*, Sucrose-mediated sol-gel synthesis of nanosized pure and S-doped zirconia and its catalytic activity for the synthesis of acetyl salicylic acid. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. 20: p. 4215–4223.
- [101] Chaibi, J., *et al.*, Structural characterization of hybrid materials obtained from zirconium n-propoxide and 1, 2-ethanediol. *J. non-crystalline*. 1994. 170: pp. 1–10.
- [102] Aguilar, D. H., *et al.*, Study of the Crystallization of  $\text{ZrO}_2$  in the Sol–Gel System:  $\text{ZrO}_2$ – $\text{SiO}_2$ . *J. Solid State Chem.* 2001. 158: p. 349–357.

## BIBLIOGRAFÍA

- ABE, F., Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2008. 9: p. 13002.
- ADRAIDER, Y., et. Al., Fabrication of zirconium oxide coatings on stainless steel by a combined laser/sol-gel technique. *Ceramics International.* 2013. 39: p. 9665–9670.
- AGUILAR, D. H., et al., Study of the Crystallization of  $ZrO_2$  in the Sol–Gel System:  $ZrO_2$ – $SiO_2$ . *J. Solid State Chem.* 2001. 158: p. 349–357.
- AKRAM, J., et. al., Creep behavior of dissimilar metal weld joints between P91 and AISI 304. *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. 688: p. 396–406.
- ARIVAZHAGAN, B., et. al., A study on influence of shielding gas composition on toughness of flux-cored arc weld of modified 9Cr–1Mo (P91) steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009. 209: p. 5245–5253.
- ASTM International, Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. ASTM E407-07. West Conshohocken 2007.
- ASTM International, Standard Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials. Active Standard ASTM E18-16, 2016.
- BALAMURUGAN, A., et. al., Electrochemical and structural characterisation of zirconia reinforced hydroxyapatite bioceramic sol-gel coatings on surgical grade 316L SS for biomedical applications. *Ceramics International.* 2007. 33: p. 605–614.
- BARRY CARTE, C., GRANT NORTON, M. Sols, Gels, and Organic Chemistry, *Ceramic materials science and engineering*. 2007. Springer, Washington, p 400-411.

- BARÓN, Y. S., et. al., High temperature oxidation resistance of 1.25Cr–0.5Mo Wt.% steels by zirconia coating. *Surface & Coatings Technology*. 2008. 202: p. 2616–2622.
- BARÓN, Y. S., et. al., Ytria-stabilized zirconia coating to improve the oxidation resistance at 600°C of 1.25Cr-0.5Mo wt% steel. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*. 2007. 30: p. 1–14.
- BONEKAMP, B. C., et. al., Sol-gel approaches in the synthesis of membrane materials for nanofiltration and pervaporation. *Sol-Gel Methods for materials processing*. 2008. p. 47-65.
- CAO, X. Q., R. et. al., Ceramic materials for thermal barrier coatings. *J. Eur. Ceram. Soc*. 2004. 24: p. 1–10.
- CASTAÑEDA, S. I., et. al., Study of oxyhydroxides formation on P91 ferritic steel and CVD-FBR coated by Al in contact with Ar + 40% H<sub>2</sub>O at 650 °C by TG-mass spectrometry. *Oxidation of Metals*, 2010. 74: p. 61–78.
- CASTRO, Y., et al., Silica-Zirconia Sol–Gel Coatings Obtained by Different Synthesis Routes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2005. 35: p 41–50.
- CATAURO, M., et. al., Preparation of 0.7SiO<sub>2</sub>-0.3CaO/PCL hybrid layers via sol–gel dip coating for the surface modification of titanium implants: characterization, bioactivity and biocompatibility evaluation. *J. Sol-Gel Sci. Technol*. 2015. 76: p. 241–250.
- CHAIBI, J., et al., Structural characterization of hybrid materials obtained from zirconium n-propoxide and 1, 2-ethanediol. *J. non-crystalline*. 1994. 170: pp. 1–10.
- CHANDRAVATHI, K. S., et. al., Effects of boron and cerium on creep rupture properties of modified 9Cr-1Mo steel and its weld joint. *Procedia Eng*. 2013.

55: p. 433–437.

CHEN, C., et. Al., Synthesis of Al–B<sub>4</sub>C composite coating on Ti–6Al–4V alloy substrate by mechanical alloying method. *J. Alloys Compd.*, 2017. 708: p. 639–651.

CHUAH, G. K., et. al., High surface area zirconia by digestion of zirconium propoxide at different Ph. *Microporous Mesoporous Mater.* 2000.39: pp. 381–392.

CRESPO, M. A., et. al., Electrochemical behaviour of ceramic yttria stabilized zirconia on carbon steel synthesized via sol–gel process. *J. Alloys Compd.* 2009. 483: p. 437–441.

CUBILLOS, G. L., et. al., Resistance to corrosion of zirconia coatings deposited by spray pyrolysis in nitrided steel. *J. Therm. Spray Technol.* 2013. 22: p. 1242–1252.

DANIELSEN H. K., and Hald, J., Behaviour of Z phase in 9–12%Cr steels. *Energy Mater.* 2006. 1:p. 49–57.

DAURE, J. L., et al., The effect of coating architecture and defects on the corrosion behaviour of a PVD multilayer Inconel 625/Cr coating. *Surf. Coatings Technol.* 2017. 324: p. 403–412.

DENRY, I., and KELLY, J. R., State of the art of zirconia for dental applications. *Dent. Mater.* 2003. 24: p. 299–307.

DE LIMA NETO, P., et. al., Sol-Gel Coatings for Chemical Protection of Stainless Steel. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1994. 534: p. 529–534.

EBRAHIMZADEH, M., and BAHARI, A., Structural and Electrical Properties of Zr<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> Nanocomposites for Gate Dielectric Applications. *J. Electron. Mater.* 2015. 45: p. 235–244.

EHLERS, J., et. al., Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour

- containing environments. *Corrosion Science*. 2006. 48: p. 3428–3454.
- ENNIS, P. J., Ferritic and martensitic steels for power plants. Structural alloys for power plants: Operational Challenges and High-Temperature Materials. 2014. p. 188–220.
- ENNIS, P. J., et. al., Recent advances in creep-resistant steels for power plant applications. *Sadhana*. 2003. 28: p. 709–730.
- FÄHSING, D., et. al., Fireside Corrosion of Chromium- and Aluminum-Coated Ferritic–Martensitic Steels. *Oxidation of Metals*, 2016. 88:p. 155–164.
- FIGUEIRA, R. B., et. al., Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress. *J. Coat. Technol. Res.* 2015. 12: p. 1–35.
- GÓMEZ, I. J., and PICÓN, C. A., Diseño de recubrimientos sol-gel base  $ZrO_2$  para la protección contra la oxidación húmeda a elevada temperatura del acero T/P91. Universidad Industrial de Santander, 2015.
- GONZÁLEZ, J., et. al., Vidrios  $SiO_2$  nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión. *Superficies y Vacío*. 2000. 11: p. 1-16.
- GROTHER, H., et al., Vibrational spectra of nitric acid dihydrate (NAD). *Vibrational Spectroscopy*. 2004. 34: p. 55–62, 2004.
- GUGLIELMI, M., Sol-gel coatings on metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1997. 8: p. 443–449.
- GUO, X., et al., Facile preparation of well-defined macroporous yttria-stabilized zirconia monoliths via sol-gel process accompanied by phase separation. *J. Porous Mater.* 2016. 23: p. 867–875.
- GUO, X., et al., Synthesis and application of several sol–gel-derived materials via sol–gel process combining with other technologies: a review. *J. Sol-Gel Sci.*

- Technol.* 2016. 79: p. 328–358.
- HAN, Y., et. al., Sol–gel-derived organic–inorganic hybrid materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007. 353: p. 313–320.
- HARMSWORTH, P. D., et. al., Microstructure and phase composition of  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  thermal barrier coatings. *Journal of Materials Science*. 1991. 26: p. 3991–3995.
- HOLCOMB, G. R., Steam Oxidation and Chromia Evaporation in Ultrasupercritical Steam Boilers and Turbines. *J. Electrochem. Soc.* 2009. 156: p. C292–C297.
- HOUNG, Q., et. al., Effect of organic additions on the phase composition and crystal growth behavior of 8 wt% yttria-stabilized zirconia nanocrystals prepared via sol–gel process. *J Sol-Gel Sci Technol*. 2015. 74: p. 432–446.
- HOUNGNINOU, C., et. al., Synthesis and characterisation of pack cemented aluminide coatings on metals. *Applied Surface Science*. 2004. 236: p. 256–269.
- HURTADO-NOREÑAA, C., et al., Evolution of minor phases in a P91 steel normalized and tempered at different temperatures. *Procedia Materials Science*, 2015. 8: p. 1089–1098.
- INDARTO, A., et. al., . A review of C1 chemistry synthesis using yttrium-stabilized zirconia catalyst. *Journal of Rare Earths*. 2008. 26: p. 1–6.
- INTERNATIONAL STANDARD ISO 21608:2012. Corrosion of metals and alloys - Test method for isothermal exposure oxidation testing under high temperature corrosion conditions for metallic materials. BSI Standards Publication. First edition, 2012.
- JUNG, Y., et. al., Effect of heat-treatment on phase formation and crystallization of sol–gel derived  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  oxide coatings. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2015. 3: p. 217–220.

- JUZON, P., et. al., Improving Fe<sub>3</sub>Al alloy resistance against high temperature oxidation by pack cementation process. *Applied Surface Science*. 2007. 253: p. 4928–4934.
- KAIBYSHEV, R. O., et. al., Formation of the Z-phase and prospects of martensitic steels with 11% Cr for operation above 590 °C. *Met. Sci. Heat Treat*. 2010. 52: p. 90–99.
- KIM, S., et al., Sol-gel processing of yttria-stabilized zirconia films derived from the zirconium n-butoxide-acetic acid-nitric acid-water-isopropanol system. *Journal of Materials Science*. 2004. 39: p. 2683–2688.
- KISI, E. H., and HOWARD, C. J., Crystal Structures of Zirconia Phases and their Inter-Relation. *Key Eng. Mater*. 1998. 153–154: p. 1–36.
- KUNDE, G. B., and YADAV, G. D., Sol-gel synthesis and characterization of defect-free alumina films and its application in the preparation of supported ultrafiltration membranes. *J. Sol-Gel Sci. Technol*. 2016. 77: p. 266–277.
- LEE, W. H., et. al., Mechanical properties of modified 9Cr-1Mo steel welds with notches. *Materials Science and Engineering*, 2003. A356: p. 153–161.
- LI, H., et. al., Oxidation protection of mild steel by zirconia sol–gel coatings. *Materials Letters*. 2001. 51: p. 320–324.
- LIVAGE, J., et. al., Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid St. Chem*. 1988. 18: pp. 259-341.
- LUGHI, V., et. al., Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. *dental materials*. 2010. 26: p. 807-820.
- MAGGIO, D., et. al., ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> films as protective coatings against dry and wet corrosion of metallic alloys. *Surface and Coatings Technology*. 1997. 89: p. 292-298.

- MAGGIO, D., et. al., Dry and wet corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel coated by sol-gel  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  films. *Thin Solid Films*. 1996. 286: p. 127-135.
- MAJEDI, A., et al., Sucrose-mediated sol-gel synthesis of nanosized pure and S-doped zirconia and its catalytic activity for the synthesis of acetyl salicylic acid. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. 20: p. 4215–4223.
- METSAJOKI, J., et. al., Oxidation of Uncoated and Aluminized 9-12%Cr Boiler Steels at 550-650°C.. *J. Mater. Eng. Perform.* 2010. 20: p. 298–305.
- MINESSO, A., et. al., Synthesis and characterisation of sulfated zirconia sol-gel systems. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2002. 24: p. 197–206.
- MU, N., et. al., Water vapor effects on the oxidation behavior of Fe-Cr and Ni-Cr alloys in atmospheres relevant to oxy-fuel combustion. *Oxidation of Metals*. 2012. 78: p. 221–237.
- MUÑOZ, J. A., An overview of zirconia ceramics—structure, properties and applications. *Revista Colombiana de Materiales*. 2012. 2: p. 1.18.
- NISTICO, R., et al., Sol-gel chemistry, templating and spin-coating deposition: A combined approach to control in a simple way the porosity of inorganic thin films/coatings. *Microporous Mesoporous Mater.* 2017. 248: p. 18–29.
- NIU, Y., et. al., Microstructure evolution of  $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$  composite coatings at middle and high temperatures. *Surface and Coatings Technology*. 2015. 273: p. 30–38.
- OZKAZANC, E., et al., Synthesis, characterization and dielectric behavior of (ES)-form polyaniline / cerium(III) – nitrate - hexahydrate composites. *Mater. Chem. Phys.* 2012. 133: p. 356–362.
- PANDEY, C., et al., Microstructure-based assessment of creep rupture behaviour of cast-forged P91 steel. *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. 695: p. 291–301.

- PATERSON, J., et. al., Multilayer sol-gel zirconia coatings on 316 stainless steel. *Surface and Coatings Technology*. 1996. 86-87: p. 153-158.
- PATERSON, J., et. al., The morphology and structure of sol-gel derived zirconia films on stainless steel. *Thin Solid Films*. 1997. 311: p. 196–206.
- POPOV, V. V., et. al., Effect of the introduction procedure and concentration of yttrium cations on the crystal structure of  $(1-x) \text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$  powders. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. 61: p. 1378–1386.
- POPOV, V. V., et al., Stabilization of the Fluorite Phase in the  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$  System. *Russ. Metall.* 2016. 2016: p. 869–874.
- PUJAR, M. G., et al., Effect of boron addition on pitting corrosion resistance of modified 9Cr-1Mo steel: Application of electrochemical noise. *Mater. Chem. Phys.* 2011. 130: p. 536–547.
- QUADAKKERS, W. J., et. al., Effect of water vapor on high-temperature oxidation of FeCr alloys. *Jom*. 2009. 61: p. 44–50.
- RAJENDRAN PILLAI AND R. K. DAYAL, Cyclic oxidation of P91 by thermogravimetry and investigation of integrity of scale by ‘transient-mass-gain’ method. *Oxidation of Metals*. 2008. 69: p. 131–142.
- ROJAS, M., Diseño y síntesis de materiales “a medida” mediante el método de sol-gel. 2012, Madrid, España: Editorial UNED.
- ROSERO, N.C., et. al., Optimization of hybrid sol-gel coatings by combination of layers with complementary properties for corrosion protection of AA2024. *Prog. Org. Coat.* 2010. 69: p167–174.
- RUBIO, F., et. al., Effect of reaction parameters on the hydrolysis of zirconium propoxide. A study by infrared spectroscopy. *Journal of Materials Science Letters*. 1998. 1: p. 1839-1842.

- RUHI, G., et. al., Corrosion behaviour of nano structured sol-gel alumina coated 9Cr–1Mo ferritic steel in chloride bearing environments. *Surface & Coatings Technology*. 2009. 204: p. 359–365.
- RUHI, G., Hot Corrosion Behavior of Sol-Gel Nano Structured Zirconia Coated 9Cr1Mo Ferritic Steel in Alkali Metal Chlorides and Sulphates Deposit Systems at High Temperatures. *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* 2013. 3: p. 55–60.
- SÁNCHEZ, L., Efecto de elementos reactivos en recubrimientos base aluminuro de hierro mediante “cvd-fbr” para aplicaciones en turbinas supercríticas. 2008. Universidad Complutense de Madrid Universidad Complutense de Madrid: Madrid, España.
- SCOTT, H. G., Phase relationships in the zirconia-yttria system. *J. Mater. Sci.* 1975. 10: p. 1527–1535.
- SCHÜTZE, M. et. al., The role of alloy composition, environment and stresses for the oxidation resistance of modern 9% Cr steels for fossil power stations. *Mater. Res.* 2004. 7: p. 111–123.
- SHANE, M. and MECARTNEY, M. L., Sol-gel synthesis of zirconia barrier coatings. *J. Mater. Sci.* 1990. 25: p. 1537–1544.
- STÖCKER, C., et. al., Zirconia aerogels and xerogels: Influence of solvent and acid on structural properties. *J. Porous Mater.* 1995. 2: p. 171–183.
- STÖCKER, C. and BAIKER, A., Zirconia Aerogels: Effect of the Use of Mono-and Dicarboxylic Acids in the Sol-Gel Process on Structural Properties. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1997. 10: p. 269–282.
- STUART, B., Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, ed. 0-470-85427-8. 2004: wiley.
- TAYLOR, R., Phase stability of zirconia-based thermal barrier coatings Part I. Zirconia-yttria alloys. *Surface and Coatings Technology*. 1991. 46: p. 75-90.

- TIWARI, S. K., Preparation and characterization of sol–gel derived yttria doped zirconia coatings on AISI 316L. *Thin Solid Films*. 2009. 517: p. 4502–4508.
- TSIPAS, S. A., et. al., Boroaluminide coatings on ferritic–martensitic steel deposited by low-temperature pack cementation. *Surface and Coatings Technology*. 2008. 202: p. 3263–3271.
- VELDHUIS, S. A., et. al., Rapid densification of sol–gel derived yttria-stabilized zirconia thin films. *Thin Solid Films*. 2015. 589: p. 503–507.
- VIAZZI, C., et. al., Synthesis of yttria stabilized zirconia by sol–gel route: Influence of experimental parameters and large scale production. *Solid State Sciences*. 2006. 8: p. 1023–1028.
- VIAZZI, C., et. al., Synthesis by sol-gel route and characterization of Yttria Stabilized Zirconia coatings for thermal barrier applications. *Surface & Coatings Technology*. 2006. 201: p. 3889–3893.
- WANG, Q. Y., et al., Anticorrosion performance of chromized coating prepared by pack cementation in simulated solution with H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>. *Appl. Surf. Sci.* 2017. 419: p. 197–205.
- WANG, D., et. al., Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*. 2009. 64: p. 327–338.
- WARD, D., et. al., Synthesis and Structural Transformation of Zirconia Aerogels. *Chem. Mater*. 1993. 5: p. 956–969.
- WOLF, C., and RUSSEL, C., Sol-gel formation of zirconia: preparation, structure and rheology of sols. *J. Mater. Sci.* 1992. 27: p. 3749–3755.
- YUAN, J., et. al., Investigation on the enhanced oxidation of ferritic/martensitic Steel P92 in pure Steam. *Materials*. 2014. 7: p. 2772–2783.
- ZHAI, C., et al., Microstructure characteristics and oxidation behavior of vacuum

- plasma sprayed tungsten disilicide coating. *Ceram. Int.* 2016. 42: p. 18798–18805
- ZHANG, X., et. al., A study on high temperature oxidation behavior of high-velocity arc sprayed Fe-based coatings. *Surface & Coatings Technology*. 2015. 283: p. 255–261.
- ZHANG, X., et al., Preparation of zirconium diboride powders by co-pyrolysis of a zirconium-containing organic precursor and polyborazine using a solution based method. *Ceram. Int.* 2014. 40: p. 15207–15214.
- ZHAO, J., et al., Synthesis of highly stabilized zirconia sols from zirconium n - propoxide  $\pm$  diglycol system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000. 261: p. 15–20.
- ZHENG, S., et. al., Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. *J Sol Gel Technol.* 2010. 54: p. 174–187.