

**DISEÑO DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL BASE ZrO_2 PARA LA PROTECCIÓN
CONTRA LA OXIDACIÓN HÚMEDA A ELEVADA TEMPERATURA DEL ACERO
T/P91**

**IVÁN JAVIER GUTIÉRREZ GÓMEZ
CAMILO ANDRÉS PICÓN PRADA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**DISEÑO DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL BASE ZrO_2 PARA LA PROTECCIÓN
CONTRA LA OXIDACIÓN HÚMEDA A ELEVADA TEMPERATURA DEL ACERO
T/P91**

**IVÁN JAVIER GUTIÉRREZ GÓMEZ
CAMILO ANDRÉS PICÓN PRADA**

Proyecto de grado para optar por el título de Ingeniero Químico

Director:

Dr. FERNANDO VIEJO ABRANTE

Co-directores:

Dra. ANA EMILSE COY ECHEVERRIA

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Ing. CLAUDIA NIEVES BARRERA

Escuela de Ingeniería Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

Dedicado a:

A Dios, porque gracias a él día tras día pude afrontar el reto de seguir adelante, por ser mi base y mi fortaleza y permitir que todo en mi vida se lleve a cabo de la mejor forma posible.

*A mis padres, **Judith Gómez** y **Jorge D. Gutiérrez**, por su amor, entrega, dedicación y compromiso en todo momento. Por sus mensajes de aliento e impulso brindados cuando estaba a punto de rendirme. Sin ustedes no hubiese sido posible.*

*A mi hermano, **Jorge E. Gutiérrez**, por alegrarme los días y brindarme el apoyo cada vez que era necesario.*

*A **Elita**, por su gran entrega, amor y apoyo incondicional brindado durante el tiempo que estuvo a mi lado. Sin ti en mi camino nada hubiese sido igual.*

*A **Camilo Picón**, por ser un gran amigo, socio y compañero de trabajo de grado, por la paciencia que me tuvo y el esfuerzo empleado durante todo el proyecto, por su gran apoyo durante más de la mitad de mi carrera, y por cada uno de esos buenos momentos que hemos pasado hasta hoy. Infinitas gracias.*

A mi familia en general, por apoyarme y comprender mis ausencias en muchas ocasiones por motivos académicos.

*A mis viejos amigos de colegio y mis colegas de la escuela, en especial a **Mónica** y **Stephy**, por todos aquellos momentos inolvidables vividos durante esta gran etapa de mi vida.*

A todas aquellas personas que me brindaron su mano en algún punto de mi carrera, y contribuyeron a mi formación personal y profesional.

Iván Javier Gutiérrez Gómez

Dedicado a:

A Dios, por ser mi bastón y fortaleza durante los momentos difíciles, gracias por la vida, la salud y por hacer todo esto posible,

*A mi madre **María Clemencia Prada**, por su dedicación, esfuerzo, cuidado y enseñanzas. Sin su presencia probablemente no hubiera logrado mis objetivos en este camino que recién comienza, gracias por creer en mi capacidad y por apoyarme en cada uno de mis sueños.*

*A mis nonos **German Prada** y **Myriam Ortiz**, por la crianza que me dieron desde pequeño, han sido como mis padres y con ustedes he gozado de muchos momentos especiales en mi vida, su orientación forma parte esencial de la persona que soy hoy en día.*

A mi familia en general por apoyarme y brindarme siempre la mejor versión de ellos.

*A **Rico** y a **David** por ser como mis hermanos. El apoyo, la comprensión y los momentos que hemos vivido nos han llevado a ser grandes personas, pero como dicen “esto hasta ahora está comenzando” y de seguro juntos alcanzaremos el éxito porque “Todo lo que somos es producto de lo que hemos pensado”.*

*A **Mónica Monsalve** “Pequeñín” por acompañarme en este largo proceso, a pesar de las diferencias que podamos tener muchos de sus consejos me han llevado a ser una mejor persona y a tomar mejores decisiones. Gracias por el apoyo, la paciencia y el amor brindados durante esta larga etapa.*

*A **Iván Gutiérrez** “Gordo” por el apoyo durante toda la carrera, de seguro el complemento que realizamos trabajando nos ha hecho mejores ingenieros y sobre todo personas. El destino nos juntó para realizar este proyecto cuando quizás ya nos sentíamos perdidos, pero nada pasa por casualidad y todo el esfuerzo realizado con una mezcla poco común preocupación y goce, nos han llevado a hacer grandes cosas. Y es solo la primera de muchas.*

Finalmente a todas las personas que de una u otra manera me llevaron a ser un mejor profesional y una mejor persona, sin duda la vida nos enseña cosas de los seres que menos esperamos. Especialmente de los que te desean el mal porque me dan la fuerza necesaria para superar cada día los obstáculos de la vida.

Camilo Andrés Picón Prada

AGRADECIMIENTOS

Primero que todo a Dios, por darnos salud, vida y sobre todo tesón para sobrellevar cada una de las dificultades que hicieron parte de nuestra formación como ingenieros químicos.

Al Dr. Fernando Viejo Abrante y a la Dra. Ana Emilse Coy Echeverría, por el voto de confianza que nos otorgaron para la realización de este proyecto. Y sobre todo por la dirección, paciencia y motivación brindadas en cada una de las etapas del mismo.

A la Ing. Claudia Nieves Barrera, por el apoyo y la ayuda brindadas a pesar de su permanente estado de ocupación. Su colaboración y orientación en todo momento permitieron la realización satisfactoria de este trabajo.

A todos los integrantes del grupo GIMAT por los conocimientos que nos brindaron durante nuestra permanencia y participación en el grupo. Y sobre todo por los momentos de risas y goce, los cuales hicieron de nuestro proyecto una experiencia amena.

Al Ing. Guillermo, los técnicos 'Don Eduardo y Don Wilson' y especialmente a 'Domingo' y 'Domingo Jr' por su paciencia, disposición y servicio desinteresado sin importar la ocupación, cansancio o contratiempo que pudieran tener.

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Química por los conocimientos transmitidos, por formar profesionales con alta calidad humana, académica y competitiva.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA	22
1.1. MATERIAL OBJETO DE ESTUDIO	23
1.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL BASE	23
1.3. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN HÚMEDA DEL MATERIAL BASE	24
1.3.1. ENSAYO GRAVIMÉTRICO	24
1.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN	24
1.4. ENSAYOS PRELIMINARES DE LA SÍNTESIS DE LOS SOLES	25
1.5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES	27
1.5.1. SÍNTESIS DE LOS SOLES	27
1.5.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES	27
1.6. PREPARACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	27
1.7. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	28
1.8. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	29
1.8.1. ENSAYO GRAVIMÉTRICO	29
1.8.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN	29

2. ANÁLISIS DE RESULTADOS	30
2.1. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN HÚMEDA DEL MATERIAL BASE	30
2.1.1. ENSAYO GRAVIMÉTRICO	30
2.1.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN.....	30
2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES.....	33
2.2.1. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA Y EVOLUCIÓN DE pH.....	33
2.2.2. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	34
2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	36
2.3.1. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR)	36
2.3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	37
2.3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	38
2.4. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN HÚMEDA DE LOS RECUBRIMIENTOS	41
2.4.1. ENSAYO GRAVIMÉTRICO	41
2.4.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO	42
3. CONCLUSIONES	44
4. RECOMENDACIONES	45
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46
BIBLIOGRAFÍA	51
ANEXOS	56

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de las actividades realizadas a lo largo del proyecto.	22
Figura 2. Curva cinética de ganancia de masa en función del tiempo de oxidación.	30
Figura 3. Micrografías electrónicas del ensayo de oxidación húmeda a 650°C del material base para: a) 4h, b) 24h, c) 48h, d) 96h, e) 496h y f) Sección transversal tras 496h.....	31
Figura 4. Difractograma de DRX de la superficie del acero P91 después del ensayo de oxidación húmeda a 650°C.....	32
Figura 5. Evolución de la viscosidad y el pH durante el tiempo de envejecimiento: a) Sol base con diferentes relaciones de HNO ₃ , b) Soles con diferentes porcentajes de cerio.	33
Figura 6. Espectro infrarrojo del precursor (PZ): a) Espectro general, b) Análisis por deconvolución.	34
Figura 7. Análisis IR del sol con diferentes relaciones molares de PZ:HNO ₃ : a) 1:1, b) 1:1,5, c) Región de 1180-1040 cm ⁻¹ relación molar 1:1, d) Deconvolución región 1180-1040 cm ⁻¹ para un tiempo de envejecimiento de 3 días.	35
Figura 8. Espectros IR superficiales de los recubrimientos para diferentes tiempos de envejecimiento y relaciones molares de PZ: HNO ₃ de: a) 1:1, b) 1:1,5.....	36
Figura 9. Espectros IR superficiales de los recubrimientos con adición de cerio (15- 25%) y 3 días de tiempo de envejecimiento.....	37

Figura 10. Difractograma de DRX para los recubrimientos con relación molar PZ:HNO ₃ 1:1.	37
Figura 11. Micrografías electrónicas de los recubrimientos base para relación molar:	39
Figura 12. Micrografías electrónicas de los recubrimientos para un tiempo de envejecimiento de 3 días y distintos porcentajes molares de Ce: a) 15%, b) 20%, c) 25%.	40
Figura 13. Curva comparativa de la cinética de ganancia de masa en función del tiempo de oxidación para los recubrimientos con relación molar de PZ: HNO ₃ (1:1), (1:1,25) y tiempo de envejecimiento de 3 y 7 días.	41
Figura 14. Micrografías electrónicas de los recubrimientos expuestos a atmósfera húmeda por 192 horas con diferentes relaciones molares PZ: HNO ₃ y diferentes tiempos de envejecimiento: a) 1:1 y 3 días, b) 1:1 y 7 días, c) 1:1,25 y 3 días y d) 1:1,25 y 7 días.	42
Figura 15. Detalle de los recubrimientos oxidados para una relación molar PZ:HNO ₃ de 1:1,25 y diferentes tiempos de envejecimiento: a) 3 días y b) 7 días.	43
Figura 16. Micrografías electrónicas del acero T/P91: a) Vista general, b) Vista en detalle, c) Análisis por EDS.	56

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición química (% peso) del acero P91.	23
Tabla 2. Relaciones molares empleadas en los soles de los ensayos preliminares.	25
<i>Tabla 3. Composición (%peso) capas de óxido ensayo de oxidación húmeda 650°C.</i>	<i>32</i>
Tabla 4. Análisis cuantitativo de fases de ZrO ₂ presentes en distintos recubrimientos.....	38

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Caracterización microestructural del material base	56

RESUMEN

TITULO: DISEÑO DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL BASE ZrO_2 PARA LA PROTECCIÓN CONTRA LA OXIDACIÓN HÚMEDA A ELEVADA TEMPERATURA DEL ACERO T/P91*.

AUTORES: CAMILO ANDRÉS PICÓN PRADA**

IVÁN JAVIER GUTIÉRREZ GÓMEZ**

PALABRAS CLAVE: Oxidación húmeda, Recubrimientos ZrO_2 , Acero T/P91, proceso Sol-gel, Ácidos minerales, Óxidos estabilizantes.

CONTENIDO:

En el presente estudio se realizó la síntesis de recubrimientos sol-gel base ZrO_2 sobre el acero T/P91 de potencial aplicación en la construcción de plantas de energía. La síntesis se realizó a partir de una mezcla del precursor orgánico propóxido de circonio (PZ), empleando isopropanol como solvente, y ácido acético como agente complejante. Se sintetizaron soles para el diseño de recubrimientos como barrera térmica frente al proceso de oxidación húmeda, tomando como variables de estudio la adición de ácidos minerales (HNO_3) y óxidos estabilizantes (CeO_2), así como el tiempo de envejecimiento. Los resultados del presente proyecto muestran que los recubrimientos sintetizados con relaciones PZ: HNO_3 de 1:1 y PZ: HNO_3 de 1:1,25 con días de envejecimiento de 3 y 7 días incrementaron la resistencia a la oxidación del acero, reduciendo drásticamente la ganancia de masa del material base durante el tiempo de exposición a $650^\circ C$ y atmósfera del 10% de vapor de agua. Por otro lado, la adición de nitrato de cerio hexahidratado como precursor del CeO_2 disminuyó el pH de los soles a valores cercanos a 1, acelerando la cinética de hidrólisis y condensación del sol y dando como resultado recubrimientos con severo agrietamiento, muestras de corrosión y precipitados de circonio, los cuales impidieron obtener recubrimientos homogéneos y resistentes a la oxidación húmeda.

*Trabajo de grado. Modalidad Investigación.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D Fernando Viejo Abrante. Codirectores: Ph.D Ana Emilse Coy Echeverría. Ing. Claudia Nieves Barrera. Universidad Industrial de Santander.

ABSTRACT

TITLE: SOL- GEL COATINGS DESIGN ZrO_2 BASIS FOR PROTECTION AGAINST WET OXIDATION AT ELEVATED TEMPERATURE OF T/P91 STEEL

AUTHORS: CAMILO ANDRÉS PICÓN PRADA**
IVÁN JAVIER GUTIÉRREZ GÓMEZ**

KEYWORDS: Wet oxidation, ZrO_2 coatings, T/P91 steel, sol-gel process, mineral acids, stabilizing oxides.

In the present study sol-gel ZrO_2 coatings were deposited on T/P91 steel, which is widely used in demanding high temperature applications such as heat exchangers in power generation plants. The synthesis was performed from a mixture of zirconium propoxide (PZ) as a ZrO_2 precursor, using isopropanol as a solvent, and acetic acid as complexing agent. Sols were synthesized to design thermal barrier coatings against wet oxidation process. The influence of adding mineral acids (HNO_3) and stabilizing oxides (CeO_2) and aging time were examined as well. The results of this project indicated that coatings synthesized for PZ: HNO_3 molar ratios of 1:1 and 1:1,25 with an aging time of 3 days and 7 days increased the oxidation resistance of P91 steel, reducing drastically the mass gain of the base material during the exposure time in air up to 10% water vapour atmosphere at 650 °C. Furthermore, the addition of cerium(III) nitrate hexahydrate as CeO_2 precursor decreased the pH of the sols to values close to 1, which accelerates the hydrolysis and condensation kinetics of the resulting sol, causing coatings with severe cracking, corrosion signs in the samples and some zirconium precipitates, which hinder obtain homogeneous and wet oxidation resistant coatings.

*Degree Project. Researching modality.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D Fernando Viejo Abrante. Codirectores: Ph.D Ana Emilse Coy Echeverría. Ing. Claudia Nieves Barrera. Universidad Industrial de Santander.

INTRODUCCIÓN

La necesidad que tiene la industria moderna de aumentar su productividad y competencia sin violar las restricciones a nivel ambiental, la han llevado a centrar sus esfuerzos en el desarrollo de sistemas con alta eficiencia y baja cantidad de emisiones [1]. Dicha necesidad se puede satisfacer aumentando el régimen operacional, es decir, incrementando las condiciones de temperatura y presión, con lo cual se disminuyen los tiempos de residencia y se obtienen mayores eficiencias tanto cinéticas como termodinámicas [2].

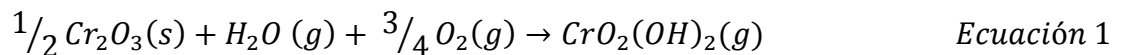
Sin embargo, un aumento en las condiciones de operación intensifica las cargas térmicas y mecánicas que deben soportar los materiales de construcción, especialmente en el entorno gaseoso propio de las industrias petroquímica, carboquímica y de generación de energía, donde están sujetos simultáneamente a la fluencia, la erosión y la corrosión a elevada temperatura [3].

Para tales aplicaciones los aceros ferríticos de media aleación han demostrado ser los más adecuados [4]. Estos aceros son ampliamente usados en equipos tales como intercambiadores de calor, calderas, tuberías de calentamiento, etc. Dentro de estos, el acero P91 (9Cr-1Mo modificado) es de gran interés ya que exhibe buena soldabilidad, alta conductividad térmica y bajo coeficiente de expansión térmica [5]. Además, posee una mayor resistencia a la fluencia en comparación con el acero inoxidable austenítico AISI 304 y, adicionalmente, 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 [6,7]. De forma complementaria, la presencia de elementos como el niobio y el vanadio favorecen la formación de carburos y carbonitruros que proporcionan alta estabilidad microestructural, incrementan la resistencia del material por largos periodos de tiempo a elevadas

temperaturas de servicio y evitan la formación de carburos $M_{23}C_6$ que estimulan la corrosión intergranular y disminuyen la resistencia a la oxidación de la aleación.

El acero P91, por tanto, obedece a las especificaciones de diseño, planeación, fabricación y operación de las modernas plantas en construcción, y se propone como una solución técnica y económicamente superior a otros materiales [6].

Sin embargo, a diferencia de su buen comportamiento frente a la oxidación en atmósfera de aire, la presencia de vapor de agua a temperaturas superiores a 600°C reduce drásticamente la resistencia del material, dando como resultado la oxidación catastrófica del mismo en cortos periodos de exposición [8]. En presencia de atmósfera húmeda el contenido de cromo del acero desciende hasta un porcentaje crítico (6-7 %Cr) [5], debido a que el vapor de agua reacciona con el óxido de cromo formando especies volátiles de acuerdo a las reacciones presentadas en la ecuación 1:



El empobrecimiento de cromo en la capa de óxido protectora conlleva al agotamiento de este elemento en el límite óxido/sustrato, restringiendo la capacidad de la aleación para regenerar dicha capa, al punto que se forman nódulos de óxido ricos en hierro (Fe_2O_3 y Fe_3O_4) de carácter no protector, que empiezan a cubrir la superficie. En dicho momento, la velocidad de oxidación aumenta rápidamente generando un agrietamiento severo en las capas de óxido y dando inicio a la oxidación catastrófica del acero en cuestión [9,10].

Para garantizar la presencia de la capa protectora de óxido de cromo sobre la superficie del sustrato y operar a elevadas temperaturas en atmósferas de vapor de agua, el acero debe poseer al menos un 25 % en peso de cromo [11]. Sin embargo, un incremento del porcentaje de cromo reduce la resistencia a la fluencia del material. Es por ello que la estrategia de protección más viable contra

la oxidación de los aceros ferríticos en condiciones de humedad y elevada temperatura se ha enfocado en la síntesis de recubrimientos cerámicos, ya que además de poseer buenas propiedades térmicas y eléctricas, estos presentan mayor resistencia a la oxidación, corrosión, erosión y desgaste que los metales bajo las mismas condiciones de operación [12].

Uno de los métodos más utilizados para la síntesis de recubrimientos cerámicos es el método sol-gel. Los recubrimientos obtenidos por este método presentan elevada adherencia, son químicamente inertes y de elevada pureza [13,14]. Adicionalmente, la técnica sol-gel ofrece facilidad de procesamiento ya que se emplean equipos asequibles y se pueden obtener depósitos uniformes [15].

El método sol-gel es un proceso por el cual es posible obtener una red tridimensional de óxido mediante reacciones progresivas de hidrólisis y condensación de precursores moleculares suspendidos en un medio líquido [16]. Los precursores empleados son con frecuencia metal alcóxidos de la forma $M(OR)_n$, donde M puede ser Si, Ti, Zr, Al, Fe o B; y R es un grupo alquilo de la forma (C_xH_{2x+1}) , y son empleados con el fin de obtener recubrimientos cerámicos cuyas principales características son su elevada adhesión y resistencia al desgaste [17-19].

La preparación de recubrimientos de ZrO_2 , SiO_2 , SiO_2-TiO_2 , y CeO_2-TiO_2 por el método sol-gel para prevenir la oxidación han sido ampliamente estudiados [20]; entre ellos el óxido de zirconio o circonia (ZrO_2) es de especial interés debido a que posee un coeficiente de expansión térmica muy cercano al de la mayoría de metales, lo cual lo convierte en el óxido de preferencia en la síntesis de recubrimientos cerámicos protectores a elevada temperatura [21,22].

Sin embargo, uno de los mayores problemas en la síntesis de recubrimientos de ZrO_2 es la baja estabilidad química que presentan sus precursores (alcóxidos de zirconio) en presencia de agua, que da lugar a la hidrólisis y posterior precipitación del precursor de forma inmediata, impidiendo la obtención de soles homogéneos [23]. No obstante, la reactividad de dichos precursores puede ser controlada

mediante la adición de agentes complejantes, que forman estructuras estables que se hidrolizan con mayor dificultad y, en consecuencia, ralentizan los mecanismos de hidrólisis-condensación del sol [24].

En recientes estudios dentro del Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT) de la Universidad Industrial de Santander (UIS) se sintetizaron soles utilizando propóxido de circonio como precursor, ácido acético como agente complejante, agua y propanol (solvente) en relación molar de 1:4:10:2, respectivamente. Dichos soles presentaron una elevada estabilidad y tiempos de gelificación prolongados (mayor a 6 meses). Sin embargo, los recubrimientos realizados a partir de dichos soles exhibieron una baja adherencia al sustrato y alta tendencia al agrietamiento debido a la elevada cantidad de agente complejante adicionado, que evitó que se llevara a cabo la reacción de hidrólisis del precursor y la posterior formación de la red tridimensional de óxido de circonio como barrera térmica protectora.

Con el fin de controlar las reacciones de hidrólisis y condensación del sol, diversos autores han propuesto reemplazar parcialmente el ácido acético por catalizadores ácidos minerales tales HCl o HNO₃ en el proceso de síntesis [23-26]. La adición de estos ácidos aumenta la velocidad de hidrólisis y disminuye la velocidad de condensación, por lo que se evita la formación de precipitados [23,27].

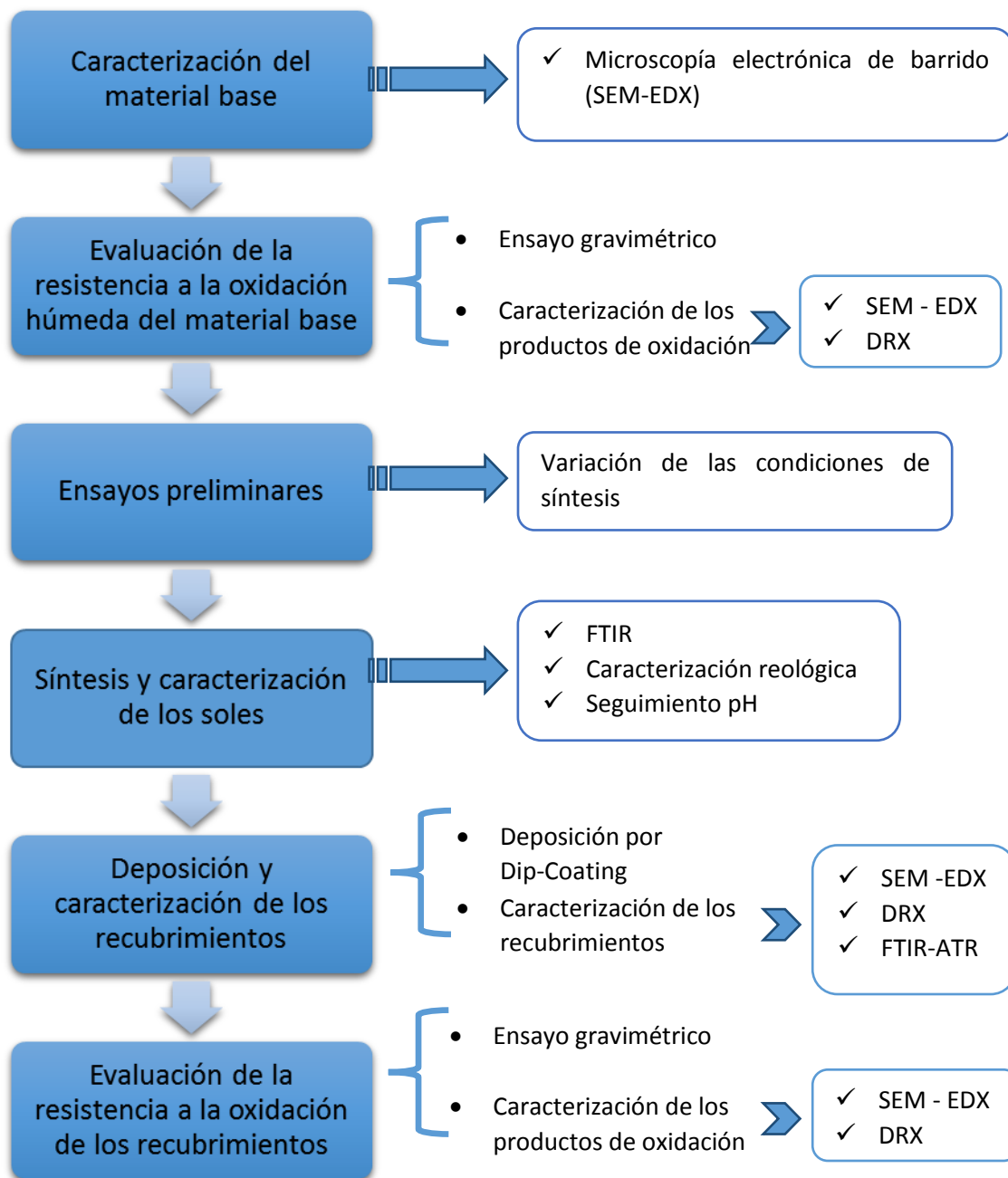
Por otro lado, el empleo de recubrimientos de ZrO₂ puro presenta otra gran limitante, debido a la disminución súbita de las propiedades mecánicas del material a causa de la transformación destructiva de fase tetragonal a monoclinica que exhibe durante el enfriamiento a temperatura ambiente [28]. Sin embargo, es posible controlar dicha transformación mediante la adición de óxidos estabilizantes tales como Y₂O₃ y CeO₂, que retienen las fases tetragonal y cúbica de la circonia en un estado metaestable y, además, le confieren a la estructura mejoras en la resistencia tanto mecánica como a la oxidación [29].

Con base en las anteriores premisas, el presente proyecto tiene como objetivo el desarrollo de recubrimientos sol-gel base ZrO_2 sobre el acero T/P91 evaluando el efecto de la adición de ácidos minerales (HNO_3) y óxidos estabilizantes (CeO_2) sobre las características del recubrimiento y su efecto protector en atmósferas de oxidación húmeda a temperaturas de 650 °C.

1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

En la Figura 1 se muestra el diagrama de la metodología llevada a cabo durante el proyecto.

Figura 1. Diagrama de las actividades realizadas a lo largo del proyecto.



1.1. MATERIAL OBJETO DE ESTUDIO

El material base empleado para el desarrollo del presente proyecto fue el acero 9Cr-1Mo modificado (P91), suministrado por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP). La composición nominal del acero se muestra en la Tabla 1 [6].

Tabla 1. Composición química (% peso) del acero P91.

C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr
0,094	0,431	0,016	0,006	0,370	0,020	0,077	8,618
Mo	V	Al	Nb	Ti	Co	Sn	Fe
0,965	0,204	0,029	0,086	0,009	0,019	0,006	Balance

1.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL BASE

Para la caracterización microestructural del acero se preparó superficialmente una muestra mediante proceso de desbaste y pulido. El desbaste se realizó con papel abrasivo hasta granulometría P1200 y se pulió con pasta de diamante de 3 μm hasta obtener un acabado superficial tipo espejular. 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” [30].

La caracterización se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) empleando el microscopio Quanta 650 FEG ambiental, equipado con detectores para el análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX) y para la obtención de imágenes por electrones retrodispersados (BSE), permitiendo el análisis de superficies mediante contraste de número atómico promedio (Z-contrast) de las fases presentes. Los resultados de la caracterización microestructural del material base se presentan en el Anexo 1.

1.3. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN HÚMEDA DEL MATERIAL BASE

1.3.1. ENSAYO GRAVIMÉTRICO

Previo a los ensayos de oxidación, el material base fue cortado en probetas rectangulares con dimensiones de aproximadamente 20 x 10 x 2,5 mm y área de exposición promedio de 5 cm², que fueron desbastadas gradualmente con papel abrasivo de SiC hasta granulometría P1200 y, posteriormente, fueron limpiadas con etanol y secadas con aire caliente. Las muestras fueron pesadas usando una balanza Precisa XB 220 A con una precisión de 0,0001 g.

Los ensayos de oxidación húmeda se llevaron a cabo por duplicado en cinco ciclos discontinuos de 96 horas, en un horno tubular THERMOLYNE modelo F21100 provisto con un tubo de cuarzo de 32 mm y un soporte inerte de alúmina en el que se acomodaron cuidadosamente las probetas. Cabe destacar que en el primer ciclo de 96 horas se tomaron las medidas para tiempos 4, 24, 48, 72 y 96 horas. Los ciclos se realizaron isotérmicamente a 650 °C con una concentración de vapor de agua del 10 %, que se obtuvo burbujeando aire purificado con un caudal aproximado de 1,5 mL/s a través de un saturador con agua destilada [4,5]. La temperatura del agua destilada fue controlada a 46 °C con el fin de producir la concentración de vapor deseada.

Al finalizar cada ciclo de exposición las muestras se dejaron enfriar en el interior del tubo de cuarzo y se retiraron del horno para posteriormente realizar la medición de la ganancia de peso. Al finalizar las mediciones se reingresaron las muestras al horno a las condiciones de trabajo establecidas para dar inicio a un nuevo ciclo de oxidación.

1.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN

La caracterización de las muestras sometidas al ensayo gravimétrico se realizó mediante SEM-EDX para diferentes tiempos de estudio. Las muestras fueron observadas de forma superficial y transversal con objeto de observar la morfología

de la capa de óxido. Adicionalmente, con el fin de conocer los respectivos constituyentes y determinar la naturaleza de los óxidos formados en la superficie, se realizó análisis de Difracción de rayos X (DRX) con incidencia rasante (GIXRD) llevado a cabo utilizando un difractómetro D8-DISCOVER (BRUKER) con geometría DaVinci, radiación tipo Cu-K $\alpha_{1,2}$ y detector Centelleo. La toma de datos se realizó en un rango de medición de 10-55° (2 θ), con paso de medida de 0,015° (2 θ) y un ángulo de incidencia de 1,5° (θ).

1.4. ENSAYOS PRELIMINARES DE LA SÍNTESIS DE LOS SOLES

El objetivo principal de los ensayos preliminares fue establecer las condiciones de síntesis de partida para los recubrimientos vía sol-gel tomando como referencia los obtenidos anteriormente en el grupo de investigación GIMAT, donde se empleó propóxido de circonio (PZ) como precursor y una relación molar PZ: Ácido Acético: Agua de 1:4:10; con el fin de mejorar su adherencia y disminuir la tendencia al agrietamiento, sin llegar a afectar de manera considerable la estabilidad que presentaban dichos soles. Los ensayos se llevaron a cabo según el esquema presentado en la Tabla 2.

Tabla 2. Relaciones molares empleadas en los soles de los ensayos preliminares.

Bloque	Razón molar					
	Ensayo	PZ	Ácido Acético	Agua	Isopropanol	Ácido Nítrico
1	A	1	2	10	15	-
	B	1	2	2	15	-
2	A	1	2	-	15	-
	B	1	2	10	-	-
	C	1	2	2	-	-
3	A	1	2	2	-	1
4	A	1	2	10	15	1
	B	1	2	2	15	1

En el bloque 1 de ensayos se redujo la cantidad de ácido acético a la mitad, con el fin de evitar la formación excesiva de complejos estables y, por ende, permitir que se llevaran a cabo los mecanismos de hidrólisis-condensación; por otro lado, se decidió agregar un solvente, en este caso isopropanol, en relación molar 15:1 con respecto al PZ de acuerdo a investigaciones anteriores [31-34]. Sin embargo, al realizar dichos ensayos los soles precipitaron violentamente mientras se agitaban antes de agregar el agua.

Posteriormente, en el bloque 2 se realizaron ensayos agregando únicamente el solvente o el agua, con el propósito de observar el efecto de cada uno de ellos por separado. En el primer caso, el sol se precipitó inmediatamente después de agregar el 75% del solvente, lo cual se atribuye a la formación de enlaces solvato entre el precursor y el solvente, que son mucho más sensibles a la hidrólisis (Ensayo 2A) [35]. En el segundo caso, en el cual se emplearon diferentes relaciones molares de agua, los soles obtenidos gelificaron instantáneamente mientras se adicionaba el agua (Ensayos 2B y 2C). No obstante, soportaron mucha más cantidad de agua que los soles que contaban también con el solvente (ensayos bloque 1).

Finalmente, en los bloques 3 y 4 se evaluó el efecto del ácido nítrico como catalizador de la reacción de hidrólisis. Como resultado del primero de estos bloques se obtuvo un sol homogéneo y de un tenue color amarillo con el cual se procedió a hacer recubrimientos. Sin embargo, el recubrimiento presentó un acusado agrietamiento atribuido a la alta viscosidad del sol al momento de recubrir. Para el segundo de estos bloques se obtuvo como resultado un sol gelificado para la relación más alta de agua (Ensayo 4A) y uno de muy buen aspecto para la relación más baja (Ensayo 4B). El recubrimiento realizado con esta última relación exhibió aparentemente (mediante microscopía óptica) buenas características morfológicas por lo cual se seleccionó dicha condición como base para la posterior investigación.

1.5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES

1.5.1. SÍNTESIS DE LOS SOLES

Con base en los resultados obtenidos en los ensayos preliminares se fijó las relaciones molares PZ:Ac.Ac:HNO₃:H₂O:PrOH en 1:2:1:2:15 para el sol base. Como variables de estudio se establecieron el tiempo de envejecimiento hasta por 28 días y la relación de HNO₃:PZ, que se varió entre 1:1 y 1,5:1. Dichas variables fueron evaluadas sobre la calidad del recubrimiento y el grado de protección contra la oxidación húmeda a elevada temperatura (650°C).

Por otro lado, para la preparación de los soles con diferentes contenidos en cerio se emplearon las mismas condiciones descritas para el sol base. Se agregó nitrato de cerio hexahidratado, Ce(NO₃)₃·6H₂O, para proporciones molares entre 15 y 25% con respecto al precursor, con el fin de estabilizar la fase tetragonal del ZrO₂.

1.5.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES

Para la caracterización de los soles se realizó un estudio reológico a los mismos para tiempos de envejecimiento de hasta 28 días utilizando un reómetro digital BROOKFIELD modelo DV.III + RHEOMETER V5.0. Adicionalmente, con objeto de estudiar el comportamiento de las reacciones de hidrólisis y condensación del sol con diferentes contenidos de ácido nítrico durante el proceso de envejecimiento, se realizó un análisis mediante espectroscopía infrarroja IR. Para ello se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) SHIMADSU FTIR-84005.

1.6. PREPARACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

Previo a la deposición de los soles fue necesaria la preparación del sustrato, para lo cual se prepararon superficialmente muestras del material base mediante desbaste gradual con papel abrasivo hasta alcanzar una granulometría P1200 y, posteriormente, fueron limpiadas con etanol y secadas con aire caliente.

A continuación, se realizó la deposición de los recubrimientos sobre la superficie del sustrato metálico por medio de la técnica “Dip-coating”. Las probetas fueron sumergidas verticalmente en los soles con una velocidad de inmersión constante de 2 mm/s, permaneciendo inmersas en el sol durante 2 min con el propósito de garantizar la adhesión del recubrimiento sobre la superficie de la muestra; finalmente, fueron extraídas a una velocidad igual a la empleada durante la inmersión.

A continuación las probetas se dejaron secar al aire libre durante 30 minutos. Una vez transcurrido este tiempo fueron sometidas a un tratamiento térmico de curado. Dicho tratamiento fue llevado a cabo en dos etapas: en la primera de ellas los recubrimientos se sometieron durante 2 horas a una temperatura de 60°C con el fin de retirar el solvente y el agua presentes en la película sol-gel, mientras que en la segunda etapa se aumentó la temperatura hasta 500°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min y se mantuvieron durante 2 horas de exposición a dicha temperatura. Este tratamiento de aumento gradual de la temperatura se realizó con el objetivo de evitar la formación de grietas en el recubrimiento y obtener una fase tetragonal cristalina [23,36]. Cabe aclarar que los recubrimientos con contenido en cerio fueron sometidos solamente a la primera etapa de tratamiento térmico ya que, de acuerdo al diagrama de fases del sistema ZrO_2 - CeO_2 , es posible estabilizar la fase cristalina del circonio tetragonal a temperatura ambiente [28,37].

1.7. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

La caracterización de los recubrimientos se realizó mediante SEM-EDX. A su vez, para determinar el grado de condensación de la red y su composición química, los recubrimientos fueron analizados mediante espectroscopia infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) con el equipo NICOLET iS50 FT-IR de Thermo Scientific. Adicionalmente, los recubrimientos se sometieron a un análisis DRX utilizando un difractómetro D8-ADVANCE (BRUKER) con geometría DaVinci,

radiación tipo Cu-K $_{\alpha 1,2}$ y detector lineal LynxEye. La toma de datos se realizó en un rango de medición de 3,5-70° (2 θ), y un tiempo de integración de 0,4 segundos por paso. Por último, se realizó un análisis cuantitativo de las fases encontradas mediante el refinamiento por el método Rietveld del perfil observado.

1.8. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

1.8.1. ENSAYO GRAVIMÉTRICO

El ensayo gravimétrico de los recubrimientos se realizó siguiendo el mismo procedimiento descrito para el material base (Numeral 1.3.1.).

1.8.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN

La caracterización de las muestras sometidas al ensayo gravimétrico se realizó mediante SEM-EDX. Las muestras fueron observadas de forma superficial con objeto de determinar el estado del recubrimiento después del ensayo, así como el mecanismo de oxidación y la morfología y composición de las potenciales capas de óxidos formadas.

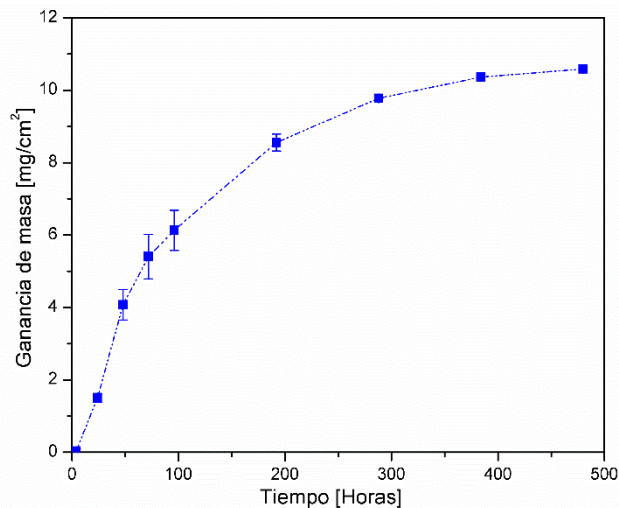
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN HÚMEDA DEL MATERIAL BASE

2.1.1. ENSAYO GRAVIMÉTRICO

Los resultados gravimétricos obtenidos para la oxidación a 650°C del acero P91 durante 5 ciclos discontinuos de 96 horas se presentan en la Figura 2.

Figura 2. Curva cinética de ganancia de masa en función del tiempo de oxidación.



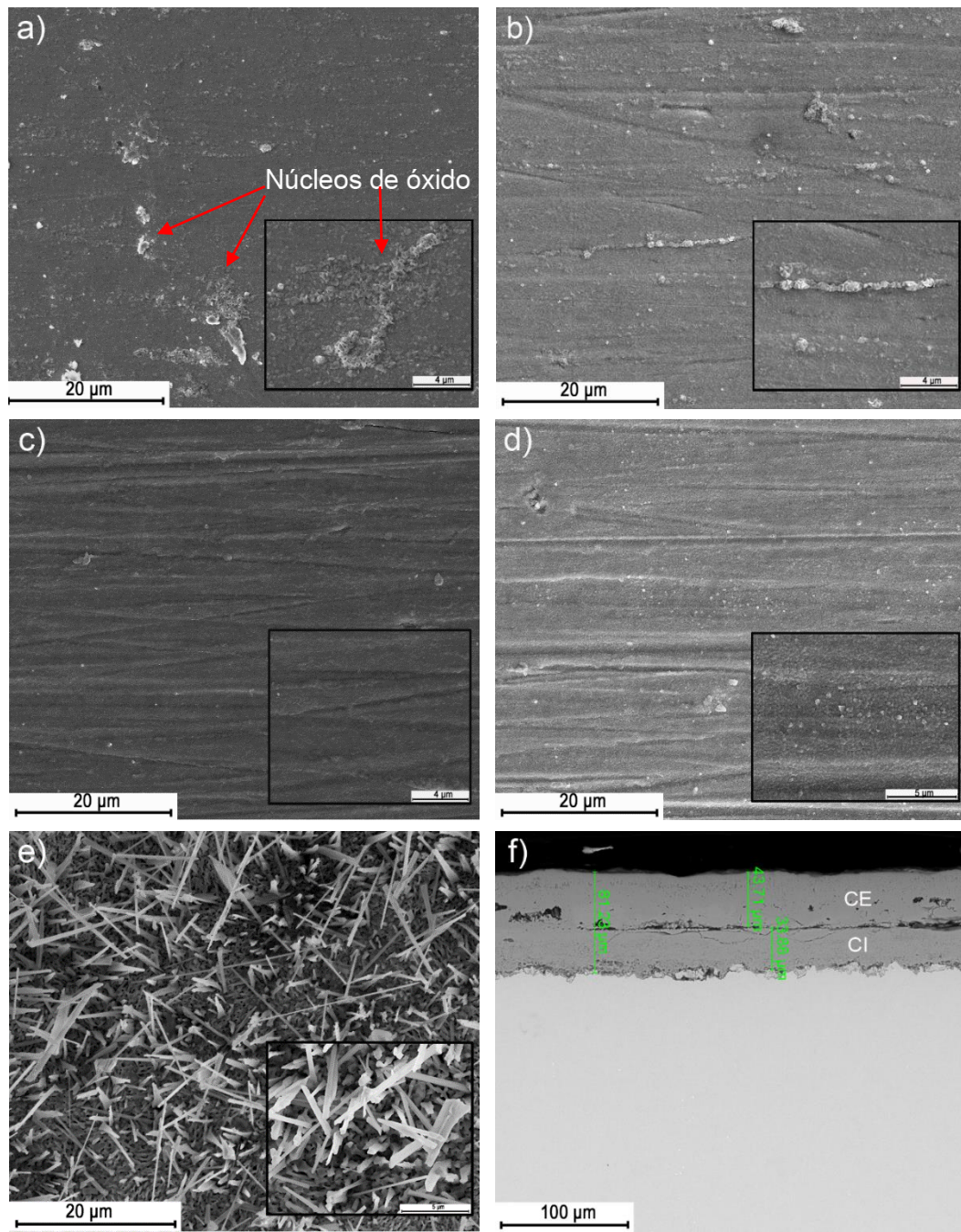
Se observa un comportamiento cinético de crecimiento parabólico de las capas de óxido, donde el proceso es netamente controlado por la difusión en estado sólido [38] superando los 10 mg/cm² al final del ensayo.

2.1.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN

En la Figura 3 se muestran las micrografías electrónicas de las muestras oxidadas a 650°C para diferentes tiempos de exposición. Es posible observar que a partir de 4 horas de exposición se da la formación de núcleos de óxido, Figura 3a; mientras que, después de 24 horas se muestra una capa de óxido homogénea formada sobre la superficie del metal con una mayor cantidad de óxidos de hierro como producto del crecimiento acelerado de los núcleos durante el periodo de exposición, Figuras 3 (b-d). Para tiempos finales de ensayo se observa un

crecimiento continuo y homogéneo de la película de oxidación donde ya se logran apreciar con detalle la formación de cristales de óxido de tamaño considerable, Figura 3e.

Figura 3. Micrografías electrónicas del ensayo de oxidación húmeda a 650°C del material base para: a) 4h, b) 24h, c) 48h, d) 96h, e) 496h y f) Sección transversal tras 496h.



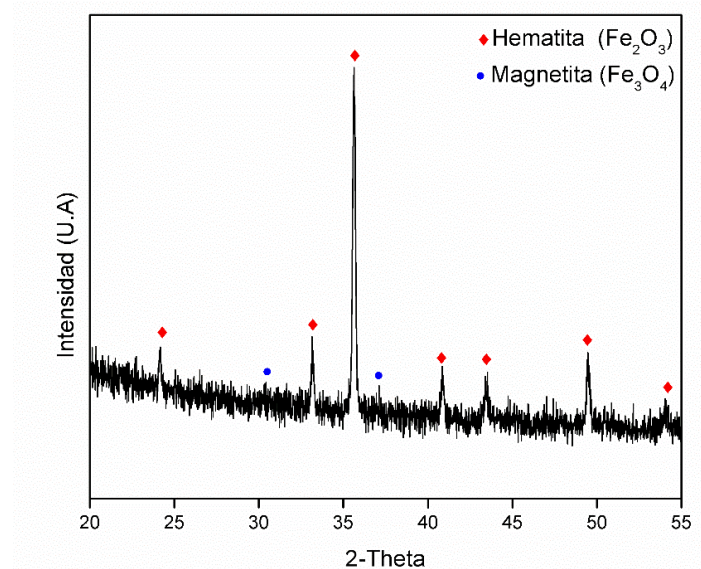
En la Figura 3f se muestra la micrografía electrónica de la sección transversal del material después de 496 horas de exposición. Es posible observar la presencia de dos capas, una capa interna de aproximadamente 35 μm y una capa externa de 45 μm . En la Tabla 3 se presenta la cuantificación de los elementos presentes en las capas de óxido mediante EDS. Se destaca que en la capa externa la cantidad de cromo es casi nula y que posee una mayor cantidad de hierro con respecto a la capa interna, debido a que el proceso de oxidación durante largos periodos de exposición está siendo liderado por el crecimiento de capas no protectoras de óxidos de hierro de diferente naturaleza.

Tabla 3. Composición (%peso) capas de óxido ensayo de oxidación húmeda 650°C.

Capa	%Cr	%Fe	%O	%C
Capa Interna (CI)	9,51	44,83	24,46	21,20
Capa Externa (CE)	1,40	51,68	26,14	20,78

Por otro lado la Figura 4 presenta el difractograma de rayos X del ensayo de oxidación húmeda a 650°C del material base donde se observa la presencia principalmente de Hematita (Fe_2O_3) y Magnetita (Fe_3O_4) como óxidos de hierro presentes en las capas de óxido formadas.

Figura 4. Difractograma de DRX de la superficie del acero P91 después del ensayo de oxidación húmeda a 650°C.

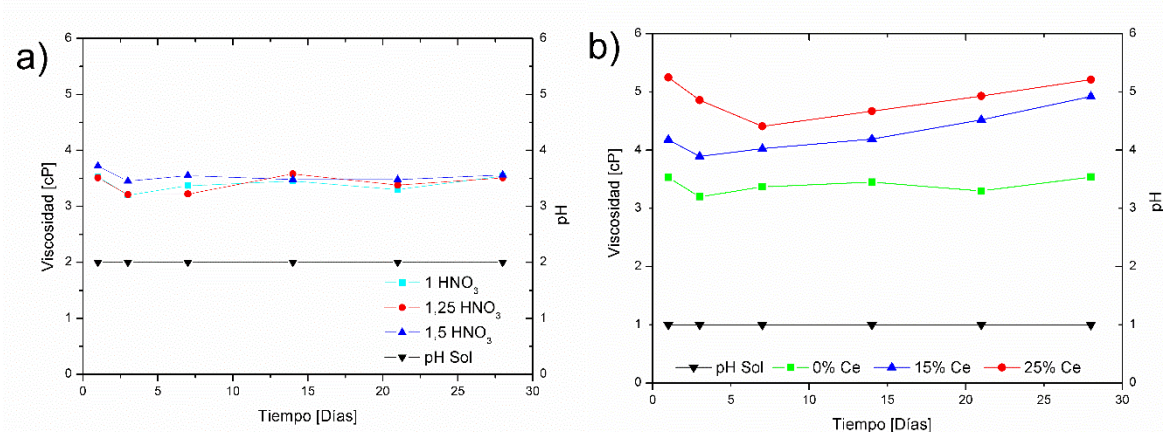


2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES

2.2.1. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA Y EVOLUCIÓN DE pH

En la Figura 5 se muestran las curvas de evolución de la viscosidad y el pH de los soles con diferentes contenidos tanto de HNO_3 como de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se observa que a lo largo del tiempo de estudio la viscosidad de los soles con diferentes relaciones molares de HNO_3 permaneció en un intervalo entre 3-4 cP. Así mismo, el pH del sol permaneció invariante alrededor de 2 durante todo el proceso, debido a la presencia tanto del ácido acético como del ácido nítrico, Figura 5a.

Figura 5. Evolución de la viscosidad y el pH durante el tiempo de envejecimiento: a) Sol base con diferentes relaciones de HNO_3 , b) Soles con diferentes porcentajes de cerio.

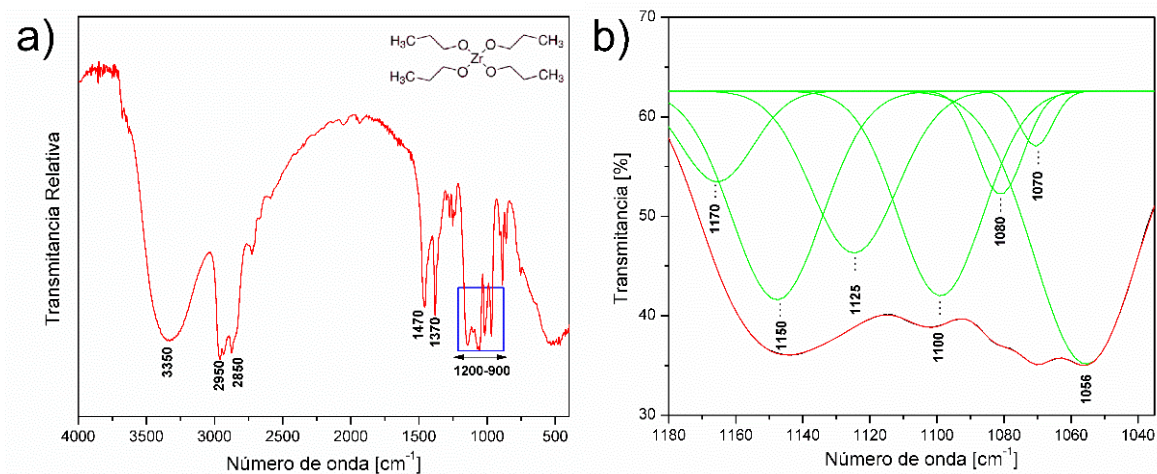


Por otro lado, en la Figura 5b, se observa que la adición de mayores contenidos de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aumenta gradualmente la viscosidad hasta un intervalo de 4-5 cP. Dicho aumento es debido a que el nitrato de cerio se disocia en solución acuosa formando iones nitrato y a su vez iones hidronio, producto del efecto de solvatación, lo que provoca la disminución del pH ($\text{pH} = 1$) y, en consecuencia, promueve el incremento de la cinética de hidrólisis-condensación del sol, que a su vez está relacionada directamente con la viscosidad de los soles [39,40].

2.2.2. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

En la Figura 6 se presenta el espectro IR del precursor de circonio utilizado para la síntesis de los soles.

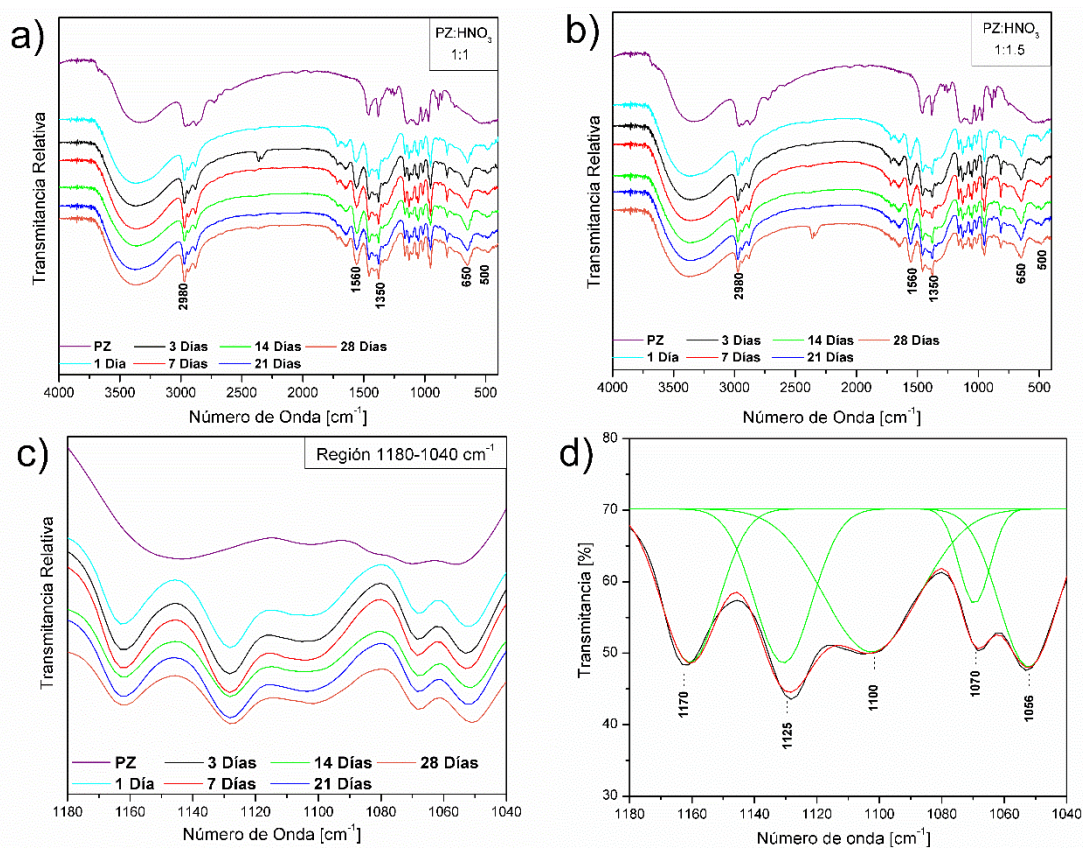
Figura 6. Espectro infrarrojo del precursor (PZ): a) Espectro general, b) Análisis por deconvolución.



Las bandas presentes en la región comprendida en el intervalo de $3400\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$ corresponden a la vibración por tensión y flexión de los enlaces O-H y C-H, Figura 6a [41]. Por otro lado, la región de interés en el presente análisis y que permite estudiar las reacciones de hidrólisis y condensación del precursor es la comprendida entre $1180\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$ [42]. En este sentido, la Figura 6b muestra el análisis por deconvolución de la región de interés, donde se observan las bandas de 1170 , 1150 , 1125 , 1100 , 1080 , 1070 y 1056 cm^{-1} . La mayoría de esas bandas son propias tanto del enlace Zr-O-C del precursor de circonio como del enlace C-O del propanol, por lo cual el análisis se centra en torno a las bandas de 1150 y 1080 cm^{-1} que están relacionadas exclusivamente con la presencia del precursor [41].

De manera análoga en las Figuras 7a y 7b se muestran los análisis IR del sol base para las relaciones molares de PZ:HNO₃ de 1:1 y 1:1,5, respectivamente y diferentes tiempos de envejecimiento.

Figura 7. Análisis IR del sol con diferentes relaciones molares de PZ:HNO₃: a) 1:1, b) 1:1,5, c) Región de 1180-1040 cm⁻¹ relación molar 1:1, d) Deconvolución región 1180-1040 cm⁻¹ para un tiempo de envejecimiento de 3 días.



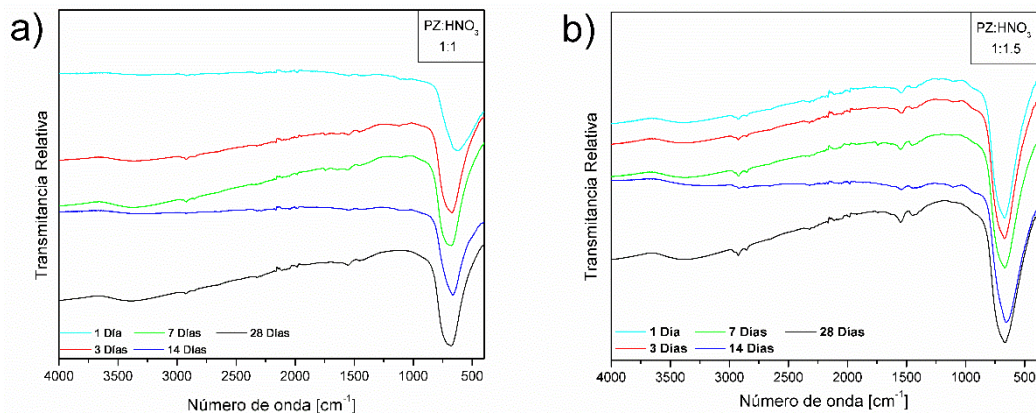
Destaca la región de 1560-1340 cm⁻¹ cuyos picos corresponden a las vibraciones del enlace N-O del ácido nítrico y a la presencia del ion acetato como agente complejante en la síntesis de los soles [43]. Por lo que se refiere a la región comprendida entre 1180 y 1040 cm⁻¹ no se lograron observar cambios considerables debido a la elevada estabilidad que presentan los soles a lo largo del tiempo de estudio, Figura 7c. Sin embargo, al realizar un análisis por deconvolución de dicha región, se observa la desaparición progresiva de las bandas de 1150 y 1080 cm⁻¹, lo cual se relaciona con el proceso de hidrólisis que se lleva a cabo de manera rápida debido a la adición del catalizador ácido en la preparación del sol, Figura 7d. Por último, se destaca la presencia de las bandas de 650 cm⁻¹ relacionada con las vibraciones del enlace Zr-O-Zr [44].

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

2.3.1. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR)

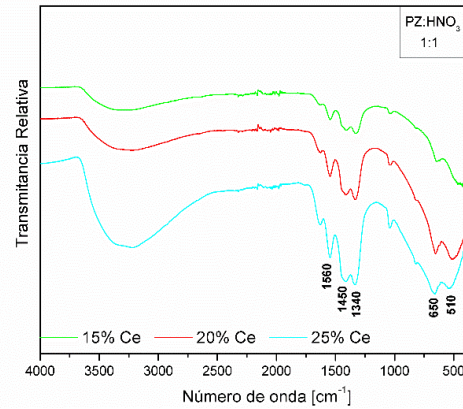
En la Figura 8 se muestran los espectros IR superficiales de los recubrimientos para diferentes tiempos de envejecimiento y relaciones molares de PZ:HNO₃ de 1:1 y 1:1,5. Es posible observar la presencia predominante de la banda de 650 cm⁻¹ correspondiente al enlace Zr-O-Zr para las dos relaciones de HNO₃ estudiadas. Dicha banda presenta mayor intensidad a medida que se incrementa la cantidad de ácido nítrico, y a su vez también se intensifica, aunque en menor medida, con el tiempo de envejecimiento, indicando que el recubrimiento presenta un mayor grado de condensación y riqueza en ZrO₂.

Figura 8. Espectros IR superficiales de los recubrimientos para diferentes tiempos de envejecimiento y relaciones molares de PZ: HNO₃ de: a) 1:1, b) 1:1,5.



Por otro lado, en la Figura 9 se observan los espectros IR superficiales de los recubrimientos en presencia de diferentes porcentajes de cerio, donde se evidencia la presencia de las bandas de 1560, 1450 y 1340 cm⁻¹ relacionadas con las vibraciones de los enlaces N-O del Ce(NO₃)₃·6H₂O. Además, se puede observar la banda a 650 cm⁻¹ relacionada con los enlaces Zr-O-Zr, y una banda a 510 cm⁻¹, la cual se intensifica a medida que aumenta la cantidad de cerio adicionada y se atribuye a la presencia del enlace Ce-O [45].

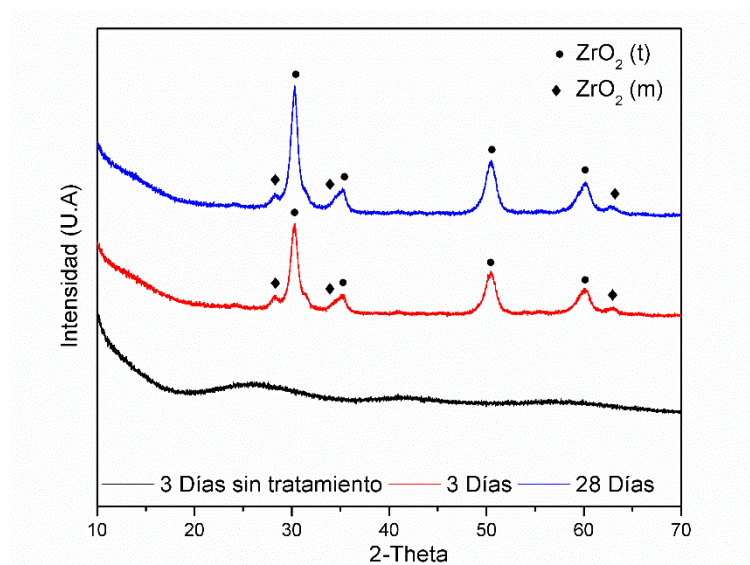
Figura 9. Espectros IR superficiales de los recubrimientos con adición de cerio (15-25%) y 3 días de tiempo de envejecimiento



2.3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En la Figura 10 se presenta el difractograma de rayos X de los recubrimientos con relación molar PZ:HNO₃ de 1:1 y su evolución a diferentes días de envejecimiento. Se evidencia la importancia del tratamiento térmico, ya que el recubrimiento sin tratamiento es completamente amorfo, mientras que después de su exposición a 500°C por 2 horas, la identificación de muestras cristalinas denota la presencia de las fases tetragonal (t) y monoclinica (m) del ZrO₂.

Figura 10. Difractograma de DRX para los recubrimientos con relación molar PZ:HNO₃ 1:1.



En la Tabla 4 se presenta el análisis cuantitativo de las fases donde se muestra que la fase tetragonal es preponderante en las muestras analizadas y su porcentaje aumenta a mayores tiempos de envejecimiento. Esto se debe a que a menor tiempo de envejecimiento hay un menor grado de condensación en la red y en consecuencia una mayor densidad de defectos, una vez realizado el tratamiento térmico. Dichos defectos favorecen la formación de estructuras intermedias con alta tendencia a transformarse en la fase monoclinica del ZrO_2 [23].

Tabla 4. Análisis cuantitativo de fases de ZrO_2 presentes en distintos recubrimientos.

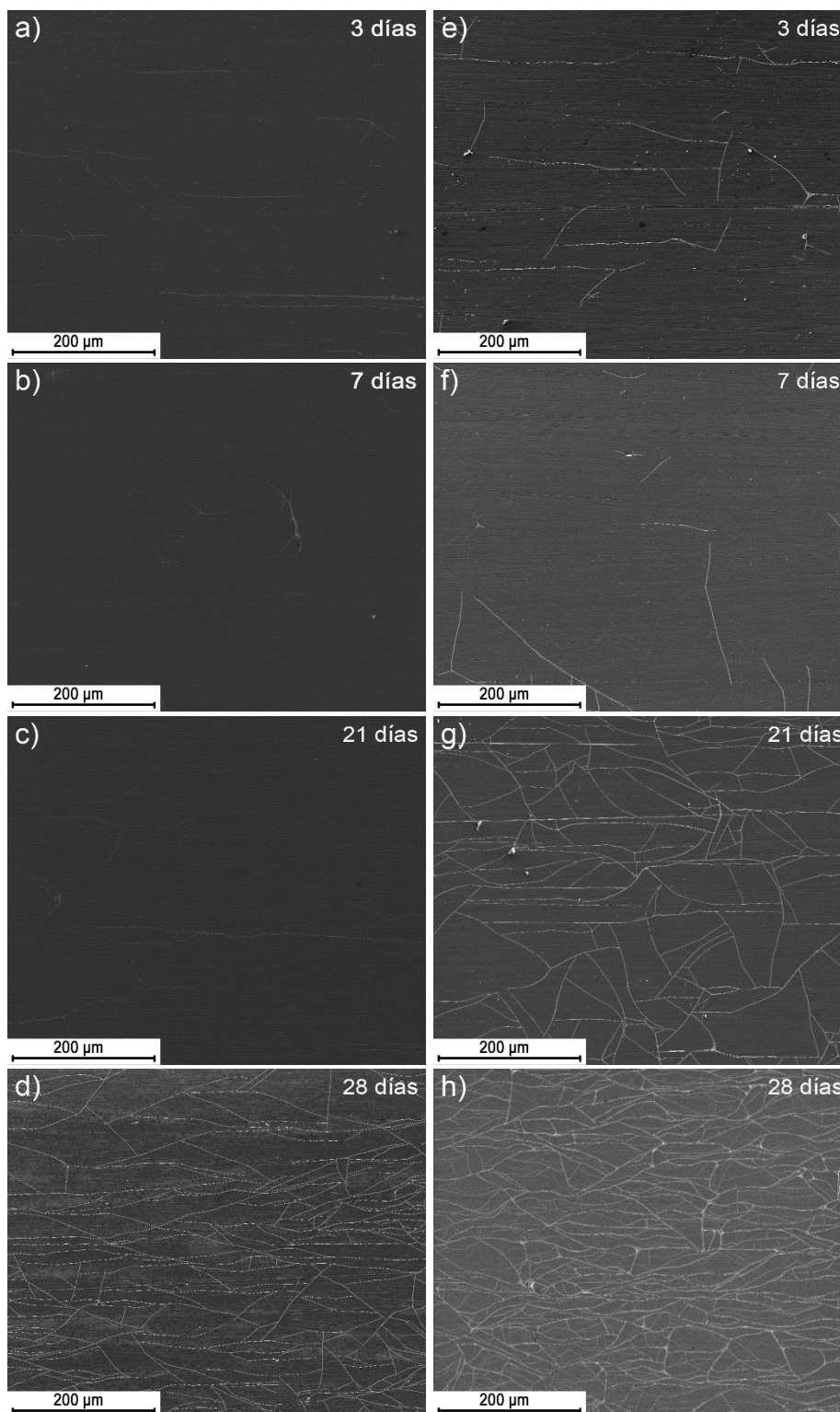
% Fase cristalina /Muestra	3 días	28 días
ZrO_2 (t)	70,1	80,5
ZrO_2 (m)	29,9	19,5

2.3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

En la Figura 11 se muestran las micrografías electrónicas de los recubrimientos base para las relaciones molares de $PZ:HNO_3$ de 1:1 y 1:1,5 y diferentes tiempos de envejecimiento. Es posible observar que, para la relación molar $PZ:HNO_3$ de 1:1 y tiempos de envejecimiento cortos e intermedios (hasta 21 días) se obtienen recubrimientos homogéneos, con buena mojabilidad, y sin porosidad, aunque es posible apreciar cierta presencia de agrietamiento puntual, Figuras 11 (a-c).

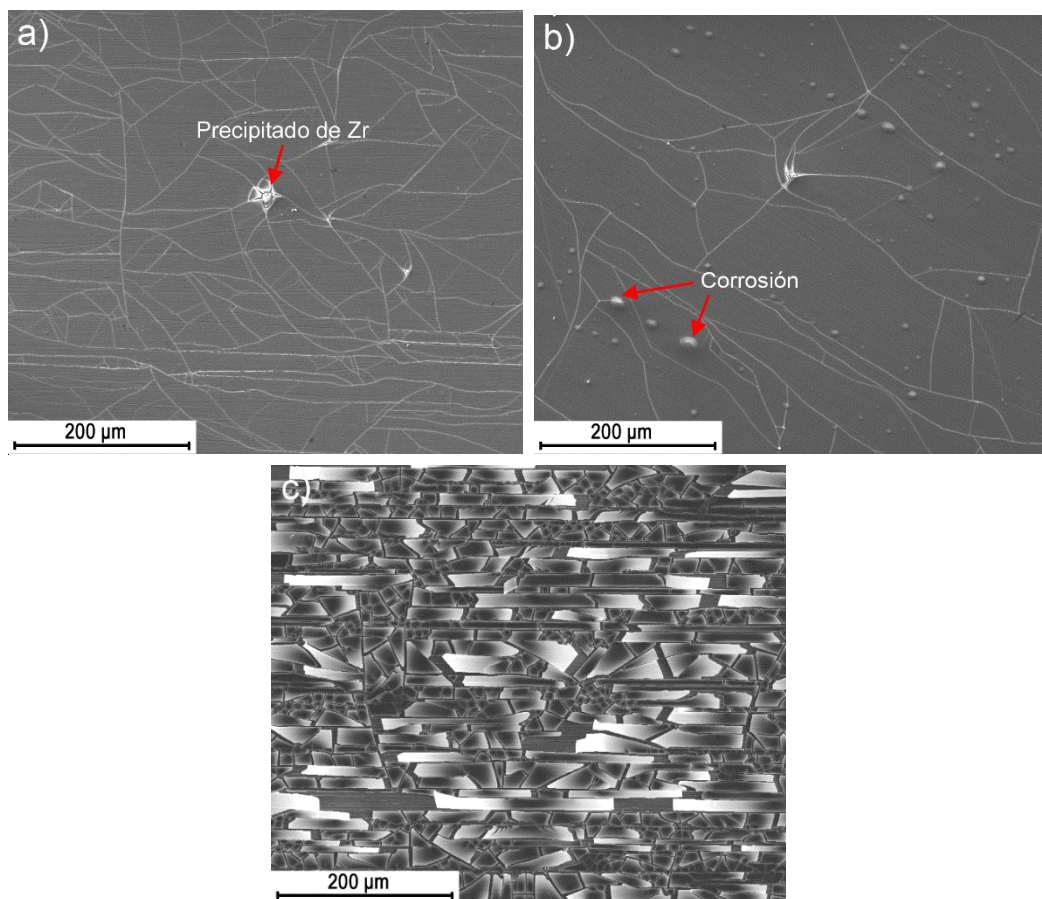
Sin embargo, al aumentar la relación molar de $PZ:HNO_3$ a 1:1,5 en los soles, se presentan recubrimientos con mayor agrietamiento, producto de que al aumentar la cantidad de catalizador ácido en los soles, se promueve una velocidad de hidrólisis y condensación muy altas, lo cual genera soles con un alto grado de gelificación y, en consecuencia, con elevada fragilidad que induce la formación de grietas en los recubrimientos [46]; así mismo, se resalta que el tiempo de envejecimiento es una variable importante al observarse un incremento del agrietamiento en las películas para tiempos más prolongados, Figuras 11c y 11d.

Figura 11. Micrografías electrónicas de los recubrimientos base para relación molar:
a) PZ:HNO₃ de 1:1, b) PZ:HNO₃ de 1:5.



Por otra parte, en la Figura 12 se muestran las micrográficas electrónicas de los recubrimientos obtenidos para un tiempo de envejecimiento de 3 días con diferentes porcentajes de cerio. Se puede observar que todos los recubrimientos presentan agrietamiento, que se hace más intenso a medida que aumenta el contenido de cerio hasta llegar a un recubrimiento totalmente desprendido, Figura 12c. Este hecho se atribuye a la acidez que presentan dichos soles, que además de acelerar excesivamente el proceso de hidrólisis, genera algunos signos de corrosión en las muestras de acero, Figura 12b. Además, presentan precipitados de circonio los cuales propician la formación de grietas, Figuras 12a.

Figura 12. Micrográficas electrónicas de los recubrimientos para un tiempo de envejecimiento de 3 días y distintos porcentajes molares de Ce: a) 15%, b) 20%, c) 25%.

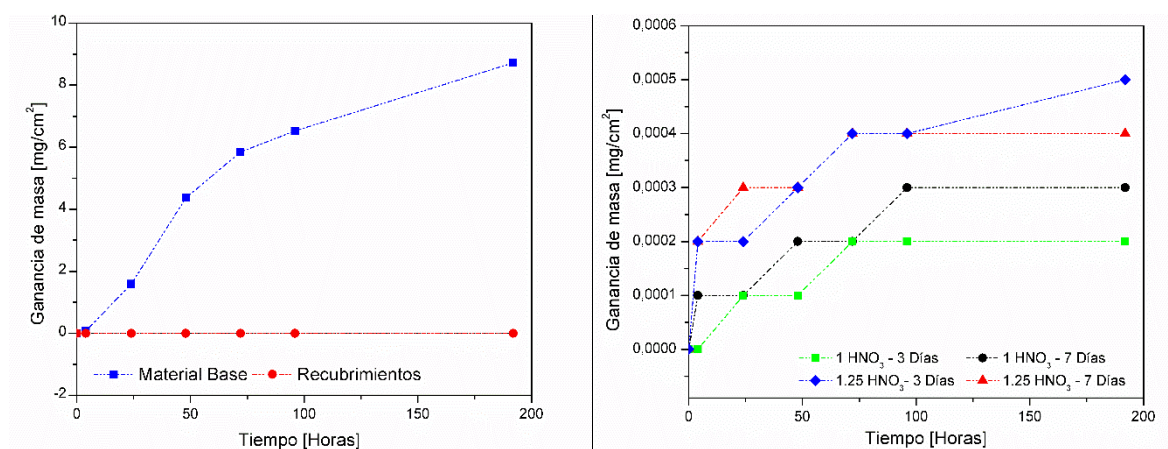


2.4. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN HÚMEDA DE LOS RECUBRIMIENTOS

2.4.1. ENSAYO GRAVIMÉTRICO

De acuerdo al análisis realizado en la caracterización por microscopía electrónica de los recubrimientos sol-gel base (Numeral 2.3.3) se seleccionaron las muestras de 3 y 7 días para relaciones molares de PZ:HNO₃ 1:1 y 1:1,25 para evaluar la resistencia de los recubrimientos a la oxidación húmeda. Los resultados gravimétricos obtenidos para la oxidación discontinua a 650°C de los recubrimientos depositados sobre el acero P91 se presentan en la Figura 13.

Figura 13. Curva comparativa de la cinética de ganancia de masa en función del tiempo de oxidación para los recubrimientos con relación molar de PZ: HNO₃ (1:1), (1:1,25) y tiempo de envejecimiento de 3 y 7 días.

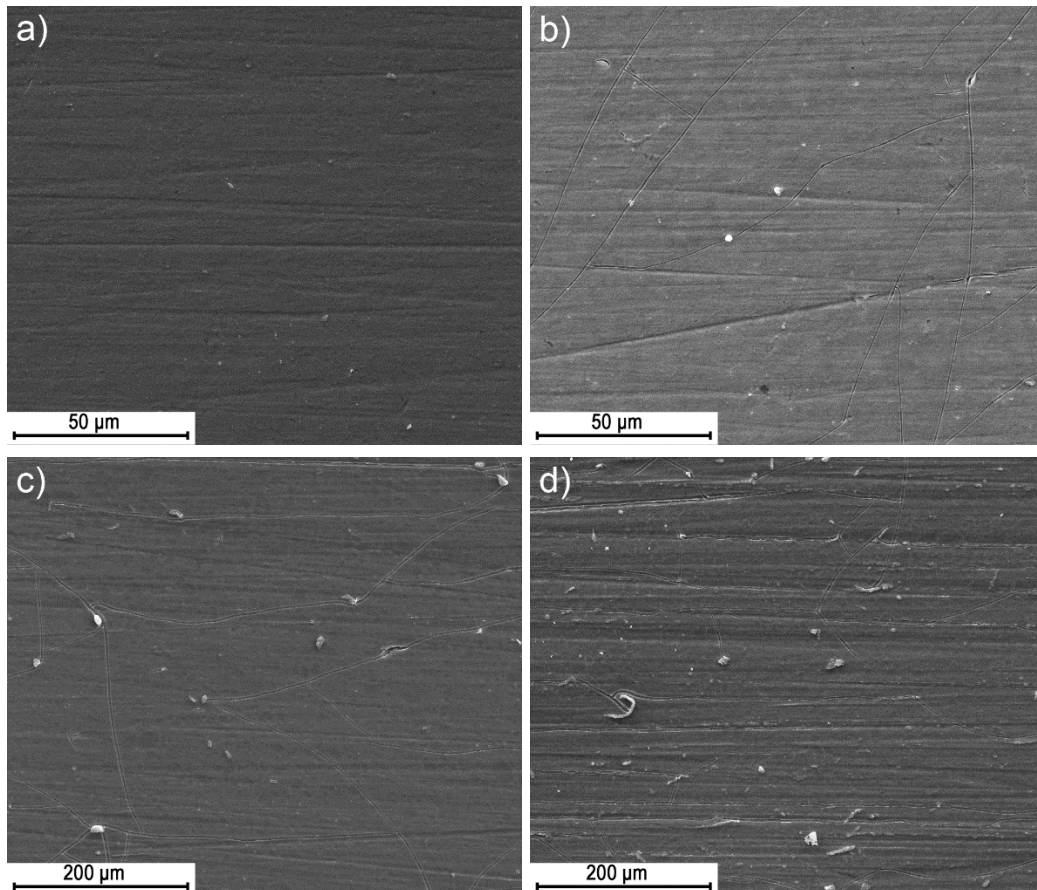


Se puede observar que durante todo el tiempo de exposición y comparado con la curva de cinética de oxidación del material base, ninguna de las muestras recubiertas exhibió una ganancia de masa apreciable resaltando el excelente desempeño que los recubrimientos de ZrO₂ ofrecieron sobre el material base. Además, La ampliación de la ganancia de masa de los recubrimientos evidencia que las muestras con menor cantidad de ácido nítrico presentaron una menor ganancia de masa luego de realizar el ensayo de oxidación, Figura 13b.

2.4.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

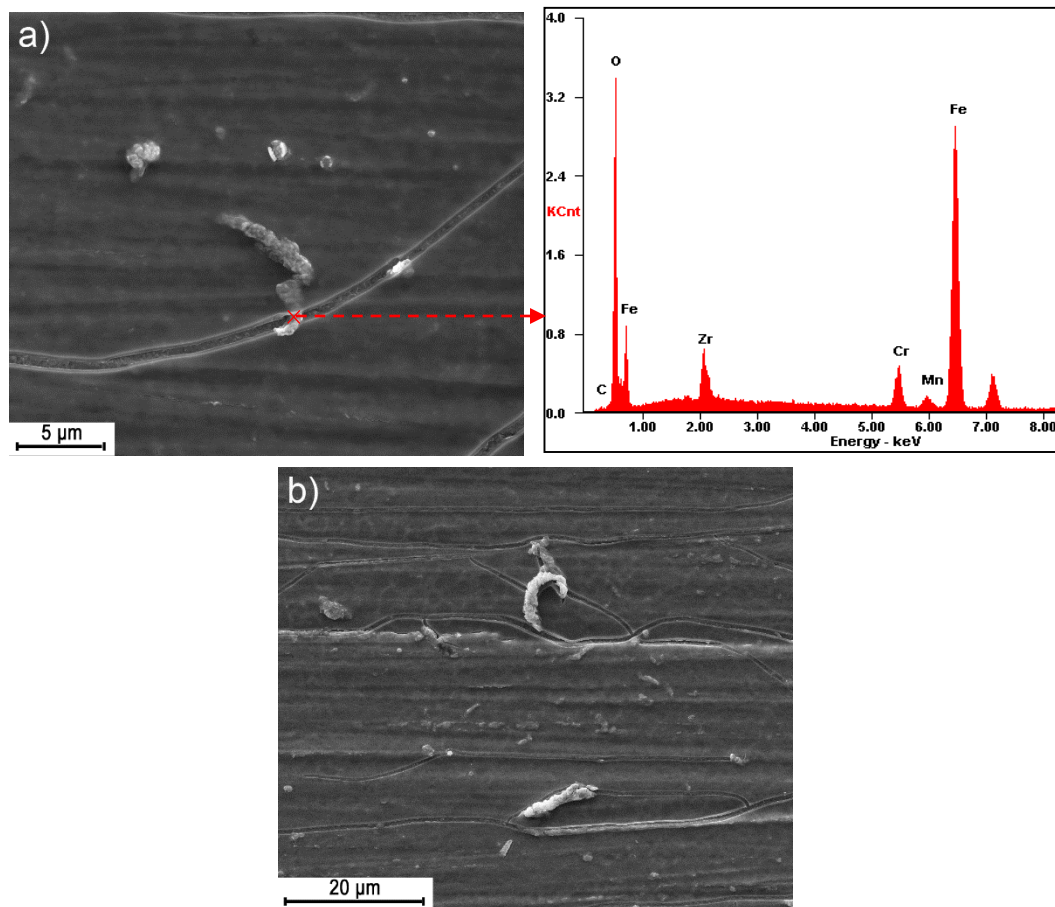
En la Figura 14 se presentan las micrográficas electrónicas de los recubrimientos una vez finalizado el ensayo gravimétrico. Se observa que para la condición PZ:HNO₃ de 1:1 y 3 días de envejecimiento el recubrimiento conserva un excelente estado morfológico sin agrietamiento aparente pese a su exposición en una atmósfera húmeda por 192 horas (Figuras 14a). Sin embargo, para mayores tiempos de envejecimiento y contenido molar de HNO₃ los recubrimientos comienzan a presentar signos de deterioro en la superficie.

Figura 14. Micrográficas electrónicas de los recubrimientos expuestos a atmósfera húmeda por 192 horas con diferentes relaciones molares PZ: HNO₃ y diferentes tiempos de envejecimiento: a) 1:1 y 3 días, b) 1:1 y 7 días, c) 1:1,25 y 3 días y d) 1:1,25 y 7 días.



Finalmente, en la Figura 15 se presenta un detalle de las micrográficas electrónicas para los recubrimientos a mayores relaciones de HNO_3 y los tiempos de envejecimiento estudiados, donde se hace más notorio el deterioro de las películas con el tiempo, observándose signos de oxidación por la formación de algunos nódulos de óxido que aún no presentan un tamaño considerable. No obstante, es de resaltar que aunque se observa deterioro de las películas oxidadas, especialmente para la mayor relación de HNO_3 y 7 días de envejecimiento (Figura 15b) no es comparable con el daño que sufre el material base expuesto a las mismas condiciones de humedad lo que demuestra el carácter protector de las películas sintetizadas (Figura 3).

Figura 15. Detalle de los recubrimientos oxidados para una relación molar $\text{PZ}:\text{HNO}_3$ de 1:1,25 y diferentes tiempos de envejecimiento: a) 3 días y b) 7 días.



3. CONCLUSIONES

- ✓ Mediante el control adecuado de los diferentes parámetros que afectan a la síntesis sol-gel es posible obtener recubrimientos de ZrO_2 homogéneos y continuos que ofrecen una excelente barrera contra la oxidación húmeda del acero ferrítico P91.

- ✓ El empleo de HNO_3 como catalizador es de gran importancia en la obtención de recubrimientos con buenas propiedades morfológicas. No obstante, para la protección del material base en atmósferas de oxidación húmeda es recomendable el uso de bajas relaciones molares de $PZ:HNO_3$, ya que al aumentar dicha relación se ve afectada la morfología de los recubrimientos, induciendo la formación de grietas y precipitados de circonio sobre la superficie del mismo.

- ✓ La adición de nitrato de cerio disminuye el pH del sol, lo que se traduce en un incremento de la velocidad de hidrólisis y condensación y a su vez de la viscosidad del sol, generando recubrimientos con severo agrietamiento y con algunos signos de corrosión, impidiendo la obtención de recubrimientos uniformes que sirvan como protección del acero P91 en atmósferas húmedas.

4. RECOMENDACIONES

El proyecto desarrollado revela el gran potencial de los recubrimientos sol-gel base ZrO_2 como barrera protectora frente a la oxidación húmeda a altas temperaturas. Así mismo, impulsa a una investigación más exhaustiva, con el fin de desarrollar recubrimientos protectores a escala industrial mediante la técnica sol-gel. En este sentido se recomiendan las siguientes acciones iniciales.

- ✓ Realizar ensayos gravimétricos de los recubrimientos sol-gel base ZrO_2 durante un tiempo más prolongado con el fin de analizar con certeza la acción protectora frente a la oxidación húmeda a elevadas temperaturas.
- ✓ Modificar la síntesis del sistema ZrO_2 - CeO_2 con objeto de reducir el efecto del cerio en la cinética de gelificación del sol.
- ✓ Evaluar la adición de diferentes agentes estabilizantes como Y_2O_3 u otros precursores del CeO_2 , así como, el tratamiento térmico al cual son sometidas las muestras, con el fin de minimizar el porcentaje de fase monoclinico en los recubrimientos y sintetizar recubrimientos sol-gel con mejores propiedades morfológicas y de resistencia a la oxidación durante periodos prolongados de tiempo.
- ✓ Realizar ensayos de adherencia, con el fin de determinar el grado de adhesión que presentan los recubrimientos sobre la superficie metálica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ENNIS P.J., CZYRSKA-FILEMONOWICZ A. Recent advances in creep-resistant steels for power plant applications. *Sadhana* 2003; 28:709-730.
- [2] SERNA J. A. Tesis doctoral: Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 °C. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga 2003.
- [3] ROHR M. Tesis doctoral: Developpement de revetements pour les aciers d'échangeurs thermiques et amelioration de leur resistance a la corrosion en environnement simulant les fumees de combustion de charbon. L'Institut National Polytechnique de Toulouse. Toulouse 2005.
- [4] EHLERS J., YOUNG D., SMAARDIJK E., TYAGI A., PENKALLA H., SINGHEISER L., QUADAKKERS W. Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments. *Corrosion Science* 2006; 48:3428-3454.
- [5] SCHÜTZE M., SCHORR M., RENUSCH D., DONCHEV V., VOSSEN J. The role of alloy composition, environment and stresses for the oxidation resistance of modern 9% Cr steels for Fossil Power Stations. *Materials Research* 2004. 7(1):111-123.
- [6] GIL J.A., AFANADOR W. Aceros ferríticos Cromo Molibdeno: Generalidades y propiedades mecánicas. Programa de investigación y desarrollo en corrosión a alta temperatura. Instituto Colombiano del Petroleo-ICP. Piedecuesta 1999.
- [7] SWAMINATHAN S., MALLIKA C., NANDA GOPALA K., THINAHARN C., JAYAKUMAR T., KAMACHI U. Evolution of surface chemistry and morphology of oxide scale formed during initial stage oxidation of modified 9Cr-1Mo steel. *Corrosion Science* 2014. 79:59-68.
- [8] ASTEMAN H., SVENSSON J.-E., JOHANSSON L.G. Oxidation of 310 steel in H₂O/O₂ mixtures at 600 °C. the effect of water-vapour-enhanced chromium evaporation. *Corrosion Science* 2002. 44:2635-2649.
- [9] OTHMAN N., ZHANG J., YOUNG D. Effects of water vapour on isothermal oxidation of chromia-forming alloys in Ar/H₂ atmospheres. *Corrosion Science* 2009. 51:3039-3049.

- [10] MARULANDA J. L., CASTAÑEDA S.I., PEREZ F.J. Estudio de microestructura y composición de la oxidación en vapor a 700-750 °C de los aceros austeníticos AISI 304,316 Y 317. Revista Facultad Ingenierías Universidad de Antioquia 2013. 67:98-111.
- [11] SUNDARARAJAN T., KURODA S., KAWAKITA J., SEAL S. High temperature corrosion nanocería coated 9Cr-1Mo ferritic stel in air and steam. Surface & Coatings Technology 2006. 201:2124-2130.
- [12] SHEN G., CHEN Y., LIN C. Corrosion protection of 316L stainless steel by a TIO₂ nanoparticle coating prepared by sol-gel method. Thin Solid Films 2005. 489:130-136.
- [13] GUGLIELMI M. Sol-Gel Coatings on Metals. Journal of Sol-Gel Science and Technology 1997. 8:443-449.
- [14] PIERRE A. Introduction to Sol-Gel Processing. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht 1998.
- [15] APARICIO M., CERÉ S., PEPE A., DURÁN A. Synthesis of hybrid silica sol-gel coatings containing Zn particles on carbon steel and Al/Zn coated carbon steel. Materials Letters 2005. 59:3937-3940.
- [16] BRINKER C., SCHERER G. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Harcourt Brace Jovanovich (Academic Press,Inc). Boston 1990.
- [17] ZHENG S., LI J. Inorganic-Organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. Journal of Sol-Gel Technology 2010. 54:174-187.
- [18] HERNÁNDEZ C.A., HERNÁNDEZ L.M., COY A.E., DUARTE N.Z., PEÑA D. Y., VIEJO F. Síntesis, caracterización y evaluación de recubrimientos híbridos porosos sol-gel dopados con acetato de cerio sobre la aleación de magnesio WE54-AE. ITECKNE 2013. 10(2):249-258.
- [19] WANG D., BIERWAGEN G. Sol-Gel coatings on metals for corrosion protection. Process in organic coatings 2009. 64:327-338.
- [20] HAIBIN LI., LIANG K., MEI L., GU S., WANG S. Oxidation protection of mild steel by zirconia sol-gel coatings. Materials Letters 2001. 51:320-324.
- [21] ADRAIDER Y., PANG Y., NABHANI F., HODGSON S., SHARP M., AL-WAIDH A. Fabricaion of zirconium oxide coatings on stainless steel by

- combined laser/sol-gel technique. *Ceramics International* 2013. 39:9665-9670.
- [22] PATERSON M.J., MCCULLOCH D.G., PATERSON P.J., BEN-NISSAN B. The morphology and structure of sol-gel derived zirconia films on stainless steel. *Thin Solid Films* 1997. 311:196-206.
- [23] WARD D., KO E. Synthesis and Structural Transformation of Zirconia Aerogels. *Chemistry of Materials* 1993. 5:956-969.
- [24] VIAZZI C., DEBONI A., ZOPPAS J., BONINO J.P., ANSART F. Synthesis of Yttria Stabilized Zirconia by sol-gel route: Influence of experimental parameters and large scale production. *Solid State Sciences* 2006. 8:1023-1028.
- [25] ROJAS M., MARTIN R., LOPEZ A., LOPEZ J.D. ZrO₂ obtained by the sol-gel method: influence of synthesis parameters on physical and structural characteristics. *Journal of Materials Science* 1994. 29:3743-3748.
- [26] STOCKER C., SCHNEIDER M., BAIKER A. Zirconia Aerogels: Effect of Acid Used in the Sol-Gel Process on Morphological Properties. *Journal of Porous Materials* 1996. 2:325-330.
- [27] LIVAGE J., HENRY M., SANCHEZ C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry* 1988. 18:259-341.
- [28] SWAB J.J. Role of Oxide Additives in Stabilizing Zirconia for Coating Applications. U.S Army Research Laboratory. Aberdeen 2001.
- [29] MUÑOZ J. A. Una visión general de los cerámicos de circonia – Estructura. *Revista Colombiana de Materiales* 2012. 2.
- [30] ASTM INTERNATIONAL. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys: ASTM E407-07. West Conshohocken 2007.
- [31] SEUNG-GOO K., SUK N., SUNG-PIL Y., SANG-HOON H., JONGHEE H., TAE-HOON L., SEONG-AHN H., 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. 39:2683-2688.
- [32] CARUSO R., DIAZ-PARRALEJO A., GUIBERTEAU F. Controlled preparation and characterization of multilayer sol-gel zirconia dip-coatings. *Journal of materials research* 2001. 16(8):2391-2398.

- [33] SHANE M., MECARTNEY M. Sol-gel synthesis of zirconia barrier coatings. *Journal of Materials Science* 1990. 25:1537-1544.
- [34] LARBOT A., ALARY J., GUIZARD C., COT L., GUILLOT J. Hydrolysis of Zirconium N-Propoxide: Study by gas chromatography. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1988. 104:161-163.
- [35] ROJAS M. L. Diseño y síntesis de materiales " a medida" mediante el método sol-gel. Librería UNED. Madrid 2012.
- [36] BOKHIMI X., MORALES A., NOVARO O., LOPEZ M., TZOMPANTZI F., GOMEZ R. Tetragonal Nanophase Stabilization in Nondoped Sol-Gel Zirconia Prepared with Different Hydrolysis Catalysts. *Journal of Solid State Chemistry* 1998. 135:28-35.
- [37] CAPEL DEL AGUILA F. Tesis doctoral: Procesado, sinterización, estabilidad y propiedades de los materiales cerámicos de circonia tetragonal en los sistemas $ZrO_2-TiO_2-CeO_2$ y $ZrO_2-TiO_2-Y_2O_3$. Universidad Complutense De Madrid: Instituto de Cerámica y Vidrio. Madrid 1998.
- [38] PEÑA D.Y., VÁSQUEZ C. Oxidación de alta temperatura del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado. *Ingeniería y Universidad* 2011. 15(2):359-372.
- [39] PAUSSA L., ROSERO N., BRAVIN D., ANDREATTA F., LANZUTTI A., APARICIO M., DURÁN A., FEDRIZZI L. ZrO_2 sol-gel pre-treatments doped with cerium nitrate for the corrosion protection of AA6060. *Progress in Organic Coatings* 2012. 74:311-319.
- [40] REMOLINA É. N. Tesis postgrado: Síntesis, caracterización y evaluación de recubrimientos híbridos sol-gel dopados con sales de cerio para la protección contra la corrosión de la aleación Al-Cu-Li AA2050-T8. Universidad Industrial de Santander: Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales. Bucaramanga 2014.
- [41] RUBIO F., RUBIO J., OTEO J. Effect of reaction parameters on the hydrolysis of zirconium propoxide. A study by infrared spectroscopy. *Journal Of Materials Science Letters* 1998. 17:1839-1842.
- [42] FERNANDEZ A., RUBIO J., OTEO J. Análisis por FT-IR de los primeros momentos de la hidrólisis dl TPOZ. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio* 1993. 32:363-368.

- [43] OZKANZANC E., OZKANZANC H., ZOR S., YUKSEL H., ABACI U. Synthesis, characterization and dielectric behavior of (ES)-form polyaniline/cerium(III)-nitrate-hexahydrate composites. *Materials Chemistry and Physics* 2012. 133: 356-362.
- [44] WOLF C., RUSSEL C. Sol-gel formation of zirconia: preparation, structure and rheology of sols. *Journal Of Materials Science* 1992. 27:3749-3755.
- [45] KHAIRNAR A.G, MAHAJAN A.M. Sol-gel deposited ceria thin films as gate dielectric for CMOS technology. *Bulletin of Materials Science* 2013. 36(2):259-263.
- [46] KUNST S., LUDWIG G., ORTEGA-VEGA M., MALFATTI C. The influence of adding corrosion inhibitor and pH on the electrochemical properties of hybrid films applied to galvanised steel. *Ingeniería e Investigación* 2013. 33(3):17-21.

BIBLIOGRAFÍA

ADRAIDER Y., PANG Y., NABHANI F., HODGSON S., SHARP M., AL-WAIDH A. Fabricaion of zirconium oxide coatings on stainless steel by combined laser/sol-gel technique. *Ceramics International* 2013. 39:9665-9670.

APARICIO M., CERÉ S., PEPE A., DURÁN A. Synthesis of hybrid silica sol-gel coatings containing Zn particles on carbon steel and Al/Zn coated carbon steel. *Materials Letters* 2005. 59:3937-3940.

ASTEMAN H., SVENSSON J.-E., JOHANSSON L.G. Oxidation of 310 steel in H₂O/O₂ mixtures at 600 °C. the effect of water-vapour-enhanced chromiun evaporation. *Corrosion Science* 2002. 44:2635-2649.

ASTM INTERNATIONAL. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys: ASTM E407-07. West Conshohocken 2007.

BOKHIMI X., MORALES A., NOVARO O., LOPEZ M., TZOMPANTZI F., GOMEZ R. Tetragonal Nanophase Stabilization in Nondoped Sol-Gel Zirconia Prepared with Different Hydrolysis Catalysts. *Journal of Solid State Chemistry* 1998. 135:28-35.

BRINKER C., SCHERER G. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Harcourt Brace Jovanovich (Academic Press, Inc). Boston 1990.

CAPEL DEL AGUILA F. Tesis doctoral: Procesado, sinterización, estabilidad y propiedades de los materiales cerámicos de circonia tetragonal en los sistemas ZrO₂-TiO₂-CeO₂ y ZrO₂-TiO₂-Y₂O₃. Universidad Complutense De Madrid: Instituto de Ceramica y Vidrio. Madrid 1998.

CARUSO R., DIAZ-PARRALEJO A., GUIBERTEAU F. Controlled preparation and characterization of multilayer sol-gel zirconia dip-coatings. *Journal of materials research* 2001. 16(8):2391-2398.

EHLERS J., YOUNG D., SMAARDIJK E., TYAGI A., PENKALLA H., SINGHEISER L., QUADAKKERS W. Enhaced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments. *Corrosion Science* 2006; 48:3428-3454.

ENNIS P.J., CZYRSKA-FILEMONOWICZ A. Recent advances in creep-resistant steels for power plant applications. *Sadhana* 2003; 28:709-730.

FERNANDEZ A., RUBIO J., OTEO J. Análisis por FT-IR de los primeros momentos de la hidrólisis dl TPOZ. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio* 1993. 32:363-368.

GIL J.A., AFANADOR W. Aceros ferríticos Cromo Molibdeno: Generalidades y propiedades mecánicas. Programa de investigación y desarrollo en corrosión a alta temperatura. Instituto Colombiano del Petroleo-ICP. Piedecuesta 1999.

GUGLIELMI M. Sol-Gel Coatings on Metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 1997. 8:443-449.

HAIBIN LI., LIANG K., MEI L., GU S., WANG S. Oxidation protection of mild steel by zirconia sol-gel coatings. *Materials Letters* 2001. 51:320-324.

HERNÁNDEZ C.A., HERNÁNDEZ L.M., COY A.E., DUARTE N.Z., PEÑA D. Y., VIEJO F. Síntesis, caracterización y evaluación de recubrimientos híbridos porosos sol-gel dopados con acetato de cerio sobre la aleación de magnesio WE54-AE. *ITECKNE* 2013. 10(2):249-258.

KHAIRNAR A.G, MAHAJAN A.M. Sol-gel deposited ceria thin films as gate dielectric for CMOS technology. *Bulletin of Materials Science* 2013. 36(2):259-263.

KUNST S., LUDWIG G., ORTEGA-VEGA M., MALFATTI C. The influence of adding corrosion inhibitor and pH on the electrochemical properties of hybrid films applied to galvanised steel. *Ingeniería e Investigación* 2013. 33(3):17-21.

LARBOT A., ALARY J., GUIZARD C., COT L., GUILLOT J. Hydrolysis of Zirconium N-Propoxide: Study by gas chromatography. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1988. 104:161-163.

LIVAGE J., HENRY M., SANCHEZ C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry* 1988. 18:259-341.

MARULANDA J. L., CASTAÑEDA S.I., PEREZ F.J. Estudio de microestructura y composición de la oxidación en vapor a 700-750 °C de los aceros austeníticos AISI 304,316 Y 317. *Revista Facultad Ingenierías Universidad de Antioquia* 2013. 67:98-111.

MUÑOZ J. A. Una visión general de los cerámicos de circonia – Estructura. Revista Colombiana de Materiales 2012. 2.

OTHMAN N., ZHANG J., YOUNG D. Effects of water vapour on isothermal oxidation of chromia-forming alloys in Ar/H₂ atmospheres. Corrosion Science 2009. 51:3039-3049.

OZKANZANC E., OZKANZANC H., ZOR S., YUKSEL H., ABACI U. Synthesis, characterization and dielectric behavior of (ES)-form polyaniline/cerium(III)-nitrate-hexahydrate composites. Materials Chemistry and Physics 2012. 133: 356-362.

PATERSON M.J., MCCULLOCH D.G., PATERSON P.J., BEN-NISSAN B. The morphology and structure of sol-gel derived zirconia films on stainless steel. Thin Solid Films 1997. 311:196-206.

PAUSSA L., ROSERO N., BRAVIN D., ANDREATTA F., LANZUTTI A., APARICIO M., DURÁN A., FEDRIZZI L. ZrO₂ sol-gel pre-treatments doped with cerium nitrate for the corrosion protection of AA6060. Progress in Organic Coatings 2012. 74:311-319.

PEÑA D.Y., VÁSQUEZ C. Oxidación de alta temperatura del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado. Ingeniería y Universidad 2011. 15(2):359-372.

PIERRE A. Introduction to Sol-Gel Processing. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht 1998.

REMOLINA É. N. Tesis postgrado: Síntesis, caracterización y evaluación de recubrimientos híbridos sol-gel dopados con sales de cerio para la protección contra la corrosión de la aleación Al-Cu-Li AA2050-T8. Universidad Industrial de Santander: Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales. Bucaramanga 2014.

ROHR M. Tesis doctoral: Developpement de revetements pour les aciers d'échangeurs thermiques et amelioration de leur resistance a la corrosion en environnement simulant les fumees de combustion de charbon. L'Institut National Polytechnique de Toulouse. Toulouse 2005.

ROJAS M. L. Diseño y síntesis de materiales " a medida" mediante el método sol-gel. Librería UNED. Madrid 2012.

ROJAS M., MARTIN R., LOPEZ A., LOPEZ J.D. ZrO₂ obtained by the sol-gel method: influence of synthesis parameters on physical and structural

characteristics. *Journal of Materials Science* 1994. 29:3743-3748.

RUBIO F., RUBIO J., OTEO J. Effect of reaction parameters on the hydrolysis of zirconium propoxide. A study by infrared spectroscopy. *Journal Of Materials Science Letters* 1998. 17:1839-1842.

SCHÜTZE M., SCHORR M., RENUSCH D., DONCHEV V., VOSSEN J. The role of alloy composition, environment and stresses for the oxidation resistance of modern 9% Cr steels for Fossil Power Stations. *Materials Research* 2004. 7(1):111-123.

SERNA J. A. Tesis doctoral: Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 °C. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga 2003.

SEUNG-GOO K., SUK N., SUNG-PIL Y., SANG-HOON H., JONGHEE H., TAE-HOON L., SEONG-AHN H., 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. 39:2683-2688.

SHANE M., MECARTNEY M. Sol-gel synthesis of zirconia barrier coatings. *Journal of Marterials Science* 1990. 25:1537-1544.

SHEN G., CHEN Y., LIN C. Corrosion protection of 316L stainless steel by a TiO₂ nanoparticle coating prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films* 2005. 489:130-136.

STOCKER C., SCHNEIDER M., BAIKER A. Zirconia Aerogels: Effect of Acid Used in the Sol-Gel Process on Morphological Properties. *Journal of Porous Materials* 1996. 2:325-330.

SUNDARARAJAN T., KURODA S., KAWAKITA J., SEAL S. High temperature corrosion nanoceria coated 9Cr-1Mo ferritic stel in air and steam. *Surface & Coatings Technology* 2006. 201:2124-2130.

SWAB J.J. Role of Oxide Additives in Stabilizing Zirconia for Coating Applications. U.S Army Research Laboratory. Aberdeen 2001.

SWAMINATHAN S., MALLIKA C., NANDA GOPALA K., THINAHARN C., JAYAKUMAR T., KAMACHI U. Evolution of surface chemistry and morphology of oxide scale formed during initial stage oxidation of modified 9Cr-1Mo steel. *Corrosion Science* 2014. 79:59-68.

VIAZZI C., DEBONI A., ZOPPAS J., BONINO J.P., ANSART F. Synthesis of Yttria Stabilized Zirconia by sol-gel route: Influence of experimental parameters and large scale production. *Solid State Sciences* 2006. 8:1023-1028.

WANG D., BIERWAGEN G. Sol-Gel coatings on metals for corrosion protection. *Process in organic coatings* 2009. 64:327-338.

WARD D., KO E. Synthesis and Structural Transformation of Zirconia Aerogels. *Chemistry of Materials* 1993. 5:956-969.

WOLF C., RUSSEL C. Sol-gel formation of zirconia: preparation, structure and rheology of sols. *Journal Of Materials Science* 1992. 27:3749-3755.

ZHENG S., LI J. Inorganic-Organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. *Journal of Sol-Gel Technology* 2010. 54:174-187.

ANEXOS

ANEXO A

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL BASE

En la Figura 16 se muestran las micrografías electrónicas del acero P91 donde se observa una microestructura conformada principalmente por una matriz ferrítica y la presencia de carburos precipitados, Figura 16a. Cabe destacar que los carburos precipitados se encuentran tanto en los límites de grano como en el interior del mismo, Figura 16b, y son principalmente carburos de niobio, vanadio y cromo, Figura 16c.

Figura 16. Micrografías electrónicas del acero T/P91: a) Vista general, b) Vista en detalle, c) Análisis por EDS.

