



\* 5 3 0 9 6 0 6 8 6 9 \*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES  
E INGENIERÍA METALÚRGICA**

**EFEECTO DE LA APLICACIÓN SUPERFICIAL  
DE NITRATO DE LANTANO EN LA RESISTENCIA  
A LA CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA  
DEL ACERO INOXIDABLE 18Cr8Ni**

**TESIS DOCTORAL**

**JAIME BOTELLA ARBOLEDAS**

**DIRECTOR**

**Dr. ENRIQUE OTERO HUERTA**

**Madrid, 1996**



**ARCHIVO**

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Enrique Otero Huerta, mi Director de Tesis, por sus impulsos necesarios, sin los que muchos esfuerzos hubiesen sido baldíos.

Al Dr. Carlos Barba Solana, a la Dra. Concepción Merino Casals y al Dr. José Antonio Odriozola Gordon por sus continuos apoyos a lo largo de estos años.

Al Dr. Ignacio Fernández de Castillo y Valderrama, como amigo y como Jefe del Dpto. Técnico de ACERINOX S.A., al ofrecer su apoyo y la cobertura necesaria de la Empresa para la realización de los trabajos. Consecuentemente, a la Dirección de ACERINOX S.A.

A todos mis compañeros y amigos en el Centro de Investigación y Ensayos de ACERINOX S.A., y muy especialmente a Isabel Ruiz, Auxiliadora Heredia y Juan Francisco Almagro, que han volcado su mejor saber y entender en Termogravimetría, Difractometría de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis en mi ayuda y consejo. A Lola Cuenca y Javier López por sus esfuerzos organizativos.

Finalmente, es obligado reseñar que los trabajos de esta tesis están enmarcados en el Proyecto titulado "Optimization of the high temperature oxidation behaviour of conventional Stainless steels by surface-applied rare earth elements", financiado por CECA -Comunidad Europea del Carbón y del Acero- con número de Contrato CECA-ACERINOX: 7210 MA 949.

# **EFFECTO DE LA APLICACIÓN SUPERFICIAL DE NITRATO DE LANTANO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA DEL ACERO INOXIDABLE 18Cr8Ni**

## **DIRECTORIO**

**Pág.**

<b>0. INTRODUCCIÓN</b>	<b>4</b>
<b>1. OBJETIVOS DEL TRABAJO</b>	<b>12</b>
<b>2. MATERIALES A ENSAYAR, DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS Y EQUIPAMIENTOS EMPLEADOS</b>	<b>15</b>
<b>2.1 MATERIALES A ENSAYAR</b>	<b>15</b>
<b>2.2 PREPARACIÓN METALGRÁFICA DE PROBETAS PARA ENSAYOS TERMOGRAVIMÉTRICOS</b>	<b>16</b>
2.2.1. Corte	16
2.2.2. Acabado superficial	16
2.2.3. Pesada y medida	19
<b>2.3. SOLUCIÓN DE LA SAL DE LANTANO</b>	<b>19</b>
<b>2.4. ENSAYOS TERMOGRAVIMÉTRICOS</b>	<b>20</b>
2.4.1. Equipo empleado	20
2.4.2. Condiciones generales de ensayo	20
2.4.3. Programas específicos de ensayo	20
2.4.3.1. Primer programa	20
2.4.3.2. Segundo programa	21
2.4.3.3. Tercer programa	21
2.4.3.4. Cuarto programa	21
2.4.3.5. Quinto programa	23
<b>2.5 FOTOGRAFÍA Y DESCRIPCIÓN SUPERFICIAL DE LAS PROBETAS ENSAYADAS</b>	<b>23</b>
<b>2.6 TRATAMIENTO DE DATOS TERMOGRAVIMÉTRICOS</b>	<b>25</b>
<b>2.7 DIFRACCIÓN DE R-X DE LAS SUPERFICIES DE LAS PROBETAS ENSAYADAS</b>	<b>25</b>
<b>2.8 OBSERVACIÓN DE LOS ÓXIDOS DE LAS SUPERFICIES MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO</b>	<b>25</b>
<b>2.9 METALIZADO DE LAS SUPERFICIES OXIDADAS DE LAS PROBETAS</b>	<b>25</b>
2.9.1. Aplicación de Platino	25
2.9.2. Metalizado electrolítico con Níquel	25
<b>2.10 PULIDO TRANSVERSAL DE PROBETAS METALIZADAS</b>	<b>27</b>
<b>2.11 OBSERVACIÓN MICROSCÓPICA DE LAS SECCIONES TRANSVERSALES MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA</b>	<b>27</b>
<b>2.12 EXAMEN DE LAS SECCIONES TRANSVERSALES MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y SISTEMAS MICROANALÍTICOS ACOPLADOS</b>	<b>31</b>

2.12.1. Equipamientos	31
2.12.1.1. Microscopio electrónico de barrido	31
2.12.1.2. Sistemas microanalíticos	31
2.12.2. Condiciones de trabajo empleadas	31
2.12.2.1. Micrografías	31
2.12.2.2. Mapas de Rayos X (EDX) e Imágenes Digitales	33
2.12.2.3. Microanálisis puntual EDX	33
<b>3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN DE LOS MISMOS</b>	<b>34</b>
<b>3.1. ESTUDIO COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO REFRACTARIO A 900 °C, EN AIRE SINTÉTICO, DE LOS INOXIDABLES AISI-304, AISI-310S Y AV 253MA</b>	<b>34</b>
3.1.1. Condiciones específicas del estudio	34
3.1.2. Resumen de los datos cuantitativos	34
3.1.3. Meseta isotérmica de 2 minutos	34
3.1.4. Meseta isotérmica de 20 minutos	36
3.1.5. Meseta isotérmica de 60 minutos	36
3.1.6. Meseta isotérmica de 180 minutos	41
3.1.7. Resumen y conclusiones	41
<b>3.2. OXIDACIÓN AL AIRE A ALTAS TEMPERATURAS DEL ACERO INOXIDABLE AISI 304: EFECTOS EN EL COMPORTAMIENTO A 900 °C, DE LA APLICACION SUPERFICIAL DE NITRATO DE LANTANO SOBRE EL MATERIAL CON UNA CAPA PREVIA DE OXIDACION, BASADA EN Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>46</b>
3.2.1. Condiciones específicas del estudio	46
3.2.2. Fase inicial de creación de una capa controlada de oxidación	46
3.2.3. Impregnación con sales de lantano	49
3.2.4. Tratamientos térmicos de oxidación	49
3.2.5. Aspectos superficiales al término del tratamiento de tres ciclos	52
3.2.6. Observaciones al microscopio electrónico de barrido de las superficies oxidadas	52
3.2.7. Difracción de Rayos-X de las superficies oxidadas	52
3.2.8. Mapas de Rayos X y Microanálisis sobre las superficies oxidadas	52
3.2.9. Secciones transversales: Observaciones y medidas al microscopio metalográfico	56
3.2.10. Sección transversal: Observaciones, mapas de Rayos X y Microanálisis al Microscopio Electrónico de Barrido y Espectrometría de Dispersión de Energía de R-X	61
3.2.11. Discusión general de los resultados	69
3.2.12. Resumen y conclusiones	73
<b>3.3. OXIDACIÓN AL AIRE A ALTAS TEMPERATURAS DEL ACERO INOXIDABLE AISI 304: COMPORTAMIENTO A 900 °C SIN APLICACION SUPERFICIAL DE NITRATO DE LANTANO</b>	<b>77</b>
3.3.1. Condiciones específicas del estudio	77
3.3.2. Fase inicial de creación de una capa controlada de oxidación	77
3.3.3. Tratamiento térmico de oxidación	78
3.3.4. Observaciones superficiales de las superficies oxidadas	81

3.3.5. Sección transversal: Observaciones metalográficas	84
3.3.6. Sección transversal: Observaciones al MEB y microanálisis EDX	85
3.3.7. Resumen y conclusiones	89
<b>3.4. OTRA EXPERIENCIA DE OXIDACIÓN AL AIRE A ALTA TEMPERATURA DEL ACERO INOXIDABLE AISI 304, Y LOS EFECTOS EN EL COMPORTAMIENTO A 900 °C DE LA APLICACION SUPERFICIAL DE NITRATO DE LANTANO SOBRE EL MATERIAL CON UNA CAPA PREVIA DE OXIDACION BASADA EN Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>90</b>
3.4.1. Condiciones específicas del estudio	90
3.4.2. Fase inicial de creación de una capa controlada de oxidación	90
3.4.3. Impregnación con sales de lantano	90
3.4.4. Tratamientos térmicos de oxidación	90
3.4.5. Aspectos superficiales generales	92
3.4.6. Observaciones al MEB de las superficies oxidadas	95
3.4.7. Sección transversal: Observaciones y medidas al microscopio metalográfico	95
3.4.8. Sección transversal: Observaciones al microscopio electrónico de barrido y mapas de Rayos X (EDX)	99
3.4.9. Resumen y conclusiones	106
<b>3.5. OXIDACIÓN AL AIRE A ALTA TEMPERATURA DEL ACERO INOXIDABLE AISI 304: EFECTOS EN EL COMPORTAMIENTO A 900 °C DE LA APLICACIÓN SOBRE LA SUPERFICIE DEL ACERO DE UNA SOLUCIÓN DE NITRATO DE LANTANO</b>	<b>110</b>
3.5.1. Condiciones específicas del estudio	110
3.5.2. Impregnación con sales de lantano	110
3.5.3. Tratamientos térmicos de oxidación	110
3.5.4. Aspectos superficiales al término del tratamiento de dos ciclos	111
3.5.5. Difracción de Rayos X de las superficies oxidadas	111
3.5.6. Observaciones al MEB de las superficies oxidadas	113
3.5.7. Microanálisis EDX de los óxidos desde la superficie	115
3.5.8. Sección transversal: Observaciones de microscopía óptica	116
3.5.9. Sección transversal: Mapas de Rayos X	119
3.5.10. Sección transversal: Line profile	119
3.5.11. Resumen y conclusiones	123
<b>3.6. OXIDACIÓN AL AIRE A ALTAS TEMPERATURAS DEL ACERO INOXIDABLE AISI 304: EFECTOS EN EL COMPORTAMIENTO A 900 °C, DE LA APLICACION SUPERFICIAL DE NITRATO DE LANTANO SOBRE EL MATERIAL CON UNA CAPA PREVIA DE OXIDACION BASADA EN Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Mn</b>	<b>127</b>
3.6.1. Condiciones específicas del estudio.	127
3.6.2. Fase inicial de creación de una capa controlada de oxidación.	127
3.6.3. Impregnación con sales de lantano.	131
3.6.4. Tratamiento térmicos de oxidación.	131
3.6.5. Resumen de los datos más significativos de los tratamientos térmicos, las cinéticas y la difracción de Rayos X.	135
3.6.6. Observaciones al MEB de las superficies oxidadas.	137
3.6.7. Mapas de Rayos X de las superficies oxidadas.	140

3.6.8. Microanálisis EDX de las superficies oxidadas. . . . .	140
3.6.9. Secciones transversales: Observación y medidas al Microscopio Metalográfico. . . . .	143
3.6.10. Secciones transversales: Observación y microanálisis al MEB y EDX. . . . .	143
3.6.11. Resumen y discusiones de los resultados. . . . .	149

**3.7. OXIDACIÓN AL AIRE A ALTAS TEMPERATURAS DEL ACERO INOXIDABLE AISI 304: EFECTOS EN EL COMPORTAMIENTO A 900 °C DE LA APLICACION SUPERFICIAL DE NITRATO DE LANTANO SOBRE EL MATERIAL SIN OXIDAR. COMPARACION CON EL PROCEDIMIENTO DE ADICION SUPERFICIAL DE NITRATO DE LANTANO SOBRE UNA CAPA DE OXIDACION PREVIA BASADA EN Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Mn**

3.7.1. Condiciones específicas del estudio. . . . .	153
3.7.2. Impregnación con sales de lantano. . . . .	153
3.7.3. Tratamientos térmicos de oxidación. . . . .	153
3.7.4. Resumen de los datos más significativos de los tratamientos térmicos, las cinéticas y la difracción de Rayos X. . . . .	159
3.7.5. Observaciones al MEB de las superficies oxidadas. . . . .	159
3.7.6. Mapas de Rayos X de las superficies oxidadas. . . . .	161
3.7.7. Microanálisis EDX desde la superficie de los óxidos. . . . .	163
3.7.8. Secciones transversales: Observación y medidas al Microscopio Metalográfico. . . . .	166
3.7.9. Secciones transversales: Observación y microanálisis al MEB y EDX. . . . .	166
3.7.10. Resumen y discusión de los resultados. . . . .	174

**4. RESUMEN GENERAL DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LAS CONDICIONES ESTUDIADAS. . . . . 178**

**5. DISCUSIÓN GENERAL DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LAS CONDICIONES ESTUDIADAS. . . . . 188**

**6. CONCLUSIONES GENERALES. . . . . 208**

**7. PROBLEMÁTICAS PENDIENTES. . . . . 211**

**8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS. . . . . 214**

## 0. INTRODUCCIÓN

Todos los aceros inoxidables presentan una cierta resistencia a la oxidación al aire, a temperatura más o menos elevadas, asumida la propiedad de los mismos de generar, en las primeras fases de la oxidación, una barrera de difusión esencialmente rica en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>1-9</sup>, entre la aleación y la atmósfera oxidante, de modo que con frecuencia, el proceso puede ser descrito mediante una cinética de tipo parabólico:

$$\frac{\Delta m}{S} = K_p t^{1/2} \quad [1], \text{ donde } \frac{\Delta m}{S} \text{ es el incremento de masa por unidad de}$$

superficie del acero,  $t$  es el tiempo y  $K_p$  es una constante. En el caso de un metal puro que se oxide siguiendo esta ley cinética, la constante  $K_p$  está relacionada con los coeficientes de difusión del oxígeno y del metal en la capa de óxidos que se haya formado<sup>10</sup>. En las aleaciones binarias AB que forman una capa de óxidos  $\text{A}_m\text{O}_n$ , para que ésta sea estable, es necesario que el coeficiente de difusión del metal A en la aleación AB sea suficientemente elevado, con el fin de que no haya un empobrecimiento demasiado rápido del elemento. Hay una concentración límite por debajo de la cual el elemento A forma óxidos internos y no una capa continua. En el caso de aleaciones ternarias o aún más complejas, como en general ocurre con los inoxidables comerciales, especialmente los austeníticos, las formulaciones para  $K_p$  son prácticamente imposibles debido a las dificultades para determinar los coeficientes de difusión. Sin embargo es de gran interés el conocimiento de los comportamientos a la oxidación a altas temperaturas de las aleaciones ternarias Fe-Cr-Ni que estén equilibradas en composición para rendir estructuras metalúrgicas totalmente austeníticas. Dentro de este grupo de aleaciones básicamente ternarias, Fe-Cr-Ni, pueden incluirse, con las clásicas reservas, los aceros inoxidables austeníticos más genéricos y parecen bien establecidos los criterios de elección de estos materiales en situaciones prácticas de aplicación en temperaturas y tiempos, que se resumen en las siguientes proposiciones<sup>11</sup>:

- I) La cascarilla de oxidación externa debería consistir básicamente en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
- II) La oxidación interna de la aleación no debe producirse, tanto en razón de preservar las propiedades mecánicas del material, como en razón de disminuir la velocidad de oxidación. Y ello, a menos que se demuestre que la eventual oxidación interna produzca precipitados internos beneficiosos de cara al comportamiento a la oxidación, como por ejemplo mejorando el anclaje de los óxidos externos a la matriz metálica y, por ende, mejorando el comportamiento al descascarillado en comportamientos cíclicos, etc.
- III) Las aleaciones que cumplan las dos primeras proposiciones, aún pueden oxidarse a diferentes velocidades, debiendo seleccionarse aquellas que se oxiden a menor velocidad.

En concreto, puede decirse que el clásico 18Cr 8Ni cumple estas proposiciones, de forma más o menos ajustada, hasta temperaturas no más allá de los 750°C, significando que estos aceros, al aire o en atmósferas con ciertas concentraciones de oxígeno, cuando se calientan generan capas protectoras ricas en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que cubren de forma prácticamente uniforme la superficie del acero y que resisten adecuadamente cambios cíclicos de temperatura, sin que falle la integridad de las capas protectoras, asegurando por tanto que se mantiene una cinética parabólica de constante adecuadamente baja, para una adecuada relación entre el precio de la aleación y la durabilidad en uso, en el margen de temperaturas en cuestión.

En general y a medida que se extiende a temperaturas más elevadas el campo de aplicación de los inoxidable austeníticos, la obtención de las propiedades refractarias requeridas se consigue incrementando la aleación y consecuentemente el precio. Así, el típico representante refractario para uso hasta los 1100°C es el 25Cr20Ni2Si. Lo dicho hasta el momento debe entenderse como una simplificación de fenómenos de gran complejidad para cuya comprensión, obviamente, han sido requeridos continuos esfuerzos de investigación, esfuerzos que siguen en marcha, habida cuenta de las continuas demandas tecnológicas de materiales más y mejor adaptados a múltiples situaciones específicas.

El comportamiento refractario de los clásicos aceros inoxidable austeníticos al Cr-Ni ha sido ampliamente estudiado. Yearian y colab.<sup>3</sup> publicaron en 1956 un estudio sobre la estructura de los óxidos formados en el aire saturado de humedad en aceros 18Cr-9Ni sometidos a plataformas isotérmicas de 100 horas a 871, 982, 1093 y 1204 °C . Su trabajo estaba basado en el reconocimiento cristalino a partir de las aplicaciones de XRD (X-Ray Diffraction) a los óxidos extraídos mecánicamente de las muestras. Declaraban las dificultades para distinguir distintas formulaciones de óxidos romboédricos al igual que para las diferentes espinelas, a partir de los parámetros de red. Un posterior trabajo de Yearian<sup>5</sup> en 1957, partía del clásico 18Cr-8Ni, oxidando al aire a 550, 650 y 750 °C, separando los óxidos formados tras períodos de oxidación entre 5 minutos y 36 horas. Los exámenes de los óxidos mediante EDT (Electron Diffraction Transmission), EDR (Electron Diffraction Reflection-grazing incidence) y XRD, les permitía encontrar fases romboédricas como principales componentes de las películas base y de las nodulaciones. Las espinelas eran poco frecuentes a 550 °C y escasas a 650 y 700 °C . No aparecía la fase Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sino soluciones sólidas de αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se enriquecían en el tiempo en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasta llegar a valores del 30 al 50% en moles. En los nódulos predominaba α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , pudiendo llegar el Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 10% en moles. Las pocas espinelas encontradas podían ser de dos tipos: basadas en Fe<sup>III</sup> Ni<sup>II</sup> (podían tener Cr) o en Cr<sup>III</sup> Ni<sup>II</sup> (podían contener Fe).

Caplan y Cohen<sup>8</sup>, publicaron en 1959 un estudio sobre aceros 19Cr-8Ni y 19Cr-10Ni, empleando termobalanza, oxidando en aire (seco o húmedo), a 871, 982 y 1093 °C para tiempos entre 9 y 74 horas, observando la evolución de las probetas mediante un dispositivo óptico. Ofrecían datos de cinéticas y curvas

termogravimétricas, así como estudios de XDR y análisis químicos de muestras de los óxidos formados. También produjeron cortes metalográficos para observación de las capas de oxidación. Interpretaban las barreras de interfase, ricas en  $\text{SiO}_2$  y las raíces intergranulares también ricas en sílice. Las curvas cinéticas las interpretaban definiendo un primer cambio de tendencia de la inicial cinética parabólica como *Type I Break*, tras del cual finalizaría una etapa de extraordinaria protección inicial debida a la formación de una capa muy rica en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . El fin vendría de la mano de la difusión externa de Fe, Mn y otros. El segundo cambio de tendencia *Type II Break*, se produciría con una capa de oxidación más espesa y se achaca a formación de grietas y penetración del oxígeno. El cambio iría unido al aislamiento de la cascarilla de la interfase metálica debido a la barrera rica en  $\text{SiO}_2$  y a la acumulación de vacantes.

Wood et al<sup>9</sup> en 1962 pasaba revista a los conocimientos del comportamiento de los inoxidable a altas temperaturas. Describía las clásicas curvas con el inicial *período de inducción*, el repentino incremento de velocidad (*break-through*) y el período que a veces se presenta de reducción de velocidad (*self-healing*). Señalaba tal comportamiento para la serie 18Cr-8Ni a 1050 °C, ya descrito por Bernard y colab.<sup>12</sup> en 1960 y añadía que el  $\Delta m$  durante el segundo período (tras el *break-through*) es aproximadamente un función parabólica de la duración del período de inducción. Como señalaban MacCullough y colab.<sup>13</sup> ya en 1951, bajo condiciones normales de oxidación a altas temperaturas, este período de inducción es de rápido crecimiento de los óxidos, especialmente ricos en Cromo.

Los citados trabajos de Yearian<sup>3,5</sup>, así como los de Radavich<sup>14</sup> en 1955, parecían confirmar que las películas consistían en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  junto con algo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sin que estuviese claro que estos óxidos estén completamente en solución sólida o que la composición de la película fuese uniforme.

Señalaba Wood<sup>9</sup> que la estratificación de óxidos puede tener lugar en una etapa muy temprana, de modo que la espinela  $\text{FeFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  con  $x \rightarrow 2$  puede estar presente en películas espesas. Cuando las condiciones están en la línea del comportamiento protector-no protector, el período de inducción es seguido por una formación extraordinariamente rápida de cascarilla. Este proceso, *break-through* o *break-away*, se produce por formación de nódulos o verrugas estratificadas de óxidos de formas variadas en espesor, en una distribución aparentemente al azar. El espesor de la película a partir del cual se produce este fenómeno, depende de muchas variables, por supuesto de la aleación y la temperatura. Las técnicas de difracción y EPMA (Electron Probe Microanalysis) prueban que las capas internas de los nódulos contienen principalmente una mezcla de óxidos de Fe y Cr, y en las regiones más externas, óxidos casi puros de Fe. En las cascarillas completamente estratificadas, varias combinaciones de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  rica en Cr, FeO,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pueden aparecer normalmente en este orden desde la aleación a la interfase óxidos-atmósfera, dependiendo de las condiciones. Estas especies ni tienen que ser estequiométricas, ni puras. Señalaba también Wood<sup>9</sup> que, durante la oxidación, la interfase metálica se

empobrece en Cromo y que el Manganeso ha sido detectado en las películas protectoras y en las capas más externas, a menudo en forma de cantidades apreciables de  $MnCr_2O_4$ .

Wood y Hobby<sup>7</sup> en 1965, trabajando con un 18Cr-8Ni-Ti, en termobalanza, en aire a 1200 °C y tiempos entre 0,5 y 50 horas, ofrecían curvas termogravimétricas muy variadas a cortos tiempos (2 horas), con cambios de tendencia algunas, otras siguen lineales y algunas parabólicas. A más largos tiempos aparecen comportamientos de cicatrización (*self-healing*). Las secciones transversales observadas al SEM (Scanning Electron Microscope), ofrecen espesores de óxidos muy variados, entre 3 y 22  $\mu m$  durante la primera hora. A veces se observó el fenómeno de raíces intergranulares ricas en  $SiO_2$  y a veces no. Igual ocurre con las nodulaciones y las oxidaciones internas, describiendo el fenómeno de *metal atrapado* entre masas de óxidos. Analizan los eventuales mecanismos de pérdida de óxidos volátiles de Cromo a 1200 °C que pueden afectar definitivamente al comportamiento refractario, quedando la aleación exhausta de Cromo en la interfase metálica desde los primeros momentos, primando entonces el mecanismo de difusión aniónica. Los análisis en línea no aportan gran interés debido al gran espesor de los óxidos formados.

Coll y Wallwork<sup>11</sup>, 1969, trabajando con aleaciones experimentales a partir de elementos puros (Cr, Ni, Fe) para investigar el comportamiento a la oxidación a 1000 °C y ver qué aleaciones del sistema ternario rinden óxidos basados en  $Cr_2O_3$ , seleccionaron las aleaciones más resistentes a la corrosión, estableciendo un diagrama, a oxígeno constante, con la línea borde de composiciones ternarias que rinden  $Cr_2O_3$  estable a 1000 °C, ausencia o presencia del fenómeno de oxidación interna y estableciendo la mínima cantidad de Cromo en la interfase para mantener estable el  $Cr_2O_3$  en los óxidos.

Una buena parte de los esfuerzos de investigación del comportamiento refractario de los inoxidable austeníticos clásicos. ha ido dirigida, desde hace años, a la extensión en el campo de las aplicaciones refractarias de estos materiales, especialmente del 18Cr-8Ni y ello, a pesar de lo dicho de sus limitaciones derivadas de la concentración límite de Cromo, para una cierta aplicación a una cierta temperatura.

Hace unos cincuenta años, se descubrió que pequeñas cantidades de elementos reactivos, añadidos como mischmetall desoxidante a las coladas, producían un efecto muy potente de mejora de la resistencia a la oxidación a altas temperaturas de los aceros refractarios basados en la propiedad de formar capas protectoras ricas en  $Cr_2O_3$  (*chromia-forming heater alloys*). Este efecto fue llamado "*de las tierras raras*".

Sin embargo, las primeras patentes<sup>15-16</sup> sobre el tema listaron una serie de elementos productores del mismo efecto y no todos eran tierras raras, aunque todos ellos tenían en común valores altos negativos de las energías libres de formación de

sus óxidos. Al efecto se le empezó a llamar "*de los elementos reactivos*" - "reactive element effect" (REE)-<sup>17</sup>. Este efecto se traduce en mejoras bien conocidas<sup>15-24</sup> del comportamiento refractario que pueden resumirse fundamentalmente en:

- I) La presencia de REE hace que la aleación necesite menos cromo para formar, a una cierta temperatura, la capa protectora de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
- II) Para un cierto nivel de cromo de la aleación, permite elevar la temperatura límite de oxidación hasta la que el inoxidable en cuestión tenía un comportamiento refractario.
- III) Mejora la adherencia de los óxidos formados y consecuentemente el comportamiento refractario sobre todo a la hora de sufrir ciclos térmicos.
- IV) Disminuye substancialmente el valor de la constante de la cinética parabólica a una cierta temperatura o lo que es lo mismo, reduce de forma muy importante la velocidad de oxidación del metal.

Algunos o todos los aspectos de este efecto pueden ser desarrollados cuando los elementos reactivos son añadidos como aleantes en el fundido (microaleación), cuando están presentes como dispersión de partículas de óxidos reactivos en la aleación,<sup>25-29</sup> cuando se implantan iónicamente dentro de la superficie<sup>30-35</sup> o cuando se aplican capas de óxidos o de sales que evolucionan a óxidos, sobre la superficie de la aleación<sup>17,36-45</sup>

El procedimiento de aleación presenta dificultades prácticas derivadas de la gran reactividad de los elementos en cuestión (Y, Zr, La, Ce, etc.) que suele afectar a la colabilidad de los aceros y al reparto poco homogéneo de los elementos reactivos en la aleación.<sup>28</sup> La dispersión de óxidos es difícil como técnica y finalmente las dispersiones no suelen ser homogéneas<sup>16-19</sup>. La implantación iónica presenta las dificultades derivadas de las fuertes inversiones para acometer el proceso a nivel industrial y las limitaciones de la geometría del material a implantar.

Muchas tentativas<sup>17,38,40,45-50</sup> pues, se están haciendo en los últimos tiempos, en el sentido de tratar de mejorar el conocimiento del cómo y del por qué actúan los elementos reactivos mejorando el comportamiento refractario de los inoxidables, algunas de ellas cuando se aplican mediante impregnación de la superficie de la aleación mediante soluciones de sales de elementos reactivos, ya que el procedimiento resulta esencialmente económico.

Así, Landkof y Colab.,<sup>38</sup> (1985) trabajaron, entre otras aleaciones, con el clásico 18Cr-8Ni, empleando aplicaciones superficiales (*hot dopings*) de nitratos de elementos reactivos, entre ellos de lantano. El procedimiento de *hot-doping* consiste en calentar la probeta a 500 °C durante 5 minutos, sumergiéndola caliente en la solución de

nitrate de elemento reactivo, secando luego al aire y transformando la aplicación superficial de nitrato a óxidos mediante tratamiento a 500 °C durante 5 minutos. El comportamiento de los materiales es examinado en plataformas isotérmicas de 50 horas a 1000 °C y también en tratamientos cíclicos de 20 horas a 1000 °C cada ciclo, enfriando a temperatura ambiente. Los autores examinan los materiales con las técnicas SEM, XRD y SAM (Scanning Auger Microprobe). También aplican análisis químicos a los óxidos extraídos mediante ataque de solución bromo-metanol. Comparan los resultados obtenidos con las aplicaciones de Y, Ce, La, Zr, Hf y Ca comprobando que mientras que Y, Ce y La protegen frente al descascarillado en el tratamiento isotérmico, Zr, Hf y Ca no lo hacen.

El material sin tratamiento de elementos reactivos crea cascarillas de oxidación de, al menos, 25  $\mu\text{m}$ , ricas en espinelas  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , en el tratamiento isotérmico. En el material tratado superficialmente mediante aplicación de la sal de Ytrio, forma un espesor de óxidos de entre 2 y 5  $\mu\text{m}$ , constituido por  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  casi puro, con algo de  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  en la capa más externa. Verifican la presencia de las llamadas raíces ricas en  $\text{SiO}_2$ .

En los tratamientos cíclicos, las probetas tratadas con La, descascarillan al término del segundo ciclo de 20 horas a 1000 °C. Con el Ce se descascarilla en el cuarto ciclo y con el Y no descascarilla en ocho ciclos.

La aplicación de SAM sobre una probeta tratada con solución de Y y luego calentada a 500 °C / 5 minutos, permite detectar la presencia de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en una capa de 800 Å, así como algo de óxidos de Cr y de Fe en las proximidades de la interfase óxidos - metal. Cuando se aplica SAM sobre la misma muestra tratada a 1000 °C 15 minutos, casi no se detecta la presencia de Y, sino  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  por encima, en la interfase óxidos - atmósfera. La no presencia de Fe se imputa a que a 1000 °C se promueve una inicial oxidación preferencial de Cr y Mn, debido a ser más altas las velocidades de difusión. Argumentan un posible efecto de inhibición del Y sobre la difusión del Fe para explicar su ausencia en los óxidos formados.

En general el trabajo está desarrollado para examinar el efecto del Y, siendo escasa la información relativa al Lantano.

Hou y Stringer<sup>40</sup> (1987) también han trabajado con nitratos de elementos reactivos, entre ellos el de Lantano, aplicados mediante la técnica de *hot-spraying* sobre superficies de materiales base Cobalto o Níquel, aleados con Cromo, oxidando en Oxígeno a 1 atmósfera, 1000 °C y a 1100 °C. Mediante *hot-spraying* logran recubrimientos de óxidos de elemento reactivo, con espesores de 2 a 4  $\mu\text{m}$ . El tratamiento no consigue mejorar los comportamientos refractarios de la aleación Co-15Cr que es una aleación no formadora de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Sí hay un efecto acusado de mejora en las cinéticas a 1000 °C en el material

Co-25Cr. Establecen una escala, de modo que la mejora del comportamiento cinético va en el orden:  $Y > La > Ce = Zr$ . Las aplicaciones de Y, La y Ca mejoran el descascarillado en el comportamiento cíclico. En general, no notan prácticamente ningún efecto de mejora, ni cinética ni de descascarillado, a la temperatura de 1100 °C.

Rhys-Jhones y Grabke<sup>51</sup> (1988) han trabajado con aleaciones Fe-Cr (Cromo desde un 10 hasta un 20% en peso), estudiando los efectos de microaleaciones de Cerio y dispersiones de  $CeO_2$ , en el comportamiento a 1000 °C en atmósferas He/O<sub>2</sub> (0,13 bar de Oxígeno).

R.J Hussey y colab.<sup>52</sup> (1989) aplican  $CeO_2$ , mediante *sputtering*, a superficies de Fe-25Cr, oxidando a 1100 °C en atmósfera de oxígeno, empleando O<sup>18</sup> tratando de aclarar los mecanismos de oxidación.

Aguilar, Colson y Larpin<sup>44</sup> (1989) han trabajado con el 18Cr-8Ni, aplicando soluciones de nitrato de Cerio, por inmersión o electroforesis y posterior secado. El estudio del comportamiento refractario lo hacen oxidando al aire, en termobalanza, a 1 atmósfera, y también con oxígeno a  $2 \times 10^4$  Pa, a 950 °C y a 1000 °C, isotérmicamente y cíclicamente. Examinan el efecto del acabado superficial sobre la cinética de oxidación tanto del material tratado como sin tratar y concluyen que cualquiera que sea el acabado superficial y el tipo de revestimiento que da origen a  $CeO_2$  (preparaciones acuosas u orgánicas), la oxidación a 950 o a 1000 °C conduce a la formación de una capa de espinela (Mn, Fe)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, por debajo de la cual hay una capa de óxidos de Cerio y aún por debajo otra de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de granos extremadamente finos (70 ~ 100 nm). Aducen que la velocidad de oxidación está siempre regulada por el crecimiento de la capa de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y es un 50% menor a 950 °C, un 40% menor a 1000 °C que en los materiales no protegidos con Cerio. Sugieren que la presencia de del Cerio produce un cambio en el mecanismo de oxidación del material, comprobando además una mejora en el comportamiento en el descascarillado.

Saito y colab.<sup>53</sup> (1993) revisan el REE en las aleaciones formadoras de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pieraggi y Rapp<sup>54</sup> (1993) ofrecen un modelo teórico que trata de apoyar la hipótesis de que los elementos reactivos bloquean el mecanismo de difusión catiónica.

Hussey y colab.<sup>55</sup> (1993), trabajan con Cromo metal y aleaciones Fe-26Cr y Ni-25Cr, recubriendo mediante *sputtering* las superficies con óxidos de elementos reactivos (Y, Ce, La, Ca, Hf) logran espesores de unos 4 nm y oxidan los materiales a 900 °C en Oxígeno ( $5 \times 10^{-3}$  torr). Deducen un orden de efectividad en la protección según  $Ce > Y > Ca > La > Hf$ .

Roy y colab.<sup>56</sup> (1995) analizan la mejora del comportamiento refractario de un 18Cr-8Ni-Nb por aplicación superficial de  $CeO_2$  a partir de una suspensión alcohólica. Examinan la oxidación en aire seco a 1000 °C, en plataformas isotérmicas cíclicas o

tratamientos cíclicos. Las capas de  $\text{CeO}_2$  que se logran inicialmente tienen entre 0,5 y 1  $\mu\text{m}$ , lográndose substanciales mejoras cinéticas. La observación SEM desde la superficie de las muestras oxidadas ofrece cristalitas cuyo análisis EDX es típico de espinelas Cr-Mn con algo de Fe, detectándose Ce como elemento residual. XDR confirma lo anterior, detectándose  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  como especies involucrando al cerio y la especie  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ .

Czerwinski y Szpunar<sup>57</sup> (1995) trabajan con Níquel metal, Cromo metal y superaleaciones base Níquel (Inconeles), recubriendo con capas de  $\text{CeO}_2$  obtenidas a partir de un tratamiento sol-gel. Estiman la capa protectora en un espesor de 14 a 40 nm y oxidan en Oxígeno puro a  $5 \times 10^{-3}$  torr, y temperaturas entre 600 y 900 °C. Establecen un cierto mecanismo de protección del Cerio, en el caso del Níquel, implicando un efecto de regulación de la difusión intergranular.

La panorámica bibliográfica de los tópicos relacionados: a) con el comportamiento a la oxidación a altas temperaturas de los materiales diseñados como formadores de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , *chromia-forming heater alloys*, y b) con la mejora de dicho comportamiento mediante aplicaciones superficiales de elementos reactivos (REE), permite decir que aún serán necesarios muchos esfuerzos para establecer criterios de comprensión de los mecanismos puestos en juego y de los resultados obtenidos en una cada vez más amplia familia de materiales. Dentro de los tópicos examinados, destacan por sus posibles repercusiones económicas las que tienen que ver con eventuales ampliaciones del campo de aplicación refractaria de los inoxidable convencionales, mediante procedimientos esencialmente económicos basados en la modificación de las propiedades superficiales. Entre ellos los derivados de las aplicaciones sobre las superficies de soluciones de elementos reactivos.

## 1. OBJETIVOS DEL TRABAJO

Los objetivos del trabajo parten de la base de que la mejora del comportamiento de la aleación AISI 304 en la oxidación a altas temperaturas, 900 °C, mediante aplicación superficial de sales de Lantano, no ha sido estudiada ni en profundidad ni sistemáticamente: Si bien es cierto que Landkof y colab.<sup>38</sup> (1985) han trabajado con el AISI 304 aplicando, mediante *hot-doping*, soluciones de nitrato de Lantano, comprobando los efectos de mejora en la oxidación a altas temperaturas, eligieron la temperatura de 1000 °C, excesivamente alta para una aleación con un 18% en peso de Cromo, cuya capacidad refractaria normal se recomienda para temperaturas por debajo de los 800 °C. Así, aunque los autores citados encontraron mejoras en la cinética de oxidación en las probetas tratadas con la sal de Lantano en los tratamientos isotérmicos a 1000 °C, se producían descascarillados en los tratamientos cíclicos.

La elección de la temperatura de 900 °C parece más adecuada si se parte de un objetivo que pueda suponer una ampliación del campo de aplicación refractaria de la aleación 18Cr-8Ni. Efectivamente, supondría exaltar el uso de la aleación 18Cr-8Ni (AISI 304) a temperaturas normalmente cubiertas por el clásico 20Cr-10Ni (AISI 308).

Más, por otra parte, los citados autores, aunque emplean sales de Lantano, centraron la mayor parte de sus trabajos en estudiar los efectos de las aplicaciones de las soluciones de Ytrio y aún así, los estudios fueron muy limitados.

Los trabajos de Aguilar y colab.<sup>44</sup> (1989) empleando el AISI 304 y aplicando soluciones de nitrato de Cerio, oxidando a 950 y 1000 °C en Oxígeno a  $2 \times 10^4$  Pa, resultan una aproximación al objetivo de la ampliación refractaria de la aleación 18Cr-8Ni, en la medida en que evalúan el comportamiento a 950 °C. Sin embargo no acometen el estudio del efecto de la aplicación superficial de Lantano.

Hou y Stringer<sup>40</sup> (1987) sí trabajan aplicando soluciones de nitrato de Lantano mediante *hot-spraying*, pero lo hacen sobre superficies de materiales de base Cobalto o Níquel aleados con Cromo y ensayando a 1000 y 1100 °C. Hussey y colab.<sup>55</sup> (1993) aplican mediante *sputtering* óxidos de elementos reactivos, entre ellos Lantano, pero aplicados a aleaciones Fe-26Cr y Ni-25Cr, aunque ensayan la oxidación a 900 °C.

Roy y colab.<sup>56</sup> (1995) trabajan con un 18Cr-8Ni-Nb pero por aplicación superficial de CeO<sub>2</sub> y luego oxidando a 1000 °C.

Por tanto, los objetivos específicos del trabajo que se desarrolla consisten en :

- 1.1 Estudiar el comportamiento del AISI 304 (18Cr-8Ni) a la oxidación al aire a 900 °C, comparándolo con el de aleaciones inoxidables típicamente refractarias como el AISI 310S (25Cr-20Ni) y el AV253MA (21Cr-11Ni-1,5Si-0,2N microaleado con elementos reactivos).

- 1.2 Estudiar el comportamiento del AISI 304 (18Cr-8Ni) a la oxidación al aire a 900 °C, aplicándole superficialmente, mediante nebulizaciones, soluciones de nitrato de Lantano.
- 1.3 Estudiar el comportamiento del AISI 304 (18Cr-8Ni) a la oxidación al aire a 900 °C cuando la aplicación de la solución de nitrato de Lantano se hace sobre el material previamente oxidado de forma controlada, de modo que los óxidos iniciales sirvan de soporte que reciba la solución de Lantano aplicada.
- 1.4 Los estudios propuestos pondrán en juego una combinación de técnicas, permitiendo una aproximación lo menos especulativa posible a la realidad. Fundamentalmente, la termobalanza proporcionará datos prácticamente continuos para establecer la cinética  $\Delta m/S = f(t)$ . La difracción de Rayos-X aplicada a las mismas probetas termogravimétricas proporcionará datos de especiación cristalina de los óxidos formados, de la interfase y de la matriz metálica. La microscopía electrónica de barrido permitirá, desde la observación de la superficie oxidada, obtener impresiones objetivas de las formas y disposición de los óxidos, la aparente cristalinidad, las eventuales homogeneidades y heterogeneidades, formaciones de nódulos o ampollas, zonas de descascarillado, etc. La espectrometría de dispersión de Rayos-X aplicada al microanálisis permitirá el análisis químico de los detalles relevantes observados. Las técnicas metalográficas permitirán la observación, en sección transversal, de las capas de oxidación. La constitución de dichas capas en cuanto a morfología y composición química será posible mediante la combinación de la microscopía óptica, la microscopía electrónica de barrido y la espectrometría EDX. La reflexión de los datos cinéticos ha de permitir establecer los mecanismos de oxidación, en combinación con las observaciones y datos obtenidos con el resto de las técnicas.

Por un lado, la coherencia entre los espesores de capas de oxidación medidos, calculados a partir de los datos termogravimétricos y los observados tanto por microscopía óptica como electrónica de barrido. Por otro lado, la coherencia entre los datos de difracción de Rayos-X, las observaciones de las formas cristalinas mediante microscopía electrónica y las composiciones químicas de los óxidos obtenidos por microanálisis EDX. La evolución del Lantano durante el proceso de oxidación podrá ser evaluada, tanto en lo concerniente a la eventual implicación del mismo en óxidos complejos, por ejemplo del tipo perovskita, como en el eventual papel regulador de los mecanismos de oxidación. Los datos cinéticos, la observación directa y los datos

microanalíticos obtenidos en línea, en las secciones transversales, pueden aportar evidencias para establecer los mecanismos del *Reactive Element Effect* para el Lantano.

La eventual problemática del desigual reparto del Lantano sobre las superficies de las muestras, como consecuencia del sistema de aplicación, mediante nebulización, será examinada, proponiéndose posibles soluciones.

## **2. MATERIALES A ENSAYAR, DESCRIPCION DE LAS TECNICAS Y EQUIPAMIENTOS EMPLEADOS.-**

### **2.1. MATERIALES A ENSAYAR.**

Se parte de un material, típico AISI 304 en forma de chapa comercial de 1,90 mm. de espesor, obtenida mediante proceso de laminación en frío, recocido continuo y decapado.

Este material es el de base para la práctica totalidad de los trabajos, empleándose además, en un estudio introductorio de comparación del comportamiento refractario a 900°C, materiales AISI 310 S y AV 253 MA, también comerciales, llevados a espesor normalizado de 2 mm.

Las composiciones químicas se ofrecen en la tabla I.

**TABLA I**  
**% PESO**

Tipo Acero	Cr	Ni	Si	Mn	N	C	La's	Cu	Mo
AISI 304 (ACX 120)	18,36	8,11	0,44	1,45	0,057	0,064	--	0,23	0,25
AISI 310S (ACX 350)	24,59	19,30	1,02	0,39	0,025	0,064	--	0,16	0,19
AV 253MA (ACX 330)	20,91	10,90	1,47	0,48	0,178	0,087	0,036	0,27	0,18

P	S	Ti	Co	B	V	W	Al	Ca
0,030	0,001	--	0,20	--	0,13	0,015	--	--
0,023	0,001	0,029	0,15	0,0033	0,089	0,005	--	--
0,020	0,001	0,010	0,20	--	0,052	0,023	0,018	0,0021

Así pues, los términos de comparación, en la primera parte del estudio, son el clásico 18Cr 8Ni, el clásico refractario 25Cr 20Ni y el material refractario 21Cr 11Ni mejorado con silicio, con alto nitrógeno y microaleado con lantánidos (La's representa los lantánidos totales).

## **2.2. PREPARACIÓN METALOGRAFICA DE PROBETAS PARA ENSAYOS TERMOGRAVIMÉTRICOS.**

### **2.2.1. CORTE.**

Se cortan pletinas de 25 mm. de ancho y entre 150 y 200 mm. de longitud, a partir de chapas de 2 mm. de espesor del material a investigar. (croquis, n°1). Se mecanizan las caras afectadas por el corte, fresándolas con refrigeración, quedando la pletina con los bordes mecanizados a un ancho de 20 mm. (croquis, n°2). De las pletinas mecanizadas se obtienen por corte piezas del ancho 20 mm x 15 mm. (croquis, n°2).

Las piezas así obtenidas se empaquetan (croquis, n°3) para ser mecanizadas de modo que la dimensión de 15 mm. obtenida por corte, pasa a 10 mm., eliminando las franjas afectadas por los cortes. Las piezas así obtenidas, de 20 mm x 10 mm. x espesor, formando paquetes, se sitúan en un posicionador con el fin de ser taladradas (croquis, n°5), de modo que el orificio de 2,5 mm. de diámetro esté situado equidistante de las caras mayores y con el centro a 3,75 mm. de una de las caras menores (croquis, n°6).

El orificio servirá para que la probeta sea suspendida en un brazo de la termobalanza para ser introducida en el horno tubular. (Fotografías 1 y 2).

### **2.2.2. ACABADO SUPERFICIAL.**

La superficie del interior del taladro quedará en calidad de mecanizado.

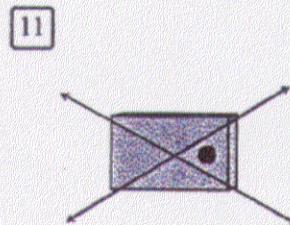
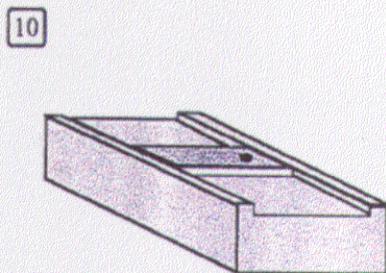
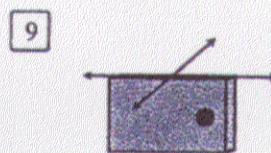
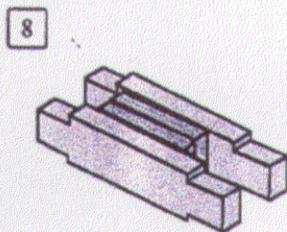
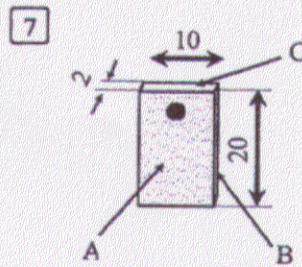
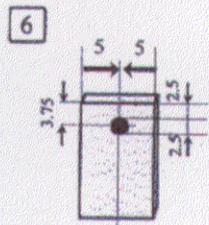
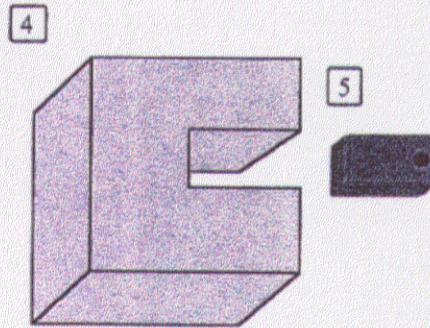
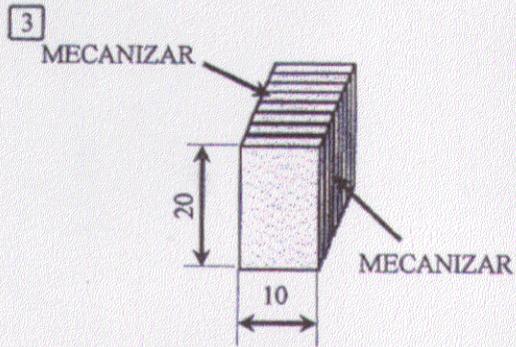
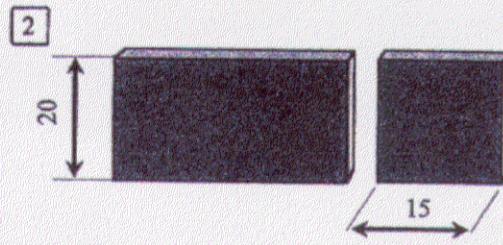
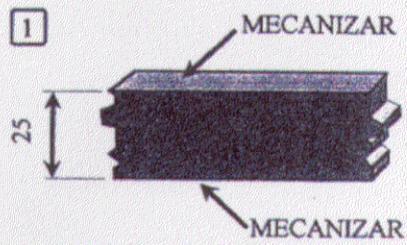
La preparación superficial de las caras menores de las probetas (croquis, n°7, caras B y C), se hace empleando una garra metalográfica (croquis, n°8), en la que se pueden preparar simultáneamente varias probetas. (Foto 3).

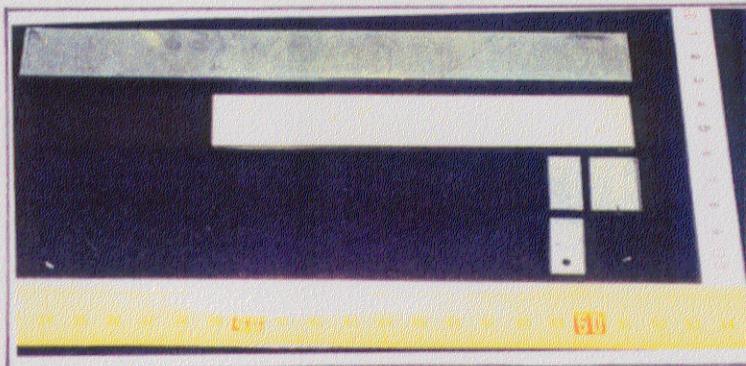
La preparación, manual, sigue la siguiente secuencia:

- a) Desbastado en desbastadora Leco G20 con papel de SiC # 60 con agua.
- b) Lijados con papeles abrasivos de SiC de granos progresivamente decrecientes: 180, 320, 500, 800, ..., en una pulidora ABRA-MATIC, refrigerando con agua.

Al pasar de un papel a otro se gira la garra metalográfica de modo que las estrías formadas con el nuevo papel queden en ángulo con las estrías del pulido precedente (croquis, n°9). Se prolonga el lijado hasta que desaparecen las huellas del pulido anterior y las superficies presentan un lijado homogéneo. Después de cada paso se limpia la probeta con agua de modo que se eliminen granos abrasivos remanentes sobre las superficies.

La preparación de las superficies mayores de las probetas (croquis, n°7, caras A) necesita de un portaprobetas especial (croquis, n°10) mediante el cual se pueden preparar simultáneamente varias probetas (Foto 4 y 5). Las probetas quedan adheridas al portaprobetas mediante una capa adherente (vaselina).



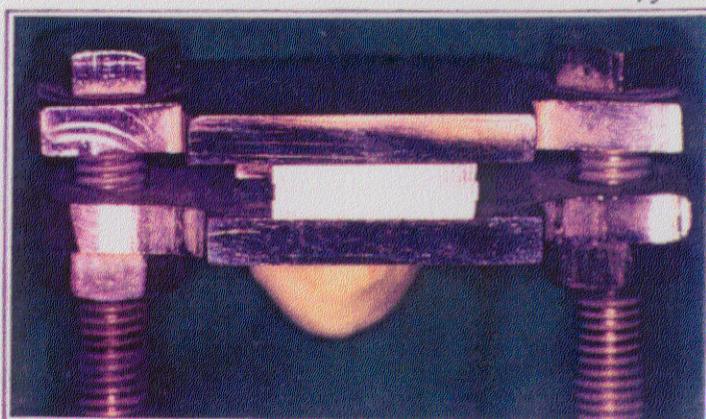


F1

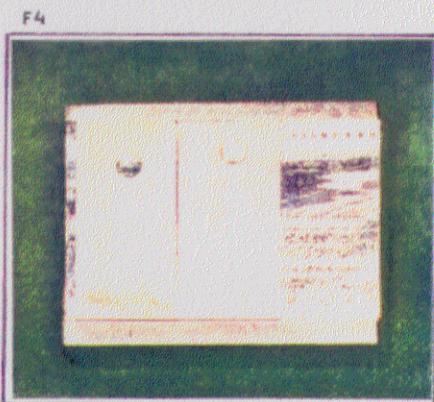
ASPECTO DE TIRAS, PIEZAS Y PROBETAS SIN PULIR, ANTES Y DESPUES DE TALADRAR



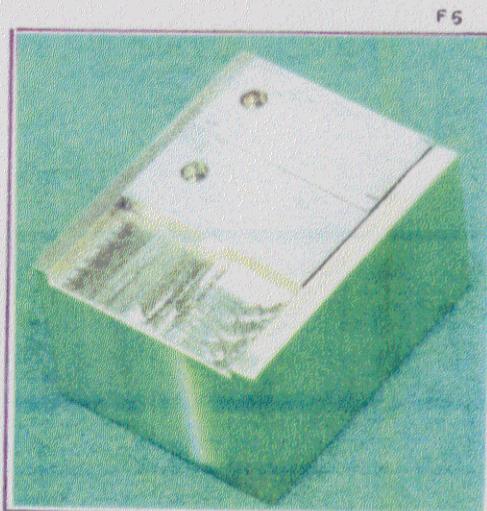
MONTAJE PARA EL TALADRO DE UNA SERIE DE PROBETAS



MONTAJE DE PROBETAS EN UNA GARRAS METALOGRAFICA, PARA EL PULIDO DE LOS BORDES



MONTAJE PARA EL PULIDO DE LAS SUPERFICIAS MAYORES DE LAS PROBETAS



OTRO ASPECTO DEL MONTAJE

Estas superficies no necesitan desbastado y las operaciones de lijado en la lijadora ABRA-MATIC emplean papel abrasivo de SiC en la misma secuencia vista anteriormente para las mismas recomendaciones ya consideradas, pero el giro de la dirección de lijado de un paso a otro ha de ser ligero para que las probetas sigan en el portaprobetas (croquis, n° 11).

Una vez pulidas todas las caras, se limpian las probetas con éter de petróleo para eliminar los restos de adhesivo (vaselina). Finalmente, se lavan con jabón neutro, enjuagando con abundante agua, lavando después con acetona.

### 2.2.3. PESADA Y MEDIDA.

La probeta se pesa en una balanza Mettler H35AR. Se toman sus dimensiones con un calibre Mitutoyo.

Tras pesar y medir se vuelve a limpiar la probeta con agua y jabón, y agua destilada, dejándola secar al aire aprox. 1 hora. Después se dejará dentro de una placa plástica Petri sobre un fondo de papel. Deberán pasar al menos 24 horas antes de que se use la probeta, para los ensayos termogravimétricos, al objeto de asegurar una pasivación al aire (Foto 6).

### 2.3. SOLUCIÓN DE LA SAL DE LANTANO.

Se parte de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$   $M = 433,02 \text{ g/mol}$ , producto de calidad analítica Merck, 99% mínimo garantizado de riqueza en sal y con máximos de impurezas:

	% Peso
$\text{Cl}^-$ .....	máx. 0,005
$\text{SO}_4^{=}$ .....	máx. 0,005
Metales pesados (expresados	
como Pb) .....	máx. 0,002
Ce .....	máx. 0,03
Fe .....	máx. 0,002
Nd .....	máx. 0,02
Pr .....	máx. 0,02

Se prepara una solución 0,1 molar en agua destilada.

## **2.4. ENSAYOS TERMOGRAVIMÉTRICOS.**

El análisis termogravimétrico tiene por objeto determinar la variación de masa frente a temperatura, tiempo, flujo atmosférico y acabado superficial de la probeta.

### **2.4.1. EQUIPO EMPLEADO.**

El equipo empleado es TAG 24 S 16 de SETARAM. Una termobalanza de brazos y hornos simétricos para análisis termogravimétrico y térmico diferencial hasta 1600°C bajo atmósfera controlada. (Fotos 7 y 9).

Viene equipado de:

- Sistema de medio vacío (hasta  $10^{-3}$  bar).
- Controlador del termoanalizador, G11.
- Ordenador COMPAQ DESKPRO 386/20e, que comanda termoanalizador y periféricos, realiza la adquisición y tratamiento de datos según la lógica original.

### **2.4.2. CONDICIONES GENERALES DE ENSAYO.**

Todas las probetas siguen la siguiente secuencia, independientemente del tratamiento térmico específico aplicado a cada una de ellas:

- La probeta se cuelga del brazo de la balanza con una serie de enganches para que quede en la zona media de la longitud del horno, ya que al ser este de resistencia de grafito es la zona de máxima temperatura.
- Se equilibra con un contrapeso de masa y forma semejante a las de la muestra, situado en el horno de referencia. (Fotos 7 y 8).
- Se realiza vacío, hasta  $5 \times 10^{-2}$  bar. Se vuelve a llenar con Aire sintético hasta presión atmosférica y se repite la operación una vez, para asegurarnos la homogeneidad de la atmósfera en todos los ensayos.
- Se tara electromagnéticamente la balanza.
- Se mantiene la presión de Aire a 1 bar (50 mm en el rotámetro) hasta que se estabiliza la señal de la balanza y durante todo el ensayo.

### **2.4.3. PROGRAMAS ESPECÍFICOS DE ENSAYO.**

#### **2.4.3.1. PRIMER PROGRAMA:**

##### **2.4.3.1.1. Fase inicial de creación de una capa controlada de oxidación.**

A las probetas se las somete en la termobalanza, a un ciclo térmico en aire sintético circulante a 1 atmósfera de presión, calentando desde temperatura ambiente hasta los 900°C, a la velocidad de 100°C/minuto. Se mantiene a 900°C durante 2 minutos, enfriando

luego a una velocidad aproximada de 80°C/minuto desde los 900°C hasta los 600°C y luego hasta temperatura ambiente siguiendo la inercia del sistema.

2.4.3.1.2. Impregnación con sales de lantano.

Empleando la solución 0,1 Molar de  $(\text{NO}_3)_3\text{La} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , aplicada mediante un aerógrafo a 50 cms. de las superficies de la probeta, dejando secar tras la nebulización y repitiendo la operación hasta que se considera suficiente. (Fotos 10 y 11).

2.4.3.1.3. Tratamientos térmicos.

Calentando en termobalanza, en aire sintético circulante a 1 atmósfera de presión, a la velocidad de 100°C/minuto desde temperatura ambiente hasta los 900°C. Mantenimiento a 900°C durante un cierto tiempo y enfriamiento desde 900°C hasta los 600°C a la velocidad aproximada de 80°C/minuto y de 600°C hasta temperatura ambiente, siguiendo la inercia del sistema. Pueden seguir otros ciclos de calentamiento-enfriamiento, donde la única variable es el tiempo en la plataforma isotérmica a 900°C.

2.4.3.2. SEGUNDO PROGRAMA:

En todo igual al primer programa, excepto que no se impregna la probeta previamente oxidada con sales de lantano. Se trata de estudiar el comportamiento, como referencia, del AISI 304 sin aplicación de elemento reactivo.

2.4.3.3. TERCER PROGRAMA:

En todo igual al primer programa, excepto que la probeta no pasa la fase inicial de creación de una capa controlada de oxidación, sino que la impregnación con sales de lantano se hace directamente sobre la superficie original de la probeta.

2.4.3.4. CUARTO PROGRAMA:

2.4.3.4.1. Fase inicial de creación de una capa controlada de oxidación basada en capas coherentes de óxidos, típicamente  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Mn}$ .

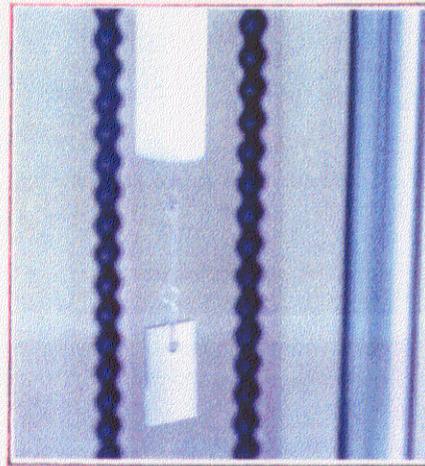
A las probetas se las somete, en la termobalanza, a un ciclo térmico en aire sintético circulante a 1 atmósfera de presión, calentando desde temperatura ambiente hasta los 900°C, a la velocidad de 100°C/minuto, mantenimiento luego a 900°C durante 35 minutos, enfriando después a una velocidad aproximada de 80°C/minuto desde los 900°C hasta unos 600°C y luego hasta la temperatura ambiente, siguiendo la inercia térmica del sistema.

F7



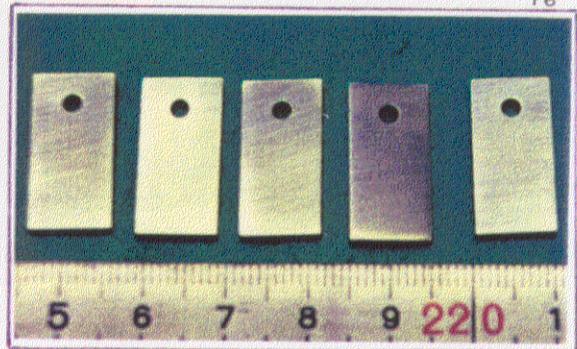
MONTAJE DE LA PROBETA EN LA TERMOBALANZA

F8



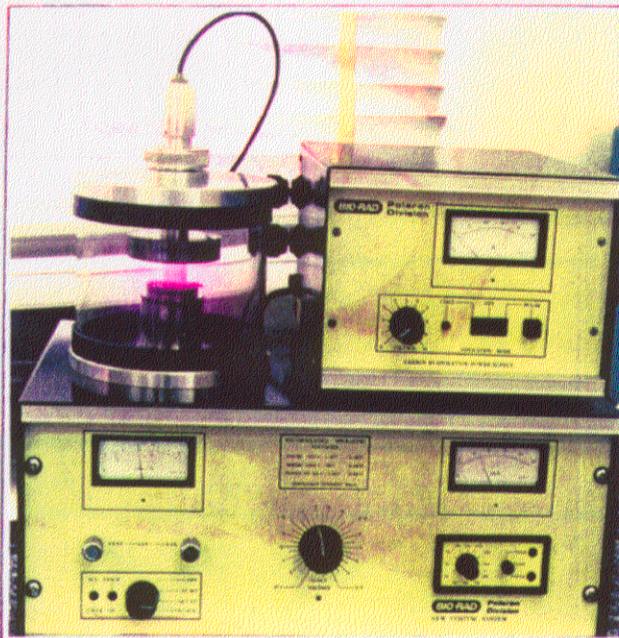
DETALLE DEL MONTAJE DE LA PROBETA EN LA TERMOBALANZA

F6



SERIE DE PROBETAS PULIDAS

F13



METALIZADO CON PLATINO

#### 2.4.3.4.2. Impregnación con sales de lantano.

Empleando la solución 0,1 Molar de  $(\text{NO}_3)_3\text{La}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , aplicada mediante aerógrafo a 50 cm. de la superficie de la probeta, dejando secar tras la nebulización y repitiendo la operación hasta que se considere suficiente.

#### 2.4.3.4.3. Tratamientos térmicos de la probeta impregnada.

Un primer tratamiento térmico, calentando en termobalanza, en aire sintético circulante a 1 atmósfera de presión, a la velocidad relativamente lenta de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ , hasta  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , manteniendo a  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$  hasta temperatura de alrededor de los  $100\text{ }^\circ\text{C}$  y luego a ambiente según inercia del sistema.

Un segundo tratamiento en termobalanza, aire sintético circulante a 1 atmósfera de presión, calentando a  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$  hasta los  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , mantenimiento durante 3,5 horas y enfriamiento a  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$  hasta los  $100\text{ }^\circ\text{C}$  y luego siguiendo la inercia térmica hasta ambiente.

Un último tratamiento, en todo igual al anterior, con plataforma térmica a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  durante 65 horas.

#### 2.4.3.5 QUINTO PROGRAMA:

2.4.3.5.1 Impregnación con sales de Lantano. De igual modo al punto 2.4.3.4.2 .

#### 2.4.3.5.2 Tratamiento térmico de la probeta mejorada.

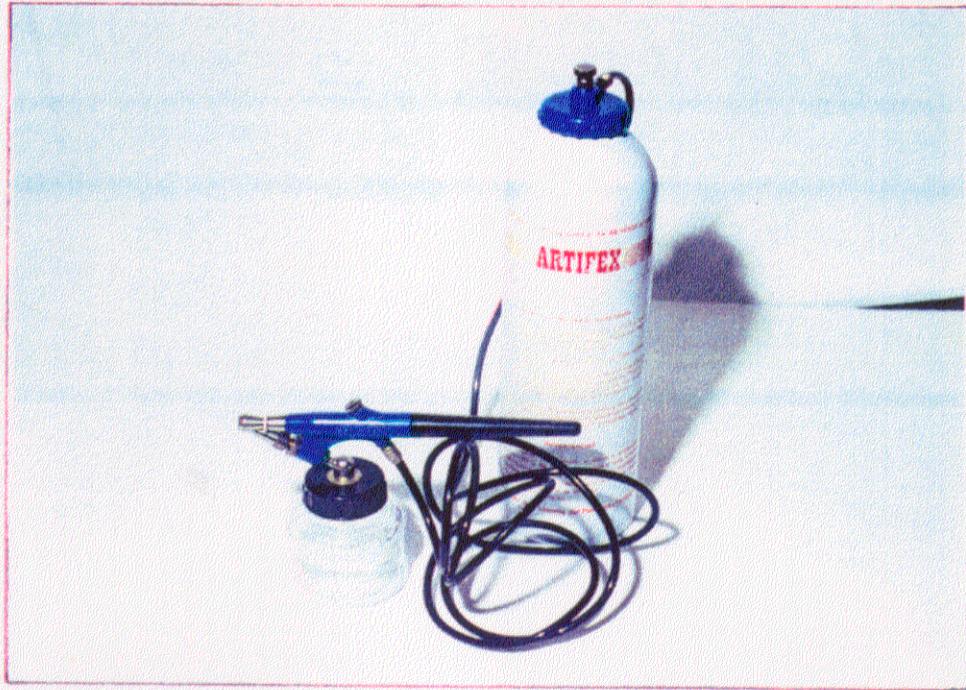
Un primer tratamiento térmico, calentando en termobalanza, en aire sintético circulante a 1 atmósfera de presión, a la velocidad de  $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  desde temperatura ambiente hasta los  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , manteniendo a esta temperatura durante 35 minutos, enfriando luego a  $80\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta unos  $600\text{ }^\circ\text{C}$  y a continuación siguiendo la inercia del sistema hasta la temperatura ambiente. Seguidamente calentando hasta  $500\text{ }^\circ\text{C}$  a la velocidad de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  manteniendo a dicha temperatura durante 10 minutos y enfriando después hasta temperatura ambiente a  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  .

Finalmente, nuevo tratamiento para mantener a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  durante 63,5 horas, empleando para calentar desde temperatura ambiente y enfriar hasta temperatura ambiente a  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  .

### 2.5. FOTOGRAFÍA Y DESCRIPCIÓN SUPERFICIAL DE LAS PROBETAS ENSAYADAS.

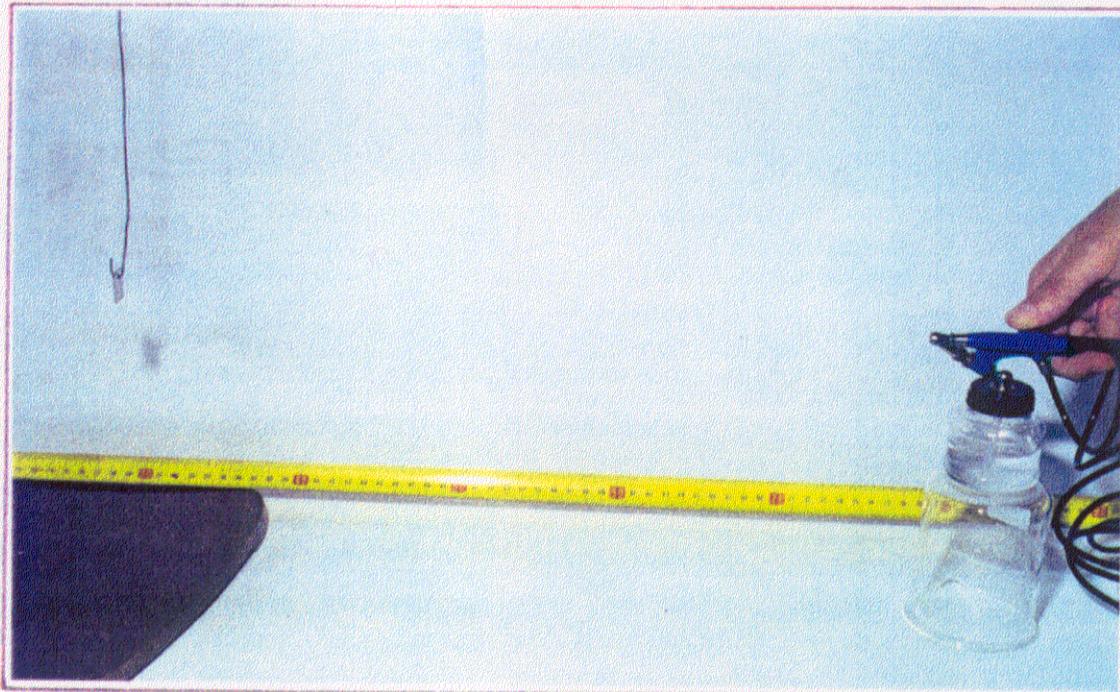
Tras el ensayo se realizan fotos de cada una de las dos superficies mayores de las probetas.

Se efectúa la observación de las superficies mayores de la probeta en una lupa binocular OLIMPUS a 40 aumentos describiendo el aspecto que presentan (oxidación homogénea, nucleación destructiva, coloración, centelleo, etc...).



F10

AEROGRAFO PARA LA IMPREGNACION CON SOLUCION DE NITRATO DE LANTANO.



F11

MONTAJE PARA LA IMPREGNACION DE UNA PROBETA.

## **2.6. TRATAMIENTO DE DATOS TERMOGRAVIMÉTRICOS.**

La cinética termogravimétrica presenta el comportamiento de la masa de la probeta en las condiciones de ensayo, variación de masa frente a temperatura ( $dW/T$ ) o frente a tiempo ( $dW/t$ ).

Los datos obtenidos pueden transformarse en masa frente a superficie ( $dW/S$ ), espesor de cascarilla, etc...

También es posible agrupar los valores de cada uno de los ensayos efectuados sobre una misma probeta en una sola curva, mediante programas de representación gráfica y ajustes matemáticos para la determinación de las cinéticas.

## **2.7. DIFRACCIÓN DE R-X DE LAS SUPERFICIES DE LAS PROBETAS ENSAYADAS.**

El estudio difractométrico sobre la superficie de la probeta puede efectuarse tras cada ensayo termogravimétrico sobre una misma probeta para observar la evolución cristalina de las especies formadas en la superficie de las probetas, o bien puede efectuarse un único estudio final tras el último ensayo termogravimétrico.

El equipo empleado es un SIEMENS D5000 con tubo de rayos X de ánodo de Cu, 2200 W, monocromador para haz difractado y detector de centelleo. las condiciones de trabajo han sido 40 Kv y 30 mA. Utiliza un ordenador de control IBM PS-2 mod. 30-286. El software para medida y caracterización es el DIFFRACT (Siemens). (Foto 12).

## **2.8. OBSERVACIÓN DE LOS ÓXIDOS DE LAS SUPERFICIES MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.**

Realización de mapas de Rayos X, microfotos y microanálisis puntuales. Ver el punto (2.12.2).

## **2.9. METALIZADO DE LAS SUPERFICIES OXIDADAS DE LAS PROBETAS.**

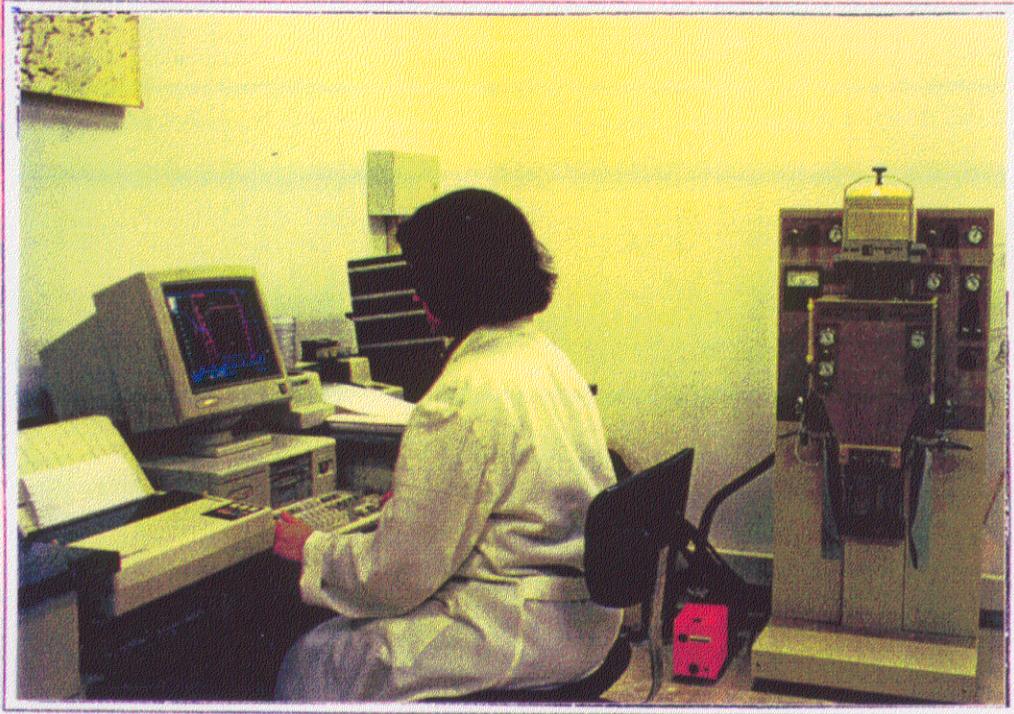
### **2.9.1. APLICACIÓN DE PLATINO.**

Se metaliza la probeta con Pt para activar la capa de óxido. Para ello se sigue paso a paso la norma de uso del "METALIZADOR CON CABEZAL DE ORO O PLATINO", repitiendo la operación para cada una de las caras de la probeta. Equipamiento Bio Rdd de Polaron Division. (Fotos 13 y 14).

### **2.9.2. METALIZADO ELECTROLITICO CON NÍQUEL.**

Una vez metalizada la probeta con Pt se metaliza electrolíticamente con Ni para crear un recubrimiento fino y suficientemente resistente para proteger la capa de óxido durante el posterior pulido transversal.

F9



Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales.  
Termogravimetría y análisis térmico diferencial.  
Termobalanza TAG 24 SETARAM.

F12



Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales.  
Difractometría. Difractómetro Siemens D-5000.

El equipo empleado es el POLECTROL de la firma STRUERS, trabajando a 0,95A. Para ello, se prepara un montaje en el que la probeta se sitúa entre dos placas de Pt, quedando las superficies mayores de la probeta, paralelas a cada una de las dos placas de Pt. Este montaje se introduce en un vaso con electrolito de forma que el líquido cubra totalmente la probeta.

Se emplea la solución Watts: este electrolito está compuesto de sulfato de níquel, cloruro de níquel y ácido bórico en la siguiente fórmula:

Sulfato de níquel	(NiSO <sub>4</sub> x 6 H <sub>2</sub> O)	240 g/l
Cloruro de níquel	(NiCl <sub>2</sub> x 6 H <sub>2</sub> O)	45 g/l
Acido bórico	(H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	30 g/l

Esta solución se emplea a una temperatura aproximada de 60°C y debe estar continuamente agitada para evitar formación de burbujas. El ácido bórico actúa como tampón evitando las grandes fluctuaciones de pH. Cuando se disuelve en agua Sulfato de níquel éste se ioniza. Si se establece un potencial eléctrico entre dos electrodos sumergidos en la solución, los iones Ni, cargados positivamente son atraídos al electrodo negativo -cátodo- en este caso la probeta, mientras que los iones sulfato, cargados negativamente se desplazan al electrodo positivo -ánodo- en este caso las placas de Pt. Los iones Ni adquieren carga negativa y se neutralizan eléctricamente, depositándose en forma de metal sobre el cátodo-probeta. (Fotografías 15,16,17,18).

## **2.10. PULIDO TRANSVERSAL DE PROBETAS METALIZADAS.**

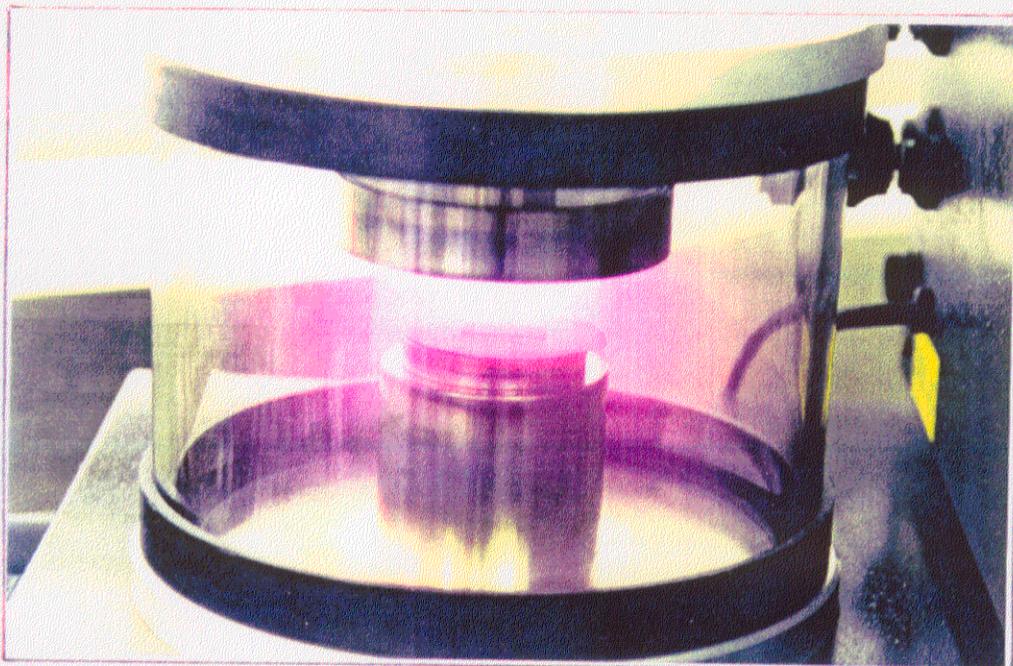
Se monta la probeta en una garra metalográfica para pulir una de las caras "B" tal como se describe en el apartado 2.2.2. de Acabado superficial. Después del último paso de esmerilado (SiC #1000) se continúa con un pulido mecánico, también en ABRAMATIC, usando paños de pulido. Como abrasivo se emplea una suspensión de polvo de diamante, primero de 6µm y finalmente de 3µm.

La probeta debe limpiarse con agua entre cada paso de pulido y finalmente con jabón y agua destilada. Los sucesivos pasos de desbastado-esmerilado-pulido deben eliminar en esa cara de la probeta las capas de níquel y óxido, y profundizar al menos 0,5 mm en la probeta, para obtener una sección transversal representativa lo suficientemente alejada de las aristas.

## **2.11. OBSERVACIÓN MICROSCÓPICA DE LAS SECCIONES TRANSVERSALES MEDIANTE MICROSCOPIA OPTICA.**

Este examen consiste en la observación de la superficie "B" o transversal a las superficies mayores de la probeta, pulida a espejo, para medir estadísticamente los espesores de óxidos, número y dimensiones de núcleos destructivos, posibles zonas de desprendimientos de cascarilla, distribución y profundidad de los precipitados intergranulares, estado de la probeta en la franja que limita con los óxidos, etc...

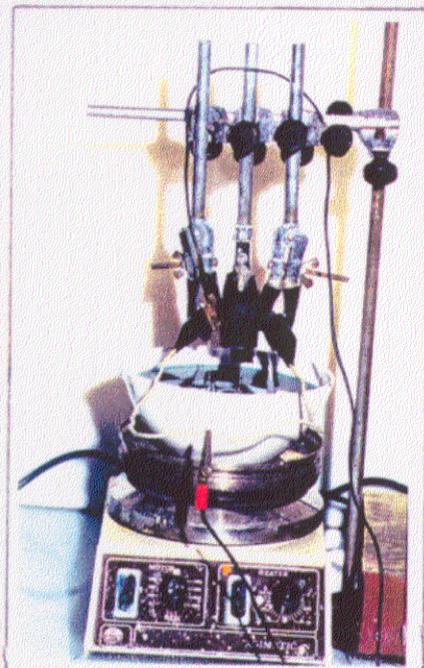
F14



F15

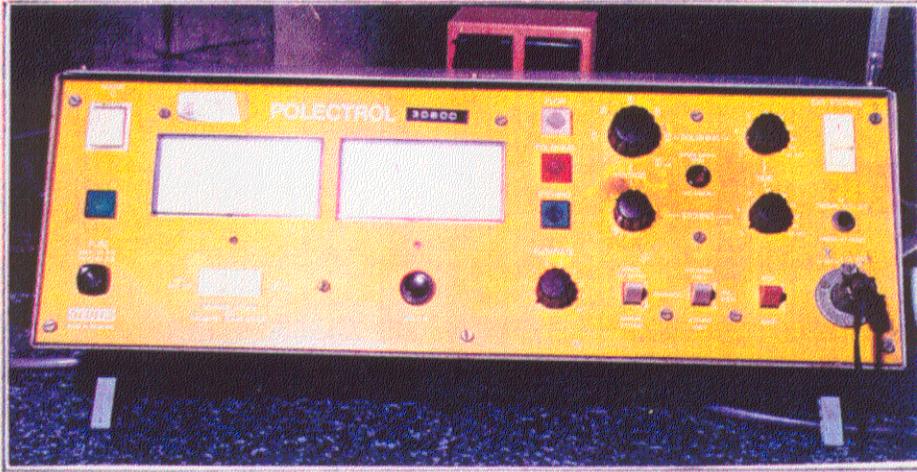


F16



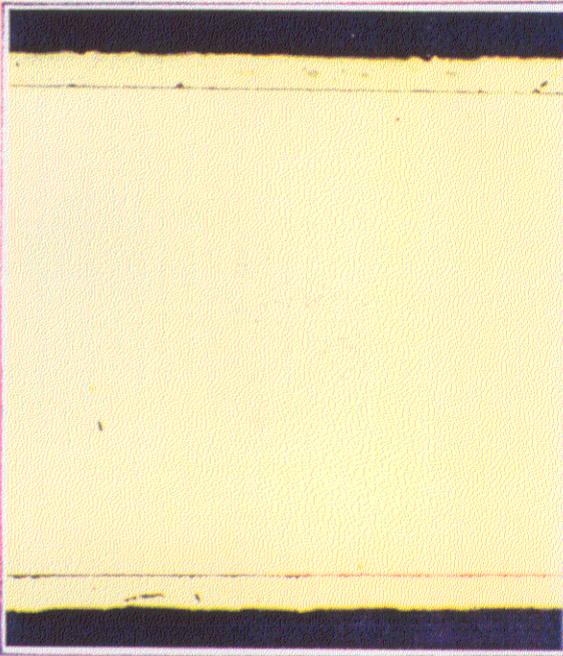
F17

ARRIBA DEL TODO, DETALLE DE LA METALIZACION  
 CON PLATINO DE LAS CAPAS DE OXIDACION.  
 RESTO DE FOTOGRAFIAS RECUBRIMIENTO ELECTRO-  
 LITICO DE NIQUEL. ELECTRODOS ALIMENTADOS  
 ELECTRICAMENTE A UNA UNIDAD POELECTROL



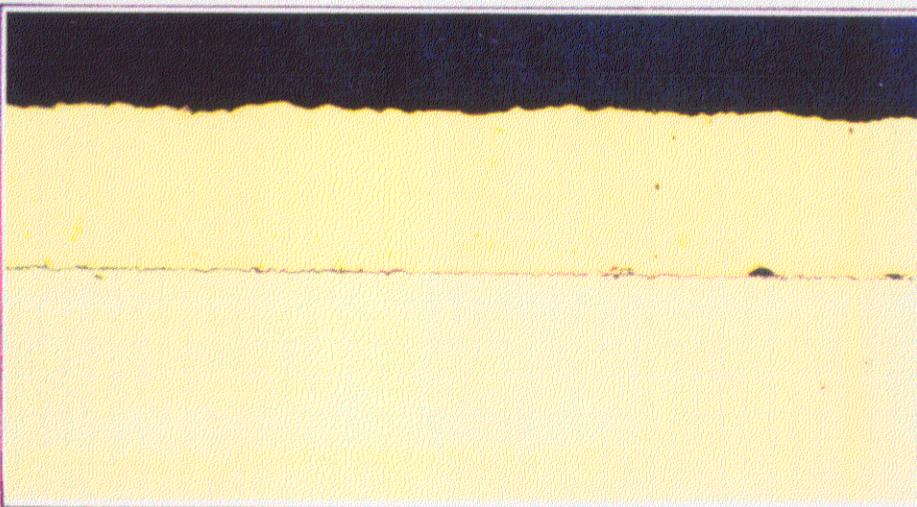
F18

UNIDAD ELECTRICA PARA EL RECUBRIMIENTO ELECTROLITICO DE NIQUEL



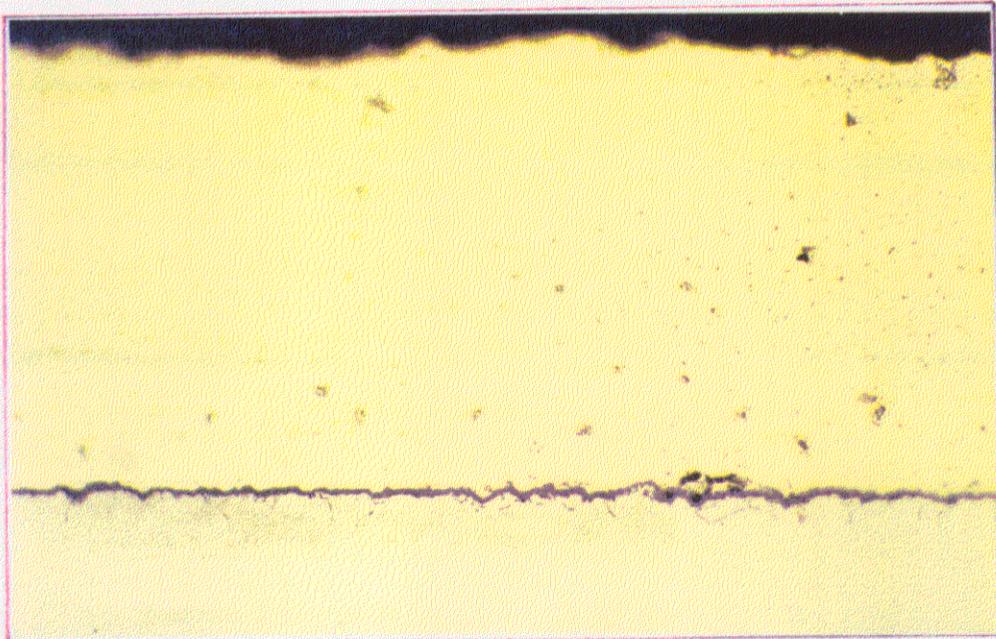
F19

SECCION METALOGRAFICA DE UNA PROBETA RECUBIERTA DE NIQUEL



F20

DETALLE ARRIBA, CAPA DE NIQUEL PROTEGIENDO LOS OXIDOS ABAJO MATRIZ METALICA.



F21

X3375. DETALLE DE LA SECCION METALURGICA DE UNA PROBETA OXIDADA Y CON LOS OXIDOS PROTEGIDOS. ARRIBA, CAPA DE NIQUEL ELECTROLITICO PROTEGIENDO A UNA CAPA DE OXIDOS. ABAJO, LA MATRIZ METALICA.

Para ello se usa un microscopio óptico REICHERT MeF3A de LEICA con una rejilla graduada para poder medir. La observación óptica se realiza a 1000 aumentos, aunque el equipo presenta la posibilidad de imprimir la imagen a 2000 aumentos. (Fotos 19,20,21 y 22).

## **2.12. EXAMEN DE LAS SECCIONES TRANSVERSALES MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y SISTEMAS MICROANALÍTICOS ACOPLADOS.**

### **2.12.1. EQUIPAMIENTOS:**

#### **2.12.1.1. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.**

HITACHI. S - 570 Large Stage.

- Equipado con detector de electrones secundarios y retrodispersados ROBINSON RBH - 570 ML.
- Potencial de Aceleración: 0,5 a 30 KeV.
- Aumentos: 20 a 100000 x (WD = 35 mm).  
500 a 200000 x (WD = -2 mm).
- Resolución máxima 35 Å con imagen de electrones secundarios.
- CRT de fotografía de alta resolución. Equipada con cámaras MAMIYA 6x7 Y POLAROID 545.

#### **2.12.1.2. SISTEMAS MICROANALÍTICOS.**

Microanalizador KEVEX - 8000 (Foto 23), equipado con:

- Detector E.D.S. Kevex con ventana de Be de 8  $\mu\text{m}$ .
- Automatización SESAME.
- Programas para análisis químico cuantitativo QUANTEX™.
- Programas para digitalización de imágenes electrónicas ADVIMG™. (Foto 23).

### **2.12.2. CONDICIONES DE TRABAJO EMPLEADAS.**

#### **2.12.2.1. MICROGRAFÍAS:**

Imagen de Electrones Secundarios:

WD = 2 mm.

AV = 20 a 30 KeV (según los casos)

Imagen de Electrones Retrodispersados:

WD = 12 mm.

AV = 20 a 30 KeV (según los casos)



F22

Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales.  
Microscopio Metalográfico con Estativo Caliente.



F23

Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales.  
Microscopía Electrónica de Barrido dotada de Espectrómetros de Dispersión  
de Energía y de Dispersión de Longitudes de onda de Rayos X.

### 2.12.2.2. MAPAS DE RAYOS X (E.D.X.) E IMÁGENES DIGITALES:

Sobre la superficie o una sección transversal a los óxidos de la muestra.

WD = 30 mm.

AV = 20 KeV

#### Rangos de energías seleccionados

El.	N	Li.	E mín	E máx
Si	14	K	1,67	1,80
Cr	24	K	5,32	5,50
Mn	25	K	5,80	5,99
Fe	26	K	6,30	6,50
Ni	28	K	7,37	7,58
La	57	L	4,56	4,73

### 2.12.2.3. MICROANÁLISIS PUNTUAL E.D.X.:

WD = 35 mm.

AV = 15 KeV (salvo que se especifique lo contrario).

T = 0°.

El análisis cuantitativo de los espectros obtenidos se ha realizado según el siguiente procedimiento.

- i- Eliminación de picos de Escape debidos al detector.
- ii- Cálculo de la curva de Ruido de Fondo en función de los parámetros geométricos y las condiciones experimentales.  
Eliminación del Ruido de Fondo calculado.
- iii- Deconvolución Gaussiana de las señales de intensidades netas. Se utilizan como patrones espectros de elementos puros, excepto en el caso del lantano, en el que se utiliza un espectro de LaB<sub>6</sub>.
- iv- Cálculo de concentraciones a partir de las intensidades netas, Cuantificación, mediante la técnica Z.A.F. En el caso de los óxidos, el dato de oxígeno aportado es el calculado para obtener la estequiometría propuesta.
- v- En cada caso se obtuvieron al menos 4 espectros que se trataron con el método anterior, y a partir de los cuales se calculó la media.

### 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION DE LOS MISMOS.

#### 3.1. ESTUDIO COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO REFRACTARIO A 900°C, EN AIRE SINTÉTICO, DE LOS INOXIDABLES AISI 304, AISI 310S Y AV 253MA.

##### 3.1.1. CONDICIONES ESPECÍFICAS DEL ESTUDIO.

Esta primera parte de los trabajos plantea la comprobación experimental del comportamiento refractario del clásico 18Cr 8Ni a 900°C en aire sintético a presión atmosférica, comparando los resultados obtenidos con los que rinden dos aceros inoxidable refractarios, realmente diseñados para lo que se entiende como un buen comportamiento a dicha temperatura.

Las condiciones experimentales ya han sido establecidas anteriormente (segundo programa específico de ensayos), estudiándose el comportamiento mediante tratamientos termogravimétricos con mesetas isotérmicas a 900°C y tiempos de duración de 2, 20, 60 y 180 minutos.

##### 3.1.2. RESUMEN DE LOS DATOS CUANTITATIVOS.

Se ofrecen en la tabla II los datos del incremento de peso con respecto a la superficie ( $\Delta W/s$ ) y de  $(\Delta W/s)^2$ , al término de las plataformas isotérmicas:

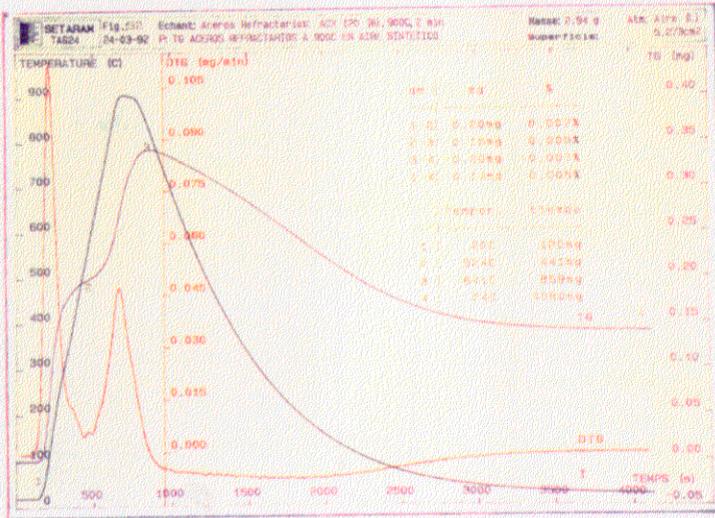
**TABLA II**

	2 min		20 min		60 min		180 min	
	$(\Delta W/s)$	$(\Delta W/s)^2$						
AISI-304 (ACX-120)	0,028	0,0008	0,054	0,0029	0,117	0,014	0,405	0,164
AISI-310S (ACX-350)	0,037	0,0014	0,067	0,0045	0,116	0,013	0,210	0,044
AV-253MA (ACX-330)	0,036	0,0013	0,055	0,0030	0,110	0,012	0,178	0,032

$\Delta W/s$  mg/cm<sup>2</sup>

##### 3.1.3. MESETA ISOTÉRMICA DE 2 MINUTOS.

Los gráficos (GRP1),(GRP2),(GRP3) y las imágenes de microscopía electrónica de barrido (ME 1),(ME 1'); (ME 2),(ME 2'); (ME 3),(ME 3') corresponden a las curvas TG y DTG de los ciclos para la meseta isotérmica a 900°C/2 minutos de las tres aleaciones en estudio, así como los aspectos al microscopio electrónico de barrido de los óxidos sobre las superficies de los materiales al término del tratamiento térmico de oxidación.

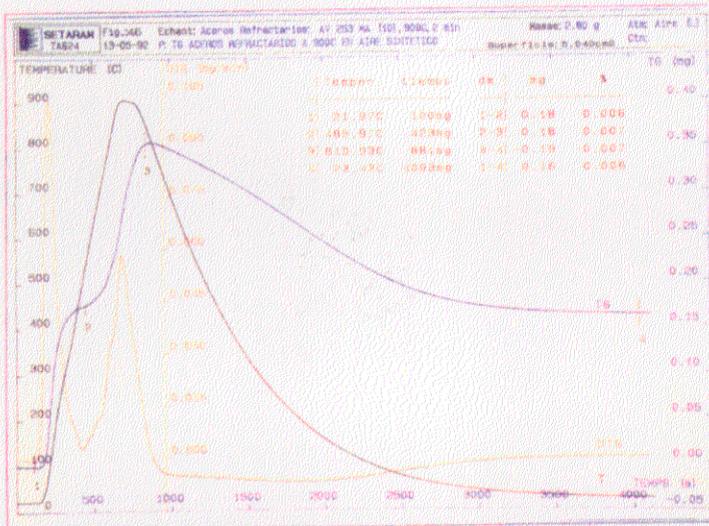


GRP 1

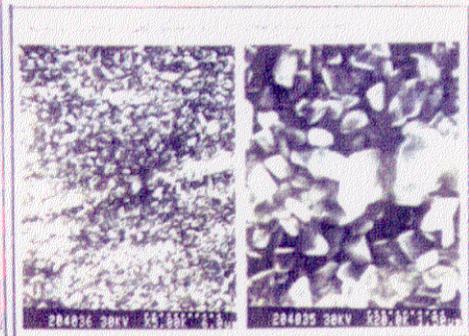


(ME 1)

(ME 1')

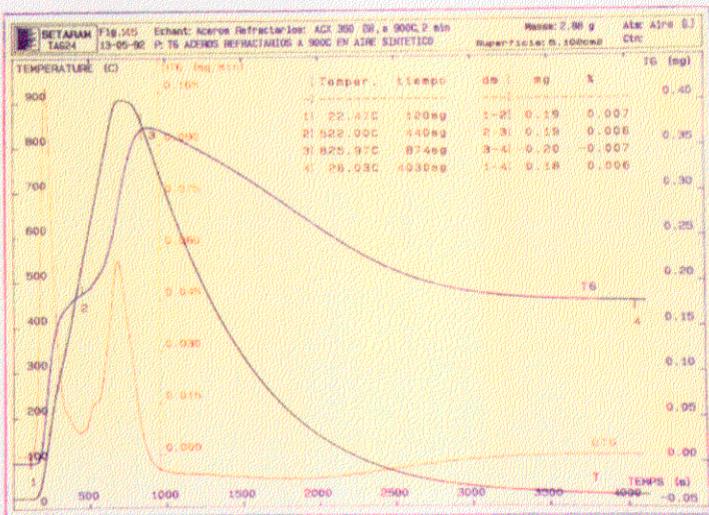


GRP 2



(ME 2)

(ME 2')



GRP 3



ME 3

(ME 3')

Los tres materiales presentan prácticamente el mismo comportamiento termogravimétrico y los aspectos de los óxidos también coinciden.

Cabe reseñar que  $\Delta W/s$  del AISI 304 es inferior al de los materiales más aleados.

#### 3.1.4. MESETA ISOTÉRMICA DE 20 MINUTOS.

Los gráficos (GRP4),(GRP5),(GRP6) y las imágenes (ME 4),(ME 4'); (ME 5),(ME 5'); (ME 6),(ME 6') corresponden a las curvas TG y DTG de los ciclos para la meseta isotérmica a 900°C/20 minutos de las tres aleaciones en estudio, así como los óxidos sobre las superficies y las secciones transversales de los mismos. Las curvas son prácticamente iguales, aunque en la del AISI 304 parece cambiar el hábito parabólico a lineal, aproximadamente a la mitad de la plataforma isotérmica de 20 minutos.

Sin embargo,  $\Delta W/s$  para el AISI 304 sigue siendo el valor más bajo. Las masas cristalinas de los óxidos parecen menos definidas en el AISI 304 el cual presenta, en sección transversal, pocos subóxidos o precipitados internos, en comparación con los otros materiales, que además muestran planos cristalinos con ángulos aparentemente variables respecto a los planos de las superficies de estos materiales más aleados, evidenciándose crecimientos cristalinos epitaxiales no paralelos a la superficie del metal.

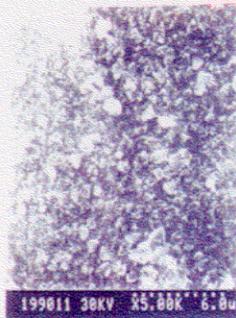
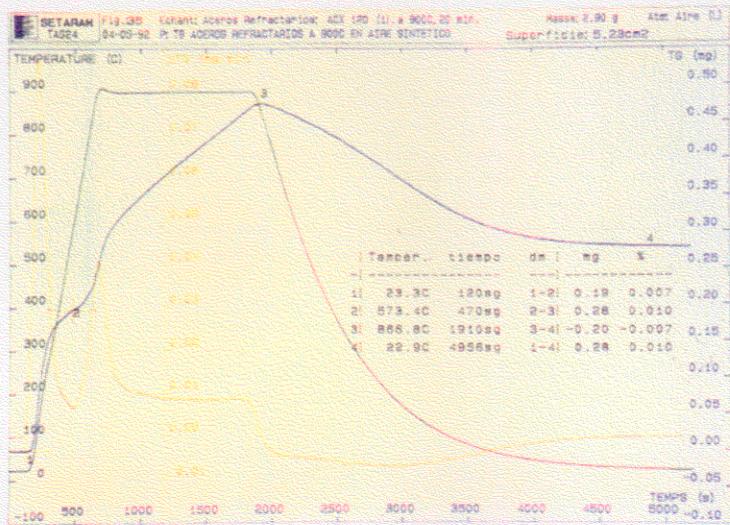
#### 3.1.5. MESETA ISOTÉRMICA DE 60 MINUTOS.

Los gráficos (GRP7), (GRP8), (GRP9) y las imágenes (ME7), (ME7'), (ME7''), (ME7'''); (ME8), (ME8'), (ME9), (ME9') corresponden a las curvas TG y DTG del ciclo para la meseta isotérmica a 900°C/60 minutos de las tres aleaciones, así como los óxidos sobre las superficies y las secciones transversales de los mismos.

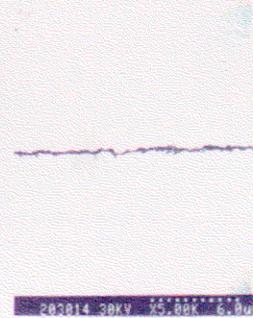
Las curvas de los materiales más aleados (AISI 310S y AV 253MA) corresponden a cinéticas parabólicas. Como ocurriera en la experiencia de los 20 minutos, la curva del AISI 304 empieza parabólica y sufre un cambio a lineal. Globalmente no hay prácticas diferencias entre los valores  $\Delta W/s$ , pero se observan ya diferencias significativas en los comportamientos.

En el AISI 304 los cristales están menos definidos que en los restantes materiales. En éstos aparecen planos cristalinos de formas apreciablemente hexagonales, destacando más o menos perpendiculares sobre una masa de óxidos finos como fondo.

En las secciones transversales se aprecia que bajo la capa de oxidación superficial del AISI 304 no existen, prácticamente, subóxidos ni precipitados internos. Son sin embargo, muy abundantes en el AISI 310S y evidentes en AV 253MA.

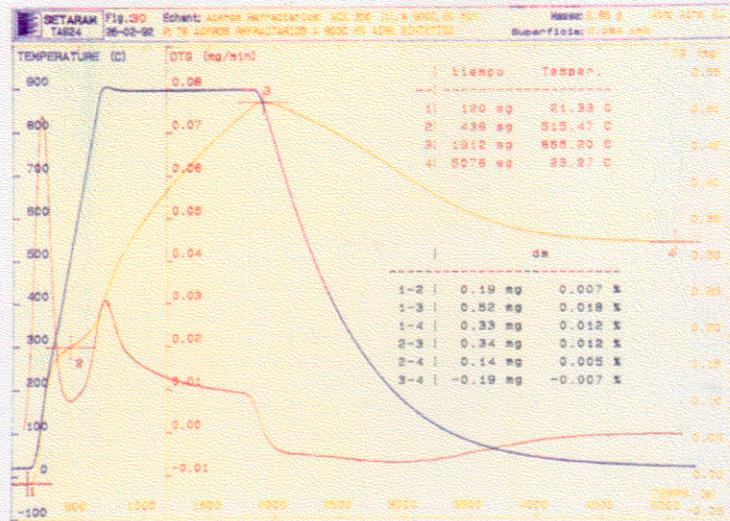


(ME 4)

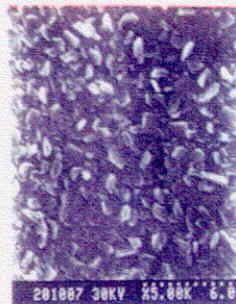


(ME 4')

GRP 4



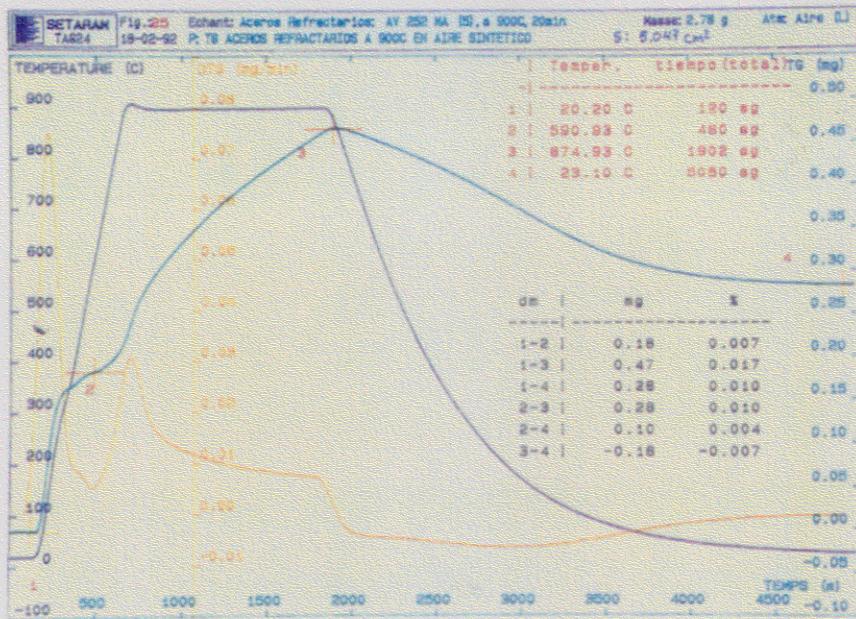
GRP 5



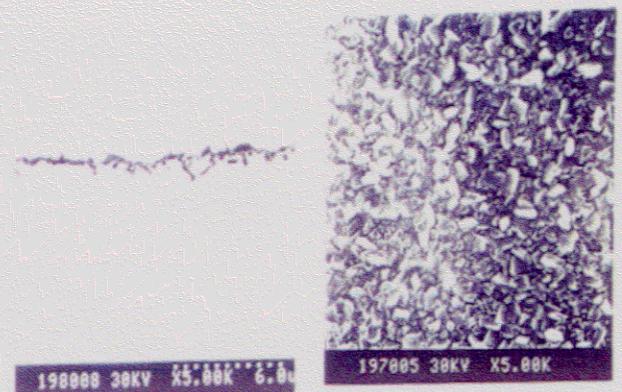
(ME 5)



(ME 5')

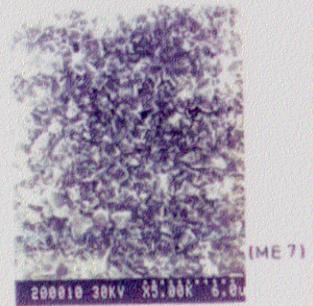
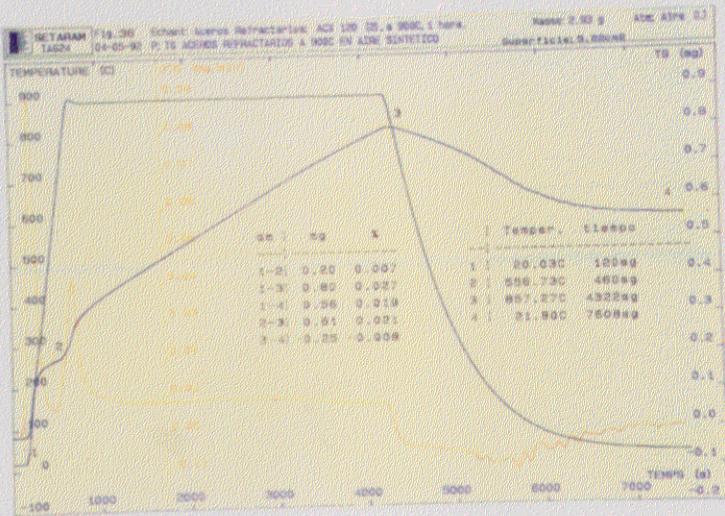


GRP 6



(ME 6)

(ME 6')



(ME 7)



(ME 7')



GRP 7

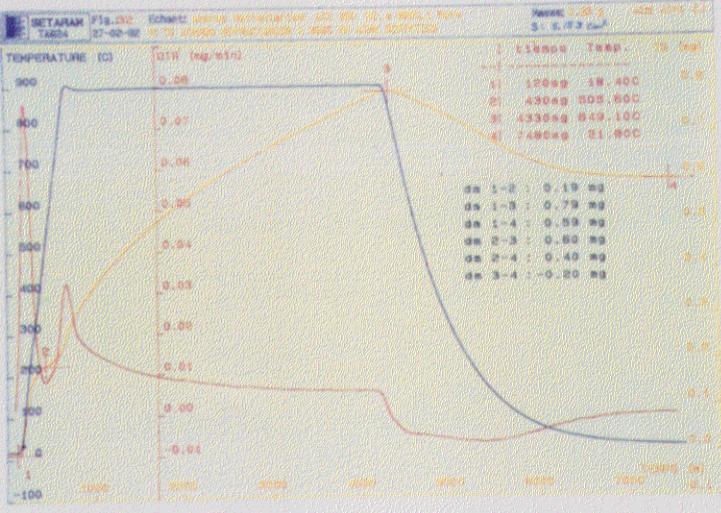


(ME 7'')



(ME 7''')

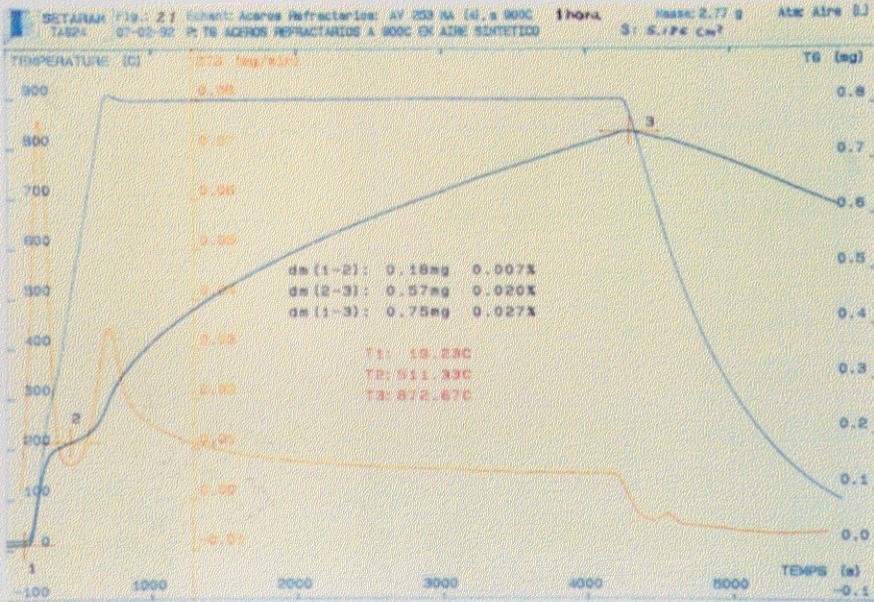
GRP 8



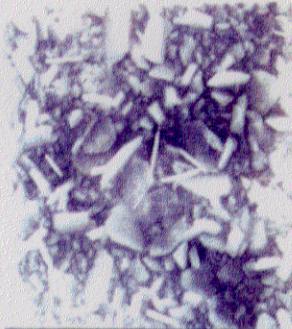
(ME 8)



(ME 8')

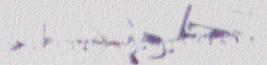


GRP 9



196007 30KV X5.00K

(ME 9)



196009 30KV X5.00K

(ME 9')

Los crecimientos cristalinos en planos más o menos perpendiculares a las superficies de los materiales son muy apreciables en las secciones transversales de los materiales más aleados, mientras que no aparecen, prácticamente, en el AISI 304, en el que las formas cristalinas, que a veces se aprecian más o menos poligonales en secciones, parecen crecer estratificadas sobre el estrato inicial de oxidación.

En el AISI 304 empiezan a aparecer algunos crecimientos modulares de óxidos (ME7") y (ME7'"), con masas cristalinas de planos sensiblemente hexagonales, emergiendo de masas de óxidos finos agrupados en rosetas.

### 3.1.6. MESETA ISOTÉRMICA DE 180 MINUTOS.

Los gráficos (GRP10), (GRP10'), (GRP11), (GRP12) y las imágenes (ME10), (ME10')... (ME10"); (ME11), (ME11'), (ME11"); (ME12) y (ME12"), corresponden a las curvas TG y DTG de los ciclos para la meseta isotérmica a 900°C/180 minutos, de las tres aleaciones así como los óxidos sobre las superficies y las secciones transversales de los mismos.

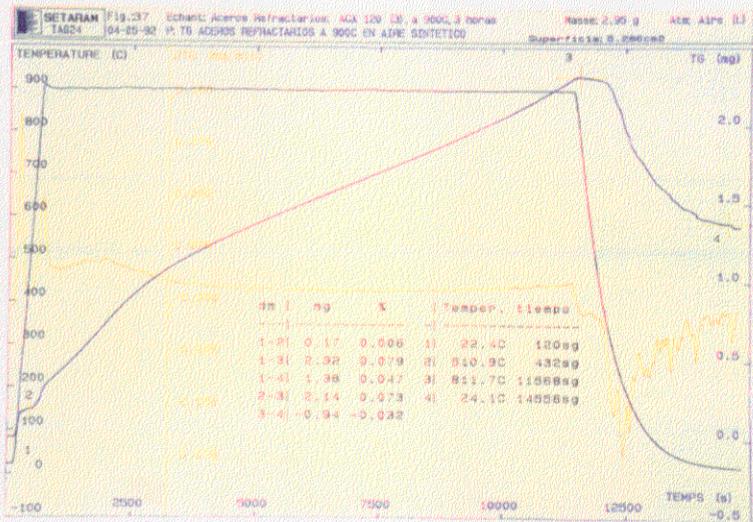
Las curvas de los materiales más aleados (AISI 310S y AV 253MA) corresponden a cinéticas parabólicas. Las curvas del AISI 304 presentan hábitos inicialmente asimilables a parábolas, con tramos posiblemente lineales para seguir luego con apariencia exponencial. Al cabo del tiempo,  $\Delta W/s$  prácticamente duplica los valores obtenidos para los materiales más aleados (Tabla II).

La formación de nódulos o ampollas en el AISI 304, que se veía iniciada en la experiencia a 60 minutos, se generaliza [micrografías electrónicas (ME10) ... (ME10')] y las probetas sufren intensos descascarillados (GRP10') al enfriar a temperatura ambiente.

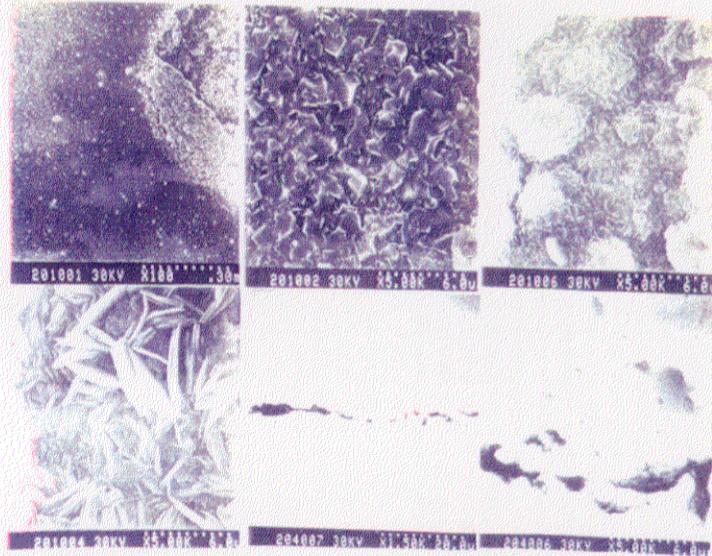
Los materiales más aleados no sufren descascarillado y el aspecto, tanto superficial como en sección de los óxidos es el comentado para 60 minutos, sólo que se aprecia un mayor desarrollo de los cristales hexagonales sobre los cristales del fondo y empiezan a aparecer algunos cristales de formas octaédricas.

### 3.1.7. RESUMEN Y CONCLUSIONES.

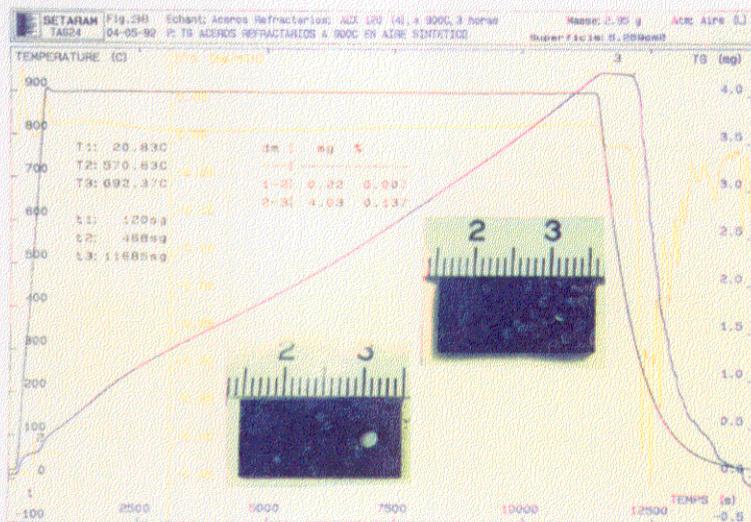
El gráfico (GRP13) presenta, para los tres materiales, la representación de los datos de la tabla II, con los valores de  $\Delta W/s$  y  $(\Delta W/s)^2$  frente al tiempo. Puede verse, a partir de  $(\Delta W/s)^2$  frente al tiempo, que los tres materiales siguen, hasta los 60 minutos, un comportamiento correspondiente a una cinética parabólica  $\Delta W/s = k_p t^{1/2}$ . Dicho comportamiento se hace extensivo hasta los 180 minutos para los materiales más aleados, mientras que el AISI 304 se separa definitivamente de lo que puede ser considerado como un adecuado comportamiento refractario.



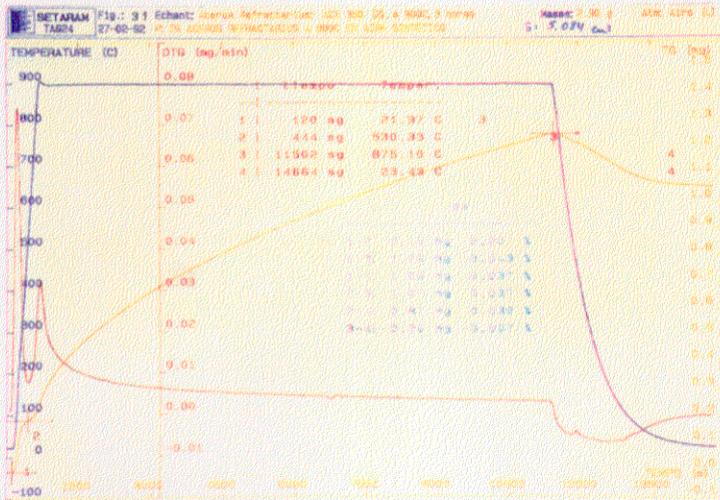
GRP 10



(ME 10), (ME 10'), ... (ME 10'')



GRP 10'



GRP 11



(ME 11)

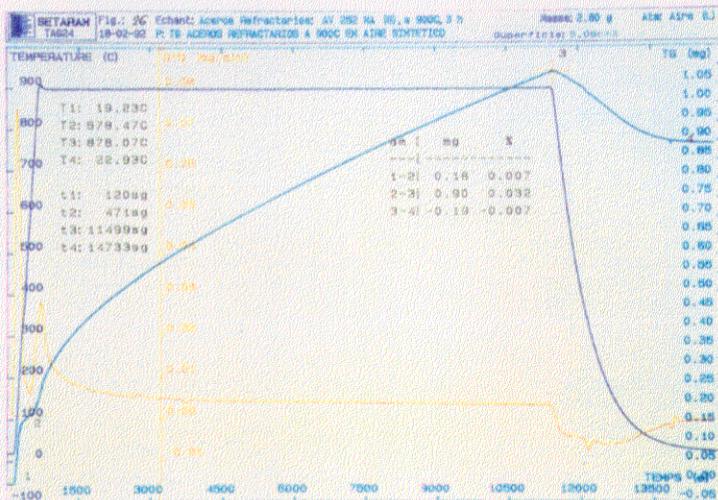


(ME 11')



(ME 11'')

(ME 12)



GRP 12

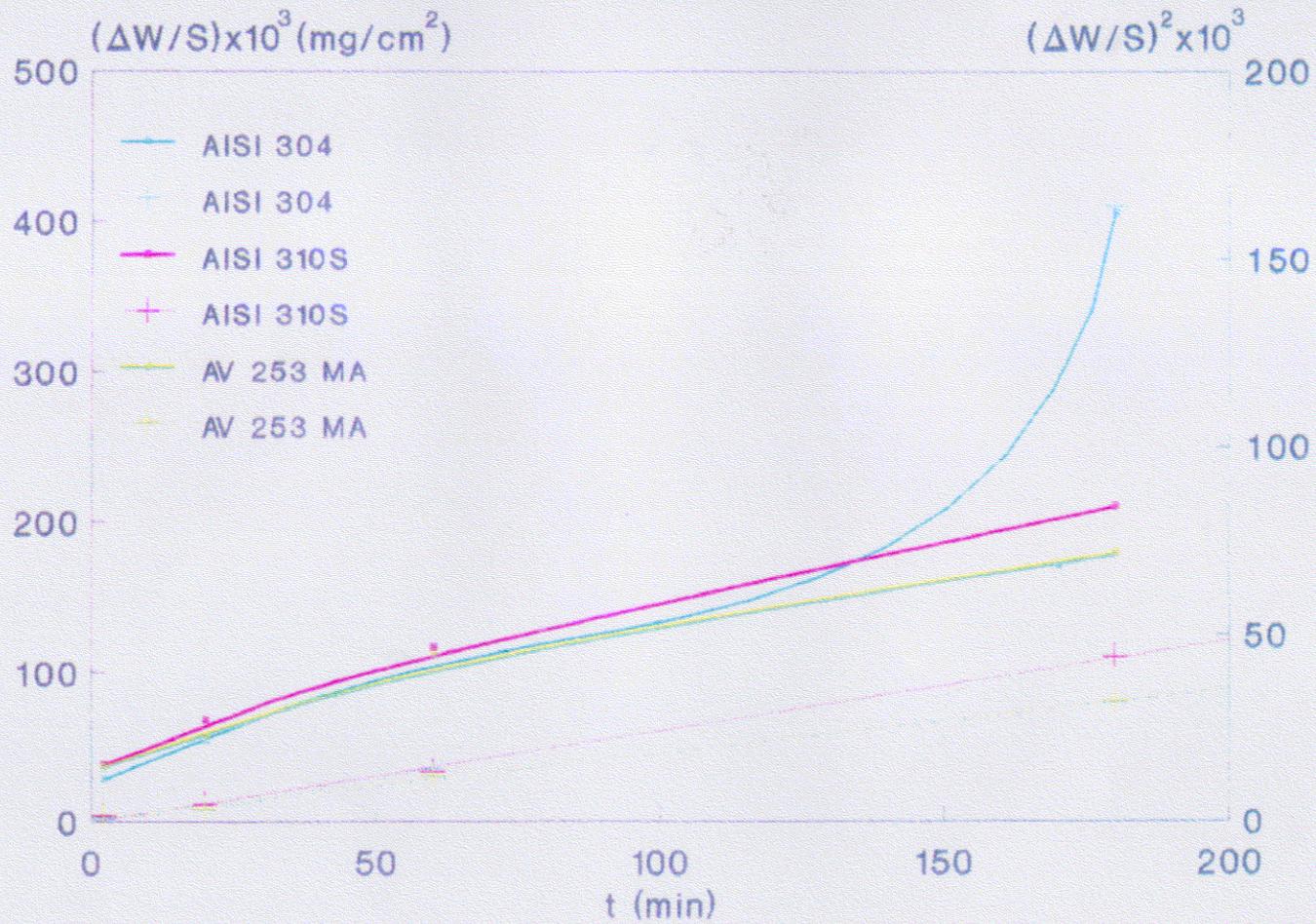


(ME 12')



(ME 12'')

ESTUDIO COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO REFRACTARIO  
 A 900°C EN AIRE SINTETICO DE LOS INOXIDABLES  
 AISI 304/AISI 310S/AV 253 MA



GRP 13

inducción)<sup>9</sup> resultante de la formación de una barrera de difusión de óxidos muy ricos en cromo, fenómeno que algunos autores señalan como cambio de cinética tipo I (Type I Break)<sup>8</sup>.

Conforme procede la oxidación, falla el carácter protector de la película base en posiciones distribuidas al azar, permitiendo el rápido crecimiento de nódulos localizados de óxidos policristalinos<sup>5</sup>. Estos nódulos, ya presentes al cabo de 1 hora a 900°C, continúan creciendo y se forman otros, dándose un fenómeno de coalescencia nodular, evidenciado al término del ciclo de 3 horas a 900°C.

Extendida la permanencia en temperatura, el crecimiento y la coalescencia nodular daría lugar a que la original película base protectora estuviese totalmente cubierta por las formaciones nodulares<sup>4,5,9</sup>.

El desprendimiento de la cascarilla corresponde a las superficies ocupadas por los nódulos, quedando los óxidos adheridos en las zonas libres de nódulos. En dichas zonas sigue, probablemente, la cinética parabólica típica de barreras efectivas de difusión<sup>4,5,8,9</sup>.

La escasa presencia de subcascarilla y precipitados internos en el AISI 304, en comparación con la abundancia de los mismos en los materiales más aleados, es una posible causa de la falta de resistencia al descascarillado del 18Cr 8Ni a 900°C, al actuar dichos precipitados especialmente ricos en SiO<sub>2</sub>, como anclajes de la película de oxidación para que se mantenga coherente<sup>4,5,8,9</sup>.

Mientras la ley parabólica sería aplicable a los crecimientos limitados por la difusión a través de películas de sólidos coherentes, cuando estas películas fallan, el gas oxidante accede directamente al metal y la velocidad de reacción, aunque sea localmente, sigue una ley lineal,  $\Delta W/s = \Delta W/s = Kpt$ . Los crecimientos exponenciales se asocian, con frecuencia, a fenómenos de oxidación interna rápida (oxidación catastrófica). Las apariencias cristalinas deberían ser tomadas como evidencias relativas, toda vez que los cristales romboédricos pueden parecer hexagonales por la presencia de las formas hexagonales dominantes, de la misma manera que los cristales hexagonales pueden parecer romboédricos.

**ABRIR CAPITULO 3.2**

