



**ABRIR CAPÍTULO 3**

### **3.2. OXIDACIÓN AL AIRE A ALTAS TEMPERATURAS DEL ACERO INOXIDABLE AISI 304: EFECTOS EN EL COMPORTAMIENTO A 900°C, DE LA APLICACIÓN SUPERFICIAL DE NITRATO DE LANTANO SOBRE EL MATERIAL CON UNA CAPA PREVIA DE OXIDACIÓN, BASADA EN $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .**

#### **3.2.1. CONDICIONES ESPECÍFICAS DEL ESTUDIO.**

En la primera parte de los trabajos se planteó la comprobación experimental de que el clásico AISI 304 no tiene un comportamiento típicamente refractario, a la temperatura de 900°C en aire sintético circulante a 1 atmósfera de presión. Tal comprobación se hizo empleando como referencia los comportamientos de dos materiales inoxidables diseñados para el uso refractario a la temperatura considerada: AISI 310S y AV 253MA.

En esta segunda parte, se aborda el estudio del comportamiento del AISI 304 al que previamente se le crea una capa de oxidación controlada mediante un tratamiento térmico con permanencia de 2 minutos a 900°C y sobre la que se aplica una nebulización mediante spray de una solución de nitrato de lantano como elemento activo. En esencia, a la probeta se le aplica el programa específico de ensayo (2.4.3.1.), de modo que tras la fase inicial de creación de capa de oxidación controlada y nebulización con sal de lantano, se la somete a un total de tres ciclos con mantenimientos isotérmicos a 900°C durante 2h, 56h y 70 h. La identificación de la probeta es ACX 120 (8).

#### **3.2.2. FASE INICIAL DE CREACIÓN DE UNA CAPA CONTROLADA DE OXIDACIÓN.**

Las condiciones experimentales quedan fijadas en el punto 2.4.3.1.1. El gráfico (GRP 14) presenta las curvas TG y DTG, así como la del ciclo térmico T °C/t sg. En el mismo gráfico se ofrecen fotografías del aspecto de las superficies de la probeta tras esta fase inicial de oxidación.

Las probetas se obtienen con el típico aspecto acaramelado -temper color- y las curvas son prácticamente las mismas que describen los comportamientos en mesetas isotérmicas a 2 minutos de los materiales ensayados en la primera parte del estudio (GPR 1).

En este caso, la ganancia neta de peso es de 0,13 mg al término del ciclo, que para una superficie de 5,273 cm<sup>2</sup> se corresponde con 0,025 mg/cm<sup>2</sup>, equivalente a la creación de una capa de óxidos de 0,16 μm de espesor medio teórico<sup>8</sup>. Está bien establecido el carácter de esta capa de oxidación, formada esencialmente por óxidos romboédricos ricos en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>3,5,7,8,11</sup>.

Las micrografías electrónicas (ME13), (ME14), (ME15) y (ME16) muestran los aspectos superficiales de los óxidos creados y las secciones transversales de los mismos, en la probeta ACX 120 (6) que tuvo exactamente el mismo tratamiento que la que estamos considerando.



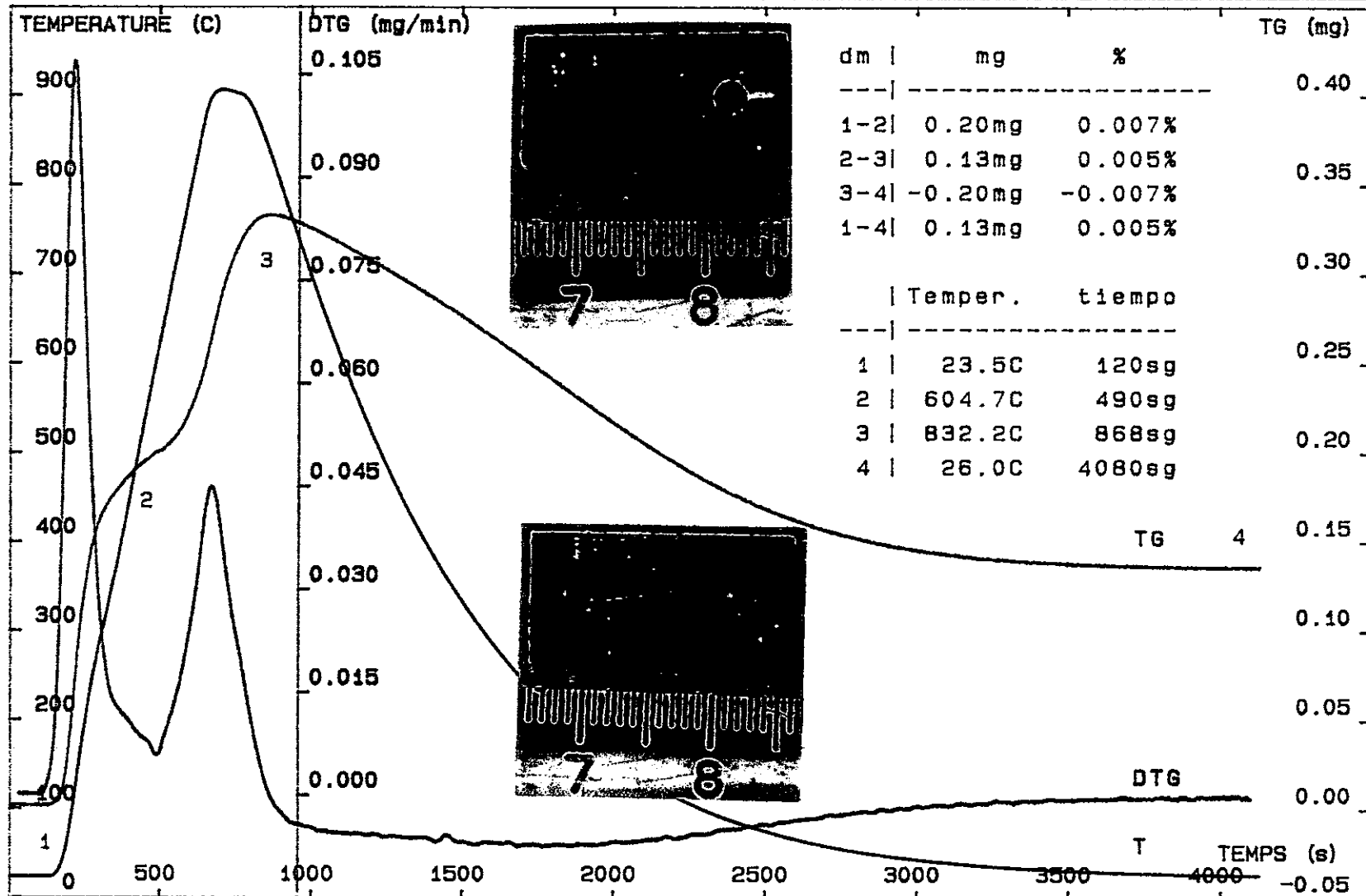
Fig.:

Echant: Aceros Refractarios: ACX 120 (8), 900C, 2 min  
 P: TG ACEROS REFRACTARIOS A 900C EN AIRE SINTETICO

Masse: 2.91 g

Atm: Aire (L)

Superficie:

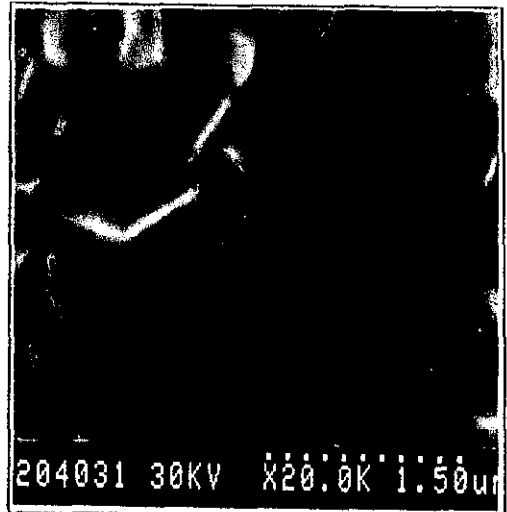
5.232cm<sup>2</sup>

Aisi 304 (ACX 120) probeta n° 8

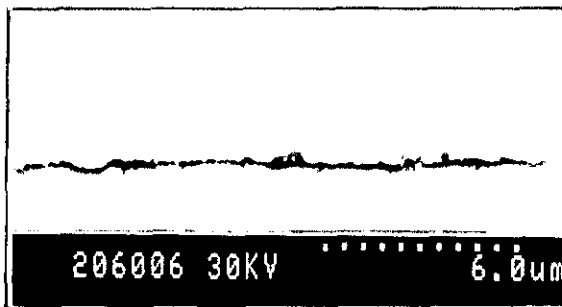
Aspecto superficial de los óxidos creados por tratamiento térmico previo 900° c/2min. Las imágenes fueron tomadas al M.E.B. sobre una probeta n°6 que había seguido el mismo tratamiento que la n° 8.



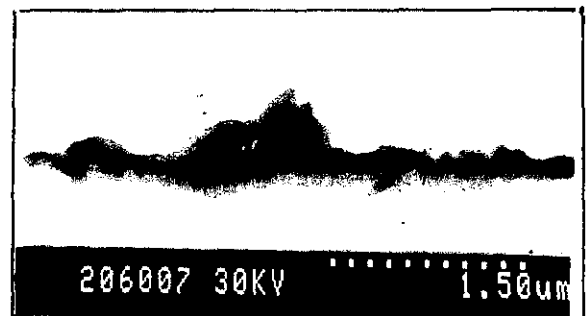
ME 13



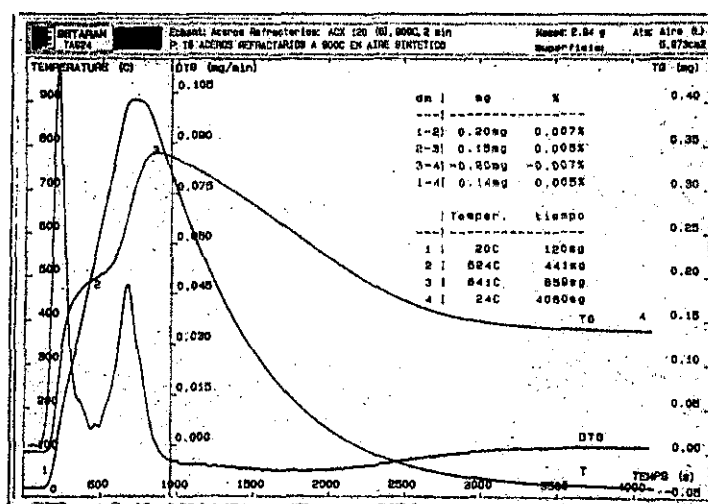
ME 14



Corte transversal de la probeta n° 6. ME 15



ME 16



Curvas TG y DTG de la probeta n°6.

GRP 1

Existe una buena concordancia entre el espesor promedio calculado, de la capa de oxidación, y el espesor real determinado a partir de las observaciones de los cortes transversales de probetas del mismo material tratadas de la misma forma. En ellas se observa que los subóxidos y precipitados internos son muy escasos, la capa de oxidación es bastante uniforme y en algunos puntos aparecen creciendo formaciones cristalinas sobre la capa base de oxidación.

### 3.2.3. IMPREGNACIÓN CON SALES DE LANTANO.

Se sigue el procedimiento (4.3.1.2.), mediante varias aplicaciones breves del spray y periodos de secado. Trás cada aplicación se comprueba el peso de la probeta. La probeta recibió un peso total de solución de 0,0133 g. Trás las operaciones de secado, el incremento total de peso de la probeta fue de 0,0008 g, dato inseguro, por lo que el de referencia debe ser el del peso de la solución recibida. Se puede tener una estimación de la sal depositada sobre la probeta considerando, como aproximación, que la solución de nitrato de lantano tenga una densidad de 1 g/c.c.:

$$\frac{43,302 \text{ g}}{1000 \text{ cc}} \cdot 0,0133 \text{ cc} = 0,0006 \text{ g depositados de } (\text{NO}_3)_3\text{La} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Este cálculo obtiene una cifra del orden del dato obtenido de 0,0008 g .

Una forma práctica de plantear el resultado es expresarlo por unidad de superficie:

$$\frac{0,0006 \text{ g}}{5,232 \text{ cm}^2} = 10^{-4} \text{ g de } (\text{NO}_3)_3\text{La} \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{cm}^2 < > 1 \text{ g sal/m}^2$$

Este valor medio de la aplicación supondría una densidad promedio de  $1,6 \times 10^{17}$  átomos de Lantano/cm<sup>2</sup> .

### 3.2.4 TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE OXIDACIÓN

La Tabla III es un resumen dando cuenta de la duración de los ciclos.  $\triangle W/S$  después de cada ciclo y las principales observaciones.

**TABLA III**

|               | Tiempo a 900°C      | $\Delta W/s$ (mg/cm <sup>2</sup> ) | OBSERVACIONES                                                                                                                                                                                       |
|---------------|---------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| FASE INICIAL  | 2 minutos           | 0,025                              | Creación de una capa de óxidos de 0,16μm de espesor medio teórico. Le sigue nebulización con sal de lantano equivalente a 1 g (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> La.6H <sub>2</sub> O / m <sup>2</sup> |
| PRIMER CICLO  | 2 horas             | 0,040                              | No hay desprendimiento de cascarilla tras el enfriamiento. El crecimiento equivalente de la capa de óxidos es de 0,26μm (espesor acumulado = 0,16 μm + 0,26μm = 0,42μm)                             |
| SEGUNDO CICLO | 56 horas            | 0,180                              | No hay desprendimiento de cascarilla tras el enfriamiento. El crecimiento equivalente de la capa de óxidos es de 1,15μm (espesor acumulado = 0,42 μm + 1,15μm = 1,57μm)                             |
| TERCER CICLO  | 70 horas            | 0,080                              | No hay desprendimiento de cascarilla tras el enfriamiento. El crecimiento equivalente de la capa de óxidos es de 0,51μm (espesor acumulado = 1,57μm + 0,51μm = 2,08μm)                              |
| TOTAL         | 128 horas 2 minutos | 0,325                              | No hay desprendimiento de cascarilla. 2,08μm de espesor teórico medio de la capa de oxidación.                                                                                                      |

La gráfica (GRP15) representa  $dW/s$  (mg/cm<sup>2</sup>) y  $(dW/s)^2$  (mg/cm<sup>2</sup>) frente al tiempo en horas, para la experiencia de tres ciclos. La gráfica (GRP16) representa las aproximaciones matemáticas a la curva  $(dW/s)/t$ .

Puede verse que, aunque el aspecto general (GRP15) aparenta un comportamiento aproximadamente parabólico, los mejores ajustes se corresponden a una cinética inicial extraordinariamente protectora que dura no menos de 9 horas, abarcando el primer ciclo de 2 horas y hasta 7 horas del segundo ciclo, del tipo:

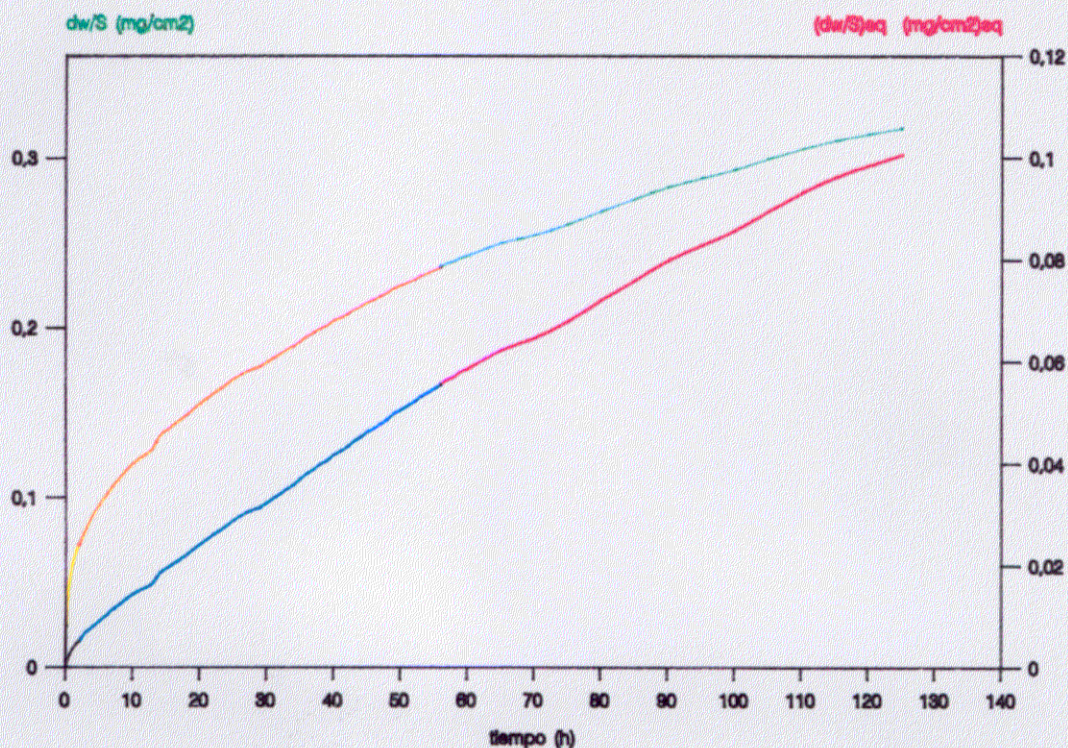
$$\frac{\Delta W}{s} = K_p t^{1/3}, \text{ donde } K_p = 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mgcm}^{-2} \text{ h}^{-1/3}$$

seguida por periodos de cinéticas de orden entre 1 y 0,78.

Si consideramos que, en la primera parte, el mismo material, sin nebulización de solución de lantano, alcanzaba despues de 3 horas a 900°C unos valores mínimos de  $\Delta W/s = 0,405$  mg/cm<sup>2</sup>, equivalentes a un espesor medio de capa de oxidación de 2,59μm, con un fenómeno importante de descascarillado, podemos concluir que ha sido muy importante la acción protectora del tratamiento con la sal de lantano en la mejora del comportamiento refractario (tabla IV).

**TABLA IV**

| Material          | Adición de lantano | Ciclos | (HORAS) Tiempo a 900°C | (mg/cm <sup>2</sup> ) $\Delta W/s$ | Espesor óxidos μm | Desprendimiento óxidos |
|-------------------|--------------------|--------|------------------------|------------------------------------|-------------------|------------------------|
| AISI-304(ACX-120) | NO                 | NO     | 3                      | 0,405                              | 2,59              | Fuerte                 |
| AISI-304(ACX-120) | SI                 | 3      | 128                    | 0,325                              | 2,08              | NO                     |



S = 5,232 cm²

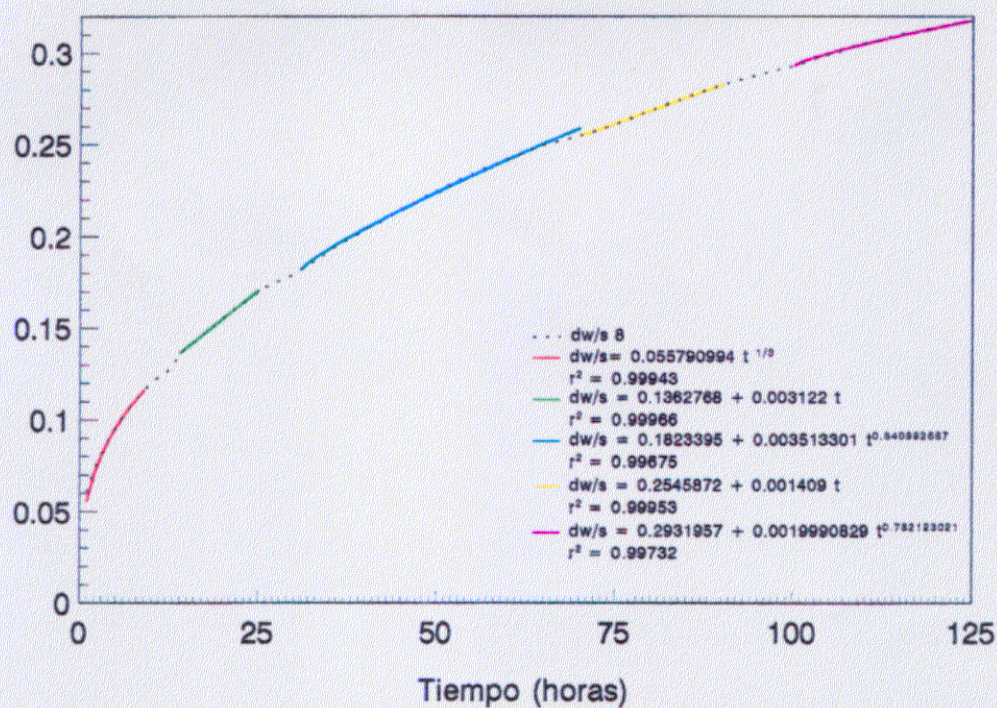
AISI 304 (ACX 120) PROBETA N° 8

900°C/2 min/La/900 °C/128 h

APROXIMACIONES MATEMÁTICAS A LA CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA

dw/s (mg/cm²)

GRP 16



### 3.2.5. ASPECTOS SUPERFICIALES AL TÉRMINO DEL TRATAMIENTO DE TRES CICLOS.

Las fotografías 24, 25, 26 y 27 muestran aspectos generales y detalles de las superficies de las probetas al término de las 128 horas a 900°C de los tres ciclos térmicos. Aparecen algunas manchas claras de aspecto cristalino, sobre un fondo uniforme de óxidos de color oscuro. No se aprecian zonas nodulares ni de descascarillado.

### 3.2.6. OBSERVACIONES AL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO DE LAS SUPERFICIES OXIDADAS.

Las imágenes (ME17), (ME18), (ME19) y (ME20) han sido obtenidas en un área correspondiente a la capa aparentemente homogénea de color oscuro que recubre la probeta (a excepción de las manchas claras referidas más arriba). Puede verse que la homogeneidad es aparente, presentándose bandas de color más claro y bandas de color más oscuro en la (ME17) obtenida con electrones retrodispersados. Las formas cristalinas son típicamente cúbicas (octaédricas), con cristales pequeños en el fondo y más engrosados los más externos. El relieve es el típico de surcos y caballones, los surcos correspondientes a las bandas claras y los caballones a las oscuras.

### 3.2.7. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS SUPERFICIES OXIDADAS.

La presencia de los picos correspondientes a la austenita, asegura que la penetración en la capa de óxidos ha sido completa, hasta la originaria matriz austenítica del 18Cr8Ni. La presencia de la espinela  $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Mn}$ ), es muy destacada, detectándose también, como minoritaria la de  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Mn}$ ), así como el óxido mixto  $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$  y señales de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

### 3.2.8. MAPAS DE RAYOS X Y MICROANÁLISIS SOBRE LAS SUPERFICIES OXIDADAS.

La imagen de electrones retrodispersados (ME21) muestra bandas claras y oscuras que se corresponden bien con la distribución del lantano (ME28): bandas claras de mayor concentración de lantano, bandas oscuras, menor concentración. A su vez, las bandas ricas en lantano son aparentemente más pobres en cromo y manganeso y las pobres en lantano, más ricas en cromo y manganeso (ME23), (ME26).

En las bandas oscuras aparecen ciertas "islas", bien visibles en la imagen de electrones secundarios (ME22). En estas "islas", las concentraciones de cromo son especialmente elevadas y aparecen señales de Fe, Ni, Si y desaparece prácticamente el Mn: (ME23), (ME24), (ME25), (ME26), (ME27).

Estas "islas" situadas en las bandas oscuras, pobres en lantano, que son especialmente ricas en cromo y muy pobres en manganeso, son, probablemente, microáreas en las que se ha producido descascarillado, basados en la apariencia de la imagen de electrones secundarios. Admitiendo esta posibilidad, tras el

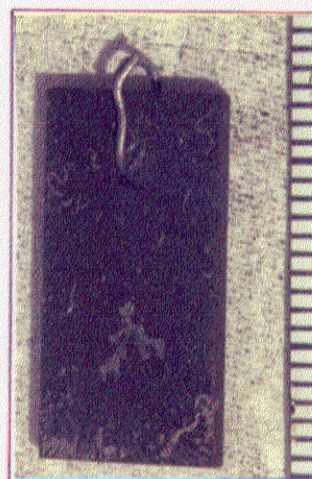
AISI 304 (ACX 120) PROBETA N° 8

900°C/2 min/La/900°C/128h.  
AIRE SINTETICO

ASPECTOS SUPERFICIALES Y DETALLES DE LA PROBETA AL TERMINO DE LAS 128 HORAS



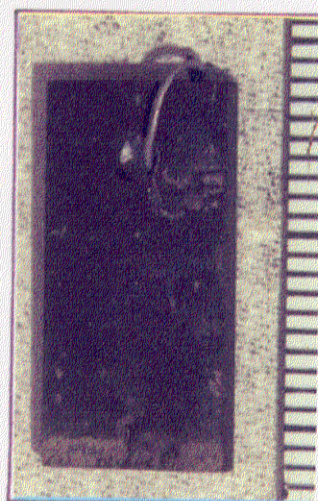
F 25



F 24



F 27



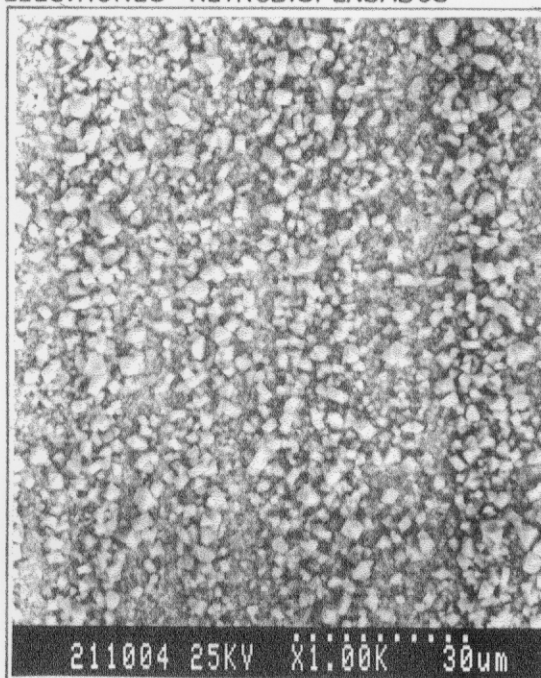
F 26

AISI 304 (ACX 120) probeta nº 8

900°C/2min./La/900°C/128h.

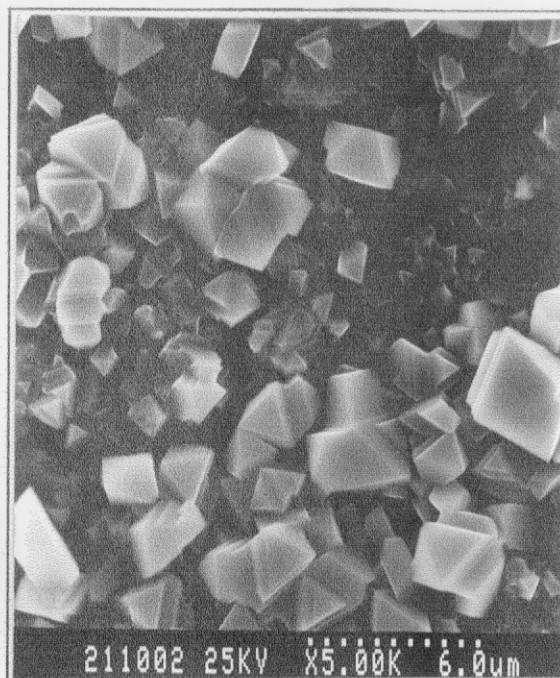
OBSERVACION SUPERFICIAL

ELECTRONES RETRODISPERSADOS



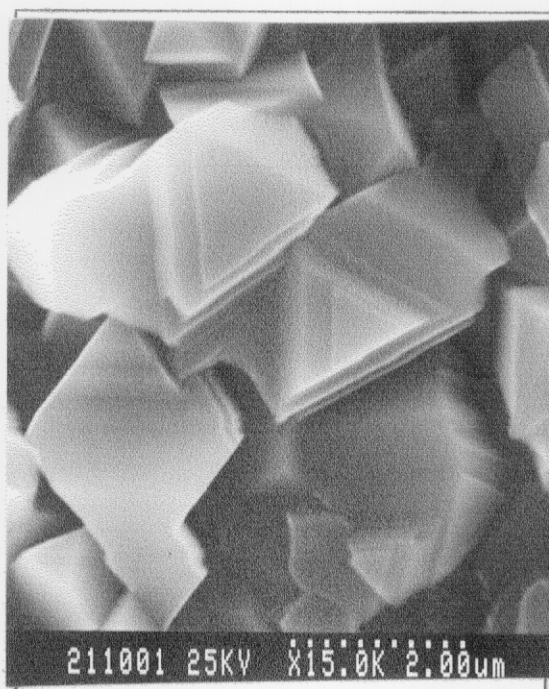
Bandas claras y oscuras

ME 17



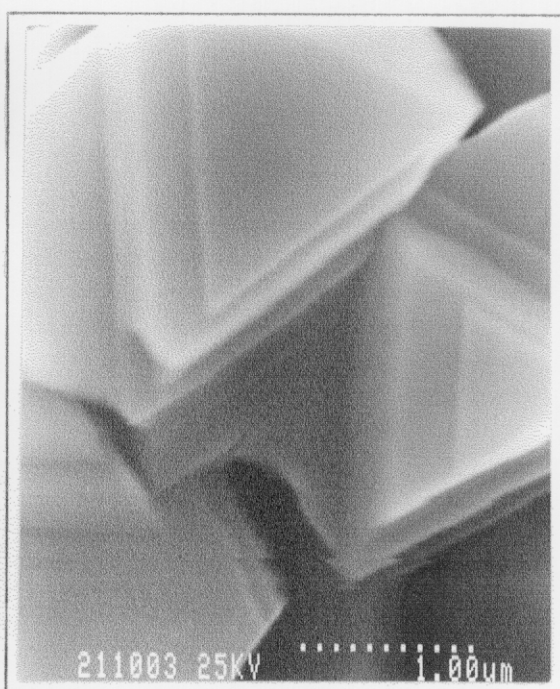
Detalle cristalización (Tipicos octaedros)

ME 18



Detalle

ME 19



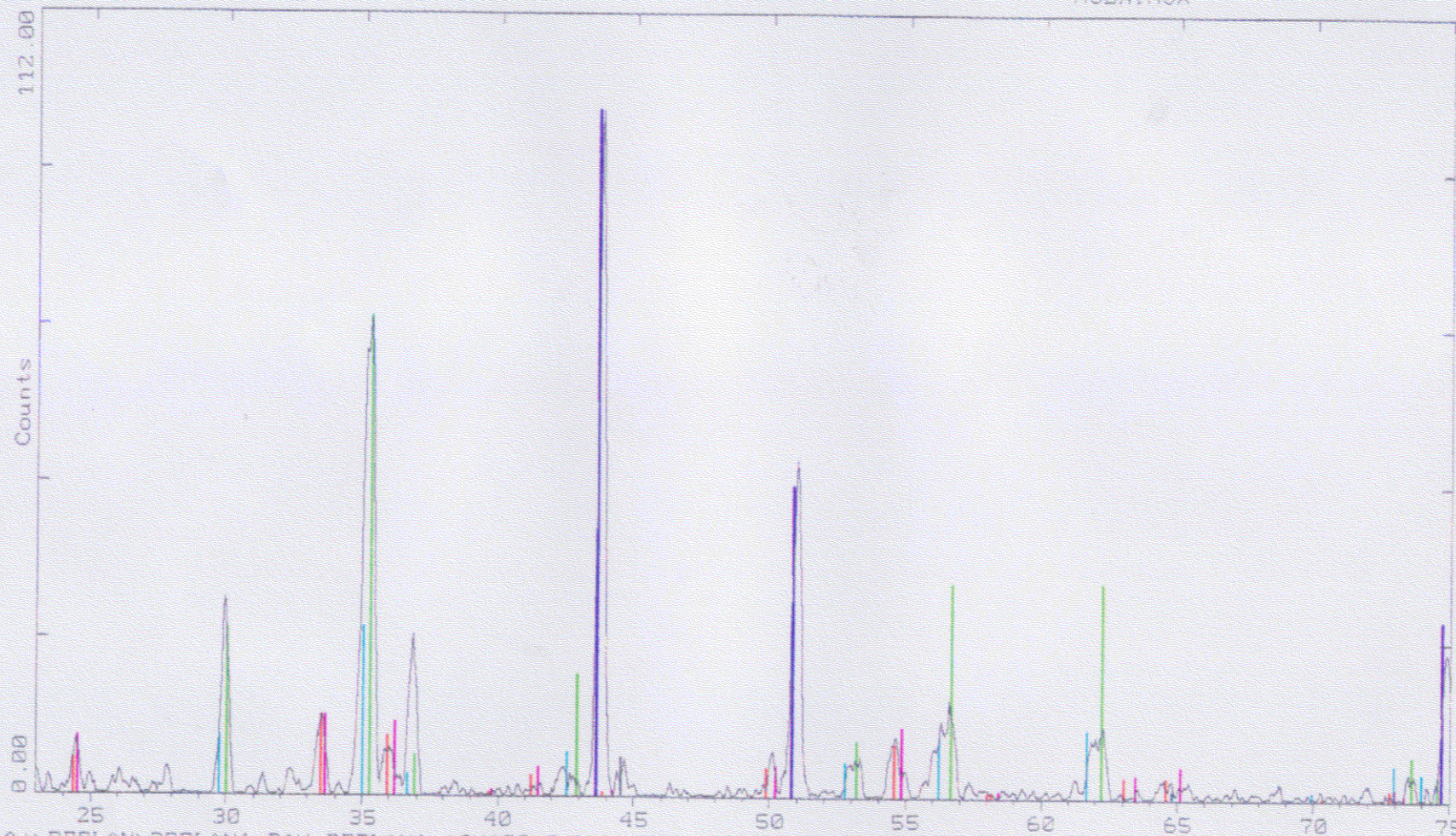
Detalle

ME 20

2-Theta - Scale

ACERINOX

GRP 17



A:\REFLAN\REFLAN1.RAW REFLAN1 ACX120-8 LA (CT: 2.0s, SS:0.050dg, WL: 1.5409Ao)  
 C:\DIFFRAC\MNCR204.DIF CRMNO-3 MNCR204 COMERCIAL (WL: 1.5409Ao)  
 10-0319 | MnFe2O4 Jacobsite syn (WL: 1.5409Ao)  
 35-1112 \* Cr1.3Fe0.703 Chromium Iron Oxide (WL: 1.5409Ao)  
 38-1479 \* Cr2O3 Eskolaite syn (WL: 1.5409Ao)  
 33-0397 \* Cr0.19Fe0.7Ni0.11 Chromium Iron Nickel stainless steel (WL: 1.5409Ao)  
 34-0396 | Fe-Cr Iron Chromium L stainless steel (WL: 1.5409Ao)

descascarillado quedaría al descubierto una capa subyacente muy rica en  $\text{Cr}_2\text{O}_3^{3,5,7,8}$ , que explicaría lo observado en (ME23) en cuanto a alta concentración de cromo y (ME26) en práctica ausencia de Mn. Las localizaciones ricas en Ni (ME24), Fe (ME25) y Si (ME27) pudieran pertenecer a partículas metálicas enriquecidas en níquel, típicas del fenómeno de "metal atrapado" en zonas de crecimientos nodulares de óxidos<sup>5,8</sup>, ó a restos de óxidos de Fe y Ni, estratificados, correspondientes a la cascarilla que se desprendió en su mayor parte, así como del silicio de la quasi barrera rica en sílice bajo la capa inicial rica en  $\text{Cr}_2\text{O}_3^{7,8}$ . Esta quasi barrera de  $\text{SiO}_2$  es característica de estos materiales en fenómenos de oxidación a altas temperaturas<sup>3,5,7,8</sup> y no se detectaría en el mapa de rayos X debido al grueso de cristales de óxidos que en general cubre la capa inicial de oxidación. Sólo sería detectable en las áreas donde ha existido un desprendimiento de la cascarilla, dejando al descubierto las primeras capas de oxidación.

Los microanálisis normalizados en las zonas claras -ricas en lantano- y en las zonas oscuras -pobres en lantano- manifiestan una gran repetibilidad y podemos decir que, consecuentemente, una buena homogeneidad de la composición global de los volúmenes analizados, Los resultados medios se ofrecen en la Tabla V.

**TABLA V**

| ZONA CLARA (RICA EN LANTANO) |        |       |                         |        | ZONA OSCURA (POBRE EN LANTANO) |        |       |                         |        |
|------------------------------|--------|-------|-------------------------|--------|--------------------------------|--------|-------|-------------------------|--------|
| Elemento                     | % Peso | % At  | Oxidos**                | % Peso | Elemento                       | % Peso | % At  | Oxidos                  | % Peso |
| Si                           | 0,07   | 0,085 | $\text{SiO}_2$          | 0,14   | Si                             | 0,06   | 0,069 | $\text{SiO}_2$          | 0,12   |
| Cr                           | 40,72  | 26,67 | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | 59,52  | Cr                             | 43,21  | 26,68 | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | 63,15  |
| Mn                           | 21,22  | 13,15 | OMn                     | 27,40  | Mn                             | 28,20  | 16,48 | OMn                     | 36,41  |
| La                           | 11,03  | 2,70  | $\text{La}_2\text{O}_3$ | 12,93  | La                             | 0,13   | 0,026 | $\text{La}_2\text{O}_3$ | 0,15   |
| O*                           | 26,96  | 57,39 |                         |        | O*                             | 28,40  | 56,75 |                         |        |

\* (balance al 100%).

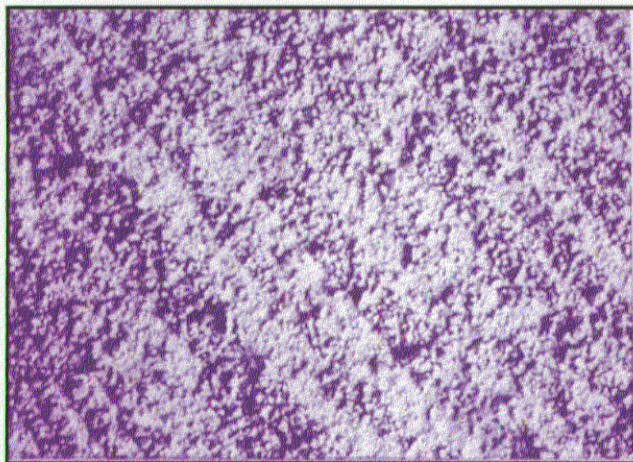
\*\* Formulaciones hipotéticas de óxidos simples.

Estos datos analíticos obtenidos por E.D.S. sobre localizaciones superficiales, el hecho de la gran repetibilidad de los mismos así como las composiciones en forma de óxidos hipotéticos, serán discutidos más adelante, conforme se vaya completando las observaciones con las diferentes técnicas.

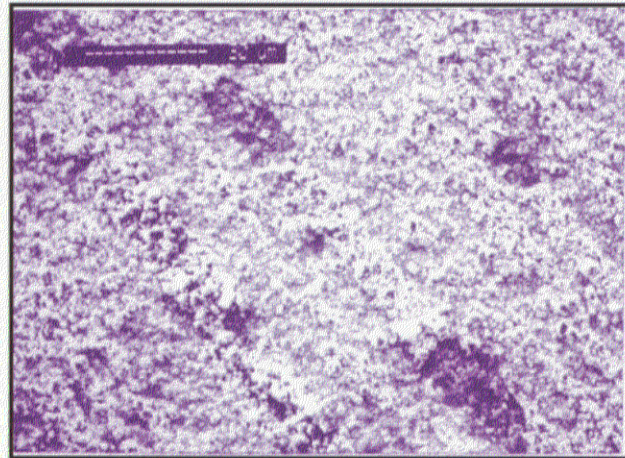
### 3.2.9. SECCIONES TRANSVERSALES: OBSERVACIONES Y MEDIDAS AL MICROSCOPIO METALOGRAFICO.

La probeta, tal como sale de la termobalanza tras los ciclos térmicos, se metaliza con platino y se recubre electrolíticamente con níquel y se somete al pulido metalográfico (ver descripción de Técnicas y Equipamientos).

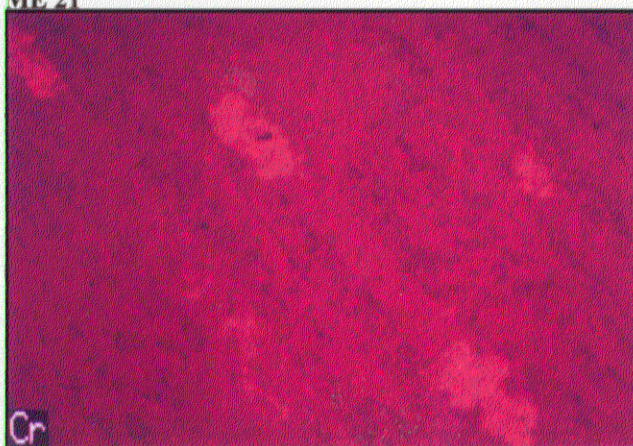
El croquis 12 da información sobre la sección preparada, que es una de las superficies laterales mayores (20 mm x 2 mm).



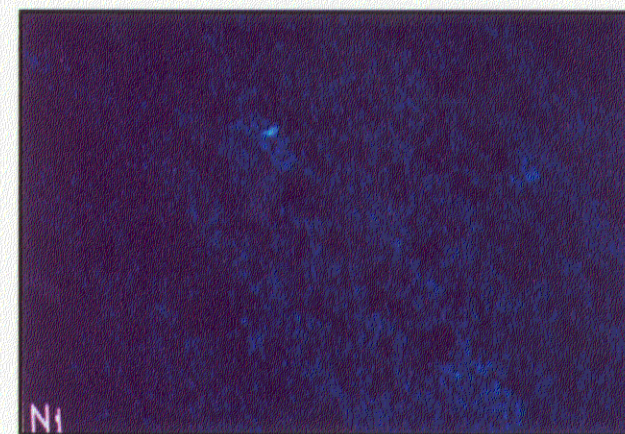
ME 21



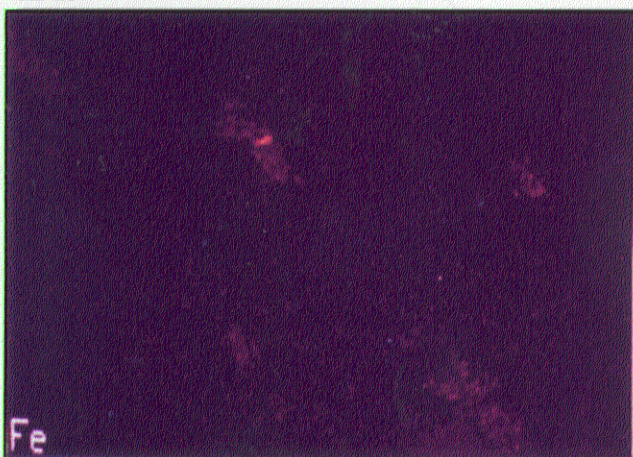
ME 22



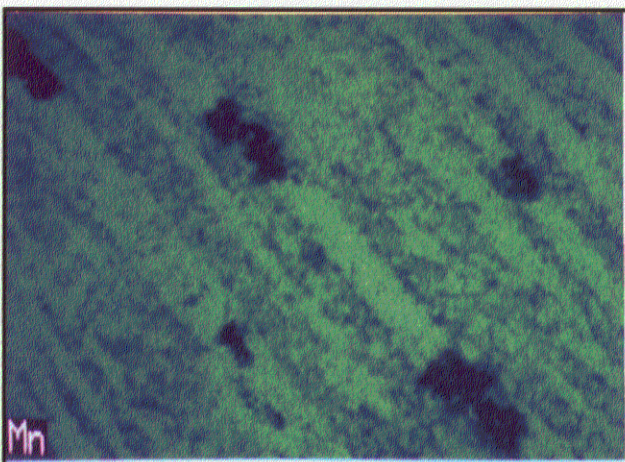
ME 23



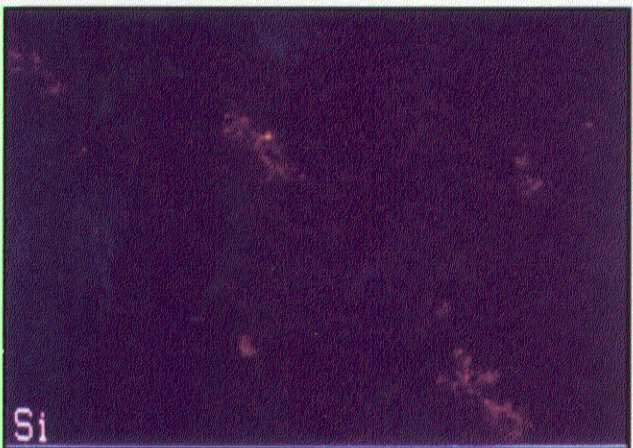
ME 24



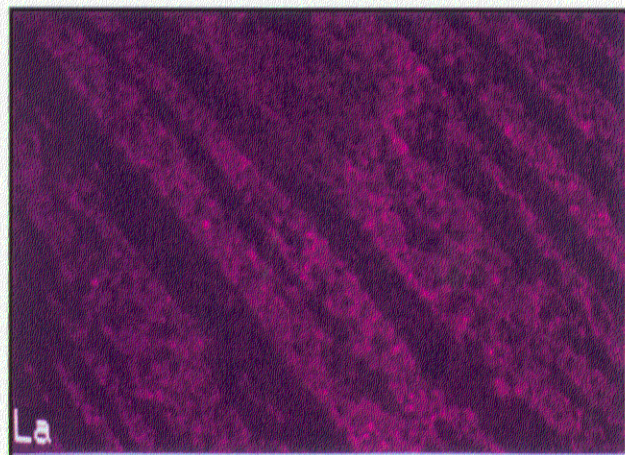
ME 25



ME 26



ME 27



ME 28

El principal objeto de las observaciones al microscopio óptico consiste en describir pormenorizadamente el ó los tipos de cascarilla formada en todo el perímetro de la sección, de manera que la información obtenida, cualitativa y cuantitativamente, sirva de base para juzgar sobre la distribución de los óxidos, los tipos probables de cinética asociados a los óxidos presentes y en última instancia para establecer criterios de homogeneidad de respuesta del material al tratamiento. Un primer pulido metalográfico consigue una sección de observación inmediatamente próxima al lado original de la probeta, ya que apenas se rebajó 1 mm. del ancho.

Sobre este primer pulido se hacen las siguientes observaciones:

**Lado corto DA:** unos 2/3 de la longitud presenta cascarilla con espesores entre 1 y 3  $\mu\text{m}$ , con profundos y gruesos "anclajes" de precipitados intergranulares y subyacentes, típicos de barrera ricas en  $\text{SiO}_2^{3,5,7,8}$ ; 1/3 de la longitud presenta cascarilla separada de la matriz metálica o rota. las esquinas presentan un efecto de "canteo" -ver el croquis nº 13-.

**Lado corto BC:** en toda la longitud presenta cascarilla con espesores entre 1 y 3  $\mu\text{m}$ . En las esquinas se da el mismo efecto de "canteo" y los "anclajes" de precipitados menos abundantes y marcados que en el lado DA, con dos longitudes de unas 50  $\mu\text{m}$  cada una sin presencia de precipitados.

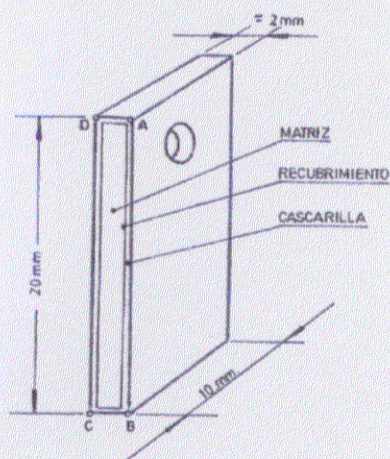
**Lado largo AB:** un 74% de la cascarilla con espesores entre 1 y 3  $\mu\text{m}$  -ver micrografías ópticas (M1) y (M2)- Un 13,5% de la cascarilla con espesores entre 3 y 5  $\mu\text{m}$  y un 10% entre 5 y 8  $\mu\text{m}$ . Un 2,5% de la longitud está ocupada por nódulos dispersos -ver micrografías ópticas (M3), (M4) y (M5)- con espesores entre 15 y 20  $\mu\text{m}$  en las cúpulas y entre 40 y 60  $\mu\text{m}$  de longitud.

La longitud ocupada por cascarilla entre 1 y 3  $\mu\text{m}$  presenta "anclajes" de precipitados subyacentes a la cascarilla e intergranulares, aunque hay un 15% de esta longitud prácticamente sin este tipo de precipitados. En las zonas con precipitados, hay un 6% con una red intergranular gruesa y profunda, que se extiende en profundidad en la matriz hasta 3 y 4  $\mu\text{m}$ . Otro 6% de esta cascarilla de entre 1 y 3  $\mu\text{m}$  presenta espesores irregulares y en un 15% se puede apreciar que la cascarilla tiene una zona de división en el espesor -ver (M1)-.

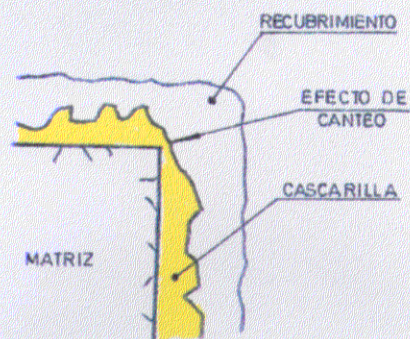
Los escasos nódulos presentes -(M3), (M4), (M5)- suelen presentar huecos en la masa de óxidos, probablemente asociables a desprendimientos en el pulido, y zonas de grises más o menos diferenciados.

**Lado largo CD:** un 78% es cascarilla con espesores entre 1 y 3  $\mu\text{m}$ , de las mismas características que las del lado AB.

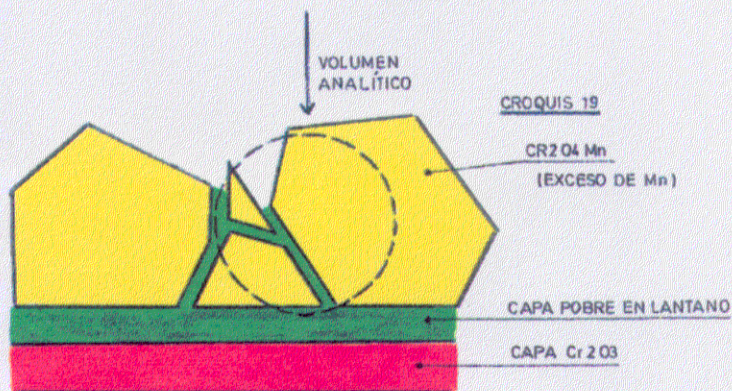
Un 17% tiene espesores entre 3 y 5  $\mu\text{m}$ , que en una tercera parte de los casos presenta una división de capas con una zona oscura intermedia. Un 3,5% entre 5 y 8  $\mu\text{m}$  que, en algunos casos presenta puntos o zonas de rotura de la cascarilla y, en general, esta cascarilla de entre 5 y 8  $\mu\text{m}$  está asociada a una red gruesa y profunda de precipitados intergranulares subyacentes.



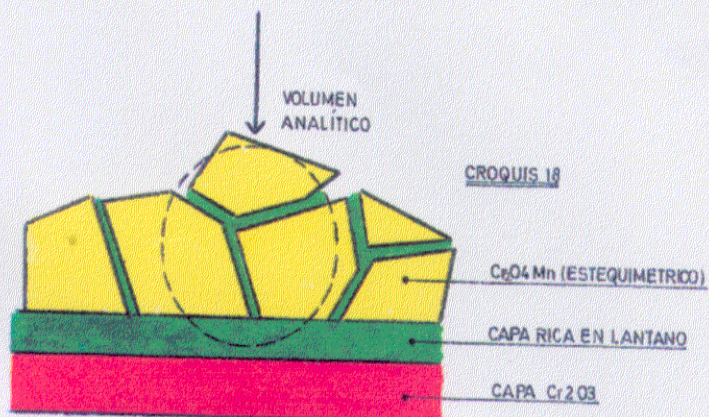
CROQUIS 12



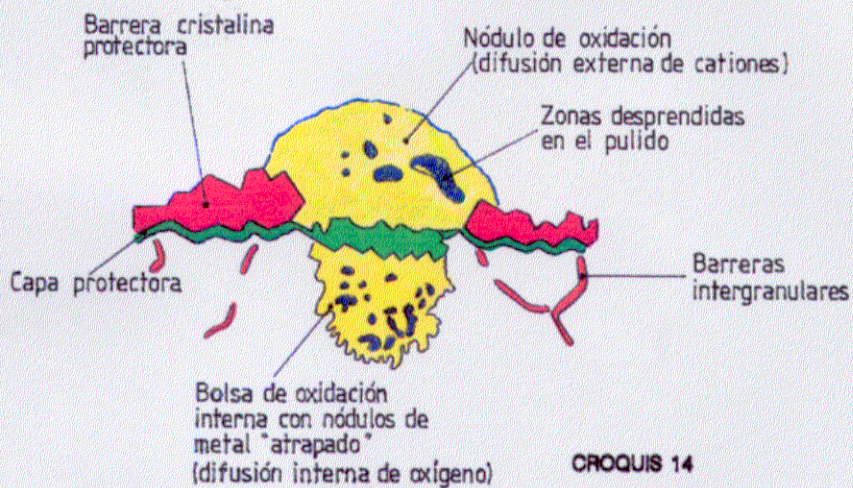
CROQUIS 13



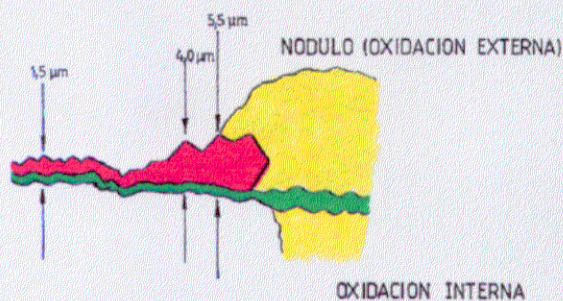
CROQUIS 19



CROQUIS 18



CROQUIS 14

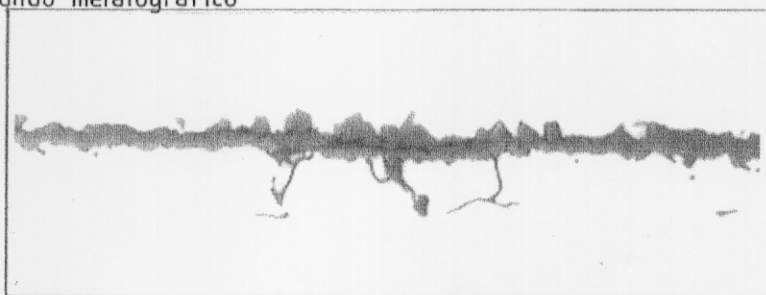


- Mayor crecimiento de la capa cristalina
- Probable menor concentración de lantano

CROQUIS 15

AISI 304 (ACX 120) probeta nº8  
 1º pulido metalográfico

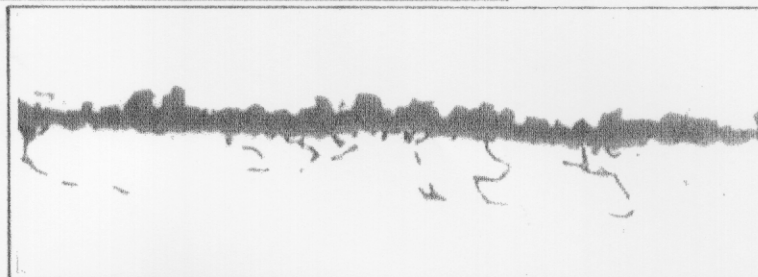
900°C/2 min/La/900 °C/128 h. Corte transversal



×2000  
 Casca tipo protec-  
 tora, con crecimientos  
 cristalizados evidentes en  
 algunos tramos en otros no,  
 con subcasca y raíces  
 tipo Si O<sub>2</sub>. En zonas,  
 líneas oscuras que  
 dividen la casca en zonas.

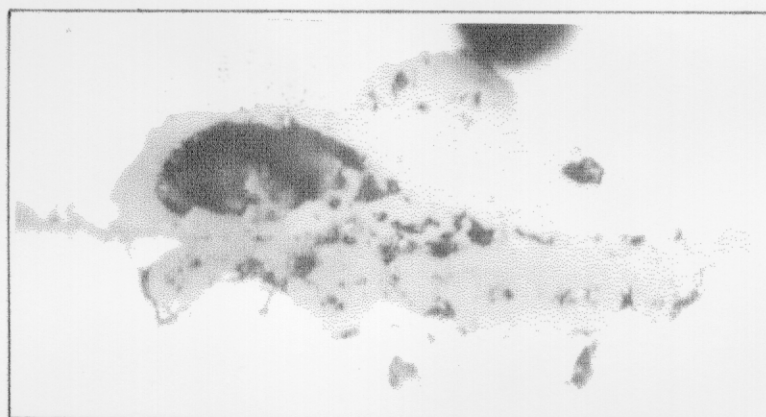
M1

Otro aspecto de la  
 de arriba



×2000

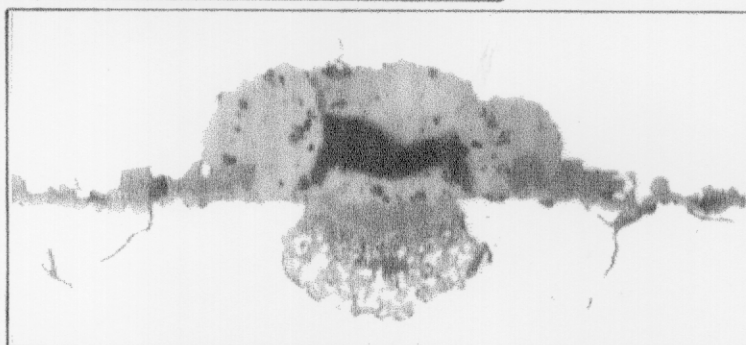
M2



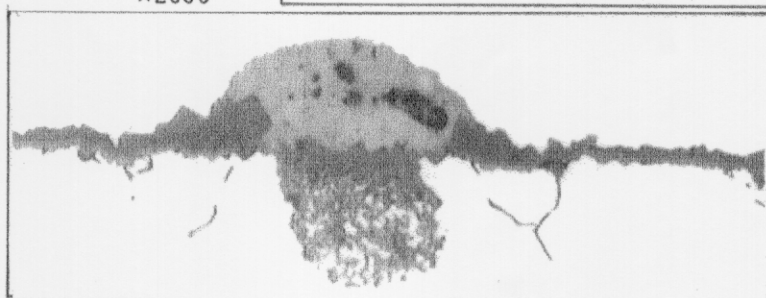
×2000  
 Nódulo

M3

M4



Nódulo  
 ×2000



M5

Nódulo  
 ×2000

Un 1,5% de nódulos similares a los descritos para el lado CD.

Despreciando los lados menores DA y BC frente a los mayores AB y CD, se pueden resumir los datos en la siguiente tabla:

**TABLA VI**

| % Longitud sección | Intervalos de espesor de la capa de óxidos ( $\mu\text{m}$ ) | OBSERVACIONES                                             |
|--------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 76                 | 1 ~ 3                                                        | 85% con precipitados internos. Gran coherencia.           |
| 15                 | 3 ~ 5                                                        | A veces con dos capas diferenciables. Coherencia.         |
| 7                  | 5 ~ 8                                                        | Casi siempre dos capas diferenciables. Fragilidad.        |
| 2                  | 15 ~ 20                                                      | Nódulos entre 40 ~ 60 $\mu\text{m}$ longitud. Fragilidad. |

Un segundo pulido metalográfico avanzó hasta 5 mm. en el ancho de la probeta, encontrándose prácticamente la misma distribución de espesores de cascarilla y de características, con la salvedad de que desaparecían prácticamente los nódulos, encontrándose sólo dos pequeños nódulos en todo el perímetro -ver micrografías ópticas (M6), (M7), (M8).

En general puede decirse que los nódulos observados en las dos secciones metalográficas, están bien delimitados por secciones de capas de óxidos que en la interfase óxidos-atmósfera se muestran poligonales, correspondientes a cristales crecientes en tamaño, a medida que se acercan a la zona nodular. Gráficamente, se explica con la micrografía (M5) y los croquis 14 y 15. En este específico nódulo, la cúpula llega a alcanzar 10  $\mu\text{m}$  de espesor y se observa además, bajo el nódulo, una presumible oxidación interna, invadiendo la matriz metálica, con masas de lo que aparenta ser metal no oxidado, atrapado entre los supuestos óxidos internos, llegando este fenómeno a alcanzar una penetración en el metal de unas 10  $\mu\text{m}$ .

Estas observaciones, si hacemos excepción de los crecimientos cristalinos crecientes a medida que la capa de oxidación se aproxima a los bordes del nódulo, son un clásico en la literatura<sup>3-6,8</sup>.

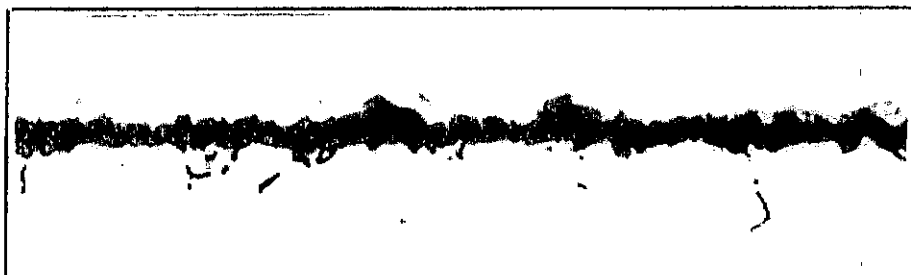
Igual que anteriormente, conforme se aporten otros datos al estudio, se hará una discusión de estas observaciones.

### 3.2.10. SECCIÓN TRANSVERSAL: OBSERVACIONES MAPAS DE RAYOS X Y MICROANÁLISIS, AL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO Y ESPECTROMETRIA DE DISPERSION DE ENERGIAS DE R-X.

La (ME29) muestra la imagen de electrones retrodispersados de una zona de crecimiento de óxidos con un nódulo y el croquis 16 resume las observaciones hechas sobre la (ME29).

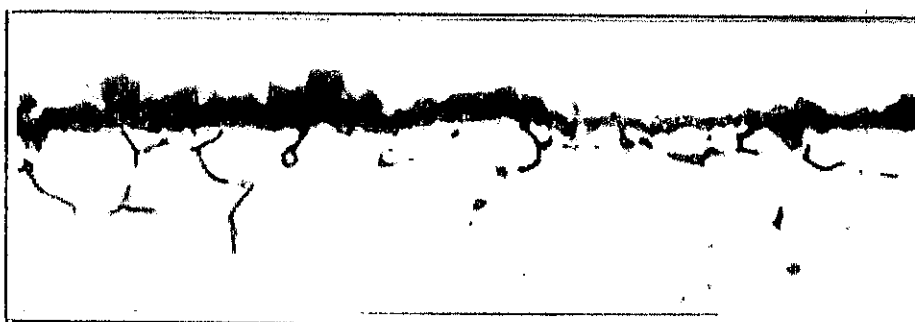
AISI 304 (ACX 120) probeta nº8  
2º pulido metalográfico

900°C/2 min/La/900°C/128 h.  
Corte transversal



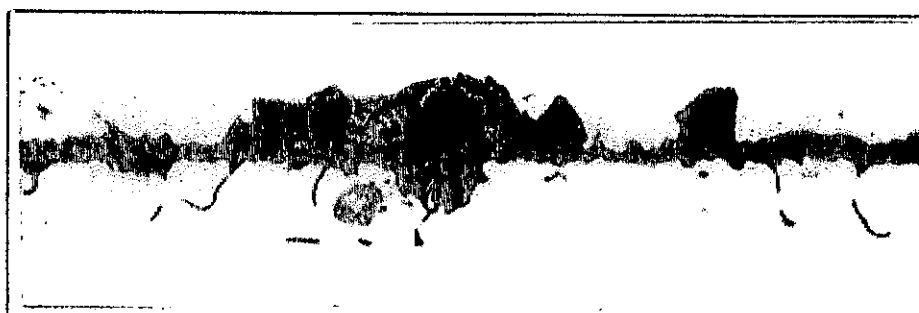
× 2000

M 6



× 2000

M 7



× 2000

M 8

Los mapas de Rayos X: (ME30), (ME31), (ME32), (ME33), (ME34), (ME35) y (ME36), evidencian lo siguiente:

La primera capa de oxidación, en la interfase óxidos/matriz metálica, tiene un espesor de 0,5  $\mu\text{m}$  o menos, y está formada prácticamente por cromo como elemento metálico. Es una capa muy uniforme, que perfila lo que debió ser la superficie inicial del material.

El lantano se encuentra en una capa tipo sandwich entre la primera capa de oxidación muy rica en cromo y otra capa de formas poligonales (presumiblemente formas cristalinas), que se observan a ambos lados del nódulo. Estos supuestos cristales son ricos en cromo y en manganeso y el lantano está presente en los lados de contacto de los polígonos.

Cabe suponer que inicialmente existiese un pequeño "foso" en la superficie del material, correspondiente a la base del nódulo, basado en que la primera capa de oxidación muy rica en cromo reproduce lo que fue la superficie original de la probeta.

La cúpula del nódulo está formada por una capa rica en Fe y en Cr. En el encuentro de la cúpula con las formaciones cristalina a la derecha de la imagen, hay un embolsamiento de material con Fe prácticamente como único elemento metálico.

El acero, bajo la capa de los óxidos está especialmente enriquecido en hierro, aunque se ve menos claro dicho enriquecimiento bajo el nódulo.

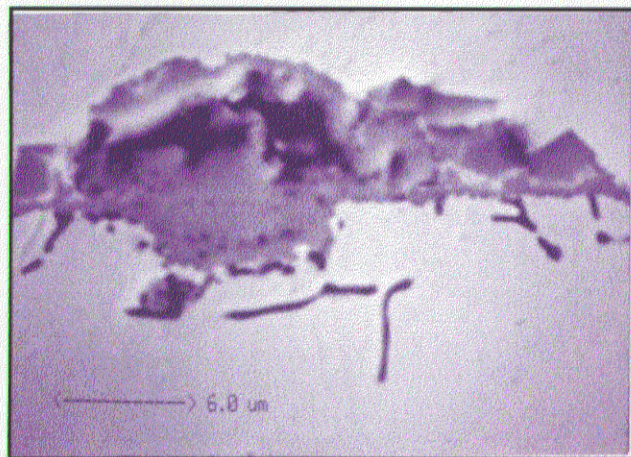
El silicio forma lo que hemos venido llamando una quasi barrera bajo los óxidos. Dicha barrera es más débil bajo la zona nodular.

Existe una cierta concentración de silicio en el nódulo y en las formaciones poligonales ricas en Cr y Mn.

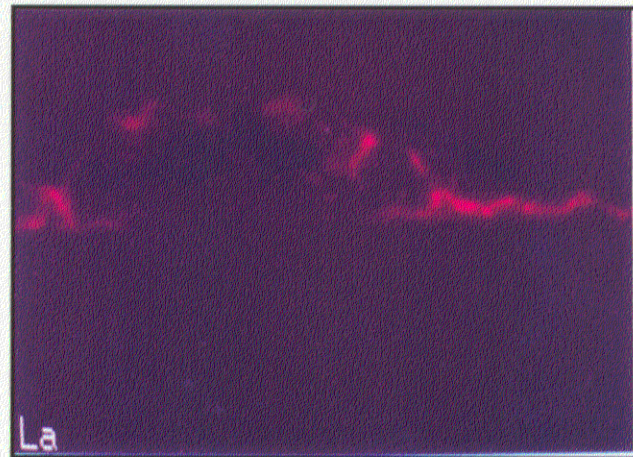
Los óxidos bajo la cúpula, en el interior del nódulo, presentan concentraciones próximas a las de las formaciones poligonales, en Cr y Mn, sobre todo en la mitad inferior de la cúpula. Más al exterior abunda el Fe.

En la base del nódulo, donde las concentraciones de Cr y Mn dominan, hay una región con ciertas concentraciones de Ni. Parece existir una cierta segregación de azufre, enriqueciendo las masas de óxidos, especialmente, quizás en la bolsa nodular.

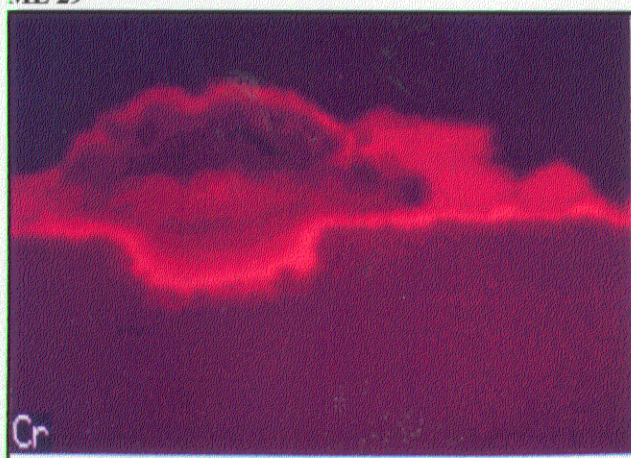
La distribución del lantano permite sugerir un esquema de evolución de los óxidos durante el proceso de oxidación, según el croquis 17. En dicho croquis se trata de expresar la hipótesis de que el foso inicial no quedara cubierto con lantano ó con suficiente lantano, dando lugar a un comportamiento diferenciado de esa zona respecto a la del resto.



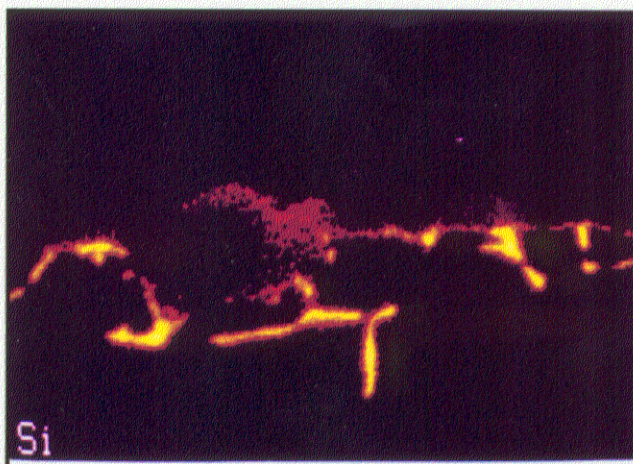
ME 29



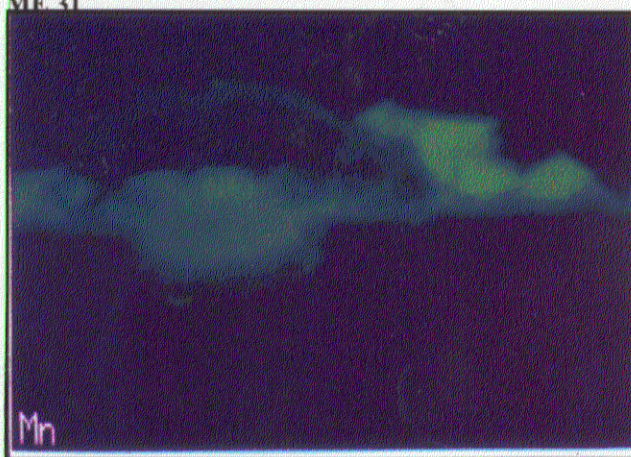
ME 30



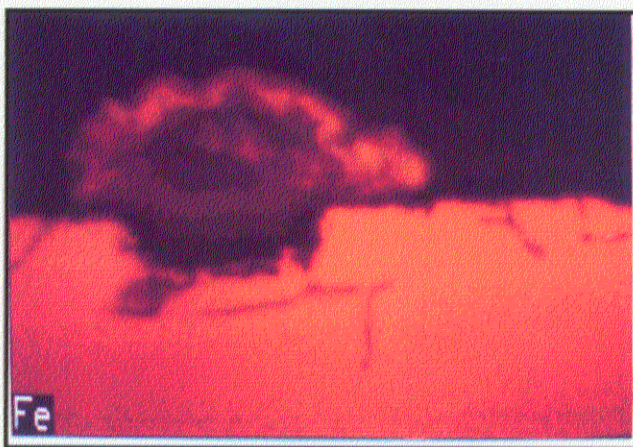
ME 31



ME 32



ME 33



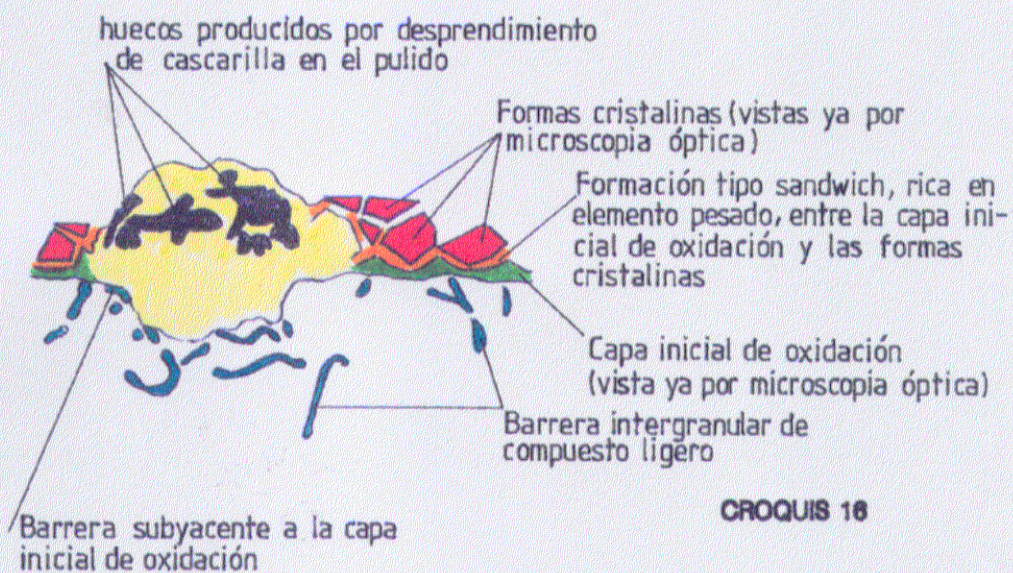
ME 34



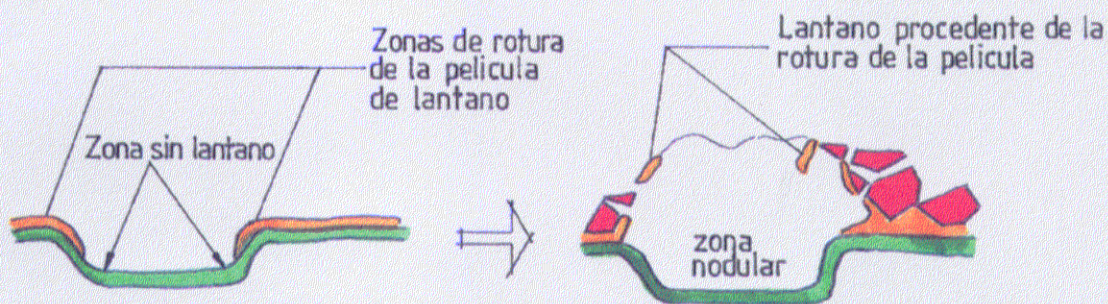
ME 35



ME 36



**CROQUIS 16**



**CROQUIS 17**

## LINE PROFILE.

La imagen de electrones retrodispersados (ME37) ofrece el campo de trabajo y la línea de análisis, en una zona característica y representativa de los óxidos formados mayoritariamente sobre la probeta. La línea de análisis atraviesa una zona típicamente poligonal, una capa tipo sandwich rica en elemento pesado y una capa próxima al metal de  $0,5\ \mu\text{m}$  aproximadamente. Bajo ella, precipitados más oscuros formando una quasi barrera con el metal.

Los gráficos (GRP18), (GRP19) y (GRP20) ofrecen los valores analíticos encontrados en la línea de análisis, adquiriendo espectros EDX durante 400 s, separados  $0,2\ \mu\text{m}$  uno de otro desde justo antes de entrar en la región de óxidos hasta  $3\ \mu\text{m}$  dentro del acero -ver (ME37)-.

El mínimo de las señales de Níquel y de Platino de los recubrimientos de los óxidos, señala el comienzo de la composición de los mismos.

Los datos de concentraciones sólo tienen un valor orientativo, ya que para ofrecer una cuantitativa realmente fiable, sería necesario que la composición fuera estable en un volumen analítico de al menos  $1\ \mu\text{m}^3$ . En el caso que nos ocupa algunas capas tienen un espesor de  $0,1 \sim 0,2\ \mu\text{m}$  ó de alrededor de  $0,5\ \mu\text{m}$ .

Podemos, sin embargo, con las limitaciones señaladas, considerar las siguientes zonas:

Zona 1: Óxidos que en la sección aparecen como poligonales, de  $1,5 \sim 2,0\ \mu\text{m}$  de espesor.

Zona 2: Franja de color claro de espesor entre  $0,1$  y  $0,5\ \mu\text{m}$ . Especialmente rica en lantano.

Zona 3: Capa de unas  $0,5\ \mu\text{m}$  de espesor, muy rica en Cromo.

Zona 4: Islotes o quasi barrera, muy rica en Silicio.

Zona 5: Metal, zona inmediata a la barrera rica en Silicio.

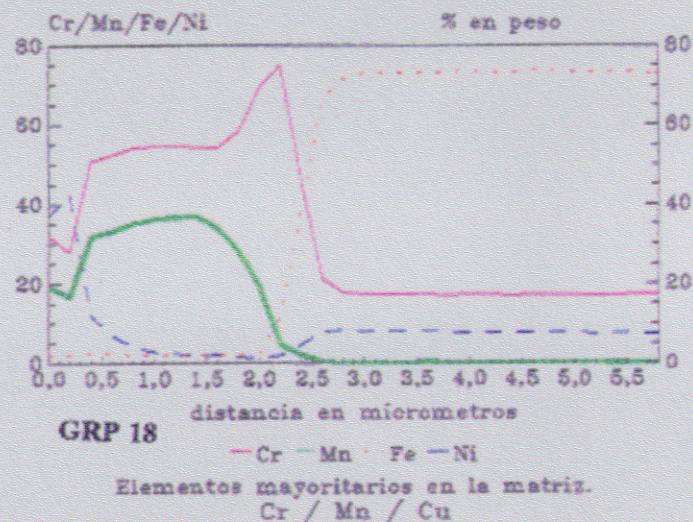
Zona 6: Metal, alejado de los óxidos unas  $3\ \mu\text{m}$ .

La Tabla VII ofrece las composiciones obtenidas en lo que se han considerado los puntos más característicos de cada una de las zonas.

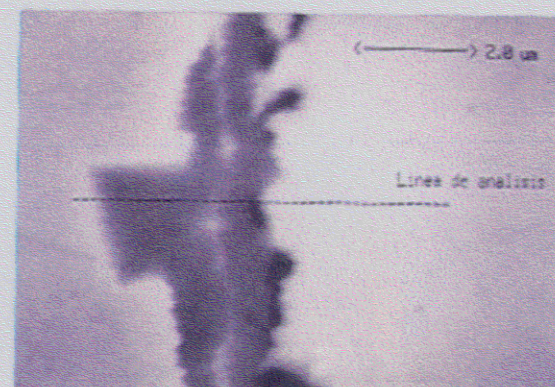
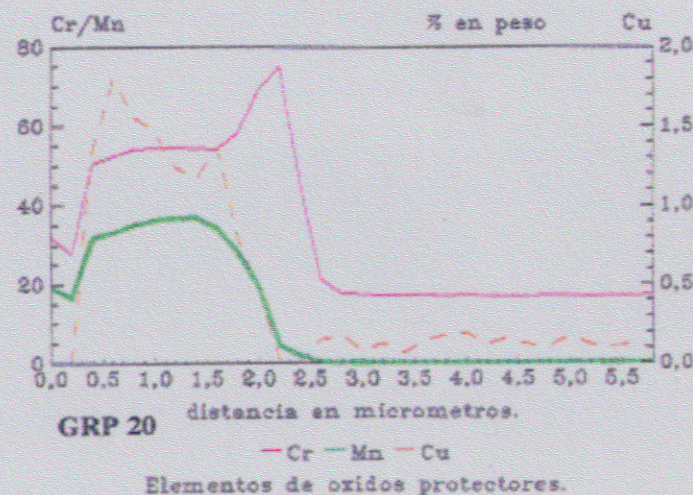
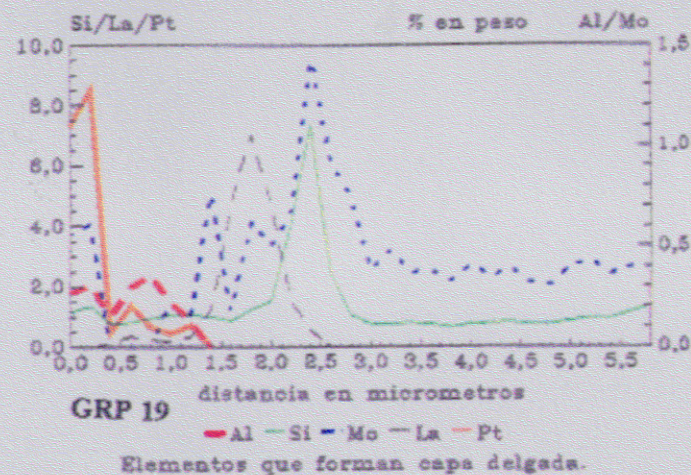
# ACX 120. Probeta N<sup>o</sup> 8.

Composición química a través de la cascarilla protectora.

Cr / Mn / Fe / Ni



Al / Si / Mo / La / Pt



ME 37

Imagen de Electrones Retrodispersados.

**TABLA VII**

| Elemento | % PESO |        |        |        |        |        |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|          | ZONA 1 | ZONA 2 | ZONA 3 | ZONA 4 | ZONA 5 | ZONA 6 |
| Al       | 0,22   | ----   | ----   | ----   | ----   | ----   |
| Si       | 1,06   | 1,22   | 4,04   | 7,37   | 1,06   | 1,34   |
| Cr       | 54,80  | 58,45  | 75,15  | 45,76  | 17,85  | 17,41  |
| Mn       | 36,49  | 28,23  | 4,73   | 2,03   | 0,24   | 0,26   |
| Fe       | 2,31   | 1,93   | 11,88  | 38,18  | 71,68  | 73,09  |
| Ni       | 2,89   | 1,55   | 1,92   | 4,60   | 8,24   | 7,40   |
| Cu       | 1,47   | 0,79   | 0,02   | ----   | 0,18   | 0,11   |
| Mo       | 0,22   | 0,62   | 0,66   | 1,43   | 0,75   | 0,39   |
| La       | 0,18   | 7,17   | 1,49   | 0,55   | ----   | ----   |

### 3.2.11 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

A la vista de todas las observaciones y resultados obtenidos en el estudio, puede ser asumido que existe una distribución en capas de los óxidos. La capa más externa, en la interfase atmósfera-cascarilla, formada por cristales octaédricos-micrografías (ME17), (ME18) -de espinelas  $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}$ - difractograma GRP17 - de fórmula básica  $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Mn}$ , evidenciándose, por los microanálisis EDX del line profile, cierta variabilidad en la composición química, dentro de relativos pequeños márgenes, siendo una composición química característica la siguiente:

**TABLA VIII**

|    | % Peso | Equivalente en óxidos            | % Peso |
|----|--------|----------------------------------|--------|
| Cr | 54,80  | $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Mn}$ | 84,34  |
| Mn | 36,49  | OMn                              | 7,06   |
| Ni | 2,89   | ONi                              | 2,65   |
| Cu | 1,47   | OCu                              | 1,32   |
| Fe | 2,31   | $\text{O}_3\text{Fe}_2$          | 2,37   |
| La | 0,18   | $\text{O}_3\text{La}_2$          | 0,15   |
| Al | 0,22   | $\text{O}_3\text{Al}_2$          | 0,30   |
| Si | 1,06   | $\text{O}_2\text{Si}$            | 1,63   |
| Mo | 0,22   | $\text{O}_3\text{Mo}$            | 0,24   |

La Tabla VIII ofrece la conversión de los datos de composición química elemental en óxidos probables, considerando con criterio que todo el cromo esté integrado en una espinela estequiométrica  $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}$  y que el manganeso en exceso y los otros cationes divalentes (Ni y Cu) estén en solución sólida en la espinela  $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Mn}$  o formando otras composiciones afines como  $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Mn}$ , etc. De hecho, dicha especie se identifica en el difractograma GRP17.

Otros elementos, como silicio y molibdeno se distribuyen de forma aleatoria y en relativas pequeñas concentraciones respecto a otras capas de óxidos, por lo que se puede decir que las espinelas están especialmente enriquecidas en níquel y cobre y que el aluminio tiene su pico de concentración en el límite de las espinelas con la atmósfera, mientras que el lantano -ver micro ME30- parece concentrarse en los planos intercristalinos de las espinelas. (GRP18) y (GRP20) permiten considerar que el extremo de los cristales de espinelas está enriquecido en cationes Cu y probablemente níquel, a expensas de manganeso, el cual va creciendo hacia el interior a la vez que disminuyen las concentraciones de Cu y Ni.

Debajo de esta primera capa de espinelas, hay otra fina, de espesor variable entre  $0,1 \sim 0,5 \mu\text{m}$ , donde se concentra el lantano. Los análisis (tabla VII, zona 2), están afectados por el pequeño espesor y el volumen de interacción del haz de electrones, y los resultados deben corresponder a un volumen multicapa, recogiendo información de la capa rica en lantano -zona 2- de la capa de espinelas -zona 1- y de la capa subyacente a la rica en lantano -zona 3-.

La composición obtenida es más rica en cromo que la de las espinelas y más pobre en cromo que la capa subyacente -zona 3-. Más pobre en manganeso que las espinelas y más rica que la subyacente y, sobre todo, rica en lantano.

El difractograma -GRP17- no encuentra compuestos de lantano, pero parece razonable que las pequeñas cantidades empleadas de lantano y el reducido espesor medio de la capa, no permitan detectar con esta técnica la eventual presencia de especies en las que el lantano esté involucrado.

La tercera capa, de unas  $0,5 \mu\text{m}$  de espesor, muestra los resultados analíticos en la Tabla VIII, zona 3. Estos análisis también están afectados estéricamente, como veíamos en la segunda capa. Los resultados recogen interacciones con la 2ª capa, rica en lantano, y con la quasi barrera rica en sílice e incluso con la matriz metálica. Pero hemos de centrarnos en los valores picos de las gráficas de line profile -(GRP18), (GRP19), (GRP20)- para afirmar que esta capa está formada casi exclusivamente por cromo como elemento metálico y que el pico de lantano se sitúa exactamente entre la capa de espinelas y esta capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , según lo detectado por difracción de Rayos X -(GRP17)-.

La presencia del óxido mixto  $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ , detectada por DRX, como especie minoritaria no ha sido confirmada por otras técnicas, si hacemos salvedad de las micros (ME25) y (ME34) relativas a mapas de rayos X de Fe en zonas nodulares o con evidencia de descascarillado. En principio deberíamos descartar dicho óxido como involucrado en esta tercera capa, esencialmente constituida por  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , en la interfase óxidos-metal.

La cuarta zona de análisis corresponde a la quasi barrera rica en silicio. Rica en  $\text{SiO}_2$ , a tenor de la imagen de electrones retrodispersados. El pico de silicio queda perfectamente definido, acompañado con una relativa pero importante concentración de molibdeno.

En la Tabla V se ofrecían datos analíticos obtenidos mediante EDX, de los óxidos desde la superficie. Se hacían diferenciando zonas claras -ricas en lantano- y zonas oscuras -pobre en lantano- a partir de los mapas de Rayos X y de las imágenes de electrones retrodispersados. Se aseguraba, en base a los repetitivos microanálisis obtenidos, "una gran repetibilidad y, consecuentemente, una buena homogeneidad de las composiciones globales de los volúmenes analizados".

Los datos básicos encontrados eran los siguientes: (Tabla V)

Zona Clara (rica en lantano)

|    | % Peso |
|----|--------|
| Si | 0,07   |
| Cr | 40,72  |
| Mn | 21,22  |
| La | 11,03  |
| O* | 26,96  |

Zona Oscura (pobre en lantano)

|    | % Peso |
|----|--------|
| Si | 0,06   |
| Cr | 43,21  |
| Mn | 28,20  |
| La | 0,28   |
| O* | 28,26  |

\* (balance)

Parece necesario una interpretación de estos datos, así como de la gran repetibilidad, a la luz de las informaciones procedentes del estudio en las secciones metalográficas. Se tiene ya una idea concreta de la disposición en capas diferenciadas de los óxidos de la cascarilla. Si no estuviese claro este punto, podría argüirse que la gran repetibilidad de los microanálisis desde la superficie, debería responder a que se están analizando soluciones sólidas en las que se integrasen Cr, Mn, La y oxígeno como red cristalina única, siendo diferentes las composiciones y puede que hasta las formas de cristalización de las zonas claras y de las oscuras.

Sin embargo, cualquiera que sea la zona, rica o pobre en lantano, existe una disposición de lechos de óxidos bien diferenciados tanto desde el punto de vista cristalino como desde la composición química, como se deduce de las informaciones metalográficas, de los microanálisis de las secciones, de la difracción de Rayos X.

Así pues, teniendo en cuenta estos hechos y teniendo en cuenta las dimensiones de los cristales, el espesor de las capas y el volumen analizable mediante el haz electrónico, deberíamos decir, razonablemente, que los microanálisis en superficie son repetibles porque, como se decía previamente, los volúmenes analizados resultan homogéneos en composición aunque sean o puedan ser heterogéneos en constitución.

Una interpretación de los datos analíticos de la tabla V (análisis desde la superficie), supone plantear unas hipótesis, a la luz de las informaciones disponibles:

- i) En el volumen analizado en la zona clara-rica en lantano- se están analizando cristales pequeños de la espinela externa (interfase óxidos-atmósfera), así como el substrato rico en lantano -croquis 18-.

Según esta hipótesis, el reparto de elementos encontrados en la zona clara (tabla V) sería como sigue:

**TABLA IX**

| Especie                          | % PESO       |              |              |              |             | $\Sigma$      |
|----------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|---------------|
|                                  | Cr           | O            | Mn           | La           | Si          |               |
| $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Mn}$ | 40,17        | 24,72        | 21,22        |              |             | 86,11         |
| $\text{La}_2\text{O}_3$          |              | 3,81         |              | 11,03        |             | 14,84         |
| $\text{SiO}_2$                   |              | 0,08         |              |              | 0,07        | 0,15          |
| <b>Total</b>                     | <b>40,17</b> | <b>28,61</b> | <b>21,22</b> | <b>11,03</b> | <b>0,07</b> | <b>101,10</b> |

|                                         |              |            |              |              |             |               |
|-----------------------------------------|--------------|------------|--------------|--------------|-------------|---------------|
| <b>Valores analíticos<br/>(tabla V)</b> | <b>40,72</b> | <b>Bal</b> | <b>21,22</b> | <b>11,03</b> | <b>0,07</b> | <b>100,00</b> |
|-----------------------------------------|--------------|------------|--------------|--------------|-------------|---------------|

- ii) En el volumen analizado en la zona oscura -pobre en lantano- se están analizando cristales grandes de espinela no estequiométrica, con exceso de manganeso y la zona con lantano, pobre en lantano (alternativamente, algo de la zona con lantano), croquis 19. Según esta hipótesis, el reparto de elementos sería como sigue:

**TABLA X**

| Especie                          | % PESO       |              |              |             |             | $\Sigma$     |
|----------------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|
|                                  | Cr           | O            | Mn           | La          | Si          |              |
| $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Mn}$ | 43,21        | 26,59        | 22,83        |             |             | 92,63        |
| $\text{OMn}$                     |              | 1,56         | 5,37         |             |             | 6,93         |
| $\text{La}_2\text{O}_3$          |              | 0,02         |              | 0,13        |             | 0,15         |
| $\text{SiO}_2$                   |              | 0,06         |              |             | 0,06        | 0,12         |
| <b>Total</b>                     | <b>43,21</b> | <b>28,23</b> | <b>28,20</b> | <b>0,13</b> | <b>0,06</b> | <b>99,83</b> |

|                                         |              |            |              |             |             |               |
|-----------------------------------------|--------------|------------|--------------|-------------|-------------|---------------|
| <b>Valores analíticos<br/>(tabla V)</b> | <b>43,21</b> | <b>Bal</b> | <b>28,20</b> | <b>0,13</b> | <b>0,06</b> | <b>100,00</b> |
|-----------------------------------------|--------------|------------|--------------|-------------|-------------|---------------|

Los datos analíticos procedentes del análisis de los óxidos desde la superficie, deberían aproximarse a los obtenidos en la sección metalográfica (line profile). Pero para poder compararlos es necesario establecer como premisas:

- i: Los análisis de la sección corresponden a un grueso cristal de espinela con exceso de manganeso, luego la comparación de los datos analíticos debería ir en el sentido de comparar:

Composición de la espinela (sección transversal), y análisis desde la superficie de los óxidos en la zona oscura (cristales grandes de espinela).

- ii: En el análisis de los óxidos desde la superficie sólo se recogieron señales de Cr/Mn/La/Si, despreciando las señales de otros elementos minoritarios, para depurar la influencia de la matriz subyacente. En el análisis de los óxidos en la sección, se analizaron todos los elementos observables en el espectro EDX, habida cuenta de la no interferencia de la matriz.

Por lo tanto, la comparación de los datos analíticos exige una previa "normalización" que tenga en cuenta lo reseñado.

Teniendo en cuenta las premisas de arriba, la tabla XI, ofrece la comparación de los datos normalizados.

**TABLA XI**

|                                   | % PESO                   |                             |
|-----------------------------------|--------------------------|-----------------------------|
|                                   | Microanálisis en Sección | Microanálisis en superficie |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Mn | 90,53                    | 92,63                       |
| OMn                               | 7,56                     | 6,93                        |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 0,16                     | 0,15                        |
| SiO <sub>2</sub>                  | 1,75                     | 0,12                        |

### 3.2.12 RESUMEN Y CONCLUSIONES.

A partir de un típico AISI 304, empleando probeta de 20 mm x 10 mm x 1,9 mm, con acabado superficial final de CSi #1000, se somete en termobalanza a un tratamiento previo de oxidación controlada en aire sintético circulante, a 1 atmósfera de presión, siendo el dato más significativo el mantenimiento a 900°C durante 2 minutos. Se consigue así la creación de una capa de oxidación protectora, típicamente rica en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con un espesor teórico medio de 0,16 µm.

Se nebuliza a temperatura ambiente con solución 0,1 M de (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>La . 6H<sub>2</sub>O y se seca la probeta a continuación, a la intemperie, repitiendo varias veces nebulizaciones y secados, al término del proceso el tratamiento es equivalente a la aplicación de 1 g de sal por m<sup>2</sup> ó, como promedio, una densidad de aplicación de 1,6 x 10<sup>17</sup> at. lantano/cm<sup>2</sup>.

Se somete la probeta así tratada, a tres ciclos térmicos con mantenimientos isotérmicos a 900°C, de 2 horas, 56 horas y 70 horas respectivamente. No se producen descascarillados al final de cada uno de los ciclos tras los enfriamientos a temperatura ambiente.

Los datos termogravimétricos de cada ciclo pueden ser presentados conjuntamente para los tres ciclos. Las curvas son de apariencia parabólica, aunque un examen detenido muestra que el tramo inicial de unas 9 horas obedece a cinética de orden  $1/3$ , extraordinariamente protectora, seguida por cinéticas de órdenes entre 1 y 0,78.

El comportamiento tras el global de 128 horas de los tres ciclos puede ser considerado como excelente, con un espesor medio teórico de la capa de óxidos de unas  $2,1 \mu\text{m}$  y sin fenómenos observables de descascarillado en procesos cíclicos.

En las mismas condiciones, el mismo material, sin tratamiento de lantano, después de 3 horas a  $900^\circ\text{C}$ , presentó un espesor medio teórico de la capa de óxidos de  $2,6 \mu\text{m}$  y con un fuerte fenómeno de descascarillado a pesar de no tratarse de proceso cíclico.

El aspecto superficial de la probeta, tras las 128 horas, es de recubrimiento homogéneo de un cascarilla oscura, con zonas relativamente pequeñas de cristalizaciones de color blanco, presumiblemente ricas en lantano. El método de nebulización con el spray de la solución de sal de lantano no consigue una distribución uniforme.

La apariencia de homogeneidad del recubrimiento, da paso, al microscopio electrónico, a una distribución en bandas, unas ricas en lantano y otras menos ricas. Los óxidos observables cristalizan en el sistema cúbico y formas claramente octaédricas. En las bandas o zonas pobres en lantano, los cristales octaédricos aparecen especialmente engrosados sobre un fondo de cristales más finos igualmente octaédricos.

Los microanálisis superficiales apuntan la hipótesis de que en las regiones ricas en lantano, predominan en la superficie espinelas  $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Mn}$  prácticamente estequiométricas y que en las regiones relativamente pobres en lantano, se presentan gruesos cristales de espinelas  $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Mn}$  con exceso de manganeso. El análisis difractométrico de Rayos X de las superficies, confirma la presencia masiva de  $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Mn}$ , sin evidencias de compuestos de lantano. Se detectan en la superficie microáreas de descascarillado, localizadas probablemente en las zonas pobres de lantano. En estas microáreas el metal presente es prácticamente cromo, a diferencia del resto con presencia masiva de cromo y manganeso.

Se confirma que mientras las superficies de óxidos coherentes están constituidas externamente por espinelas de cromo manganeso, en las zonas de descascarillado queda al descubierto una capa profunda típicamente de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , cuya presencia se detecta por difracción de Rayos X.

Los exámenes metalográficos de las secciones de los óxidos informan que, salvo pequeños nódulos estratificados, en más del 90% la cascarilla posee una estructura típicamente protectora.

Los espesores más frecuentes están entre 1 y 3  $\mu\text{m}$  (76%), siendo este dato coherente con el calculado a partir de la termogravimetría.

De la observación de los pocos nódulos presentes, es posible especular sobre dos posibles mecanismos de crecimiento de las capas de óxidos en estas zonas singulares: difusión de cationes externa como mecanismo de crecimiento de los estratos del nódulo y difusión interna de oxígeno, como mecanismo de oxidación interna del metal base.

Se postula que, a mayor concentración de lantano, menor crecimiento de la capa de espinelas. Se detecta, en los mapas de Rayos X de un típico nódulo, defecto de lantano en la región nodular. El lantano, en las regiones de óxidos protectores, se sitúa como una capa tipo sandwich entre la de espinelas Cr/Mn y otra interna de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , todo ello confirmado mediante line profile de las secciones transversales de los óxidos.

Se postula que, en la probeta con la capa inicial rica en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , impregnada con sal de lantano, y sometida a ciclos de 900°C, se produce una primera fase de oxidación gobernada por la difusión del oxígeno hacia el interior, creciendo muy lentamente la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  hacia dentro. Si se considera el lantano depositado sobre la capa inicial de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como un marcador, inicialmente la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  tenía 0,16  $\mu\text{m}$  y al término de los ciclos alcanza unos 0,50  $\mu\text{m}$ .

Una segunda fase del proceso de oxidación estaría gobernada por la difusión selectiva de cationes Cr(III) y Mn(II) hacia el exterior, formando cristales de espinelas del tipo  $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Mn}$ , tanto más engrosadas y con exceso de Mn, cuanto menor es el nivel de lantano en la barrera y tanto más estequiométricas y de menor crecimiento, cuanto mayor el nivel de lantano. Es decir, a mayor nivel de lantano, más lenta la difusión y menor el crecimiento de las espinelas y más ajustada la estequiometría. En los gruesos cristales de espinelas de las zonas pobres en lantano, cationes divalentes como cobre y níquel difunden especialmente hasta los límites cristalinos de las espinelas con la atmósfera, donde también se concentra el aluminio.

Durante el proceso, debe existir un momento de transición en el mecanismo de control de la difusión, asociado o no a un cambio de cinética. Esta transición pudiera ser consecuencia de modificaciones en la capa rica en lantano ó de que se alcance un espesor crítico de la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ó de otros fenómenos más complejos, que faciliten la difusión catiónica como alternativa a la difusión aniónica hacia el interior. De cualquier modo, sin cambios bruscos de cinética, el control pasa desde el coeficiente de difusión interna del oxígeno a los coeficientes de difusión externa del cromo y del manganeso.

La diferencia cuantitativa y cuantificativa de la menor o mayor concentración de lantano parece estar en la acción controladora de la velocidad de la difusión del oxígeno en una primera fase y de la velocidad de difusión del Cr(III) y del Mn(II) en una segunda fase, además de que probablemente actúe de control para los cationes Ni y Cu.

La presencia del lantano parece activar la formación de raíces ricas en sílice que a su vez parecen enriquecidas selectivamente en molibdeno. Estas raíces, que están casi ausentes en la oxidación a 900°C del AISI 304 cuanto no se da el tratamiento de lantano, pueden formarse al ser estimulado, en una primera fase, el mecanismo de difusión controlada de oxígeno hacia el interior de la masa de óxidos.

En las localizaciones muy pobres o de nula presencia de lantano, el mecanismo de oxidación del AISI 304 está establecido. Trás un periodo de comportamiento típicamente refractario en el que se desarrolla una capa más o menos rica en cromo, típicamente de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sigue la formación de una capa de espinelas  $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Mn}$  a la que sigue un proceso con cinética lineal ó exponencial en el que la difusión de Fe es predominante. Las espinelas de  $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Mn}$  dejan paso a las de  $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Mn}$  y finalmente se forman estratos de óxidos predominantemente de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ó mixtos ( $\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$ ). Trás ello, una nueva capa de óxidos de tipos protectores, rica en Cromo, cambia la cinética a nuevamente parabólica.

Los óxidos estratificados de espesores superiores a 8  $\mu\text{m}$ , no suelen ser coherentes y dan lugar al fenómeno del descascarillado.

**ABRIR CAPITULO 3.3**

