



Universidad Carlos III de Madrid

**Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e
Ingeniería Química**

TESIS DOCTORAL

**ACEROS INOXIDABLES FERRÍTICOS
PULVIMETALÚRGICOS PARA
APLICACIONES A ALTA
TEMPERATURA**

Autor: Antonio González Centeno

Directores: Dra. Asunción Bautista Arija

Dr. Francisco Velasco López

Leganés, 2005



Universidad Carlos III de Madrid

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e
Ingeniería Química

TESIS DOCTORAL

**ACEROS INOXIDABLES FERRÍTICOS
PULVIMETALÚRGICOS PARA
APLICACIONES A ALTA
TEMPERATURA**

Autor: Antonio González Centeno

Directores: Dra. Asunción Bautista Arija

Dr. Francisco Velasco López

TESIS DOCTORAL

ACEROS INOXIDABLES FERRÍTICOS PULVIMETALÚRGICOS PARA APLICACIONES A ALTA TEMPERATURA

Autor: ANTONIO GONZÁLEZ CENTENO

Directores: Dra. ASUNCIÓN BAUTISTA ARIJA

Dr. FRANCISCO J. VELASCO LÓPEZ

Tribunal Calificador:

Presidente:

Vocales:

Vocal Secretario:

Calificación:

Leganés, de del

Al menos una razón para morir,
una razón para vivir.
Cada noche la última,
cada mañana la primera.

A mis padres

A mi hermana

AGRADECIMIENTOS

A todos los que quiero, que son muchos,
a todos los que me quieren, que espero sean los mismos.

Han sido muchos los momentos,
confidencias, risas y trabajo compartido,
muchos buenos, también alguno malo,
todos ellos merecieron la pena.

Largo fue este tramo del camino,
conmigo lo recorristeis, lo vivisteis,
muchas son las sendas, muchas las direcciones,
que a lo largo del viaje se cruzan.

Mucha es la gente a la que debo gratitud, mucha la que me ha apoyado, animado y alentado en estos años de Tesis Doctoral.

A los que siempre han estado ahí en lo bueno, y sobre todo en lo malo, mis padres, Teresa y Ángel, y hermana, Lidia. A ellos, que siempre llevaré en mi corazón, les dedico especialmente esta Tesis Doctoral.

A la que tanto tiempo he llevado en mis venas, Elena.

A los que siempre han hecho lo imposible por ayudarme en todo lo que he necesitado y sin los cuales, esta Tesis Doctoral no hubiera sido posible, mis amigos y directores de Tesis, Fran y Asun.

A la que durante mucho tiempo ha sido parte de mi familia, Paco, Emi, Gema y Jorge.

A mis amigos de juventud, de farra y sentimientos compartidos, que espero lo sean hasta la vejez, Jorge “Joe”, Néstor “Nen”, Fernando “Skar”, Alberto, Miguel Ángel “Montxo”, Dani, Ángel, Nefer, Noelia, Jorge, Nuria, Antonio, Susana, y muy especialmente a Pilar.

A mis amigos de la Charly, especialmente a Rafa y Susana que tantísimo me han ayudado y apoyado en los momentos más duros. A J.M.Mota, Diego, Esther y J.M. Jiménez. A todos ellos, con los que he compartido tan buenos momentos, recordad que siempre nos quedará el callejón.

A todo el Grupo de Pulvimetalurgia del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid:

- En especial a Miguel Ángel y José Manuel Torralba, que junto con mis directores, me dieron la oportunidad de realizar esta Tesis Doctoral.
- A Gema Blanco por compartir sus conocimientos sobre EIS y ayudarme pacientemente a interpretar todos los espectros.
- Al resto de compañeros del departamento: Alejandro, Beatriz, Belén, Charo, Chema, Cristina, Elena A., Elena G., Elena R., Elisa, Juan Carlos, Juani, Luis, M^aLuisa, Marta, Maru, Mónica, Pablo, Patricia, Sagrario y Toñi. También a aquellos que ya no están en la universidad: Chema, Dani, Gemma, Laura, Miguel, Nermein, Paco, Patricia, R.Tarín y Toni.

A los plástiqueros del Departamento y compañeros de despacho, Javi, Sergio “Slayer”, María, Dania, J.J y Silvia.

INDICE DE CONTENIDOS



ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. RESUMEN.....	1
ABSTRACT	2
2. ANTECEDENTES.....	3
2.1. Corrosión a alta temperatura	3
2.1.A) Termodinámica de la oxidación a alta temperatura	6
2.1.B) Cinética de la oxidación a alta temperatura	9
2.1.C) Influencia de la naturaleza de los óxidos en el desarrollo del proceso de oxidación	16
2.2. Materiales de forja y colada para alta temperatura	20
2.2.A) Aceros inoxidables	22
2.2.B) Efecto de adiciones en aceros	28
2.2.C) Superaleaciones para alta temperatura.....	38
2.3. Materiales pulvimetalúrgicos para aplicaciones a alta temperatura	44
2.3.A) Introducción al proceso pulvimetalúrgico.....	44
2.3.B) Aceros inoxidables pulvimetalúrgicos.....	49
2.3.C) Comportamiento a alta temperatura de aceros inoxidables pulvimetalúrgicos	53
2.3.D) Aplicaciones de los aceros inoxidables ferríticos pulvimetalúrgicos	55
Referencias bibliográficas.....	59
3. OBJETIVOS	75
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	77
4.1. Materiales estudiados	80
4.2. Descripción del Proceso de Fabricación	82
4.2.A) Mezclado	82
4.2.B) Compactación	82
4.2.C) Sinterización	83

4.3. Estudio de los materiales en estado sinterizado	85
4.3.A) Estudio de las propiedades físicas y aspectos microestructurales.....	85
4.3.B) Estudio de las propiedades mecánicas	87
4.3.C) Estudio de la resistencia a corrosión	88
4.4. Estudio de la resistencia a la oxidación a alta temperatura.....	92
4.4.A) Técnicas de caracterización a posteriori. Estudio comparativo de ganancia de masa y caracterización de óxidos	92
4.4.B) Técnicas de caracterización in situ. Determinación de cinéticas de oxidación	95
4.4.C) Estudio comparativo de propiedades mecánicas de material sinterizado y de material sinterizado oxidado	97
Referencias bibliográficas	98

5. RESULTADOS 100

5.1. CARACTERIZACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES FERRÍTICOS P/M100	
5.1.A) Estudio de la densidad de los materiales en verde	100
5.1.B) Propiedades Físicas y Químicas	101
5.1.C) Análisis Metalográfico	106
5.1.D) Estudio de las propiedades mecánicas	112
5.1.E) Corrosión acuosa. Ensayos EPR-Doble Lazo.....	121
5.1.F) Corrosión acuosa. Curvas de Polarización. EIS.....	124
5.2. ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA DE ACEROS INOXIDABLES FERRÍTICOS P/M	139
5.2.A) Técnicas de caracterización a posteriori. Estudio compa- rativo de ganancia de masa y caracterización de óxidos...	139
5.2.B) Técnicas de caracterización in situ. Determinación de cinéticas de oxidación	166
5.3. CARACTERIZACIÓN ACEROS INOXIDABLES FERRÍTICOS MODIFICADOS P/M.....	180
5.3.A) Estudio previo de la densidad de los materiales en verde	180
5.3.B) Propiedades Físicas	181
5.3.C) Análisis Metalográfico	183

5.3.D) Estudio de las propiedades mecánicas.....	184
5.3.E) Estudio de la resistencia a la corrosión.....	188
5.4. ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA	193
5.4.A) Técnicas de caracterización a posteriori. Estudio comparativo de ganancia de masa y caracterización de óxidos ..	193
5.4.B) Técnicas de caracterización in situ. Determinación de cinéticas de oxidación.....	208
6. ANÁLISIS DE RESULTADOS	211
6.1. CARACTERIZACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES FERRÍTICOS P/M	211
6.1.A) Estudio previo de la densidad de los materiales en verde	211
6.1.B) Propiedades Físicas y Químicas. Análisis Estructural ...	211
6.1.C) Estudio de las propiedades mecánicas.....	215
6.1.D) Estudio del comportamiento frente a la corrosión acuosa	217
6.2. ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA	227
6.2.A) Técnicas de caracterización a posteriori. Estudio comparativo de ganancia de masa y caracterización de óxidos ..	227
6.2.B) Técnicas de caracterización in situ. Determinación de cinéticas de oxidación.....	236
6.2.C) Estudio comparativo de propiedades mecánicas de material sinterizado y de material sinterizado oxidado	238
6.3. CARACTERIZACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES FERRÍTICOS MODIFICADOS P/M	240
6.3.A) Estudio previo de la densidad de los materiales en verde	240
6.3.B) Propiedades Físicas. Análisis metalográfico y químico....	240
6.3.C) Estudio de las propiedades mecánicas.....	241
6.3.D) Estudio de la resistencia a la corrosión.....	242
6.4. ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA DE ACEROS MODIFICADOS	245
6.4.A) Técnicas de caracterización a posteriori. Estudio comparativo de ganancia de masa y caracterización de óxidos ..	245
6.4.B) Técnicas de caracterización in situ. Determinación de cinéticas de oxidación.....	250

6.4.C) Estudio comparativo de propiedades mecánicas de material sinterizado y de material sinterizado oxidado	251
Referencias Bibliográficas	252
7. CONCLUSIONES.....	257
7.1. Estudio de los materiales sinterizados	257
7.2. Estudio del comportamiento frente a la corrosión a alta temperatura	258
8. LÍNEAS DE FUTURO	260

RESUMEN



1. RESUMEN

El objetivo fundamental de esta Tesis Doctoral es el estudio y mejora de las propiedades mecánicas, la resistencia a la corrosión y la resistencia a la oxidación a alta temperatura de los aceros inoxidables ferríticos pulvimetalúrgicos.

Los aceros inoxidables ferríticos sinterizados, debido a la buena combinación de propiedades mecánicas y a oxidación y al ahorro de material que suponen los procesos de metalurgia de polvos, se emplean en diversas aplicaciones industriales, principalmente en el sector automovilístico. Las ventajas que presentan frente a los aceros inoxidables austeníticos sinterizados son propiedades superiores a alta temperatura y un menor coste por estar menos aleados. Sin embargo, estas propiedades son inferiores a las de los aceros inoxidables de forja y de colada. Por ello, se ha estudiado la posibilidad de mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia a la oxidación de los aceros inoxidables AISI 409LNb, 434L y 430L mediante distintas condiciones de sinterización.

Por otro lado, se ha estudiado la mejora de las propiedades mecánicas y resistencia a la oxidación mediante la fabricación de materiales con distintos tipos de adiciones al material base 434L; este objetivo se ha conseguido con polvo prealeado con un mayor contenido en Si y con un material compuesto base 434L reforzado con itria.

Una vez conformados, se caracterizan las propiedades físicas, mecánicas y frente a la corrosión de los aceros inoxidables a temperatura ambiente. Posteriormente se ensayan a alta temperatura y se caracterizan mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), curvas de polarización y termogravimetría.

ABSTRACT

The main objective of this Ph.D. Thesis is the study and improvement of mechanical properties, corrosion resistance and oxidation resistance at high temperature of powder metallurgy ferritic stainless steels.

Sintered ferritic stainless steels, due to their good combination of mechanical properties and oxidation behaviour and the material savings of P/M processes, are widely used in industrial applications, mainly in the automobile industry. Ferritic stainless steels present better performance at high temperature than austenitic stainless steels, and their cost is reduced as they have lower level of alloying. However, these properties are worst than in wrought stainless steels. Therefore, it has been studied the possibility of improving the mechanical properties and the oxidation resistance of AISI 409LNb, 434L and 430L stainless steel using different sintering conditions.

Moreover, the improvement of mechanical properties and the oxidation resistance has been done through the manufacturing of materials with different additions to the 434L base material; this objective has been reached with prealloyed powders with a higher Si content and with a 434L based composite material reinforced with yttria.

After manufacturing, the physical, mechanical and corrosion properties at room temperature of the ferritic stainless steels have been characterized. Then, they have been tested at high temperature and they have been characterized by means of X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), polarization curves and thermogravimetry.

ANTECEDENTES



2. ANTECEDENTES

2.1. Corrosión a alta temperatura

Actualmente un porcentaje elevado de las actividades industriales conllevan procesos a altas temperaturas. El término alta temperatura engloba temperaturas dentro del intervalo entre 600-1200°C. Desde un punto de vista termodinámico, un aumento en la temperatura conlleva una mejora en la eficacia del proceso. Por ejemplo, un aumento en la temperatura de entrada del gas en una turbina, de 900°C a 1250°C, origina un incremento de la potencia de aproximadamente el 30%. Otros procesos industriales que resultan más eficaces cuando se aumenta la temperatura, son aquellos que implican factores microestructurales limitantes o procesos de cinética molecular; en tales casos una mayor eficacia se corresponde con un menor tiempo de reacción y por lo tanto una productividad mayor para la instalación.[1]

Las aplicaciones de los procesos a alta temperatura son elevadas, incluyendo unidades de propulsión (turbinas y cohetes), producción de energía (incluida la energía nuclear), industria química y automovilística, incineración de residuos y procesado de metales.[2]

Se ha realizado un enorme esfuerzo de investigación con el fin de mejorar la resistencia de los materiales de construcción frente a la corrosión a alta temperatura en las últimas décadas.[3] Diferentes aspectos influyen la selección de un material metálico o cerámico para su utilización a alta temperatura, incluyendo resistencia a la corrosión y erosión, propiedades mecánicas y coste final.

Desde el punto de vista tecnológico e industrial hay una necesidad de estudiar la corrosión a alta temperatura para conocer[4]:

1. ¿Cuál es la velocidad de reacción de los metales con el ambiente en el que trabajan a alta temperatura?
2. ¿Cuál es el mecanismo de reacción?
3. ¿Cuán corrosivo es el ambiente?
4. ¿Cómo controlar la reacción o cómo proteger el metal de la degradación?; y finalmente,
5. ¿Cómo seleccionar materiales para tales aplicaciones a alta temperatura?

La oxidación es la reacción más importante a alta temperatura. En la mayoría de los ambientes industriales, la oxidación es a menudo una de las reacciones existentes, con independencia del modo predominante de corrosión. De hecho, las aleaciones a menudo se sirven de una reacción de oxidación para desarrollar una capa protectora de óxido para resistir el ataque de la corrosión ocasionada por otros agentes agresivos.

Otros tipos de reacciones de corrosión dependen del ambiente, el cual puede ser oxidante o reductor. Un ambiente oxidante contiene moléculas de oxígeno. Una atmósfera reductora es generalmente producida por combustión sin exceso de oxígeno. La actividad del oxígeno es muy baja en este caso y es controlada por la relación CO/CO_2 o $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$. La atmósfera reductora es generalmente más corrosiva en muchas de sus formas, tales como la sulfuración o la carburización.

Cuando el ambiente tiene una elevada actividad de sulfuros o un alto potencial de azufre, la reacción es dominada por la sulfuración. El gas sulfuro de hidrógeno forma principalmente capas de sulfuros metálicos. En un ambiente de dióxido de azufre, puede darse sulfuración, oxidación o ambas, dependiendo de la presión parcial del gas SO_2 .

La carburación y la nitruración se comportan de igual modo. Ambas reacciones están controladas por la actividad del carbono/nitrógeno y del oxígeno. Un descenso del oxígeno provocaría carburación/nitruración mientras un incremento del oxígeno produciría la oxidación. La corrosión halógena tiene lugar por la formación de los cloruros volátiles (u otros haluros) que muchos ambientes industriales contienen, por la existencia de sales.

El primero de los criterios para elegir materiales con aplicaciones a alta temperatura es encontrar los requisitos de las propiedades mecánicas del material. Estos incluyen materiales con alto punto de fusión, elevado módulo de Young, buena resistencia a fluencia, alta resistencia mecánica a alta temperatura, y microestructura estable a alta temperatura. Una vez estos requisitos están establecidos, los adicionales para la resistencia a la corrosión a alta temperatura son los siguientes:

1. Elegir un metal que tenga muy baja velocidad de oxidación a la temperatura de interés o que forme una capa de óxido que sea delgada, de crecimiento lento y aislante de la atmósfera.
2. Debido a que sólo unos pocos metales tienen las propiedades mencionadas en el apartado anterior, el camino alternativo es elegir una aleación que contenga al menos uno de los elementos que forme una capa de óxido protectora, delgada y de lento crecimiento.
3. La última alternativa es aplicar un recubrimiento de otro elemento o compuesto o añadirlo a la aleación, el cual tenga las propiedades mencionadas en los puntos 1 y 2.

Podríamos señalar una serie de características deseables en la capa de óxido protector a formar en estos materiales:

- Elevada estabilidad termodinámica.

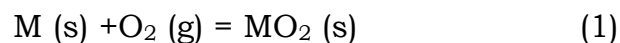
- Baja presión de vapor, de forma que los óxidos formados no se evaporen en la atmósfera.
- La relación Pilling-Bedworth mayor que la unidad para garantizar que se cubra toda la superficie del metal.
- Especies reactantes con un coeficiente de difusión bajo para que así tengan un crecimiento lento.
- Alta temperatura de fusión.
- Buena adherencia al sustrato de metal, lo que se traduce en un coeficiente de expansión térmica cercano al metal, y plasticidad a alta temperatura lo suficientemente buena como para resistir a la fractura debido a las tensiones de expansión térmica a las que se estará sometido.

La formación de la capa de óxido está controlada principalmente por dos factores:

- a.- Termodinámica
- b.- Cinética

2.1.A) Termodinámica de la oxidación a alta temperatura

Desde el punto de vista termodinámico el óxido se formará en la superficie del metal (M) cuando la presión del oxígeno externa en el ambiente sea mayor que la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido.



Este tipo de reacciones de formación de óxidos de metales de interés industrial, están favorecidas termodinámicamente, y son espontáneas, puesto que transcurren con variaciones de energía libre estándar de Gibbs (ΔG°) negativas a cualquier temperatura, tal y como se puede observar en el siguiente diagrama de Ellingham-Richardson (Figura 2.1):

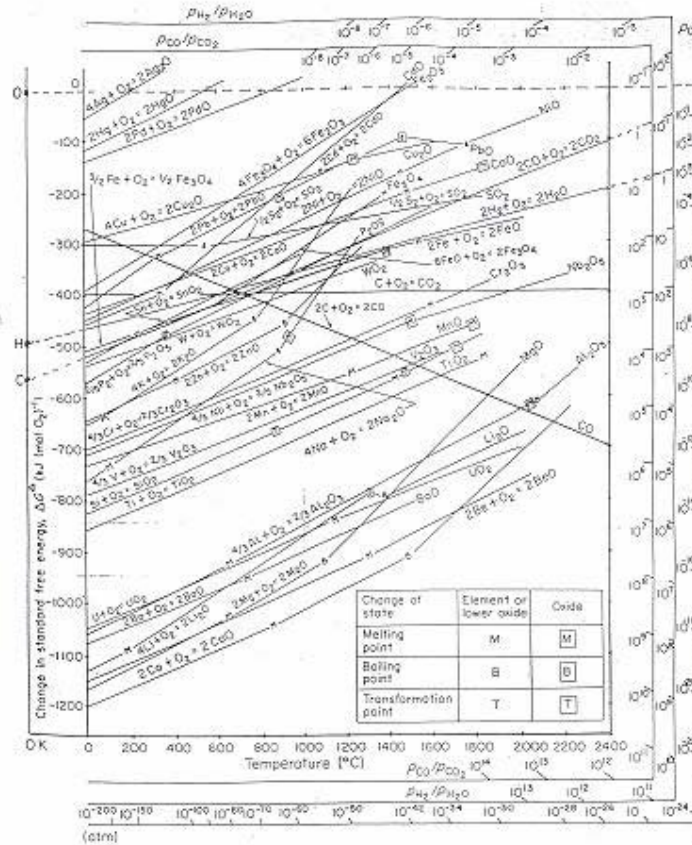


Figura 2.1: Diagrama de Ellingham-Richardson

Los diagramas de Ellingham, que se modificaron más tarde por Richardson dibujan los resultados experimentales de ΔG^0 frente a la temperatura (T), para la oxidación y sulfuración de algunos metales.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2)$$

Donde ΔH^0 y ΔS^0 son los cambios de entalpía y entropía estándar originadas como consecuencia de la formación del óxido, por reacción del metal con un mol de oxígeno (ordenada en el origen y la pendiente del diagrama respectivamente). La pendiente siempre es positiva, ya que la variación de entropía siempre es negativa en la formación del óxido, porque la entropía del oxígeno (gas) es mucho mayor siempre que la del metal y del óxido.[5]

Una de las aplicaciones más importantes del diagrama de Ellingham es la determinación de la presión de disociación de equilibrio de algunos óxidos, a varias temperaturas. La presión de disociación de un óxido es la presión del oxígeno en equilibrio que desarrollaría una mezcla íntima de metal puro y su óxido. Es decir, la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido.[6]

$$\text{Si tenemos en cuenta que } K_p = \frac{(MO_2)}{(M) \cdot (O_2)} \quad (3)$$

siendo K_p la constante de equilibrio de las presiones parciales de la reacción (1), y que las actividades de los productos sólidos se pueden considerar constantes, se tiene:

$$K_p = \frac{1}{P_{O_2}} \quad (4)$$

Donde P_{O_2} es la presión de disociación del óxido que se ha explicado en el párrafo anterior.

Si interpretamos la ecuación de la energía libre con K_p , obtenemos:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(P_{O_2}) \quad (5)$$

De lo que se deduce que si aumenta la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido, o presión de disociación, la tendencia termodinámica a la formación de óxido será cada vez menos negativa y por lo tanto menor.

El proceso básico de oxidación que se lleva a cabo es el siguiente:

1. El oxígeno es absorbido por la superficie limpia del metal o de la aleación formando la primera capa de óxido.
2. Esta capa de óxido hace de barrera entre el metal o la aleación y el gas agresivo.

3. Mediante un proceso de difusión de electrones a través de la capa de óxido, desde la interfase metal-óxido hasta la interfase óxido-gas, para crear aniones de oxígeno que a su vez difundirán a través de la capa de óxido hasta encontrarse con el catión del metal anteriormente creado, y debido a lo cual se forman nuevas moléculas de óxido, creándose por tanto nuevas capas.

Como consecuencia de lo anterior, la formación del óxido será más difícil cuando peor sea la conductividad electrónica e iónica. Por ello el diseño de aleaciones resistentes a la oxidación, como los aceros inoxidable, tendrá que ser coherente con estos criterios, eligiendo materiales que sean capaces de crear óxido de baja conductividad, que actuarán, por lo tanto, de capa protectora.

2.1.B) Cinética de la oxidación a alta temperatura

Una de las limitaciones del diagrama de Ellingham es que no tiene en cuenta el tiempo que tarda la reacción en llevarse a cabo.[6] Este diagrama solamente nos da información de si una reacción es viable o no, bajo unas ciertas condiciones de presión y presión parcial del oxígeno.

Una reacción puede estar favorecida termodinámicamente, pero, transcurrir a una velocidad tan baja que no sea apreciable y no constituya ningún problema desde el punto de vista práctico. Por ello parece que es imperativo saber la cinética de la reacción de oxidación. Además, si se formase más de un óxido, el diagrama de Ellingham sólo transmitiría que efectivamente, se forman esos óxidos, pero no muestra ninguna información acerca de cual se formará primero. La cinética de la reacción de formación de los diferentes óxidos debe ser considerada. Una combinación de la información de la termodinámica y cinética de reacción puede dar un mejor entendimiento del comportamiento del

óxido. Además, el conocimiento de las velocidades de reacción es una base importante para conocer el mecanismo de reacción.

Las velocidades de reacción y las correspondientes ecuaciones de velocidad para la oxidación de un metal dependen de bastantes factores. Los más importantes son: temperatura, presión de oxígeno, preparación superficial y pretratamiento del metal. Para el diseño en ingeniería, las cinéticas de la oxidación son muy importantes ya que dan una estimación del diseño en funcionamiento del metal que será utilizado en un componente dado a una temperatura y ambiente específico.

El estudio cinético de los procesos de corrosión a alta temperatura se basa fundamentalmente en el conocimiento de la ley matemática que relaciona el crecimiento de la capa (x), que puede ser el cambio en peso como resultado de la oxidación, el espesor del óxido formado, la cantidad de oxígeno consumido por unidad de superficie del metal o la cantidad de metal transformado a óxido, con el tiempo transcurrido (t). La mayoría de los fenómenos de corrosión siguen alguna de las siguientes leyes, mostradas en la figura 2.2:

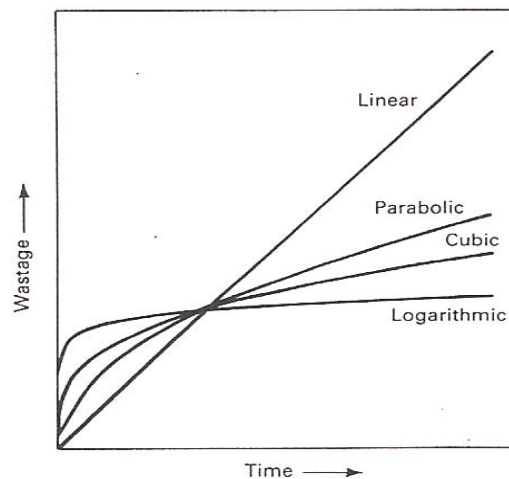


Figura 2.2: Leyes cinéticas de oxidación

$$1. \text{ Ley logarítmica} \quad x = A \cdot \text{Ln} (t) \quad (6)$$

$$2. \text{ Ley parabólica} \quad x^2 = B \cdot t \quad (7)$$

$$3. \text{ Ley lineal} \quad x = C \cdot t \quad (8)$$

$$4. \text{ Ley asintótica} \quad x = D \cdot (1 - e^{-E \cdot t}) \quad (9)$$

donde A-E son constantes.

Ley logarítmica

Normalmente representa una oxidación con un régimen de capa delgada.[4] En el caso de muchos metales calentados a bajas temperaturas, las cinéticas normalmente tienen un comportamiento logarítmico. La velocidad de reacción es muy rápida en el comienzo y luego se ralentiza, ya siga una ley directa o inversa:

$$\text{Ley logarítmica directa: } x = K \log t + A \quad (10)$$

$$\text{Ley logarítmica inversa: } 1/x = B + K' \log t \quad (11)$$

K y K' son las constantes de velocidad para el proceso logarítmico o inverso logarítmico, A y B son las constantes de integración.

Oxidación Parabólica

Desde el punto de vista de la oxidación de las aleaciones de ingeniería, la ley parabólica tiene gran importancia. En lo que se refiere a esta ley, el crecimiento de este óxido ocurre con un descenso continuo de la velocidad de oxidación. La velocidad de reacción es, por lo tanto, inversamente proporcional al espesor de capa o al peso del óxido formado. Esto se representa como:

$$dx/dt = K_p/x \quad (12)$$

o después de integrar:

$$x^2 = 2K_p t + C \quad (13)$$

Muchos metales y aleaciones ingenieriles siguen cinéticas parabólicas a elevadas temperaturas. El proceso de crecimiento del óxido está normalmente gobernado por la difusión de iones o electrones a través de la capa de óxido inicialmente formada. La ley parabólica fue derivada por Wagner, asumiendo la difusión de especies cargadas a través de la capa de óxido.

Cuando un metal se expone a alta temperatura, la primera monocapa de óxido se forma instantáneamente. Sin embargo, después de la formación de la capa de óxido inicial, el proceso de crecimiento requiere o el transporte de iones metálicos desde el substrato o de iones oxígeno desde la cara gaseosa. Los primeros se mueven desde la intercara metal/óxido a la intercara óxido/gas mientras los últimos se mueven desde la intercara gas/óxido a la intercara metal/óxido. El transporte de estas especies está controlado por las leyes de difusión y la difusión está facilitada por los defectos en la estructura del óxido. Para una capa más gruesa, las especies iónicas tienen que desplazarse una mayor distancia mientras que para capas más finas la distancia de transporte es menor. Las cinéticas son generalmente parabólicas en la naturaleza. Consideraremos la aproximación de Wagner para la velocidad de oxidación parabólica. El modelo de Wagner hace las siguientes presunciones:

1. La capa de óxido es compacta y adherente.
2. La migración de las especies cargadas, iones (cationes o aniones), electrones o huecos electrónicos es el proceso que controla la velocidad de reacción.

3. El equilibrio termodinámico está estabilizado tanto en la intercara metal/óxido como en la intercara óxido/gas.
4. El óxido es más o menos estequiométrico, es decir hay muy poca desviación de la estequiometría.
5. La solubilidad del oxígeno en el metal puede despreciarse.

A causa de la condición de estabilización del equilibrio termodinámico en ambas intercara, metal/óxido y óxido/gas, los gradientes de actividad del metal y el oxígeno se cruzan en la capa de óxido (Figura 2.3). En consecuencia, los iones metálicos y los de oxígeno tenderán a migrar a lo largo de la capa en direcciones opuestas. Debido a que los iones están cargados, esta migración provocará un campo eléctrico que se establece en la capa desde la cara del metal a la atmósfera. El resultado neto de la migración de iones (carga neta positiva (+eV) o negativa (-eV)) y electrones o huecos electrónicos es, por lo tanto, el balance para la condición de electroneutralidad.

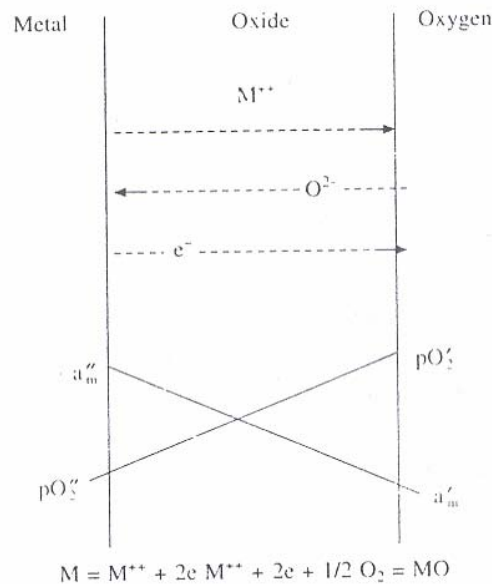


Figura 2.3: Esquema de formación de la capa de óxido de acuerdo con el modelo de Wagner

Hay multitud de estudios que han evaluado la teoría de oxidación de Wagner, donde se asume que (1) la capa protectora formada en las

aleaciones es lo suficientemente compacta para bloquear la penetración del gas oxidante a través de la capa de óxido, y que (2) las propiedades del transporte de iones en la capa de óxido no cambia durante la oxidación.[7-12]

También existen informes que han considerado que los iones metálicos y las vacantes aniónicas se mueven en la capa de óxido, incluso la posibilidad de la penetración del anión de oxígeno en la capa de óxido.[13]

Ecuación Lineal

Hay ciertos metales donde la velocidad de oxidación permanece constante con el tiempo y es independiente de la cantidad de gas o metal previamente consumido en la reacción. En tal caso la velocidad de reacción es directamente proporcional al tiempo:

$$dx/dt = K_1 t \quad (14)$$

o:

$$x = K_1 t + C \quad (15)$$

donde K_1 es la constante de velocidad de la reacción. Estas reacciones normalmente tienen lugar en la superficie o por reacciones en el límite de fases, las cuales puede involucrar, por ejemplo, una reacción del estado estacionario limitada por el aporte (adsorción) de reactivos en la superficie, una reacción gobernada por estado estacionario de la formación de óxido en la interfase metal/óxido, o la difusión a través de una capa protectora con espesor constante. Además para unos pocos metales, tales como metales alcalinos y alcalino-térreos, la ley de velocidad lineal se sigue normalmente cuando grietas o desprendimientos en la capa permiten un acceso directo del gas al

metal. Esto provoca rápidas velocidades de oxidación acompañadas de cinéticas lineales.

Combinación de cinéticas sencillas

En muchas ocasiones se ha encontrado que las cinéticas no están gobernadas por las leyes descritas anteriormente. En su lugar, una ley de oxidación diferente parece seguirse. Muchos metales a baja temperatura siguen una ley cúbica. Esto puede, sin embargo, ser interpretado como una combinación de la ley parabólica y logarítmica. Se asume que la reacción sigue la ley logarítmica en los instantes iniciales de la oxidación, pero cambia a ley parabólica después de algún tiempo.

Otra ley de velocidad importante que normalmente se observa a altas temperaturas es la combinación de leyes parabólicas y lineales. Las reacciones pueden ser controladas por la interfase (lineales) durante las etapas iniciales y controladas por difusión (parabólicas) a continuación. En el caso contrario, la cinética de oxidación sigue una ley parabólica que, de repente, cambia a cinética lineal; esto sucede cuando la capa está parcialmente rota o existen microgrietas que aparecen en la interfase de la capa. Un acceso directo del gas provoca una velocidad de oxidación muy rápida acompañada de una cinética lineal.

Sin embargo en algunos casos las curvas cinéticas no se ajustan bien con estas ecuaciones ya que la difusión puede variar por elevadas barreras a la difusión como poros, ampollamientos, grietas, etc en la capa de óxido.[14,15]

2.1.C) Influencia de la naturaleza de los óxidos en el desarrollo del proceso de oxidación

Hay sólo unos pocos óxidos que siguen estrictamente la ley de Wagner. La razón de esto son unas asunciones básicas. Una de ellas es que la capa de óxido sea compacta y adherente, no seguida por muchos óxidos. Igualmente la asunción de que el óxido es más o menos estequiométrico es, de nuevo, raramente observada. También, el establecimiento de un equilibrio termodinámico completo en cada frontera está rara vez establecido. Además, el transporte iónico en muchos óxidos está parcialmente acoplado por la difusión a través del límite de grano. Por lo tanto, excepto óxidos como NiO y CoO, que siguen estrictamente la ley de Wagner, la mayoría de los metales muestran desviaciones de la ley de Wagner.

Las reglas determinadas por Wagner y Hauffe permiten clasificar los óxidos como conductores eléctricos en dos tipos:

- Óxidos tipo-n (Semiconductores con exceso de metal)

La adición de cationes extraños de valencia superior a los del óxido inicial, a un óxido no-estequiométrico tipo-n ($M_{1+x}O$ o MO_{1-x} , donde x es el valor que se desvía de la estequiometría) disminuirá la concentración de vacantes en MO_{1-x} o la concentración de iones metálicos intersticiales en un óxido $M_{1+x}O$. Esto provocará un descenso en la conductividad del óxido, alcanzando menores velocidades de oxidación. Por lo tanto adiciones de cationes de baja valencia incrementará los defectos correspondientes y por lo tanto la conductividad, alcanzando mayores velocidades de oxidación.

Ejemplos de estos óxidos son el Fe_2O_3 y Al_2O_3 .

- Óxidos tipo-p (Semiconductores con defecto de metal)

Para los óxidos tipo-p ($M_{1-x}O$ o MO_{1+x}), la adición de cationes de valencia mayor incrementa la concentración de vacantes aniónicas en $M_{1-x}O$, o la concentración de aniones intersticiales en MO_{1+x} . Del mismo modo cationes de una valencia menor disminuiría las correspondientes concentraciones de defectos.

Por ejemplo la adición de Cr trivalente al FeO incrementaría la concentración de vacantes de hierro y por lo tanto causaría un aumento en la conductividad y por lo tanto la velocidad de oxidación. Se ha visto que adiciones de pequeñas cantidades de Cr siempre aumentan la velocidad de oxidación del hierro al principio. Sólo cuando hay un nivel elevado de Cr, más allá del límite de dopado, se ayuda a reducir su velocidad de oxidación.

Ejemplos de estos óxidos son Cr_2O_3 y Mn_3O_4 .

En un sólido cristalino, hay un orden regular de sitios en la red. Los átomos se mueven de un sitio de la red a otro mediante saltos. Hay diferentes posibilidades por las cuales los átomos pueden saltar de un sitio a otro. Esto depende de la naturaleza del átomo y del tipo de red cristalina. Hay varios mecanismos posibles como el mecanismo de intercambio, de anillo, intersticial, movimiento de átomos intersticiales o mecanismo de vacantes, como muestra la figura 2.4.

Los dos primeros mecanismos son posibles en cristales perfectos, mientras que los restantes ocurren en cristales imperfectos. La difusión de vacantes por ejemplo, es posible en cristales con defectos de Schottky, mientras el movimiento intersticial de átomos ocurre en cristales con defectos de Frenkel.

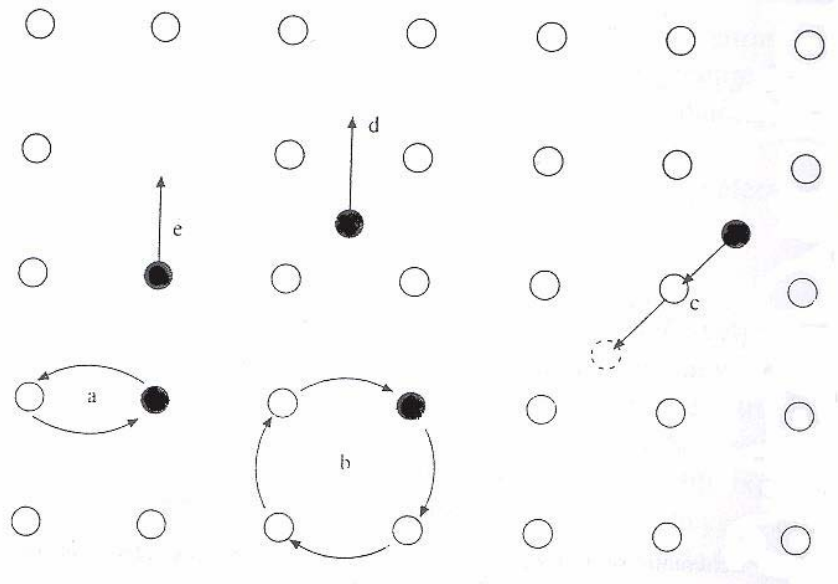


Figura 2.4: Mecanismos de desplazamientos de difusión: (a) intercambio de lugar; (b) mecanismo de anillo; (c) mecanismo intersticial; (d) movimiento atómico intersticial; (e) mecanismo de vacantes.

El coeficiente de difusión D (m^2/s) que describe el proceso de difusión viene dado por la ecuación simplificada:

$$D = D_0 \exp \left(\frac{-\Delta H_m + \Delta H_f}{RT} \right) \quad (16)$$

Donde D_0 es el factor de frecuencia independiente de la temperatura (m^2/s); ΔH_m es la entalpía para el movimiento de vacantes (J/mol o eV/mol); ΔH_f es la entalpía de formación (J/mol o eV/mol); R es la constante de los gases ($8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; $1,987 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$; o $8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/átomo}$) y T es la temperatura absoluta (K). El término entre paréntesis es la energía de activación para la difusión Q_d (J/mol o eV/mol), la cual incluye la entalpía de formación de vacantes y su migración como consecuencia del aumento de la temperatura.

Por lo tanto el coeficiente de difusión no es constante porque, además de depender de la temperatura, se ve afectado por la concentración de elementos de aleación, impurezas, tamaño de grano, y estructura cristalina. En lo que se refiere a este último factor, es bien

conocido y ampliamente estudiado que hay una gran diferencia en las velocidades de difusión debido a diferencias en las estructuras cristalinas en α -Fe(BCC) y γ -Fe(FCC). La difusión en la ferrita es cien veces más rápida que en la forma austenítica. Esto se debe principalmente a la estructura abierta BCC comparada con la estructura más compacta FCC dentro de la red.[4] Por lo tanto, la velocidad de difusión del cromo en la estructura austenítica es mucho más lenta que en la estructura ferrítica, por lo que la concentración de Cr en la superficie de la ferrita es mayor.[16-18]

2.2. Materiales de forja y colada para alta temperatura

Con el fin de aumentar la resistencia a la oxidación, las aleaciones disponibles para trabajar en continuo hasta intermitente a distintas temperaturas, son los indicados en la tabla 2.1.

Tipo de aleación	Aplicación
Aceros al carbono	●● usados para bajas temperaturas hasta 400 °C
Aceros de baja aleación ferríticos (con Cr y Mo)	●● usados para un intervalo de temperaturas del orden de 600-700 °C
Aceros inoxidables	●● rango de temperaturas entre 600-1000 °C (dependiendo de los aleantes, atmósfera, etc)
Aleaciones base-Ni	●● usados para un rango de temperaturas máximo de 1000-1200 °C

Tabla 2.1. Aleaciones y aplicaciones en base a la temperatura.

Industrialmente el término “materiales para alta temperatura” se refiere a aleaciones que pueden ser usadas con garantía a temperaturas superiores a la de empleo de los aceros al carbono (400°C aproximadamente). En estas condiciones, el desarrollo de determinados componentes, sistemas o motores sólo se puede llevar a cabo disponiendo de materiales adecuados, aptos para el servicio en condiciones de carga y temperatura elevadas, ligeros y capaces de soportar un medio agresivo severo durante un dilatado periodo de tiempo.

En la figura 2.5 se relaciona la situación de las superaleaciones base níquel respecto a otros materiales, más o menos resistentes a elevada temperatura. Para ello, se ha tomado como referencia a un acero al carbono, un acero inoxidable austenítico tipo 304 (18/8), una

aleación 32Fe-20Ni-20Cr-20Co (N-155), una aleación base cobalto y una aleación refractaria base niobio (F-48). Se representa la tensión a la que la aleación rompe después de 1000h en servicio en función de la temperatura de trabajo.[19]

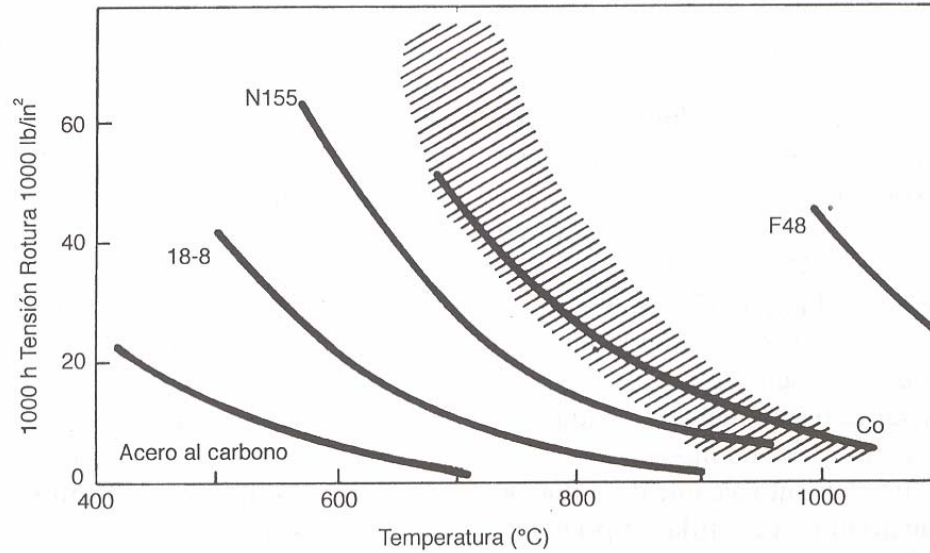


Figura 2.5: Relación entre tensión de rotura al cabo de 1000 h y temperatura para diferentes superaleaciones.[19]

Desde el punto de vista de la corrosión, en los materiales para temperatura elevada, tiene más importancia la oxidación directa sin necesidad de electrolito, y menos los procesos regidos por mecanismos electroquímicos, excepto si hay depósitos en la superficie de la aleación, por ejemplo sales fundidas, que pueden hacer que los mecanismos de reacción sean de naturaleza electroquímica.

Las aleaciones que se emplean a alta temperatura están diseñadas de tal forma que las capas de óxido que vayan a tener sean protectoras. Los óxidos que realmente cumplen con las características que hemos mencionado anteriormente son el Cr_2O_3 , aplicable a los inoxidable, Al_2O_3 y SiO_2 .

La pérdida de resistencia de aleaciones a alta temperatura puede ser principalmente por tres causas: [20]

- a) Por oxidación o exposición a un medio contaminante con resultado de pérdida de metal.
- b) Por incipientes grietas superficiales debidas a tensiones térmicas cíclicas.
- c) Por cambios en las propiedades del metal con el incremento de la temperatura con o sin cambios de fase.

Muchos procesos industriales implican el uso de metales y aleaciones a elevadas temperaturas seguidas de un enfriamiento a temperatura ambiente durante varias veces. Las condiciones de operación en tales plantas se someten más a procesos cíclicos que isoterms. Por lo tanto, la oxidación bajo condiciones cíclicas constituye una aproximación más real hacia la resolución del problema de la oxidación metálica.[21]

2.2.A) Aceros inoxidables

Las aleaciones basadas en Fe-Cr desarrollan capas protectoras de Cr_2O_3 que les hacen resistentes durante la oxidación a alta temperatura [4], sin embargo, son a menudo susceptibles de desprendimiento, particularmente bajo condiciones cíclicas.[22]

Muchas investigaciones se han centrado en las cinéticas de oxidación de importantes aleaciones Fe-Cr debido a la continua y creciente demanda de mayores requisitos energéticos en la industria.

Los aceros inoxidables ferríticos, que son los utilizados en el desarrollo de esta Tesis, mantienen su estructura ferrítica estable a todas las temperaturas, no son alotrópicos y no pueden endurecerse por calentamiento y posterior temple.[23]

Su microestructura consiste en ferrita ($\alpha\text{-Fe}$), junto a otras fases no deseadas como la fase sigma y carburos M_{23}C_6 aunque otras fases

pueden aparecer después de la exposición a altas temperaturas. La fase sigma es una fase intermetálica que aumenta la dureza, que aunque a veces es útil, disminuye la ductilidad, tenacidad y resistencia a la corrosión. Se disuelve a temperaturas de 900°C. Para evitar $M_{23}C_6$, la aleación es enfriada rápidamente después de recocido entre 1050 y 1100°C durante un tiempo suficiente para disolver los carburos; tras este tratamiento los aceros inoxidable ferríticos alcanzan máxima ductilidad, baja dureza y resistencia a la corrosión puesto que la fase sigma y las partículas de $M_{23}C_6$ han desaparecido.[24,25]

Incluso en aceros austeníticos tras un periodo de oxidación aparece fase α en la zona próxima a la intercara metal/óxido debido a que el Fe se sustituye por Cr. Este mecanismo explica el crecimiento de óxido Cr_2O_3 tipo corindón en los aceros inoxidables.[26,27]

La figura 2.6 representa el grado de oxidación de las aleaciones Fe-Cr a 1000 °C y 0.13 atm de oxígeno. Describe las capas de óxido que se forman dependiendo de las distintas aleaciones. Se puede comprobar que para formar una capa continua de Cr_2O_3 en este ambiente es necesario un peso mínimo del 20% en Cr. Los aceros inoxidables ferríticos presentan mayor resistencia a oxidación que los aceros al carbono o de baja aleación Cr-Mo. A medida que aumenta el contenido en cromo aumenta la resistencia a la oxidación. En particular, podemos decir que los ferríticos con un 27% en cromo (del tipo AISI 446) son los que más resistencia a la oxidación presentan de la serie 400, puesto que la capa de óxido de cromo formada es continua.

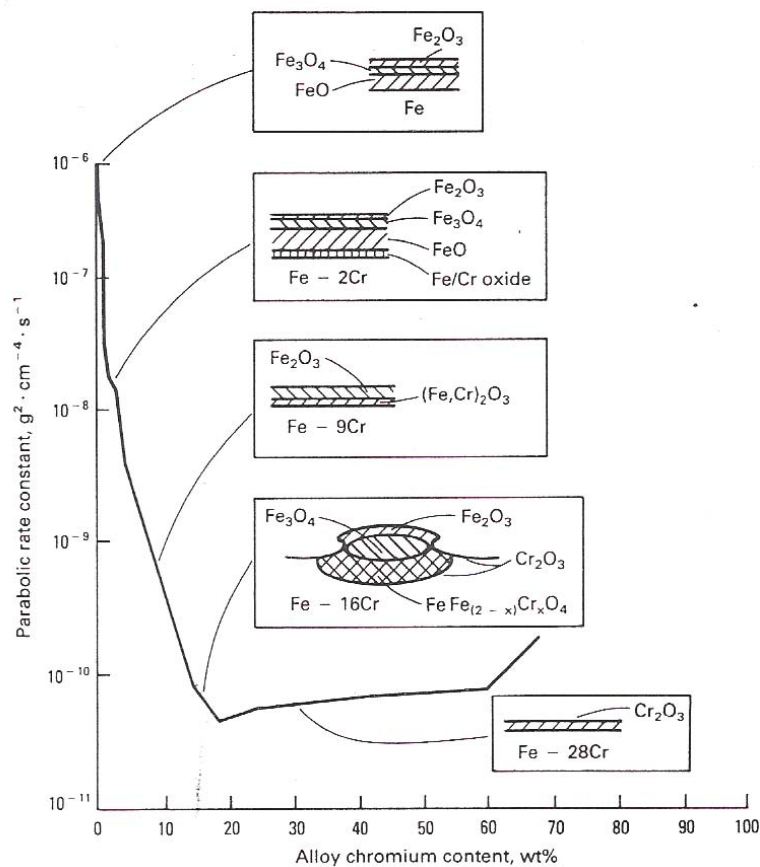


Figura 2.6: Variación de oxidación y estructura de la capa de óxido para aleaciones con Fe-Cr

La oxidación cíclica también nos hace ver que este tipo de inoxidable sigue siendo el mejor de la serie 400. En la figura 2.7 se representa la resistencia a la oxidación de varios inoxidables en función de la temperatura, y al 446 le siguen el 430 (16.5% Cr), 416 (14% Cr) y 410 (13% Cr). El óxido formado en el acero 430 está compuesto por una capa de óxido interna tipo corindón y una capa mixta externa tipo corindón y espinela, excepto en los diez segundos iniciales de la oxidación.[28]

Se comprueba que los austeníticos como el 309 o el 310 sometidos a ciclos entre los 980 y los 1040°C presentan un mejor comportamiento que los ferríticos (Figura 2.7). Sin embargo el coste de

los aceros ferríticos, al estar menos aleados que los austeníticos, es menor, y por lo tanto su uso es más rentable.

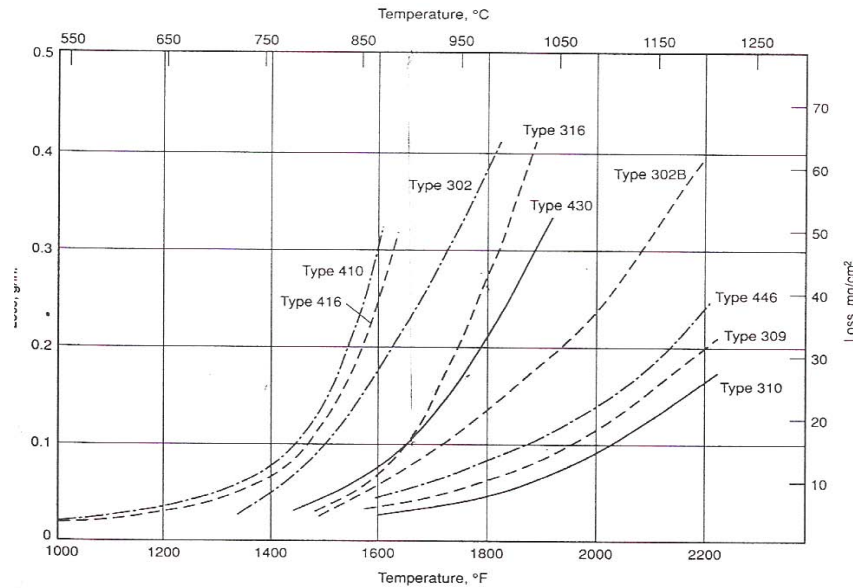


Figura 2.7: Resistencia a la oxidación de aceros inoxidables en función de la temperatura.

Son numerosos los estudios sobre aleaciones Fe-Cr a alta temperatura, de los que se ha realizado un breve repaso.

Las cinéticas de oxidación isotérmica de la aleación Fe-10Cr a 1000°C encontradas por Rhys-Jones et al.[29] fueron parabólicas. Gardiner et al.[30] aportaron que la capa de óxido formada en aleaciones Fe-Cr con menos del 5% de Cr por debajo de 600°C consistía en dos capas de magnetita y hematita. Las aleaciones Fe-Cr en presencia de oxígeno a altas temperaturas forman espinelas (FeCr_2O_4) y Cr_2O_3 en el interior y Fe_2O_3 en la zona exterior de la capa de óxido.

Rhys-Jones et al.[29] encontraron que después de 70h de oxidación y 1000°C, la capa formada en la aleación Fe-20Cr era delgada, porosa y no protectora, con Fe_2O_3 y Fe_3O_4 , identificados mediante difracción de rayos X (DRX). Mosely et al.,[31] usando DRX, mostraron que el Fe-16Cr-5Al oxidado a 1200°C en aire durante 17.5 h

formaba una fase M_2O_3 , pero a causa de la similitud en los parámetros de red entre Fe_2O_3 y Cr_2O_3 no les fue posible discernir de que óxido se trata, o quizá la mezcla formada.

Las aleaciones con bajo Cr forman capas que consisten [32] en finas capas de magnetita y hematita con una delgada capa de espinela Fe-Cr en la base de la capa. En aleaciones que contienen entre el 16 y 19% de Cr, la capa es a menudo dúplex con $(Cr,Fe)_2O_3$ su zona más externa con un contenido en Fe del 60%.

Uno de los mayores problemas referentes a la protección de una aleación es la tendencia de los óxidos a la rotura desde la superficie del metal o el desprendimiento bajo ciclos térmicos. Desde los hallazgos de Wood et al.,[33] se conoce que las aleaciones Fe-Cr sufren rotura en la oxidación o desprendimiento y exhiben un rápido incremento en la velocidad de oxidación, normalmente en aleaciones con 14-25%Cr, seguido de un periodo inicial y protector durante el cual se forma una capa dopada de Cr_2O_3 . Las aleaciones Ni-Cr muestran un comportamiento similar.[34]

La rotura durante la oxidación ha sido observada para el Fe-28Cr tras ensayos cíclicos a 1000°C, mostrando áreas con capas de Cr_2O_3 . [7,35] Dependiendo del número de ciclos, se producía el fallo de la capa y tenía lugar la regeneración en la zona donde se producía, mientras que la aleación Ni-20Cr mostró un bajo desprendimiento y regeneración durante los ciclos. Un fenómeno importante para formar una capa coherente es la coalescencia de óxidos internos de los elementos que se oxidan preferentemente, es la llamada “capa de curación” que se encuentra por debajo de las capas estratificadas, que está reducida más que oxidada. Es interesante resaltar que la capa de Cr_2O_3 se estabiliza más fácilmente en las aleaciones Fe-Cr que en aleaciones comparables Ni-Cr [33], debido a un mayor coeficiente de interdifusión en su formación; ya que el proceso de oxidación está

gobernado por el aporte de Cr y Fe en la interfase gas/óxido y por el aporte de oxígeno disociado en la misma interfase.[36]

Hay numerosos estudios de la oxidación a temperatura de 800°C en aleaciones Fe-Cr y presiones parciales de oxígeno correspondientes a la atmosférica o mayores, desde la década de los 60.[37-41] No obstante, se sigue estudiando el proceso a estas temperaturas, como Huczkowski et al. [42], que recientemente observaron que, en los aceros inoxidable oxidados a 800 y 900°C, una disminución en el espesor de la capa de óxido provoca un descenso del tiempo de vida de la cromia debido a un fenómeno de rotura. La vida crítica para la formación de cromia durante la oxidación depende de la reserva de Cr más que de la concentración global en la aleación.

Los límites de vida pueden ser predichos con razonable exactitud con un modelo teórico, usando parámetros de velocidad de crecimiento de óxidos, contenido inicial de Cr en la aleación y el contenido crítico de Cr necesario para la formación de la capa de cromia protectora. Así a mayor K_p , hay menos espesor de capa de óxido, y el tiempo predicho es función del producto $t=K_p \cdot x$. [42]

También se puede predecir la vida en servicio de aleaciones expuestas a alta temperatura bajo condiciones cíclicas. Este comportamiento está dictado principalmente por la adherencia de la capa de óxido, que se ve afectada tanto por su morfología como por la composición de la aleación y de la capa de óxido.[42] Otros factores que influyen negativamente en la oxidación cíclica son diferentes coeficientes de expansión térmica (CTE) entre la aleación y el óxido formado y el descenso de la concentración de Cr en la intercara aleación/óxido.[43]

Si se comparan los distintos aceros inoxidable, se observa que los aceros inoxidable austeníticos convencionales tienen peor

comportamiento en la oxidación isotérmica y cíclica que los ferríticos a 950°C. Además, la diferencia entre oxidación cíclica e isotérmica en los ferríticos apenas se aprecia. En todos los grados ferríticos, la relación K_p/D_{Cr} es de 10^{-3} - 10^{-2} (siendo D_{Cr} el coeficiente de difusión del cromo en la estructura ferrítica) lo que muestra que el aporte de Cr desde la aleación a la interfase es más rápido que su consumo. Estos aceros debido a su estructura BCC no compacta tiene una alta resistencia al fallo mecánico de la capa de óxido formada.[44]

2.2.B) Efecto de adiciones en aceros

Uno de los métodos más sencillos de controlar el desprendimiento de las capas de óxido es elegir un material que forme capas delgadas que tengan coeficientes de expansión cercanos a los de sus respectivos metales. Sin embargo, esto no es siempre posible y podemos modificar este hecho variando la composición de la aleación. Con este método también se pueden variar la naturaleza y los mecanismos de la formación de óxidos.[4]

La nueva legislación para proteger el medioambiente implica mayores temperaturas de combustión y que las paredes del material en los tubos de escape sean más finas y así reducir la capacidad calorífica de este componente (es decir que absorba menos calor del gas), el cual hace posible que fluya el gas de combustión al catalizador mientras este todavía está a alta temperatura.[45] Para alcanzar estos objetivos se pueden realizar pequeñas adiciones de elementos convencionales a la aleación base que pueden modificar sustancialmente las propiedades frente a la oxidación de ésta con relación a la cantidad añadida; esto se consigue principalmente por modificaciones microestructurales.

Efecto de elementos convencionales

Las aleaciones ferríticas Fe-Cr-Al muestran una buena resistencia a la oxidación a alta temperatura. Un elevado contenido en aluminio en las aleaciones permite la formación de una capa de aluminio, que los protege.[46] Entre 800 y 950°C se forma una capa transitoria inicial de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que evoluciona a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con el tiempo de oxidación.[47]

Tal y como fue detallado por Islam,[21] dos factores son los responsables de los efectos beneficiosos de estas adiciones. La presión parcial efectiva de oxígeno junto a la poco protectora capa de Fe_2O_3 es muy baja, y por tanto, la oxidación preferente de Al o Cr tenderá a producirse en el caso de aleaciones con 2 y 4% Al. El elemento adicional con una elevada reactividad permite al elemento protector, por ejemplo el Al, su disponibilidad en la región de la intercara para formar una capa continua, antes que se dé la oxidación en el interior de la aleación.

Jedlinski y Borchardt [48] observaron que un cambio de la dirección predominante del crecimiento de capa de la difusión hacia el exterior del metal a un transporte hacia dentro del oxígeno ocurría en las etapas iniciales de la oxidación de las aleaciones Fe-Cr-Al. El desarrollo de alúmina inestable es muy plausible como ya demostraron para la capa analizada en la aleación Fe-Cr-Al mediante DRX. La oxidación de Fe-14Cr-4Al y Fe-27Cr-4Al se producía por difusión hacia el interior de iones O^{2-} a lo largo de los límites de grano, como detectaron Golightly et al.[49]

Hay una amplia necesidad tecnológica de nuevas aleaciones para alta temperatura resistentes a la oxidación. Desde que las aleaciones Fe-Cr generalmente proveen la base de los materiales base Fe usados en varias aplicaciones donde se requiere la formación de capas de óxido protectoras, la evaluación e interpretación de algunos efectos beneficiosos provocados por adiciones de aluminio a dichas aleaciones

sería de gran utilidad. Por ello Sadique et al. estudiaron el efecto de varias adiciones de Al (2-8%) en aleaciones Fe-10Cr, observando un marcado efecto en la disminución de la velocidad de oxidación, en el desprendimiento de óxido en condiciones cíclicas y en el espesor de la capa de óxido formada.[50]

Detalladas investigaciones de aleaciones formadoras de Cr_2O_3 , que pusieron de manifiesto Whittle y Stringer [51], indican que la adición de elementos reactivos a estas aleaciones tienen efectos beneficiosos en el comportamiento a oxidación. En conjunción con el informe anterior, Rhys-Jones et al,[29] Ramanathan,[52] y Rapp y Pieraggi [53] resumieron varias explicaciones para enumerar los efectos beneficiosos de las adiciones de metales reactivos, ya fueran elementos de aleación o partículas de óxidos para el crecimiento de capas de cromia protectora en Cr puro o aleaciones Fe-Cr, Ni-Cr, Co-Cr. Las posibilidades son: (1) acondicionamiento mecánico mediante la formación de óxidos anclaje en la aleación; (2) favorecimiento preferente de la difusión catiónica o aniónica en la capa, por lo tanto induciendo la formación de óxido en una intercara preferente; (3) formación de un óxido graduado o una intercara que contiene el elemento reactivo; (4) reducción en la acumulación de huecos en la intercara aleación-capas de óxido; (5) la constante de velocidad parabólica para el crecimiento al estado estabilizado es reducida en un factor de diez o más.

Sin embargo, grandes partículas de óxido reactivo podrían, en su lugar, actuar como concentradores de tensiones y zonas de iniciación de grietas dentro de la capa.[54] También el desarrollo de una intercara capa-substrato desigual sin formación de anclajes puede mejorar la adhesión por los mismos efectos.[55] Una mejora en la adhesión de la capa y en la resistencia a la oxidación se ha alcanzado con aleaciones formadoras de Cr_2O_3 conteniendo una fase de óxido disperso de Re.[56,57] Se ha demostrado que partículas dispersas actúan como zonas de nucleación, particularmente para aleaciones Ni-Cr, para los

óxidos de primera formación, por lo que disminuyen el espacio entre núcleos.[58] A elevadas temperaturas, la difusión de Ni en la red es predominante. El transporte de oxígeno hacia el interior ya sea iónico o por difusión gaseosa no contribuye significativamente a la velocidad de crecimiento de capas de NiO en Ni de alta pureza.[59]

Otro elemento que ha sido bastante estudiado es el Si, sabiendo que una cantidad apropiada de Si y una baja cantidad de Ti y Al contribuye a una buena resistencia a la oxidación cíclica.[60] En aleaciones formadoras de Cr₂O₃ con un contenido alto de Si se mejora el comportamiento a alta temperatura por formación de una capa continua de sílice.[56,61-64] En los aceros inoxidable austeníticos los gradientes de la concentración de Si son menores a los del Cr en la interfase aleación/óxido, debido a la mayor velocidad de oxidación de este último. Además la capa de SiO₂ que se forma entre la aleación y el Cr₂O₃ facilita la formación de ésta a través suya. Las cinéticas de oxidación están determinadas por el transporte dentro de la capa de óxido.[65] En aceros inoxidable ferríticos con una concentración muy baja de Si (0,15wt%) la reducción de la velocidad de crecimiento de cromia es causada por la formación de delgadas placas de sílice en la interfase aleación/cromia durante la oxidación inicial. Se produce un dopado o solubilidad parcial de la capa de cromia que disminuye los intersticios de Cr, por lo tanto, afecta a su crecimiento, ya que el crecimiento de la capa de cromia está gobernado por intersticios de Cr. La actividad del oxígeno es muy baja (debido a la capa de SiO₂) y por tanto las condiciones termodinámicas no son favorables para la formación de los óxidos de Fe.[66,67] También se observa una mejora en el comportamiento frente a la oxidación a 600 y 950°C con adiciones del 2-3% Si, por las mismas razones indicadas.[68] La presencia o no de silicio el cual disminuye la cantidad de Cr necesaria para formar la capa protectora de cromia.[69,70]

Otro de los elementos típicos en los aceros inoxidable ferríticos es el Mn; así en el 430L el mecanismo de oxidación entre 800 y 1000°C está principalmente controlado por la difusión hacia el exterior del Mn y se induce una capa dúplex de MnCrFeO y Cr₂O₃, que por ser ésta menos protectora es perjudicial para las propiedades frente a la oxidación.[71-75]

Por otro lado, adiciones de Mo a aceros ferríticos con un 14%Cr aumentan marcadamente la resistencia a la oxidación y la resistencia a temperaturas entre 800 y 1000°C.[76]

También se utiliza el Ti, que tiene efecto como formador de carburos para prevenir la sensibilización; en lo que se refiere a su efecto en la resistencia a oxidación su efecto parece nocivo en ferríticos a 950°C.[77] Sin embargo los mismos autores previamente detectaron un efecto beneficioso junto con Si bajo condiciones de oxidación térmica.[78] Otros autores [71] adjudican el Ti un efecto beneficioso al formar capas estables de óxido en el 430L de menor espesor que en el material base e impedir la formación de espinelas de Mn-Cr.

El Nb es un elemento importante en los aceros inoxidable. En primer lugar este elemento endurece por solución sólida, así el 0,5% de Nb proporciona la mayor dureza a los aceros inoxidable ferríticos del 17-18%Cr.[79,80] También contribuye a mejorar la resistencia a alta temperatura de aceros inoxidable ferríticos de forma efectiva, formándose Fe₂Nb.[81] Además, pequeñas adiciones de Nb en aceros con 17% Cr eliminan el efecto perjudicial que tiene el C en el comportamiento a alta temperatura (1000°C).[82] El Nb en aceros ferríticos no tiene efecto en la difusión del Cr pero sí en la adhesión y cinética de oxidación de la capa formada. El Nb en aceros austeníticos tiene efecto en la difusión del Cr acelerándola, y por lo tanto contribuye a la formación de Cr₂O₃ y evita la formación de nódulos de óxidos de Fe.[83]

Efecto de elementos activos o reactivos: tierras raras

Los elementos activos o reactivos, pertenecen al grupo de las tierras raras de la tabla periódica. A partir de los años 40 se empezó a observar el efecto que tenían las tierras raras en la oxidación a alta temperatura, especialmente en condiciones cíclicas; este papel de los elementos tierras raras y sus óxidos en la oxidación se conoce como el efecto de las tierras raras.[84]

Posteriormente, en los años 70 adiciones del 3% de ytrio como una fina dispersión a aceros Fe-16Cr a 1100°C mejoró notablemente su comportamiento.[85]

Algunos metales reactivos como Th, Ca, Mg, V, incluyendo Al, también pueden mejorar la calidad de la colada reduciendo la formación de huecos, cavidades debidas a gases, etc., y además, la aleación resultante tiene una mayor resistencia y unas mejores propiedades resistentes a la temperatura como resultado de su inherente microestructura de granos finos.[21] Además, pequeñas adiciones de metales reactivos [22,29] como Hf, Gd, La, Zr, Ti, Y, Ce, y Li pueden mejorar sensiblemente la resistencia a la oxidación de estas aleaciones para alta temperatura, debido a su alta afinidad por el oxígeno.

Los efectos beneficiosos de elementos activos están normalmente relacionados con dos procesos, una mejora en la adhesión del óxido al metal, y la reducción en la velocidad de oxidación por varios sistemas.

El primer efecto ocurre ampliamente, y es particularmente importante en aleaciones que forman capas de alúmina. El segundo efecto no ha sido observado en los formadores de alúmina, pero es importante para capas que crecen por difusión hacia el exterior de cationes a través del óxido.[86] Esto es particularmente importante para aleaciones formadoras de cromia.

Los óxidos dispersos de elementos activos causan efectos beneficiosos en el comportamiento frente a la oxidación. Los óxidos de ytrio finamente dispersos en la matriz mejoran la resistencia a la oxidación ya que se mantienen estables por encima del punto de fusión del material base.[87] Recientes investigaciones han demostrado que la ytria permanece estable al menos hasta 1000°C, donde empieza a segregar en la capa de Al_2O_3 en aleaciones FeCrAl.[88]

Un elemento activo puede tener una influencia beneficiosa o perjudicial, dependiendo de su cantidad y distribución, la composición de la aleación y el contenido de impurezas. Por ejemplo los elementos activos como el ytrio pueden modificar la adherencia de la capa para aleaciones y metales actuando como trampa de impurezas tales como azufre. Un elemento activo puede ser incorporado en el sustrato metálico de varias formas (figura 2.8):

- Por adición del elemento puro activo o aleación
- Como dispersión de óxidos de los elementos activos
- Por recubrimientos de la superficie, tales como implantación iónica o aleación superficial por láser.

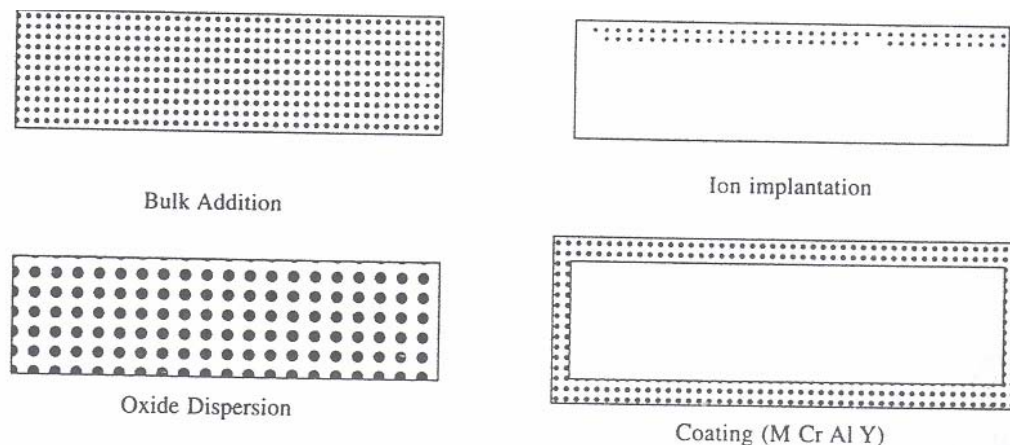


Figura 2.8: Diferentes vías para incorporar elementos reactivos

La adición de ytrio disminuye el espesor de la capa de óxido, aumenta su adherencia, y su segregación a través de los límites de grano del óxido juega un papel vital en el cambio del mecanismo de oxidación.[89]

Hay varios mecanismos por los que el rol de los elementos activos ha sido explicado a causa del efecto beneficioso de la adhesión de la capa de cromia o el proceso de crecimiento de ésta. Algunas de estas teorías propuestas en las tres últimas décadas basadas en evidencias experimentales se muestran a continuación:

- Formación de una capa de óxido intermedia que actúa como barrera a la difusión para el transporte hacia el exterior de los iones metálicos.
- La presencia de un elemento activo puede reducir la acumulación de huecos en la intercara óxido/aleación ya que son sumideros de vacantes, por lo tanto mejoran la adherencia de la capa.
- La presencia de un elemento activo puede actuar como pestañas que actúan como anclajes mecánicos entre la capa y el sustrato.
- La presencia de elementos activos puede modificar la morfología y microestructura de la capa.
- Modificación en las propiedades mecánicas de la capa como la plasticidad del óxido.
- La presencia de elementos activos puede causar una mejora en la resistencia de unión mediante la eliminación de impurezas como azufre en la interfase aleación/óxido con la segregación de azufre en los límites de grano. Es el llamado “efecto sulfuro”.

De todas estas teorías, la que tiene una mayor aceptación es la mejora de la nucleación de la capa de óxido protectora. Las partículas de elemento activo disperso en la superficie de la aleación actúan como sitios de nucleación heterogénea para la formación de los primeros óxidos, por lo tanto decrece el espacio internuclear. Como

consecuencia, se requiere menos tiempo para el crecimiento lateral para unir los núcleos para formar la capa de óxido. Esto se muestra esquemáticamente en la figura 2.9. Este efecto parece saturarse con elevadas concentraciones de partículas de elemento reactivo; por ejemplo, variaciones en la fracción de volumen de ThO_2 , Y_2O_3 , y CeO_2 dispersos en el intervalo 1-3 vol.% en Ni-20Cr tienen un pequeño efecto en la oxidación inicial.

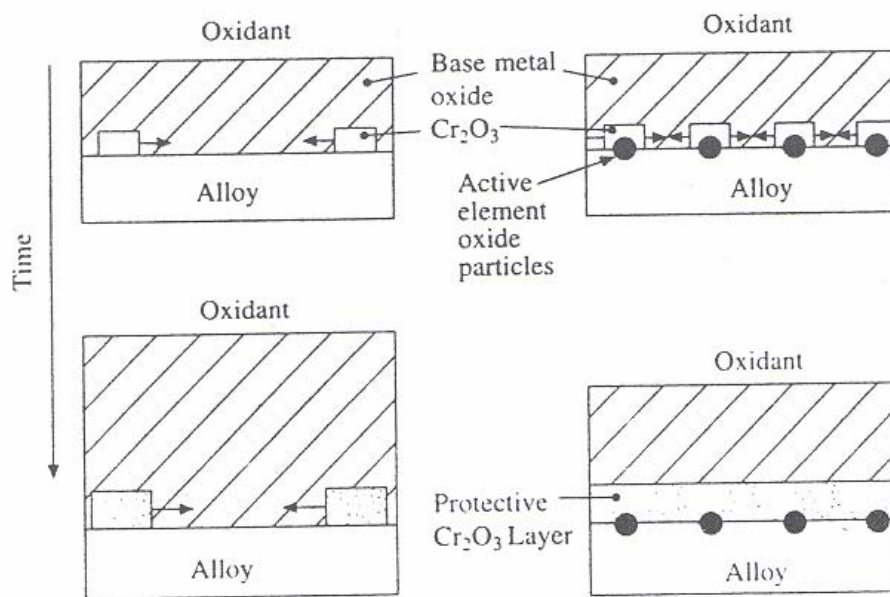


Figura 2.9: Efecto de elementos activos en la superficie de la aleación

El proceso que controla la velocidad en el crecimiento de las capas de Cr_2O_3 se cree que es la difusión del catión a lo largo de los límites de grano de gran ángulo, la interfase aleación/óxido, la interfase óxido/aire u otros caminos de corto recorrido.[90-92] La difusión de red y a través de límites de bajo ángulo son mecanismos demasiado lentos para explicar las velocidades del crecimiento de capa. Las vacantes de Cr son probablemente las especies móviles predominantes en las capas formadas a altas presiones parciales de oxígeno. Las adiciones de elementos activos reducen sensiblemente la velocidad de engrosamiento de la capa de Cr_2O_3 . El flujo de Cr hacia el exterior del material ocurre a través de los límites de grano, por lo tanto granos más finos acelerarán

el aporte de Cr y la formación de Cr_2O_3 . La adición de Y_2O_3 provoca la temprana formación de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ y además la estabiliza, por lo que mejora las propiedades a alta temperatura [93] En presencia de elementos reactivos la capa de Cr_2O_3 crece predominantemente por difusión del anión hacia el interior, más que por la difusión del catión hacia el exterior.[94,95]

Los elementos reactivos son efectivos para las capas de Cr_2O_3 en el intervalo de temperatura $(0,4-0,6)T_f$, donde T_f es la temperatura absoluta de fusión de la capa. Si la difusión por caminos de corto recorrido es considerada la etapa que controla el crecimiento, es lógico pensar que las adiciones de elementos activos inhiben el crecimiento de capa por reducción de transporte a lo largo de caminos de alta difusividad.

Por último, el rol más importante de los elementos activos en la protección de las aleaciones es la inhibición de la rotura y desprendimiento de Cr_2O_3 . Este efecto se debe a una reducción en las tensiones de compresión en el interior de la capa, a una mejora en la resistencia a la fractura de la capa y una mejora de la adhesión interfacial sustrato/capa.

En lo que se refiere a aceros inoxidable de forja y colada el efecto de los elementos activos ha sido estudiado profundamente. Por ejemplo, pequeñas adiciones de ytria (0,1-0,2%) en aceros ferríticos de 13-14%Cr mejoran las propiedades a oxidación entre 700 y 1000°C, con respecto incluso a aceros con 17%Cr y otros con Al (y sin Y).[96,97] En aceros ferríticos/martensíticos adiciones de 0,3-0,5% mejoran las propiedades mecánicas entre 500 y 700°C.[98] En aceros austeníticos con Si, la adición de ytria inhibe la difusión hacia el exterior de los cationes metálicos y promueve la oxidación interna del Si.[99]

En aceros sin Cr la implantación de ytrio induce durante la oxidación a alta temperatura, la formación de óxidos protectores mixtos Fe-Y en la interfase óxido/gas que dependen de los elementos de adición del acero base.[100]

2.2.C) Superaleaciones para alta temperatura

Este apartado pretende completar el correspondiente a aleaciones en torno al sistema Fe-Cr y Fe-Cr-Al, donde ya se describieron algunos materiales interesantes para su uso a alta temperatura.[4,101]

Las superaleaciones son materiales claramente indicados para trabajar por encima de 600°C. Tienen una breve historia, aproximadamente 50 años, y su verdadero papel se destaca a partir de 1960. Sus más interesantes aspectos se encuentran en las aplicaciones aeronáuticas, tal y como se indica en la figura 2.9.

Aplicaciones	%
Industria aeroespacial	80
Turbinas	72
Otros	8
Generación de energía	13
Turbinas de gas	10
Industria nuclear	2
Petróleo	1
Industria química y procesos	6
Otros (transporte, ambiental, etc.)	1

Figura 2.9: Principales aplicaciones (en %) de las superaleaciones

La resistencia a la corrosión de las superaleaciones es, principalmente, función de su contenido en cromo. En general, la mayor parte de ellas resiste bien, hasta 1100 o 1200°C, las atmósferas

generadas en los motores a reacción. La presencia de vanadio o metales alcalinos en las cenizas de los combustibles acelera notablemente la corrosión directa de las superaleaciones. Si bien ninguna de ellas resiste totalmente el óxido de vanadio, y las mezclas de este óxido con sulfatos o cloruros alcalinos, su comportamiento es relativamente satisfactorio si el porcentaje de cromo es superior al 16%.

Superaleaciones Base Ni

Las superaleaciones de base níquel son las que tienen hoy día mayor campo de aplicación. Poseen una matriz austenítica endurecida con precipitados coherentes tipo Ni_3M que favorecen la resistencia a la tracción y fluencia. Los elementos que se adicionan al níquel para componer este tipo de aleaciones son muy numerosos. De acuerdo con su papel en el material se pueden agrupar en endurecedores por solución sólida y elementos que mejoran su resistencia a la corrosión (Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Fe, Co), formadores de la fase γ' tipo Ni_3M (Al, Ti, Nb, Ta, V) o formadores de carburos o compuestos intermetálicos (Ti, Ta, Nb, Zr, Mg, B, C, Hf).

Los procedimientos de fabricación más comunes de las superaleaciones base Ni son los de solidificación controlada y la pulvimetalurgia.

La solidificación controlada trata de obtener una distribución homogénea de constituyentes. Puede ser direccional, para que las distintas fases aparezcan alineadas, confiriendo a la pieza obtenida propiedades anisótropas, por ejemplo una mayor resistencia a la fluencia en la dirección de máximo esfuerzo, o monocristalina, para evitar la formación de bordes de grano. Esta tecnología permite prescindir de elementos reforzantes en borde de grano (B, C, Zr, Hf) y disminuir el contenido de otros como vanadio o molibdeno, que pueden disolverse en agentes corrosivos procedentes de gases de combustión

que contienen sulfato sódico formando mezclas de sales fundidas de alta agresividad. La solidificación direccional muy útil para moldear álabes de turbina de superaleaciones de níquel, se aplica también a otras aleaciones. En particular, se usa para fabricar un nuevo tipo de material conocido como superaleaciones eutécticas. La más conocida se prepara añadiendo a la aleación líquida de níquel y aluminio cierta cantidad de molibdeno y solidificando direccionalmente la mezcla. Una vez solidificada, el molibdeno aparece en forma de filamentos incrustados en una matriz de la superaleación, alineados paralelamente a la dirección de solidificación.

Los filamentos de molibdeno actúan reforzando considerablemente el material, de modo parecido a como las fibras de grafito robustecen la matriz de ciertos materiales calificados de híbridos o compuestos. La diferencia más notable entre híbridos eutécticos y convencionales es que las fibras de los eutécticos tienen un diámetro inferior a la micra y aparecen separadas por unas pocas micras. Estas características serían imposibles de conseguir con los procedimientos acostumbrados, basados en introducir las fibras en un molde y luego agregar el material de la matriz. Esta estructura fina mejora también la resistencia a la corrosión del material compuesto.

Superaleaciones base cobalto

Históricamente las aleaciones de cobalto fueron las superaleaciones que primero se desarrollaron, demostrando ser de una gran utilidad. En la actualidad, debido principalmente al carácter de elemento geoestratégico que ha alcanzado el cobalto, ha disminuido su utilización a favor del grupo de superaleaciones base níquel.

Las superaleaciones de base cobalto no gozan de la resistencia mecánica que disfrutaban las superaleaciones de níquel, pero mantienen su resistencia a temperaturas mucho más elevadas. Su resistencia en

estas condiciones se debe principalmente, a la distribución de carburos refractarios (combinaciones de metales como el wolframio y el molibdeno con el carbono), que tienden a precipitar en los límites de los granos de matriz austenítica. La mejora de las propiedades de la aleación con la red de carburos se mantiene hasta temperaturas próximas a su punto de fusión.

Generalmente, las aleaciones de cobalto, además de llevar metales refractarios y carburos metálicos, contienen niveles elevados de cromo, lo que aumenta la resistencia a la corrosión provocada por la presencia de los gases combustión calientes. Las aleaciones de cobalto son más fáciles de soldar que otras superaleaciones y se forjan con más facilidad. Por estas razones, se aplican para fabricar la intrincada estructura de la cámara de combustión de las turbinas de gas, donde los componentes deben ser conformables y soldables.

Los elementos de adición más utilizados, (cromo, tántalo, wolframio, molibdeno y níquel), entran en solución sólida en la matriz FCC y contribuyen al refuerzo a través de los efectos normales de endurecimiento por solución sólida. El efecto endurecedor relativo dependerá de los diámetros atómicos. Cuanto mayor sea la diferencia, menor solubilidad, pero mayores distorsiones locales de la matriz con su inherente efecto de refuerzo.

El efecto reforzador de estos elementos es mayor en el W (2,734 Å) y el Mo (2,725 Å). El Cr (2,498 Å) y el Ni (2,491 Å) tienen un efecto endurecedor relativamente menor. De hecho el cromo está presente en estas aleaciones, sobre todo por la resistencia a la oxidación que las confiere como ya se ha indicado.

El carbono es un elemento aleante de la mayor importancia, puesto que la cantidad, tipo y distribución de carburos en la estructura de estas aleaciones son factores importantes que afectan a su

resistencia mecánica a elevadas temperaturas. Los tipos de carburos presentes dependen de las concentraciones relativas de los elementos que los originan y de los tratamientos térmicos a que se han sometido las estructuras de colada. Todos los carburos son más solubles a temperaturas más elevadas que las temperaturas de servicio, y, por tanto, el endurecimiento estructural o envejecimiento no sólo es posible, sino que parece desempeñar un papel de la mayor importancia en este tipo de aleaciones.

Un ejemplo específico de la precipitación de carburos se encuentra en la aleación HS31, de composición media 25%Cr, 10%Ni, 8%W, 2%Fe, 0,5%C, y el resto cobalto. En estado de colada, su microestructura consiste en la composición normal de dendritas formadas por una solución sólida primaria rodeadas por carburos interdendríticos de origen eutéctico.

El análisis de estos carburos indica que la mayoría de ellos son del tipo Cr_7C_3 , con una pequeña presencia de $(\text{CoCrW})_6\text{C}$. Después de un tratamiento de solubilización a 1200°C , la cantidad total de carburos decrece. De los restantes, la mayor proporción corresponde al $(\text{CoCrW})_6\text{C}$ aún no disuelto, más pequeñas cantidades de Cr_7C_3 y Cr_{23}C_6 . Al envejecer a 810°C la aleación solubilizada, el $(\text{CoCrW})_6\text{C}$ permanece invariable, pero se observan una gran cantidad de un nuevo precipitado, de Cr_{23}C_6 y reducción del contenido de Cr_7C_3 . Dado un porcentaje fijo de carbono, puede fácilmente calcularse que únicamente el paso del precipitado metaestable Cr_7C_3 a precipitados estables de Cr_{23}C_6 origina aproximadamente un aumento del 50% en el volumen de carburos.

El más reciente desarrollo en la familia de superaleaciones de cobalto para moldeo es la aleación SM302, cuya excelente resistencia mecánica en caliente (a 980°C) se obtiene por el endurecimiento conseguido mediante la entrada en solución sólida de elementos de

elevado punto de fusión: tántalo y wolframio y sus correspondientes carburos. El zirconio y el boro, que también están presentes, contribuyen análogamente a elevar la resistencia en caliente.

Estas aleaciones se emplean preferentemente por su resistencia mecánica a muy alta temperatura (del orden de los 1000-1200°C), donde la resistencia a la corrosión es relativamente satisfactoria.

2.3. Materiales pulvimetalúrgicos para aplicaciones a alta temperatura

2.3.A) Introducción al proceso pulvimetalúrgico.

El proceso básico de fabricación de un componente pulvimetalúrgico (P/M) consta de las siguientes etapas:[102,103] fabricación del polvo, mezclado de los polvos, compactación, sinterización y postratamientos.

El primer paso es la fabricación del polvo. Existen muchos métodos por los cuales se puede obtener polvo metálico. La selección de uno u otro depende de las propiedades del metal o aleación, las propiedades deseadas en el polvo y el coste. Entre los métodos se pueden citar la electrolisis (empleada para Cu, Cr y Mn), la descomposición de carbonilos (Ni, Fe), y sobre todo, la atomización (empleada para todo tipo de hierros y aceros). En la atomización partimos del metal fundido que se descompone en pequeñas gotas y solidifica antes de que las gotas contacten con una superficie sólida o entre ellas. El metal fundido se desintegra por el impacto con potentes chorros de líquido (agua) o gas (nitrógeno, argón y aire). Este procedimiento está indicado para la fabricación del polvo de aleaciones (como los aceros inoxidable), ya que todas las partículas de polvo, una vez obtenido, presentan la misma composición.

Las etapas que siguen a la producción del polvo, así como las propiedades de las piezas, dependerán notablemente de las características del polvo. Por ello, el mezclado es fundamental. El objetivo de esta etapa es conseguir una mezcla homogénea incorporando diferentes polvos metálicos (si es necesario) y también lubricante. La homogeneización se lleva a cabo para cualquier material, ya sea aleación o metal puro, pues el objetivo es evitar todo tipo de segregaciones, ya sea por el tamaño de las partículas como por la composición de éstas. En cuanto a lo que se refiere al lubricante, su

misión principal es reducir la fricción entre el polvo y las superficies de la herramienta donde el polvo se va a compactar (matriz); ello hace que la eyección de la pieza del molde sea más sencilla y que se minimice la formación de grietas debido a las tensión a la que está sometida durante el proceso de compactación.

Es importante elegir bien el lubricante, puesto que las resistencias en verde y tras sinterizado pueden reducirse por acción del lubricante, especialmente si ha quedado algún residuo después de que la parte orgánica se haya descompuesto. Los más usados son los estearatos metálicos, aunque también podemos destacar los compuestos orgánicos procedentes de ceras.

Después de mezclar los polvos, se introducen en un molde o matriz y se les somete a una presión que varía entre los 150-900 MPa.[104,105] Se obtiene como resultado el denominado “compacto en verde”, que debe tener la resistencia suficiente para una manipulación posterior. La soldadura en frío que se ha dado en los granos de polvo hace que mediante la compactación se alcance una alta precisión dimensional así como un buen acabado superficial, lo que justifica la fabricación de sinterizados y elimina posteriores etapas de mecanizado.

La sinterización [106] es la etapa más importante de la P/M. La definición ISO describe este proceso como aquel tratamiento térmico de un polvo o compacto a una temperatura inferior a la de fusión del componente principal de tal manera que se aumente su resistencia mediante la unión de sus partículas.

Se trata de un proceso complejo, principalmente debido a los cambios y transformaciones que se dan en el material. Las zonas soldadas en la compactación crecen, aumentando la densidad y las propiedades mecánicas. Hay numerosos estudios que muestran la relación entre la densidad y la resistencia de componentes metálicos

sinterizados.[107-113]. Los factores influyentes en las propiedades de las piezas sinterizadas se resumen en la figura 2.10.

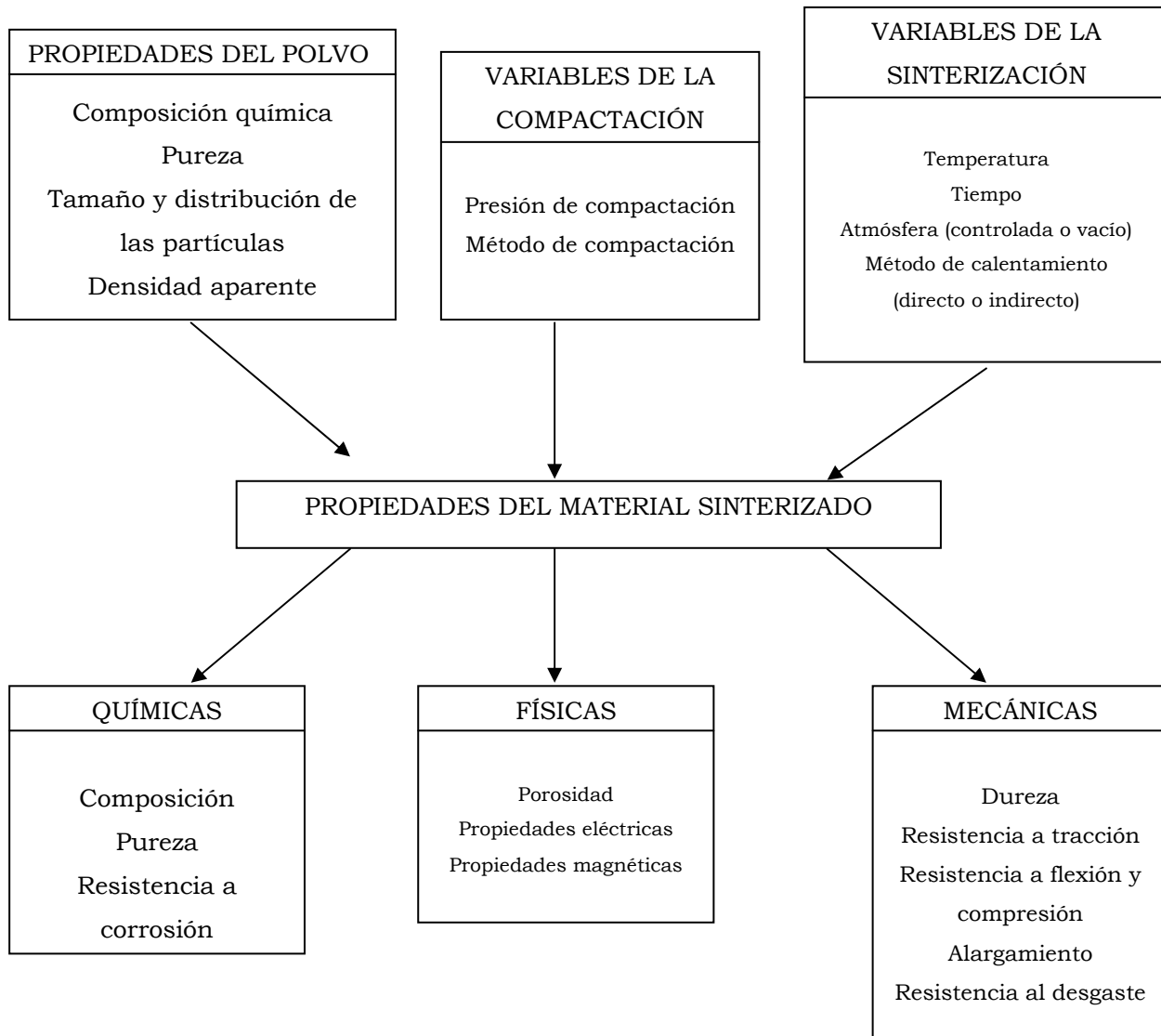


Figura 2.10: Relación entre las propiedades del material sinterizado y los factores influyentes

Es importante llevar a cabo el control sobre la temperatura, cantidad de calor suministrado, tiempo y atmósfera de sinterización para obtener los resultados previstos. El control de la atmósfera de sinterización es necesario para así conseguir no sólo la extracción del lubricante sino también la prevención de la oxidación de las piezas y la reducción del óxido de la superficie y de las partículas de polvo. El control se hace bajo habitualmente mezclando hidrógeno, nitrógeno e

hidrocarburos parcialmente quemados. Las composiciones del material variarán en función de la relación aire/gas. La atmósfera base nitrógeno no es apta para la sinterización de aceros inoxidable, ya que al reaccionar el nitrógeno con el cromo se produce sensibilización del material.[114] En el caso de los aceros inoxidable se suele sinterizar en vacío o hidrógeno. El gas existente en el interior de la pieza se elimina con facilidad.

Existe una combinación de sinterización y endurecimiento en un solo paso que evita tratamientos térmicos posteriores. Se llama “*sinter-hardening*”, donde se fabrican piezas de acero de baja aleación y luego se endurecen en una zona de enfriamiento rápido.

También se puede hacer una sinterización activada, donde se le adicionan ciertas sustancias a la mezcla de polvos o a la atmósfera de sinterización, consiguiéndose así una sinterización más rápida o una disminución de temperatura en el proceso. Si existe una fase líquida en alguna etapa de la sinterización, la va a mejorar, por lo que podemos incluir este caso como un caso especial de sinterización activa. Tenemos como ejemplo industrial el cobre con hierro. Existen investigaciones que han estudiado la adición de cobre o bronce a los aceros inoxidable austeníticos.[115]

Existen multitud de procesos que pueden llevarse a cabo una vez que la pieza ha sido sinterizada.[116] La mayoría de ellos se corresponden con operaciones de acabado, como puede ser el mecanizado, o bien tratamientos térmicos que tienen como objetivo conseguir la dureza y la resistencia deseadas para el material en cuestión. En la figura 2.11 se representa el aumento de resistencia a tracción en varios materiales de uso industrial. Este es un claro ejemplo de cómo la competitividad de los materiales sinterizados aumenta en gran medida al reducir el porcentaje de poros o lo que es lo mismo un aumento de la densidad. Estas operaciones de acabado deben ser

previas a las acciones térmicas para no producir cambios en la estructura que queríamos conseguir.

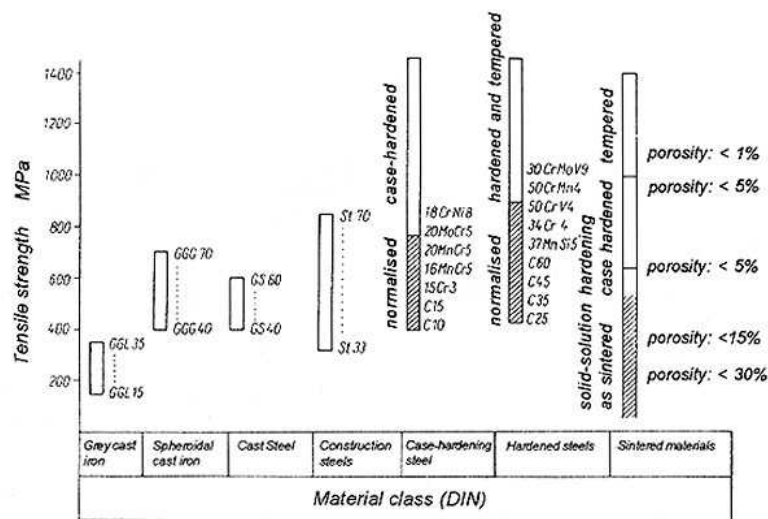


Figura 2.11: Resistencia a tracción en materiales metálicos

Si se producen variaciones dimensionales no deseadas, se pueden reprensar las piezas, cerrando la porosidad superficial y logrando una mayor densificación de las mismas. Un calibrado, donde la pieza es reprensada en un molde produciría también un aumento de densidad y mejoría de propiedades mecánicas.

Otras operaciones a tener en cuenta pueden ser la infiltración y la impregnación. En la primera técnica se rellenan los poros superficiales con un metal líquido con menor temperatura de fusión.[117,118] En el caso de la segunda, la diferencia es que se emplea un material orgánico para el relleno.

Podemos destacar que en la pulvimetalurgia se suelen realizar endurecimientos superficiales de las piezas mediante la carburación o nitrocarburación de éstas, donde se llevan a cabo en medios gaseosos por la porosidad de las piezas, puesto que el empleo de líquidos podría provocar que éste se retenga en el interior de los poros.

2.3.B) Aceros inoxidables pulvimetalúrgicos

La P/M ofrece una serie de amplias ventajas en la industria frente a la metalurgia convencional, debido a que permite la fabricación de piezas que de otro modo no se podrían conformar. Sin embargo, hay una serie de desventajas como es la pérdida de propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión en general, que se debe principalmente a la porosidad del material sinterizado. Además, un proceso de fabricación inadecuado puede reducir de una forma significativa la resistencia a corrosión y destruir la ventaja de los aceros inoxidables.

Los componentes de acero inoxidable forman un pequeño pero importante segmento del mercado de componentes pulvimetalúrgicos. Para obtener las propiedades físicas y mecánicas y la resistencia a corrosión óptimas, se requieren mayor sofisticación y control que los necesarios en fabricación de componentes de aceros al carbono o de baja aleación, en particular en el área de la sinterización.

Existen muchas razones para elegir los aceros inoxidables en componentes pulvimetalúrgicos; estas razones van desde la apariencia superficial o estética, a las consideraciones técnicas. La resistencia a corrosión (u oxidación) es a menudo la razón más importante para seleccionar los aceros inoxidables frente a los aceros al carbono o de baja aleación, donde sus propiedades superiores frente a estos aceros justifican el aumento de coste.

Las buenas propiedades mecánicas, tanto a temperatura ambiente como a elevada temperatura, al igual que una cierta resistencia al desgaste, son otras razones para elegir los aceros inoxidables. Cuando además se requieren materiales no magnéticos, se pueden seleccionar los aceros inoxidables austeníticos (serie AISI 300), mientras que si, en cambio, se requieren propiedades magnéticas, se pueden emplear aceros inoxidables ferríticos o martensíticos (serie AISI

400). Los martensíticos pueden emplearse también cuando sea importante una alta resistencia debido a su templabilidad. Si se requieren mecanizados secundarios, el acero austenítico 303L, con presencia de azufre (0,2% nominal), ofrece suficiente maquinabilidad. Así, entre los austeníticos, el 316L ofrece la mejor resistencia a corrosión combinada con una buena maquinabilidad, mientras que el 304L es más económico, pero tiene menores resistencia a corrosión y maquinabilidad.

Los aceros inoxidable ferríticos de bajo contenido en carbono, son resistentes a la oxidación a temperaturas elevadas. La tenacidad es relativamente baja en los ferríticos, y la temperatura de transición dúctil frágil se encuentra a temperatura ambiente o por encima de ella. La resistencia a la corrosión y a la oxidación va a depender fuertemente de su contenido en cromo. Los aceros 430 y 434, con un 17 % en cromo, presentan buena resistencia a la corrosión en condiciones atmosféricas. Debido a esto, precisamente, estas aleaciones se utilizan donde prima tener una resistencia buena frente a corrosión antes que cualquier otra cosa. Durante cambios súbitos de temperatura, la capa de óxido formada no se suele desprender fácilmente.

La respuesta de estas aleaciones frente a la exposición a altas temperaturas muestra que se vuelven susceptibles de la corrosión intergranular en algunos ambientes, cuando el aire se enfría desde temperaturas superiores a 815 °C. La sensibilidad a este tipo de corrosión se puede deber a una disminución en la ductilidad. Mediante un recocido podemos alcanzar de nuevo los valores de corrosión y ductilidades normales. Hay estudios sobre el desarrollo de aceros ferríticos P/M para alta temperatura a nivel industrial donde se observó que los precipitados de Cr retiran Cr de la matriz por lo que el aporte para formar cromia es menor.[119-121]

La **sinterización** es el paso más crítico en la fabricación de componentes pulvimetalúrgicos de acero inoxidable, debido a la fuerte influencia que tiene sobre la resistencia a corrosión del material. Durante este tratamiento, el lubricante debe ser eliminado, y las partículas deben unirse entre sí. La resistencia a corrosión de los aceros inoxidables sinterizados es inferior a la de sus equivalentes obtenidos mediante técnicas convencionales, mejorando con la densidad del componente.

Los aceros inoxidables sinterizados pueden tener numerosa porosidad interconectada que disminuye la resistencia a corrosión. Aún más, aceros de la misma composición nominal y con similares densidad y tamaño y forma de los poros, pueden presentar grandes diferencias en la resistencia a la corrosión; variaciones en los parámetros del proceso de fabricación conducen a calidades diferentes del material para una misma materia prima, ofreciendo diferentes combinaciones de las propiedades mecánicas y de resistencia a corrosión.[122,123]

Otro factor que afecta considerablemente el comportamiento a corrosión de estos materiales es el proceso de acabado superficial aplicado.[124] Así, entre las posibles causas que afectan la resistencia a corrosión de los aceros inoxidables sinterizados se encuentran la mayor área superficial (debido a la porosidad), la presencia de ciertos elementos aleantes (como el silicio, que se emplea para favorecer la atomización), la formación de fase sigma durante la sinterización y el efecto de la atmósfera.[125]

Por último, la resistencia a corrosión de los aceros inoxidables está comprometida por el nitrógeno, el oxígeno y el carbono, cuando el contenido en cromo de la matriz se reduce debido a la formación de precipitados de dichos elementos.[126] Todo ello ha provocado que se investiguen las complejas relaciones existentes entre los parámetros del proceso de sinterización y las propiedades físicas y químicas del

componente sinterizado. En resumen, los parámetros más influyentes son [127]:

- Contenido de nitrógeno, carbono y oxígeno; a menor cantidad, mayor resistencia a corrosión. Los dos primeros reducen la resistencia a la corrosión intergranular, y el tercero a la corrosión generalizada.
- Impurezas; la presencia de hierro libre (contaminación del polvo) en los componentes aumenta los focos de corrosión.
- Residuos de lubricante de compactación; cuanto mayores sean (debido a una eliminación inadecuada del mismo), menor será la resistencia a corrosión.
- Densidad de sinterización; cuanto mayor sea, mejores propiedades mecánicas y a corrosión.
- Tiempo y temperatura de sinterización; cuanto más elevadas sean, mejores serán las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión, siendo la temperatura recomendada entre 1200 y 1275°C, ya que se reduce la absorción de nitrógeno.
- Punto de rocío de la atmósfera de sinterización; cuanto más elevado sea, menor será la resistencia a corrosión debido al empobrecimiento en cromo de la matriz por la formación de óxidos de cromo.
- Tipo de atmósfera de sinterización; la presencia de nitrógeno aumenta la resistencia a tracción y el límite elástico y disminuye el alargamiento; sin embargo, las atmósferas de hidrógeno y vacío producen la máxima resistencia a corrosión y elevan el alargamiento, pero disminuyen la resistencia a tracción.
- Velocidad de enfriamiento en la sinterización; a mayor velocidad, mejor resistencia a corrosión en los aceros inoxidable austeníticos, debido a la menor precipitación de carburos y nitruros y a la minimización de la reoxidación.

Pequeñas adiciones de Ni mejoran las propiedades mecánicas a temperatura ambiente y alta temperatura en los aceros inoxidables PM de la serie 400. Estas mejoras son notables en el caso del 409LNb y moderadas en el 434L. Esta mejora en el 409L Nb se debe a la formación de una pequeña cantidad de martensita, a un endurecimiento por solución sólida y a un efecto sobre el tamaño de grano.[128]

Por último es interesante comentar el efecto que puede tener las adiciones de boro en los aceros inoxidables ferríticos P/M ya que adiciones del 0,2 y 0,4%B al AISI 316L activa el proceso de sinterización y cierra la porosidad residual o abierta de la superficie.[129]

Por otro lado, el bajo contenido en carbono que poseen estos aceros es el responsable de la menor resistencia al desgaste. Se han realizado estudios para mejorar la resistencia al desgaste con la incorporación de partículas de refuerzo de carburos e intermetálicos, sinterizados en diferentes atmósferas.[130]

2.3.C) Comportamiento a alta temperatura de aceros inoxidables pulvimetalúrgicos

La densidad final en los aceros inoxidables P/M juega un papel esencial en el comportamiento de estos materiales a alta temperatura.[121,131]

Los estudios realizados sobre aceros inoxidables P/M expuestos a elevada temperatura, ha revelado que estos no siguen las mismas pautas que los aceros inoxidables forjados. Como ejemplo, los aceros inoxidables ferríticos P/M son más resistentes a alta temperatura (900°C) que los austeníticos con el mismo contenido en Cr. La razón fundamental de este peor comportamiento es una mejor sinterabilidad de los ferríticos P/M y que el contenido en níquel de los aceros

austeníticos, posibilita la formación de óxidos mixtos Fe-Ni, menos protectores frente a la oxidación que la capa de Cr_2O_3 protectora de los ferríticos P/M. Además, en estos aceros se aprecia una mayor influencia del contenido en aleantes, de forma que un aumento de la cantidad de los mismos empeora su comportamiento.[132] Estos óxidos no se encontraron para aceros inoxidable convencionales de composiciones similares.[133,134]

En general, la naturaleza y capacidad de protección de los óxidos formados a alta temperatura en aceros inoxidable ferríticos P/M está influenciada por la porosidad y el contenido en Cr del material base. Los óxidos ricos en hierro de baja capacidad protectora aparecen en las áreas más porosas, mientras que los ricos en Cr, óxidos de alta capacidad protectora, aparecen en las zonas más densas. La capa de óxido formada será más fina cuanto mayor contenido en cromo tenga el material base. La porosidad también tiene influencia en la oxidación interna, de modo que la presencia de porosidad abierta promueve una fuerte oxidación interna y una elevada ganancia de masa tras el proceso de oxidación.[135]

También se han realizado algunos estudios en aceros inoxidable austeníticos, observando que adiciones de 0,5% de ytria tiene un efecto beneficioso en la resistencia a alta temperatura, a partir de 800°C .[136] También se ha observado que mediante aleación mecánica las partículas dispersas de ytria reducen la evaporación del Cr y ayudan a la formación de Cr_2O_3 con tamaño de grano más pequeño y menos porosidad. La Y_2O_3 actúa como zona preferencial para la nucleación de Cr_2O_3 .[137] También se ha estudiado el efecto conjunto con otras adiciones.[138] En aceros ferríticos solo se ha estudiado el efecto de la ytria con adiciones de 6% Al_2O_3 donde se mejoran las propiedades a oxidación a 550°C .[139] Además la ytria en aceros ferríticos P/M promueve una alta porosidad si se sinteriza a temperaturas de 1400°C ,

pero no es significativa a 1250°C. Esta elevada porosidad afecta a las propiedades a corrosión.[140]

2.3.D) Aplicaciones de los aceros inoxidables ferríticos pulvimetalúrgicos

Los tipos de acero inoxidable fabricados actualmente mediante sinterización para su aplicación como componentes estructurales corresponden, en general, a los tipos fabricados mediante otras tecnologías en lo que se refiere a composición química, aunque no cubren todas las variedades ofrecidas por las técnicas convencionales. Estos polvos se emplean directamente tras su atomización, aunque los martensíticos pueden ser recocidos para mejorar su densidad en verde y su compresibilidad. La forma de las partículas y otras características del polvo son controladas para producir polvos de densidad aparente entre 2.5 y 3.2 g/cm³, adecuada densidad en verde y buena compresibilidad. Un resumen de las aplicaciones más usuales de los aceros inoxidables en metalurgia de polvos se muestra en la figura 2.12.

La tecnología P/M de los aceros inoxidables ferríticos se ha especializado en el campo de la automoción. Esto es debido en gran parte a la buena resistencia a la atmósfera y a la corrosión salina, la resistencia a la oxidación en caliente y a la buena resistencia a temperaturas elevadas de estos aceros inoxidables, contando también con unos costos más económicos que los austeníticos.

<i>Componente</i>	<i>Material</i>	<i>Componente</i>	<i>Material</i>
<u>Aeroespacial</u>		<u>Ferretería</u>	
Bandejas deslizadoras de asientos	316L	Componentes de cierres	316L
Impulsores de combustible	316L	Pasadores roscados	303L
Generadores de espuma	316L	Pasadores	316L
		Palancas de desconexión	303L-316L
<u>Agricultura</u>		<u>Industria</u>	
Equipos nebulizadores	316L	Aparatos de medida de agua y gas	316L
<u>Electrodomésticos</u>		Filtros de líquido y gas	316L
Lavavajillas/Lavadoras	304L	Medidores de combustible	303L
Equipos de evacuación de basuras	410L	Aparatos de medida de flujo de combustible	410L
Asas de cacerolas	316L	Bridas de tubos	316L
Filtros de café	316L	Filtros de polímeros	316L
Cuchillos eléctricos	316L	<u>Joyería</u>	
Mezcladores	303L	Monedas y medallas	316L
Abrelatas	404L	Esferas de reloj	316L
		Correas de reloj	316L
<u>Automóvil</u>		<u>Náutica</u>	
Especjos retrovisores	316L-434L	Terminales de empuje de las hélices	316L
Componentes de frenos	434L	Árbol de levas	304L
Cierres de cinturones de seguridad	304L	<u>Medicina</u>	
Piñones de limpiaparabrisas	410L	Equipamiento dental	316L
Brazos de limpiaparabrisas	316L	Audífonos	316L
Válvulas de control de temperatura	304L	Vaporizadores de anestesia	316L
<u>Construcción</u>		<u>Oficina</u>	
Accesorios de fontanería	303L	Finales de tarjetas perforadoras no magnéticas	316L
Separadores y arandelas	316L	Interruptores de dictáfonos	316L
Boquillas de sistemas de riego	316L	Ordenadores	316L
Rociadores	316L	<u>Tiempo libre</u>	
Ferretería de ventanas	304L-316L	Guías de cañas de pesca	304L-316L
Termoestatos	410L	Engranajes de caña de pesca	316L
<u>Química</u>		Equipamiento fotográfico	316L
Filtros	304L-316L	Maquinas expendedoras de bebidas	316L
Juntas de tubos	316L	Bombas de agua en caravanas	316L
<u>Eléctrica y electrónica</u>			
Limitadores	410L		
Collares de estator de motor	303L		
Conjuntor rotatorio	316L		
Embragues magnéticos	410L		

Figura 2.12: Principales aplicaciones de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos

El 409LNb tiene una pequeña cantidad de Nb que previene de la sensibilización durante la soldadura. En las pestañas del tubo de escape y en las cajas HEGO (*Hot Exhaust Gas Oxygen*) este material tiene similar o mejor comportamiento que el obtenido por forja en sus propiedades de resistencia a la corrosión/oxidación y a la fatiga térmica.[141]

Los componentes de automóvil que se suelen fabricar con polvos de la serie 400 son, por ejemplo la montura del espejo retrovisor, anillos sensores de ABS, bridas del tubo de escape, abrazaderas de apoyo del tubo de escape y los sellos del tubo de escape.[142] Debido a su

estructura ferrítica estas aleaciones sinterizan rápidamente y alcanzan altas densidades a un coste razonable.[143]

Esta Tesis estudia la posibilidad del uso de estos aceros ferríticos P/M en aplicaciones a alta temperatura en las que antes se han usado otros materiales de colada como por ejemplo componentes de turbocompresores y componentes de sistemas de expulsión de gases. Esta aplicación se basa en la idea de reducir material de las paredes de la pieza para reducir su capacidad calorífica y que de este modo el flujo de gas llegue al convertidor catalítico cuando esté todavía a alta temperatura, siendo los aceros ferríticos los más adecuados por poseer una excelente resistencia a alta temperatura.[144,145]

Otras aplicaciones son las cajas HEGO [146] y pilas de combustible de óxido sólido (SOFC).[147] Esta última aplicación se debe a que la temperatura máxima de trabajo para los aceros inoxidables ferríticos formadores de Cr_2O_3 está limitada aproximadamente a 900°C debido a propiedades protectoras más pobres con respecto a los aceros inoxidables ferríticos formadores de Al_2O_3 (FeCrAl) que son utilizados hasta temperaturas de 1200°C . Sin embargo los aceros inoxidables ferríticos formadores de Cr_2O_3 tienen la ventaja de una maquinabilidad más sencilla, una mayor ductilidad, y una mayor conductividad electrónica de las capas de óxido superficiales. Esta última propiedad es de gran importancia para la aplicación de estos materiales en células de combustible.[148,149] Son varias las investigaciones para aplicar los aceros inoxidables ferríticos a las pilas de combustible SOFC, y debido a su potencial y al tipo de piezas requeridas supone un amplio mercado para los materiales ferríticos P/M.[150-152] Una de las aplicaciones de estos aceros inoxidables ferríticos es como interconectores de SOFC.[141,153,154]

En las últimas investigaciones se sugiere la producción de acero con la superficie modificada con $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ para mejorar las propiedades electrónicas del material.[155,156]

Los aceros ferríticos tienen una excelente resistencia a la radiación y se pueden mejorar sus propiedades resistentes a alta temperatura introduciendo en la matriz óxidos dispersos estables térmicamente, son los llamados aceros ferríticos ODS. Por lo tanto estos materiales tienen un gran futuro como aislamiento térmico de reactores avanzados [157-161] o como materiales de baja actividad para reactores de fusión,[144,162,163] para así poder aumentar la temperatura de trabajo.[145]

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 M.J.Cristóbal Ortega. Efecto de la adición de itrio en la oxidación a alta temperatura del cromo. Tesis Doctoral, UCM, (1995).
- 2 M.F.Stroosnijder, M.H.Van de Voorde. High temperature materials-their development and prospects. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 21, (1990), 1-5.
- 3 P.Kofstad. High Temperature Corrosion. Elsevier Applied Science Publishers, Barking, (U.K.), 1988.
- 4 A.S.Khanna. Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion, ASM International, 2002.
- 5 "Stainless Steels" ASM Speciality Handbook. Ed.J.R. Davis. ASM International, Materials Park OH., 1994.
- 6 PM stainless steels uses in automotive exhausts, *Metal Powder Report* Mayo1998, pag 21-26.
- 7 G.C.Wood, D.P.Whittle. Chromium oxide scale growth on iron-chromium alloys .1. Influence of variables on oxidation of Fe-28%Cr. *Journal of Electrochememical Society*, 115, (1968), 126.
- 8 C.S.Giggings, F.S.Pettit. Oxidation of Ni-Cr alloys between 800° and 1200°C. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 245, (1969), 2495.
- 9 D.Caplan, G.I. Sproule. Effect of oxide grain structure on the high-temperature oxidation of Cr. *Oxidation of Metals*, 9, (1975), 459-472.
- 10 A.I.Kahveci, G.E.Welsch. Oxidation of Fe-3 wt.% Cr alloy. *Oxidation of Metals*, 26, (1986), 213-230.
- 11 D.L.Douglass, F.Gesmundo, C. Asmundis. The air oxidation of an austenitic Fe-Mn-Cr stainless steel for fusion-reactor applications. *Oxidation of metals*, 25, (1986), 235-268.
- 12 C.Wagner. Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys. *Journal of Electrochememical Society*, 99, (1952), 369-380.

- 13 C.M.Cotell, G.J.Yurek, R.J.Hussey, D.F.Mitchell, M.J.Graham. The influence of implanted yttrium on the mechanism of growth of Cr_2O_3 on Cr. *Journal of Electrochemical Society*, 134, (1987), 1871-1872.
- 14 P.Kofstad. High temperature oxidation of metals, The corrosion monographs series. Eds: R.T.Foley, N.Hackerman, C.V.King, F.L.LaQue, H.H.Uhlig. Wiley, New York, 1966, 11.
- 15 F.Ledoux, F.Valdivieso, M.Pijolat, M.Soustelle, A.Frichet, P.Barberis. Kinetic study of the oxidation by water vapour of a zirconium based alloy: recrystallised Zircaloy-4. *Materials Science Forum*, 369-372, (2001), 223-230.
- 16 H.W.Paston, T.Kunitake. Diffusion in the iron-chromium system. *Transactions of the AIME*, 218, (1960), 1003-1009.
- 17 C.Strawström, M. Hillert.. An Improved Depleted Zone Theory of Intergranular Corrosion of 18-8 Stainless Steel. *Journal of Iron Steel Institute* 207, (1969), 77-85.
- 18 R.A.Perkins, R.A.Padgett, N.K.Tunali. Tracer diffusion of ^{59}Fe and ^{51}Cr in Fe-17 wt. % Cr-12 wt. % Ni austenitic alloy. *Metallurgical Transactions A*, 4, (1973), 2535-2540.
- 19 M.L.Escudero, M.Torralba, M.Aballe. Corrosión y Protección Metálicas. Colección Nuevas Tendencias CSIC, 2, (1991), 19.
- 20 D.S.Clark, W.R.Varney. *Physical Metallurgy for Engineers*. VandNostrandCo (1962).
- 21 M.S.Islam. Ph.D.Thesis, University of Liverpool, Reino Unido, 1978.
- 22 F.I.Wei, F.H.Stott. The development of Cr_2O_3 scales on iron-chromium alloys containing reactive elements. *Corrosion Science*, 29, (1989), 839-861.
- 23 Heat Treater's Guide: Standard practices and procedures for steel. P.M.Unterweiser, H.E.Boyer, J.J.Kubbs (Eds.). ASM, (1993), 418.
- 24 ASM Handbook: Metallography and Microstructures, vol.9. G.F.V.Voort, H.M.James, K.Mills, J.R.Davis, J.D.Destefani, D.A.Dieterich, G.M.Crankovic, M.J.Frisell (Eds.), ASM, (1992), 284.
- 25 R.A.Lula. *Stainless steel* (5th ed). ASM, (1993), 10-57.

- 26 I.Saeki, T.Saito, R.Furuichi, H.Konno, T.Nakamura, K.Mabuchi, M.Itoh. Growth process of protective oxides formed on type 304 and 430 stainless steels at 1273K. *Corrosion Science*, 40, (1996), 1295-1302.
- 27 R.Guillamet, M.Lenglet, L.Gazin, B.Hannoyer. Influence of surface preparation on oxidation of stainless steels at high temperature. *Surface and Interface Analysis*, 20, (1993), 15-20.
- 28 I.Saeki, H.Konno, R.Furuichi, T.Nakamura, K.Mabuchi, M.Itoh. The effect of the oxidation atmosphere on the initial oxidation of type 430 stainless steel at 1273 K. *Corrosion Science*. 40, (1998), 191-202.
- 29 T.N.Rhys-Jones, H.J.Grabke, H.Kudielka. The effects of various amounts of alloyed cerium and cerium oxide on the high temperature oxidation of Fe-10Cr and Fe-20Cr alloys. *Corrosion Science*. 27, (1987), 49-63.
- 30 D.J.Gardiner, C.J.Littleton, K.M.Thomas, K.N.Strafford. Distribution and characterization of high temperature air corrosion products on iron-chromium alloys by Raman microscopy. *Oxidation of metals*. 27, (1987), 57-72.
- 31 P.T.Mosely, K.R.Hyde, B.A.Bellamy, G.Tappin. The microstructure of the scale formed during the high temperature oxidation of a ferralloy steel. *Corrosion Science*. 24, (1984), 547-565.
- 32 M.Mortimer, W.B.A.Sharp. Oxidation of Fe-Cr binary alloys. *British Corrosion Journal*. 3, (1968), 61-67.
- 33 G.C.Wood, T.Hodgekiess, D.P.Whittle. A comparison of the scaling behaviour of pure iron-chromium and nickel-chromium alloys in oxygen. *Corrosion Science*. 6, (1966), 129-147.
- 34 G.C.Wood, T.Hodgkies. Characteristic scales on pure nickel-chromium alloys at 800-1200°C. *Journal of Electrochemical Society*, 113, (1966), 319.
- 35 F.A.Golightly, Ph.D.Thesis, University of Manchester, Manchester, England, 1977.

- 36 G.Hultquist, C.Leygraf. The Initiation of selective oxidation of a ferritic stainless steel at low temperatures and oxygen pressures. *Corrosion Science*, 22, (1982), 331-346.
- 37 G.C.Wood, D.P.Whittle. The mechanism of breakthrough of protective chromium oxide scales on Fe-Cr alloys. *Corrosion Science*. 7, (1967), 763-770.
- 38 D.P.Whittle, G.C.Wood, D.J.Evans, D.B.Scully. Concentration profiles in the underlying alloy during the oxidation of iron-chromium alloys. *Acta Metallurgica*.15, (1967), 1747-1755.
- 39 H.E. Evans, D.A. Hilton, R.A.Holm. Chromium-depleted zones and the oxidation process in stainless steels. *Oxidation of Metals*, 10, (1976), 149-161.
- 40 B.D.Bastow, D.P.Whittle, G.C.Wood. Alloy depletion profiles resulting from the preferential removal of the less noble metal during alloy oxidation. *Oxidation of Metals*. 12, (1978), 413-438.
- 41 B.Gleeson, M.A.Harper. The long-term, cyclic-oxidation behavior of selected chromia-forming alloys. *Oxidation of Metals*. 49, (1998), 373-399.
- 42 P.Huczowski, N.Christiansen, V.Shemet, J.Piron-Abellan, L.Singheiser, W.J.Quadackers. Oxidation limited life times of chromia forming ferritic steels. *Materials and Corrosion*. 55, (2004), 825-830.
- 43 G.C.Wood, F.H.Stott. Oxidation of alloys. *Materials Science Technology*. 3, (1987), 519-530.
- 44 F.Toscan, L.Antoni, M.Dupeux, A.Galerie. Microscopic observations of both sides of scale-substrate interfaces after adhesion measurements of chromia-rich scales on ferritic stainless steels using the inverted blister test. *Materials at High Temperatures*. 20, (2003), 543-550
- 45 K.Narusawa. Trends in Exhaust Emission Regulations for Automobiles -International harmonization and honest engineering. *Journal of the Society of Automotive Engineers of Japan*. 55, (2001), 4-9.

- 46 F.Clemendot, J.M.Gras, J.C.Van Duysen, G.Zachaire. Influence of yttrium and method of fabrication on the oxidation behaviour of Fe-Cr-Al alloys at high temperature in air. *Corrosion Science*. 35, (1993), 901-905.
- 47 H. Al-Badairy, G.J. Tatlock. The oxidation of thin foils of FeCrAl(RE) alloys in moist air. *Materials at High Temperatures*. 18, 2, (2001), 101-106.
- 48 J.Jedlinski, G.Borchardt. On the oxidation mechanism of alumina formers. *Oxidation of Metals*. 36, (1991), 317-337.
- 49 F.A.Golightly, F.H.Stott, G.C.Wood. The influence of yttrium additions on the oxide-scale adhesion to an iron-chromium-aluminum alloy. *Oxidation of Metals*. 10, (1976), 163-187.
- 50 S.E.Sadique, A.H.Mollah, M.S.Islam, M.M.Ali, M.H.H.Megat, S.Basri. High Temperature Oxidation Behaviour of Iron-Chromium-Alloys. *Oxidation of Metals*. 54, (2000), 385-400.
- 51 D.P.Whittle, J.Stringer. Improvements in high temperature oxidation resistance by additions of reactive elements or oxide dispersions. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*. 295, (1980), 309-329.
- 52 L.V.Ramanathan. Role of rare-earth elements on high temperature oxidation behavior of Fe-Cr, Ni-Cr and Ni-Cr-Al alloys. *Corrosion Science*. 35, (1993), 871-875.
- 53 B.Pieraggi, R.A.Rapp. Interfacial scaling reactions and the reactive element effect. *Materials at High Temperatures*. 12, (1994), 229-235.
- 54 J.D.Kuenzly, D.L.Douglas. The oxidation mechanism of Ni₃Al containing yttrium. *Oxidation of Metals*. 8, (1974), 139-178.
- 55 G.C. Wood, J. Boustead. The influence of group IIIA metals on the oxidation of Fe-Cr alloys. *Corrosion Science*. 8, (1968), 719-723
- 56 D.L.Douglass, J.S.Armijo. The effect of silicon and manganese on the oxidation mechanism of Ni-20 Cr. *Oxidation of Metals*. 2, (1970), 207-231.

- 57 D.L.Douglass, J.S.Armijo. The influence of manganese and silicon on the oxidation behavior of Co-20Cr. *Oxidation of Metals*. 3, (1971), 185-202.
- 58 J.Stringer, B.A.Wilcox, R.I.Jaffe. High-temperature oxidation of nickel-20 wt % chromium-alloys containing dispersed oxide phases. *Oxidation of Metals*. 15, (1972), 11.
- 59 J.H.Sheasby, D.S.Cox, B.Gleeson. Oxygen tracer study of the high temperature oxidation of nickel and cobalt. *Oxidation of metals and associated mass transport*, M.A. Dayananda et al., eds. (The metallurgical society of AIME, Warrendale, Pennsylvania), (1986) 249-261.
- 60 F.H.Stott. Developments in understanding the mechanisms of growth of protective scales on high-temperature alloys. *Materials Characterization*. 28, (1992), 311-325.
- 61 F.H.Stott, G.J.Gabriel, F.I.Wei, G.C.Wood. The development of silicon-containing oxides during the oxidation of iron-chromium-base alloys. *Werkstoffe und Korrosion-Materials and Corrosion*. 38, (1987), 521-531.
- 62 R.C.Lobb, J.A.Sasse, H.E.Evans. Dependence of oxidation behaviour on silicon content of 20%Cr austenitic steels. *Materials Science Technology*. 5, (1989), 828-834.
- 63 H.E.Evans, D.A.Hilton, R.A.Holm, S.J.Webster. Influence of silicon additions on the oxidation resistance of a stainless steel. *Oxidation of Metals*. 19, (1983), 1-18.
- 64 F.H.Stott, F.I.Wei. Comparison of the effects of small additions of silicon or aluminum on the oxidation of iron-chromium alloys. *Oxidation of metals*. 31, (1989), 369-391.
- 65 H.E.Evans, A.T.Donaldson. Silicon and chromium depletion during the long term oxidation of thin sectioned austenitic steel. *Oxidation of Metals*. 50, (1998), 457-475.
- 66 C.R.Wang, W.Q.Zhang, R.Z.Zhu. Simultaneous sulphidation and oxidation of Fe-25 wt.%Cr and Silicon-containing Fe-25 wt.%Cr alloys

- in H₂-H₂O-H₂S gas mixtures at high temperatures. *Materials and Science Engineering A*. 125, (1990), 223-233.
- 67 L.Mikkelsen, S.Linderoth. High temperature oxidation of Fe-Cr alloy in O₂-H₂-H₂O atmospheres; microstructure and kinetics. *Materials and Science Engineering A*. 361, (2003), 198-212.
- 68 A.M.Huntz, V.Bague, G.Beauplé, C.Haut, C.Sévérac, P.Lecour, X.Longaygue, F.Ropital. Effect of silicon on the oxidation resistance of 9%Cr steels. *Applied Surface Science*. 207, (2003), 255-275.
- 69 P.Moulin, A.M.Huntz, P.Lacombe. Influence des phenomenes diffusionnels sur le mecanisme d'oxydation des alliages Ni-Cr. *Acta Metallurgica*. 28, (1980), 745-756.
- 70 J.P.T.Vossen, P.Gawenda, K.Raths, M.Röhrig, M.Schorr, M.Schütze. Limits of the oxidation resistance of several heat-resistant steels under isothermal and cyclic oxidation as well as under creep in air at 650 degrees C. *Materials High Temperatures*. 14, (1997), 387-401.
- 71 C.Berthier, J.M.Lameille, M.Lenglet, D.Abida, J.Lopitiaux, E.Beucher. Relation entre la Présence d'Elements d'alliage et les Mécanismes de Croissance de la Couche d'Oxydes Formée sur Aciers Ferritiques AISI 430. Influence de Mn, Al et Ti. *Materials Science Forum*. 251-254, (1997), 89-96.
- 72 R.E.Lobni, H.P.Schmidt, K.Hennesen, H.J.Grabke. Diffusion of cations in chromia layers grown on iron-base alloys. *Oxidation of Metals*. 37, (1992), 81-93.
- 73 D.Caplan, P.E.Beaubien, M.Cohen. Effect of manganese on high-temperature oxidation of Fe-26Cr alloy. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 233, (1965), 766.
- 74 F.H.Stott, F.Wei, C.A.Enahoro. The influence of manganese on the high-temperature oxidation of iron-chromium alloys. *Werkstoffe und Korrosion*. 40, (1989), 198-205.
- 75 R.Guillamet, M.Lenglet, L.Gazin, B.Hannoyer, J.Lopitiaux. Influence of surface preparation on oxidation of stainless steels at high temperature. *Surface and Interface Analysis*. 20, (1993), 15-20.

- 76 A.Miyazaki, J.Hirasawa, O.Furukimi. Development of high heat-resistant ferritic stainless steel with high formability, "RMH-1", for automotive exhaust manifolds by optimizing Mo composition design. Kawasaki steel technical report, 48, (2003).
- 77 C.Issartel, H.Buscali, E.Caudron, R.Cueff, F.Riffard, S.El Messki, N.Karimi, L.Antoni. Effects of titanium on a ferritic steel oxidation at 950°C. Materials Science Forum, 461-464, (2004), 69-76.
- 78 L.Antoni, B.Baroux. Cyclic oxidation behaviour of stainless steels. Application to the automotive exhaust lines. Revue de Métallurgie. 99, (2002), 177.
- 79 M.Aksoy, V.Kuzucu, M.H.Korkut, M.M.Yildirim. The effect of niobium and homogenization on the wear resistance and some mechanical properties of ferritic stainless steel containing 17-18wt% chromium. Journal of Materials Processing Technology. 91, (1999), 172-177.
- 80 V.Kuzucu, M.Aksoy, M.H.Korkut, M.M.Yildirim. The effect of niobium on the microstructure of ferritic stainless steel. Materials Science and Engineering A, 230, (1997), 75-80.
- 81 N.Fujita, K.Ohmura, A.Yamamoto. Changes of microstructures and high temperature properties during temperature service of Niobium added ferritic stainless steels. Materials Science and Engineering A. 351, (2003), 272-281.
- 82 T.Moroishi, H.Fujikawa, H.Makiura. The effect of carbon, zirconium, niobium and titanium on the oxidation resistance of chromium stainless steel. Journal of the Electrochemical Society. 126, (1979), 2173-2182.
- 83 F.Toscan, L.Antoni, M.Dupeux, A.Galerie. Microscopic observations of both sides of scale-substrate interfaces after adhesion measurements of chromia-rich scales on ferritic stainless steels using the inverted blister test. Materials at High Temperatures. 20, (2003), 543-550.
- 84 L.B.Pfeil, U.K. patent N°574088.

- 85 I.G.Wright, B.A.Wilcox. The oxidation of Fe-Cr alloys containing an oxide dispersion or reactive metal additions. *Oxidation of Metals*. 8, (1974), 283-291.
- 86 R.Cueff, H.Buscail, E.Caudron, C.Issartel, F.Riffard. Influence of yttrium-alloying addition on the oxidation of alumina formers at 1173K. *Oxidation of Metals*. 58, (2002), 439-455.
- 87 H.Cama, T.A.Hughes. Electron microscopy and analysis 1993, in: *Proceedings of the institute of physics electron and analysis group conference*, IOP Publishing, Bristol, UK, (1993), 361.
- 88 F.Pedraza, J.L.Grosseau-Poussard, J.F. Dinhut. Evolution of oxide scales on an ODS FeAl intermetallic alloy during high temperature exposure in air. *Intermetallics*. 13, (2005), 27-33.
- 89 A.Ul-Hamid. TEM study of the effect of Y on the scales microstructures of Cr₂O₃ and Al₂O₃ forming alloys. *Oxidation of Metals*. 58, (2002), 23-40.
- 90 D.F.Mitchell, R.J.Hussey, M.J.Graham. Oxygen transport in growing oxide films on chromium as studied by ¹⁸O SIMS. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2, (1984), 789-790.
- 91 C.Cotell, K.Przybylski, G.J.Yurek. *Proceedings symposium on fundamental aspects of high temperature corrosion II*, D.A.Shores, G.J.Yurek, eds. (The electrochemical society, Pennington, NJ, 1986), 103.
- 92 M.J.Graham, J.I.Eldridge, D.F.Mitchell, R.J.Hussey. Anion transport in growing Cr₂O₃ and Al₂O₃ scales. *Materials Science Forum*. 43, (1989), 207-242.
- 93 C.S.Giggins, B.H.Kear, F.S.Pettit, J.K.Tien. Factors affecting adhesion of oxide scales on alloys. *Metallurgical Transactions A*. 5, (1974), 1685-1688.
- 94 J.Stringer, B.A.Wilcox, R.I.Jaffe. The high-temperature oxidation of nickel-20 wt. % chromium alloys containing dispersed oxide phases. *Oxidation of metals*. 5, (1972), 11-47.

- 95 T.A.Ramanarayanan, R.Petkovic-Luton. Investigations on the growth mechanisms of alpha -Cr₂O₃ on Ni-base alloys with and without Y₂O₃ dispersions. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*. 89, (1985), 402-409.
- 96 B.A.Pint, I.G.Wright. Long-term high temperature oxidation behavior of ODS ferritics. *Journal of Nuclear Materials*. 307-311 (2002), 763-768.
- 97 B.A.Pint, I.G.Wright. Long-term high temperature oxidation behavior of ODS ferritics. *Journal of Nuclear Materials*. 307-311 (2002), 763-768.
- 98 R.Schaeublin, T.Leguey, P.Spätig, N.Baluc, M.Victoria. Microstructure and mechanical properties of two ODS ferritic/martensitic steels. *Journal of Nuclear Materials*. 307-311, (2002), 778-782.
- 99 H.Fujikawa, T.Morimoto, Y.Nishiyama, S.B.Newcomb. The effects of small additions of yttrium on the high-temperature oxidation resistance of a Si-containing austenitic stainless steel. *Oxidation of Metals*. 59, (2003), 23-40.
- 100 F.Riffard, H.Buscaill, E.Caudron, R.Cueff. Yttrium implantation effect on 304L stainless steel high temperature oxidation at 1000 degrees C. *Journal of Materials Science*. 37, (2002), 3925-3933.
- 101 E.Otero. *Corrosión y degradación de materiales*. Ed. Síntesis. (1997).
- 102 "Introduction to Powder Metallurgy: the process and its products". European Powder Metallurgy Association: Education & training. 1992.
- 103 R.M.German. *Powder Metallurgy of Iron and Steel*. John Wiley & Sons, 1998.
- 104 J.S.Hischhorn. *Introduction to Powder Metallurgy*. APMI, 1969.
- 105 F.V.Lenel. *Powder Metallurgy. Principles and applications*. MPIF, 1991.
- 106 A.Salak. *Ferrous Powder Metallurgy*. Cambridge International Science Publishing, Cambridge, Reino Unido, 1995.

- 107 N.A.Fleck, R.A.Smith. Effect of density on tensile strength, fracture toughness, and fatigue crack propagation behaviour of sintered steel. *Powder Metallurgy*. 24, (1981), 121-125.
- 108 N.A.Fleck, R.A.Smith. Use of simple models to estimate effect of density on fracture behaviour of sintered steel. *Powder Metallurgy*. 24, (1981), 126-130.
- 109 H.E.Exner, D.Pohl. Fracture behavior of sintered iron. *Powder Metallurgy International*. 10, (1978), 193-196.
- 110 R.Haynes. A study of the effect of porosity content on the ductility of sintered metals. *Powder Metallurgy*. 20, (1977), 17-20.
- 111 A.P.Gulyaev, T.P.Moskvina. Structure and properties of powder metallurgy constructional steel of different densities. *Metal Science Heat Treatment*. 27, (1985), 581-584.
- 112 T.J.Griffiths, R.Davies, M.B.Basset. Analytical study of effects of pore geometry on tensile strength of porous materials. *Powder Metallurgy*. 22, (1979), 119-123.
- 113 R.P.Baron, F.E.Wawner, J.A.Wert. Relationship between fractional porosity and tensile strength for high-porosity sintered ferrous powder compacts. *Scripta Materialia*. 39, (1998), 269-275.
- 114 J.H.Reinshagen, R.P.Mason. Improved Corrosion Resistant Stainless Steels Based P/M alloys. *Advances in Power Metallurgy and Particulate Materials*. 5, (1992), 385-397.
- 115 F.Velasco, J.M.Ruiz Román, J.M.Torralba, J.M.Ruiz Prieto. Corrosion resistance of alloyed P/M austenitic stainless steels in acid solutions. *British Corrosion Journal*. 31, (1996), 295-299.
- 116 F.R.Morral, E.Jimeno, P.Molera. *Metalurgia general*. Ed. Reverté. Tomo II. 1985.
- 117 F.Velasco, J.M.Torralba, J.M.Ruiz Román, L.E.G.Cambroner, J.M.Ruiz Prieto. Effect of infiltration on the mechanical properties and corrosion resistance of austenitic stainless steels. *International Journal of Powder Metallurgy*. 31, (1995), 309-315.

- 118 F.Velasco, J.R.Ibars, J.M.Ruiz Román, J.M.Torralba, J.M.Ruiz Prieto. Improving P/M austenitic stainless steels corrosion resistance through infiltration. *Corrosion*. 52, (1996), 47-52.
- 119 S.O.Shah, J.R.McMiller, P.K.Samal, E. Klar. Development of Powder Metal Stainless Steel Materials for Exhaust System Applications. SAE Technical Paper N° 980314 (1998).
- 120 T.R.Albee, P.Poutiloff, G.L.Ramsey G.E.Regan. Enhanced powder metal materials for exhaust system applications. SAE Technical Paper. N° 970281 (1997).
- 121 T. Hubbard, K. Couchman, C. Lall. Performance of Stainless Steel P/M Materials in Elevated Temperature Applications. SAE Technical Paper N° 970422 (1997).
- 122 J.C.Reinshagen, J.C.Witsberg. The processing and properties of 400 series PM stainless steels. 1990 P/M Conference, May 20-23, Pittsburgh.
- 123 H.S.Kalish, E.N.Mazza. An evaluation of dissociated ammonia and hydrogen atmospheres for sintering stainless steels. *Transactions of the AIME*. 203, (1955), 304-310.
- 124 D.H.Ro, E.Klar. Corrosion behaviour of P/M austenitic stainless steels. *Modern Developments in Powder Metallurgy*. 13, (1981), 247-281.
- 125 G.H.Lei, R.M.German. Corrosion of sintered stainless steels in a sodium chloride solution. *Modern Developments in Powder Metallurgy*. 16, (1985), 261-275.
- 126 M.Svilar, H.D.Ambs. NOC Precipitation during the sintering of austenitic stainless steels and their effect on corrosion. *Progress in powder metallurgy*. 43, (1987), 163-179.
- 127 C.Molins, J.A.Bas, J.Planas. P/M stainless steel: types and their characteristics and applications. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*. 5, (1992), 345-357.

- 128 P.K.Samal, J.B.Terrel, S.O.Shah. Mechanical properties improvement of PM 400 series stainless steels via nickel addition. Metal Powder Report. December (2001), 28-34.
- 129 J.Kazior, A.Molinari, C.Janczur, T.Pieczonka. Microstructural characterisation and properties of thermochemically treated iron-based alloys. Surface and Coatings Technology. 125, (2000), 1-8.
- 130 F.Velasco. Aceros Inoxidables Austeníticos Sinterizados Modificados: Comportamiento Mecánico, a Corrosión y Desgaste. Tesis Doctoral (UPM). 1994.
- 131 S.O.Shah, J.R.McMillen, P.K.Samal, J.B.Terrel. Requirements for powder metal stainless steel materials in the oxygen sensor (HEGO) boss application.. SAE Technical Paper 01-0341 (1999).
- 132 A.Bautista, F.Velasco, M.Campos, M.E.Rabanal, J.M.Torralba. Oxidation behavior at 900°C of austenitic, ferritic and duplex stainless steels manufactured by powder metallurgy. Oxidation of Metals. 59 (2003), 373-393.
- 133 J.R.Davis. Stainless Steels. ASM Speciality Handbook, ASM International, Materials Park, OH, (1994), 205-228.
- 134 G.Y.Lai. High temperature corrosion of engineering alloys. ASM International, Materials Park, OH, (1997), 15-46.
- 135 J. López Arriaga. Proyecto fin de carrera. “Comportamiento a alta temperatura de aceros inoxidables dúplex de alta densidad”. Universidad Carlos III de Madrid, 2003.
- 136 A.Bautista, F.Velasco, J.Abenojar. Oxidation resistance of sintered stainless steels: effect of yttria additions. Corrosion Science. 45, (2003), 1343-1354.
- 137 D.N.Braski, P.D.Goodell, J.V.Cathcard, R.H.Kane. Effect of Y_2O_3 dispersoids in 80Ni-20Cr alloy on the early stages of oxidation at low-oxygen potential. Oxidation of Metals. 25, (1986), 29-50.
- 138 S.Lal, G.S.Upadhyaya. Oxidation behaviour of sintered 316L austenitic stainless steel-yttria composites with various additions. Oxidation of Metals. 32, (1989), 317-335.

- 139 S.K.Mukherjee, G.S.Upadhyaya. Oxidation behavior of sintered 434L ferritic stainless steel- Al_2O_3 composites with ternary additions. *Oxidation of Metals*. 23, (1985), 177-189.
- 140 J.Shankar, A.Upadhyaya, R.Balasubramaniam, A.V.Armes Kumar. Electrochemical behaviour of sintered yttria reinforced ferritic stainless steels. *Powder Metallurgy*. 46, (2003), 25-29.
- 141 J.Piron-Abellan, F.Tietz, V.Shemet, A.Gil, T.Ladwein, L.Singheiser, W.J.Quadackers, Long term oxidation behaviour and compatibility with contact materials of newly developed ferritic interconnector steel. *Proc. 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, 1-5 July 2002*, Editor J.Huijsmans, 1, 248-256.
- 142 T.M.Cimino, R.J.Causton, C.J.Mumau, H. Rutz. PM stainless steels uses in automotive exhausts. *SAE Technical Paper N°980313*. 1998.
- 143 M.Honma. *Journal of Society of Automotive Engineers of Japan*. 43, (1989), 9-55.
- 144 G.R.Romanoski, L.L.Snead, R.L.Klueh, D.T.Hoelzer. Development of an oxide dispersion strengthened, reduced-activation steel for fusion energy. *Journal of Nuclear Materials*. 283-287, (2000), 642-646.
- 145 T.Kaito, T.Narita, S.Ukai, Y.Matsuda. High temperature oxidation behavior of ODS steels. *Journal of Nuclear Materials*. 329-333, (2004), 1388-1392
- 146 PM stainless steels uses in automotive exhausts, *Metal Powder Report*. Mayo1998, 21-26.
- 147 T.Brylewski, M.Nanko, T.Maruyama, K.Przybylski. Application of Fe-16Cr ferritic alloy to interconector for a solid oxide fuel cell. *Solid State Ionics*. 143, (2001), 131-150.
- 148 W.J.Quadackers, J.Piron-Abellan, V.Shemet, L.Singheiser. Metallic interconnectors for solid oxide fuel cells-a review. *Materials at High Temperatures*. 20, (2003), 115-127.
- 149 K.Huang, P.Y.Hou, J.B.Goodenough. Characterization of iron-based alloy interconnects for reduced temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. 129, (2000), 237-250.

- 150 N.Q.Minh, T.Takahashi. Science and technology of ceramic fuel cells, Elsevier, Amsterdam, (1995).
- 151 R.Lemons. Fuel cells for transportation. Journal of Power Sources. 29, (1990), 251-264.
- 152 T.Shiomitsu, T.Kadowaki, T.Ogawa, T.Maruyama. Proceedings of fourth international symposium on solid oxide fuel cells (SOFC-IV). The electrochemical society, Inc., Pennington, New Jersey, (1995), 850.
- 153 R.Hojda, W.Heimann, W.J.Quadackers. Production capable materials concept for high temperature fuel cells. ThyssenKrupp Techforum. Julio 2003, 20-23.
- 154 T.Uehara, T.Ohno, A.Toji. Development of ferritic Fe-Cr alloy for a SOFC separator. Proc. 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, 1-5 July 2002, Editor J.Huijsmans, 1, 281-288.
- 155 T.Kadowaki, T.Shiomitsu, E.Matsuda, H.Nakagawa, H.Tsuneizumi, T.Maruyama. Applicability of heat resisting alloys to the separator of planar type solid oxide fuel-cell. Solid State Ionics. 67, (1993), 65-69.
- 156 T.Bryleski, M.Nanko, T.Maruyama, K.Przybylski. Application of Fe-16Cr ferritic alloy to interconnector for a solid oxide fuel cell. Solid State Ionics. 143, (2001), 131-150.
- 157 J.J.Huet, L.Coheur, A.de Bremaecker, L.de Wilde. Fabrication and mechanical properties of oxide dispersion strengthening ferritic alloy canning tubes for fast reactor fuel pins. Nuclear Technology. 70, (1985), 215-219.
- 158 A.Alamo, H.Regle, G.Pons, J.L. Bechade. Microstructure and textures of ODS ferritic alloys obtained by mechanical alloying. Materials Science Forum. 88-90, (1992), 183-190.
- 159 P.Dubuisson, R.Schill, M.P.Hugon, I.Grislin, J.L.Seran. Effects of radiation on materials, in: R.K.Nanstad, M.L.Hamilton, F.A.Garner, A.S.Kumar (Eds.), 18th International Symposium, ASTM STP 1325 American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, (1999), 882.

160 S.Ukai, M.Harada, H.Okada, M.Inoue, S.Nomura, S.Shikakura, T.Nishida, M.Fujiwara, K.Asabe. Alloying design of oxide dispersion strengthened ferritic steel for long life FBRs core materials. *Journal of Nuclear Materials*. 204, (1993), 65-73.

161 S.Ukai, M.Harada, H.Okada, M.Inoue, S.Nomura, S.Shikakura, T.Nshida, M.Fujiwara, K.Asabe. Tube manufacturing and mechanical properties of oxide dispersion strengthened ferritic steel. *Journal of Nuclear Materials*. 204, (1993), 74-80.

162 D.K.Mukhopadhyay, F.H. Froes, D.S.Gelles. Development of oxide dispersion strengthened ferritic steels for fusion. *Journal of Nuclear Materials*. 258-263, (1998), 1209-1215.

163 A.V.Krajnikov, A.N.Demidik, H.M.Ortner. Mechanical properties and interphase boundary composition of ferritic steels strengthened by yttrium and titanium disperse oxides. *Materials Science Engineering A*. 234-236, (1997), 357-360.

OBJETIVOS



3. OBJETIVOS

El interés de los aceros inoxidable ferríticos P/M para la fabricación de componentes expuestos a altas temperaturas es innegable. En el campo de los aceros inoxidable forjados o moldeados, los aceros austeníticos se emplean con preferencia a los ferríticos, sobre todo debido a sus mejores propiedades mecánicas a alta temperatura. Sin embargo, dentro de los aceros inoxidable P/M, los aceros ferríticos se prefieren frente a los austeníticos presentan por su mejor comportamiento a oxidación.

El objetivo fundamental de esta Tesis Doctoral es la búsqueda de un acero inoxidable ferrítico P/M para aplicaciones a temperaturas elevadas, aunque más bajas que las que son utilizadas para las superaleaciones, como una alternativa económicamente rentable. Para la consecución de este objetivo principal se plantean una serie de objetivos parciales siguiendo tres líneas de investigación sucesivas que convergen en el objetivo de partida y que son las siguientes:

- Estudio de la sinterabilidad de diferentes aceros inoxidable ferríticos en distintas condiciones (atmósfera y temperatura) y la influencia de éstas en las propiedades físicas, mecánicas, y la resistencia a la corrosión.
- Estudio del comportamiento frente a la oxidación a alta temperatura de los materiales base determinando tanto la naturaleza de los productos de oxidación, como el proceso o mecanismo mediante el cual se han formado.
- Mejora de propiedades a alta temperatura mediante adiciones de Si e Y_2O_3 , procurando no alterar las demás propiedades de estos aceros.

De este modo se profundizará en el estudio de aceros inoxidables ferríticos P/M, ya que, hasta el momento, la mayoría de los esfuerzos investigadores se han centrado y dirigido hacia los aceros inoxidables austeníticos P/M. Hasta el momento existen escasas investigaciones sobre aceros ferríticos P/M, y han sido desarrolladas casi exclusivamente en empresas. Los estudios técnicos existentes previos a esta tesis no indagan en el mecanismo de la oxidación de estos aceros, por lo tanto, esta tesis es totalmente innovadora en el estudio y comprensión del comportamiento los aceros inoxidables ferríticos P/M. Asimismo, apenas existen trabajos en el área de materiales compuestos de matriz acero inoxidable ferrítico P/M y el estudio de su comportamiento mecánico, frente a la corrosión acuosa y frente a la oxidación a alta temperatura.

Para el mejor entendimiento y desarrollo de los objetivos mencionados anteriormente se han adaptado técnicas de caracterización, alguna hasta ahora sólo utilizada para materiales convencionales. De este modo, se ha empleado la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para la caracterización de las capas de óxido formadas.

De acuerdo con estos objetivos, la mayor parte del trabajo se ha realizado principalmente en la Universidad Carlos III de Madrid aunque algunas condiciones de sinterización se realizaron en la Dresden University of Technology y en el centro de investigación IFAM Fraunhofer de Dresden (Alemania).

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Como ya se indicó previamente, los materiales se han fabricado mediante técnicas basadas en la tecnología de polvos o pulvimetalurgia (P/M).

El procedimiento experimental que se siguió en la realización de esta Tesis Doctoral, se resume gráficamente en las figuras 4.1 y 4.2 a través de una serie de etapas sucesivas.

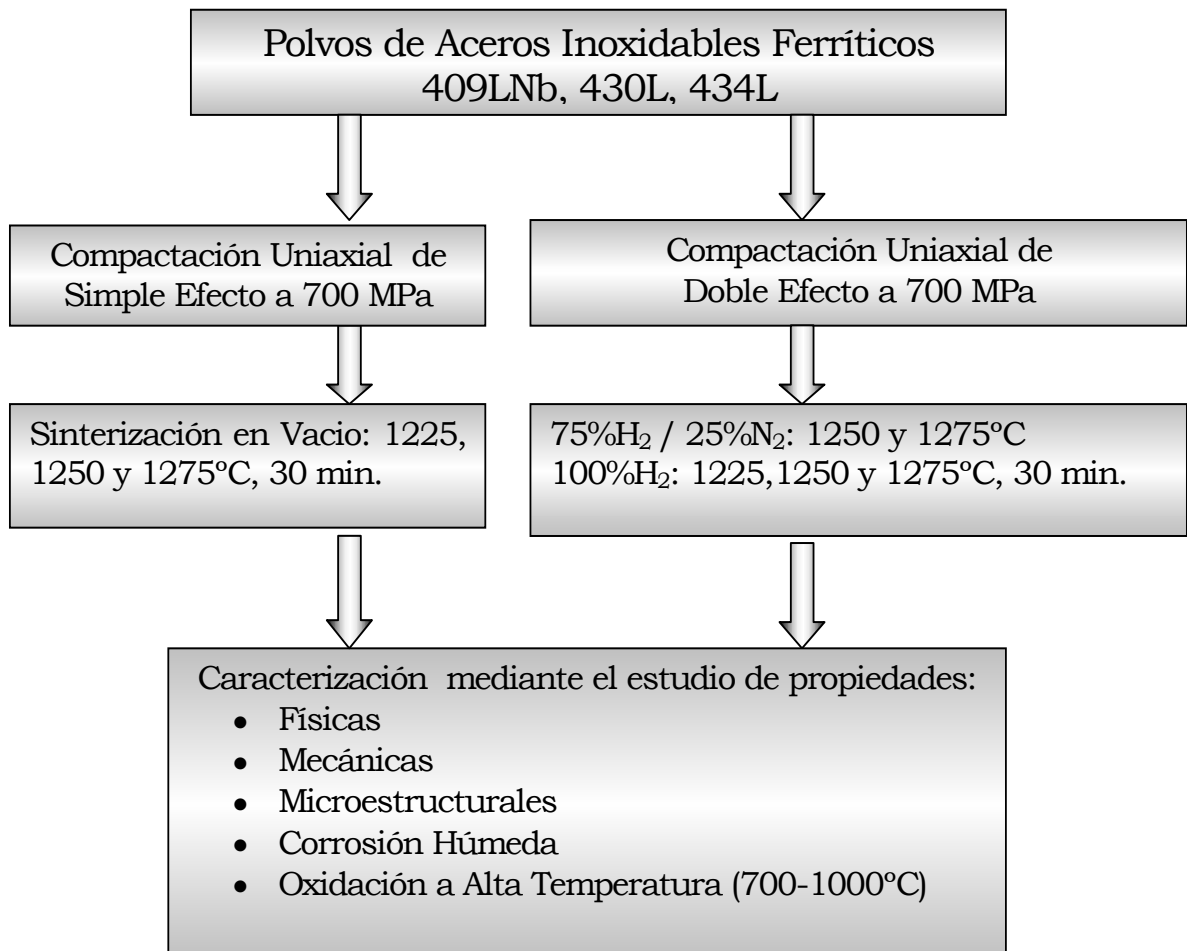


Figura 4.1: Etapas del proceso experimental seguido en las dos primeras líneas de trabajo

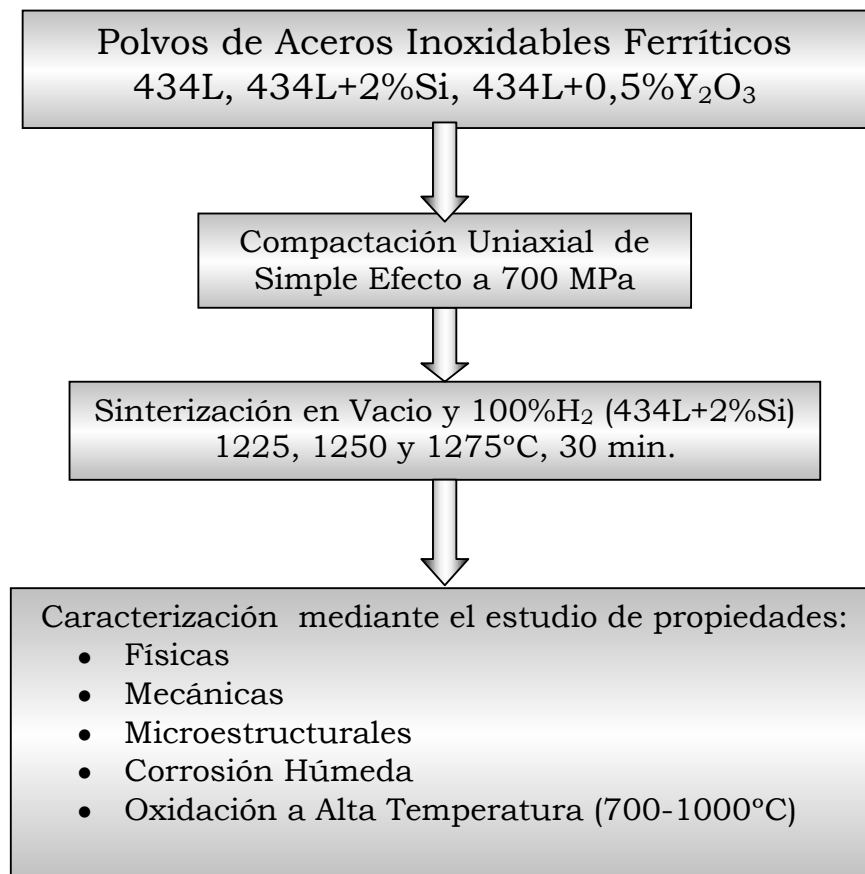


Figura 4.2: Etapas del proceso experimental seguido en la tercera línea de trabajo

Como indica las figuras 4.1 y 4.2, se ha partido de polvos de acero inoxidable ferrítico atomizados en agua. A partir de estos polvos se han seguido tres líneas de trabajo. La primera partió de una compactación uniaxial de simple efecto seguida de sinterización en vacío. Se han estudiado las propiedades de los materiales fabricados por esta vía y en vista de los resultados obtenidos se ha propuesto otra línea de trabajo con el fin de mejorar las propiedades de los materiales sinterizados (principalmente el comportamiento a alta temperatura) y abaratar costes en la producción de estos materiales. Para ello se ha elegido la segunda línea de trabajo, en la que se partió de una compactación uniaxial de doble efecto que homogeneice la morfología superficial de los compactos de los aceros inoxidables ferríticos. Posteriormente, se ha sinterizado en atmósferas ricas en hidrógeno debido a que son atmósferas reductoras que evitan la formación de óxidos iniciales durante la sinterización y, por lo tanto, mejoran las propiedades

superficiales a alta temperatura de los sinterizados (especialmente la atmósfera 100% H_2). La atmósfera 75% H_2 /25% N_2 es mucho más barata y, por lo tanto, de gran interés industrial. A continuación, se han estudiado las propiedades de estos materiales y se han comparado con los resultados obtenidos en la primera línea de trabajo.

Finalmente, se ha desarrollado una tercera línea de mejora de las propiedades a alta temperatura de los materiales compactados uniaxialmente por simple efecto y sinterizados en vacío (figura 4.2). Esta línea o vía de trabajo se ha basado en la búsqueda de la mejora de propiedades a alta temperatura mediante la utilización de adiciones de silicio (polvo prealeado) e itria (mezcla mecánica) al polvo de acero inoxidable ferrítico base 434L.

4.1. Materiales estudiados

Los materiales seleccionados para esta Tesis Doctoral fueron:

- Polvos de aceros inoxidables ferríticos atomizados en agua de la compañía Höganäs con tamaño de partícula menor a $150\mu\text{m}$ y con distintas composiciones en algunos de los elementos de aleación principalmente Cr y Si, para poder evaluar el efecto de estos en la resistencia a la oxidación. La composición exacta y principales características de cada uno de los polvos empleados es la indicada en las tablas 4.1 y 4.2. Los tres polvos ferríticos empleados (409LNb, 430L, 434L) son comerciales.

Acero	%Cr	%Nb	%Si	%C	% Mn	%Mo	%Fe
AISI 434L	16-18	----	0.8	0.02	0,2	1	Bal.
AISI 409LNb	11.31	0.54	0.96	0.01	----	----	Bal.
AISI 430L	16.64	----	1.11	0.01	0,12	----	Bal.

Tabla 4.1: Composición (% en peso) de los polvos de aceros inoxidables ferríticos usados

Acero	Velocidad de flujo (s/50g)	Densidad aparente (g/cm^3)
AISI 409LNb	26,0	2,94
AISI 430L	27,0	2,83
AISI 434L	27,2	2,80

Tabla 4.2: Características de los polvos comerciales empleados de aceros inoxidables ferríticos

- Polvo de acero inoxidable ferrítico atomizado en agua no comercial 434L+2%Si de granulometría inferior a $150\mu\text{m}$, velocidad de flujo 27,4 s/50g y densidad aparente $2,78 \text{ g}/\text{cm}^3$ y cuya composición se refleja en la tabla 4.3. Este polvo también fue fabricado por Höganäs.

Acero	%Cr	%Nb	%Si	%C	% Mn	%Mo	%Fe
AISI 434L+2%Si	18	----	2	0,02	0,2	1	Bal.

Tabla 4.3: Composición (% en peso) de los polvos del acero inoxidable ferrítico no comercial empleado

- Polvo de ytria (Y_2O_3) del 95% de pureza y una granulometría de $0,27\mu m$, de la compañía H.C. Starck GMBH (Alemania). Se adicionó un 0,5% en peso sobre el 434L. Este polvo tiene una velocidad de flujo 27,0 s/50g y densidad aparente $2,82 g/cm^3$.

Tanto la velocidad de flujo [1] como la densidad aparente [2] son propiedades importantes a tener en cuenta en el procesado del material sinterizado. La primera informa del tiempo que 50 g del polvo tardan en fluir a través de un pequeño agujero normalizado, por lo tanto, de la velocidad de este para rellenar la matriz de compactación. La segunda, se define como el peso por unidad de volumen de polvo vertido libremente. Determina el volumen real ocupado por una masa de polvo, es decir, la altura o profundidad de la cavidad de la matriz, y por ello el largo de la carrera de la prensa necesario para compactar y densificar el polvo suelto.

Estas dos propiedades están interrelacionadas, y a medida que el material fluye más rápidamente (menor tiempo), la densidad aparente es mayor ya que el polvo rellena mejor todos los huecos de la matriz de compactación.

4.2. Descripción del proceso de fabricación

4.2.A) Mezclado

La mezcla del material obtenido a partir de acero inoxidable ferrítico 434L y la adición de Y_2O_3 (0,5% en peso, denominado a partir de ahora 434L+0,5%Y) se realizó en un molino de baja energía denominado Túbula.

Los polvos se añadieron en las proporciones fijadas y una relación masa de polvo/bolas de acero inoxidable de diámetro 50 mm de 1/10.

4.2.B) Compactación

La compactación se llevó a cabo en dos prensas de compactación diferentes. Por un lado, se empleó una prensa uniaxial de simple efecto con control de velocidad de aplicación de carga aplicada; por otro lado una prensa de compactación uniaxial de doble efecto con carga constante para mejorar la densidad y disminuir la porosidad, ya que estos factores tienen una fuerte influencia en el comportamiento a alta temperatura de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos.[3,4] Todas las probetas se compactaron a una presión de 700 MPa, empleando dos matrices diferentes, una de tracción normalizada [5] y otra de flexión también normalizada [6]. La cantidad de polvo empleada para la fabricación de las probetas de tracción fue de 16 g y de 8 g para las probetas de flexión., cuyas dimensiones se muestran en la figura 4.3.

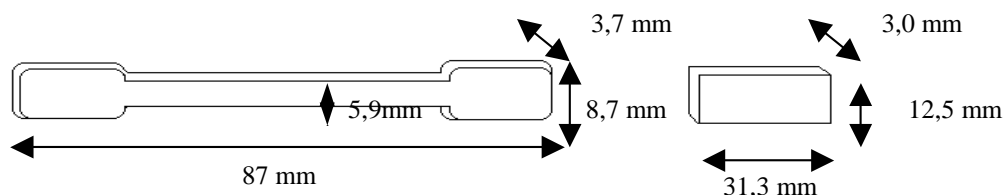


Figura 4.3: Dimensiones de las probetas utilizadas

Las compactaciones de simple efecto se realizaron en matriz flotante y las de doble efecto en matriz fija de doble efecto, empleándose estearato de zinc para lubricar las paredes de la matriz.

Tras la compactación se evalúa la densidad en verde alcanzada por el material mediante el cálculo del cociente entre masa y volumen, por medio de una balanza Mettler AE de 0,0001 g de precisión y un micrómetro *ULTRAPRAZZISION* de la marca *ULTRA* de precisión 0,01 mm.

4.2.C) Sinterización

Sobre todos los materiales compactados uniaxialmente por simple y doble efecto, se evalúan distintas atmósferas de sinterización a diferentes temperaturas de sinterización.

La sinterización se realizó en distintos hornos de laboratorio dependiendo del método de compactación utilizado tal y como indica la figura 4.4:

- horno de vacío Carbolite HVT/15/50/450W de temperatura máxima 1500°C y potencia de 5000W (Universidad Carlos III de Madrid).
- hornos de atmósfera controlada de 75%H₂/25%N₂ y 100% H₂ (IFAM Fraunhofer Dresden).

Método de Compactación	Horno de Sinterización
Simple efecto	Vacío
Doble efecto	100%H ₂ y 75%H ₂ /25%N ₂

Figura 4.4: Condiciones de compactación y sinterización utilizadas

La elección de las temperaturas de sinterización (1225, 1250 y 1275°C), se llevó a cabo teniendo en cuenta el intervalo de temperatura en el cual, la sinterización de los aceros inoxidables es óptima.

El ciclo de sinterización tal y como muestra la figura 4.5 en todos los casos fue el siguiente:

- calentamiento a velocidad 5°C/min
- meseta de sinterización a la temperatura correspondiente durante 30 minutos
- enfriamiento a velocidad 5°C/min

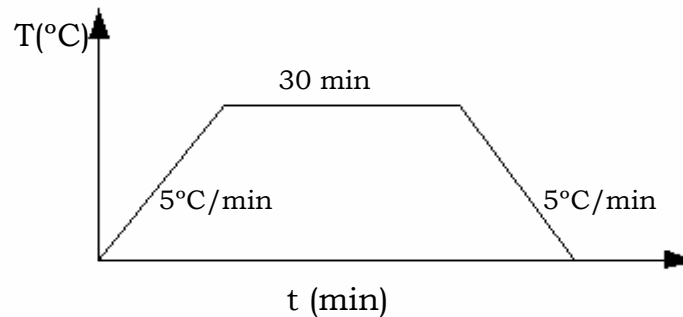


Figura 4.5: Ciclo de sinterización

Este ciclo se utiliza industrialmente para aceros inoxidables P/M, siendo las atmósferas mezcla nitrógeno-hidrógeno, siempre base hidrógeno, las más utilizadas, y las dos restantes se estudiaron para mejorar las propiedades de esta primera atmósfera, principalmente a alta temperatura por tratarse de atmósferas no-oxidantes (vacío) o muy reductoras (100% H_2).

4.3. Estudio de los materiales en estado sinterizado

4.3.A) Estudio de las propiedades físicas y aspectos microestructurales

Por lo tanto, teniendo en cuenta distintos factores, tales como variación de temperatura y atmósfera en la sinterización y los distintos métodos de compactación, se pretende ver su efecto en las propiedades finales de los materiales mediante:

- **Variación Dimensional** en probetas de tracción respecto al estado en verde [7] utilizando un calibre digital *EAGLE* y un micrómetro *ULTRAPRAZZISION* de la marca *ULTRA* de precisión 0,01 mm. El valor dado es la media de 4 valores.
- **Densidad en estado sinterizado**, para estudiar el grado de densificación que experimentan los materiales según el principio de Arquímedes [8] en una balanza Mettler AE de 0,0001g de precisión. El cálculo de la densidad se realizó aplicando la ecuación siguiente:

$$\rho_{SINTERIZADO} = \frac{M_{SECO}}{\frac{M_{SELLANTE} - M_{AGUA}}{\rho_{AGUA}} - \frac{M_{SELLANTE} - M_{SECO}}{\rho_{SELLANTE}}}$$

Donde:

- M_{SECO} : Es la masa de la pieza sinterizada (g).
- $M_{SELLANTE}$: Es la masa de la pieza una vez aplicada la pintura o la laca (g).
- M_{AGUA} : Es la masa de la pieza que desaloja el fluido (g).
- ρ_{AGUA} : Es la densidad del agua (g/cm³).

- ρ_{SELLANTE} : Es la densidad de la laca o pintura (g/cm^3). En este caso se empleó como sellante pintura de densidad $1,47 \text{ g}/\text{cm}^3$.

El valor dado es la media de 4 valores medidos.

- **Estudio de la porosidad** mediante técnicas de análisis de imagen [9,10,11] de las secciones transversales de muestras pulidas. Se obtienen, para las distintas atmósferas y temperaturas de sinterización y métodos de compactación, valores medios de área media de poro. El software utilizado fue el Image ProPlus 5.0 y las micrografías fueron tomadas con un microscopio óptico Nikon Ehipot con una cámara de vídeo CCD-Iris acoplada.

El valor dado es la media de 12 valores.

- **Análisis Metalográfico** de los materiales, puesto que las propiedades que presentan se correlacionan con las microestructuras observadas. Este análisis se realizó mediante microscopía óptica en un microscopio Nikon Ehipot con una cámara de vídeo CCD-Iris acoplada, y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en un microscopio Philips XL30 para la observación y análisis de fenómenos como la precipitación de intermetálicos. La preparación metalográfica de las probetas se realizó por métodos convencionales, utilizándose en el pulido final alúmina en suspensión acuosa de $1 \mu\text{m}$ y $0,3 \mu\text{m}$. El reactivo de ataque utilizado fue agua regia (75% HCl al 37% + 25% HNO₃ al 65%).

El estudio metalográfico se realizó sobre una probeta de cada condición.

- **Análisis Químico** del contenido en nitrógeno y oxígeno de los materiales. De este modo, se puede controlar la formación de nitruros y/o óxidos en el proceso de la sinterización. Para la realización de estos ensayos se utilizó un equipo LECO TC500. Este análisis se realizó sobre piezas sinterizadas en atmósferas base H₂.

4.3.B) Estudio de las propiedades mecánicas

Las propiedades físicas de los materiales sinterizados estudiadas anteriormente están íntimamente relacionadas con las propiedades mecánicas de éstos.

Sobre todos los materiales sinterizados se pretende ver el efecto de la temperatura y atmósfera de sinterización mediante el estudio de:

- **Dureza.** Se utilizó dureza tipo Vickers de escala HV30.[12] Para la realización de estos ensayos se utilizó un durómetro Gnehm OM150. El valor dado es la media de ocho valores.
- **Ensayo de Tracción:** Se han utilizado cuatro probetas de tracción de cada condición de sinterización evaluada para obtener resultados de:
 - Resistencia a tracción (MPa)
 - Alargamiento (%)

Para la realización de estos ensayos, se utilizó una máquina universal de ensayos Microtest con una célula de carga de 15 kN y una velocidad de ensayo de 1 mm/min.[13] Este equipo lleva acoplado el software necesario para la adquisición de datos y el control del ensayo. El alargamiento se determinó con un calibre

digital *EAGLE* de precisión 0,01 mm, tomando como longitud inicial de referencia 35 mm.

- **Análisis de superficies de fractura.** El principal objetivo es analizar los micromecanismos de fractura de las probetas de tracción, y así poder explicar las propiedades que se observan y la calidad de la sinterización. Las superficies de fractura se observaron en el MEB.

4.3.C) Estudio de la resistencia a la corrosión

Se planteó un estudio del comportamiento frente a la corrosión de los distintos materiales sinterizados frente a fenómenos electroquímicos en medios agresivos. Se utilizó una probeta de flexión de cada una de las condiciones de sinterización para cada ensayo electroquímico.

Las medidas se han realizado con una configuración de celda electroquímica tradicional de 3 electrodos (ver figura 4.6) compuesta por:

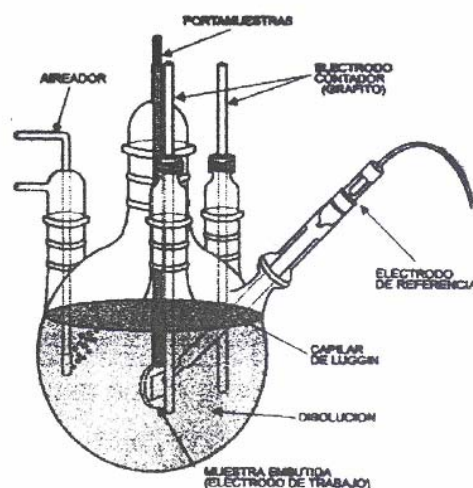


Figura 4.6: Celda electroquímica tradicional

- Electrodo de referencia ECS (Calomelanos Saturado)
- Contraelectrodo de grafito
- Electrodo de trabajo: Probeta sinterizada

Y las condiciones de ensayo:

- Temperatura: 20°C
- Tiempo de estabilización: 20 min.

Los ensayos realizados fueron distintos y en distintos medios agresivos dependiendo principalmente de la atmósfera de sinterización:

- **Ensayos de polarización anódica cíclica.** Estos ensayos son típicos para estudiar la susceptibilidad a la corrosión de materiales pasivos. Se realizaron en un medio agresivo con cloruros que simulara el ambiente marino. Fueron los ensayos elegidos principalmente para los materiales sinterizados inicialmente en vacío (primera línea de trabajo) y todos los sinterizados en 100%H₂. Las condiciones de ensayo, basadas en el método normalizado [14], fueron:

- Acabado superficial: El ensayo se realizó sobre la superficie real de la probeta sin desbastar ya que de este modo las condiciones de ensayo que sufre la probeta son más reales puesto que conserva su porosidad característica.
- Electrolito: NaCl 0,1M
- Velocidad de Barrido: 0,17 mV/s
- $E_{inicial} = E_{corr} - 0,15 \text{ V}$
- $E_{final} = E_{corr}$
- $I_{threshold} = 1 \text{ mA/cm}^2$ (intensidad donde se invierte el signo del barrido de potencial)

- **Ensayos de polarización.** Realizados en torno al potencial de corrosión. Estos ensayos se usan habitualmente para determinar la velocidad de corrosión. Se realizaron en medio Na₂SO₄ que es

un medio menos agresivo que el de NaCl, donde se utiliza un proceso que hace un recorrido más corto de potenciales. Fueron los ensayos elegidos principalmente para materiales sinterizados en vacío (primera y tercera línea de trabajo) y en 75% H_2 /25% N_2 (segunda línea de trabajo). Las condiciones de ensayo fueron:

- Acabado superficial: Superficie real
- Electrolito: Na_2SO_4 0,1M
- Velocidad de Barrido: 0,2 mV/s
- $E_{inicial} = E_{corr} - 0,2 V$
- $E_{final} = E_{corr} + 0,2 V$

• **Análisis Electroquímico** mediante la técnica de **Reactivación Potenciocinética Electroquímica de Doble Lazo (DL-EPR)** [15] para determinar la calidad de la capa pasiva formada tras la sinterización y observar el efecto de la formación de posibles precipitados de cromo.[16] Las condiciones de ensayo fueron:

- Acabado superficial: Desbastado a grado 1000
- Electrolito: H_2SO_4 0,5 M + KSCN 0,01M
- Velocidad de Barrido: 1,67 mV/s
- $E_{vuelta} = 300 mV$
- $E_{corr} = E_{final}$

Todos estos ensayos se han realizado en un potenciostato EG&G Instruments Model 263 A.

• **Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS):** se trata de una técnica electroquímica no-destructiva ya que se aplican pequeñas perturbaciones (aprox. 40 mV) en torno al E_{corr} para obtener información. Se han realizado sobre los aceros sinterizados en vacío. Las condiciones de ensayo fueron:

- Electrolito: Na_2SO_4 0,1M
- Tiempo de estabilización: 20 min.
- Acabado superficial: Superficie real
- Barrido de frecuencias: 100 kHz a 1-6 mHz
- Amplitud de onda: 10 mV

Estos ensayos se realizaron en un potenciostato Autolab PGSTAT 12.

Los datos obtenidos fueron representados como E_{ECS} (expresada en mV) frente a la densidad de corriente (expresada en A/cm^2) para los ensayos de polarización y ensayos DL-EPR; en el primer caso se determina tanto la i_{corr} (intensidad de corrosión) por intersección de las rectas de Tafel como el E_{corr} (potencial de corrosión) y en los ensayos DL-EPR la relación I_r/I_a que nos indica la sensibilización del material donde, I_r es la intensidad de reactivación (del pico de barrido catódico) e I_a es la intensidad de activación (del barrido anódico).

En los ensayos de EIS se obtienen dos tipos de gráficos, los diagramas de Nyquist y los diagramas de Bode. En los diagramas de Nyquist se representa Z real frente a Z imaginaria. Los diagramas Bode son de dos tipos: 1) representan fase de Z frente a la frecuencia (Hz); y 2) representan el módulo de Z frente a la frecuencia (Hz).

4.4. Estudio de la resistencia a la oxidación a alta temperatura

En el estudio de los aceros inoxidable ferríticos, además de la sinterabilidad, debido a la naturaleza de estos materiales, se ha prestado especial atención al comportamiento y propiedades frente a la oxidación en aire a alta temperatura.

Los materiales se han estudiado en un intervalo de temperatura entre 700 y 1000°C al principio del estudio, para posteriormente ir acotando hasta llegar a 800°C y 900°C, que son consideradas como las más cercanas a la temperatura máxima de trabajo para estos materiales.

La oxidación de los aceros inoxidable ferríticos sinterizados fue estudiada tanto a posteriori como in situ, mediante distintas técnicas que se describen a continuación.

4.4.A) Técnicas de caracterización a posteriori. Estudio comparativo de ganancia de masa y caracterización de óxidos.

Este apartado del estudio se realizó sobre probetas de flexión y tracción de geometría plana oxidadas a distintas temperaturas y tiempos de exposición en hornos de mufla LENTON y CHESA de potencia 1800 W, temperatura máxima de 1100 °C y con atmósfera estática de aire.

Estos ensayos han dado una primera aproximación del comportamiento frente a la oxidación en el caso de la ganancia de masa y además han revelado parte de la naturaleza del proceso cuando nos hemos centrado en la caracterización de los óxidos formados.

- **Ganancia de masa**, ha permitido conocer la cantidad de óxido formado en un tiempo determinado, por lo que se expresa en

mg/cm². El proceso de oxidación se llevó a cabo en hornos de mufla en las siguientes condiciones:

- ✓ Calentamiento hasta la temperatura de oxidación desde temperatura ambiente, a una velocidad de 65°C/min.
- ✓ Isotherma a la temperatura de oxidación durante el tiempo de ensayo.
- ✓ Enfriamiento desde la temperatura de oxidación a la temperatura ambiente a elevada velocidad (choque térmico).

Los ensayos se han realizado sobre cuatro probetas de cada condición de sinterización estudiada. En los ensayos de oxidación de tiempos de exposición cortos (1 y 10 horas) y medios (48 horas) se han utilizado probetas de flexión, y en los tiempos de exposición largos (240 horas) probetas de tracción. Las temperaturas de ensayo fueron: 700, 800, 900 y 1000°C.

• **Caracterización de óxidos por medio de difracción de rayos-X (DRX).** El difractograma obtenido, mediante esta técnica cualitativa, en un equipo Philips X-Pert ha permitido conocer, previa interpretación con un programa informático FULLPROF de tablas de difracción JCPDS, los óxidos formados. Las condiciones del ensayo han sido:

- Velocidad de barrido: 0,01 paso/s
- Ángulos de barrido 2θ: 20-75°
- Voltaje: 40 kV
- Intensidad: 40 mA
- Radiación: Kα del cobre

• **Caracterización de óxidos por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB).** Esta técnica se complementa con la DRX y permiten en conjunto una caracterización muy fiable del óxido estudiado. La MEB nos permite además de observar los óxidos a mayores aumentos y resolución que la microscopía óptica, analizar porcentualmente los elementos integrantes del óxido por medio de microanálisis semi-cuantitativo EDS (Espectroscopía de Energía Dispersiva).

Los óxidos se observaron tanto en superficie como por corte transversal. En la primera observación podemos determinar la morfología de la capa más externa que es la que está en contacto directo con la atmósfera agresiva. Sin embargo la observación del corte transversal nos da una importante información sobre:

- 1.- Las capas de los distintos óxidos formados y la secuencia en la que éstos se han formado.
- 2.- La composición de las distintas capas.
- 3.- Adherencia y porosidad de la capa, y adherencia entre varias capas de óxidos.
- 4.- Distribución de varios elementos en la capa.
- 5.- Perfiles de concentración de varios elementos.

Para la preparación hay que cortar las probetas. Pero para que no se nos desprenda la capa de óxido formado en las mismas, se recubre la zona que vamos a estudiar con cobre. Se trata de un proceso electrolítico que conlleva una serie de pasos:

- ✓ Recubrimiento con oro de las probetas con el objetivo de mejorar su conductividad y favorecer el depósito de cobre sobre éstas.
- ✓ Se introducen en una disolución (que presenta la siguiente composición: 22 g de CuSO_4 + 3.3 ml de H_2SO_4 + H_2O hasta

100 ml) tanto la zona a recubrir como una placa de cobre. La muestra va al cátodo (-) y la placa al ánodo (+), y a continuación se hace circular una corriente entre 5-6 A/dm² durante 1 h, asegurando el voltaje suficiente. Al tener en cuenta el área que se va a bañar de cobre, la intensidad que llevamos a cabo en nuestro experimento fue en torno a los 0.3 A. De este modo los iones Cu²⁺ se reducen sobre la muestra depositándose como Cu y la placa de cobre se oxida aportando nuevos Cu²⁺ a la disolución.

- ✓ Se embuten en resina blanda las zonas protegidas con cobre del material oxidado. Una vez que el conjunto ha solidificado, se corta la zona de la muestra que no ha sido embutida (con cuidado de no calentarla).
- ✓ Se realiza un desbaste sucesivo de las probetas embutidas empleando para ello papel abrasivo
- ✓ Después del desbaste, se procede a un pulido mucho más fino con el objetivo de facilitar la observación a través del microscopio. Este pulido se realiza con pasta de alúmina de 1 μm.

4.4.B) Técnicas de caracterización in situ. Determinación de cinéticas de oxidación.

El estudio in-situ del comportamiento durante la oxidación nos revela información sobre la cinética de corrosión que sigue cada material a cada temperatura de oxidación y, por lo tanto, nos permitirá entender mejor el fenómeno de la oxidación en los materiales sinterizados.

La técnica utilizada para este cometido fue una termogravimetría de elevada sensibilidad (0,1 mg) que registra pequeñas ganancias de masa en función del tiempo, por lo que, tras un ajuste adecuado, podemos conocer la cinética de oxidación para los distintos

materiales a distintas temperaturas de oxidación. En este caso el flujo de aire es dinámico y los tiempos de exposición menores, pero suficientes para ver el mecanismo y tendencia del proceso de oxidación. Las probetas utilizadas fueron 1/3 de las probetas de flexión de cada condición de sinterización estudiada, y con una masa de aproximadamente 3 g.

El equipo utilizado fue una termobalanza NETZSCH STA 409C y las condiciones de ensayo que fueron utilizadas fueron las siguientes (véase figura 4.7):

- Rampa de calentamiento: 10 °C/min
- Meseta isoterma hasta la temperatura de estudio: 8 h
- Rampa de enfriamiento: 10 °C/min
- Atmósfera en el horno: Aire (flujo: 100 ml/min)
- Temperatura estudiada: 700-1000 °C

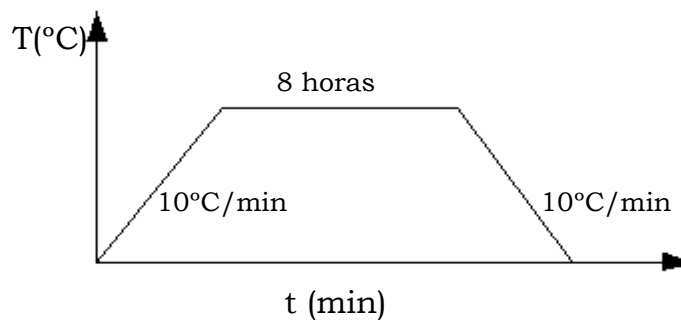


Figura 4.7: Ciclo de ensayo de termogravimetría

Posteriormente al ensayo se procede a interpretar la gráfica obtenida por medio de un programa informático que nos permite ajustar la gráfica a una ecuación que define la cinética de oxidación.

4.4.C) Estudio comparativo de propiedades mecánicas de material sinterizado y de material sinterizado oxidado.

Después de exponer los materiales a alta temperatura se estudió la variación de propiedades mecánicas con respecto a los materiales sinterizados que ya fueron analizados previamente.

Al igual que para los materiales sinterizados el estudio de propiedades mecánicas se centró principalmente en los ensayos de tracción, y por lo tanto en la obtención de la resistencia a la tracción y el alargamiento.

También se analizará, mediante EIS y curvas de polarización, el efecto que tienen las capas de óxido formadas a alta temperatura sobre el desarrollo de un proceso de corrosión acuosa. En estas medidas se utilizó como electrolito el Na_2SO_4 , y las condiciones de medida fueron idénticas a las empleadas en la caracterización del material sinterizado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Norma UNE-EN ISO 4490:2002. Polvos metálicos. Determinación de la velocidad de flujo mediante un conducto calibrado (aparato de Hall).
- 2 Norma UNE-EN 23923-1:1998. Polvos metálicos. Determinación de la densidad aparente. Parte 1: Método del embudo calibrado.
- 3 T. Hubbard, K. Couchman, C. Lall. Performance of Stainless Steel P/M Materials in Elevated Temperature Applications. SAE Technical Paper N° 970422 (1997).
- 4 S.O.Shah, J.R.McMillen, P.K.Samal, J.B.Terrel. Requirements for powder metal stainless steel materials in the oxygen sensor (HEGO) boss application.. SAE Technical Paper 01-0341 (1999).
- 5 Norma UNE-EN ISO 2740:2000. Materiales metálicos sinterizados, excepto metal duro. Probetas de tracción.
- 6 Norma UNE-EN 23995:1999. Polvos metálicos. Determinación de la resistencia a flexión de compactos rectangulares en verde.
- 7 UNE-EN 24492:1999. Polvos metálicos, con exclusión de los polvos para metal duro. Determinación de la variación dimensional asociada con la compactación y sinterización.
- 8 UNE-EN ISO 2738:2000. Materiales metálicos sinterizados, excepto metal duro. Materiales metálicos permeables sinterizados. Determinación de la densidad, contenido de aceite y porosidad abierta.
- 9 A.Lawley, T.F.Murphy. Metallography of powder metallurgy materials. Materials Characterization, 51, (2003), 315-327.
- 10 L.Blanco, M.Campos, J.M.Torralba. Porosity Evaluation in High Performance PM Steels. Proceedings del Euro PM 2003, vol.1, 275-280, 2003.
- 11 Natividad Antón Iglesias. Obtención de nuevos materiales compuestos basados en el clinker portland: estudio de sinterabilidad, propiedades mecánicas y tribológicas. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid. 1998
- 12 EN ISO 6507-1:1997. Materiales metálicos. Ensayo de dureza Vickers. Parte 1: Métodos de ensayo.

13 UNE-EN 10002-1:2002 Materiales metálicos. Ensayos de tracción. Parte 1: Método de ensayo a temperatura ambiente.

14 ASTM G61-86 (2003). Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys.

15 ASTM G108-94 (2004) Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels.

16 A.P.Majidi, M.A.Streicher. The Double Loop Reactivation Method for Detecting Sensitization in AISI 304 Stainless Steels. Corrosion, 40, (1984), 584-593.

RESULTADOS

5. RESULTADOS

5.1. CARACTERIZACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES FERRÍTICOS P/M

5.1.A) Estudio de la densidad de los materiales en verde

La densidad en verde de los materiales estudiados dependerá del método de compactación utilizado, ya que la presión no se ejerce de igual forma en la uniaxial de simple efecto que en la de doble efecto, como se indica en la parte experimental de esta tesis. Por lo tanto, se observa una diferencia en las propiedades del compacto en verde y, como consecuencia, del producto sinterizado. Esto se puede apreciar en la figura 5.1, donde la densidad de las probetas compactadas en prensa de doble efecto alcanza mayores valores que la de simple efecto.

Tanto en simple como en doble efecto se puede apreciar que la densidad es mayor en 409LNb y menor en 434L, aunque las diferencias son apenas significativas.

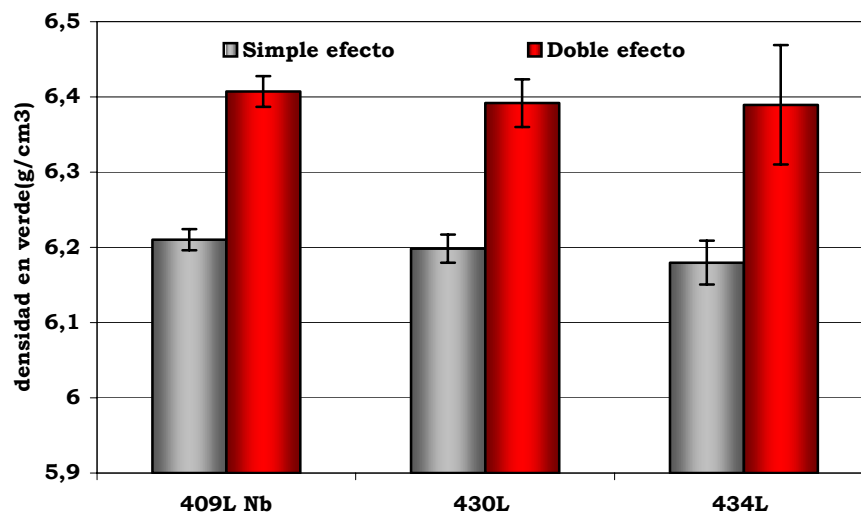


Figura 5.1: Comparación de la densidad en verde entre la compactación uniaxial de simple y de doble efecto

5.1.B) Propiedades Físicas y Químicas

Variación Dimensional

En las figuras 5.2 a 5.4 aparecen representados los valores de la variación dimensional del largo de la probeta en las distintas condiciones de sinterización.

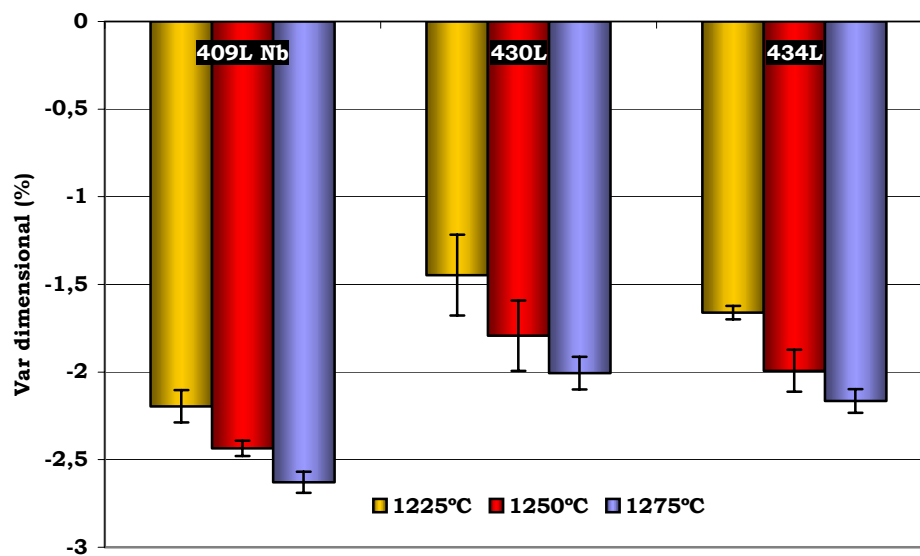


Figura 5.2: Variación dimensional durante la sinterización en vacío de los aceros

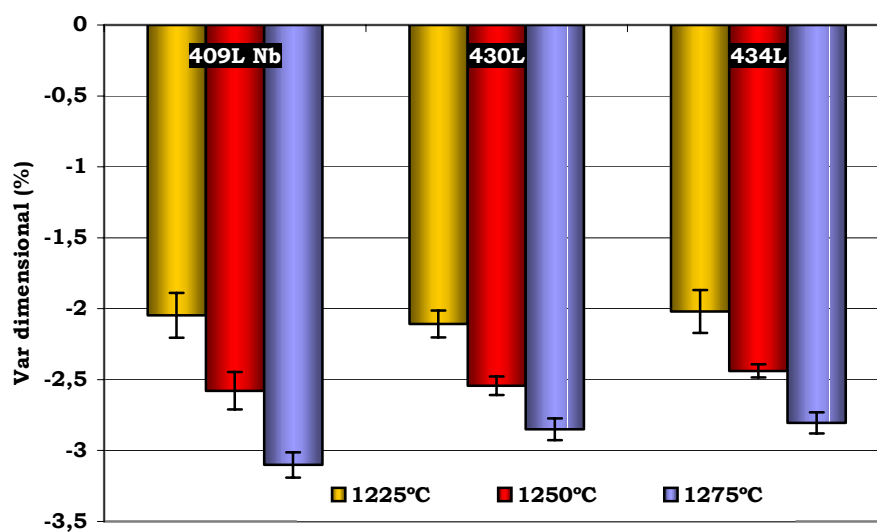


Figura 5.3: Variación dimensional de los aceros durante la sinterización en atmósfera 100% H₂

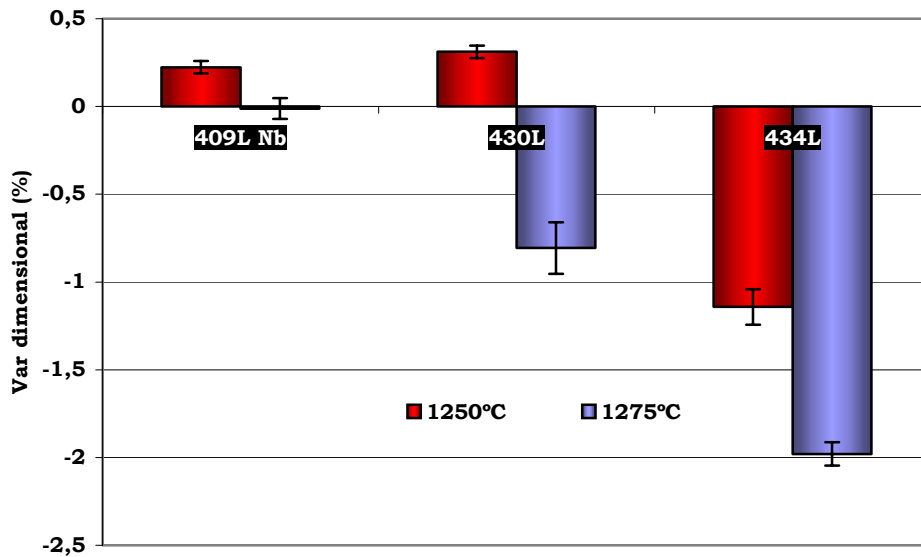


Figura 5.4: Variación dimensional de los aceros durante la sinterización en atmósfera 75% H₂/25% N₂

Se observa que en la sinterización en vacío y en atmósfera de 100% H₂ se produce una contracción del material que es mayor cuanto mayor es la temperatura de sinterización. Las contracciones son mayores en el 409LNb que en el 430L o el 434L, siendo estas diferencias más pronunciadas cuando la sinterización se produce en vacío que cuando se produce en 100% H₂.

Durante la sinterización en atmósfera de 75%H₂/25%N₂, sin embargo, se produce el hinchamiento en lugar de la contracción de algunos materiales. Esto ocurre durante la sinterización a 1250°C, tanto en el 409LNb como en el 430L.

Densidad de Sinterización y Porosidad

En las figuras 5.5 a 5.7 se refleja la densidad de sinterización y en las 5.8 a 5.10 la porosidad de los materiales sinterizados en distintas atmósferas. En todos los materiales y condiciones de sinterización, la densidad aumenta con la temperatura. La densidad y la porosidad son propiedades inversamente proporcionales, ya que al aumentar la densidad con la temperatura de sinterización disminuye la porosidad.

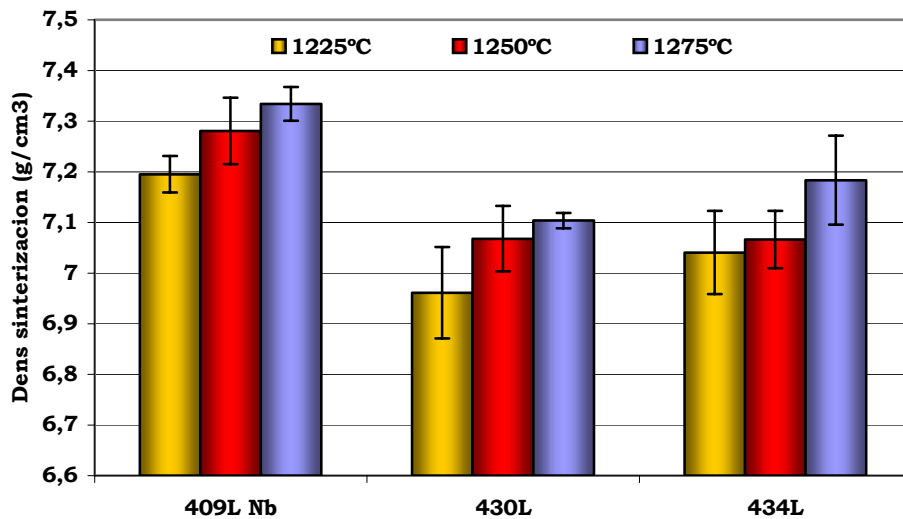


Figura 5.5: Densidad de sinterización de los aceros sinterizados en vacío

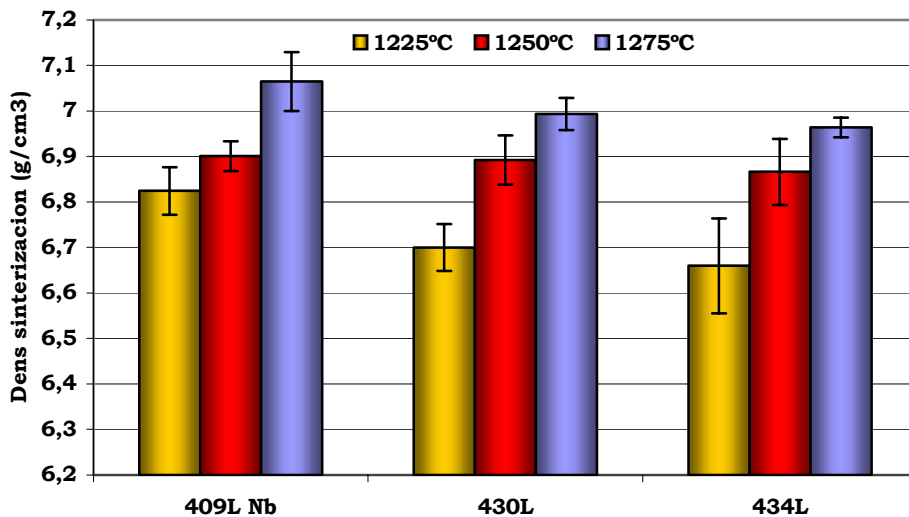


Figura 5.6: Densidad de sinterización de los aceros sinterizados en 100% H₂

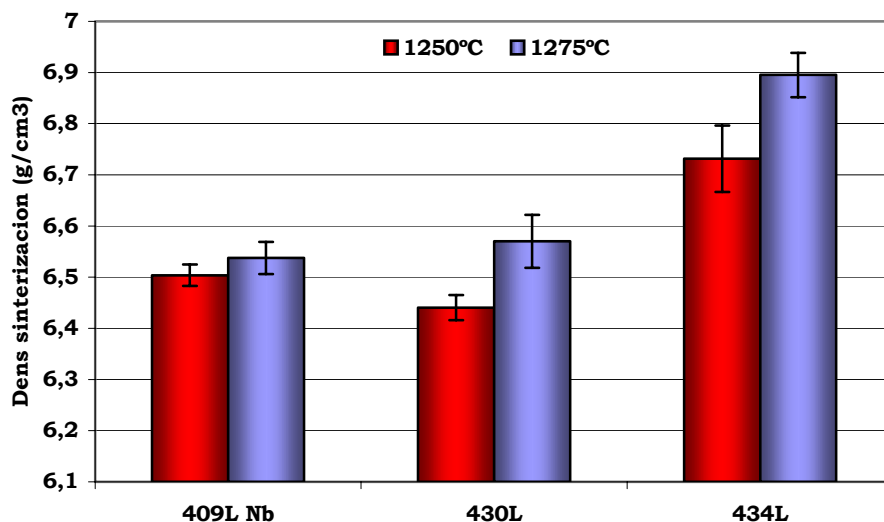


Figura 5.7: Densidad de sinterización de los aceros sinterizados en 75% H₂/ 25% N₂

La porosidad es mayor en aquellos materiales con mayor contenido en cromo (430L y 434L).

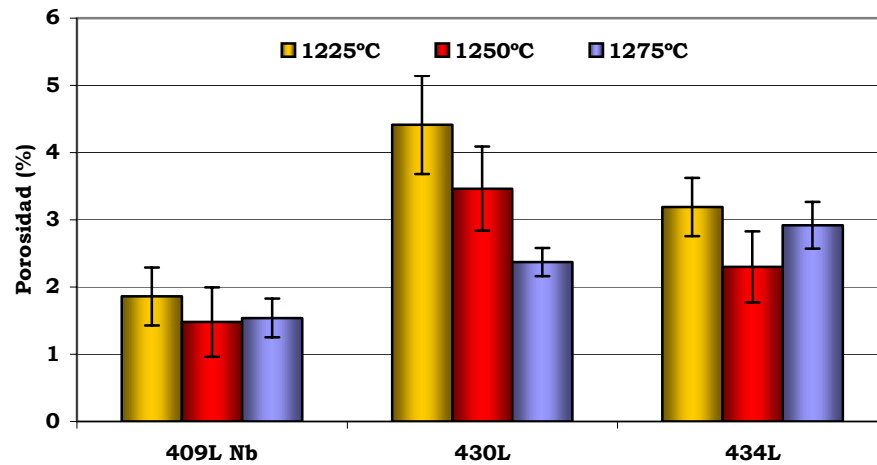


Figura 5.8: Porosidad de los aceros sinterizados en vacío

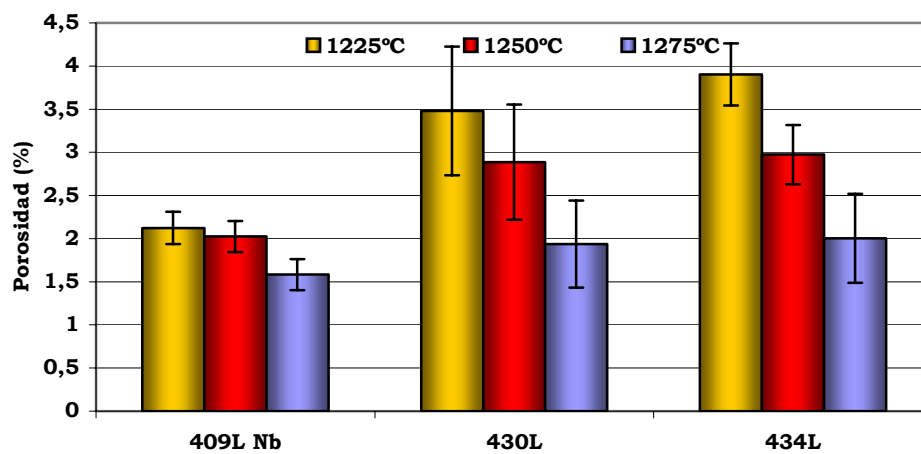


Figura 5.9: Porosidad de los aceros sinterizados en 100% H₂

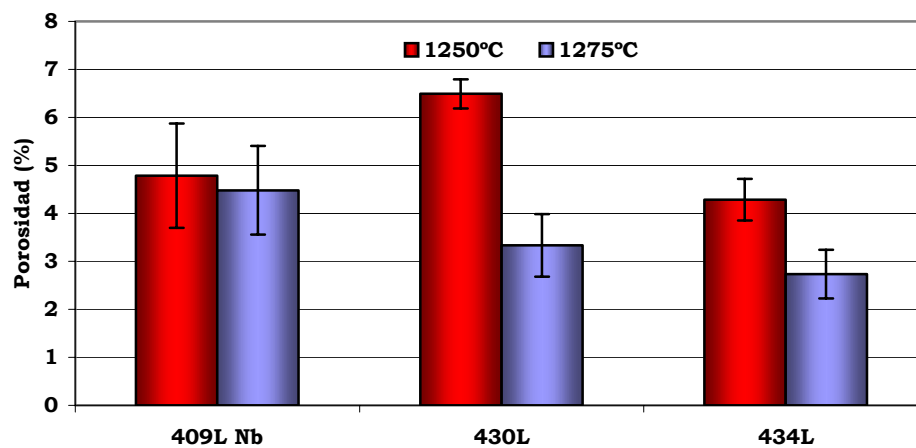


Figura 5.10: Porosidad de los aceros sinterizados en 75% H₂/ 25% N₂

Se ha observado que las mayores densificaciones se alcanzan con la sinterización en vacío aunque la compactación previa uniaxial daba valores de densidad menores que la de doble efecto utilizada para la sinterización en atmósferas ricas en hidrógeno.

La sinterización en atmósfera de 75% H₂/25% N₂ da lugar a materiales más porosos que las otras atmósferas estudiadas. En la atmósfera 75% H₂/25% N₂ es en la única en la que la densidad tiende a ser mayor en el 430L y 434L que en el 409LNb.

Análisis Químico

Las figuras 5.11 a 5.13 muestran los resultados del análisis de oxígeno y nitrógeno. En la figura 5.11 se observa un aumento de la concentración de oxígeno y nitrógeno en el 409LNb sinterizado en vacío. En la figura 5.12 principalmente se observa que en los aceros sinterizados en 75% N₂/25 %H₂ existe un mayor porcentaje de nitrógeno en los materiales con mayor contenido en cromo, y, en general, a la temperatura de sinterización de 1250°C. En la figura 5.13 se ha observado una menor concentración de oxígeno en el acero 409LNb al sinterizar en 100% H₂.

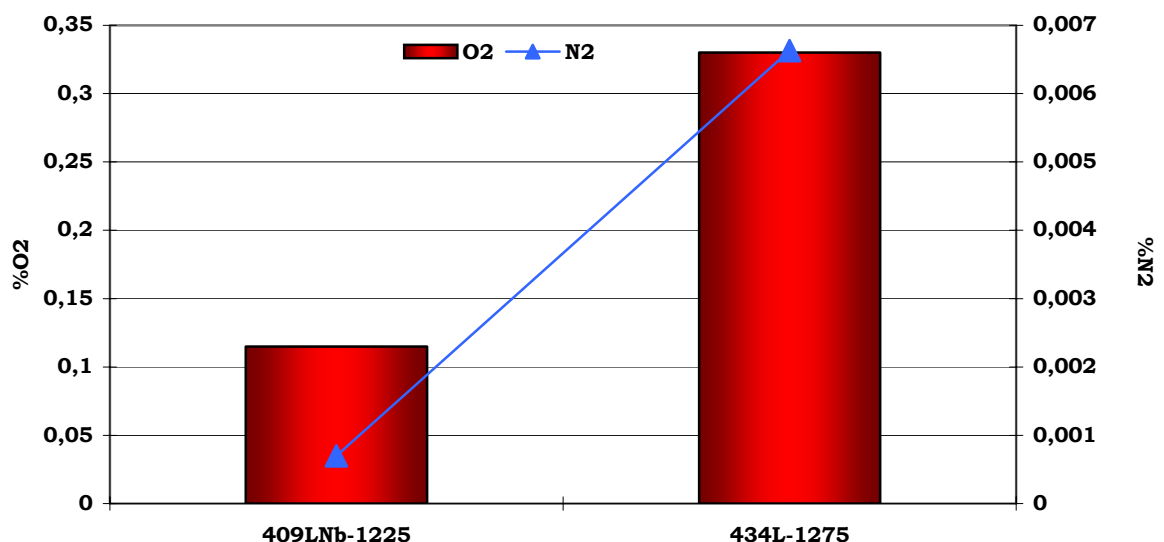


Figura 5.11: Análisis químico de oxígeno y nitrógeno en aceros sinterizados en vacío

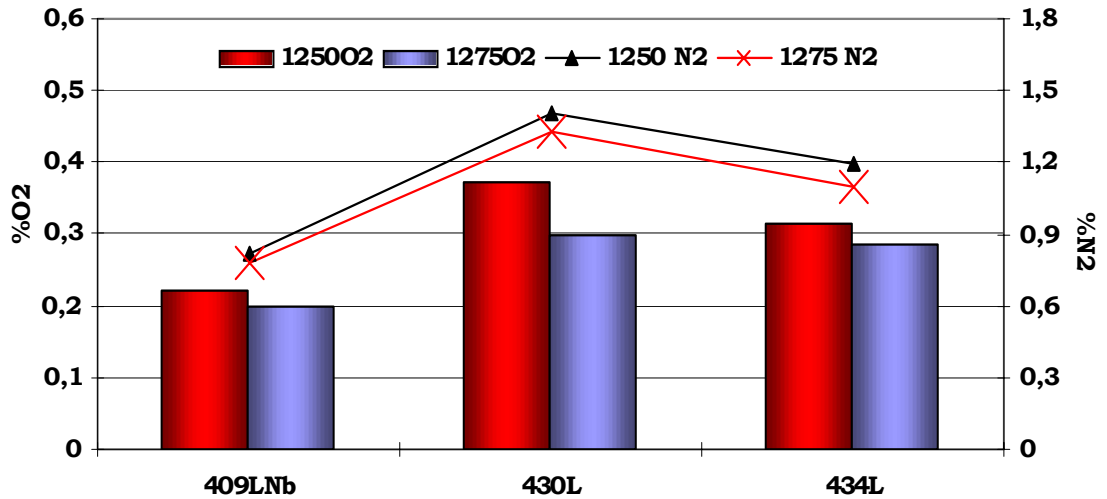


Figura 5.12: Análisis químico de oxígeno y nitrógeno en aceros sinterizados en 75% H₂/25% N₂

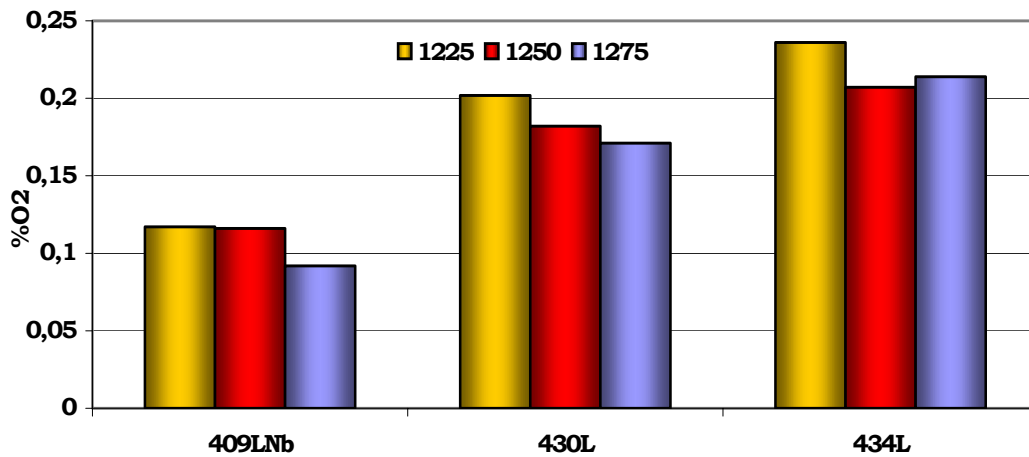


Figura 5.13: Análisis químico de oxígeno en aceros sinterizados en 100% H₂

5.1.C) Análisis Metalográfico

Un apartado importante del estudio es la microestructura de los materiales con los que se ha trabajado. La microestructura depende fundamentalmente de la composición química del acero y del ciclo de sinterización (atmósfera, temperatura y velocidades de calentamiento y enfriamiento).

En las figuras 5.14 a 5.18 se muestran las micrografías más representativas de los aceros inoxidable ferríticos sinterizados 409LNb,

430L y 434L sinterizados en vacío, 100% H₂ y 75% H₂/25 N₂. Así, en la figura 5.14 tenemos la microestructura típicamente ferrítica del 409LNb. En la observación MEB se han podido identificar precipitados en borde de grano, que gracias al EDS se han identificado como Nb₅Si₃. En las figuras 5.15, 5.16 (430L y 434L sinterizados en vacío) y 5.17 (aceros sinterizados en 100% H₂) se observa una microestructura ferrítica convencional.

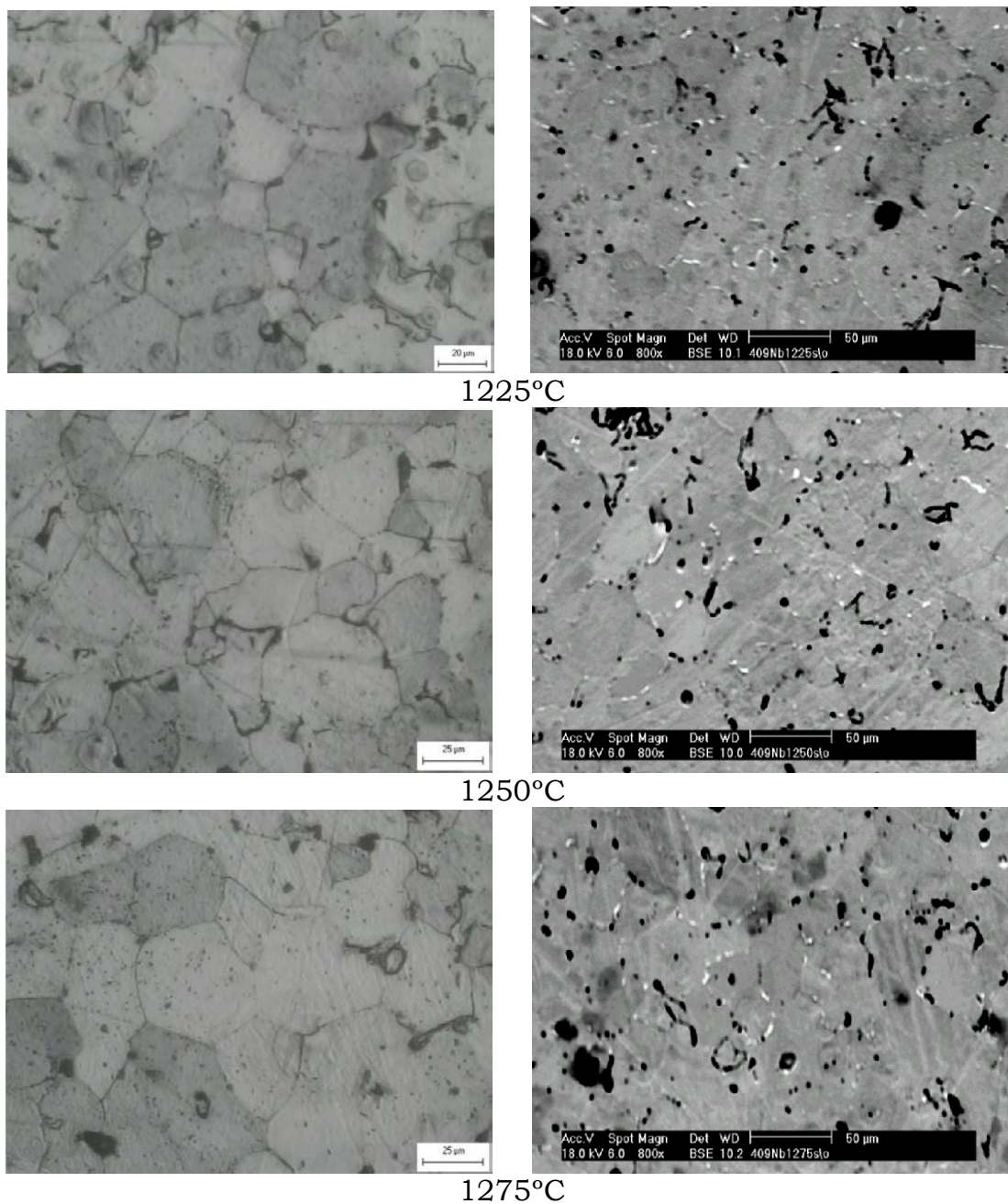


Figura 5.14: Microestructuras del acero 409LNb sinterizado en vacío

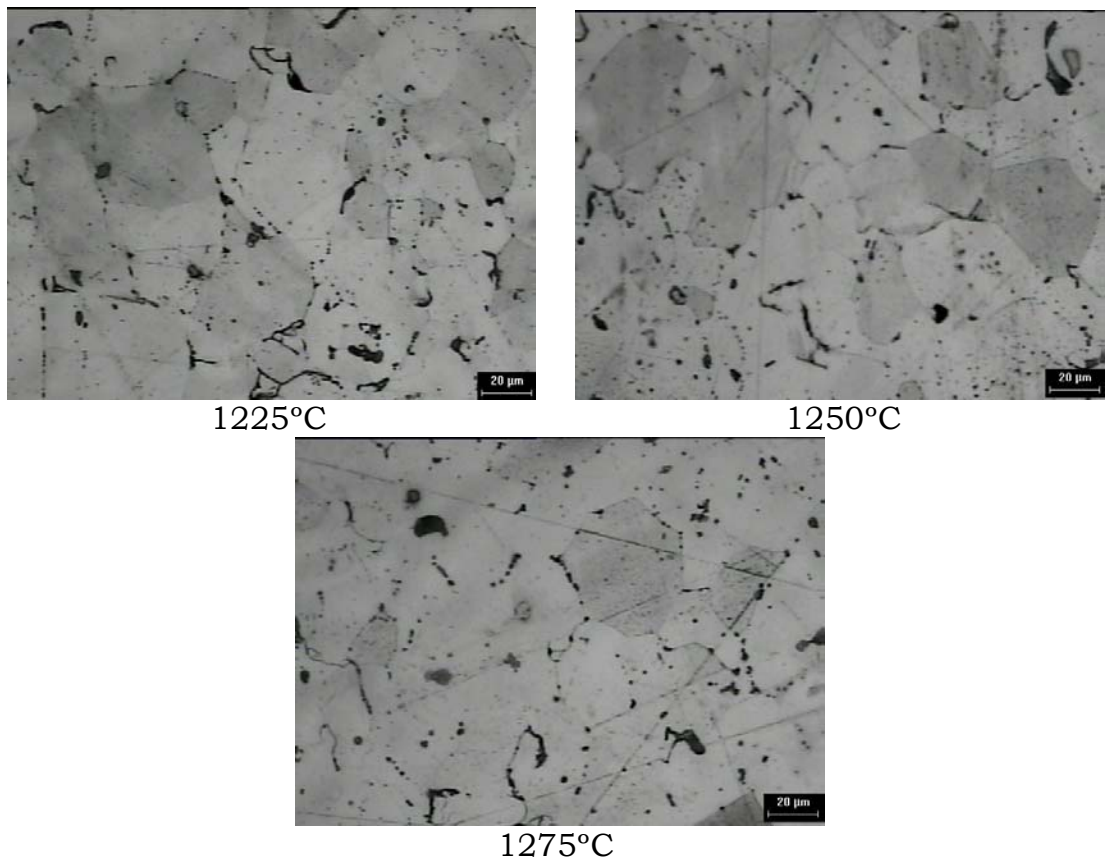


Figura 5.15: Microestructuras del acero 430L sinterizado vacío

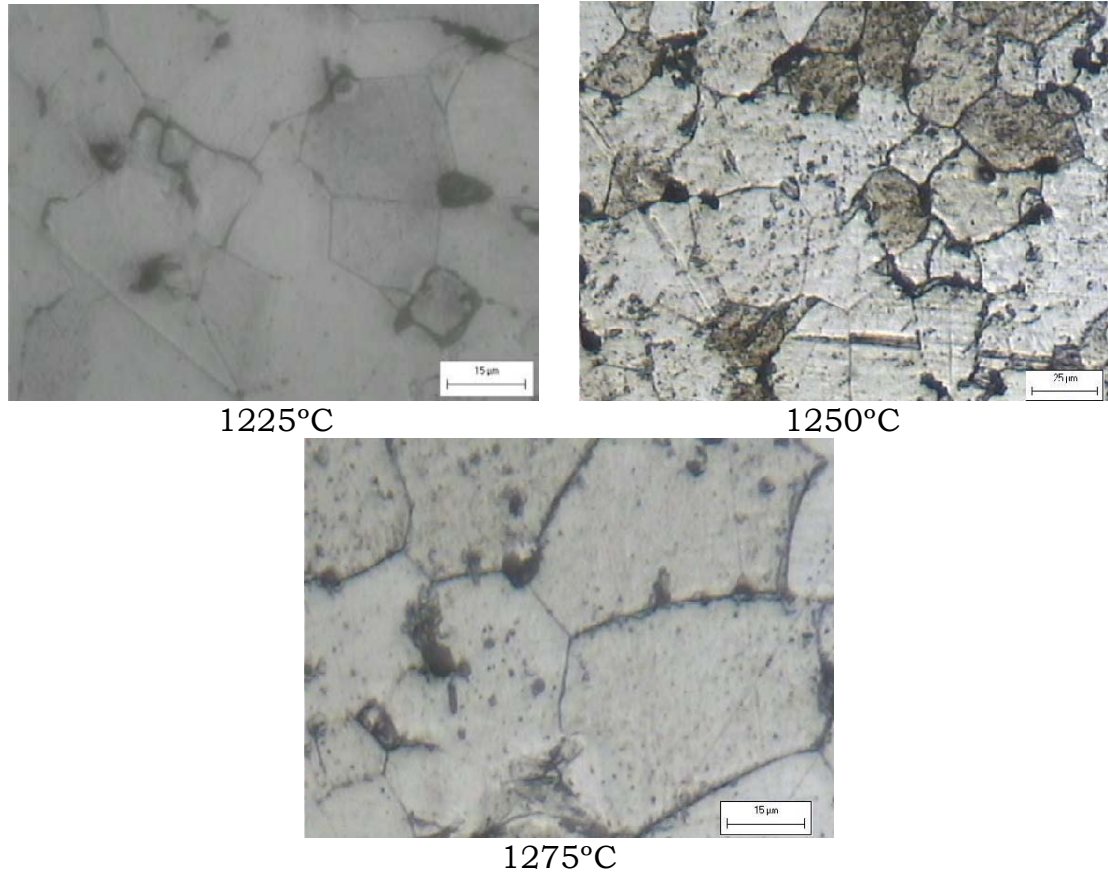


Figura 5.16: Microestructuras del acero 434L sinterizado vacío

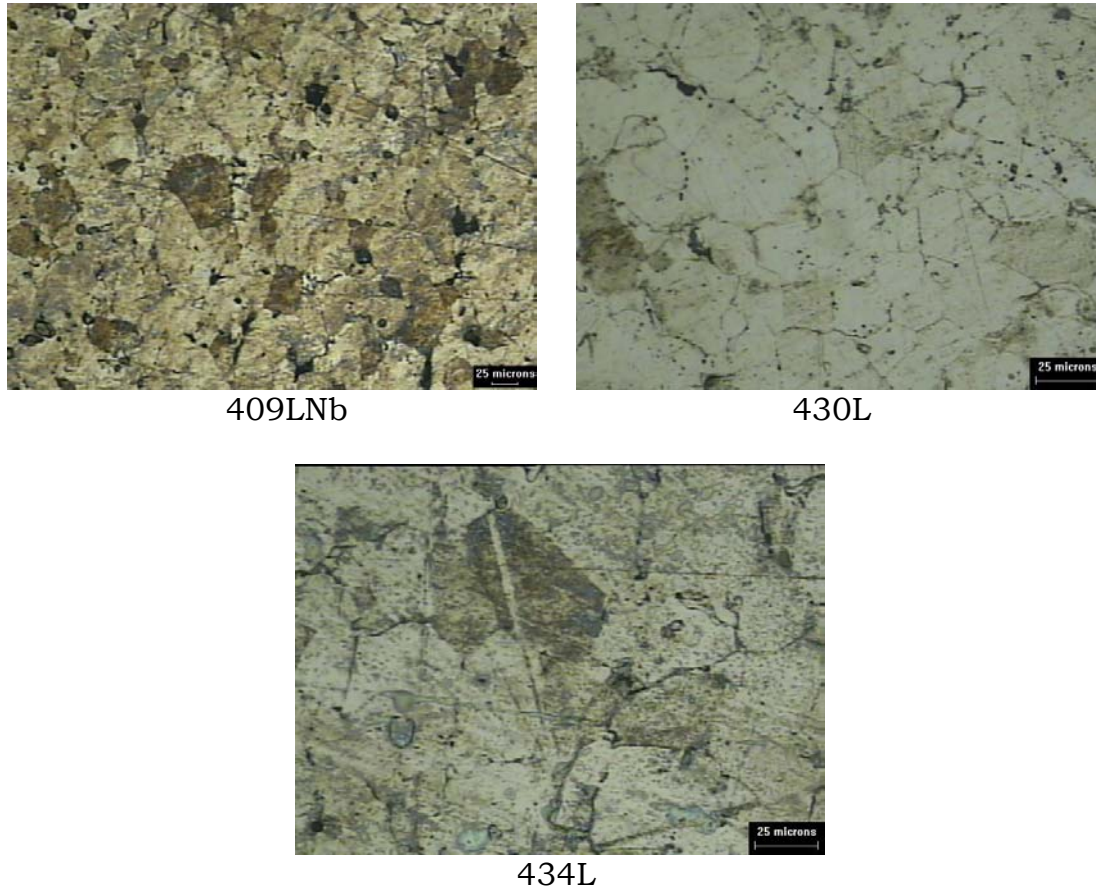


Figura 5.17: Microestructuras de los aceros sinterizados en 100%H₂ a 1275°C

La figura 5.18 (aceros sinterizados en 75% H₂/ 25% N₂) muestra microestructuras ferríticas en las que aparecen una gran cantidad de nitruros de cromo, especialmente a 1250°C.

En los aceros 409LNb y 434L sinterizados en vacío se realizaron medidas de tamaño de grano mediante análisis de imagen como muestra la figura 5.19. Se ha observado que a mayores temperaturas de sinterización aumenta el tamaño de grano, siendo menor en el 409LNb en las menores temperaturas de sinterización y comparable al 434L a 1275°C.

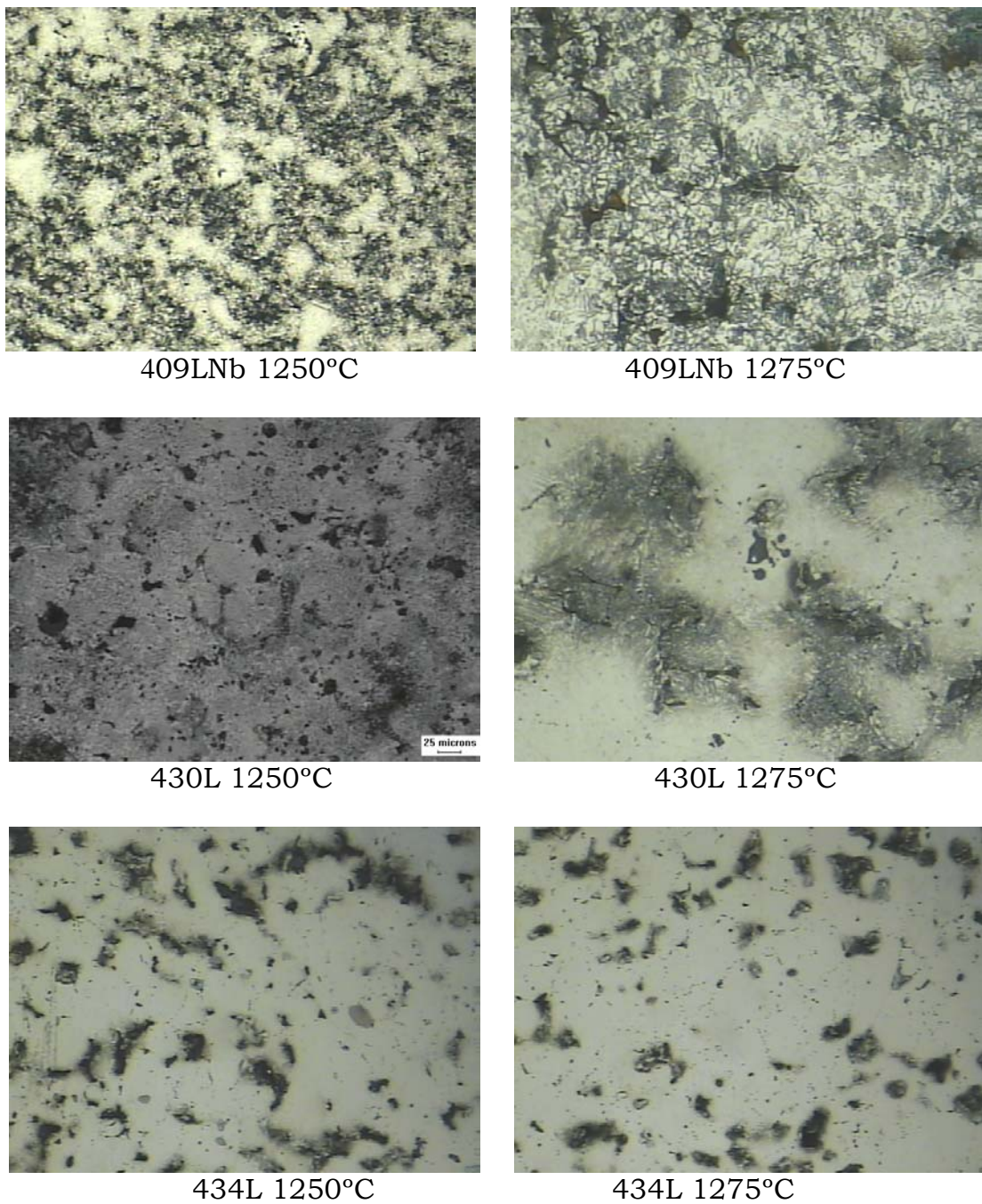


Figura 5.18: Microestructuras de los aceros sinterizados 75% H₂/25% N₂

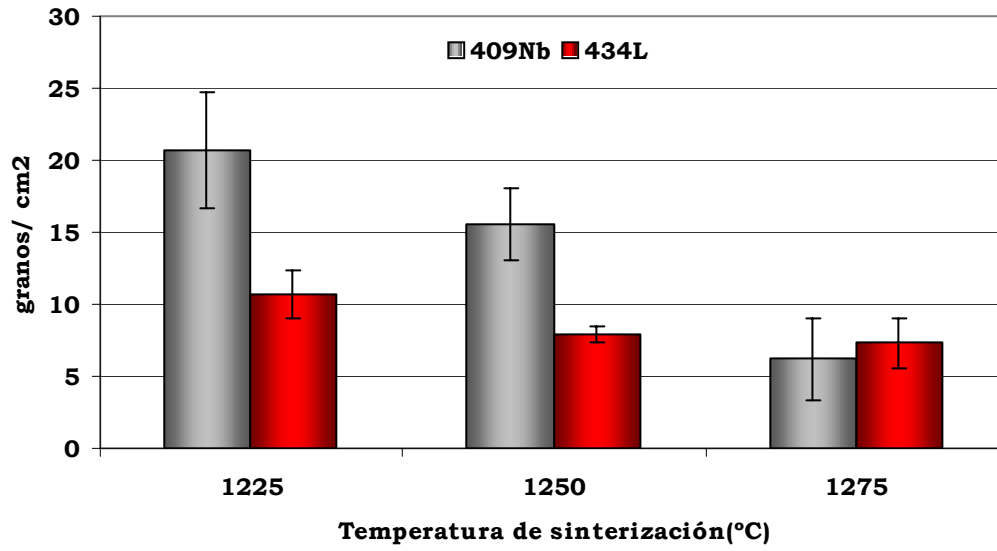


Figura 5.19: Tamaño de grano en aceros sinterizados en vacío

5.1.D) Estudio de las propiedades mecánicas

Después de haber caracterizado las propiedades físicas y la estructura de los materiales sinterizados en distintas condiciones, se ha estado en disposición de caracterizar las propiedades mecánicas y poder interpretarlas, pues están fuertemente relacionadas y existe una dependencia entre ellos.

Dureza

En las figuras 5.20 a 5.22 se pueden ver los resultados de dureza de los materiales estudiados. Esta propiedad nos da una primera aproximación del comportamiento mecánico del material.

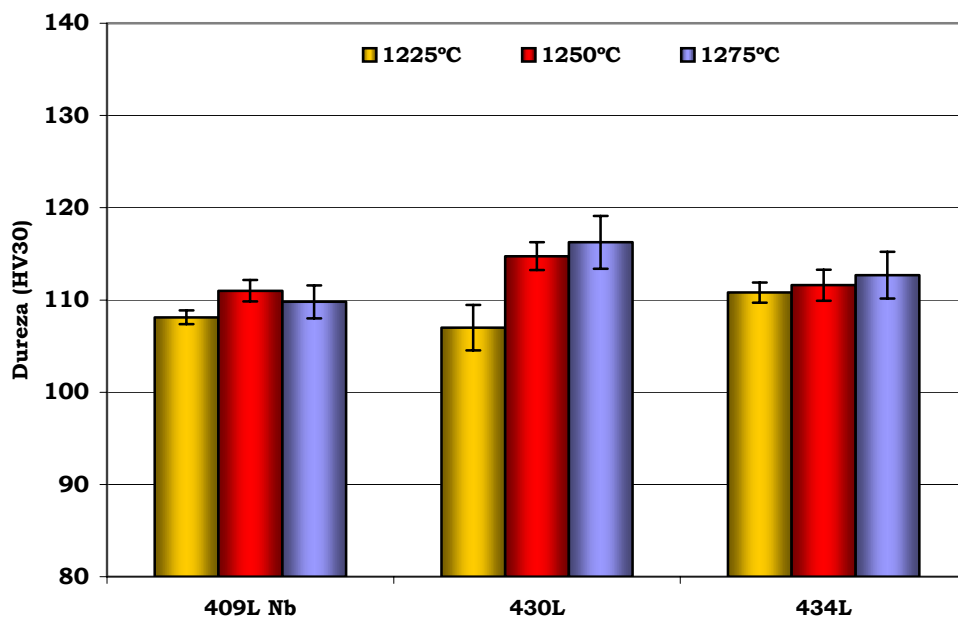


Figura 5.20: Dureza de los aceros sinterizados en vacío

En general, hay un incremento de la dureza con la temperatura de sinterización. Los valores en vacío y 100% H₂ son similares en todos los materiales y en torno al valor 100 HV. En vacío es difícil observar el efecto de la temperatura excepto en el 430L.

En la atmósfera de 100% H₂ hay una tendencia hacia mayor dureza con un mayor contenido en cromo.

Los materiales sinterizados en 75% H₂/25% N₂ con elevada concentración en cromo exhiben valores elevados de dureza entre 160-190HV, sin embargo, el 409LNb mantiene el mismo valor que en las otras atmósferas de sinterización.

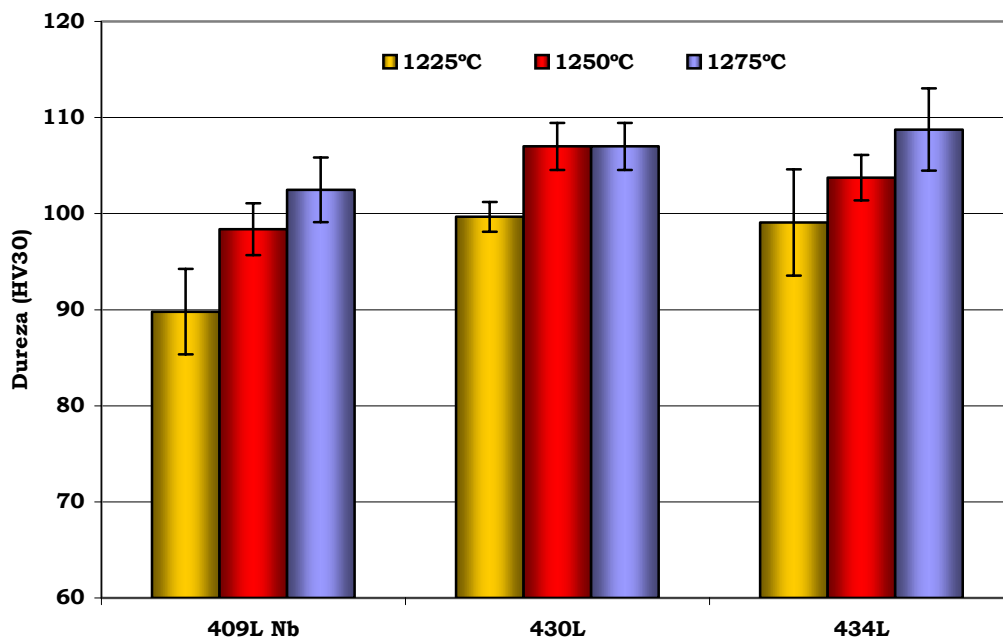


Figura 5.21: Dureza de los aceros sinterizados en 100% H₂

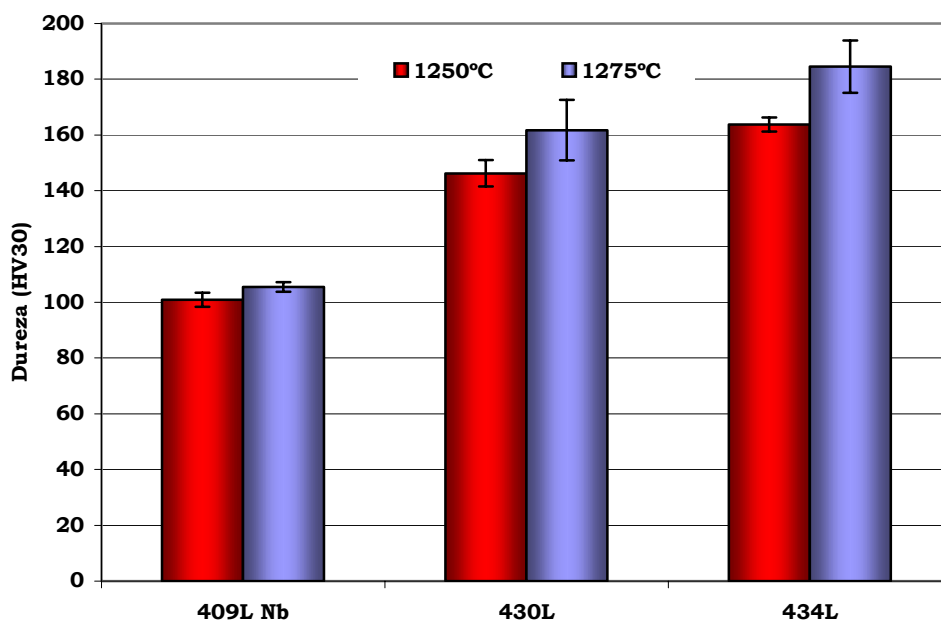


Figura 5.22: Dureza de los aceros sinterizados en 75% H₂/ 25% N₂

Propiedades a Tracción

Dentro de las propiedades que se pueden evaluar con un ensayo de tracción, este estudio se ha centrado en la resistencia a tracción y en el alargamiento.

La figuras 5.23 y 5.24 nos muestra una ligera tendencia de mejora de resistencia a tracción a medida que aumenta la temperatura de sinterización y en los sinterizados en vacío y atmósfera de 100% H₂.

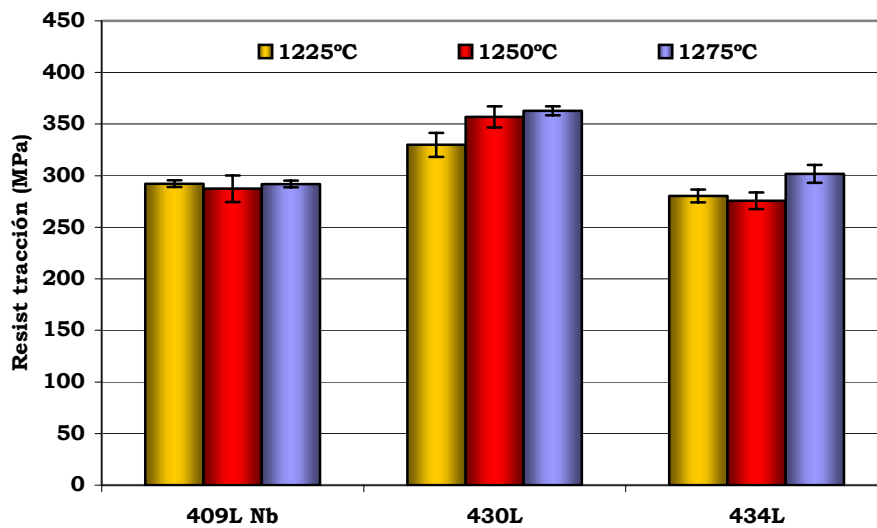


Figura 5.23: Resistencia a tracción de los aceros sinterizados en vacío

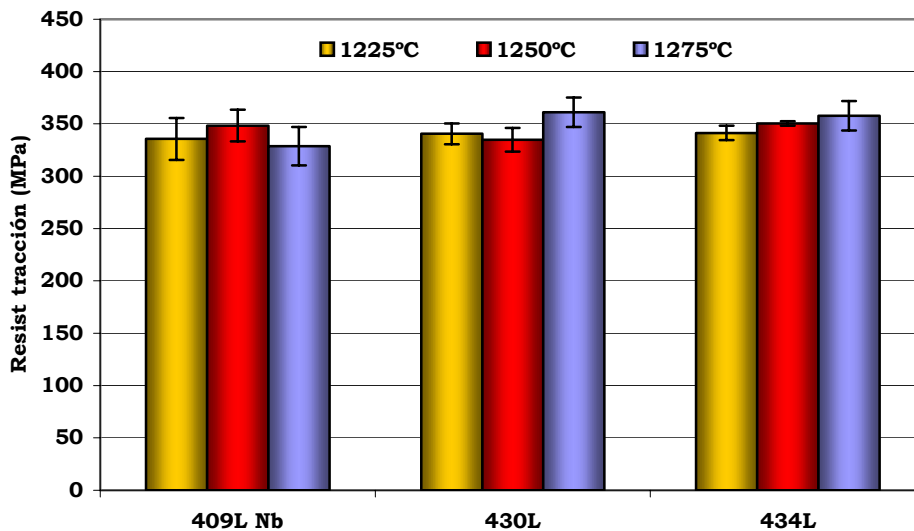


Figura 5.24: Resistencia a tracción de los aceros sinterizados en 100% H₂

Sin embargo, los materiales de mayor contenido en cromo sinterizados en 75% H₂/25% H₂ presentan un mejor comportamiento a medida que aumenta el contenido en cromo del acero.

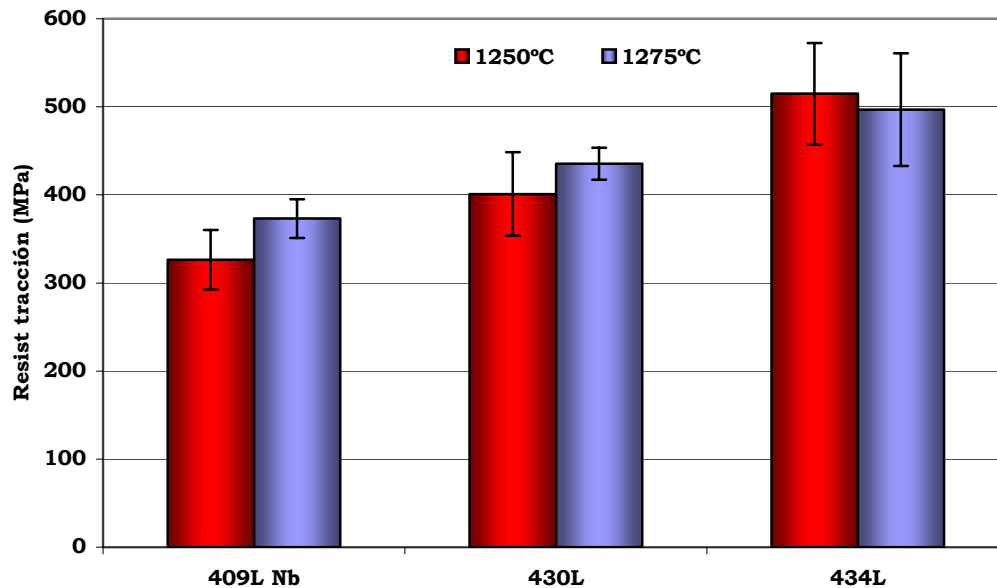


Figura 5.25: Resistencia a tracción de los aceros sinterizados en 75%H₂/25%H₂

Las figuras 5.26 a 5.28 muestran el alargamiento en las distintas condiciones de sinterización.

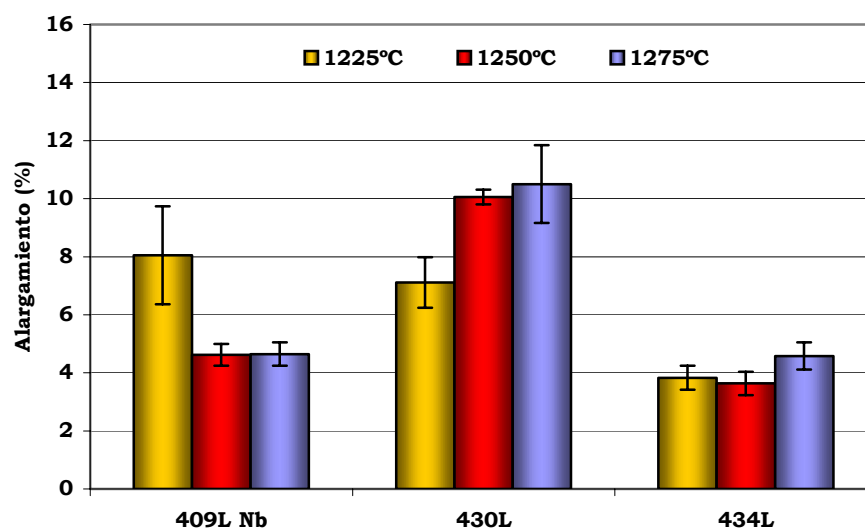


Figura 5.26: Alargamiento de los aceros sinterizados en vacío

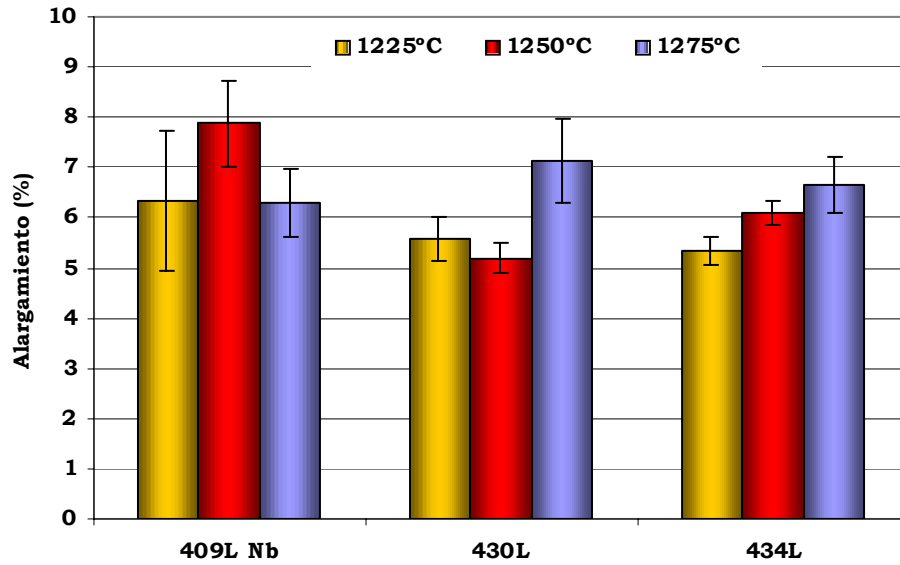


Figura 5.27: Alargamiento de los aceros sinterizados en 100% H₂

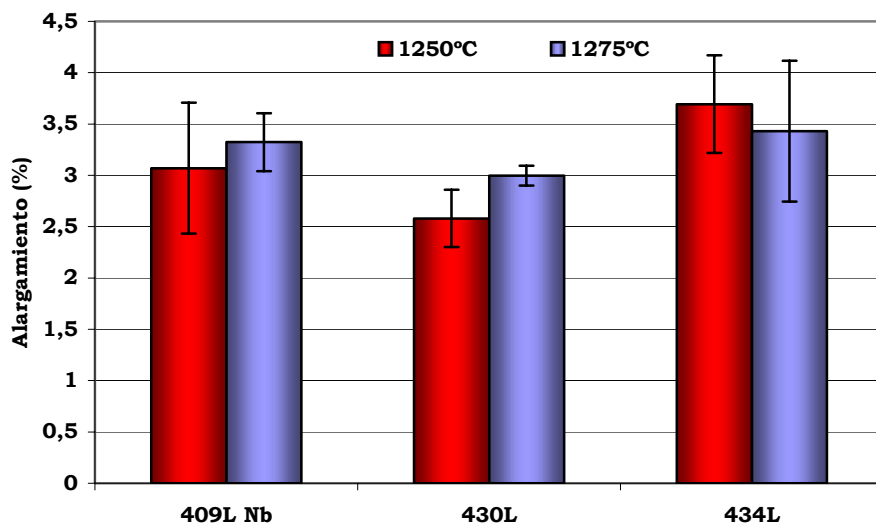


Figura 5.28: Alargamiento de los aceros sinterizados en 75% H₂/25% N₂

Los alargamientos son menores en los aceros sinterizados en 75% H₂/25% N₂ que en los sinterizados en otras atmósferas. En general, se puede intuir una ligera tendencia al aumento del alargamiento al aumentar la temperatura de sinterización del material.

Análisis de superficies de fractura

Un estudio de la superficie de fractura de las probetas ensayadas a tracción revela datos muy importantes sobre la calidad del método de procesado, es decir sobre la compactación y la sinterización.

En general se puede hablar de que el macromecanismo de fractura es frágil por tratarse de materiales pulvimetalúrgicos. El tipo de carga que se aplica es estática, lo cual influye en el micromecanismo.

Como se observa en la figura 5.29 en el 409L Nb, 430L y 434L el micromecanismo es dúctil con gran cantidad de microvacíos y microcuellos de estricción a 1225, 1250 y 1275°C.

En la atmósfera de sinterización de 100 %H₂ ocurre lo mismo que en los materiales sinterizados en vacío, aparece un macromecanismo frágil y un micromecanismo dúctil, como reflejan las micrografías de la figura 5.30.

En la atmósfera de sinterización de 75% H₂/ 25% N₂ ocurre lo mismo que en las dos estudiadas previamente (figura 5.31). Además, en el 434L los efectos observados en materiales sinterizados en otras atmósferas se combinan con microclivajes.

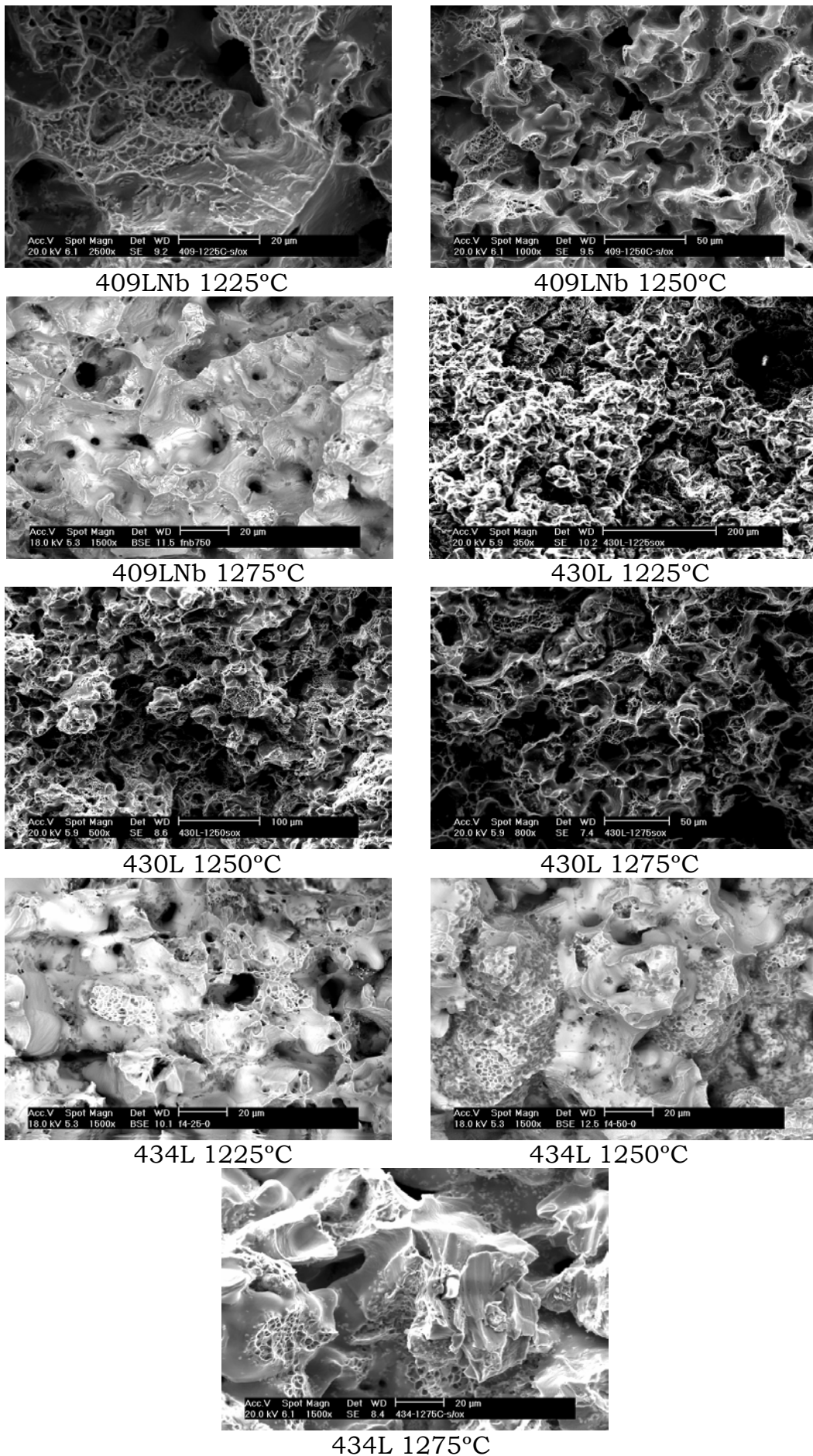
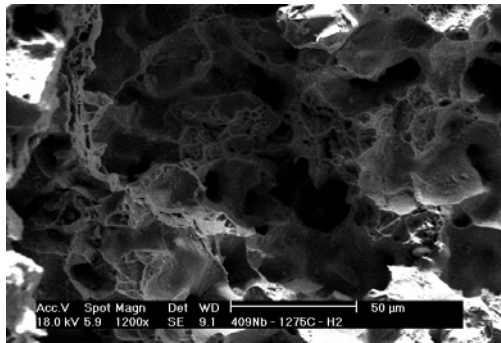
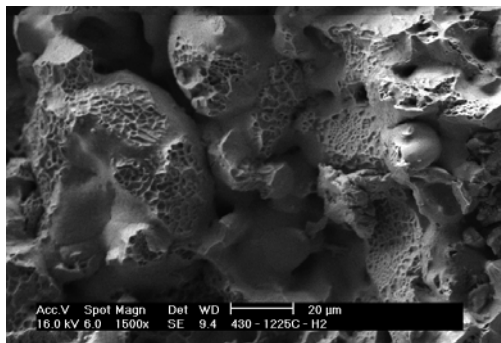
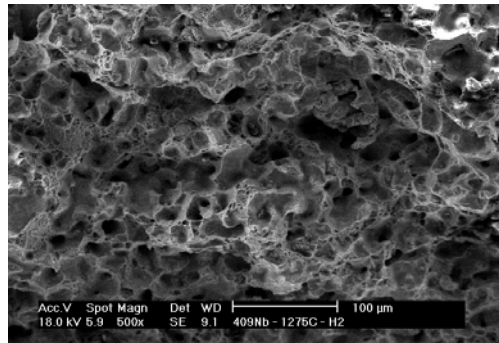


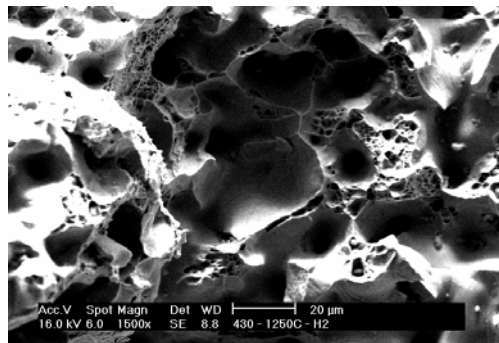
Figura 5.29: Superficie de fractura de los aceros sinterizados en vacío



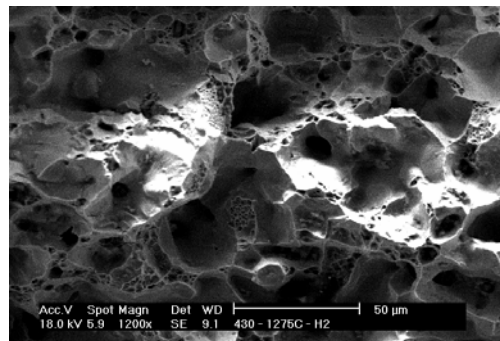
409LNb 1275°C



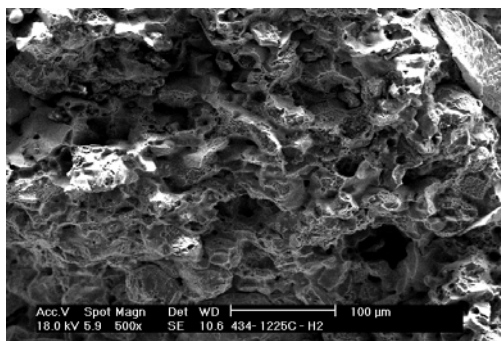
430L 1225°C



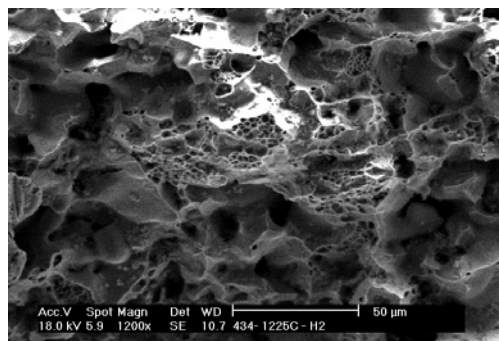
430L 1250°C

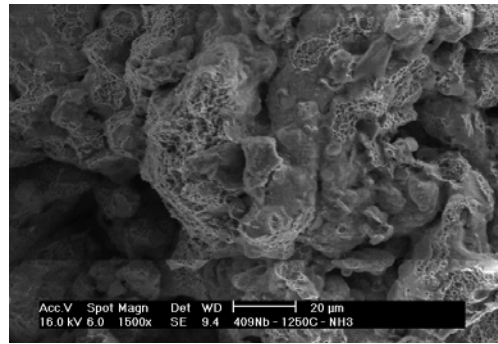


430L 1275°C

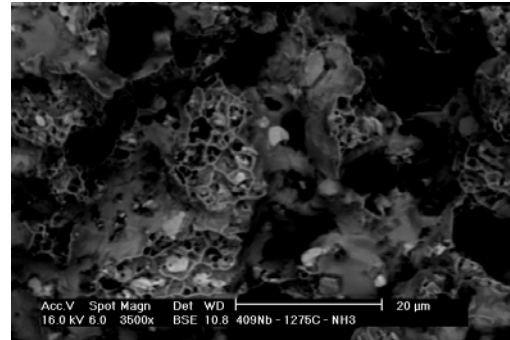
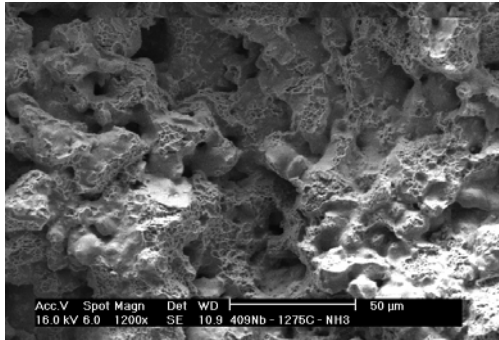


434L 1225°C

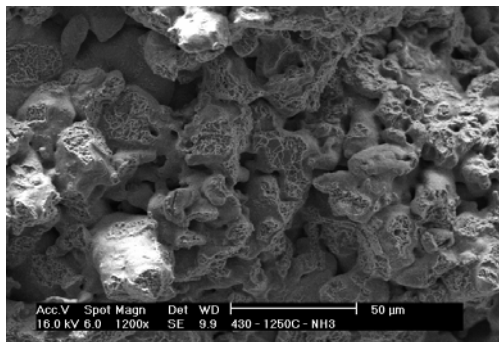
Figura 5.30: Superficie de fractura de los aceros sinterizados en 100%H₂



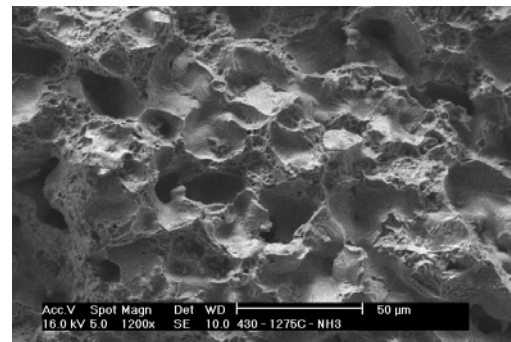
409LNb 1250°C



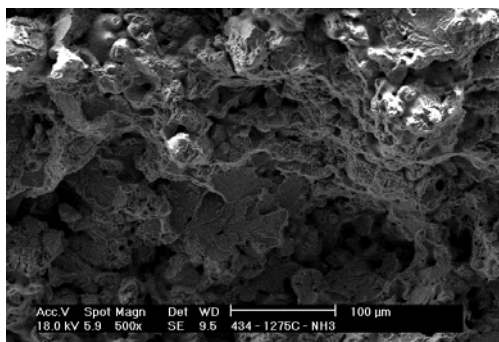
409LNb 1275°C



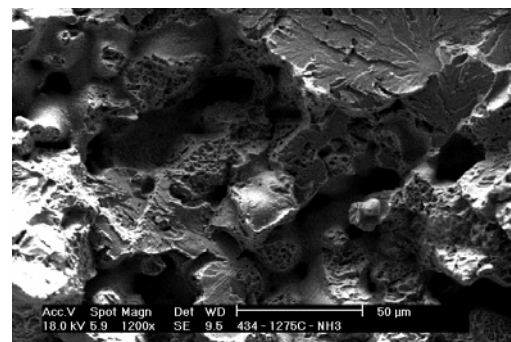
430L 1250°C



430L 1275°C



434L 1275°C

Figura 5.31: Superficie de fractura de los aceros sinterizados en 75% H₂/25% N₂

5.1.E) Corrosión acuosa. Ensayos EPR-Doble Lazo

Se ha realizado un análisis electroquímico mediante ensayo EPR de doble lazo de los aceros sinterizados en algunas de las condiciones de sinterización, ya que, tras ver los resultados de las micrográficas y el análisis químico, se ha observado la existencia de nitruros en los aceros sinterizados en 75% H₂/ 25% N₂ (ver figura 5.18). Por lo tanto, se ha evaluado la sensibilización, es decir, se ha estudiado la pérdida de cromo del material por formación de precipitados de éste con otros elementos y su efecto en la resistencia frente a la corrosión.

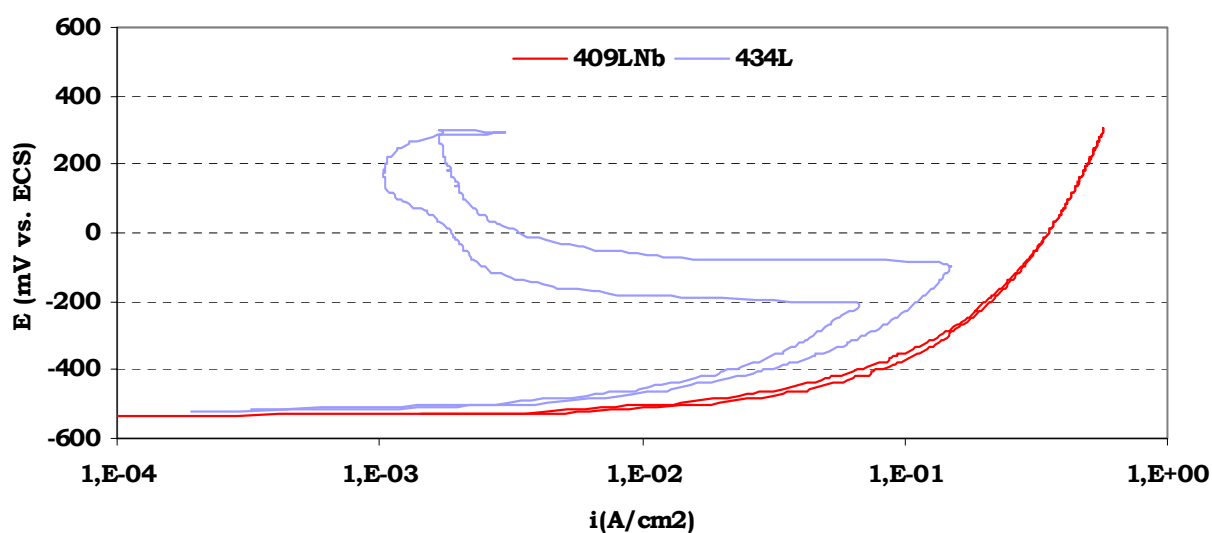


Figura 5.32: Ensayo EPR-DL de aceros sinterizados en vacío a 1250°C

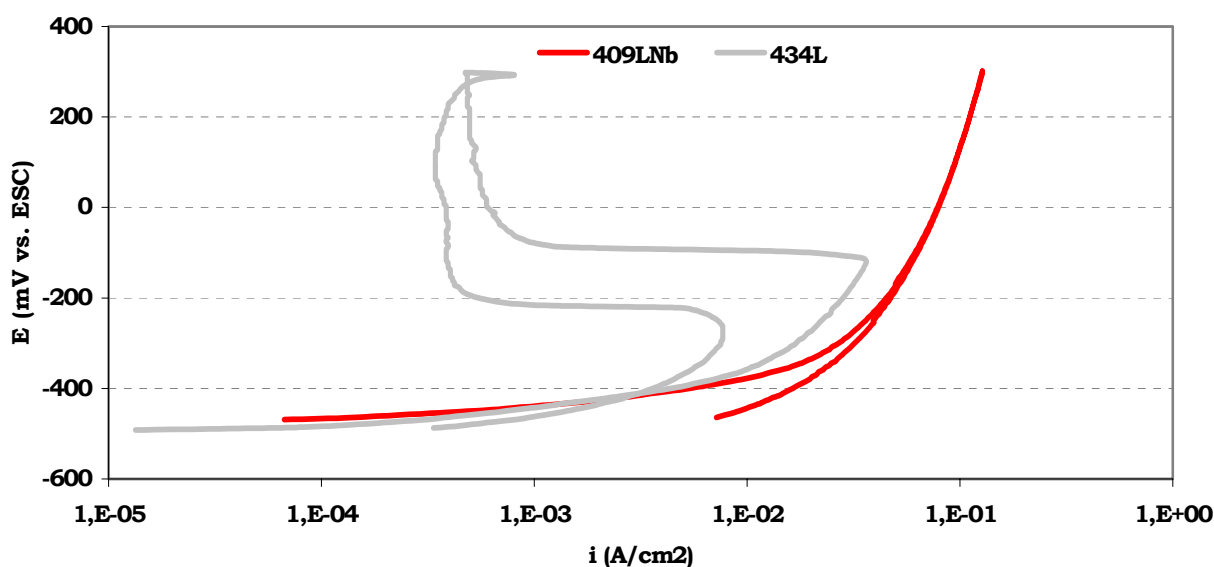


Figura 5.33: Ensayo EPR-DL de aceros sinterizados en 100% H₂ a 1250°C

Los aceros 409LNb sinterizados en todas las atmósferas estudiadas no son capaces de repasivarse en las condiciones del ensayo. Los aceros 434L si lo hacen y la información sobre la influencia de la atmósfera de sinterización en la calidad de la capa pasiva que aportan estos ensayos se resume en la tabla 5.1. Los datos de esa tabla indican que la capa pasiva que se forma en los aceros sinterizados en 100% H₂ es más estable que la que se forma en vacío.

	434L - 100% H₂	434L -vacío
I_r/I_a	0,212	0,431

Tabla 5.1: Parámetros de los ensayos de EPR-DL obtenidos para los aceros 434L sinterizados a 1250°C en diferentes atmósferas

Los materiales sinterizados en 75% H₂/25% N₂ no se pasivan en las condiciones de ensayo por lo que es imposible determinar ninguna relación I_r/I_a (ver figuras 5.34 a 5.36). Este valor tan alto de la relación entre la intensidad de reactivación y la de activación demuestra la elevada sensibilización de los aceros sinterizados en esta atmósfera.

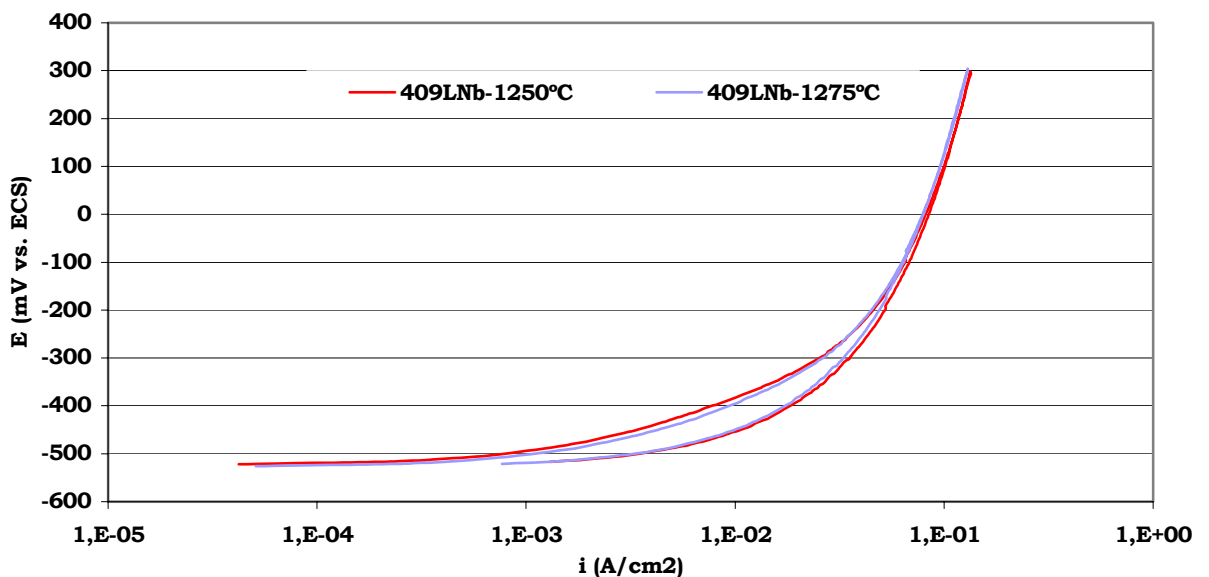


Figura 5.34: Curvas de EPR-DL correspondientes al acero 409LNb sinterizado en 75% H₂/ 25% N₂

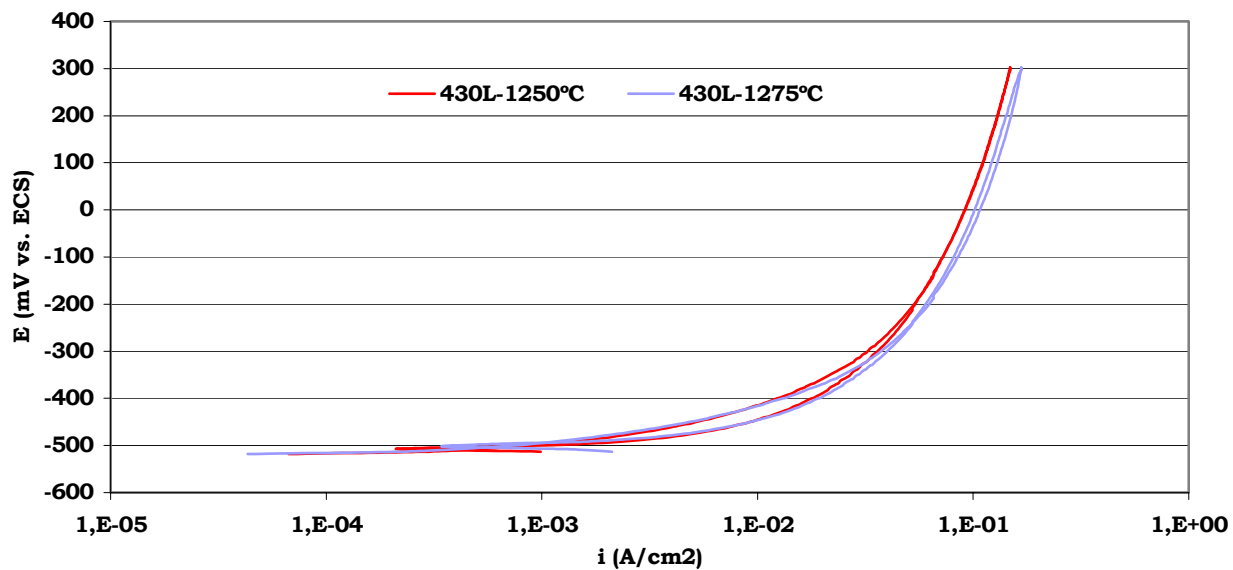


Figura 5.35: Curvas de EPR-DL correspondientes al acero 430L sinterizado en 75% H₂/ 25% N₂

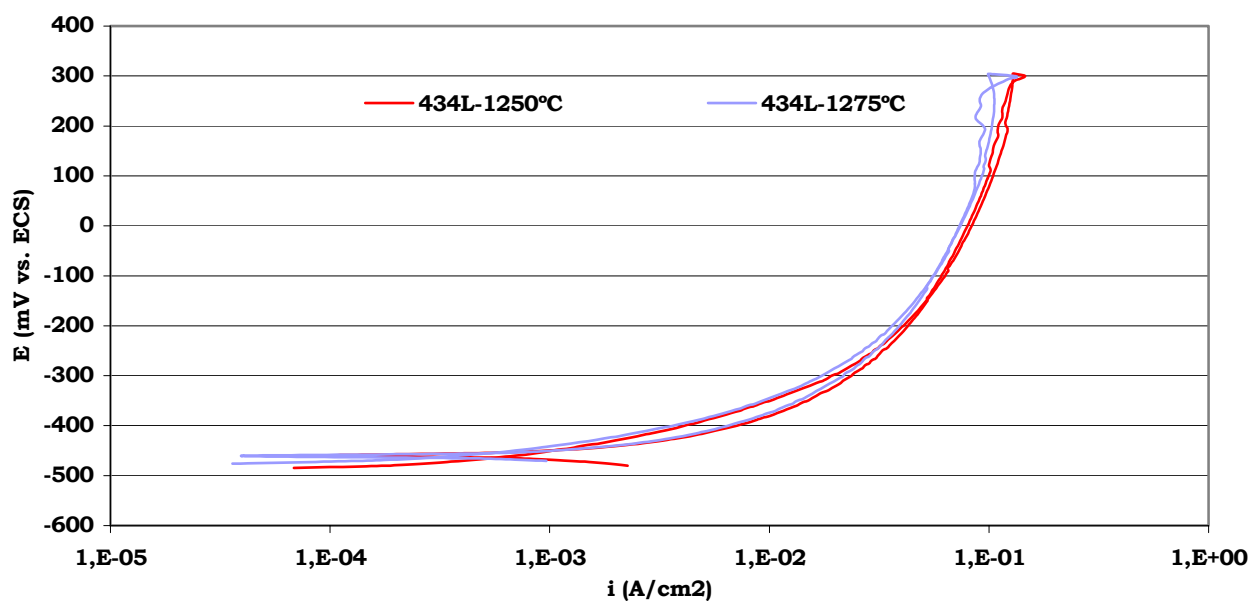


Figura 5.36: Curvas de EPR-DL correspondientes al acero 434L sinterizado en 75% H₂/25% N₂

5.1.F) Corrosión Acuosa. Curvas de Polarización. EIS

Aceros sinterizados en vacío

El comportamiento frente a la corrosión de estos materiales se ha estudiado realizando curvas de polarización en Na_2SO_4 0,1M (figuras 5.37 y 5.38).

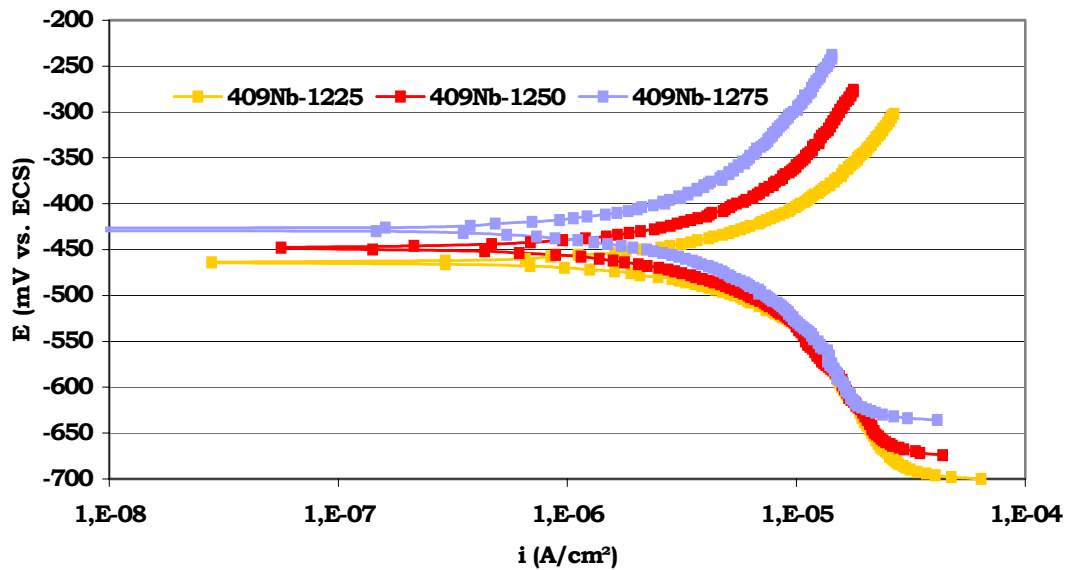


Figura 5.37: Curvas de polarización en Na_2SO_4 del 409LNb sinterizado en vacío

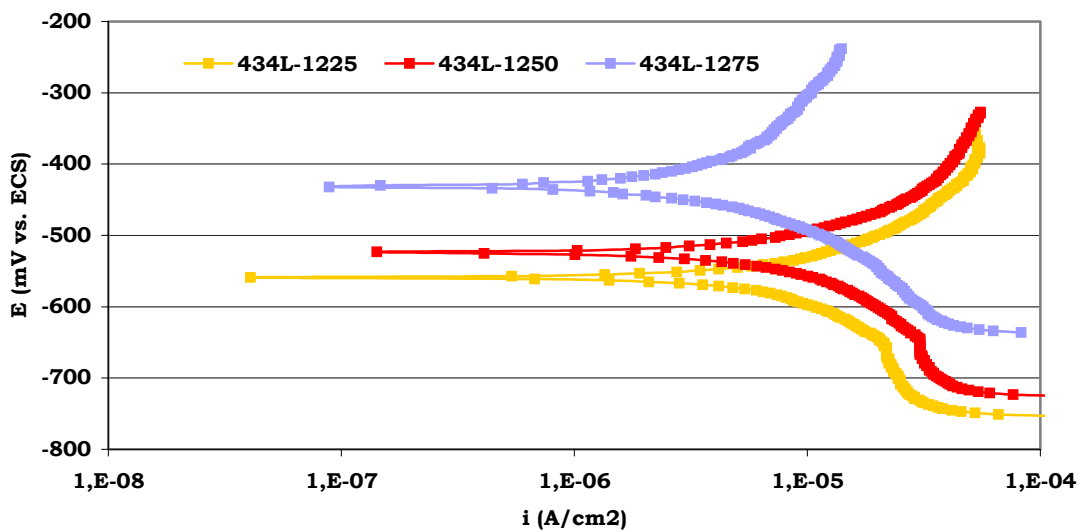


Figura 5.38: Curvas de polarización en Na_2SO_4 del 434L sinterizado en vacío

La tabla 5.2 muestra los parámetros de corrosión obtenidos en estos ensayos, observando que a mayores temperaturas de sinterización tenemos potenciales más nobles, intensidades de corrosión menores, por lo que las propiedades frente a la corrosión mejoran. No se detecta, sin embargo, el previsible mejor comportamiento del 434L frente al 409LNb.

Acero	T sint (°C)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (A/cm ²)
409LNb	1225	-464	7,3E-6
	1250	-448	5,0E-6
	1275	-428	3,4E-6
434L	1225	-559	8,7E-6
	1250	-523	7,6E-6
	1275	-432	4,7E-6

Tabla 5.2: Parámetros de corrosión de aceros sinterizados en vacío y ensayados en Na₂SO₄ 0,1M

Este estudio del comportamiento frente a la corrosión en disoluciones de sulfatos se ha completado con medidas de EIS. Los espectros obtenidos para los aceros 409LNb sinterizados en vacío a las tres temperaturas estudiadas pueden observarse en la figura 5.39. La figura 5.40 recoge los espectros correspondientes al 434L sinterizado en las mismas condiciones. Los espectros se han representado tanto en formato de Nyquist como en formato de Bode.

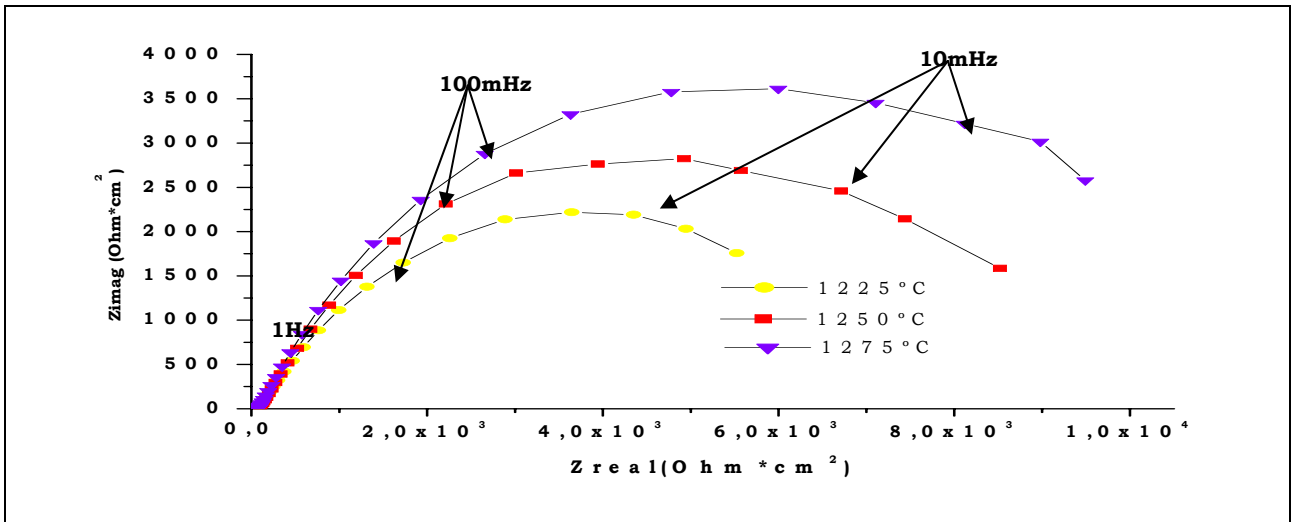


Diagrama Nyquist

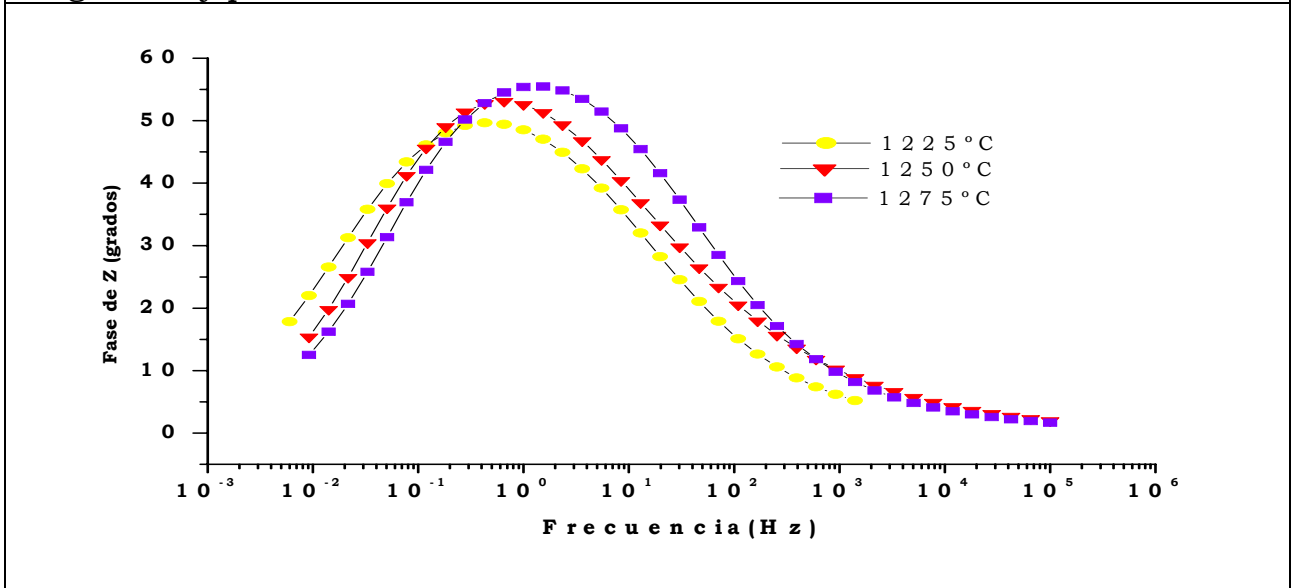


Diagrama Bode Fase

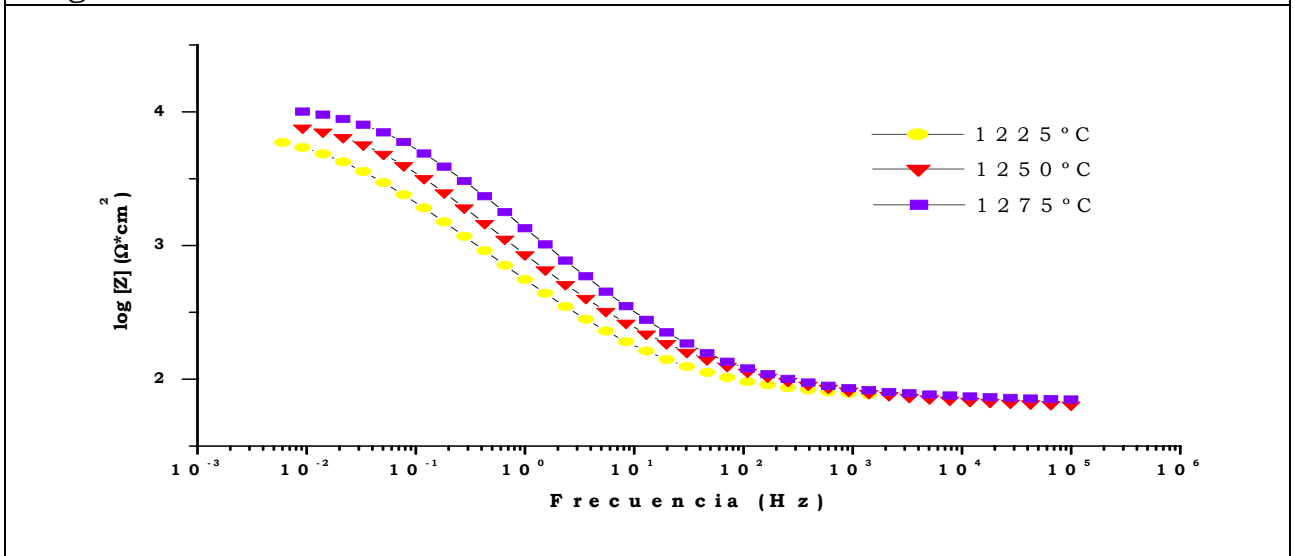


Diagrama Bode Módulo

Figura 5.39: Espectros de impedancia correspondientes a los aceros 409LNb sinterizados en vacío y sumergidos en Na_2SO_4 0,1M

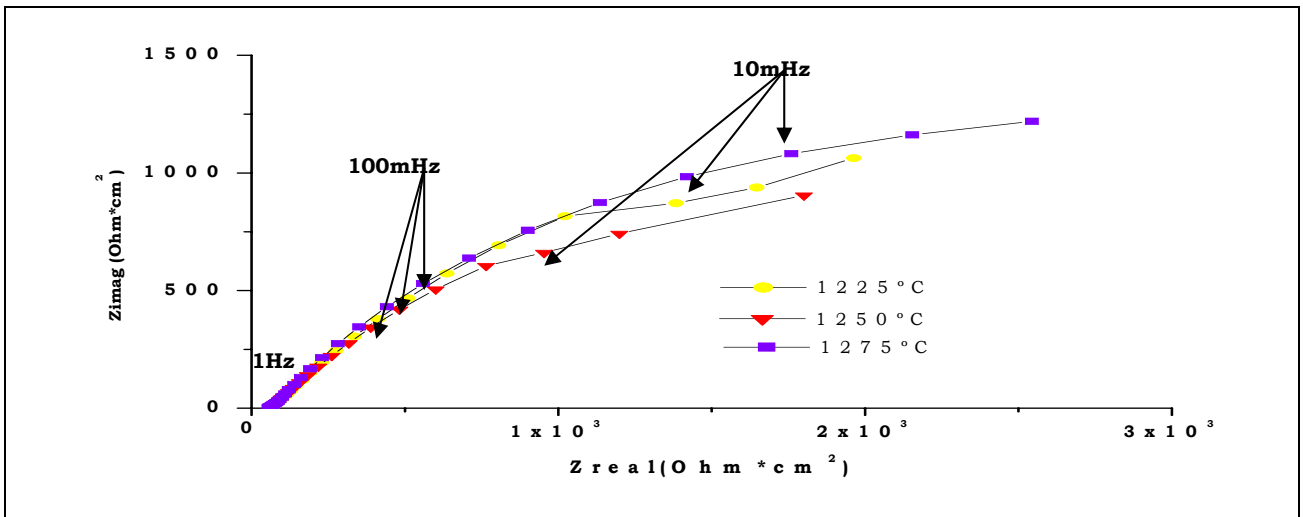


Diagrama Nyquist

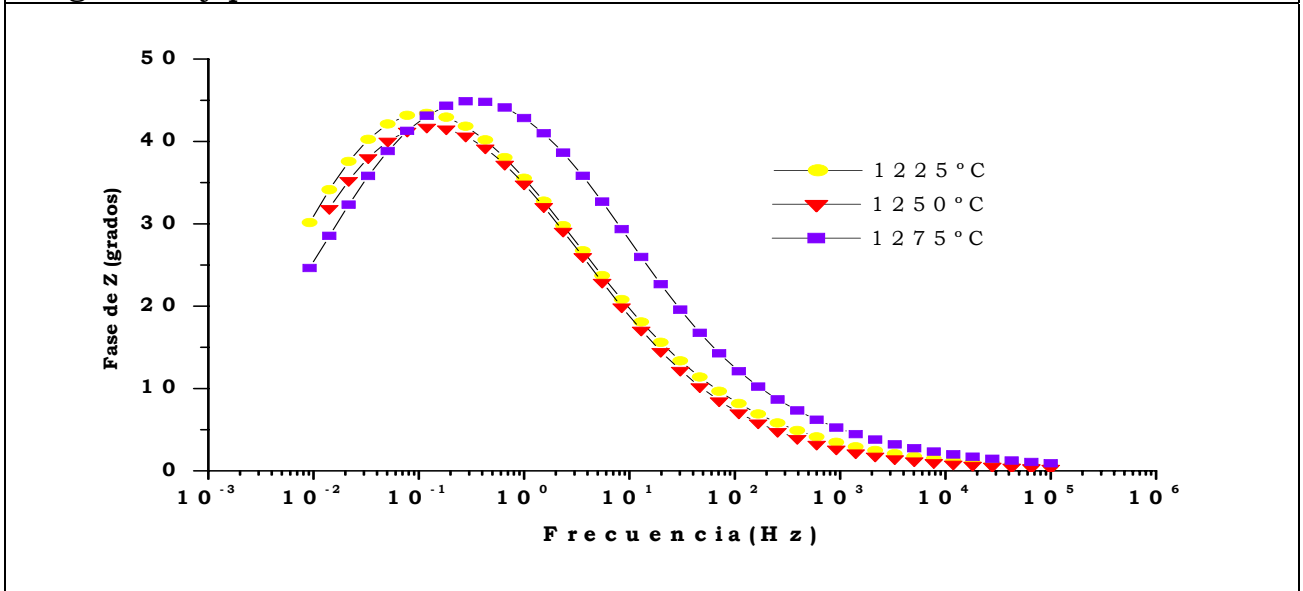


Diagrama Bode Fase

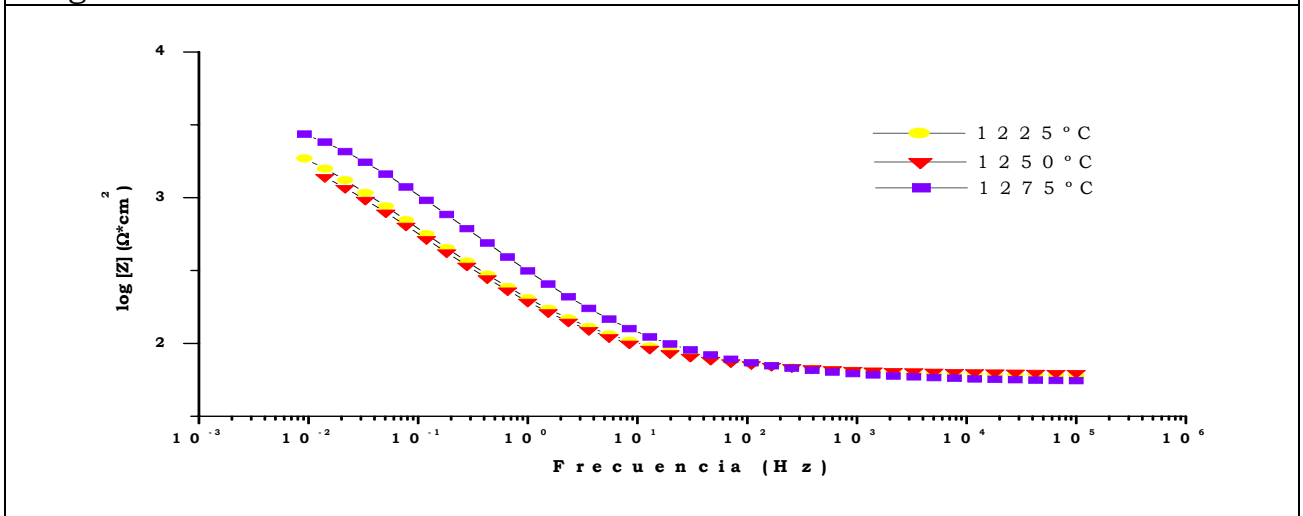


Diagrama Bode Módulo

Figura 5.40: Espectros de impedancia correspondientes a los aceros 434L sinterizados en vacío y sumergidos en Na_2SO_4 0,1M

Para interpretar los espectros obtenidos se ha probado la simulación de los datos obtenidos utilizando diferentes circuitos equivalentes. De todos los circuitos equivalentes ensayados, el que demostró ser capaz de simular mejor los datos experimentales ha sido el representado en la figura 5.41. Este circuito consta dos grupo de resistencias en paralelo con elementos de fase constante (CPE). Estos dos grupos de resistencias en paralelo con CPE dan lugar a dos constantes de tiempo τ_1 y τ_2 , que aparecen en los espectros a frecuencias muy próximas y que resultan difíciles de distinguir en las gráficas a simple vista y sin recurrir a métodos matemáticos. En el circuito equivalente seleccionado τ_1 y τ_2 están en serie entre sí y con una resistencia R_e , que resulta fácil asimilar a la resistencia del electrolito.

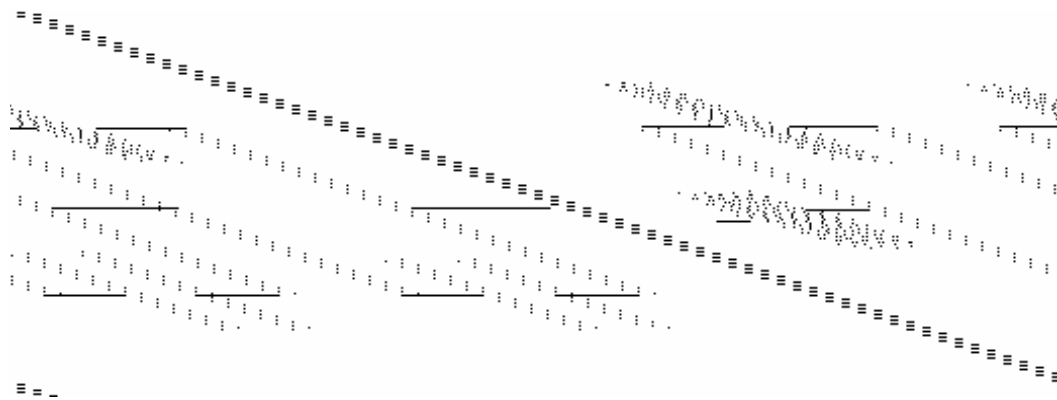


Figura 5.41: Circuito equivalente para aceros sinterizados

La calidad de los ajustes logrados empleando este circuito puede verse, en los ejemplos presentados en las figuras 5.42 y 5.43. Como se ve en ambas figuras la coincidencia entre los espectros experimentales y los simulados es muy buena.

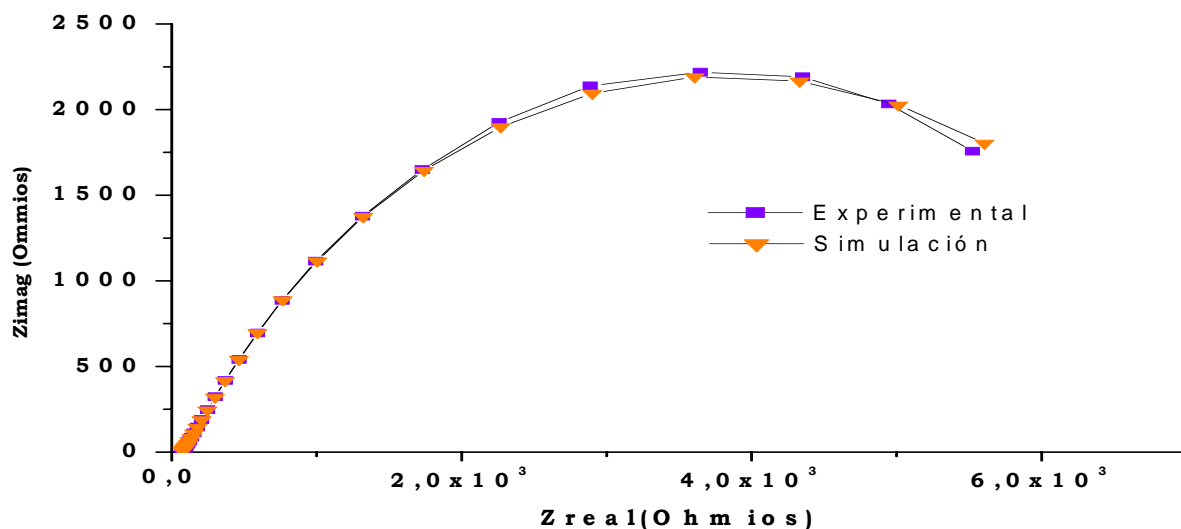


Figura 5.42: Diagrama Nyquist del acero 409LNb sinterizado en vacío a 1225°C.
Ensayo en Na₂SO₄ 0,1M

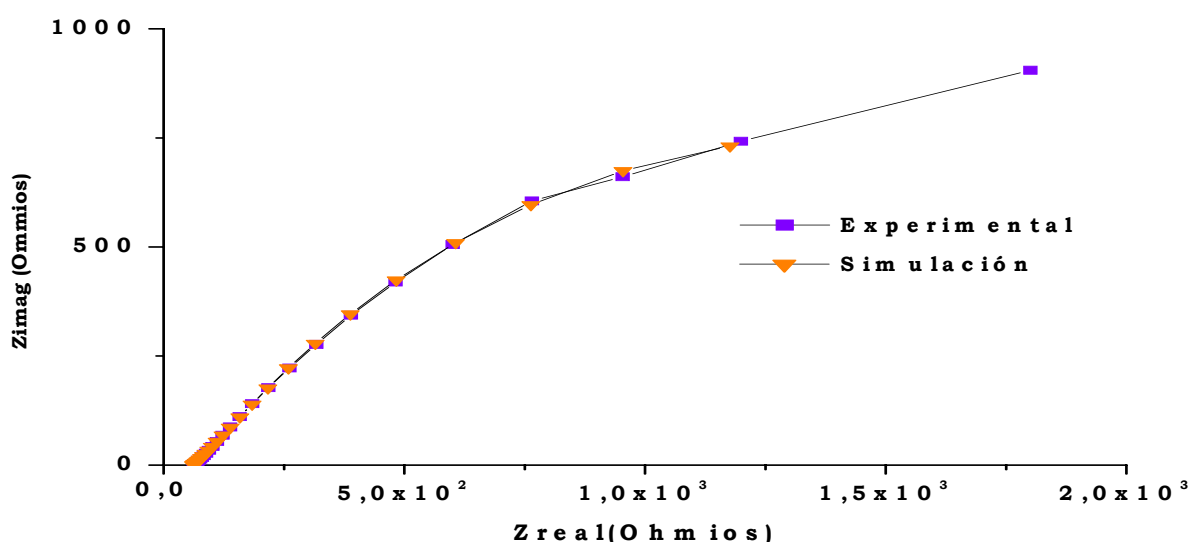


Figura 5.43: Diagrama Nyquist del acero 434L sinterizado en vacío a 1250°C.
Ensayo en Na₂SO₄ 0,1M

Los parámetros obtenidos de la simulación de los espectros para los diferentes materiales aparecen recogidos en la Tabla 5.3. En esta tabla no se han incluido los valores de Re por su incapacidad para aportar alguna información significativa sobre el comportamiento frente a la corrosión de los materiales y depender exclusivamente de la

conductividad de la disolución y la distancia entre los electrodos en la celda de medida. El significado y la importancia de R_1 y R_2 y de los valores deducidos para CPE_1 y CPE_2 (C_1 y n_1 y C_2 y n_2 respectivamente) no son sencillos de deducir y se discutirán adecuadamente en el apartado de análisis de resultados.

Acero	Tsinter.(°C)	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_1 (F/cm ²)	n_1	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_2 (F/cm ²)	n_2
409L Nb	1225	4,5E+02	9,9E-02	0,30	7,2E+03	1,1E-03	0,69
	1250	2,2E+02	4,2E-04	0,36	8,7E+03	4,8E-04	0,74
	1275	5,6E+01	5,3E-05	0,32	1,1e+04	2,6E-04	0,72
434L	1225	4,7E+02	4,0E-02	0,38	2,9e+03	7,0E-03	0,69
	1250	3,7E+02	2,8E-02	0,42	2,4E+03	7,7E-03	0,67
	1275	2,9E+01	2,8E-04	0,34	4,3e+03	2,9E-03	0,63

Tabla 5.3: Parámetros de EIS de aceros sinterizados en vacío y ensayados en Na₂SO₄ 0,1M

Para finalizar la caracterización del comportamiento frente a la corrosión de los materiales sinterizados en vacío, se escogieron dos aceros de diferente contenido en cromo (409LNb y 434L) y densidades similares y se realizaron curvas de polarización cíclicas en un medio más agresivo (NaCl 0,1M). En la figura 5.44 se puede ver que ninguno de los aceros ensayados es capaz de repasivarse al invertir el signo del barrido anódico. También merece la pena destacar que en este medio las diferencias entre el comportamiento frente a la corrosión del 434L y el 409LNb son mayores en las que existían en disoluciones de sulfatos y que el 434L presenta un potencial más noble que el 409LNb (tabla 5.4).

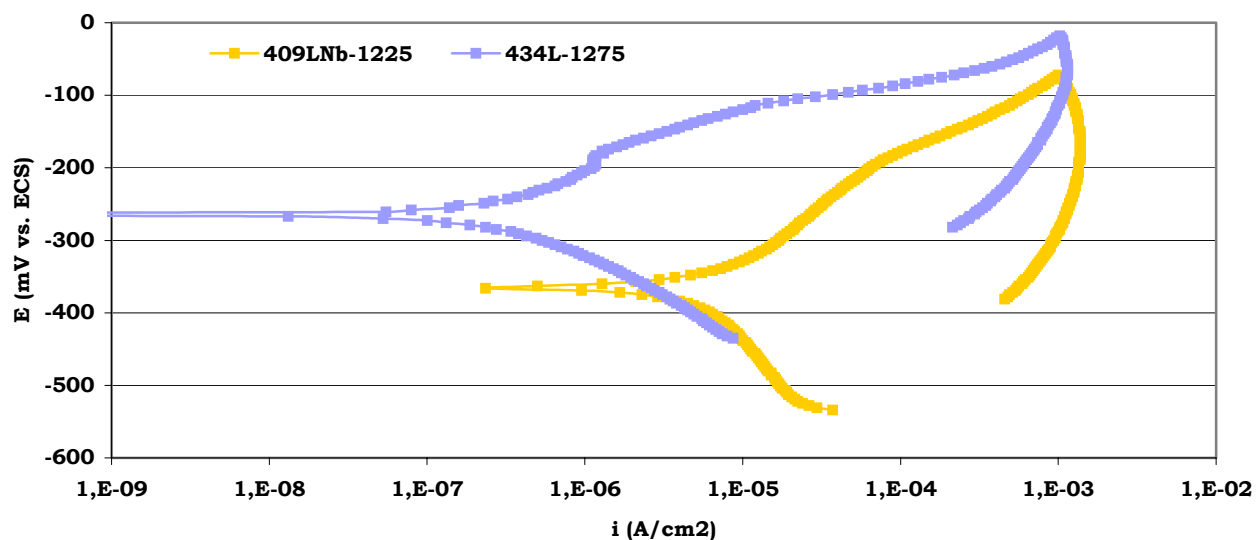


Figura 5.44: Aceros sinterizados en vacío.
Curva de polarización cíclica en NaCl 0,1M

Acero	T sint (°C)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (A/cm ²)
409LNb	1225	-370	8,5E-06
434L	1275	-265	3,9E-07

Tabla 5.4: Parámetros de corrosión de aceros sinterizados en vacío y expuestos en disoluciones de NaCl 0,1M

Aceros sinterizados en 100%H₂

Los aceros sinterizados en este medio de previsible mejor comportamiento frente la corrosión, por lo tanto los ensayos elegidos para caracterizar sus propiedades frente a la corrosión bastante agresivas. Las condiciones de ensayo fueron las mismas que las usadas para ensayar algunos de los materiales sinterizados en vacío: disoluciones de NaCl 0,1M. Los resultados obtenidos mediante curvas de polarización cíclicas pueden verse en las figuras 5.45-5.47.

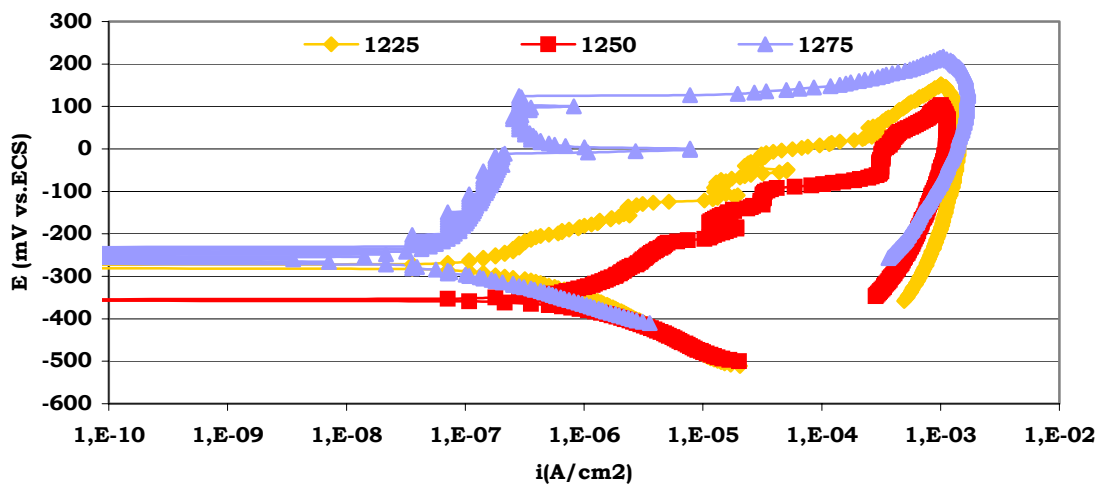


Figura 5.45: Curvas de polarización en NaCl del 409LNb sinterizado en 100% H₂

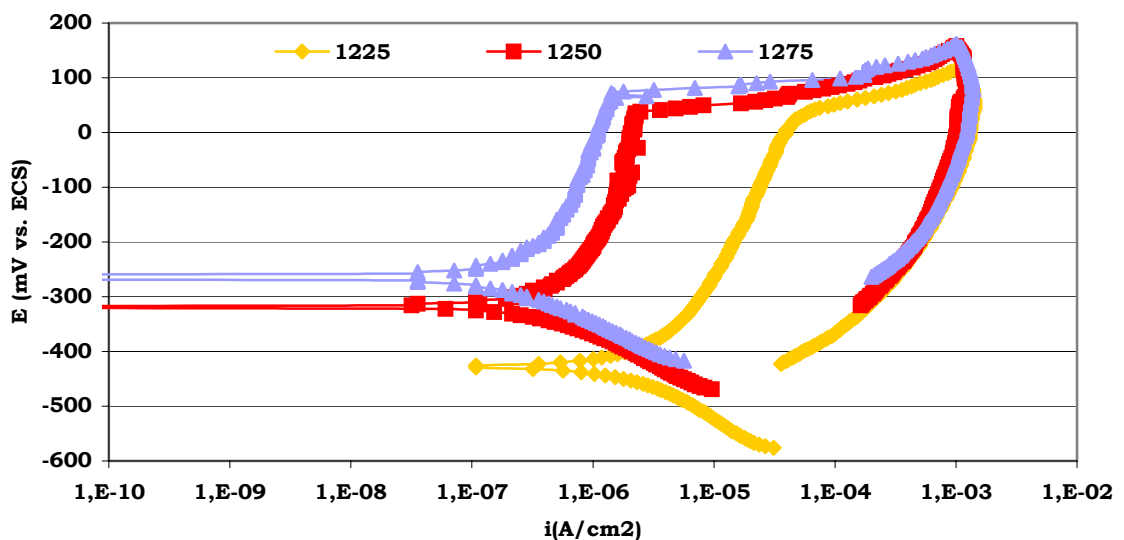


Figura 5.46: Curvas de polarización en NaCl del 430L sinterizado en 100% H₂

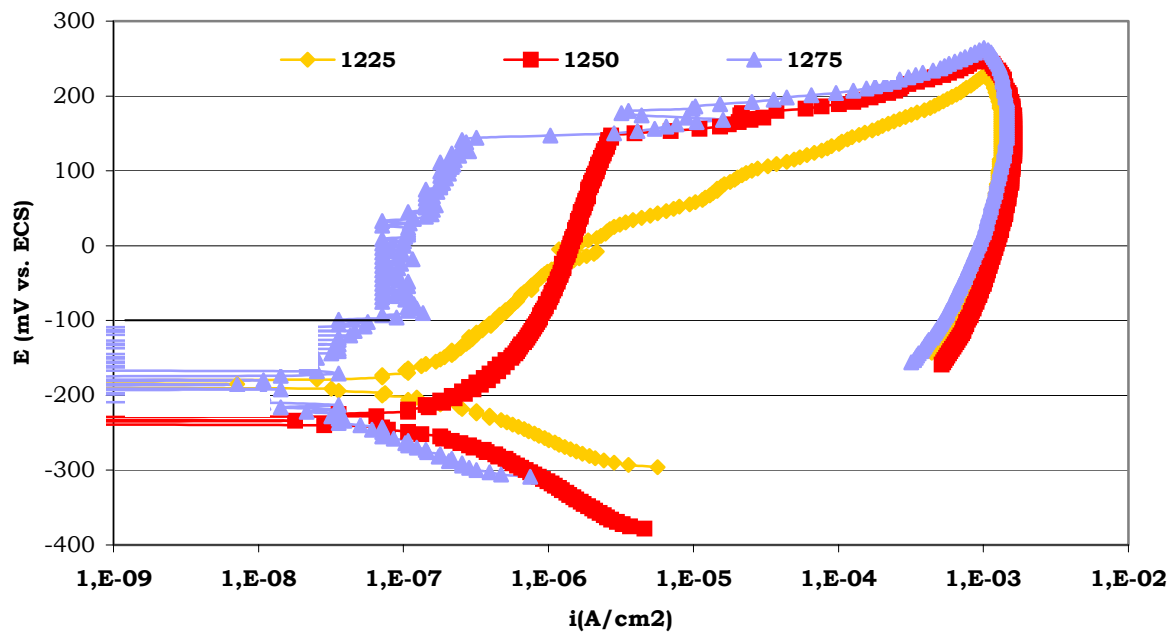


Figura 5.47: Curvas de polarización en NaCl del 434L sinterizado en 100% H₂

Excepto el par de curvas correspondientes a los aceros 409LNb sinterizados a temperaturas bajas todos los materiales son capaces de presentar un comportamiento claramente pasivo en un amplio intervalo de potenciales. Todos los aceros no son capaces de repasivarse ni de disminuir significativamente la velocidad de ataque cuando se invierte el barrido anódico.

Los resultados más significativos que se pueden deducir de las curvas representadas en las figuras 5.45-5.47 se han resumido en la tabla 5.5. Los valores de potencial de picadura (E_p) para un mismo material tienden a aumentar con la temperatura de sinterización, pero es difícil detectar diferencias significativas entre la longitud de la zona pasiva de los diferentes materiales ($E_p - E_{corr}$) dependiendo de su composición.

Acero	T sint (°C)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (A/cm ²)	E _p (mV)	E _p -E _{corr} (mV)
409LNb	1225	-278	2,00E-07	---	---
	1250	-356	7,50E-07	---	---
	1275	-266	5,00E-08	110	378
430L	1225	-426	1,87E-06	35	461
	1250	-319	3,70E-07	45	364
	1275	-264	2,15E-07	78	342
434L	1225	-185	1,40E-07	38	223
	1250	-234	2,15E-07	145	379
	1275	-192	2,60E-08	145	337

Tabla 5.5: Parámetros de corrosión de aceros sinterizados en 100% H₂ y ensayados en medio NaCl 0,1M

También se han realizado ensayos de estos aceros en medios menos agresivos de Na₂SO₄ 0,1M (figura 5.48) para poder comparar con los sinterizados en otras atmósferas. Para ello se ensayaron aceros 434L y 409LNb de densidades aproximadamente similares y sinterizados en vacío. En este medio poco agresivo ambos materiales están pasivos y no se consiguen picar polarizándolos anódicamente. Los incrementos de corriente que se ven en las figuras 5.48 a elevados sobrepotenciales corresponden a la reacción de descomposición del agua. Los datos más significativos que pueden deducirse se esta curva se resumen en la tabla 5.6.

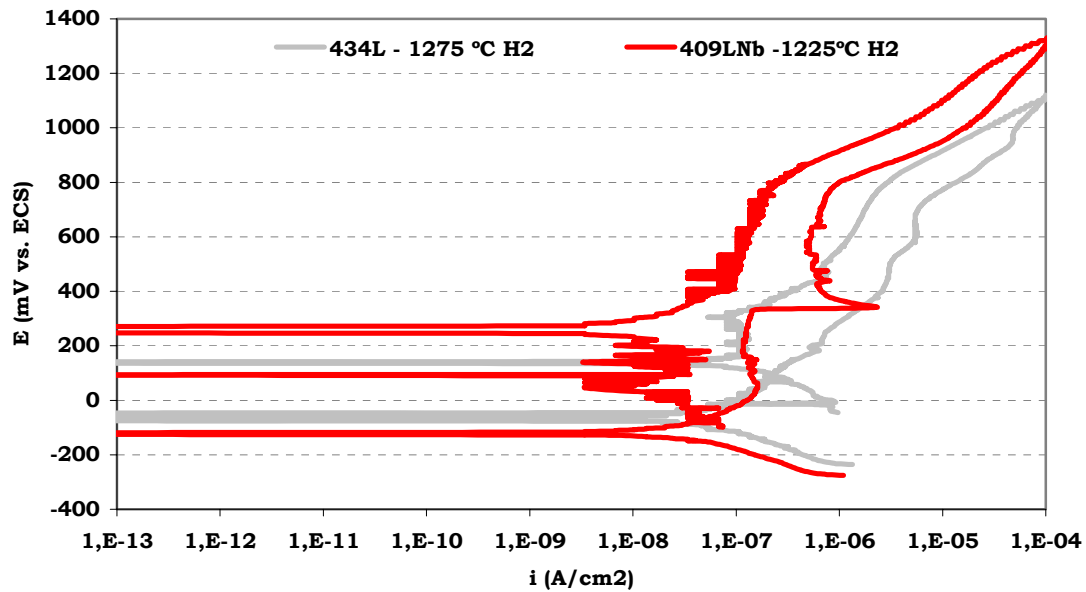


Figura 5.48: Curva de polarización de aceros sinterizados en 100% H_2 en Na_2SO_4 0,1M

Acero	T sint (°C)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (A/cm ²)
409LNb	1225	-115	2,40E-08
434L	1275	-75	3,40E-08

Tabla 5.6: Parámetros de corrosión de materiales sinterizados en 100% H_2 y ensayados en medio Na_2SO_4 0,1M

Aceros sinterizados en 75% H_2 / 25% N_2

Los materiales sinterizados en 75% H_2 / 25% N_2 en poseen menor densidad, mayor porosidad y nitruros de cromo en su microestructura, por lo tanto su resistencia a la corrosión será menor y el medio utilizado será menos agresivo (Na_2SO_4 0,1M), y un barrido de potencial en función del E_{corr} del material estabilizado en ese medio (figuras 5.49 a 5.51).

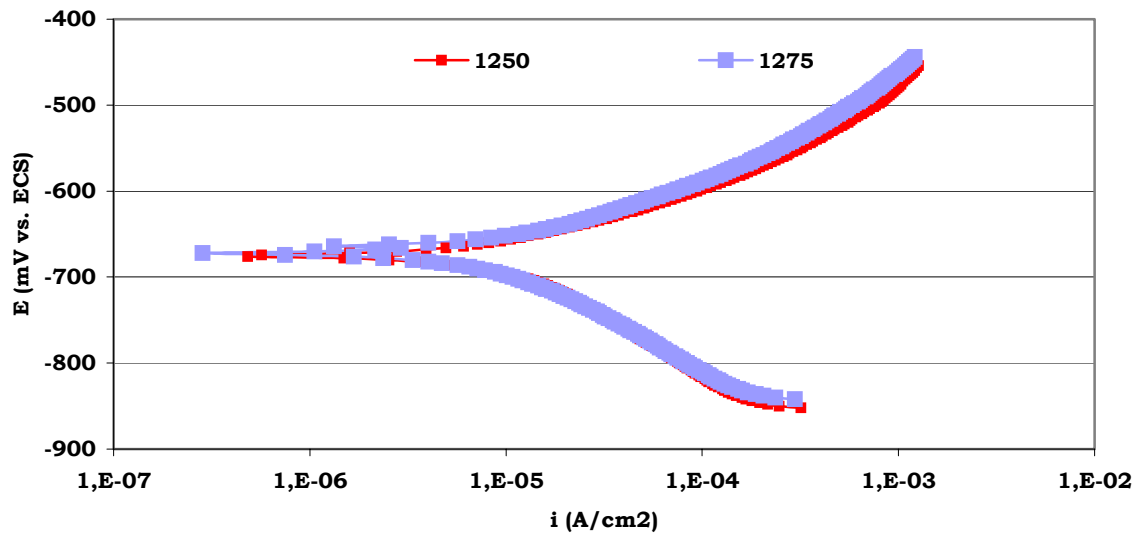


Figura 5.49: Curva de polarización del acero 409L Nb sinterizado en 75% H_2 /25% N_2 en Na_2SO_4 0,1M

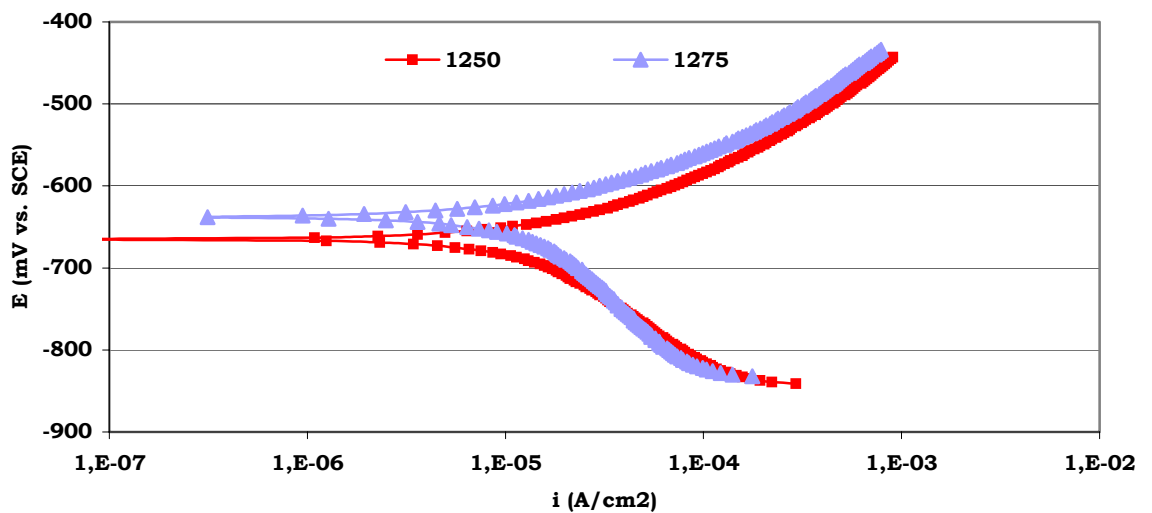


Figura 5.50: Curva de polarización del acero 430L sinterizado en 75% H_2 /25% N_2 en Na_2SO_4 0,1M

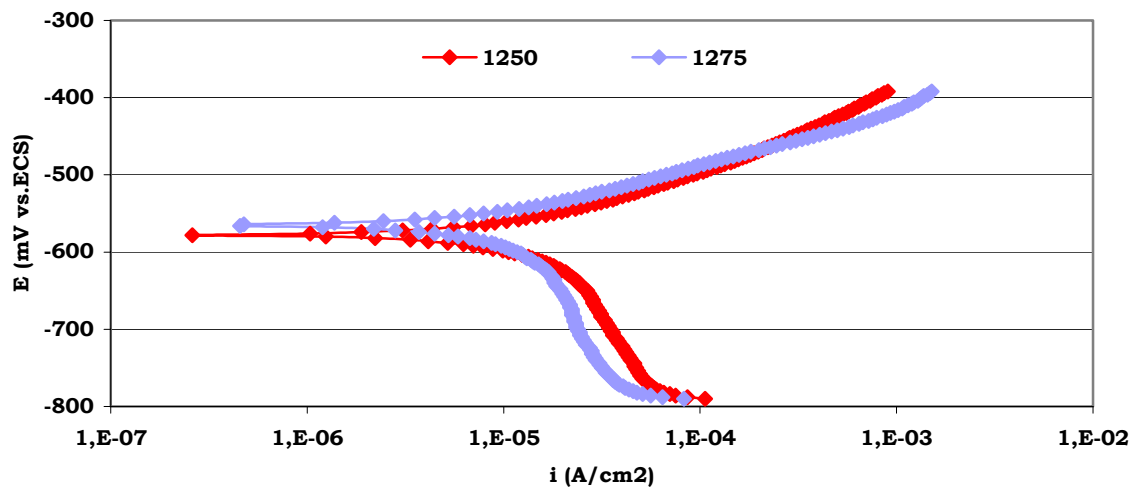


Figura 5.51: Curva de polarización del acero 434L sinterizado en 75% H_2 /25% N_2 en Na_2SO_4 0,1M

Los resultados obtenidos de esas curvas se han esquematizado en la tabla 5.7. En este caso los materiales presentan i_{corr} más altas y E_{corr} más negativos que cuando se sinterizan en vacío o en 100% H_2 , pero las diferencias debidas a la composición del polvo de acero o la temperatura de sinterización.

Acero	T sint (°C)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (A/cm ²)
409LNb	1250	-675	1,00E-05
	1275	-672	1,00E-05
430L	1250	-665	1,04E-05
	1275	-638	1,08E-05
434L	1250	-578	1,01E-05
	1275	-565	9,50E-06

Tabla 5.7: Parámetros de corrosión de aceros sinterizados en 75% H_2 /25% N_2 en Na_2SO_4 0,1M

También se han realizado ensayos de estos aceros en medios más agresivos como el NaCl 0,1M para poder comparar con los sinterizados en 100% H_2 que han sido estudiados en este medio. En NaCl el 434L presenta un mejor comportamiento frente a la corrosión que el 409LNb, pero la diferencia es poco significativa.

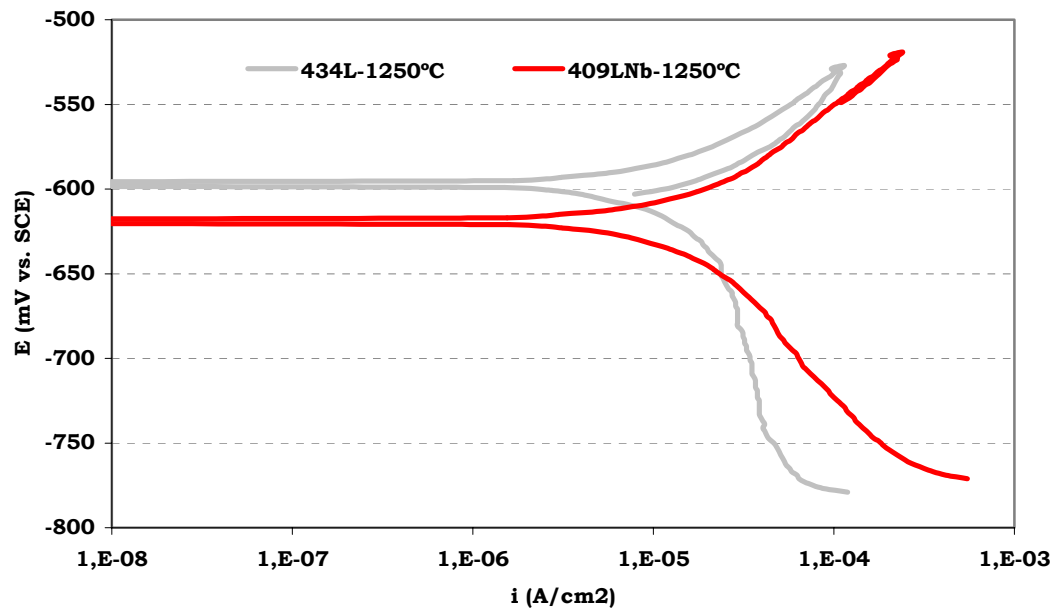


Figura 5.52: Curva de polarización de aceros sinterizados en 75% H_2 /25% N_2 en NaCl

Los resultados se reflejan en la tabla 5.8:

Acero	T sint (°C)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (A/cm ²)
409LNb	1250	-619	1,24E-05
434L	1250	-597	1,03E-05

Tabla 5.8: Parámetros de corrosión de materiales sinterizados en 75% H_2 /25% N_2 y ensayados en medio NaCl 0,1M

5.2. ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA

Esta parte del trabajo engloba un amplio estudio de todos los materiales a alta temperatura, pues sus aplicaciones están relacionadas con su resistencia a estas condiciones.

5.2.A) Técnicas de caracterización a posteriori. Estudio comparativo de ganancia de masa y caracterización de óxidos.

Aceros sinterizados en vacío

Las figuras 5.53 a 5.55 muestran los difractogramas de los óxidos formados tras las 48 horas de exposición al aire a 800°C.

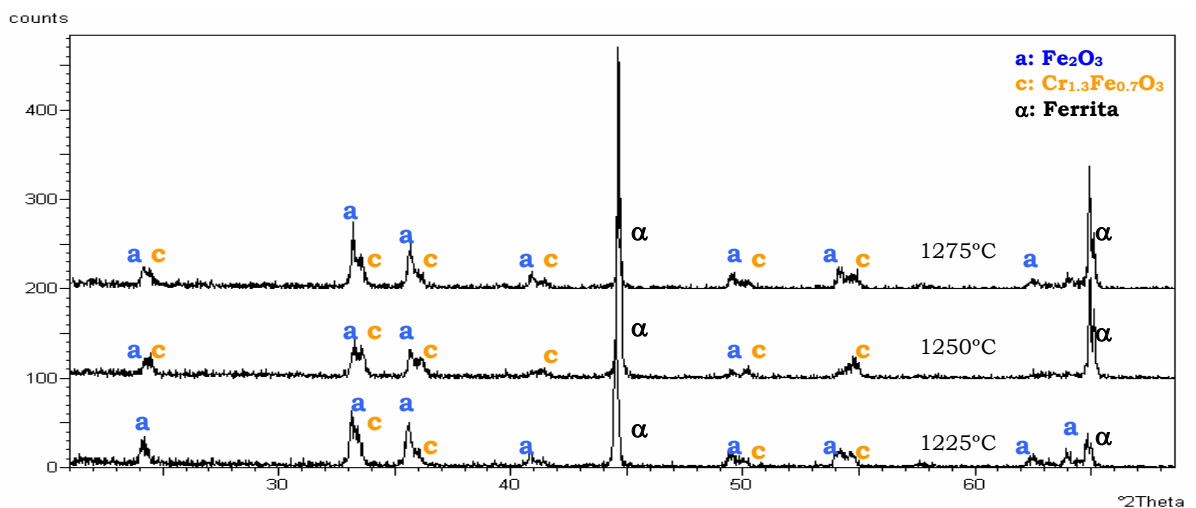


Figura 5.53. Difractogramas de RX del 409LNb sinterizado en vacío a tres temperaturas oxidado a 800°C durante 48 horas

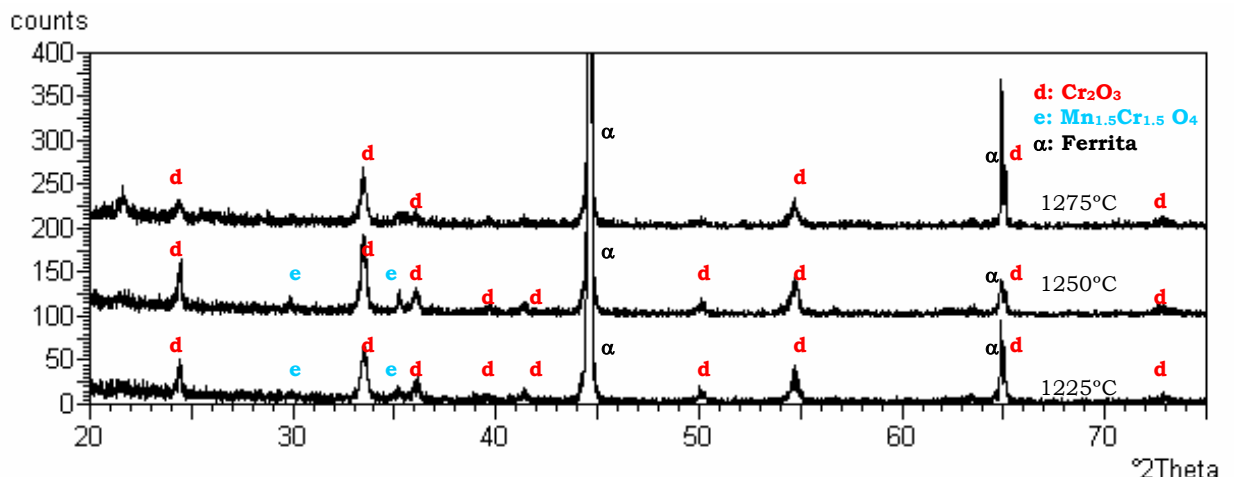


Figura 5.54. Difractogramas de RX del 430L sinterizado en vacío a tres temperaturas oxidado a 800°C durante 48 horas

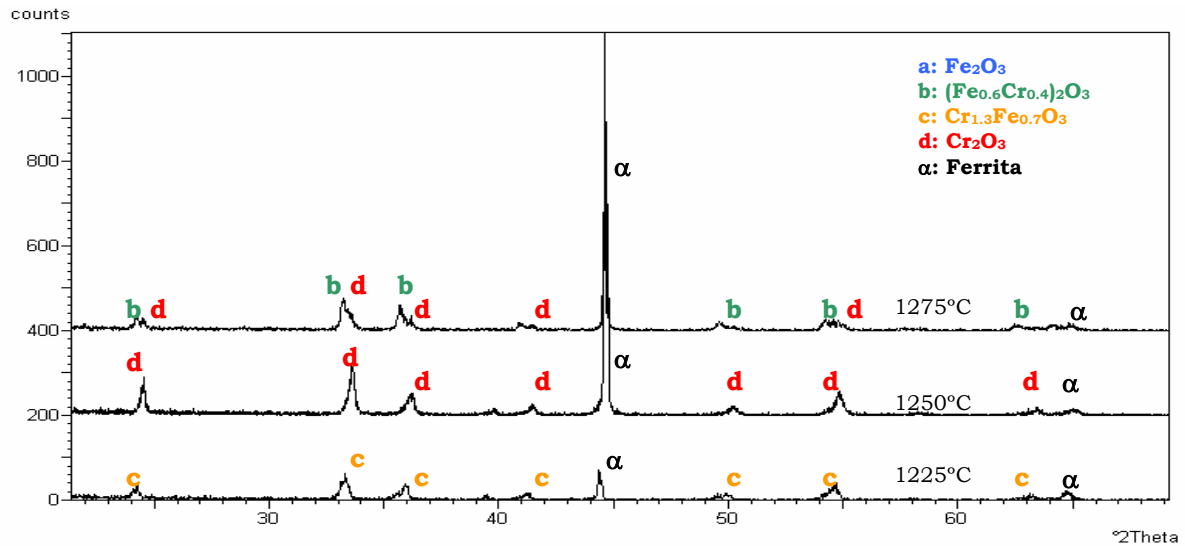


Figura 5.55. Difractogramas de RX del 434L sinterizado a tres temperaturas oxidado a 800°C durante 48 horas

En todos los casos de esta tesis donde se usó compactación uniaxial de simple efecto los óxidos se detectaron en la cara que recibe la presión, que es la más representativa ya que es la que posee menor porosidad y por lo tanto mayor densidad.

La tabla 5.9 resume las especies de óxidos detectadas sobre la cara más densa en los difractogramas de las figuras 5.53 a 5.55. Los óxidos más protectores se forman en el 430L, seguido del 409L Nb y el 434L.

Material	T sinter (°C)	Fases detectadas
409L Nb	1225	α , $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$, Fe_2O_3
	1250	α , $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$, Fe_2O_3
	1275	α , $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$, Fe_2O_3
430L	1225	α , Cr_2O_3 , $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$
	1250	α , Cr_2O_3 , $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$
	1275	α , Cr_2O_3 ,
434L	1225	α , $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$
	1250	α , Cr_2O_3
	1275	α , Cr_2O_3 , $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$

Tabla 5.9: Fases identificadas tras 48 horas de exposición a 800°C

En la figura 5.56, que muestra los ensayos previos de ganancia de masa a 800°C durante 48 horas, se ha observado que el 430L y 434L tienen una mayor ganancia de masa y que en ellos la temperatura de sinterización tiene mayor influencia.

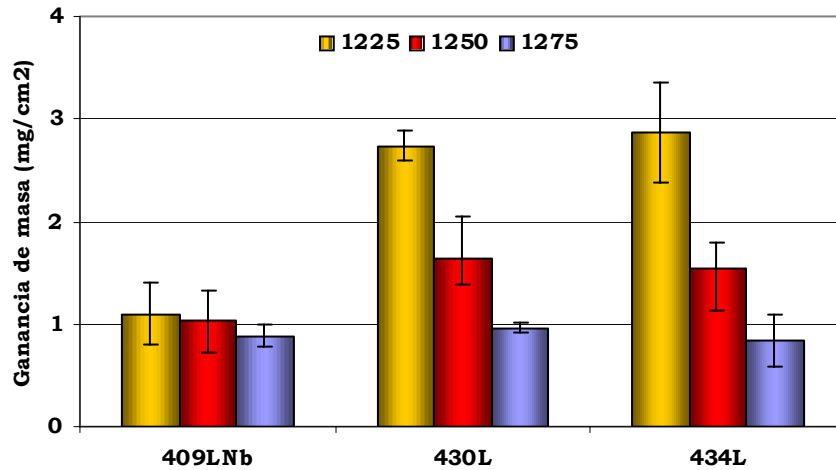


Figura 5.56: Ganancia de masa de materiales sinterizados en vacío a 800°C durante 48 horas

Posteriormente se ha estudiado el efecto de la temperatura de oxidación entre 700 y 1000°C para dos materiales de distinto contenido en cromo pero densidades de sinterizado similares, 409L Nb sinterizado a 1225°C y 434L sinterizado a 1275°C, ambos durante 30 min. Este estudio se realiza desde bajos hasta elevados tiempos de exposición (1, 10 y 240 horas) y los resultados de ganancia de masa se representan en las figuras 5.57 y 5.58.

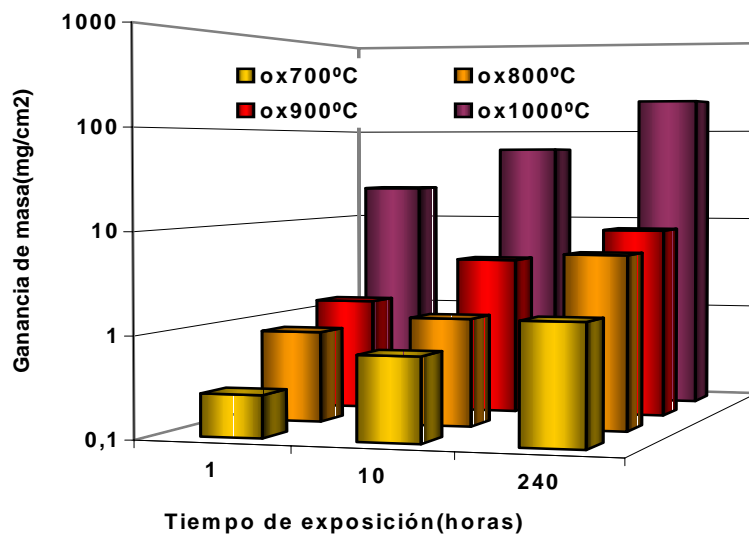


Figura 5.57: Ganancia de masa del 409LNb sinterizado en vacío a 1225°C

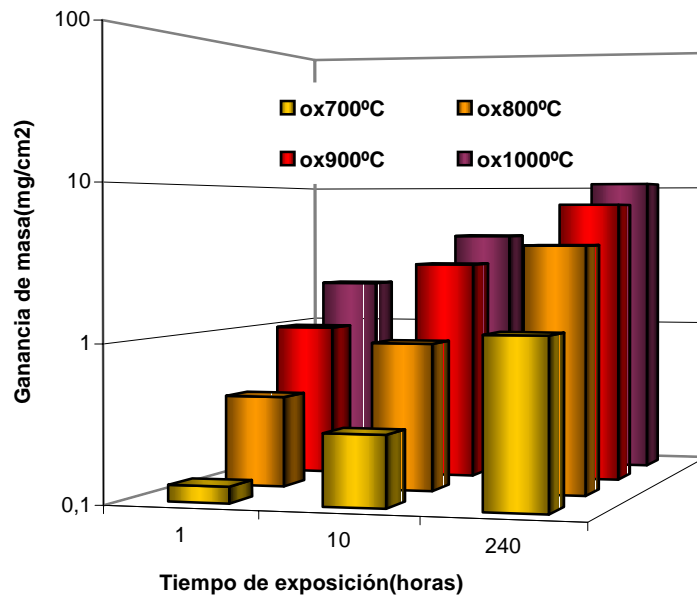


Figura 5.58: Ganancia de masa en 434L sinterizado en vacío a 1275°C

Los resultados de DRX aparecen en las figuras 5.59 y 5.60.

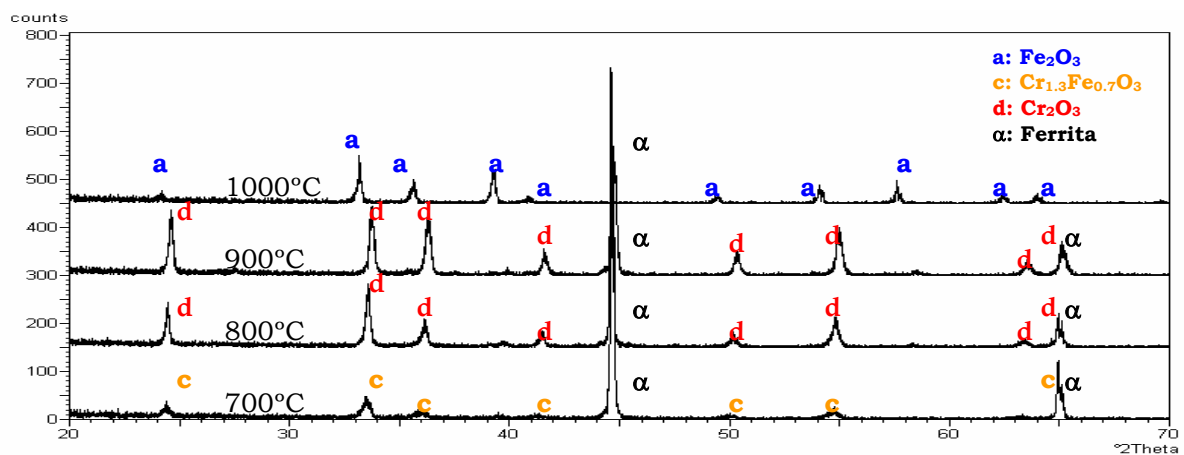


Figura 5.59: Difractogramas de RX del 409LNb sinterizado en vacío a 1225°C en la cara más densa. Oxidado entre 700°C y 1000°C durante 240 horas

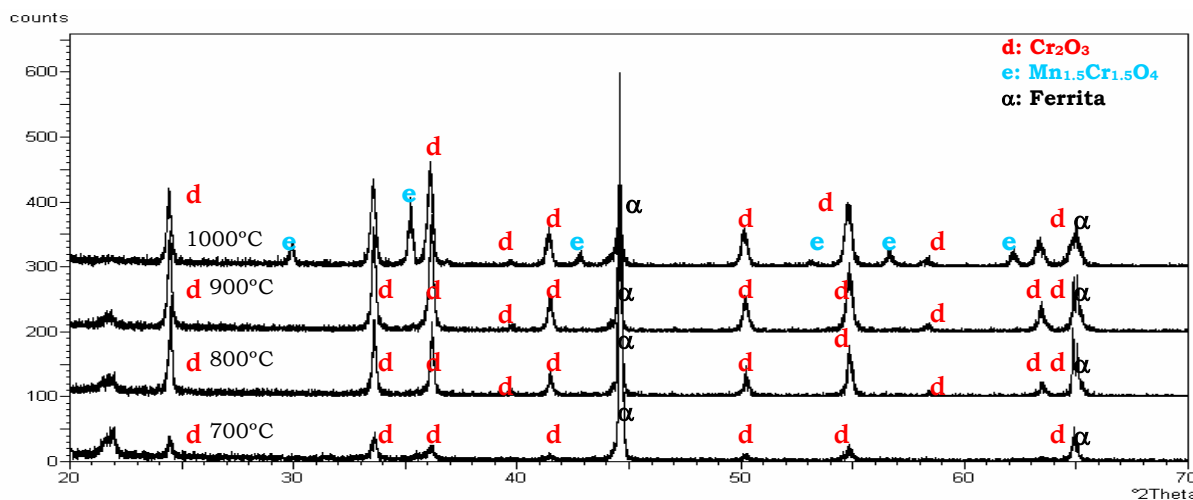


Figura 5.60: Difractogramas de RX del 434L sinterizado en vacío a 1225°C en la cara más densa. Oxidado entre 700°C y 1000°C durante 240 horas

La tabla 5.10 resume las especies de óxidos detectadas sobre la cara más densa en los difractogramas de las figuras 5.59 y 5.60. En el 409LNb y 434L los óxidos más protectores se forman entre 800 y 900°C.

Material	T oxidación (°C)	Fases detectadas
409LNb 1225°C	700	α , $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$
	800	α , Cr_2O_3
	900	α , Cr_2O_3
	1000	α , Fe_2O_3
434L 1275°C	700	α , Cr_2O_3
	800	α , Cr_2O_3
	900	α , Cr_2O_3
	1000	α , Cr_2O_3 , $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$

Tabla 5.10: Fases identificadas tras 240 horas de exposición a diferentes temperaturas de oxidación

En la figura 5.61 aparece la ganancia de masa después de 240 horas de exposición a 800°C de todas las condiciones de sinterización. Los estudios con MEB acoplado con EDS y difracción de RX permite la identificación de especies de las capas de óxido que explican los resultados de ganancia de masa.

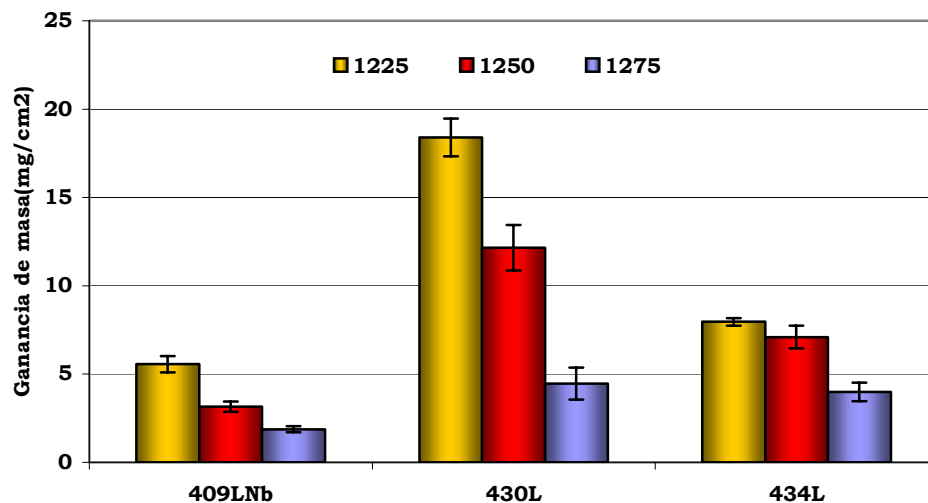


Figura 5.61: Ganancia de masa de los aceros inoxidable sinterizados en vacío, estudiados después de 240 horas a 800°C

A continuación, las figuras 5.62 a 5.64 muestran los difractogramas de RX de los materiales sinterizados en distintas condiciones y oxidados a 800°C durante 240 horas

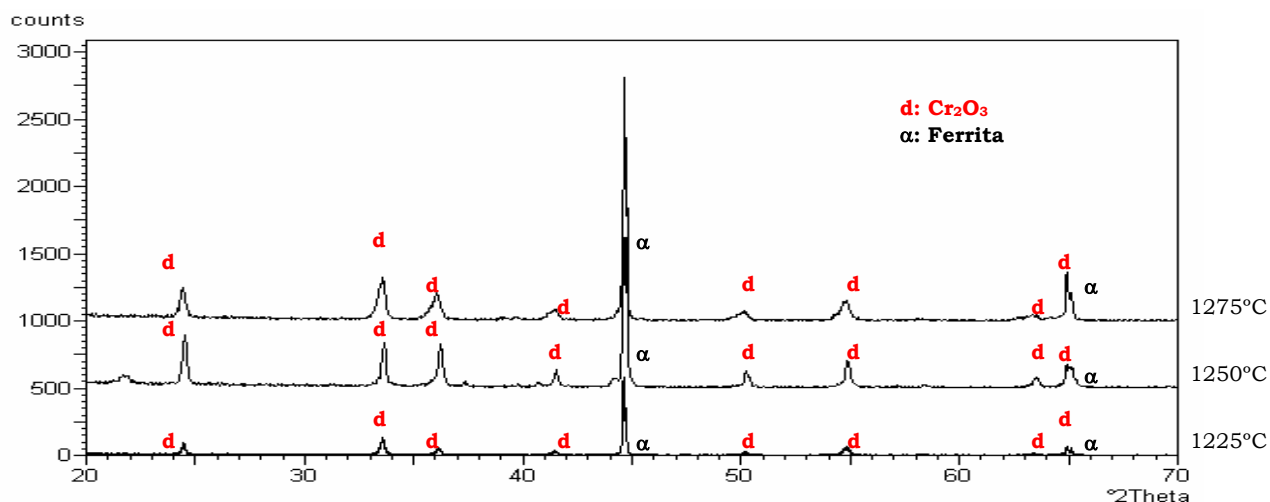


Figura 5.62: Difractograma RX 409L Nb sinterizado en vacío a distintas temperaturas (1225, 1250 y 1275°C) y oxidado a 800°C durante 240 horas

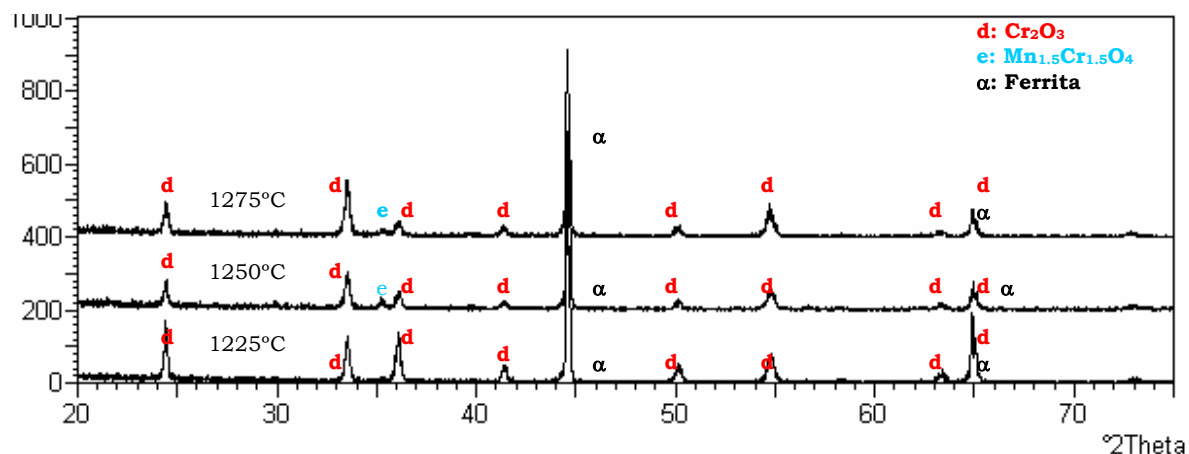


Figura 5.63: Difractograma RX 430L sinterizado en vacío a distintas temperaturas (1225, 1250 y 1275°C) y oxidado a 800°C durante 240 horas

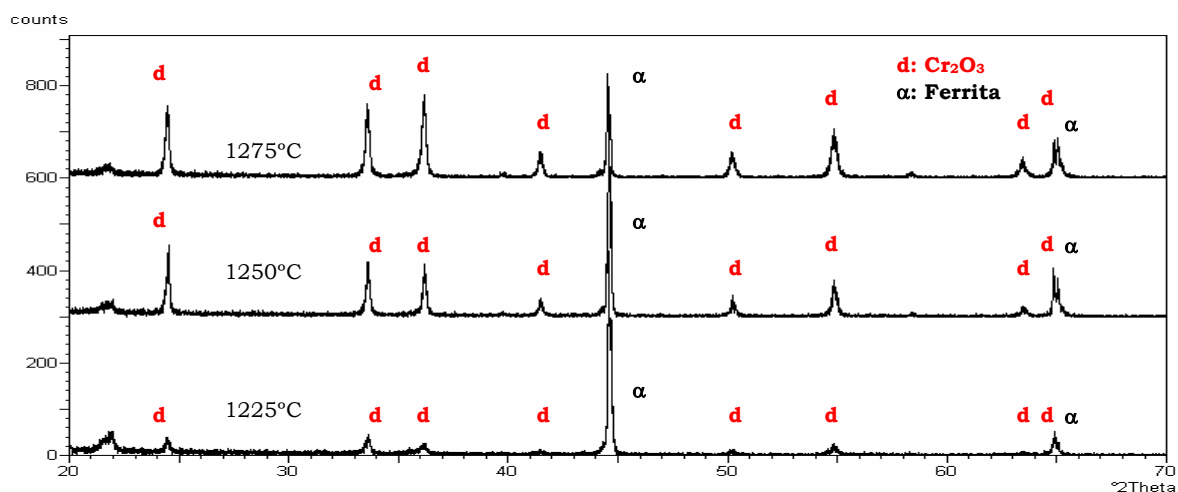


Figura 5.64 Difractograma RX 434L sinterizado en vacío a distintas temperaturas (1225, 1250 y 1275°C) y oxidado a 800°C durante 240 horas

La tabla 5.11 resume las especies de óxidos detectadas en los difractogramas de las figuras 5.62 a 5.64:

Material	T sinter(°C)	Fases detectadas
409LNb	1225	α , Cr_2O_3
	1250	α , Cr_2O_3
	1275	α , Cr_2O_3
430L	1225	α , Cr_2O_3 , $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$
	1250	α , Cr_2O_3 , $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$
	1275	α , Cr_2O_3 , $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$
434L	1225	α , Cr_2O_3
	1250	α , Cr_2O_3
	1275	α , Cr_2O_3

Tabla 5.11: Fases identificadas tras 240 horas de exposición a 800°C

Las micrografías de las secciones transversales o perpendiculares a las superficie de las capas de óxido obtenidas por MEB se han representado en las figuras 5.65 a 5.67.

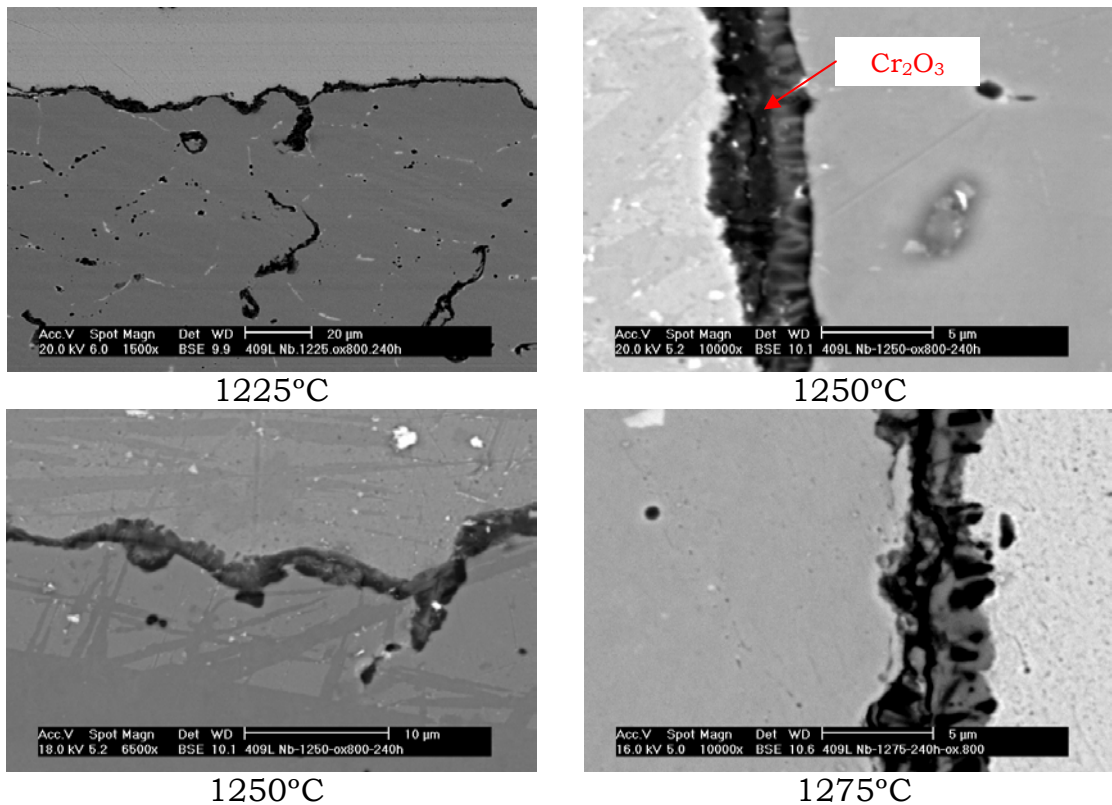


Figura 5.65: Micrografías MEB de los óxidos formados en el 409LNb sinterizado en vacío tras oxidar a 800°C durante 240 horas

En la figura 5.65 se observa que en el 409L Nb sinterizado a diferentes temperaturas forma, tras oxidar a 800°C durante 240 horas, una capa de óxido de Cr_2O_3 continua y compacta. La observación superficial del óxido muestra que el Cr_2O_3 formado tiene una morfología de cristales poligonales.

La figura 5.66 muestra una visión superficial del óxido formado en el 430L, que consta de una base de Cr_2O_3 (zona más oscura con grandes cristales) con óxidos de $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ finamente divididos y dispersos en ésta (pequeños cristales de color claro).

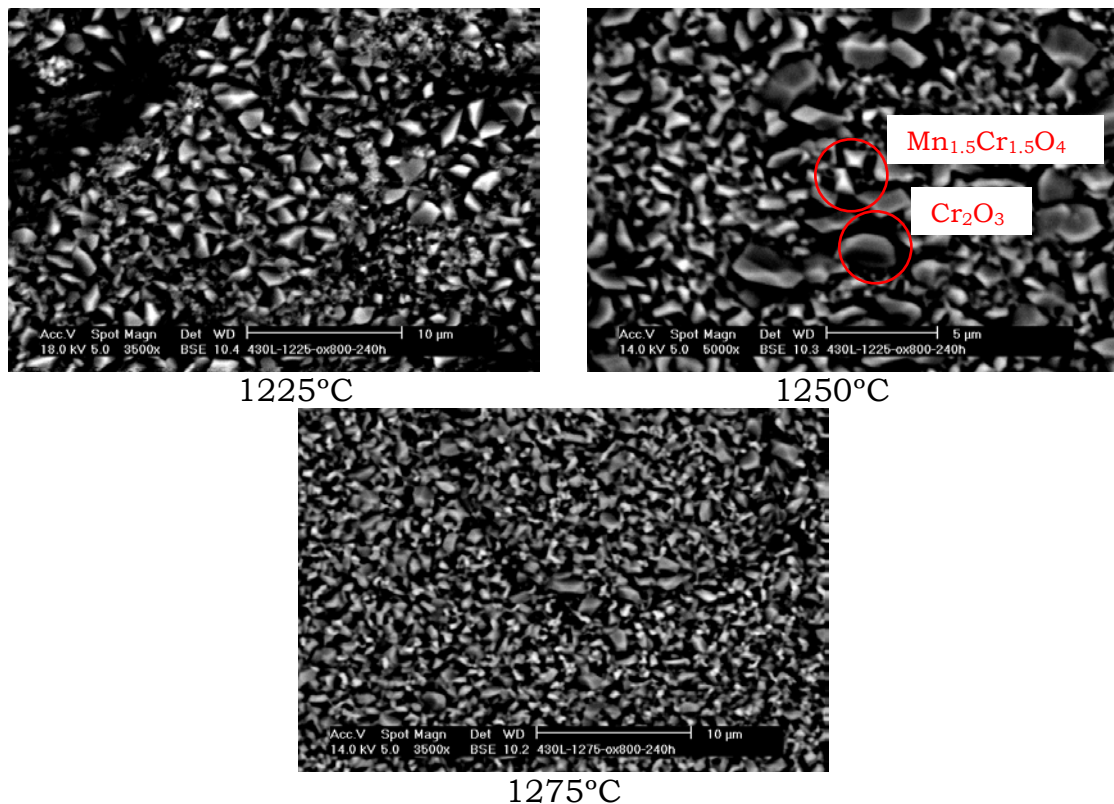


Figura 5.66: Micrografías MEBde los óxidos formados en el 430L sinterizado en vacío tras oxidar a 800°C durante 240 horas

La figura 5.67 muestra que en el 434L se forma una capa continua y compacta de Cr_2O_3 como muestran los cortes transversales de los óxidos, incluso a la temperatura de sinterización y tiempo de

exposición más bajos. En la micrografía superficial se observa una capa de Cr_2O_3 en la que aparecen grandes cristales o placas de este mismo óxido.

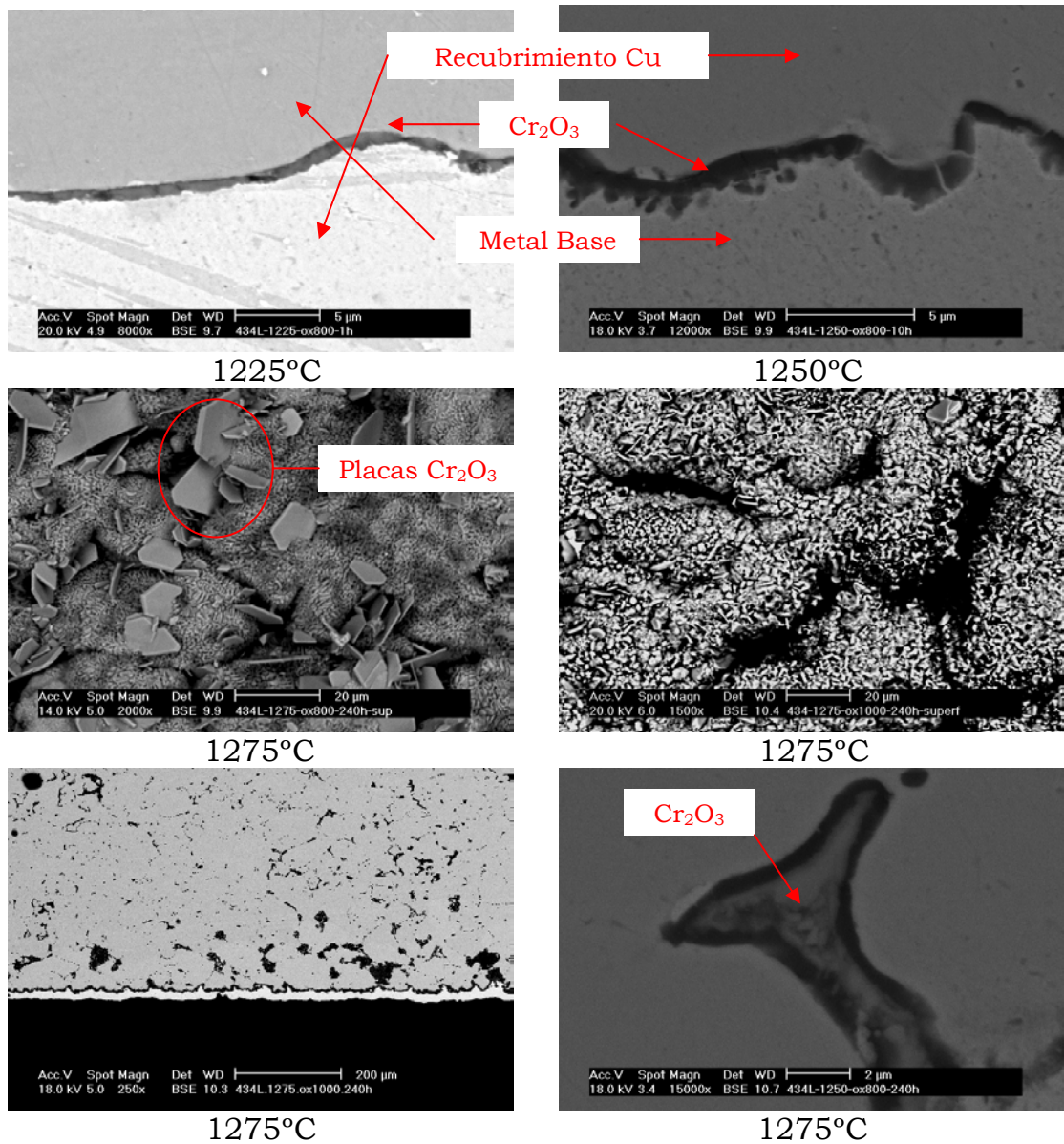


Figura 5.67: Micrografías MEB de los óxidos formados en el 434L sinterizado en vacío tras oxidar a 800°C durante 240 horas

A continuación se ha realizado un estudio de los óxidos formados mediante EIS en Na_2SO_4 0,1M. De este modo, se evalúa la capacidad protectora frente a la corrosión acuosa de los óxidos formados a alta temperatura. Las figuras 5.68 y 5.69 muestran los diagramas Nyquist y Bode de los aceros oxidados durante 48 horas a 800°C .

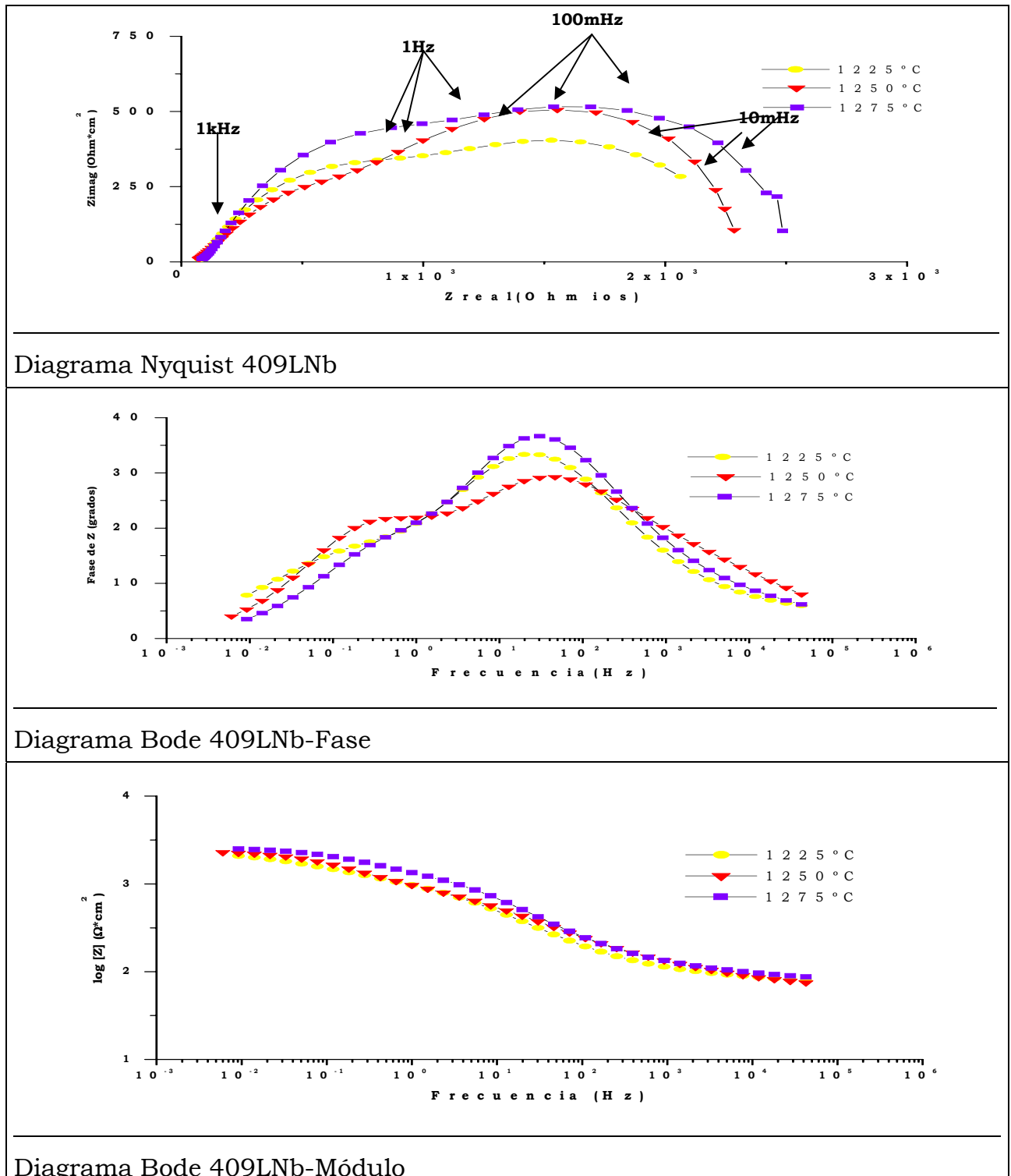


Figura 5.68: Diagramas EIS en Na_2SO_4 0,1M del 409LNb sinterizado en vacío a diferentes temperaturas y oxidado durante 48 horas a 800°C

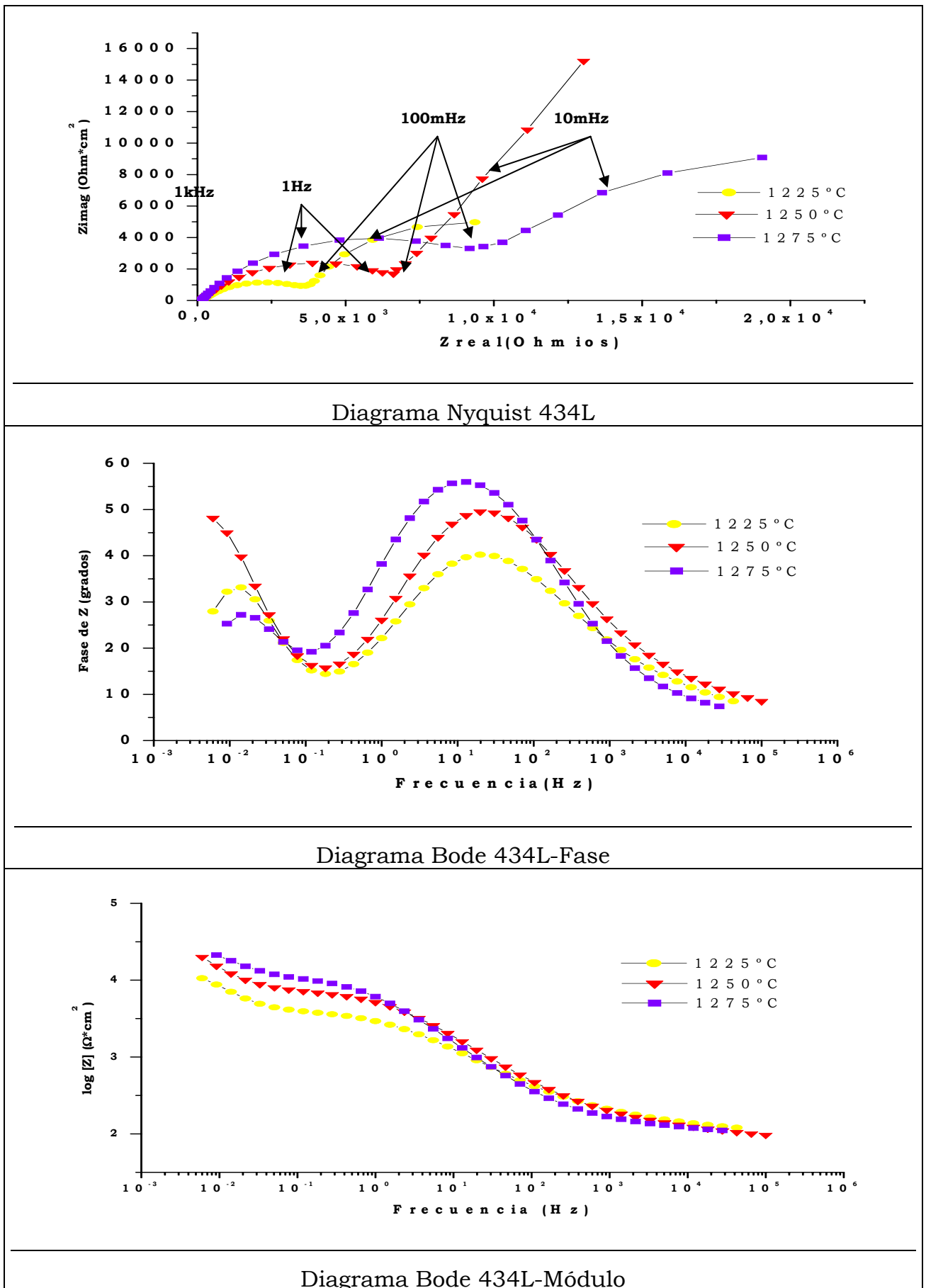


Figura 5.69: Diagramas EIS en Na₂SO₄ 0,1M del 434L sinterizado en vacío a diferentes temperaturas y oxidado durante 48 horas a 800°C

Para simular adecuadamente los espectros de impedancia de los aceros oxidados es necesario utilizar circuitos equivalentes con tres constantes de tiempo, una más de la utilizada para simular la respuesta electroquímica de estos antes se la exposición a alta temperatura. El circuito equivalente representado en la figura 5.70, que consta de 3 grupos de resistencia-CPE en paralelo y conectados en serie entre sí y a una resistencia R_e que representa la resistencia del electrolito entre los electrodos de la celda electroquímica.

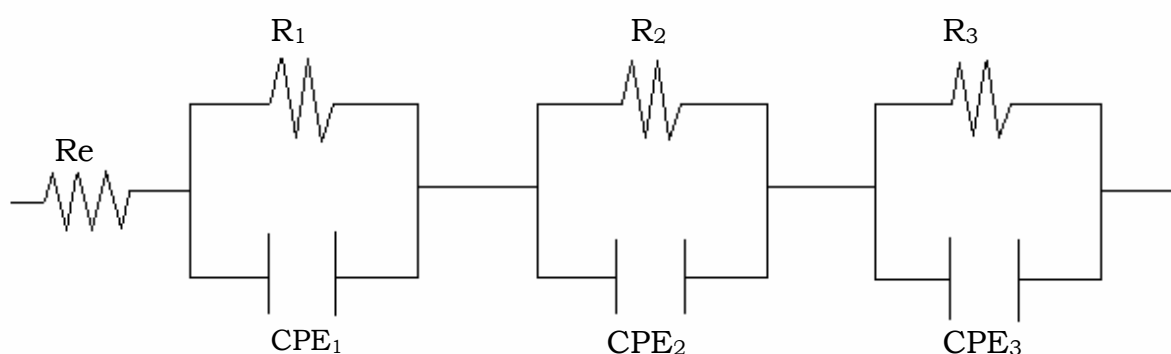


Figura 5.70: Circuito equivalente

En la tabla 5.12 se resumen los resultados de los ajustes realizados sobre los resultados experimentales de los ensayos EIS que se han obtenido utilizando el circuito equivalente de la figura 5.70. Al igual que en casos anteriores no se han incluido los valores de R_e por su poca significación práctica. El valor de R_3 se obtiene por extrapolación a frecuencias mucho más bajas que las del intervalo de trabajo, y por lo tanto tiene mucha incertidumbre.

Acero	Tsinter. (°C)	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_1 (F/cm ²)	n_1	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_2 (F/cm ²)	n_2	R_3 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_3 (F/cm ²)	n_3
409L Nb	1225	106	3,13E-06	0,16	0,8E+03	4,76E-05	0,64	1,5E+03	2,04E-03	0,57
	1250	67	1,65E-06	0,45	0,7E+03	2,92E-05	0,59	1,5E+03	9,33E-04	0,71
	1275	107	5,66E-06	0,32	1,0E+03	2,76E-05	0,70	1,4E+03	6,27E-04	0,69
434L	1225	277	1,05E-05	0,29	3,7E+03	2,14E-05	0,67	1,0E+04	2,47E-03	0,96
	1250	228	3,73E-06	0,30	6,8E+03	1,34E-05	0,73	7,8E+04	1,92E-03	0,87
	1275	258	0,64E-06	0,23	1,0E+04	1,92E-05	0,77	1,97E+04	1,02E-03	0,93

Tabla 5.12: Parámetros de EIS de materiales sinterizados en vacío y oxidados a 800°C durante 48 horas

La capacidad del circuito equivalente propuesto para simular el comportamiento de los aceros oxidados y la validez de los datos numéricos obtenidos queda demostrada en la figura 5.71. En estas figuras se representan los datos experimentales junto con los simulados y se puede apreciar la excelente coincidencia entre ambos.

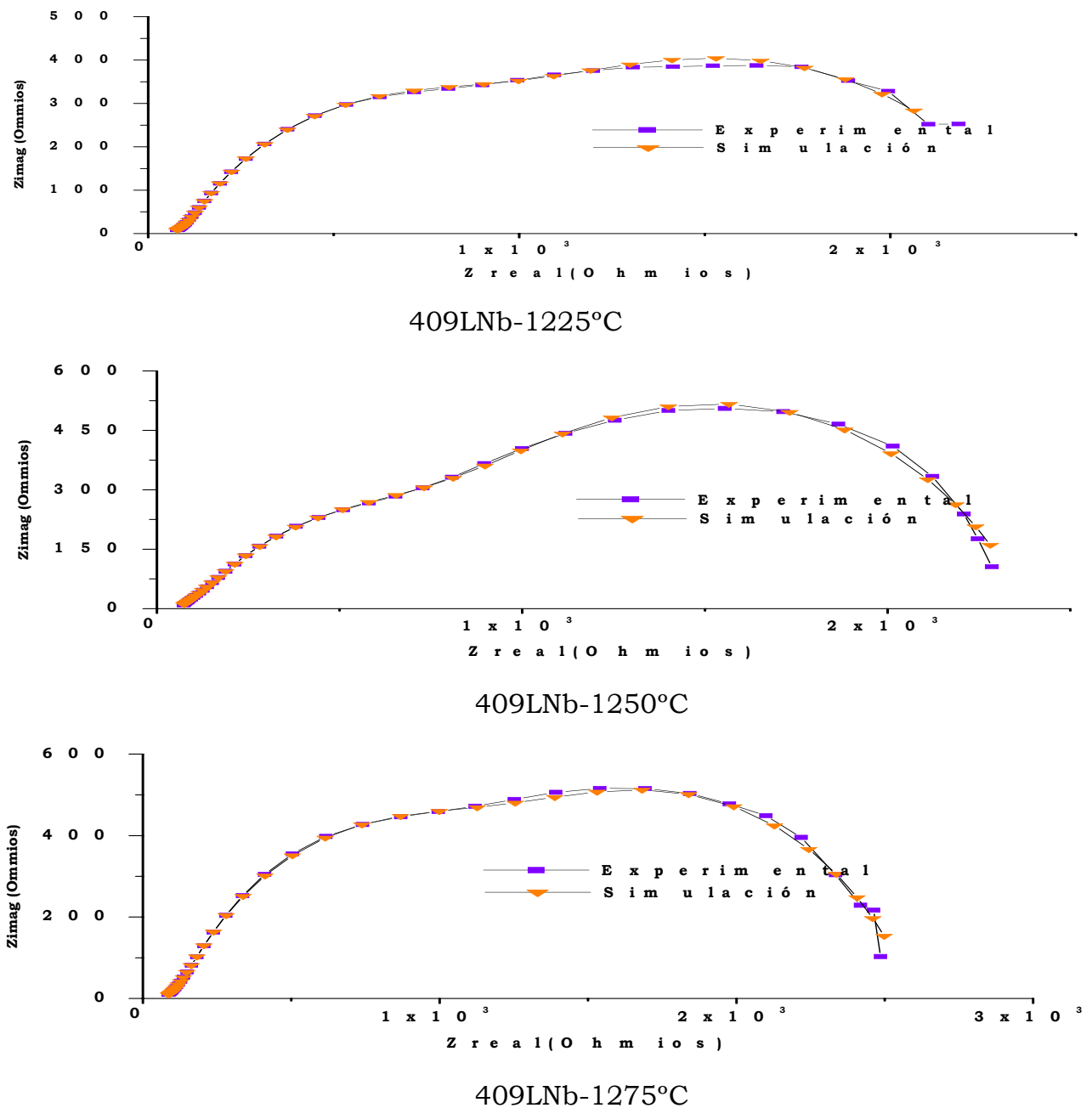
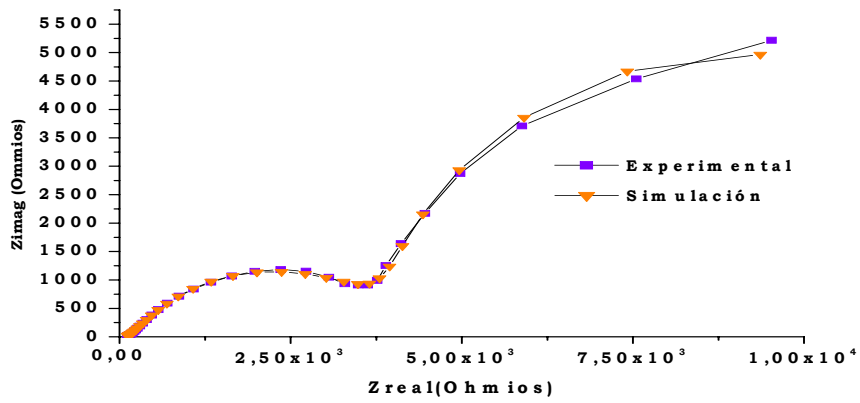
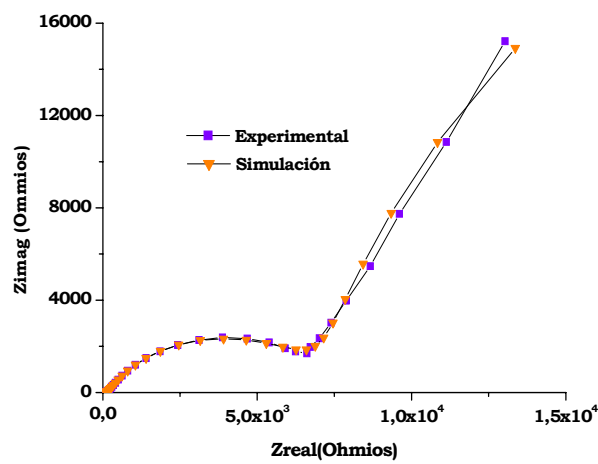


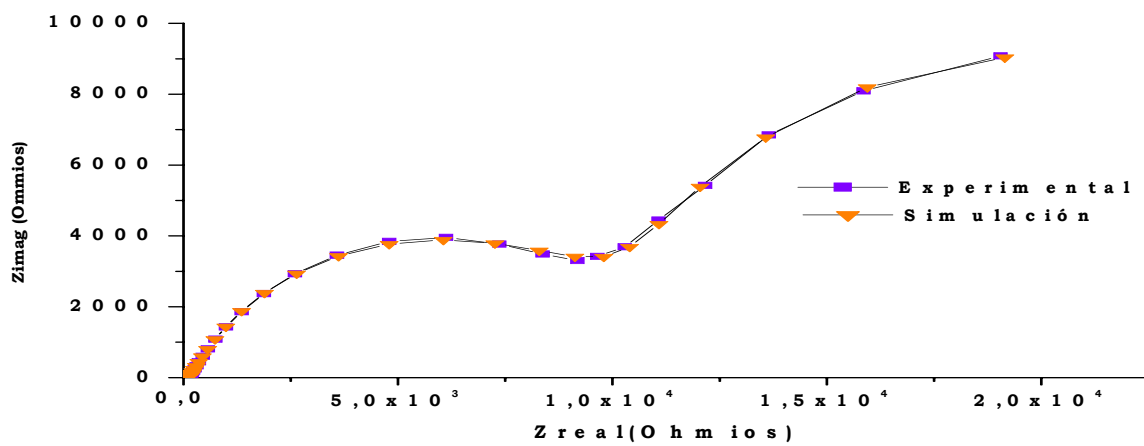
Figura 5.71: Diagramas de Nyquist experimentales y simulados



434L-1225°C



434L-1250°C



434L-1275°C

Continuación Figura 5.71: Diagramas de Nyquist experimentales y simulados

Posteriormente se han realizado ensayos de polarización en medio Na_2SO_4 0,1M (figuras 5.72 y 5.73)

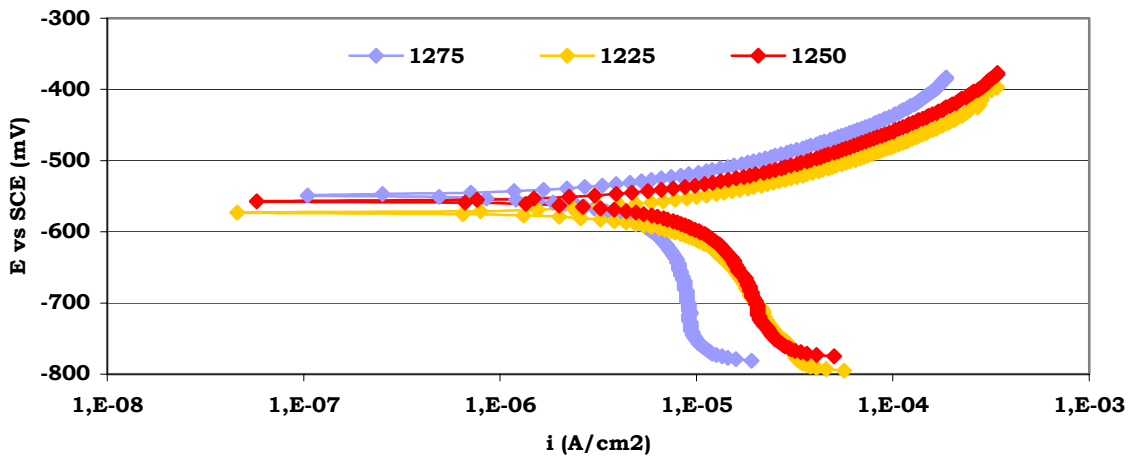


Figura 5.72: Curvas de polarización en Na_2SO_4 0,1M del 409LNb sinterizado en vacío y oxidado a 800°C durante 48 horas

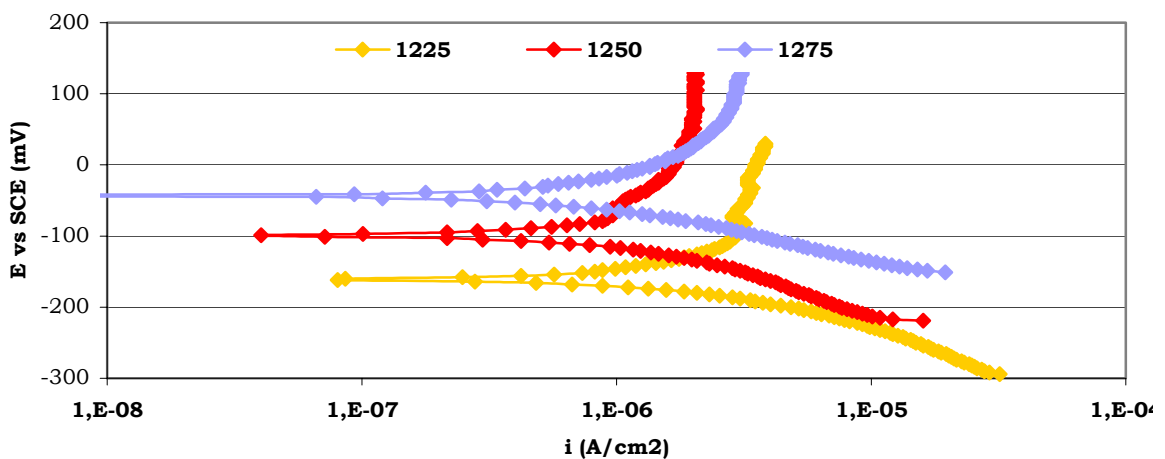


Figura 5.73: Curvas de polarización en Na_2SO_4 0,1M del 434L sinterizado en vacío y oxidado a 800°C durante 48 horas

Los resultados se han resumido en la tabla 5.13.

Acero	T sint ($^\circ\text{C}$)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (A/cm^2)
409LNb	1225	-573	$8,91\text{E}-06$
	1250	-557	$8,75\text{E}-06$
	1275	-549	$4,58\text{E}-06$
434L	1225	-43	$1,56\text{E}-06$
	1250	-99	$9,14\text{E}-07$
	1275	-162	$8,5\text{E}-07$

Tabla 5.13: Parámetros de corrosión de aceros sinterizados en vacío y oxidados a 800°C durante 48 horas, y ensayados en Na_2SO_4 0,1M

Aceros sinterizados en 100% H₂

El procedimiento utilizado fue similar al de los materiales sinterizados en vacío. Se estudian todos los materiales sinterizados a 1225, 1250 y 1275°C, y oxidados a una única temperatura de oxidación 800°C, por considerarla, tras los ensayos previos (ver figuras 5.57-5.60 y tabla 5.10), como la temperatura máxima de trabajo aproximada de estos materiales ya que por encima de 800-900°C empiezan a aparecer óxidos menos protectores. Los tiempos de exposición fueron también 1, 10 y 240 horas; los 2 primeros se estudian para evaluar el crecimiento de la capa en las primeras etapas de la oxidación y los tiempos largos de 240 horas para estudiar correctamente la capa formada.

A modo de ejemplo, se compararon las ganancias de masa de dos aceros de distinto contenido en cromo, el 434L y 430L (mayor % en Cr) y el 409LNb (menor % en Cr), sinterizados en 100%H₂ y en vacío (figura 5.74). Se observa que las ganancias de masa disminuyen a medida que aumenta la temperatura de sinterización y, por lo tanto, la densidad del sinterizado. También se refleja un mejor comportamiento de los materiales sinterizados en atmósfera de 100%H₂. Se ha observado que a 1225°C las diferencias debidas a la composición de los materiales son mayores que a temperaturas de sinterización más altas.

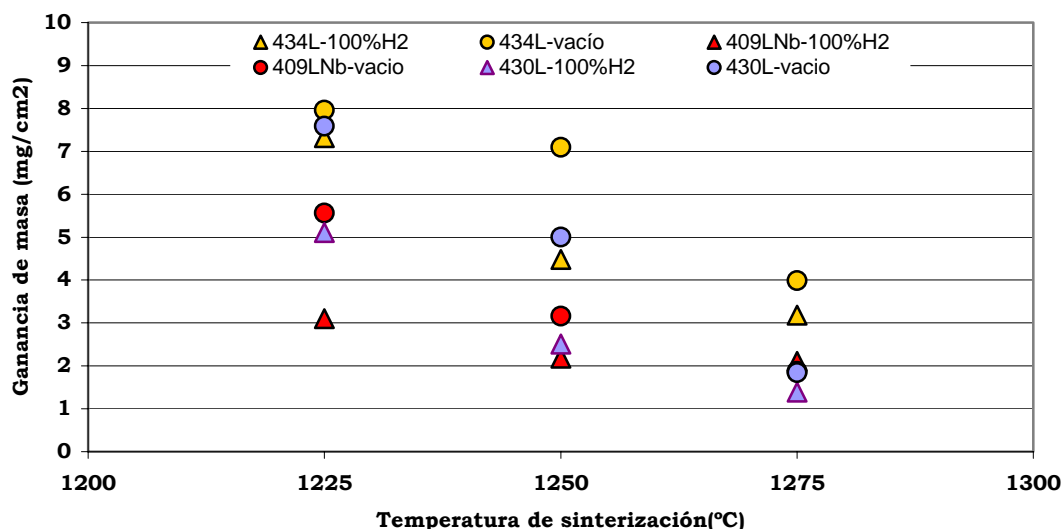


Figura 5.74: Comparación entre las ganancias de masa de aceros sinterizados en vacío y 100% H₂ a distintas temperaturas, tras 240 horas de exposición a 800°C

Todos los óxidos formados se identificaron mediante DRX y las figuras 5.75 a 5.77 muestran los difractogramas de los aceros sinterizados y de densidad similar.

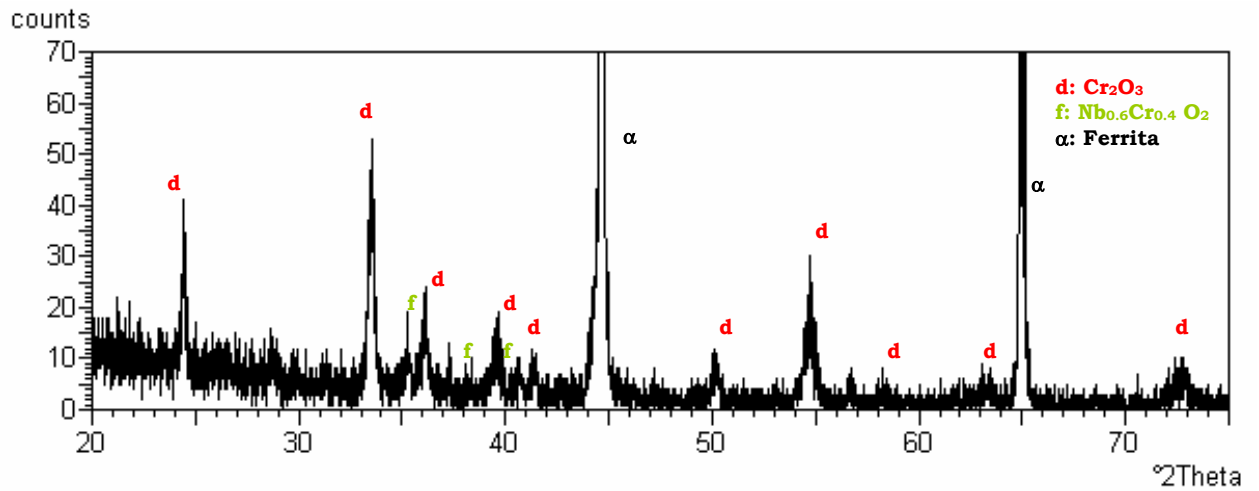


Figura 5.75: Difractograma de RX del 409LNb sinterizado a 1225°C en atmósfera 100% H_2 y oxidado a 800°C durante 240 horas

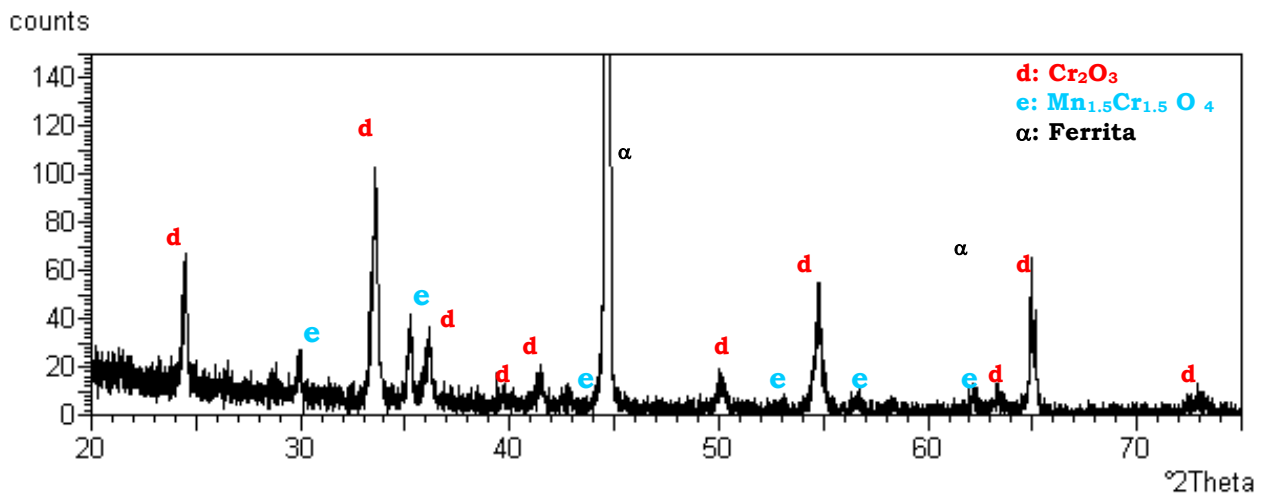


Figura 5.76: Difractograma de RX 430L sinterizado a 1275°C en atmósfera 100% H_2 y oxidado a 800°C durante 240 horas

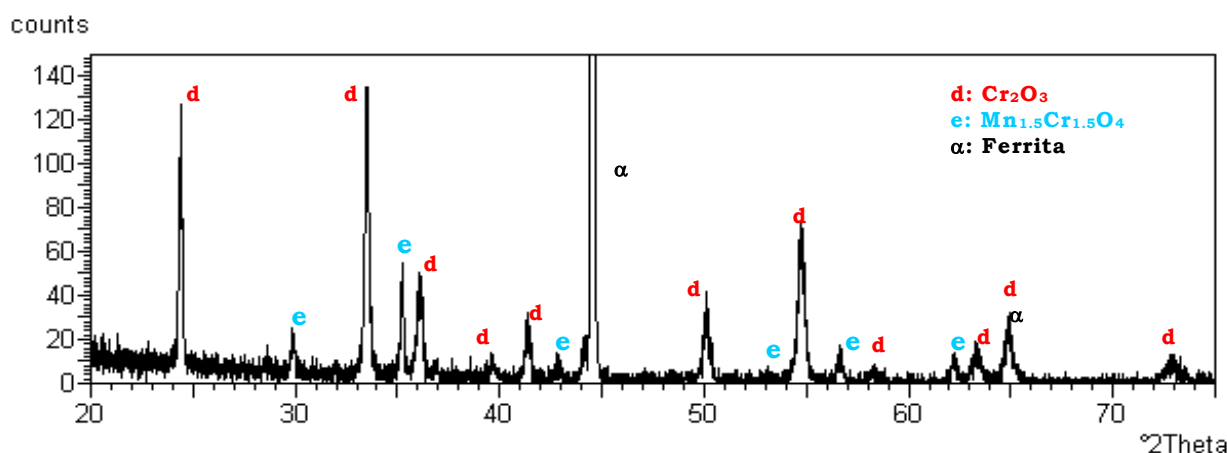


Figura 5.77: Difractograma de RX 434L sinterizado a 1275°C en atmósfera 100% H_2 y oxidado a 800°C durante 240 horas

Todos los resultados de la caracterización de óxidos se resumen en la tabla 5.14.

Material	$T_{\text{sinter.}}(^{\circ}\text{C})$	Fases detectadas
409LNb	1225	α , Cr_2O_3 , $\text{Nb}_{0,6}\text{Cr}_{0,4}\text{O}_2$
	1250	α , Cr_2O_3 , CrNbO_4
	1275	α , Cr_2O_3 , CrNbO_4
430L	1225	α , Cr_2O_3 , $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$
	1250	α , Cr_2O_3 , $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$
	1275	α , Cr_2O_3 , $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$
434L	1225	α , Cr_2O_3 , $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$
	1250	α , Cr_2O_3 , $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$
	1275	α , Cr_2O_3 , $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$

Tabla 5.14: Fases identificadas (JCPDS) tras 240 horas de exposición a 800°C

Se observa que en los aceros de alto contenido en cromo además de α (ferrita) aparece Cr_2O_3 (eskolaita, JCPDS 38-1479) y $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ (JCPDS 33-0892). En el caso del 409L Nb, con bajo contenido en cromo, aparecen además del Cr_2O_3 óxidos mixtos de CrNb ($\text{Nb}_{0,6}\text{Cr}_{0,4}\text{O}_2$, JCDPS 31-0927) y CrNbO_4 (JCDPS 34-0366) que a la vista de los resultados de ganancia de masa influyen en la mejora de las propiedades a alta temperatura.

Las observaciones mediante MEB y microanálisis por EDS corroboran los resultados anteriores y además nos ofrecen una imagen superficial de los óxidos formados. Las figuras 5.78 a 5.80 muestran alguna de las micrografías realizadas en las capas de óxido formadas a 800°C durante 240 horas de exposición al aire. En estas micrografías se observa la capa de óxido protectora de Cr_2O_3 ya sea en forma más poligonal o formando “placas”. Además hay óxidos dispersos no protectores.

En la figura 5.78 se observa Cr_2O_3 en forma de cristales poligonales que forman la base de la capa de óxido. Entre estos cristales aparecen óxidos mixtos CrNb en forma de pequeños cristales de color claro.

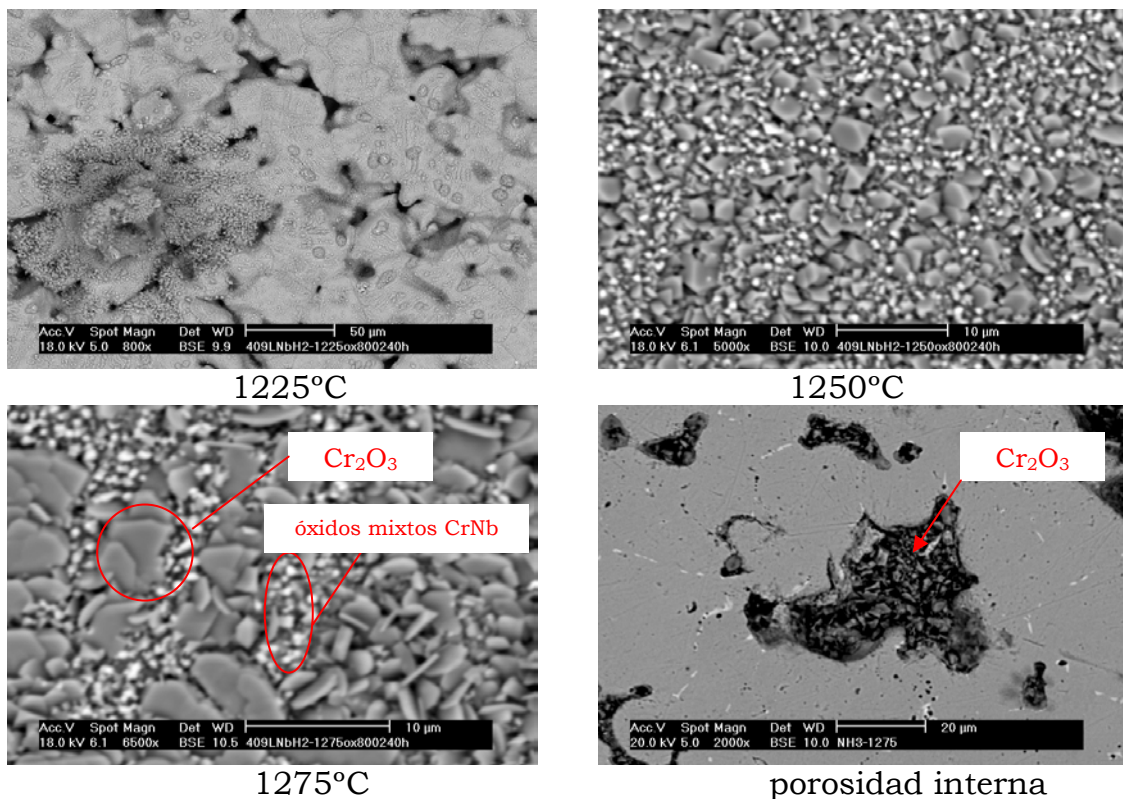


Figura 5.78: Micrografías MEB de los óxidos formados en el 409LNb tras oxidar a 800°C durante 240 horas

El análisis por EDS (tabla 5.15) concuerda con las especies detectadas en DRX.

Fase detectada	CrNbO ₄	Nb _{0,6} Cr _{0,4} O ₂	Cr ₂ O ₃
Elemento	%wt	%wt	%wt
O	29,99	31,84	24,31
Cr	27,55	32,31	75,69
Nb	42,47	35,85	-----

Tabla 5.15: Microanálisis MEB de los óxidos formados en la superficie del 409LNb tras oxidar a 800°C durante 240 horas

En la figura 5.79 se observa Cr₂O₃ que forma una capa base muy compacta de cristales de pequeño tamaño. También se ha detectado Mn_{1,5}Cr_{1,5}O₄ con preferencia en los bordes de las piezas y por lo tanto en las zonas menos densas. Se ha observado que conforme aumenta la densidad los cristales de Cr₂O₃ aumentan su tamaño y pasan de ser poligonales y pequeños a tener morfología de grandes placas.

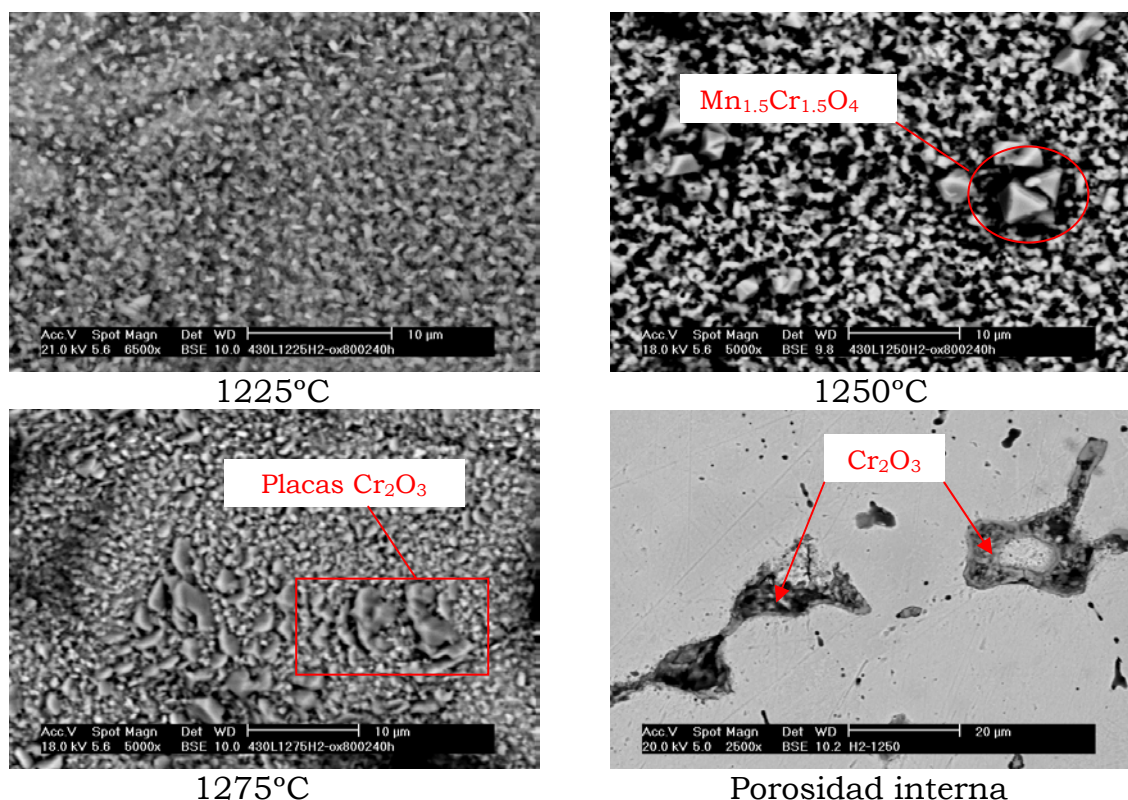


Figura 5.79: Micrografías MEB de los óxidos formados en el 430L tras oxidar a 800°C durante 240 horas

El análisis por EDS (tabla 5.16) concuerda con las especies detectadas en DRX.

Fase detectada	$Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$	Cr_2O_3
Elemento	%wt	%wt
O	28,68	23,55
Cr	35,84	76,45
Mn	35,48	-----

Tabla 5.16: Microanálisis EDS de los óxidos formados en la superficie del 430L tras oxidar a 800°C durante 240 horas

En la figura 5.80 se observa Cr_2O_3 en forma de cristales poligonales que forman la base de la capa de óxido. Se han observado $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$ en forma de pequeños cristales geométricos y claros que están dispersos por toda la base de Cr_2O_3 .

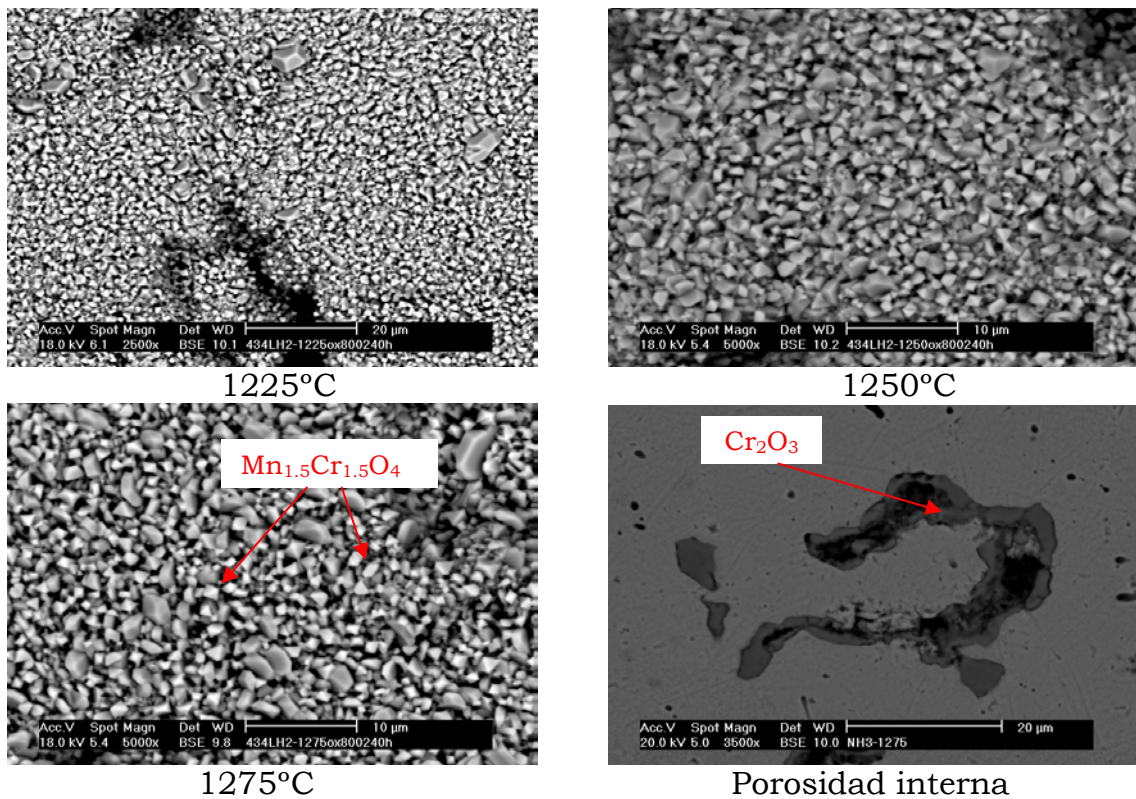


Figura 5.80: Micrografías MEB de los óxidos formados en el 434L tras oxidar a 800°C durante 240 horas

El análisis por EDS (tabla 5.17) concuerda con las especies detectadas en DRX.

Fase detectada	Mn _{1.5} Cr _{1.5} O ₄	Cr ₂ O ₃
Elemento	%wt	%wt
O	24,47	24,82
Cr	46,26	75,18
Mn	29,27	-----

Tabla 5.17: Microanálisis EDS de los óxidos formados en la superficie del 434L tras oxidar a 800°C durante 240 horas

Aceros sinterizados en 75%H₂/25%N₂

Se siguió el mismo procedimiento y los mismos ensayos que para los sinterizados en 100% H₂. Para esta atmósfera sólo se sinterizó a 1250 y 1275°C para trabajar con las mayores densidades.

La figura 5.81 muestra la diferencia de ganancia de masa cuando se sinteriza en vacío y en atmósfera 75%H₂/25%N₂. Para los materiales 409L Nb y 430L el material se comporta mucho peor, ya que hay ganancias de masa cerca de un orden de magnitud mayores que cuando se sinteriza en vacío. Sin embargo, para el 434L, la diferencia de ganancias de masa entre las diferentes condiciones de sinterización son mínimas.

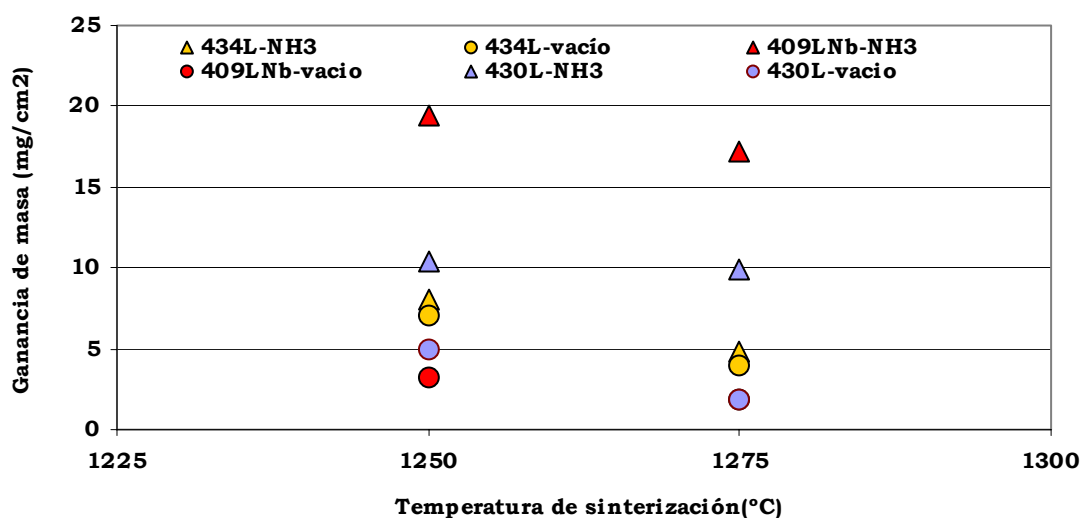


Figura 5.81: Comparación entre las ganancias de masa de aceros sinterizados en vacío y 75%H₂/25%N₂

Todos los óxidos formados se identificaron mediante DRX y las figuras 5.82 a 5.84 muestran los difractogramas de los aceros sinterizados a 1275°C.

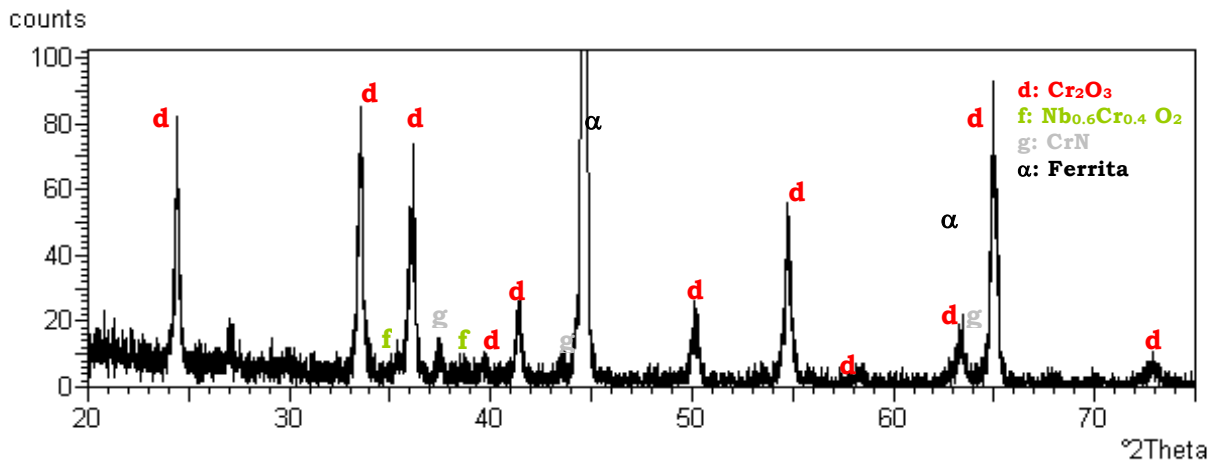


Figura 5.82: Difractograma de RX del 409LNb sinterizado a 1275°C en atmósfera 75% H_2 /25% N_2 y oxidado a 800°C durante 240 horas

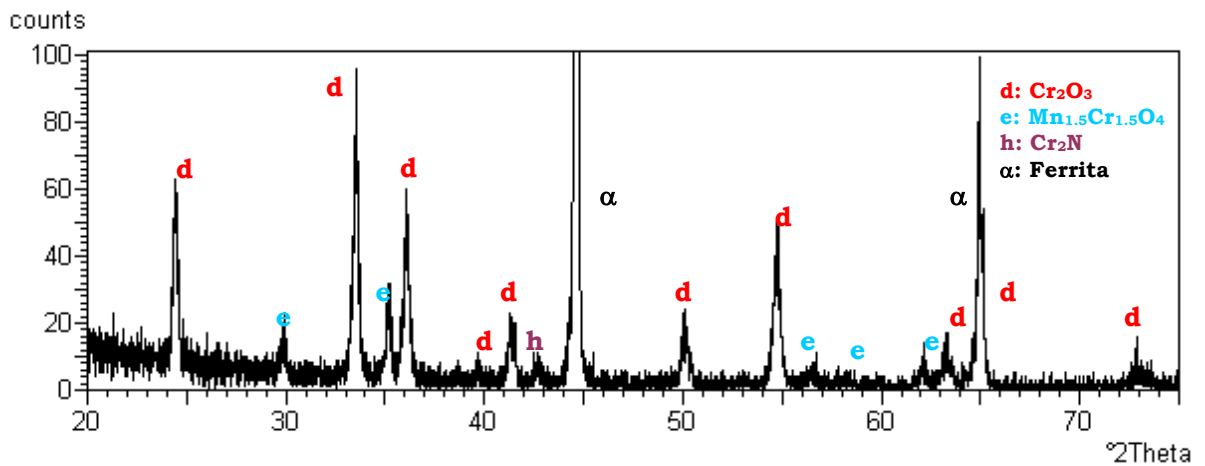


Figura 5.83: Difractograma de RX del 430L sinterizado a 1275°C en atmósfera 75% H_2 /25% N_2 y oxidado a 800°C durante 240 horas

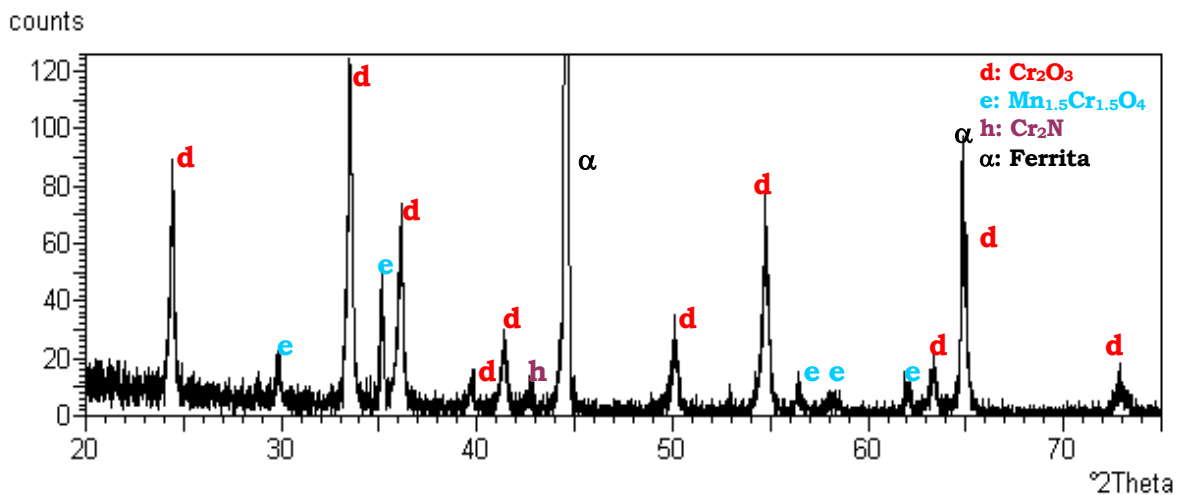


Figura 5.84: Difractograma de RX del 434L sinterizado a 1275°C en atmósfera 75% H_2 /25% N_2 y oxidado a 800°C durante 240 horas

Todos los resultados de la caracterización de óxidos se resumen en la tabla 5.18.

Acero	T _{sinter.} (°C)	Fases detectadas
409LNb	1250	α , Cr ₂ O ₃ , CrNbO ₄ , CrN
	1275	α , Cr ₂ O ₃ , Nb _{0,6} Cr _{0,4} O ₂ , CrN
430L	1250	α , Cr ₂ O ₃ , Mn _{1.5} Cr _{1.5} O ₄ , Cr ₂ N
	1275	α , Cr ₂ O ₃ , Mn _{1.5} Cr _{1.5} O ₄ , Cr ₂ N
434L	1250	α , Cr ₂ O ₃ , Mn _{1.5} Cr _{1.5} O ₄ , Cr ₂ N
	1275	α , Cr ₂ O ₃ , Mn _{1.5} Cr _{1.5} O ₄ , Cr ₂ N

Tabla 5.18: Fases identificadas (JCPDS) tras 240 horas de exposición a 800°C

Se observa que tras el proceso de exposición a alta temperatura aparecen, además de óxidos de cromo puro y óxidos mixtos cromo-niobio y cromo-manganeso, distintos tipos de nitruros, el CrN (carlsbergita JCDPS 11-0065) y el Cr₂N (JCPDS 35-0803).

En las figuras 5.85 a 5.87 vemos las micrografías de las capas de óxido formadas.

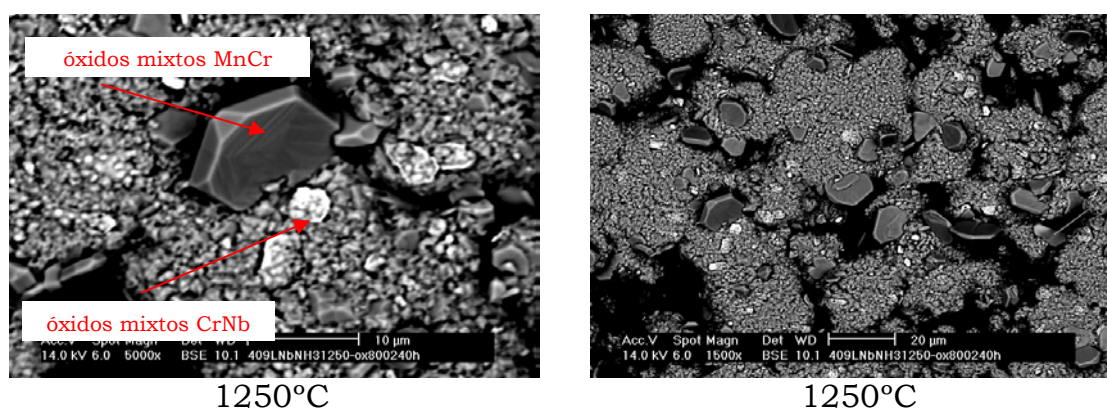
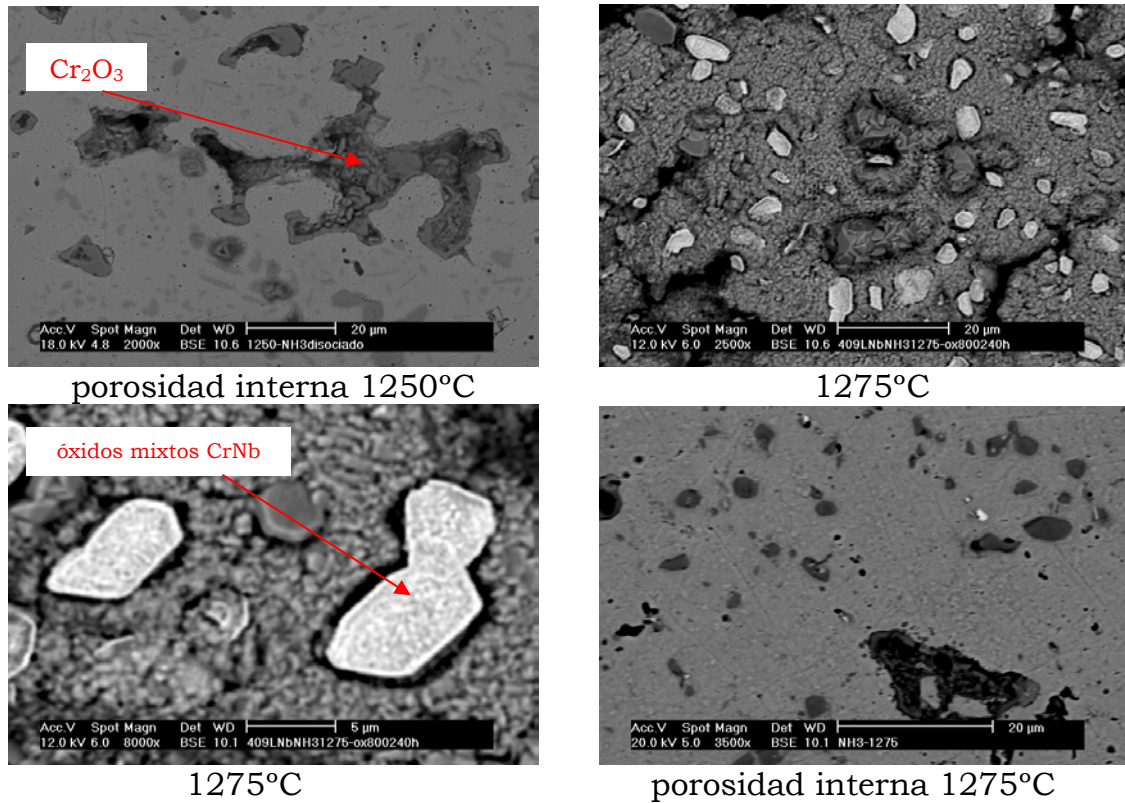


Figura 5.85: Micrografías MEB los óxidos formados en el 409LNb tras oxidar a 800°C durante 240 horas



Continuación figura 5.85: Micrografías MEB de los óxidos formados en el 409LNb tras oxidar a 800°C durante 240 horas

En la figura 5.85 podemos observar una capa de óxido formada por una base compacta de Cr₂O₃ de color más oscuro que tiene grandes cristales de Cr₂O₃ en forma de placas. Además se observan cristales de un óxido mixto de Cr-Nb de color claro disperso por toda la superficie, de mayor tamaño que el que aparecía en los aceros sinterizados en 100%H₂.

El análisis por EDS (tabla 5.19) concuerda con las especies detectadas en DRX:

Fases	CrNbO ₄	Nb _{0,6} Cr _{0,4} O ₂	Cr ₂ O ₃ placas	Cr ₂ O ₃
Elemento	%wt	%wt	%wt	%wt
O	29,06	19,34	25,06	26,31
Nb	41,95	57,55	-----	-----
Cr	24,94	23,11	74,94	73,69
Fe	4,05	-----	-----	-----

Tabla 5.19: Microanálisis EDS de los óxidos formados en la superficie del 409LNb tras oxidar a 800°C durante 240 horas

En la figura 5.86 podemos observar una capa de óxido formada por una base compacta de Cr_2O_3 con algún cristal grande de Cr_2O_3 en forma de placa y pequeñas pirámides de $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$. En la zona de los bordes el número de pirámides aumenta y disminuye la formación de placas.

El análisis por EDS (tabla 5.20) concuerda con las especies detectadas en DRX:

Fases	$\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$	Cr_2O_3 placas	Cr_2O_3
Elemento	%wt	%wt	%wt
O	29,80	25,83	26,03
Cr	37,79	74,17	73,97
Mn	32,41	-----	-----

Tabla 5.20: Microanálisis EDS de los óxidos formados en la superficie del 430L tras oxidar a 800°C durante 240 horas

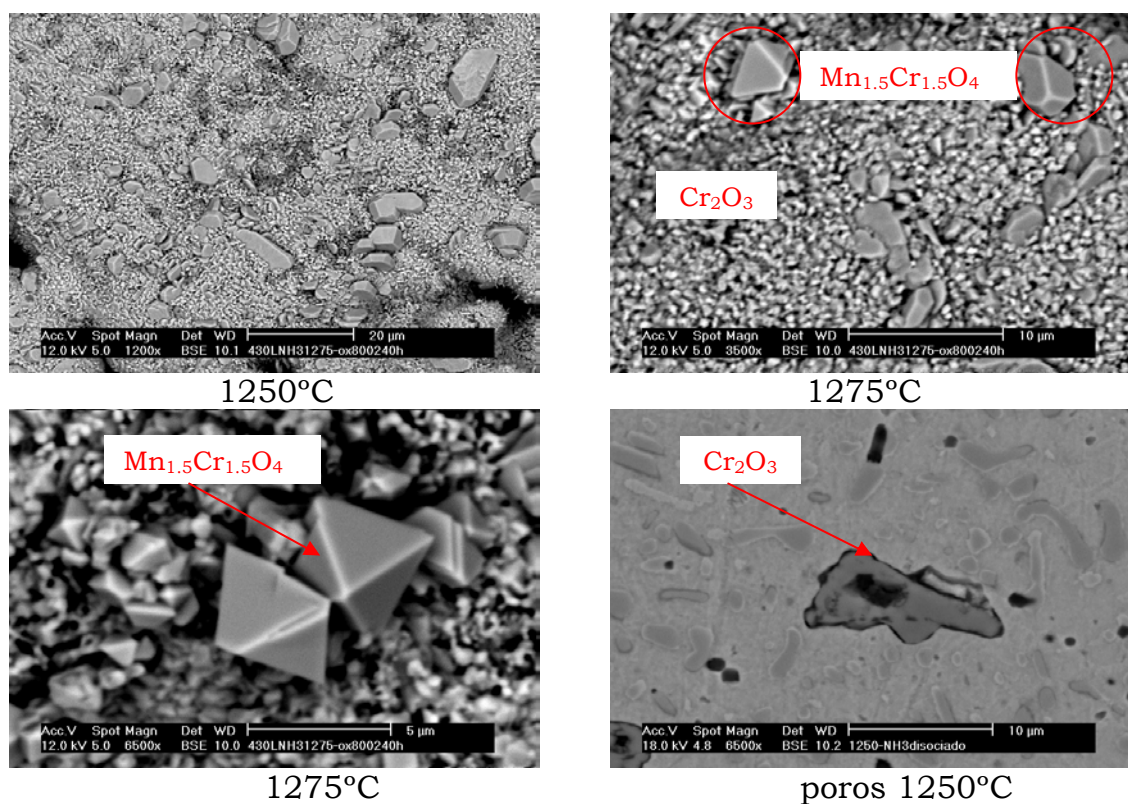


Figura 5.86: Micrografías MEB de los óxidos formados en el 430L tras oxidar a 800°C durante 240 horas

En la figura 5.87 se observan los mismos óxidos que en el 430L, donde aparece exactamente lo mismo, una base compacta de Cr_2O_3 con algún cristal grande de Cr_2O_3 en forma de placas y pequeñas pirámides de $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ preferentemente en las zonas de los bordes y menos densas.

El análisis por EDS (tabla 5.21) concuerda con las especies detectadas en DRX.

Fases	$\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$	Cr_2O_3 placas	Cr_2O_3
Elemento	%wt	%wt	%wt
O	19,90	24,29	24,93
Cr	47,33	75,71	75,07
Mn	32,27	-----	-----

Tabla 5.21: Microanálisis EDS de los óxidos formados en la superficie del 434L tras oxidar a 800°C durante 240 horas

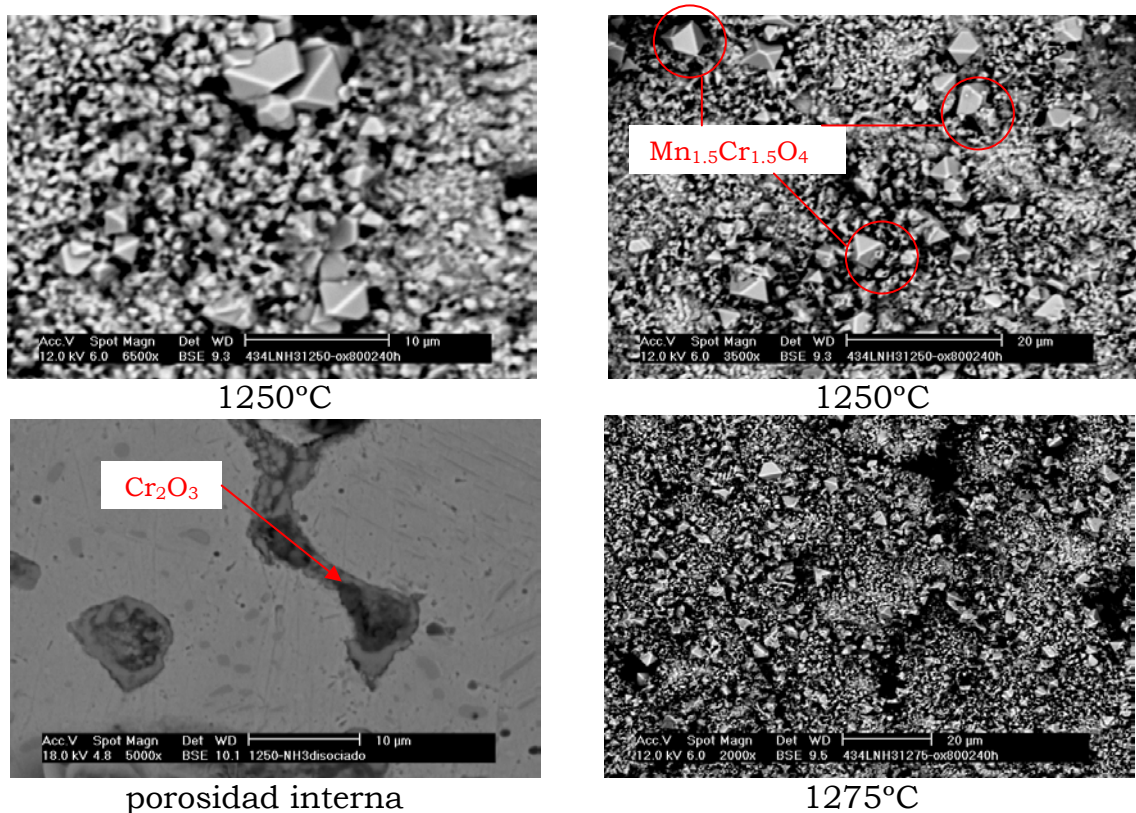


Figura 5.87: Micrografías MEB de los óxidos formados en 434L tras oxidar a 800°C durante 240 horas

5.2.B) Técnicas de caracterización in situ. Determinación de cinéticas de oxidación.

Para la determinación de la cinética de oxidación se han utilizado técnicas termogravimétricas, tal y como se ha explicado en la parte experimental.

Se usaron materiales de densidades similares en torno al 90%. Por lo tanto, se escogieron los sinterizados a 1275°C, excepto para el 409LNb sinterizado a 1225°C en vacío y 100% H₂. Los valores de la densidad relativa de los materiales ensayados aparecen en la tabla 5.22.

Acero	Vacío	100% H₂	75%H₂/25%N₂
409L Nb	92% (1225°C)	88% (1225°C)	84% (1275)
430L	91% (1275°C)	90% (1275°C)	84% (1275)
434 L	92% (1275°C)	90% (1275°C)	89% (1275)

Tabla 5.22: Densidades relativas de los aceros utilizados para determinar las cinéticas de oxidación

En el inicio del estudio se han ensayado los sinterizados en vacío a temperaturas de oxidación entre 700 y 1000°C. Posteriormente para los sinterizados en atmósferas ricas en hidrógeno, el estudio se centra en 800 y 900°C por ser las temperaturas entre las que estos aceros trabajan adecuadamente basándonos en los resultados previos obtenidos para los sinterizados en vacío, ya que se forman los óxidos más protectores.

Aceros sinterizados en vacío

Se han evaluado las cinéticas de oxidación en un amplio intervalo de temperaturas de oxidación (700 a 1000°C) de los aceros 409LNb (menor % Cr) y 434L (mayor % Cr). La tabla 5.23 resume las constantes de los ajustes de las leyes cinéticas encontradas.

La figura 5.88 muestra las curvas experimentales y los ajustes de las termogravimetrías realizadas.

En el caso de los materiales sinterizados los ajustes han seguido distintas leyes, de la menos a la más protectora fueron logarítmica: $y = a + K \cdot \ln(t+c)$, asintótica $y = a - Kc^t$ y parabólica $y = K \cdot t^b$.

Toxid (°C)	700	800	900	1000
AISI 409LNb (1225°C)	0,38 (A)	0,40 (L)	1,63 (L)	12,75 (L)
AISI 434L (1275°C)	0,19 (A)	0,31 (A)	0,97 (L)	3,98 (L)

Tabla 5.23: Constantes de velocidad de los ajustes de las leyes cinéticas. (A): Asintótica, (L): Logarítmica

Se observa que a medida que aumenta la temperatura de oxidación la cinética aumenta y que hay un salto relativamente significativo que revela un cambio de ley cinética asintótica a logarítmica.

En el caso de los materiales de alto contenido en cromo sinterizados en vacío, a bajas temperaturas de oxidación las leyes son asintóticas (700-800°C) y a altas temperaturas de oxidación logarítmicas (900-1000°C). Sin embargo, en el 409L Nb de menor contenido en cromo el cambio de ley ocurre a 700°C.

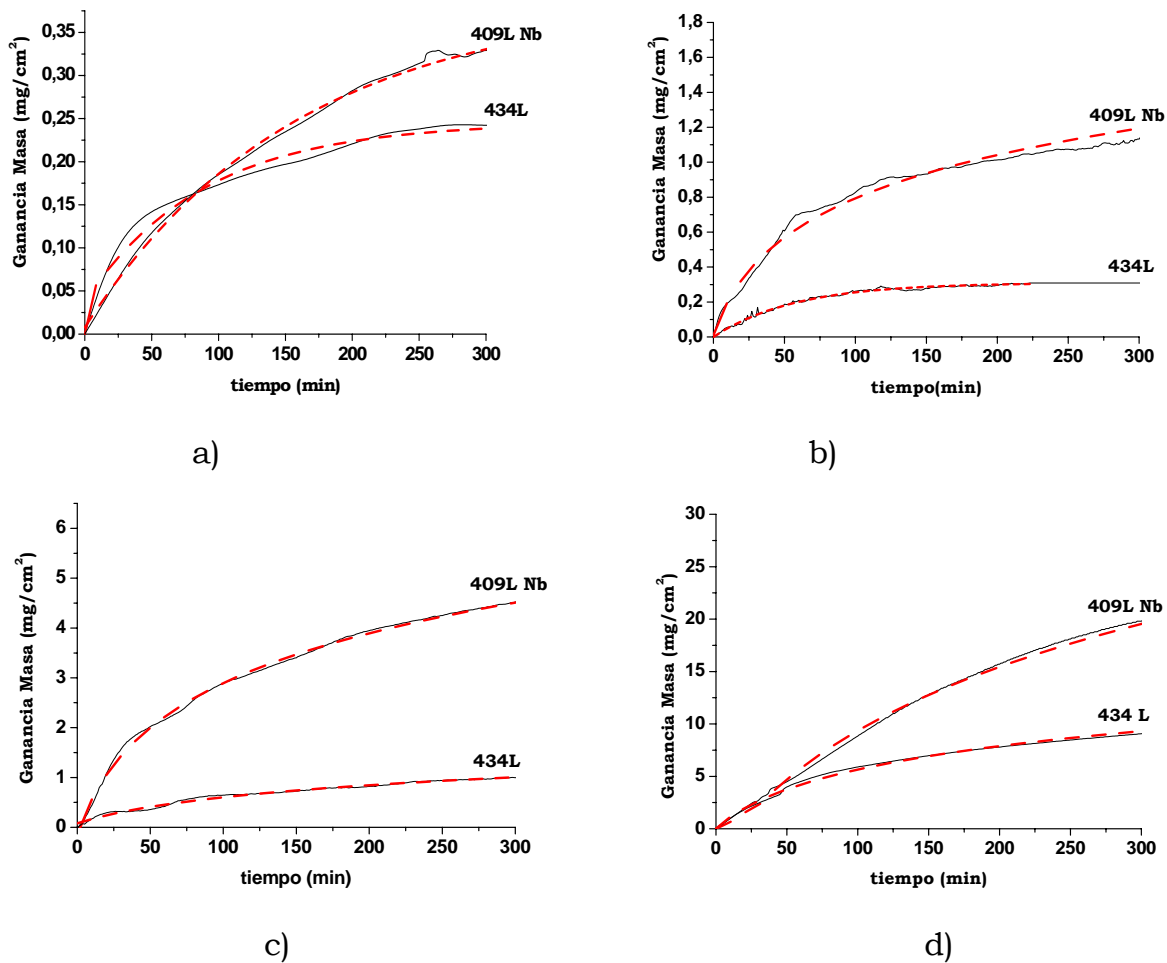


Figura 5.88: Ensayos de termogravimetría con sus ajustes correspondientes para 409L Nb y 434L: a) 700°C; b) 800°C; c) 900°C; d) 1000°C.

Línea continua: datos experimentales
Línea discontinua: ajustes matemáticos

Aceros sinterizados en atmósferas ricas en hidrógeno

En los materiales sinterizados en atmósferas ricas en hidrógeno (100% H_2 y 75% H_2 /25% N_2) se hallaron distintas cinéticas dependiendo de los materiales, las atmósferas de sinterización y las temperaturas de oxidación, tal y como muestra la tabla 5.24.

La tabla 5.24 y la figura 5.89 muestran una diferencia significativa en las cinéticas de los aceros 409LNb oxidado a 800°C debido a la atmósfera de sinterización (vacío o hidrógeno). En el caso de

los sinterizados en vacío es logarítmica y en los sinterizados en 100% H₂ es asintótica. La atmósfera de 75H₂/25%N₂ proporciona peores propiedades al material que se refleja en una cinética logarítmica. A 900°C la oxidación promueve cinéticas logarítmicas en todas las condiciones de sinterización del 409LNb aumentando la constante de velocidad en 100%H₂ y 75H₂/25%N₂.

En el 430L oxidado a 800°C, la ganancia de masa del sinterizado en 100%H₂ es un orden de magnitud menor que el sinterizado en 75H₂/25%N₂ (véanse figuras 5.74 y 5.81), lo cual coincide con la diferencia en las cinéticas. En el sinterizado en 100%H₂ la cinética es parabólica, que es más lenta que la logarítmica encontrada en el sinterizado en 75H₂/25%N₂. A 900°C la oxidación promueve cinéticas logarítmicas tanto en los sinterizados en 100%H₂ como en 75H₂/25%N₂, siendo la constante de velocidad más alta en esta última condición.

En el 434L oxidado a 800°C, la ganancia de masa de los sinterizados en 100%H₂ es menor que el sinterizado en vacío (véase figura 5.74), lo cual coincide con la diferencia en las cinéticas. En el caso de los sinterizados en vacío es asintótica y en los sinterizados en 100% H₂ es parabólica que es una cinética más lenta. Los sinterizados en 75H₂/25%N₂ presentan ganancias de masa ligeramente superiores a las dos condiciones comentadas anteriormente (véanse figuras 5.74 y 5.81), lo cual coincide con el cambio a una cinética menos protectora como es la logarítmica. A 900°C la oxidación promueve cinéticas logarítmicas en todas las condiciones de sinterización del 434L aumentando la constante de velocidad en 100%H₂ y 75H₂/25%N₂.

En el 430L y 434L las cinéticas son más lentas que en el 409LNb, observándose un empeoramiento generalizado de propiedades a alta temperatura en los materiales sinterizados en 75H₂/25%N₂.

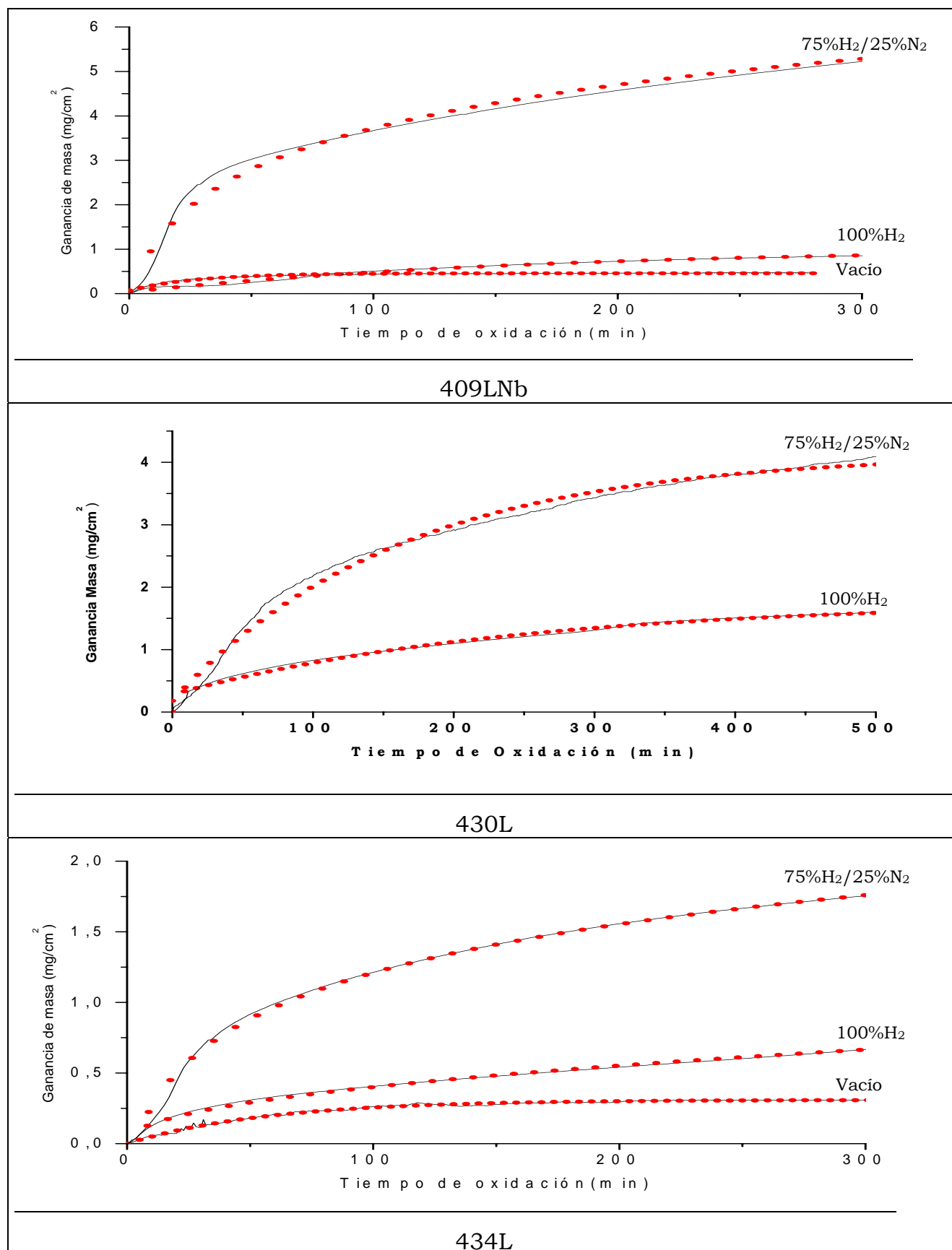


Figura 5.89: Ensayos de termogravimetría con sus ajustes correspondientes para 409L Nb, 430L y 434L a 800°C

Línea continua: datos experimentales

Línea discontinua: ajustes matemáticos

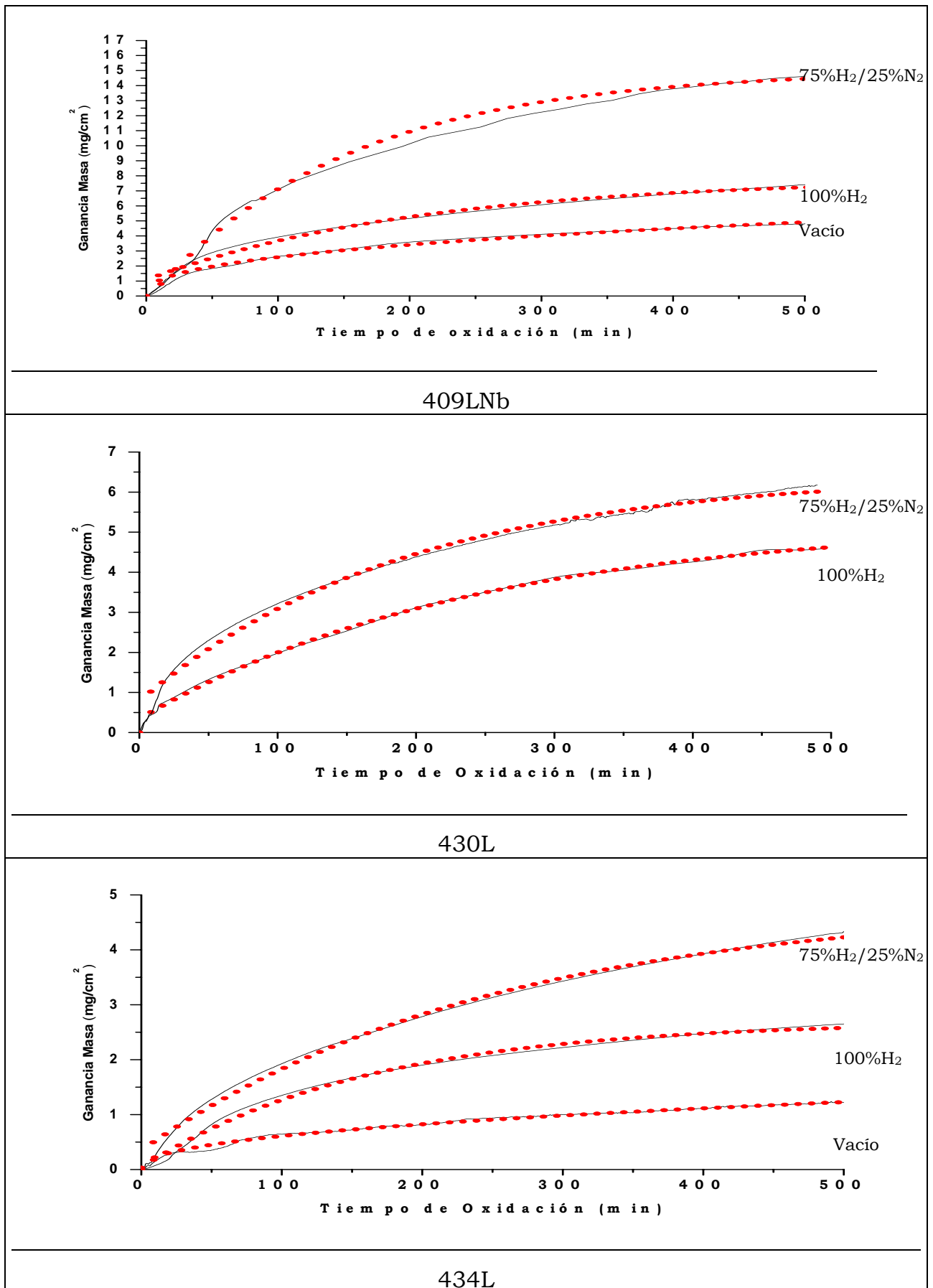


Figura 5.90: Ensayos de termogravimetría con sus ajustes correspondientes para 409L Nb, 430L y 434L a 900°C

Línea continua: datos experimentales

Línea discontinua: ajustes matemáticos

Las figuras 5.89 y 5.90 muestra las cinéticas seguidas por estos materiales comparados con los sinterizados en vacío, tanto a 800 como a 900°C; y la tabla 5.24 muestra las constantes de velocidad de las cinéticas descritas.

T oxid.(°C)	800			900		
	Vacío	100%H ₂	75%H ₂ /25%N ₂	Vacío	100%H ₂	75%H ₂ /25%N ₂
409LNb	0,40 (L) (1225°C)	0,9811(A) (1225°C)	1,489 (L) (1275°C)	1,63 (L) (1225°C)	2,373 (L) (1225°C)	5,636 (L) (1275°C)
430L	XXX	0,423 (P) (1275°C)	1,355 (L) (1275°C)	XXX	2,283 (L) (1275°C)	2,102 (L) (1275°C)
434L	0,31 (A) (1275°C)	0,462 (P) (1275°C)	0,523 (L) (1275°C)	0,87 (L) (1275°C)	0,924 (L) (1275°C)	1,936 (L) (1275°C)

Tabla 5.24: Constantes de velocidad del proceso de oxidación:

(A) Ley Asintótica (L) Ley Logarítmica (P) Ley Parabólica

6.2.C) Estudio comparativo de propiedades mecánicas de material sinterizado y de material sinterizado oxidado

Por último, y para ver el efecto de la oxidación en el comportamiento mecánico de los materiales, se procede a comparar las propiedades mecánicas antes y después de la oxidación al aire a 800°C durante 240 horas.

Resistencia Máxima a la Tracción

La totalidad de los resultados de la variación de la resistencia a tracción con la oxidación está reflejado en la figuras 5.91 a 5.94 donde se aprecia que la pérdida de resistencia no es significativa en el 409LNb, es ligera en el 430L y más pronunciada en el 434L.

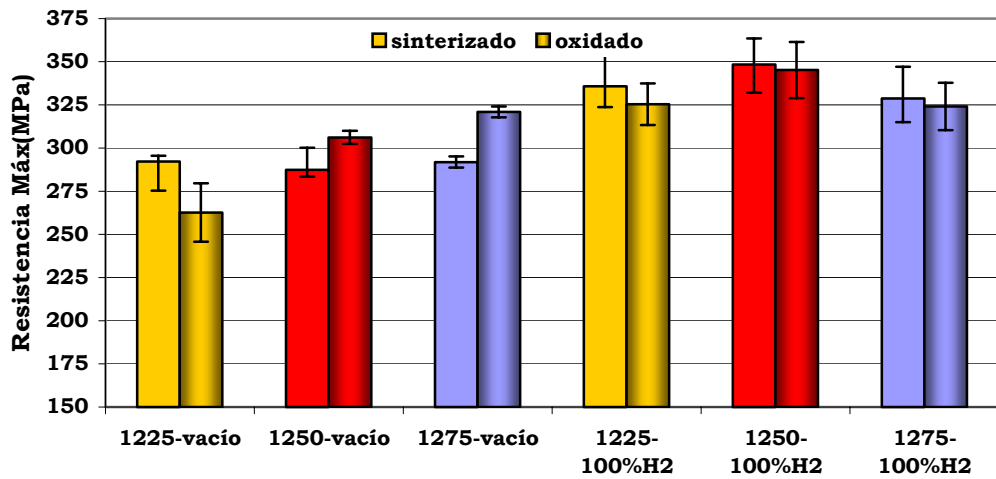


Figura 5.91: Resistencia máxima a tracción de 409LNb sinterizado en vacío y atmósfera 100%H₂ y oxidados a 800°C en aire durante 240 h

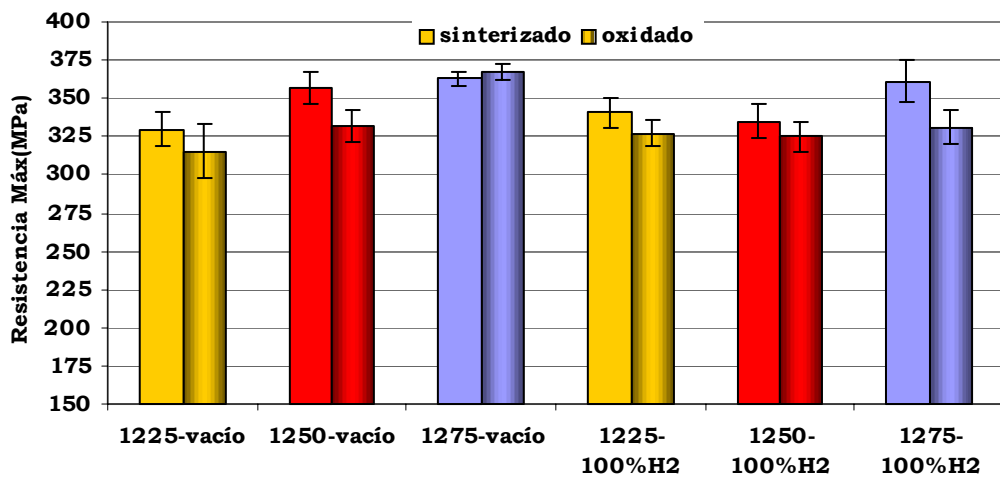


Figura 5.92: Resistencia máxima a tracción de 430L sinterizado en vacío y atmósfera 100%H₂ y oxidados a 800°C en aire durante 240 h

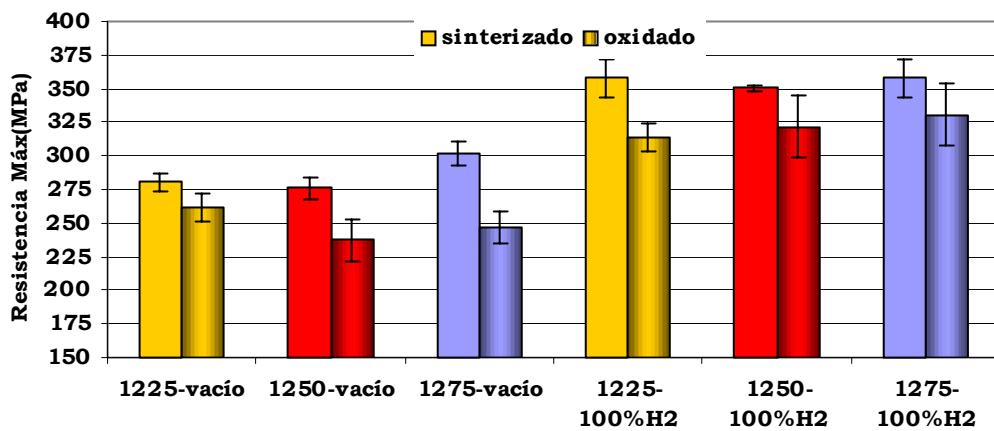


Figura 5.93: Resistencia máxima a tracción de 434L sinterizado en vacío y atmósfera 100%H₂ y oxidados a 800°C en aire durante 240 h

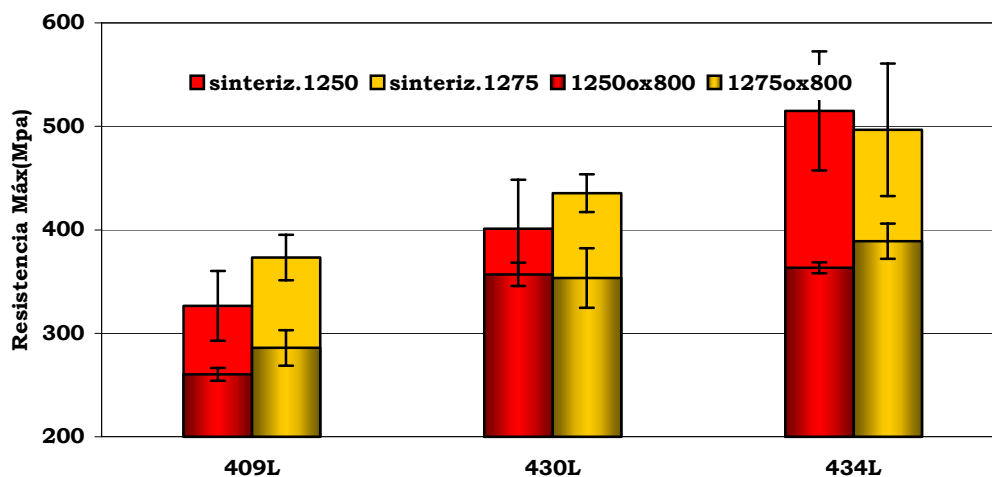


Figura 5.94: Resistencia máxima a tracción de aceros de distinta composición sinterizados en 75% H_2 /25% N_2 y oxidados a 800°C en aire durante 240 horas

En la figura 5.94 se ha observado que, en los aceros sinterizados en 75% H_2 /25% N_2 , aunque la resistencia de los sinterizados es elevada, la pérdida de propiedades tras la oxidación también es muy acusada.

A continuación, en formato resumen, se han comparado los materiales sinterizados en distintas atmósferas con una densidad de similar magnitud y a igual temperatura de oxidación como muestran las figuras 5.95 a 5.97, y por lo tanto, se ha estudiado el efecto de la atmósfera de sinterización. Se ha observado una fuerte mejora, respecto a la sinterización en vacío, con el uso de atmósfera de 100% H_2 y aún mayor con la de 75% H_2 /25% N_2 . Esta mejora con la sinterización en atmósferas ricas en H_2 es más acusada en aceros con mayor contenido en cromo como el 434L.

En las figuras 5.95 a 5.97 se ha observado una mejora de propiedades con el aumento de la temperatura de sinterización y una pérdida de propiedades tras la exposición a 800°C durante 240 horas; excepto en el 409LNb sinterizado en vacío donde se observa un aumento de la resistencia a la tracción tras la oxidación, como muestra la figura 5.94.

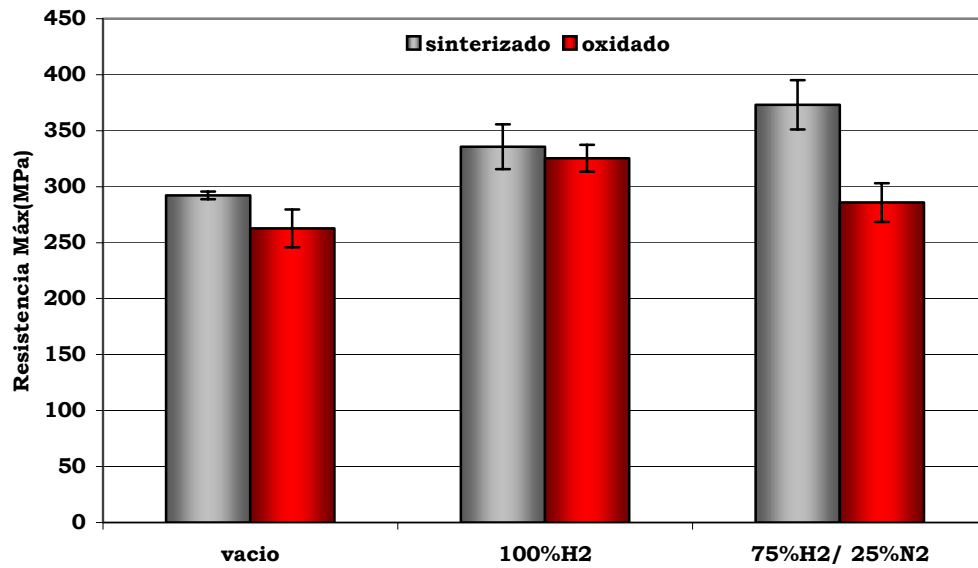


Figura 5.95: Resistencia máxima a tracción en el 409LNb sinterizado a 1225°C (vacío y 100%H₂) y 1275°C (75%H₂/25%N₂) y oxidado a 800°C en aire durante 240 horas

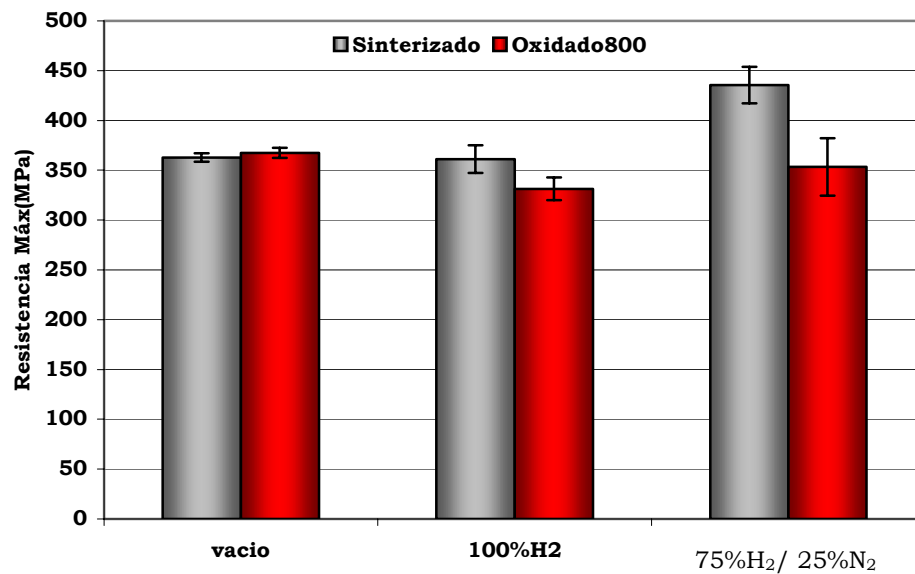


Figura 5.96: Resistencia máxima a tracción en el 430L sinterizado a 1275°C y oxidado a 800°C en aire durante 240 horas

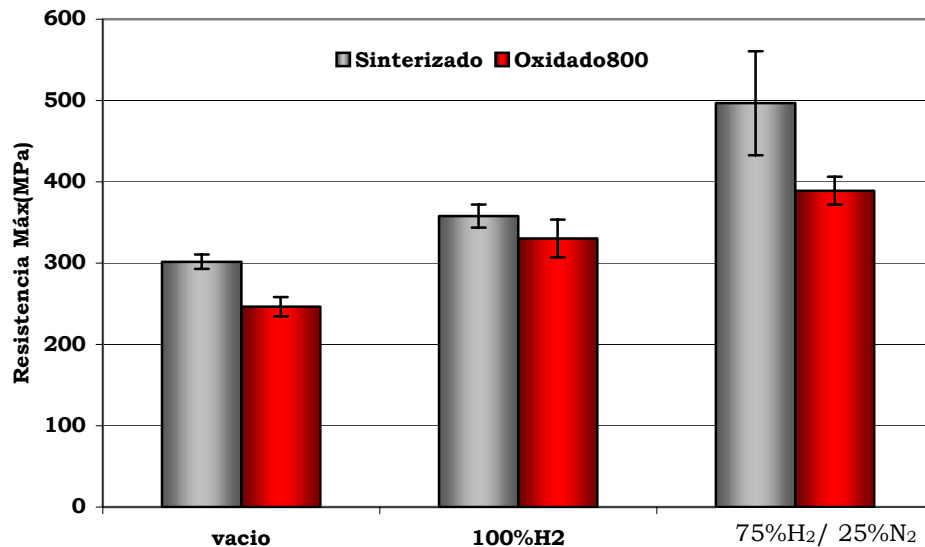


Figura 5.97: Resistencia máxima a tracción en el 434L sinterizado a 1275°C y oxidado a 800°C en aire durante 240 horas

Alargamiento a rotura

Al igual que en el apartado anterior, se han mostrado las distintas variaciones de esta propiedad en función de distintas variables como la composición, la atmósfera y temperatura de sinterización.

Las figuras 5.98 a 5.101 muestran, en general, una fuerte pérdida de ductilidad en todos los materiales sinterizados en vacío y en 75%H₂/25%N₂ después de oxidarlos a 800°C durante 240 horas. Sin embargo, en los materiales sinterizados en 100%H₂ y oxidados posteriormente a 800°C durante 240 horas presentan una mejora de la ductilidad (figuras 5.98 a 5.100).

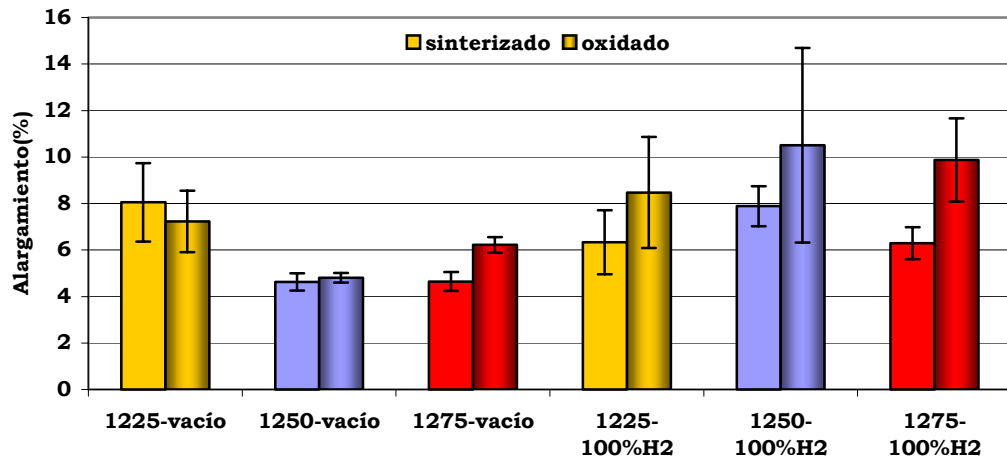


Figura 5.98: Alargamiento de 409LNb sinterizado en vacío y atmósfera de 100%H₂ y oxidados a 800°C en aire durante 240 horas

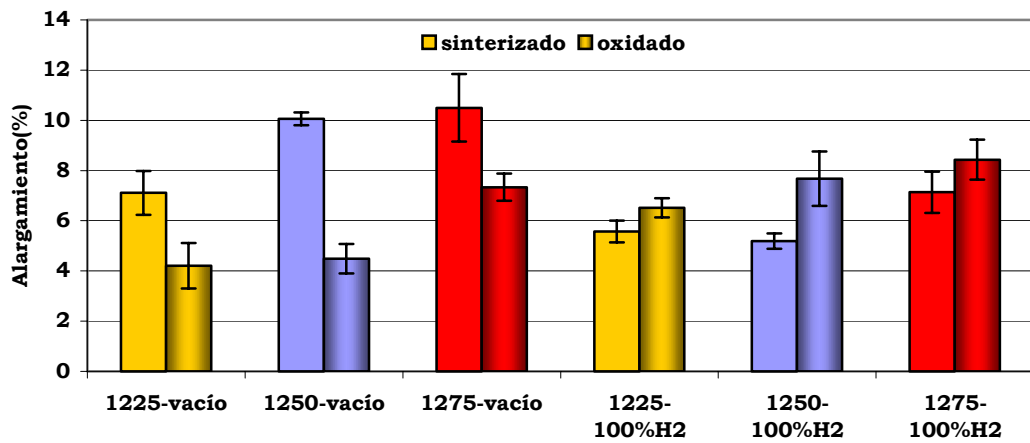


Figura 5.99: Alargamiento de 430L sinterizado en vacío y atmósfera de 100%H₂ y oxidados a 800°C en aire durante 240 horas

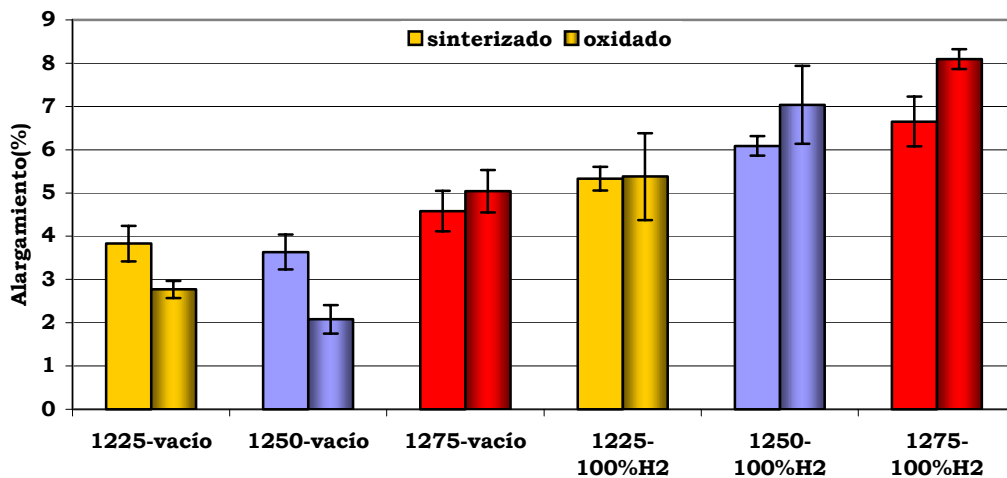


Figura 5.100: Alargamiento de 434L sinterizado en vacío y atmósfera de 100%H₂ y oxidados a 800°C en aire durante 240 horas

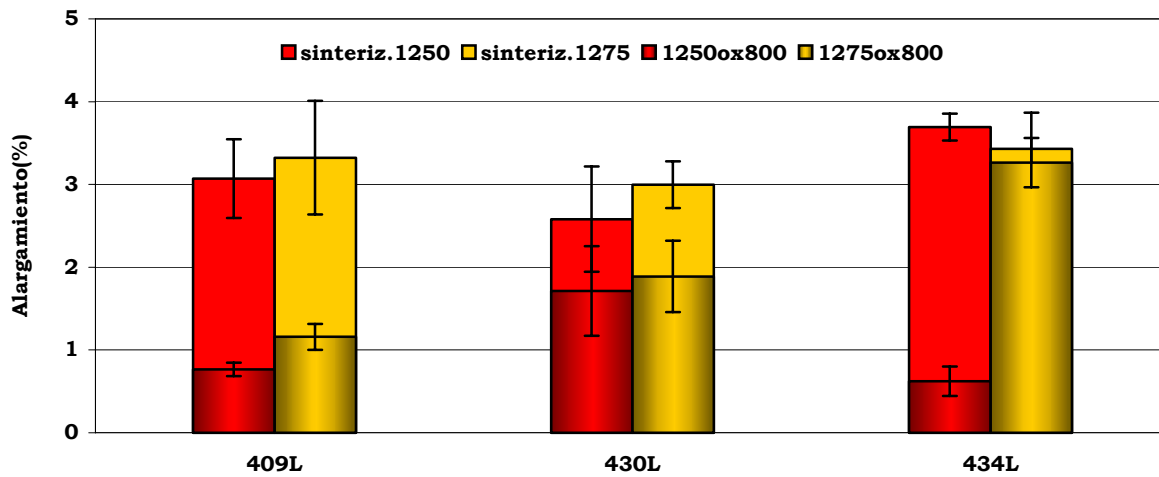


Figura 5.101: Alargamiento de aceros de distinta composición sinterizados en $75\%H_2/25\%N_2$ y oxidados a $800^\circ C$ en aire durante 240 horas

A continuación, en formato resumen, se han comparado los materiales sinterizados en distintas atmósferas con una densidad de similar magnitud y a igual temperatura de oxidación como muestran las figuras 5.102 a 5.104, y por lo tanto, se ha estudiado el efecto de la atmósfera de sinterización.

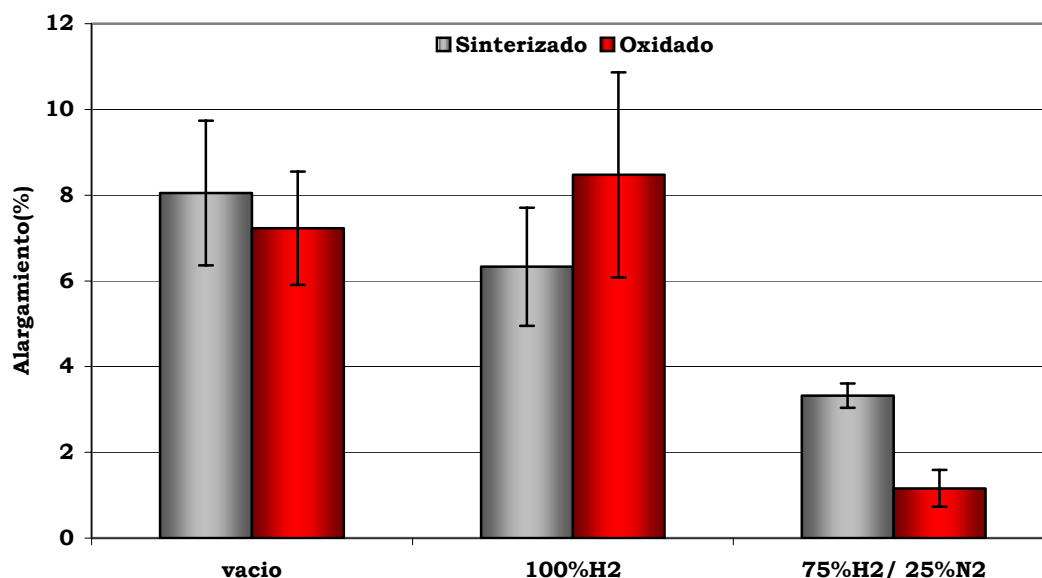


Figura 5.102: Alargamiento en el 409LNb sinterizado a $1225^\circ C$ (vacío y $100\%H_2$) y $1275^\circ C$ ($75\%H_2/25\%N_2$) y oxidado a $800^\circ C$ en aire durante 240 horas

Se observa que en el 409LNb y 430L el máximo alargamiento se alcanza en los materiales sinterizados en vacío, sin embargo el 434L es más dúctil cuando se sinteriza en 100%H₂ y más frágil si la sinterización ocurre en vacío y 75%H₂/25%N₂.

Además se observa que tras la oxidación la ductilidad aumenta en los materiales sinterizados en 100%H₂ y disminuye en los sinterizados en vacío y 75%H₂/25%N₂.

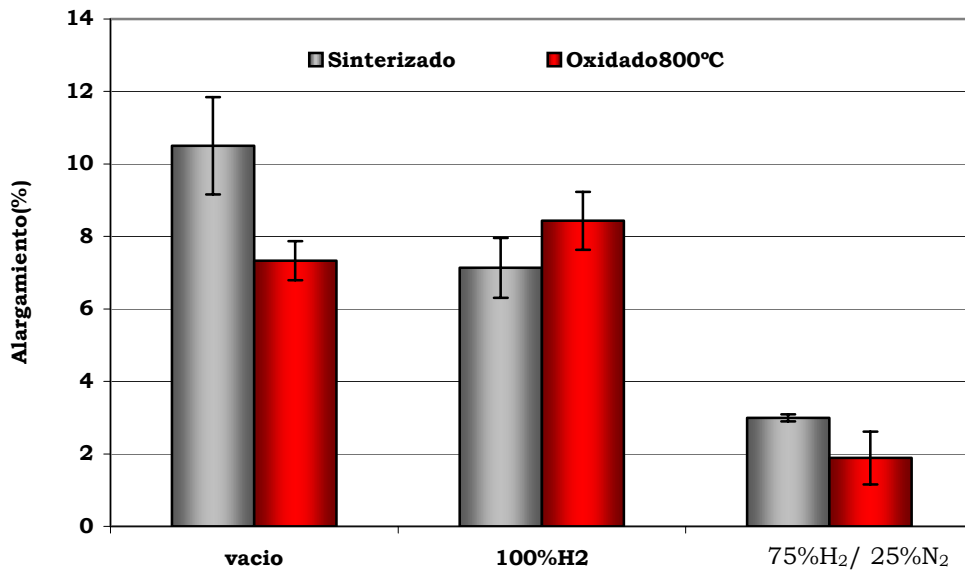


Figura 5.103: Alargamiento de 430L sinterizado en distintas atmósferas y oxidados a 800°C en aire durante 240h

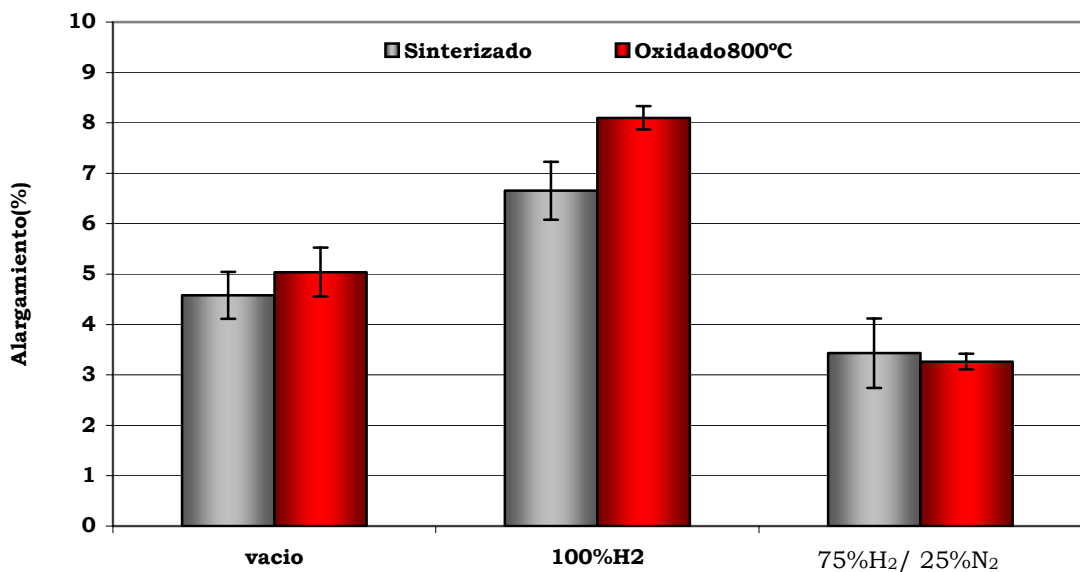


Figura 5.104: Alargamiento de 434L sinterizado en distintas atmósferas y oxidados a 800°C en aire durante 240h

5.3. CARACTERIZACIÓN ACEROS INOXIDABLES FERRÍTICOS MODIFICADOS P/M

5.3.A) Estudio previo de la densidad de los materiales en verde

La figura 5.105 muestra la densidad en verde de los materiales modificados. Se ha observado que cuanto más aleado en silicio está el material (aún en cantidades muy pequeñas) la compactación se ve dificultada. Sin embargo, la adición del 0,5% de ytria mejora la compactación sensiblemente.

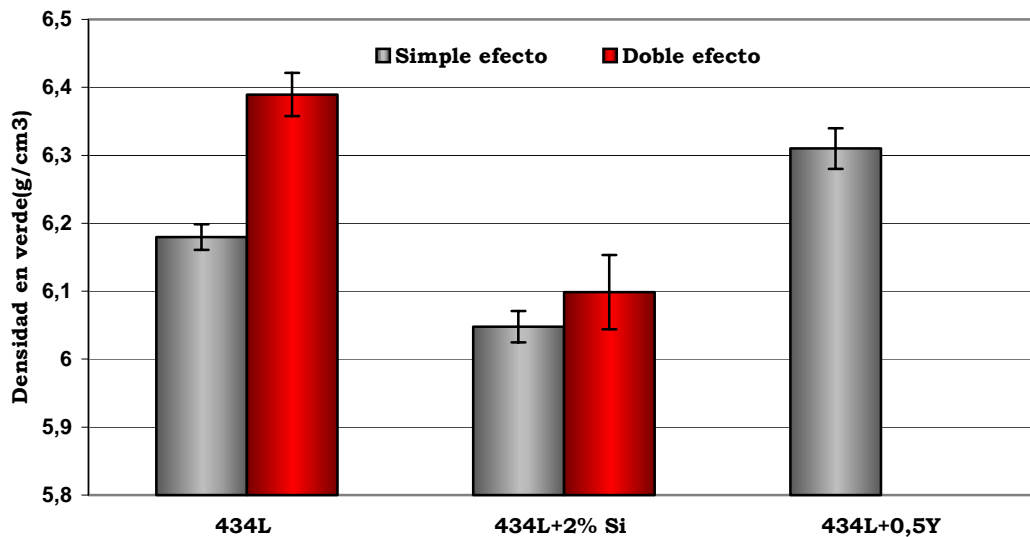


Figura 5.105: Comparación de la densidad en verde de aceros inoxidables compactados uniaxialmente con simple y doble efecto

Los materiales utilizados para sinterizar fueron los compactados uniaxialmente con simple efecto, excepto el 434L+2%Si sinterizado en 100%H₂ que fue compactado uniaxialmente con doble efecto.

5.3.B) Propiedades Físicas

Variación Dimensional

La figura 5.106 muestra la variación dimensional tras sinterizar en vacío, excepto el 434L+2%Si que también se sinterizó en atmósfera de 100%H₂. Se ha observado un aumento de la contracción con el aumento de la temperatura de sinterización; siendo similar en los tres materiales en vacío. En 100%H₂ el 434L+2%Si contrae más que el mismo material cuando se sinteriza en vacío.

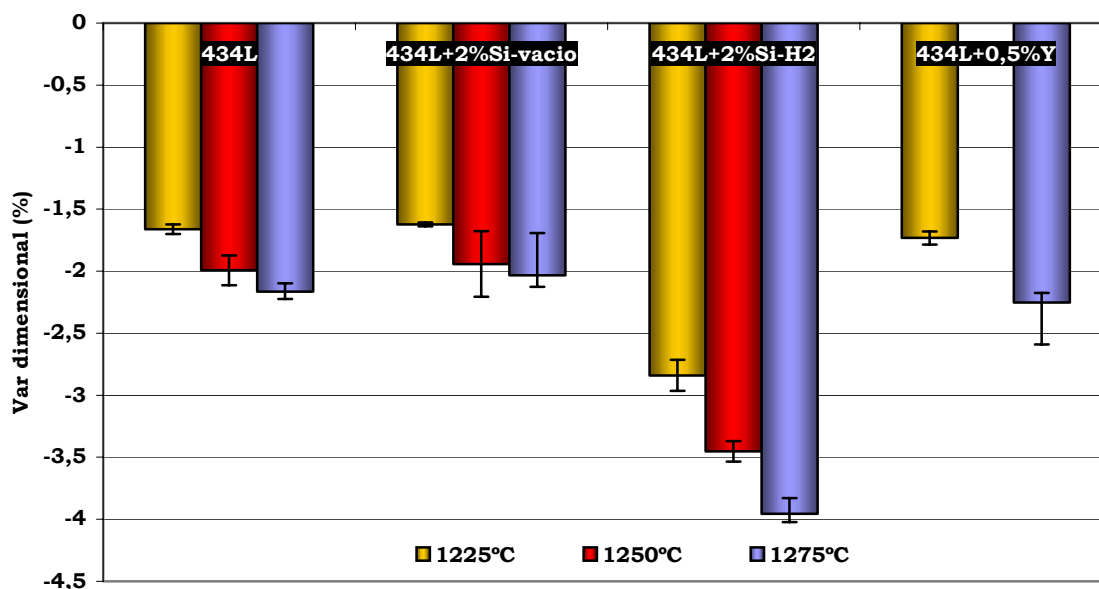


Figura 5.106: Variación dimensional de los aceros sinterizados en vacío y 100%H₂

Densidad de Sinterización y Porosidad

La figura 5.107 muestra la densidad de sinterización de los materiales observando que disminuye apreciablemente en el 434L+0.5%yttria.

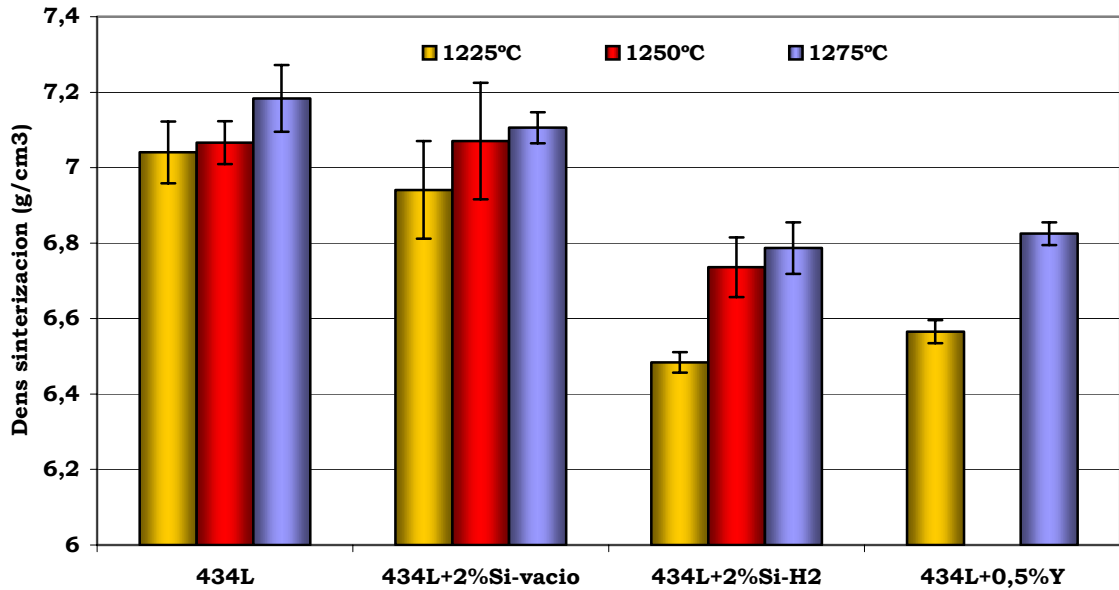


Figura 5.107: Densidad de sinterización de los aceros sinterizados en vacío y 100% H_2

Se ha observado la porosidad de los materiales mediante análisis de imagen y los resultados aparecen reflejados en la figura 5.108. Se puede observar principalmente un aumento en la porosidad del 434L+0,5%yttria. El 434L+2%Si sinterizado en 100% H_2 es más poroso que el mismo material sinterizado en vacío.

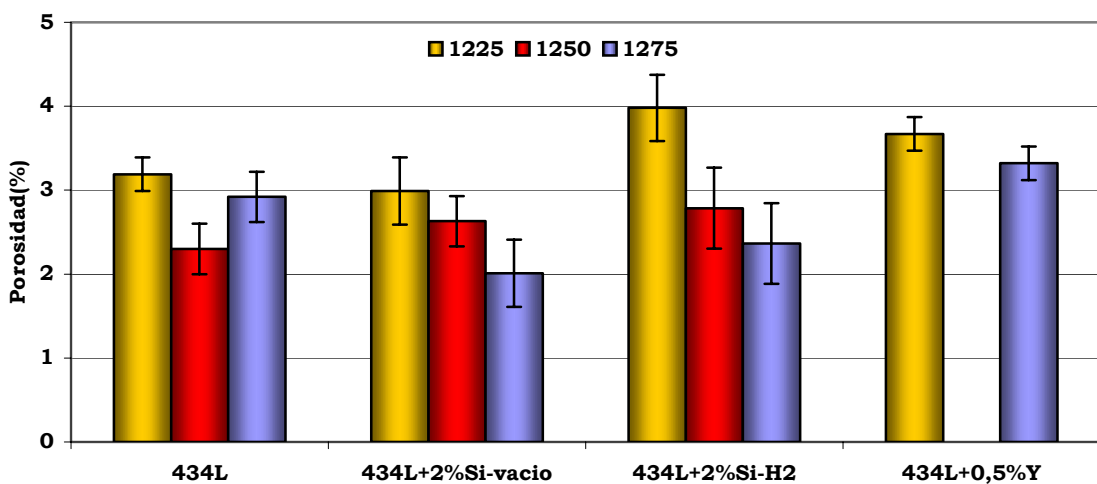


Figura 5.108: Porosidad de los aceros sinterizados en vacío y 100% H_2

5.3.C) Análisis Metalográfico

Al igual que se ha realizado para los aceros base se ha estudiado la microestructura de los materiales modificados con los que se ha trabajado.

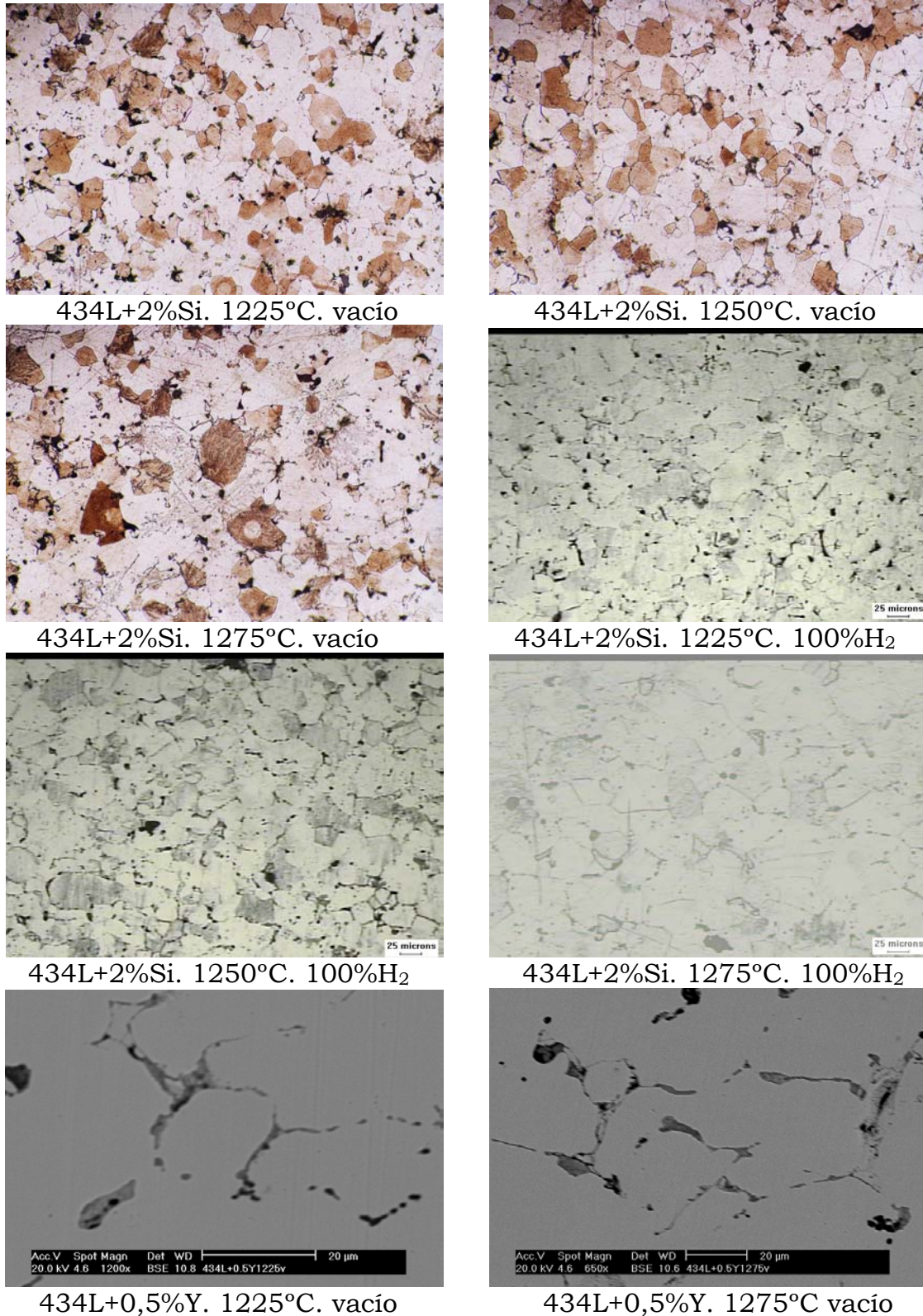


Figura 5.109: Metalografía de los aceros sinterizados en vacío y 100% H₂

De esta forma, se ha observado el comportamiento de las adiciones de silicio e ytria realizados al material base 434L como muestra la figura 5.109. Se observa una microestructura ferrítica en ambos casos, sin embargo en el material con ytria se ha observado que aunque ésta no ha difundido completamente en el material está bien integrada en él, ya que, aunque queden restos, gran parte ha difundido a través de los límites de grano

Para el análisis químico de elementos como el ytrio se ha utilizado un microanálisis con microsonda en el MEB y de este modo se ha determinado que ha difundido por los límites de grano hacia la matriz como se muestra en la tabla 5.25.

Acero	%Fe	%Cr	%Si	%Y
1225°C	76,55	18,73	1,81	2,91
1275°C	77,09	18,92	1,93	2,06

Tabla 5.25: Análisis expresado en % en peso de la zona de acero cercana a la zona de límite de grano por donde difunde la ytria

5.3.D) Estudio de las propiedades mecánicas

Al igual que se hizo con los aceros inoxidable sin modificar, tras la caracterización de las propiedades físicas se ha realizado un estudio de las propiedades mecánicas.

Dureza

La figura 5.110 muestra un aumento de la dureza debido al aumento de la temperatura de sinterización y a la adición del silicio mejorando apreciablemente hasta 120-125 HV. Sin embargo la adición de ytria no mejora esta propiedad.

Se ha observado que la dureza del 434L con la adición del Si mejora mucho en vacío y solo moderadamente en 100%H₂.

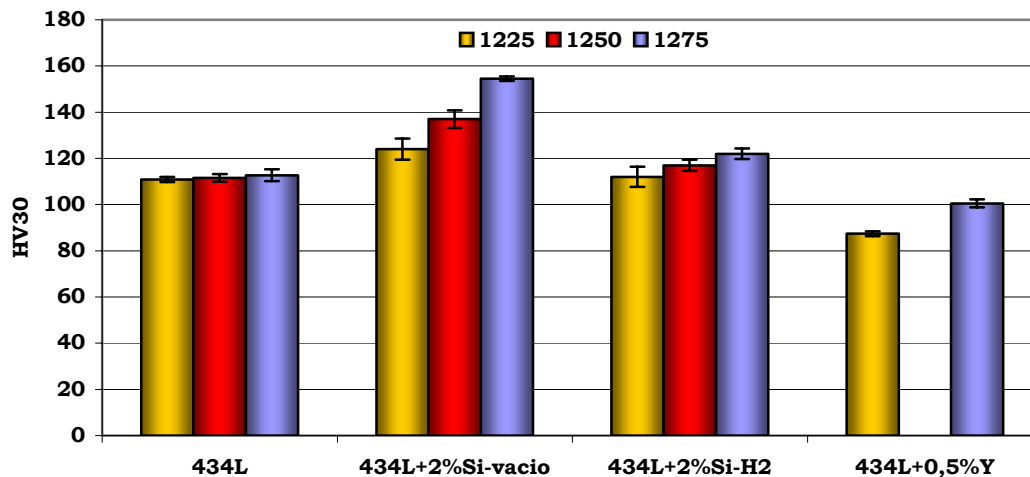


Figura 5.110: Dureza de los aceros sinterizados en vacío y 100% H_2

Propiedades a Tracción

Se han evaluado la resistencia a tracción y el alargamiento de los aceros inoxidables ferríticos modificados.

La figura 5.111 nos muestra una mejora de propiedades mecánicas con la adición del 2% de silicio y una leve pérdida de resistencia con la adición del 0,5% de ytria.

La figura 5.112 muestra un aumento elevado de la ductilidad del material base con la adición de silicio. Sin embargo, con la ytria se produce una ligera caída del alargamiento.

Posteriormente se realizó un estudio de las superficies de fractura de los materiales ensayados a tracción. Las figuras 5.113 y 5.114 muestra las microfracturas de los aceros modificados.

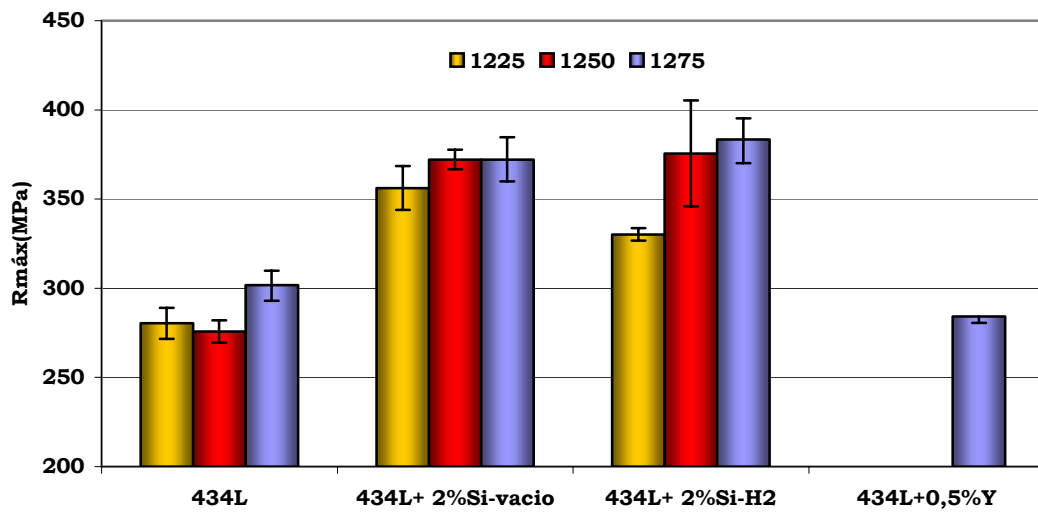


Figura 5.111: Resistencia tracción de los aceros sinterizados en vacío y 100% H_2

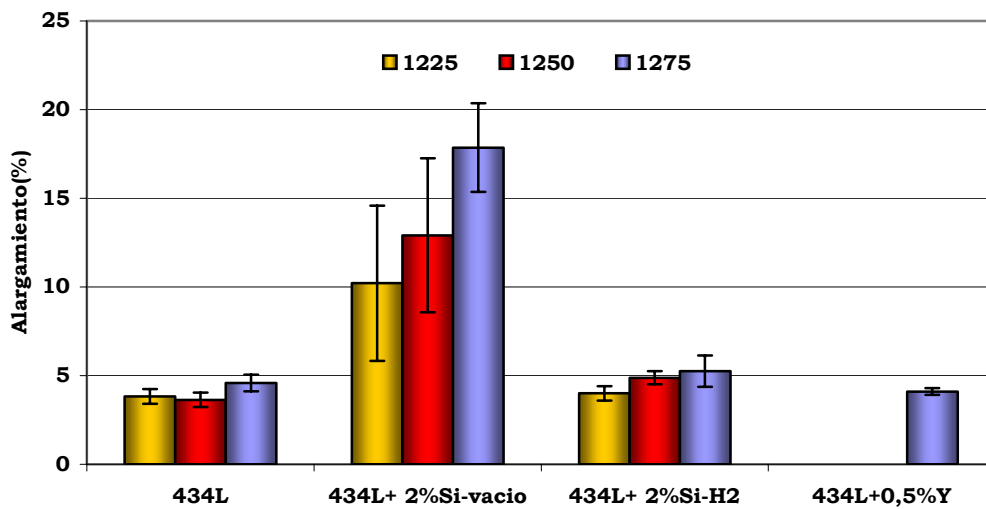


Figura 5.112: Alargamiento de los aceros sinterizados en vacío y 100% H_2

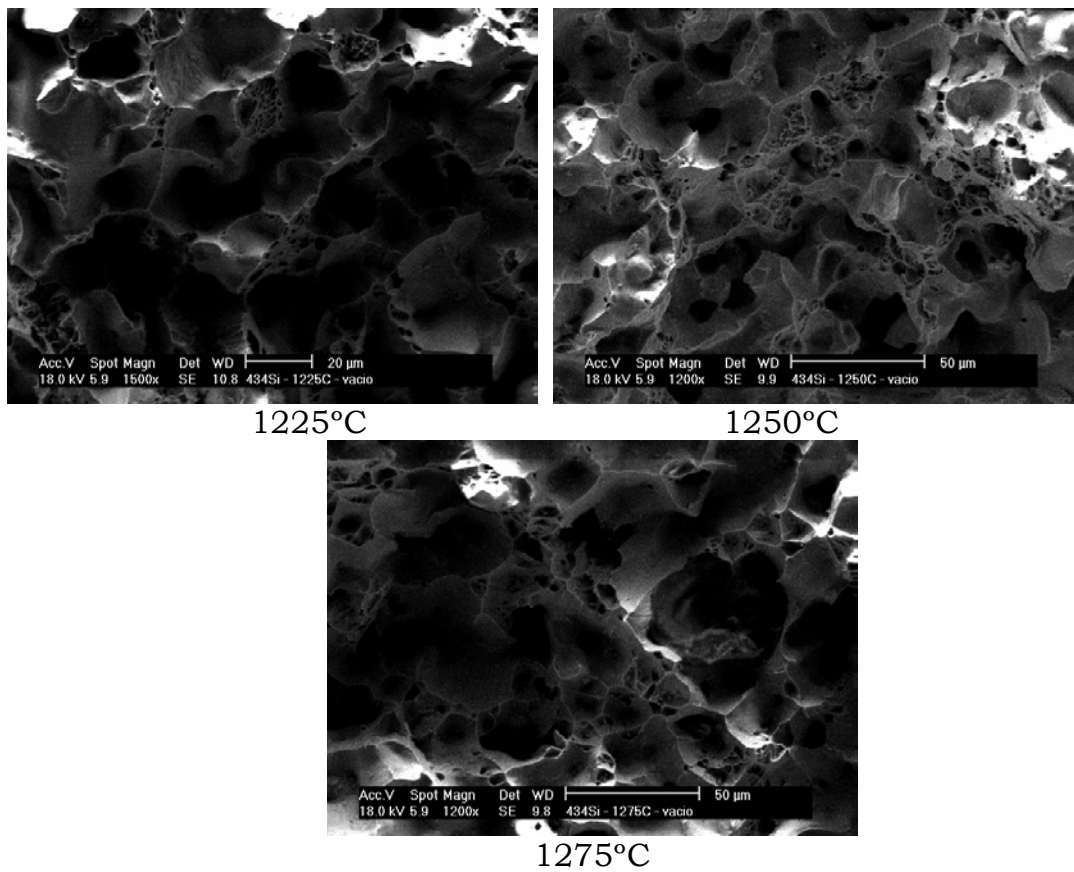


Figura 5.113: Superficie de fractura del acero 434L+2%Si sinterizados en vacío

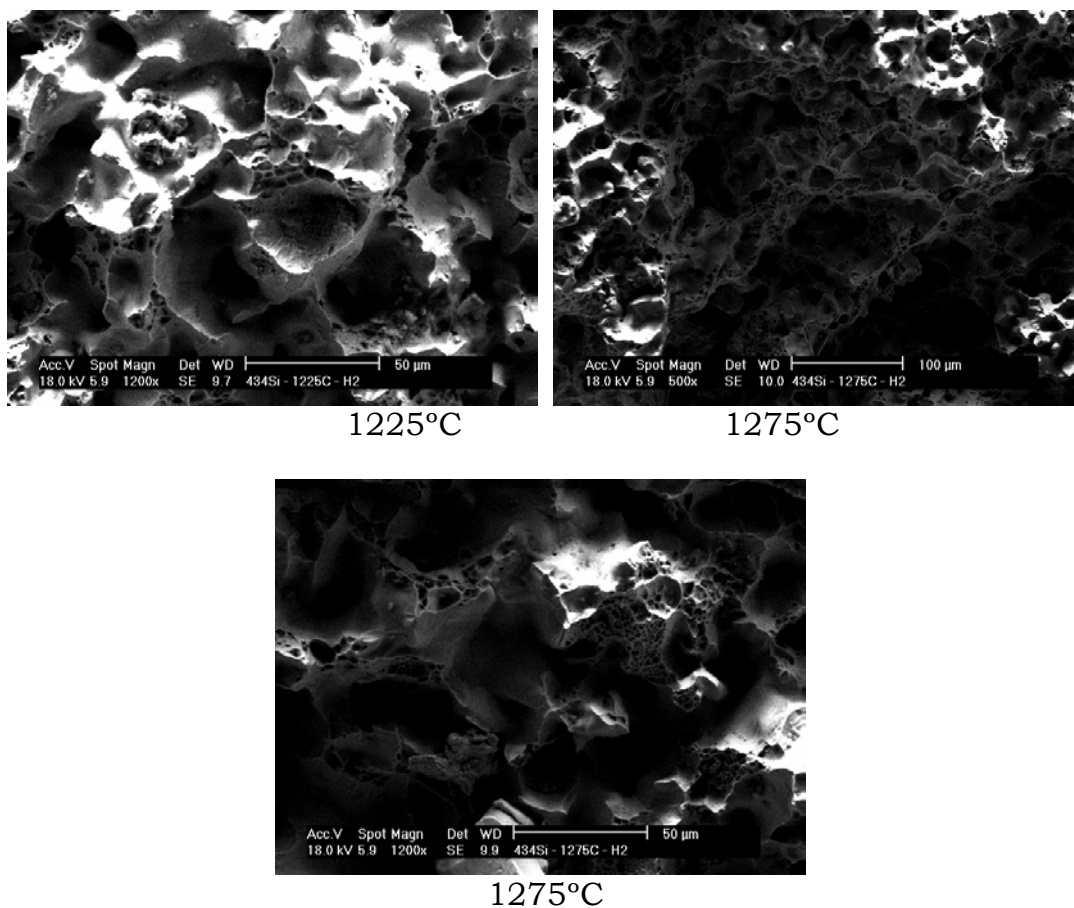


Figura 5.114: Superficie de fractura del acero 434L+2%Si sinterizado en 100%H₂

5.3.E) Estudio de la resistencia a la corrosión

Las figuras 5.115 a 5.117 muestran las curvas de polarización que se han obtenido en medio Na_2SO_4 0,1M para los aceros modificados.

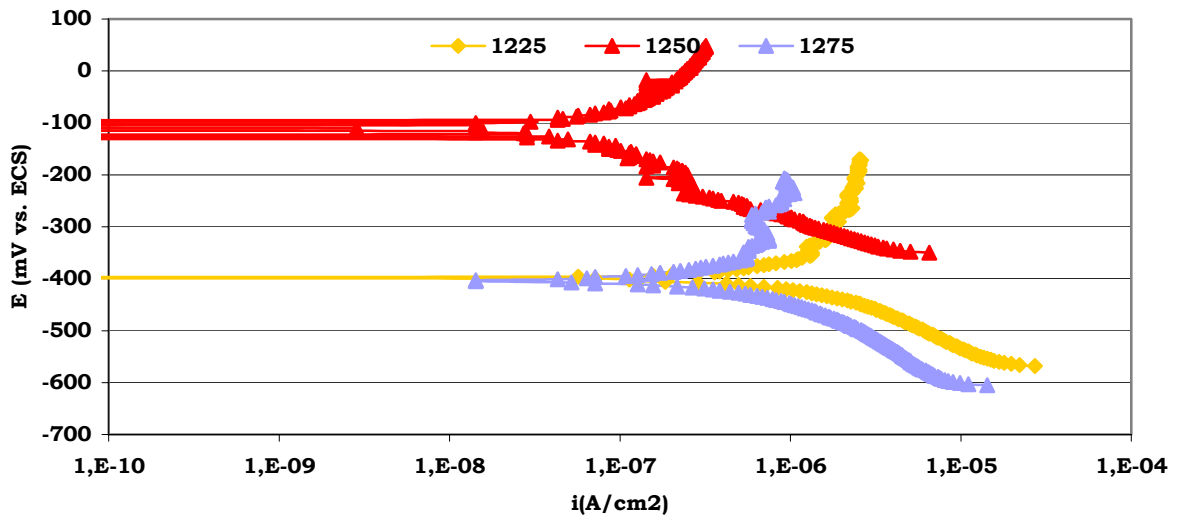


Figura 5.115: Curvas de polarización en Na_2SO_4 del acero 434L+2%Si sinterizado en vacío

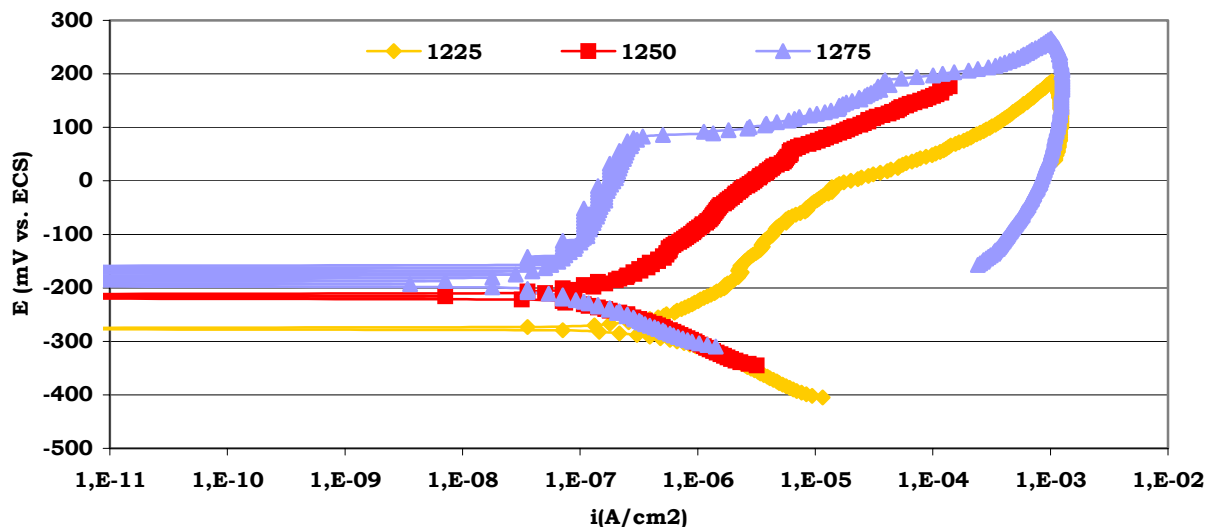


Figura 5.116: Curvas de polarización Na_2SO_4 del acero 434L+2%Si sinterizado en atmósfera 100% H_2

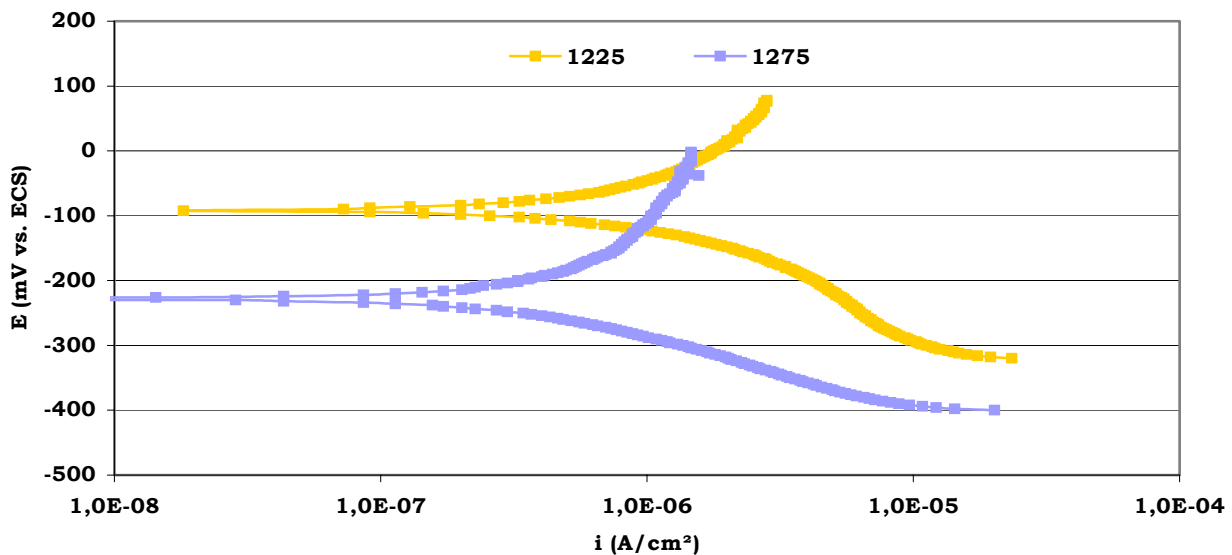


Figura 5.117: Curvas de polarización en Na_2SO_4 del acero 434L+0,5Y sinterizado envacío

La tabla 5.26 muestra los parámetros de corrosión obtenidos en estos ensayos. Se ha observado que a mayores temperaturas de sinterización tenemos potenciales más nobles, intensidades de corrosión menores y en general la resistencia de polarización aumenta, por lo que las propiedades frente a la corrosión mejoran.

Acero	T sint (°C)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (A/cm ²)
434L+2%Si Vacío	1225	-396	9,05E-07
	1250	-110	8,61E-08
	1275	-403	4,02E-07
434L+2%Si 100%H₂	1225	-282	7,39E-07
	1250	-216	2,15E-07
	1275	-195	7,46E-08
434L+0,5%Y₂O₃	1225	-92	4,62E-07
	1275	-224	8,91E-07

Tabla 5.26: Parámetros de corrosión de aceros sinterizados en vacío y 100%H₂, y ensayados en Na_2SO_4 0,1M

A continuación se han realizado ensayos EIS, mostrando los diagramas Nyquist y Bode en las figuras 5.118 y 5.119.

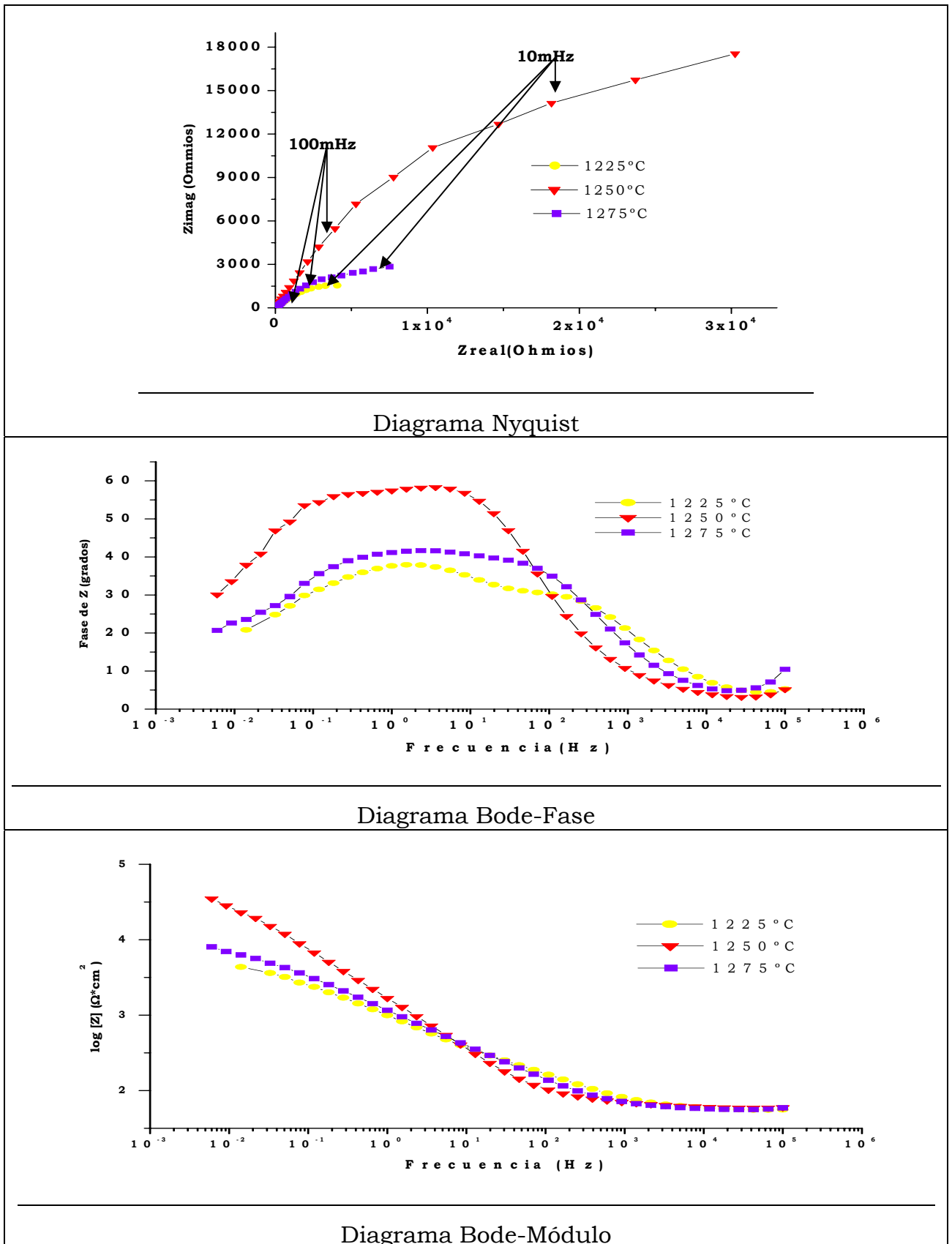


Figura 5.118: Diagramas EIS del 434L+2%Si sinterizado en vacío

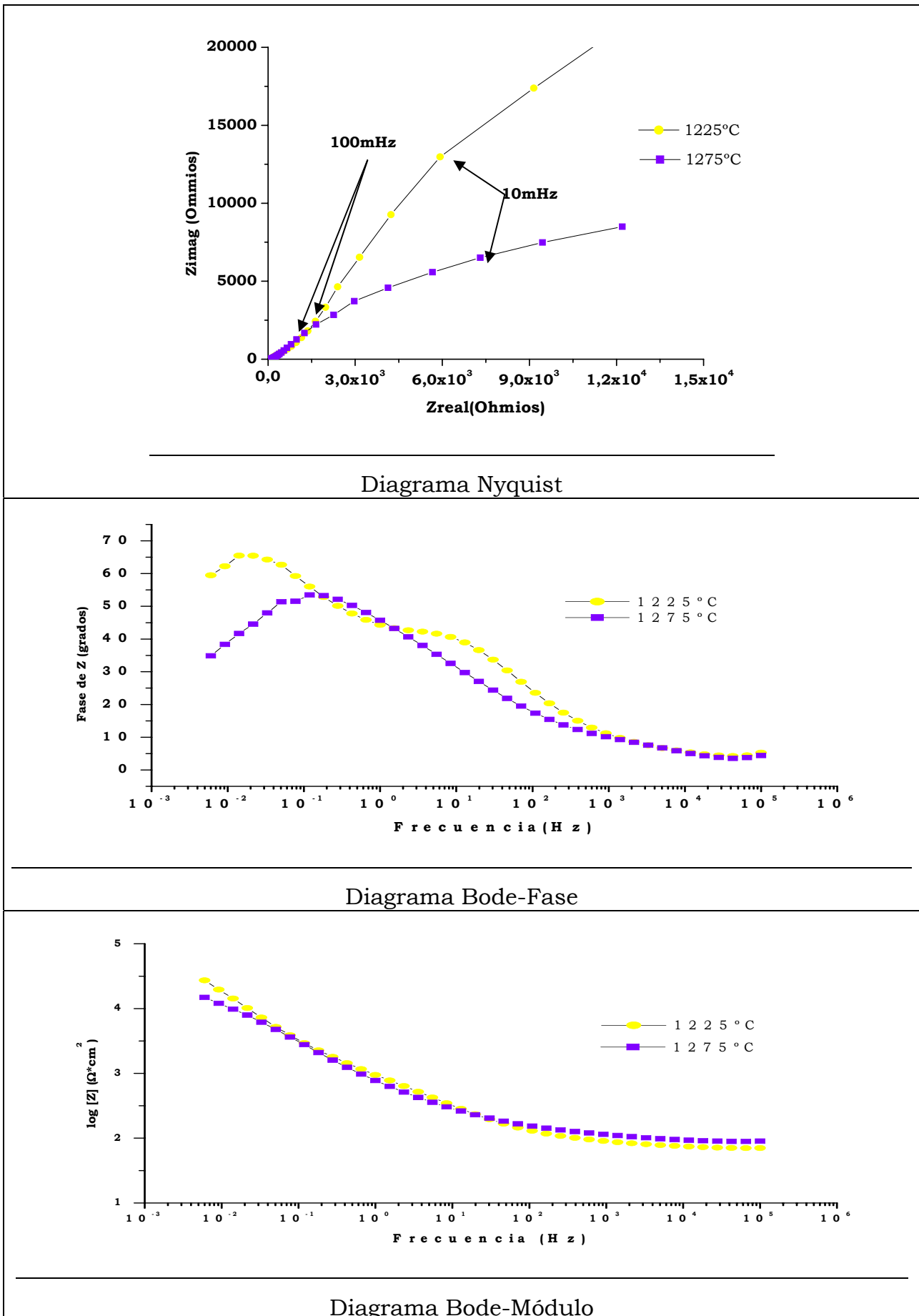


Figura 5.119: Diagramas EIS del 434L+0,5%Y sinterizado en vacío

Los resultados se han resumido en la tabla 5.27.

Acero	T _{sinter.} (°C)	R ₁ (Ω*cm ²)	C ₁ (F/cm ²)	n ₁	R ₂ (Ω*cm ²)	C ₂ (F/cm ²)	n ₂
434L+2%Si	1225	68	2,3E-05	0,73	6685	8,6E-04	0,70
	1250	124	8,3E-04	1,00	52500	4,3E-04	0,71
	1275	67	1,1E-04	0,87	9980	7,5E-04	0,56
434L+0,5%Y	1225	1794	3,1E-04	0,55	81632	1,0E-03	0,89
	1275	905	3,1E-03	0,33	22192	1,1E-03	0,74

Tabla 5.27: Parámetros de EIS de materiales sinterizados en vacío

La simulación de los diagramas de Nyquist obtenidos también se realizó siguiendo un circuito equivalente como el que se muestra en la figura 5.41, con dos sistemas resistencia-condensador.

5.4. ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA

Después de evaluar las propiedades físicas y mecánicas de los materiales modificados, se ha realizado un estudio de la oxidación a alta temperatura de estos materiales. Esta es la principal propiedad que se ha buscado mejorar sin disminuir sus propiedades mecánicas.

5.4.A) Técnicas de caracterización a posteriori. Estudio comparativo de ganancia de masa y caracterización de óxidos.

La figura 5.120 refleja la ganancia de masa a tiempos medios de exposición de estos materiales en comparación con el material base 434L. Se ha observado una leve mejoría, es decir una menor ganancia de masa, a bajas temperaturas de sinterización.

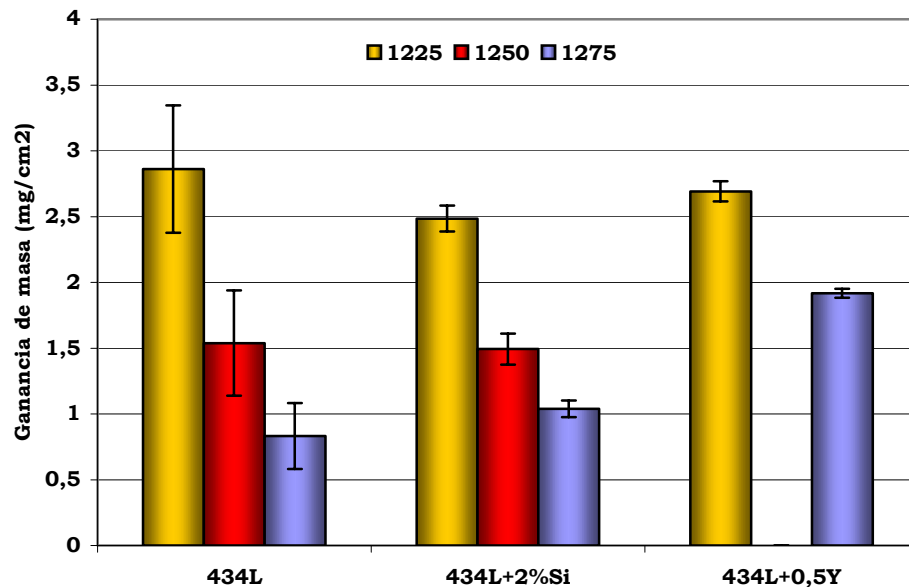


Figura 5.120: Ganancia de masa de aceros sinterizados en vacío a diferentes temperaturas tras 48 horas de exposición a 800°C

La figura 5.121 refleja lo mismo que la figura 5.120 pero los materiales fueron ensayados a 900°C. Observando una mejora con las adiciones de silicio e ytria.

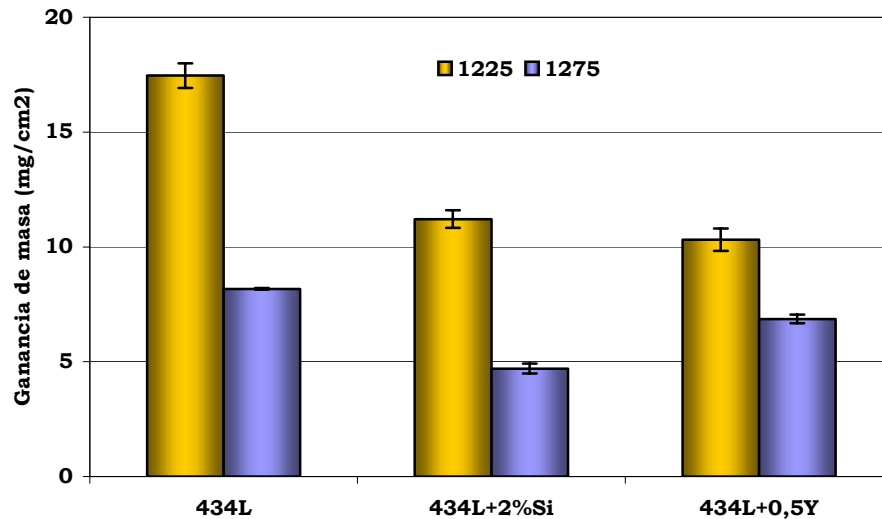


Figura 5.121: Ganancia masa de aceros sinterizados en vacío a diferentes temperaturas tras 48 horas de exposición a 900°C

Posteriormente se ha realizado el mismo ensayo pero a tiempos de exposición más largos (240 horas), en probetas sinterizadas a 1275°C en vacío de máxima densidad, mostrando los resultados en la figura 5.122.

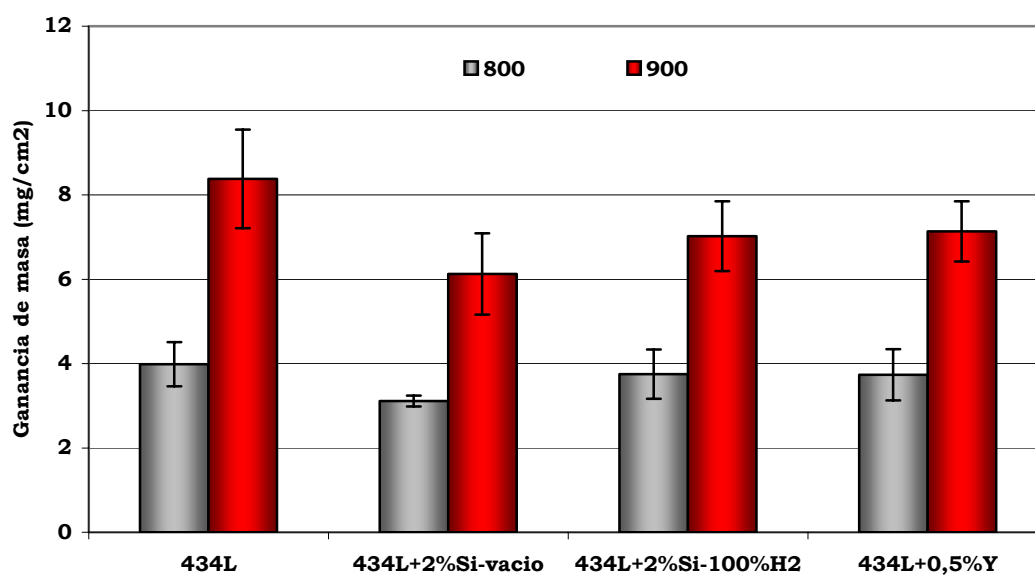


Figura 5.122: Ganancia masa de aceros sinterizados en vacío a 1275°C tras 240 horas de exposición a 800 y 900°C

Posteriormente se han caracterizado los óxidos formados en la superficie de los aceros modificados, mediante DRX como muestran las figuras 5.123 a 5.128 y mediante microanálisis de los óxidos observados mediante MEB que se muestran en las figuras 5.129 a 5.131.

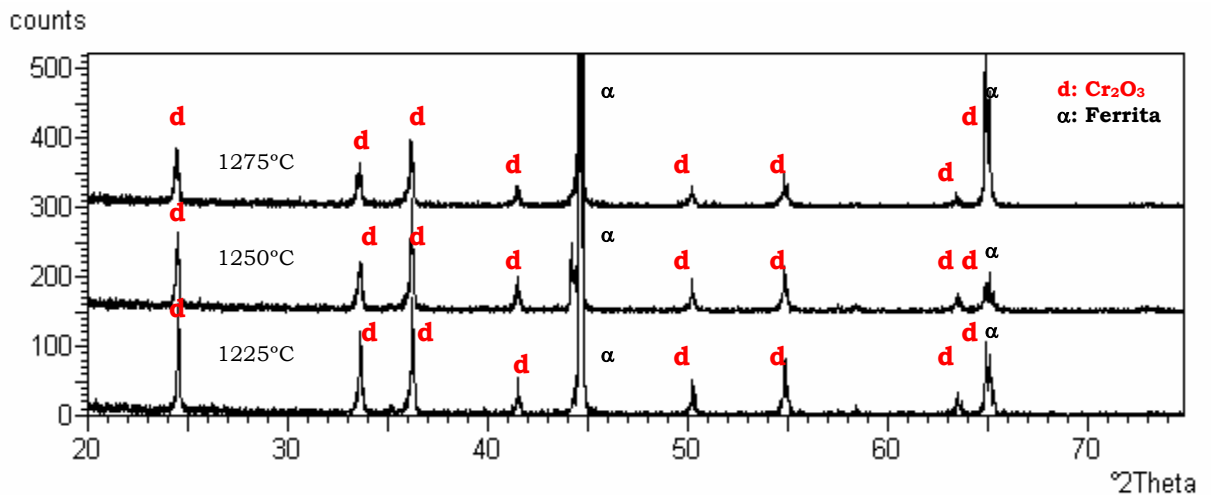


Figura 5.123: Difractograma de RX del 434L+2Si sinterizado en vacío y oxidado a 800°C durante 48 horas

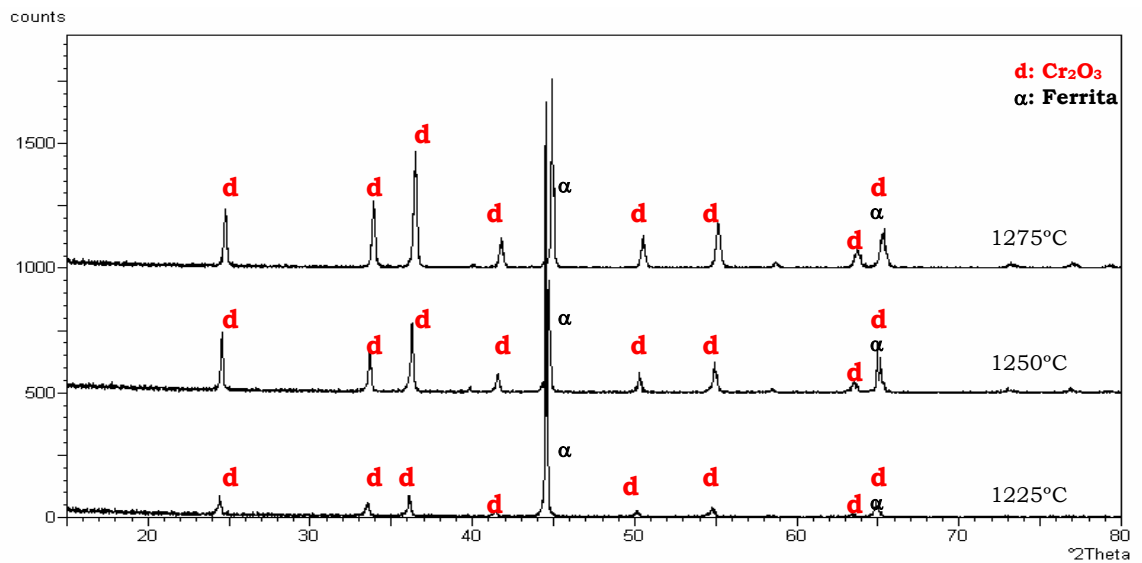


Figura 5.124: Difractograma de RX del 434L+2Si sinterizado en vacío y oxidado a 800°C durante 240 horas

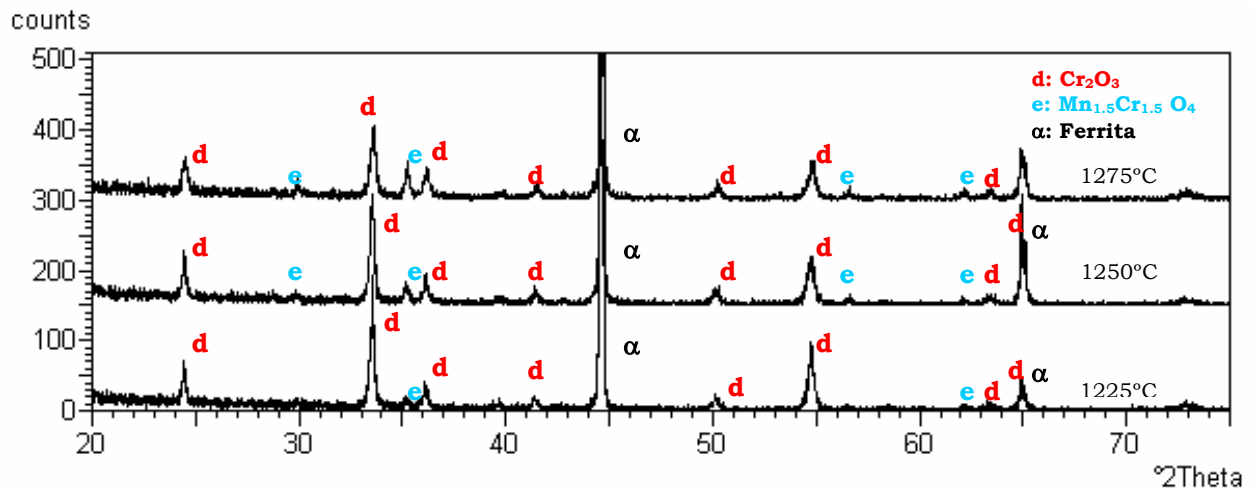


Figura 5.125: Difractograma de RX del 434L+2Si sinterizado en 100% H_2 y oxidado a 800°C durante 240 horas

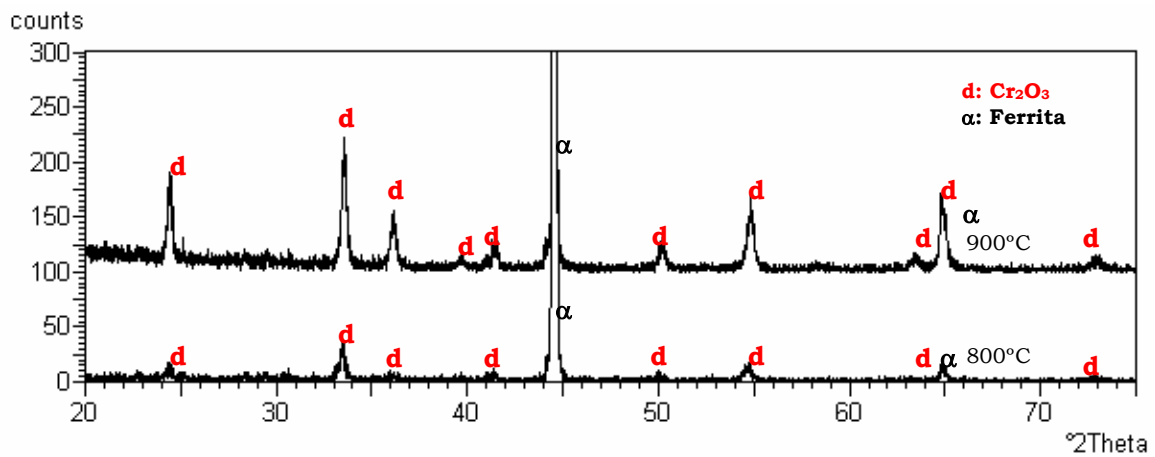


Figura 5.126: Difractograma de RX del 434L+0,5%Y sinterizado en vacío a 1225°C y oxidado durante 48 horas

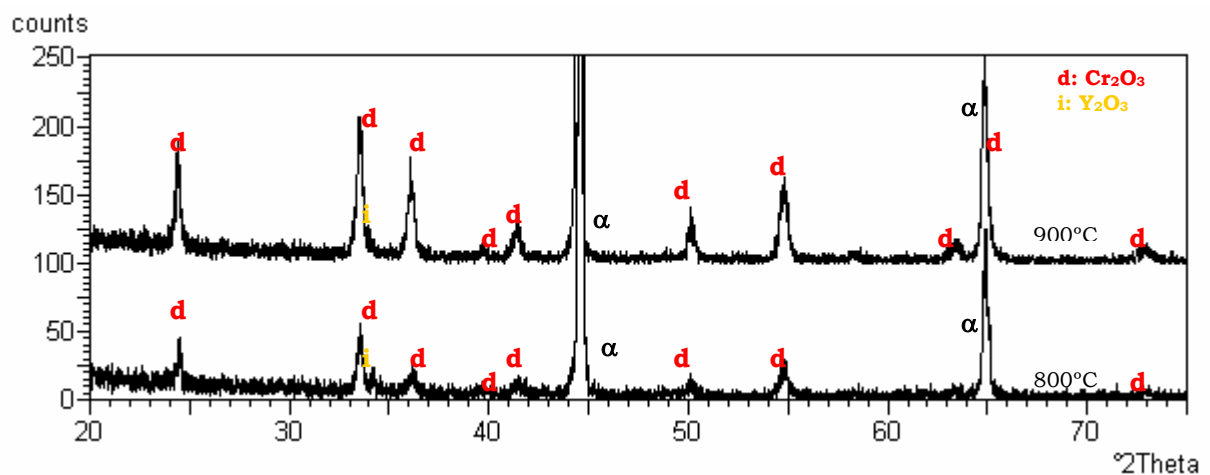


Figura 5.127: Difractograma de RX del 434L+0,5%Y sinterizado en vacío a 1275°C y oxidado durante 48 horas

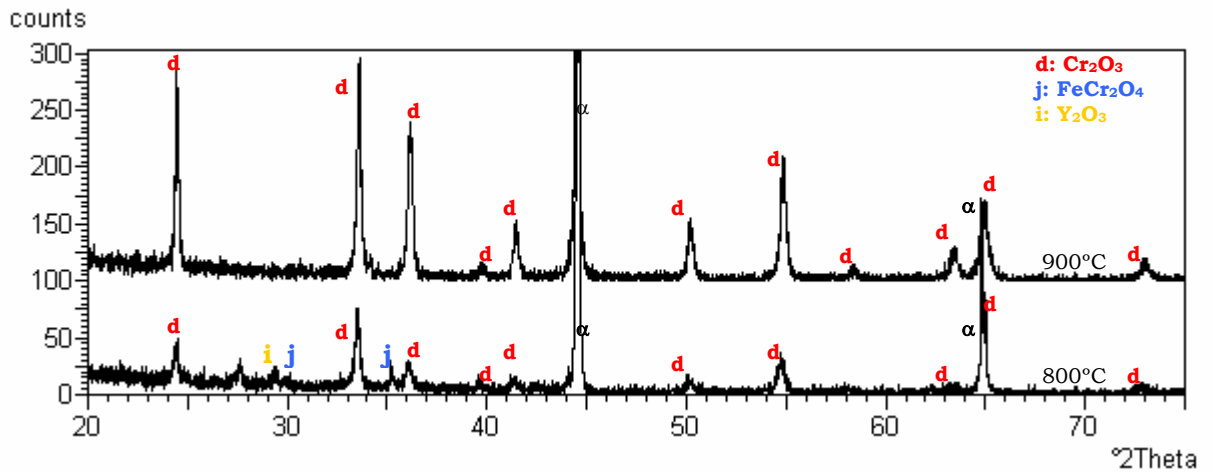


Figura 5.128: Difractograma de RX 434L+0,5%Y sinterizado en vacío a 1275°C y oxidado durante 240 horas

Los resultados de los difractogramas de RX de los aceros modificados expuestos a 800°C durante 240 horas se resumen en la tabla 5.28.

Material	T sinter(°C)	Fases detectadas
434L+2Si Vacío	1225	α , Cr_2O_3
	1250	α , Cr_2O_3
	1275	α , Cr_2O_3
434L+2Si 100% H_2	1225	α , Cr_2O_3 , $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$
	1250	α , Cr_2O_3 , $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$
	1275	α , Cr_2O_3 , $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$
434L+0,5%Y Vacío	1275	α , Cr_2O_3 , FeCr_2O_4 , Y_2O_3 oxidado a 800°C
434L+0,5%Y Vacío	1275	α , Cr_2O_3 , FeCr_2O_4 oxidado a 900°C

Tabla 5.28: Fases identificadas tras 240 horas de exposición a 800°C

A continuación se observaron las capas de óxido formadas mediante MEB y se realizó análisis mediante EDS. En el 434L+2%Si sinterizado en vacío se observó una capa de Cr_2O_3 a todas las temperaturas (véase figura 5.129), tal y como muestra el análisis mediante EDS que refleja la tabla 5.29.

Fases	Cr ₂ O ₃
Elemento	%wt
O	26,74
Cr	73,26

Tabla 5.29: Microanálisis EDS de los óxidos formados en la superficie del 434L+2%Si sinterizado en vacío tras oxidar a 800°C durante 240 horas

En la figura 5.129 se ha observado que superficialmente la capa tiene una morfología de finos cristales de Cr₂O₃ donde ocasionalmente aparecen placas de Cr₂O₃ y que transversalmente es una capa muy compacta y adherente.

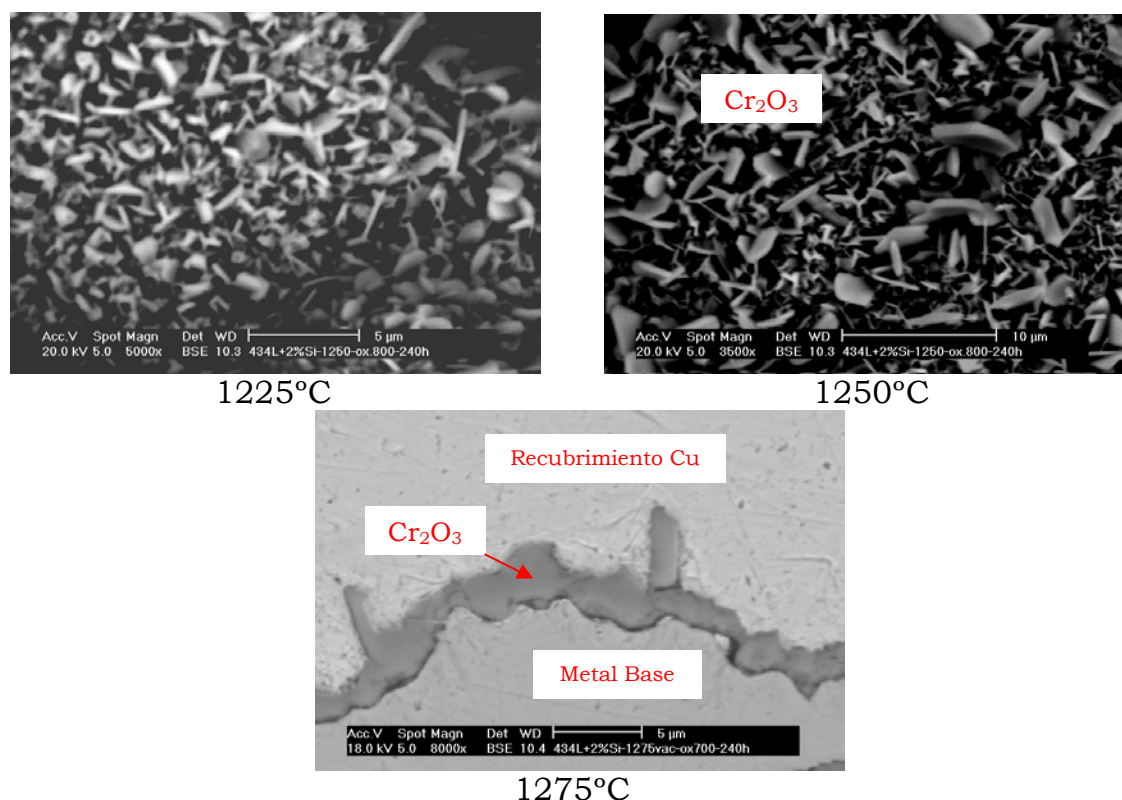


Figura 5.129: Micrografías MEB del 434L+2%Si sinterizado en vacío a distintas temperaturas y oxidado a 800°C durante 240 horas

En el 434L+2%Si sinterizado en 100% H₂ a todas las temperaturas, se observó una capa de Cr₂O₃, grandes cristales poligonales de Cr₂O₃ y entre esta capa de Cr₂O₃ aparecen dispersos pequeños cristales de Mn_{1.5}Cr_{1.5}O₄ (véase figura 5.130). El análisis por

EDS reflejado en la tabla 5.30 concuerda con las especies detectadas en DRX.

Fases	Mn _{1,5} Cr _{1,5} O ₄	Placas Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
Elemento	%wt	%wt	%wt
O	25,01	24,20	26,11
Cr	40,45	75,80	73,89
Mn	34,35	-----	-----

Tabla 5.30: Microanálisis EDS de los óxidos formados en la superficie del 434L+2%Si sinterizado en 100%H₂ tras oxidar a 800°C durante 240 horas

En la figura 5.130 se ha observado que superficialmente la capa tiene una morfología de una capa compacta de Cr₂O₃ de color más oscuro en la que hay zonas de grandes cristales de Cr₂O₃, y pequeños cristales de Mn_{1,5}Cr_{1,5}O₄ de color claro dispersos por toda la capa de Cr₂O₃.

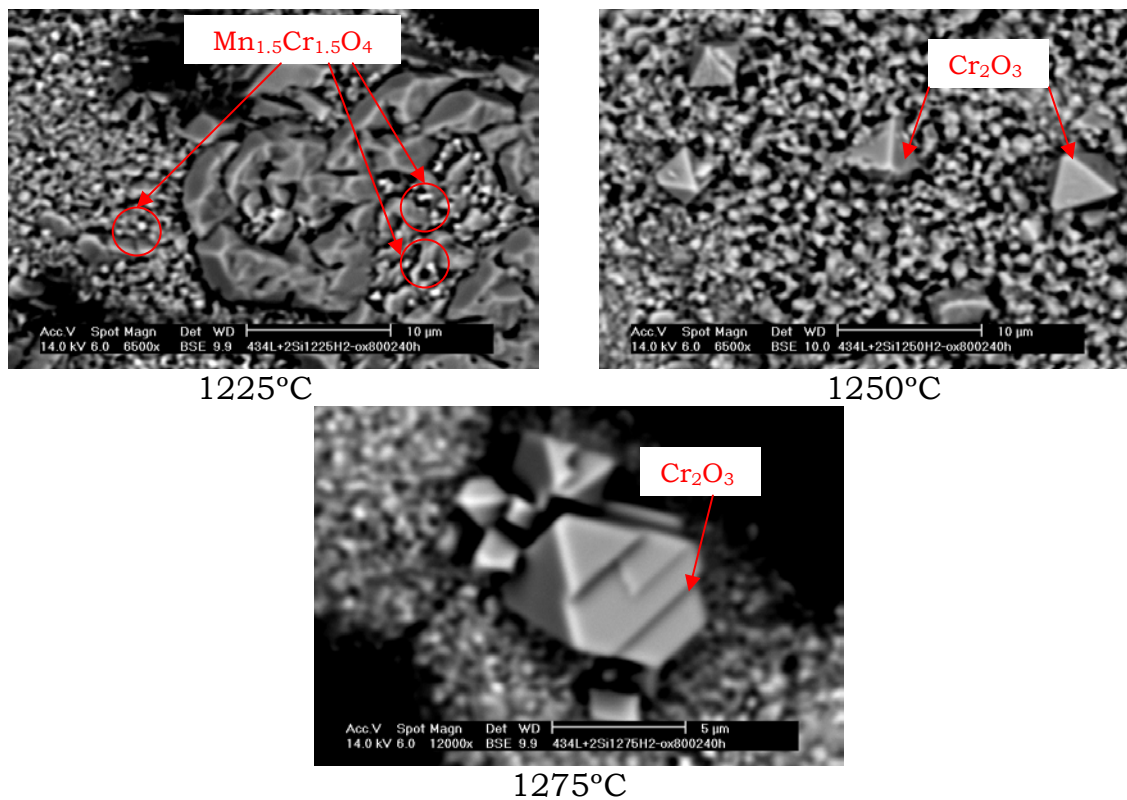


Figura 5.130: Micrografías MEB del 434L+2%Si sinterizado en 100%H₂ a distintas temperaturas y oxidado a 800°C durante 240horas

La figura 5.131 muestra la capa de óxido formada en el 434L+0,5%Y a 800°C, donde se ha observado que hay zonas más claras y otras más oscuras. Mediante microanálisis por EDS se determina que la zona más clara tiene mayor contenido de Y y menor de Cr que las zonas más oscuras tal y como muestra la tabla 5.31.

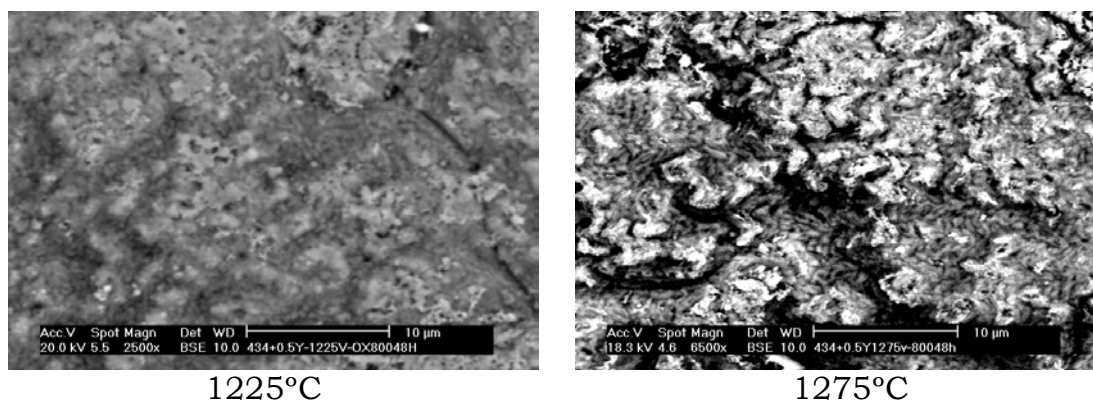


Figura 5.131: Micrografías MEB del 434L+0,5%Y sinterizado en vacío y oxidado a 800°C durante 48 horas

Fases	Zona clara	Zona Oscura
Elemento	%wt	%wt
O	17,27	15,60
Y	21,51	1,40
Cr	39,14	28,25
Fe	22,09	54,75

Tabla 5.31: Microanálisis EDS de los óxidos formados en la superficie del 434L+0,5%Y sinterizado en vacío tras oxidar a 800°C durante 48 horas

Por lo tanto, a 800°C se forma un óxido mixto de Fe-Cr y hay un porcentaje de ytria que sigue en forma de Y_2O_3 .

La figura 5.132 muestra la capa de óxido formada en el 434L+0,5%Y a 900°C donde igualmente que en el caso anterior se ha observado que hay zonas más claras y otras más oscuras. Mediante microanálisis por EDS se determina el contenido de Y y Cr de estas zonas tal y como muestra la tabla 5.32. Por lo tanto a 900°C aunque

aún quedan zonas con Y_2O_3 que no ha difundido se forma una capa compacta con composición cercana a Cr_2O_3

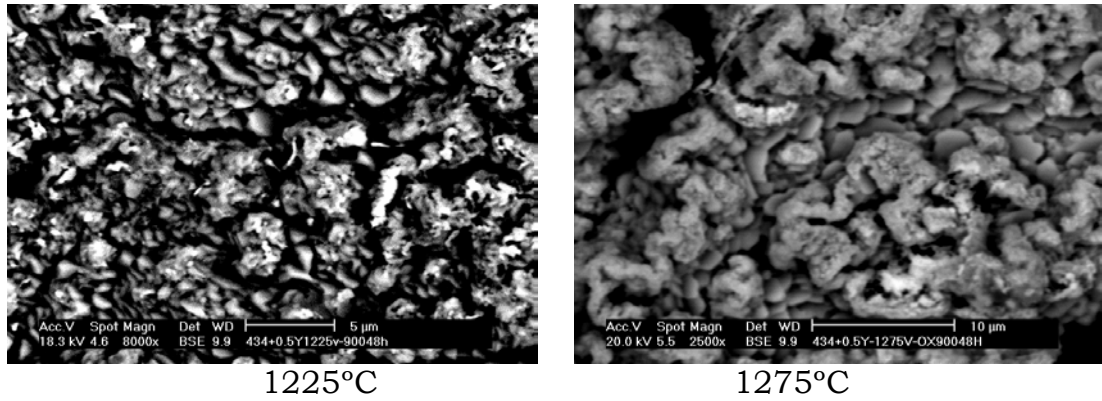


Figura 5.132: Micrografías MEB del 434L+0,5%Y sinterizado en vacío y oxidado a 900°C durante 48 horas

Fases	Zona clara	Zona Oscura
Elemento	%wt	%wt
O	26,79	39,30
Y	6,58	3,78
Cr	49,97	48,43
Fe	16,66	8,39

Tabla 5.32: Microanálisis EDS de los óxidos formados en la superficie del 434L+0,5%Y sinterizado en vacío tras oxidar a 900°C durante 48 horas

La figura 5.133 muestra que la capa de óxido formada en el 434L+0,5%Y sinterizado a 1275°C tras 240 horas es más gruesa, es decir aumenta el contenido en cromo y oxígeno. A 800°C se ha observado que aparecen unos óxidos de morfología cúbica de color claro que es Y_2O_3 y otros más oscuros que son una mezcla de $FeCr_2O_4$ y Cr_2O_3 en concordancia con las fases detectadas por DRX y tal y como muestra el análisis por EDS que refleja la tabla 5.33.

A 900°C se ha observado una capa de óxido más homogénea formada principalmente por Cr_2O_3 y una pequeña parte de $FeCr_2O_4$ tal y como se identificó por DRX (por altura relativa del pico más intenso de cada fase) y mediante análisis por EDS reflejado en la tabla 5.34.

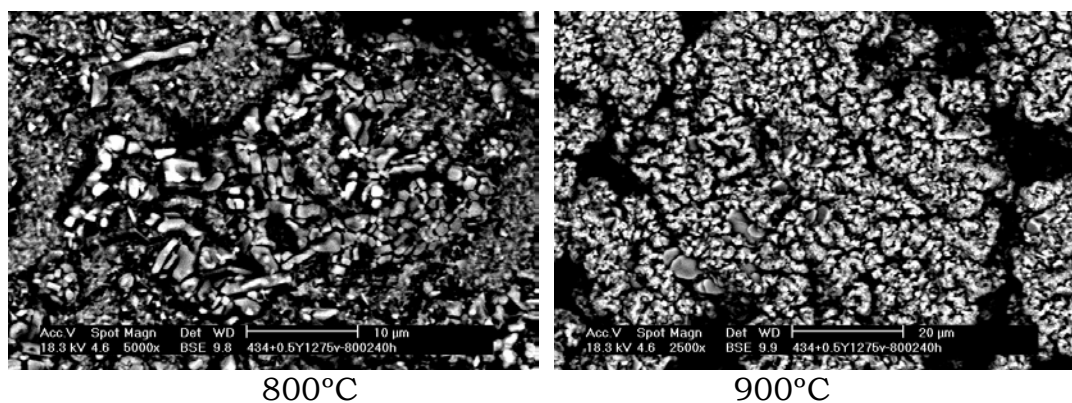


Figura 5.133: Micrografías MEB del 434L+0,5%Y sinterizado a 1275°C y oxidado durante 240 horas

Fases	Oxidos claros	Oxidos oscuros
Elemento	%wt	%wt
O	44,32	23,87
Y	25,42	5,74
Cr	26,75	68,30
Fe	3,52	2,09

Tabla 5.33: Microanálisis EDS de los óxidos formados en la superficie del 434L+0,5%Y sinterizado en vacío tras oxidar a 800°C durante 240 horas

Fases	Capa de óxido mezcla de Cr_2O_3 y FeCr_2O_4
Elemento	%wt
O	30,42
Y	4,12
Cr	62,34
Fe	3,12

Tabla 5.34: Microanálisis EDS de los óxidos formados en la superficie del 434L+0,5%Y sinterizado en vacío tras oxidar a 900°C durante 240 horas

A continuación se ha realizado un estudio de los óxidos formados mediante EIS, las figuras 5.134 y 5.135 muestran los diagramas Nyquist y Bode de los aceros oxidados durante 48 horas a 800°C. La figura 5.136 muestra los diagramas Nyquist y Bode de los aceros oxidados durante 48 horas a 900°C.

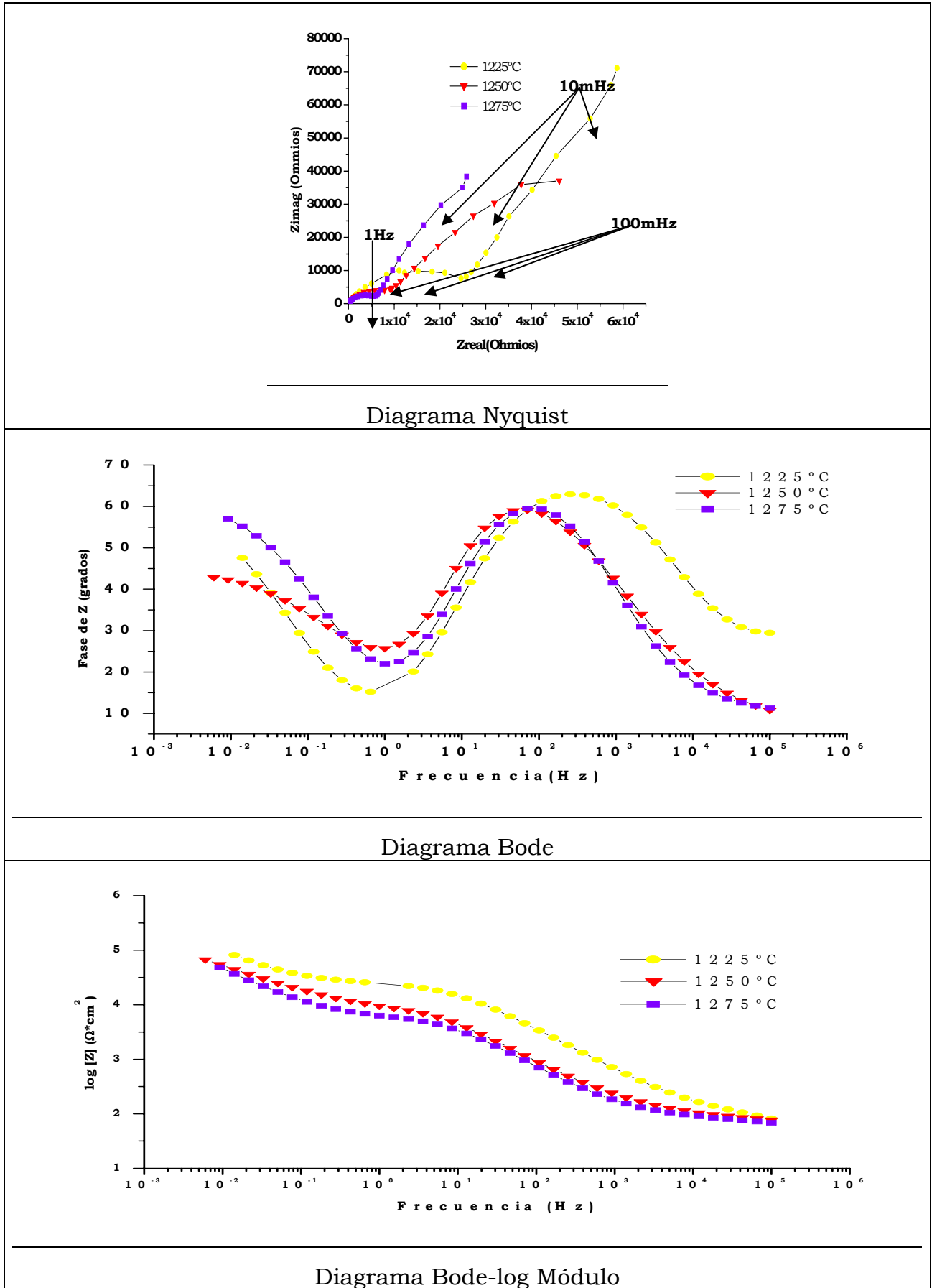


Figura 5.134: Diagramas EIS en Na_2SO_4 0,1M del 434L+2%Si sinterizado en vacío a diferentes temperaturas y oxidado durante 48 horas a 800°C

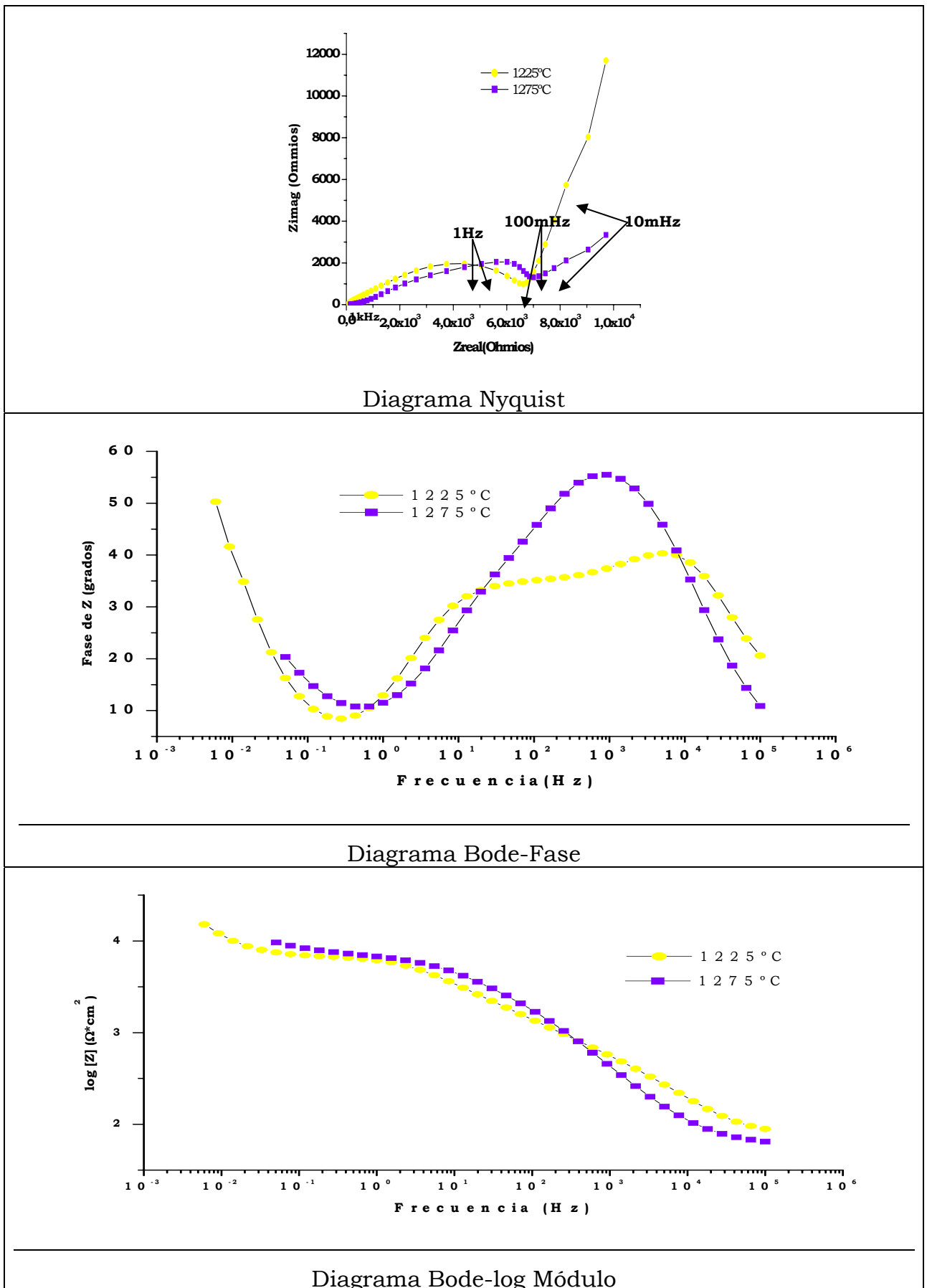


Figura 5.135: Diagramas EIS en Na_2SO_4 0,1M del 434L+0,5%Ytria sinterizado en vacío a diferentes temperaturas y oxidado durante 48 horas a 800°C

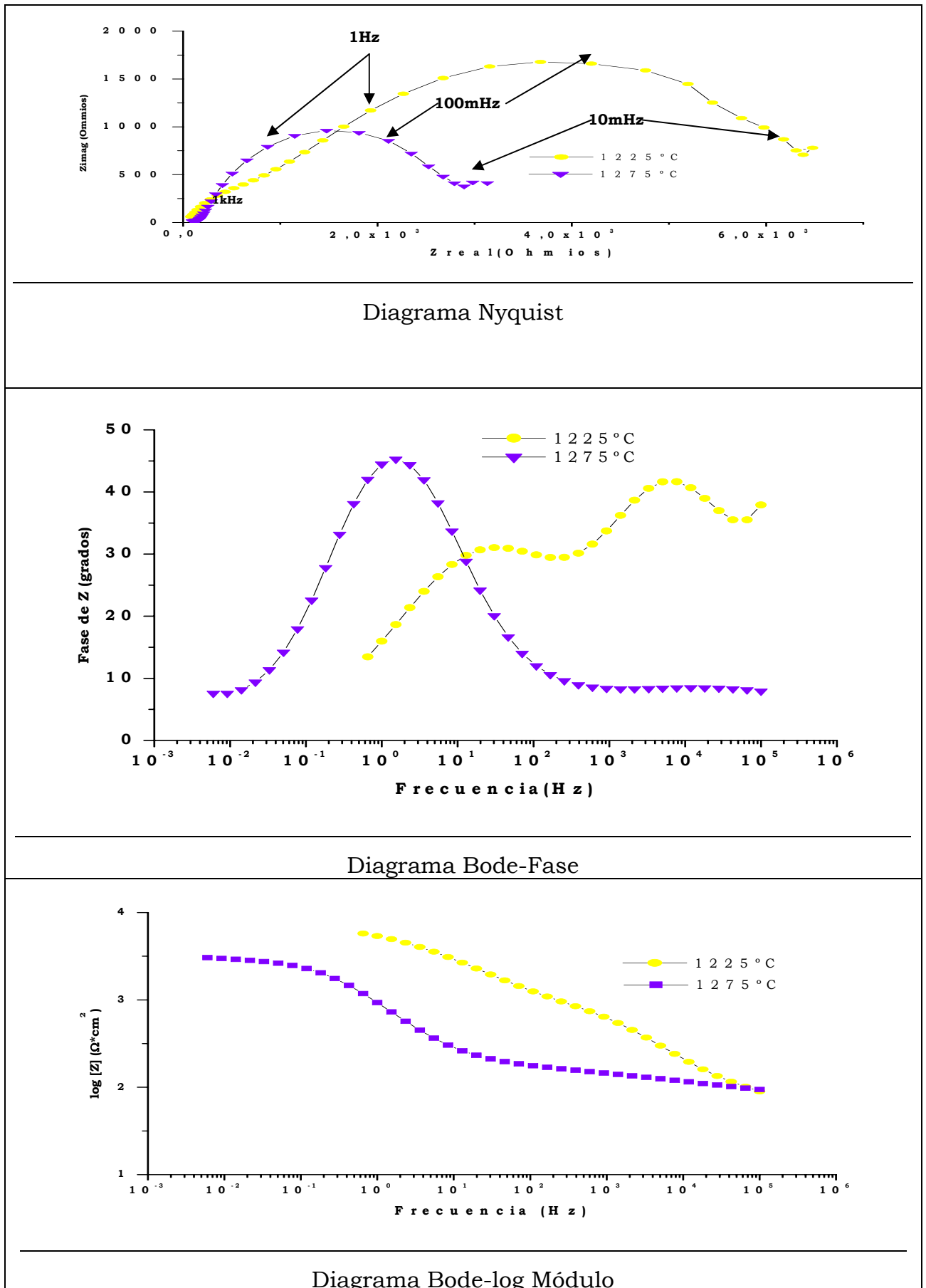


Figura 5.136: Diagramas EIS en Na_2SO_4 0,1M del 434L+0,5Y sinterizado en vacío a diferentes temperaturas y oxidado durante 48 horas a 900°C.

En la tabla 5.35 se resumen los resultados de los ajustes realizados sobre los resultados experimentales de los ensayos EIS que se han reflejado en las figuras 5.134 a 5.136.

Acero	Tsinter. (°C)	R ₁ (Ω*cm ²)	C ₁ (F/cm ²)	n ₁	R ₂ (Ω*cm ²)	C ₂ (F/cm ²)	n ₂	R ₃ (Ω*cm ²)	C ₃ (F/cm ²)	n ₃
434L+2%Si Oxidado a 800°C	1225	230	5,2E-07	0,78	2,4E+04	7,6E-07	0,78	2,2E+08	7,9E-03	0,70
	1250	54	1,1E-07	0,42	6,6E+03	4,0E-06	0,85	5,9E+06	1,4E-02	0,56
	1275	150	1,4E-07	0,20	5,1E+03	3,9E-06	0,83	6,6E+06	5,4E-03	0,70
434L+0,5Y ₂ O ₃ Oxidado a 800°C	1225	810	3,7E-07	0,63	6184	5,1E-06	0,68	8,6E+04	2,6E-03	0,90
	1275	1200	1,2E-06	0,78	5500	2,9E-06	0,72	7,7E+05	2,1E-02	0,62
434L+0,5Y ₂ O ₃ Oxidado a 900°C	1225	403	3,2E-07	0,77	5068	8,9E-06	0,61	2,1E+03	1,5E-04	0,30
	1275	143	3,9E-07	0,30	2674	2,4E-04	0,77	1,0E+05	4,47	0,58

Tabla 5.35: Parámetros de EIS de materiales sinterizados en vacío y oxidados a 800°C-900°C durante 48 horas

Posteriormente se han realizado ensayos de polarización en medio Na₂SO₄ 0,1M (figuras 5.137 a 5.139), resumiendo los resultados en la tabla 5.36.

Acero	T sint (°C)	E(mV)	i _{corr} (A/cm ²)
434L+2%Si Oxidado a 800°C	1225	89	6,00E-08
	1250	-22	1,20E-07
	1275	-100	9,10E-08
434L+0,5%Y₂O₃ Oxidado a 800°C	1225	118	6,15E-07
	1275	-222	1,70E-06
434L+0,5%Y₂O₃ Oxidado a 900°C	1225	-697	5,20E-06
	1275	-228	3,00E-06

Tabla 5.36: Parámetros de corrosión de aceros sinterizados en vacío y oxidados a 800°C durante 48 horas, y ensayados en Na₂SO₄ 0,1M

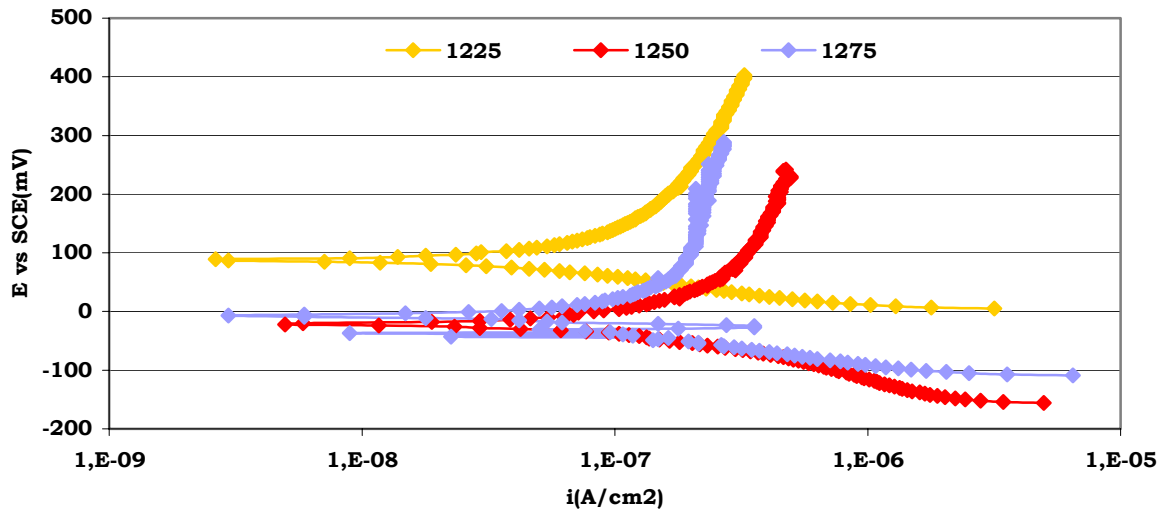


Figura 5.137: Curvas de polarización en Na₂SO₄ 0,1M del acero 434L+2Si sinterizado en vacío y oxidado a 800°C durante 48 horas

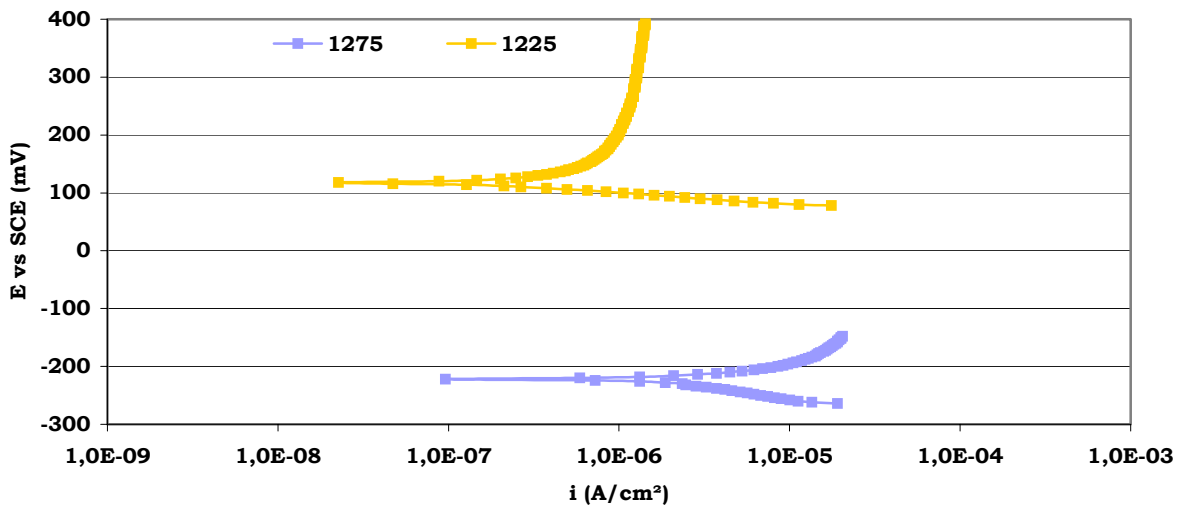


Figura 5.138: Curvas de polarización en Na₂SO₄ 0,1M del acero 434L+ 0,5%Y sinterizado en vacío y oxidado a 800°C durante 48 horas

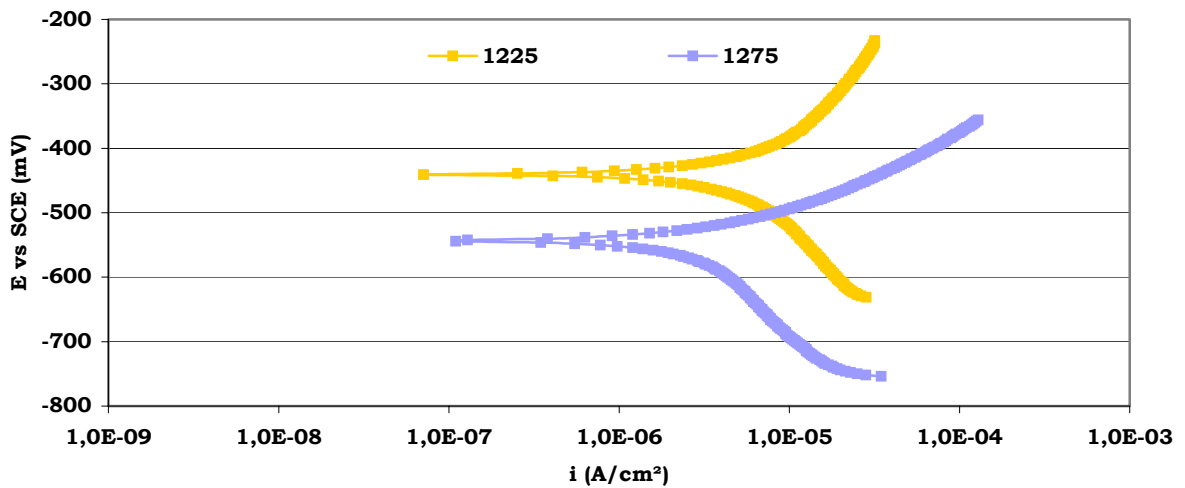


Figura 5.139: Curvas de polarización en Na₂SO₄ 0,1M del acero 434L+ 0,5%Y sinterizado en vacío y oxidado a 900°C durante 48 horas

5.4.B) Técnicas de caracterización in situ. Determinación de cinéticas de oxidación.

Los ensayos se han realizado sobre materiales sinterizados a 1275°C, es decir de máxima densidad. La figura 5.140 muestra las cinéticas para los materiales modificados con silicio.

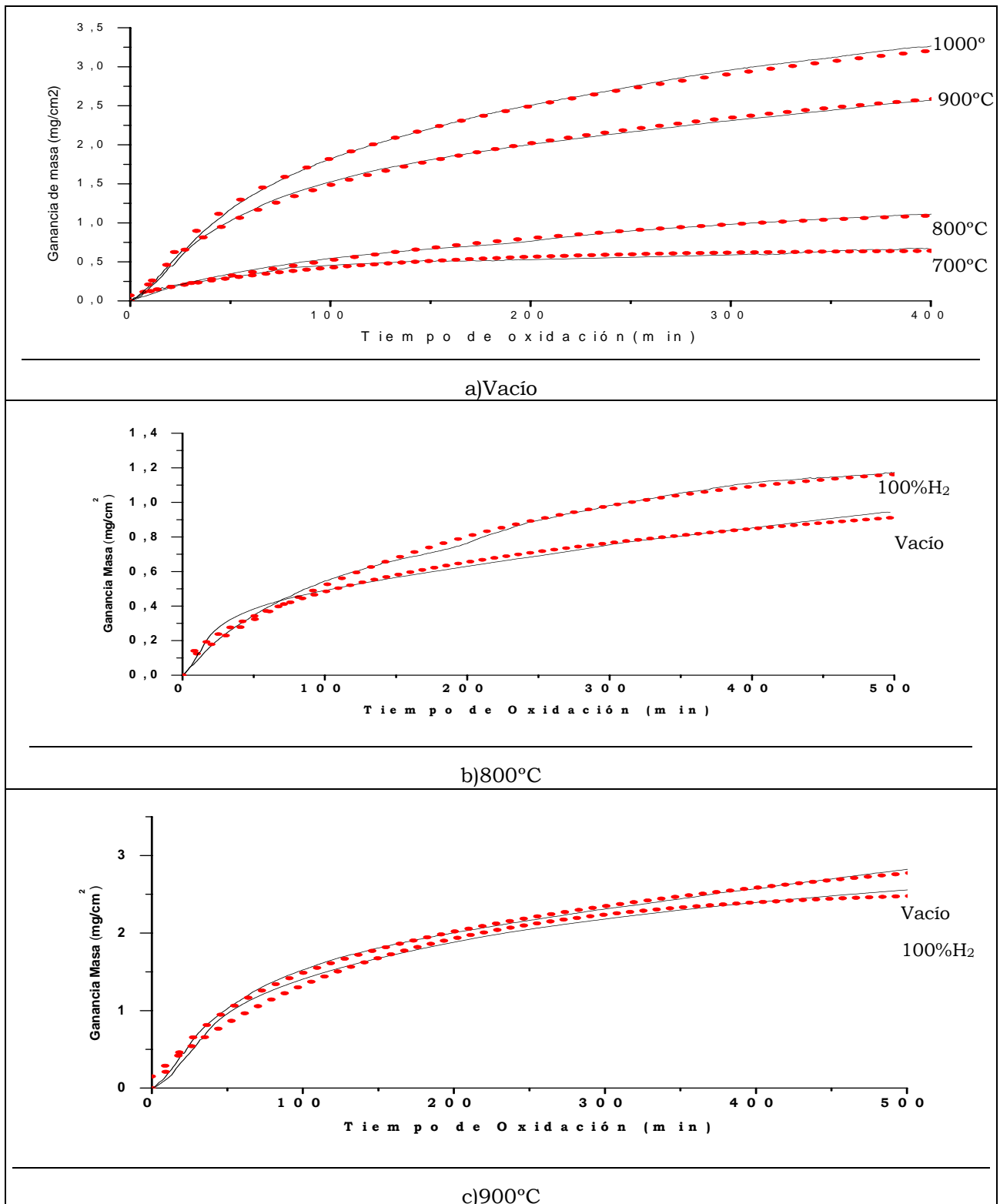


Figura 5.140: Cinéticas del acero 434L+2%Si

Se han evaluado las cinéticas de oxidación en un amplio intervalo de temperaturas de oxidación (700 a 1000°C) de los aceros 434L (acero base) y 434L+2%Si (acero modificado). La tabla 5.37 resume las constantes de los ajustes de las leyes cinéticas encontradas y se comparan con el material base.

T oxid. (°C)	700	800	900	1000
434L	0,19 (A)	0,31 (A)	0,91 (L)	3,98 (L)
434L+2%Si	0,22 (A)	0,28 (A)	0,87 (L)	1,08 (L)

Tabla 5.37: Constantes de velocidad del proceso de oxidación de aceros sinterizados en vacío a 1275°C
(A) Ley Asintótica (L) Ley Logarítmica

En los materiales sinterizados en atmósferas ricas en hidrógeno (100% H₂ y NH₃ disociado) se hallaron distintas cinéticas dependiendo de los materiales, las atmósferas de sinterización y las temperaturas de oxidación (800 y 900°C) como muestra la tabla 5.38.

T oxid.(°C)	800			900		
	Vacío	100%H₂	NH₃	Vacío	100%H₂	NH₃
434L	0,31 (A)	0,392 (L)	0,523 (L)	0,91 (L)	0,924 (L)	1,936 (L)
434L+2%Si	0,28 (A)	0,317 (L)	0,743 (L)	0,87 (L)	0,788 (L)	1,732 (L)

Tabla 5.38: Constantes de velocidad del proceso de oxidación de aceros sinterizados a 1275°C
(A) Ley Asintótica (L) Ley Logarítmica

5.4.C) Estudio comparativo de propiedades mecánicas de material sinterizado y de material sinterizado oxidado

Se ha observado que la adición de Si mejora la resistencia del 434L en la sinterización y oxidación y que la ytria mejora la resistencia a elevadas temperaturas de oxidación (figura 5.141).

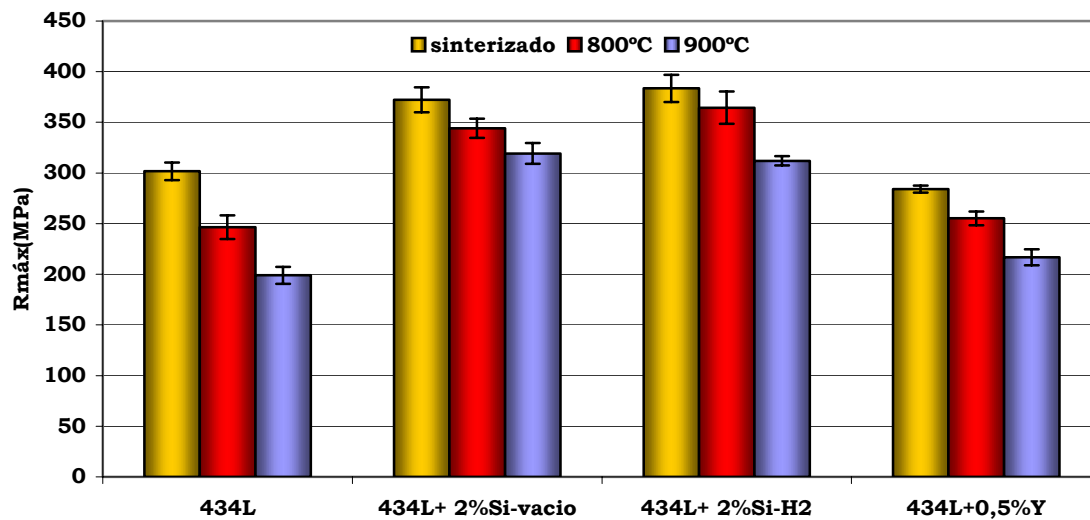


Figura 5.141: Resistencia máxima a tracción en los aceros modificados sinterizados a 1275°C y oxidados a 800°C y 900°C en aire durante 240 horas

Por último se muestra como la adición del 2%Si al 434L aumenta la ductilidad del acero y que la ytria la disminuye (figura 5.142).

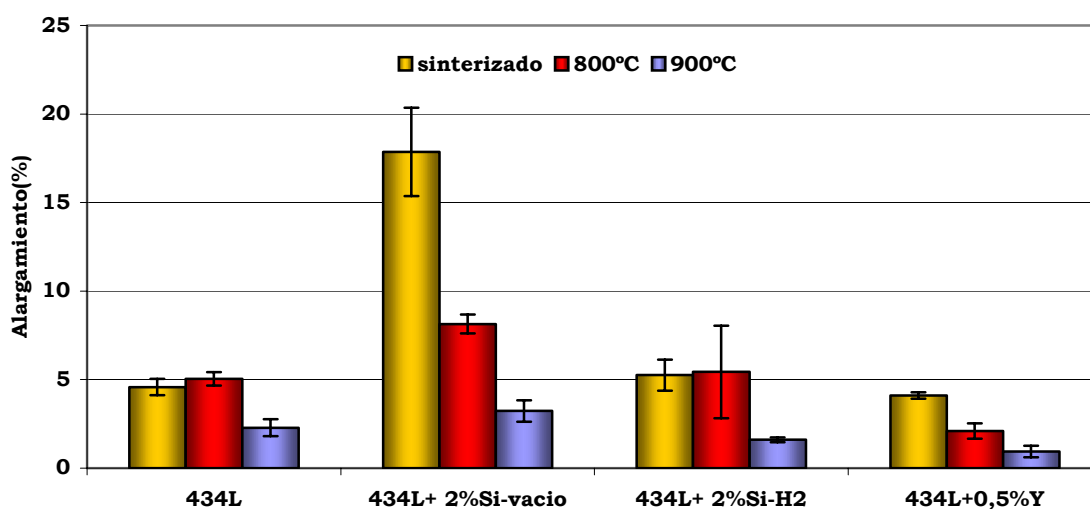


Figura 5.142: Alargamiento en en los aceros modificados sinterizados en vacío y oxidados a 800°C y 900°C en aire durante 240 horas

ANÁLISIS DE RESULTADOS



6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

6.1. CARACTERIZACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES FERRÍTICOS P/M

6.1.A) Estudio previo de la densidad de los materiales en verde

En una primera aproximación a la evaluación de las propiedades de los materiales se ha observado que la densidad en verde aumenta considerablemente si la presión es aplicada por doble efecto puesto que se aplica en ambas caras de la pieza. Además, cuanto más aleado está el acero, más duro es y, por tanto, se deforma peor (las partículas se deforman menos) lo que conduce a una menor densidad en verde ligeramente (figura 5.1).

En cualquier caso, los valores obtenidos son un poco inferiores a los indicados por el fabricante [1], tanto en el caso de matriz lubricada como en el lubricante en mezcla, aunque esto puede ser debido al tipo de pieza utilizado. Comparando con otros polvos de acero inoxidable, estos valores son inferiores a la densidad en verde de los aceros austeníticos [2], ya que la austenita se deforma más que la ferrita por su estructura cristalina.

6.1.B) Propiedades Físicas y Químicas. Análisis Estructural

Tras la sinterización en todas las atmósferas se ha observado que mayores cantidades de elementos aleantes (principalmente el Cr) en los aceros inoxidables dificultan la sinterización en vacío y atmósfera de 100% H_2 (figuras 5.2, 5.3, 5.5, 5.6, 5.8 y 5.9). Esto se aprecia en la variación dimensional, donde el acero menos aleado (409LNb) es el que más contrae en ambas atmósferas. Esto se traduce en mayor densidad de sinterización (aprox. 7,32 g/cm³ a 1225°C en vacío para un 11%Cr). Los aceros 430L y 434L están más aleados (18%Cr frente a 12%Cr) lo

que hace que sintericen peor, presentando menor variación dimensional y menor densidad. Entre estos dos aceros hay escasa diferencia. Tan solo se observa que el 434L sinteriza un poco mejor en vacío que el 430L.

En todos los materiales y condiciones, al aumentar la temperatura aumenta la densidad de sinterización, ya que se favorece la coalescencia entre las partículas de polvo. Este fenómeno, como ya se ha indicado en los antecedentes, es habitual en los materiales sinterizados.

Como es de esperar, se ha observado un paralelismo entre la variación dimensional, la densidad de sinterización y la porosidad. Al aumentar la variación dimensional, aumenta la densidad de sinterización y disminuye la porosidad, como se ha observado mediante análisis de imagen (figuras 5.2 a 5.10).

Las variaciones dimensionales son las habituales para este tipo de aceros. La industria pulvimetalúrgica suele buscar variaciones dimensionales lo más próximas posibles a cero, pero esto ocurre sólo en aceros débilmente aleados.

La sinterización en vacío favorece la coalescencia de las partículas de polvo e impide la oxidación durante el proceso con lo que se consiguen elevadas densidades superiores al 90% de la teórica. Además, la sinterización en vacío favorece la eliminación de óxido de cromo de la superficie de las partículas durante el proceso de sinterizado³. La sinterización en 100% H₂ no favorece tanto como la anterior la coalescencia de las partículas. Sin embargo, al tratarse de una atmósfera reductora la cantidad de oxígeno en la superficie (oxidación previa) es menor que en el caso anterior (figura 5.13). Los materiales empleados para la sinterización en 100%H₂ son los de mayor densidad en verde (figura 5.1) y, no obstante, alcanzan menores valores

de densidad de sinterización, de lo que se deduce que la densificación es mejor en vacío. Los valores alcanzados son similares a los que otros autores obtienen en el 409LNb sinterizado en H_2 [4].

En el caso de los aceros sinterizados en 75% H_2 / 25% N_2 , al aumentar la temperatura hay mayores contracciones y, por lo tanto, mayores densidades de sinterización. En consecuencia, se vuelve a observar paralelismo entre la variación dimensional (figura 5.4) y la densidad de sinterización (figura 5.7). Las densidades de sinterización son menores que las de los aceros sinterizados en 100% H_2 , ya que las variaciones dimensionales también lo son.

Sin embargo, el efecto del Cr en los aceros sinterizados en 75% H_2 / 25% N_2 (figuras 5.4, 5.7 y 5.10) es inverso al mostrado por los aceros sinterizados en 100% H_2 y vacío. Esto se debe a que hay un efecto perjudicial de los nitruros formados durante la sinterización (figura 5.11 a), cuya mayor concentración se ha detectado en el 430L, especialmente a 1250°C. De este modo, el 430L experimenta una menor contracción, y presenta menores densidades y mayores porosidades que el 434L, que tiene menor cantidad de nitruros precipitados en su microestructura.

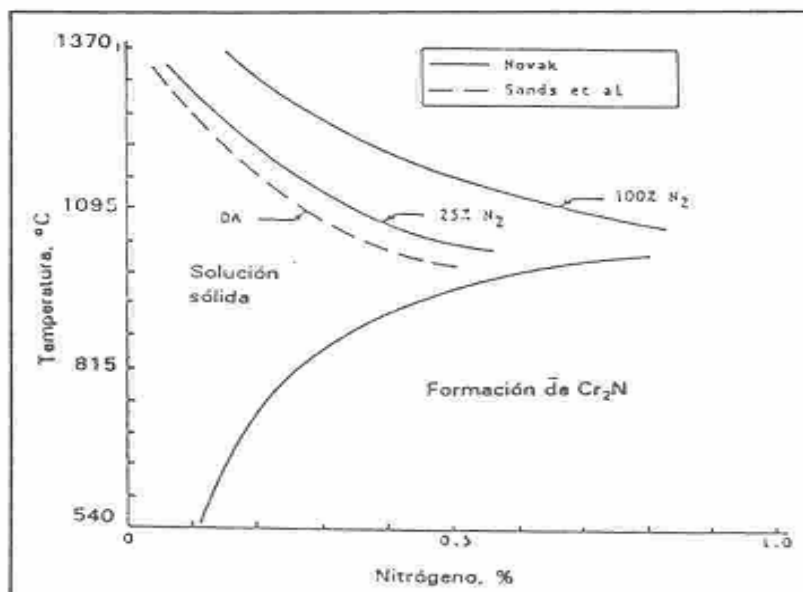


Figura 6.1: Diagrama de equilibrio esquemático para el acero inoxidable austenítico y el nitrógeno.

En aceros austeníticos sinterizados se ha observado que, a mayores temperaturas de sinterización, la absorción de N_2 disminuye, tal y como se observa en la figura 6.1[5], y dado que la velocidad de enfriamiento en el horno de sinterización ha sido siempre la misma, la absorción de N_2 en nuestro estudio, aunque es menor a $1275^\circ C$, es similar para un acero dado.

En la figura 5.12 también se ha observado que para estos aceros aunque el $\%O_2$ es bajo, es superior al encontrado en los aceros sinterizados en $100\%H_2$ (figura 5.13), ya que la atmósfera no es tan reductora.

En los aceros sinterizados en $75\% H_2 / 25\% N_2$ hay un cambio de tendencia en la variación dimensional del 409LNb al 434L (figura 5.4). Cuanto más Cr tiene el acero, más N_2 es absorbido y, por lo tanto, se forman más nitruros (figura 5.18) que provocan una variación de volumen positiva o hinchamiento. El 409LNb presenta más nitruros de cromo precipitados en su microestructura que dificultan la sinterización (y por tanto la contracción). Esto se observa en el análisis microestructural (figura 5.18), donde la microestructura del 409LNb abundan los nitruros, mientras que en el 430L y 434L todavía hay zonas limpias de ferrita.

El análisis metalográfico de los aceros sinterizados en vacío y $100\% H_2$ (figuras 5.14 a 5.17) muestran microestructuras ferríticas totalmente limpias, a excepción del 409LNb, en el que se observa la precipitación de Nb_5Si_3 principalmente en los límites de grano mediante MEB (figuras 5.14 y 5.17). En este acero y a bajas temperaturas de sinterización, se observa un menor tamaño de grano que en el 434L (figura 5.19). Esto ocurre posiblemente, por la inhibición del crecimiento de grano que provoca el Nb_5Si_3 , efecto que disminuye progresivamente al aumentar la temperatura de sinterización, porque

esta facilita la disolución de los precipitados en la matriz, por lo que el único efecto (como se ve en el 434L) es entonces el crecimiento de grano con la temperatura.

6.1.C) Estudio de las propiedades mecánicas

La dureza (figuras 5.20 a 5.22) aumenta a medida que aumenta la temperatura de sinterización, es decir, a medida que aumenta la densidad de los sinterizados y disminuye su porosidad (figuras 5.5 a 5.10), aunque las diferencias entre materiales en la misma atmósfera de sinterización son mínimas. El defecto aumento de la densidad en la dureza no es tan importante como se pudiera esperar debido a que tiende a verse contrarrestado por el aumento del tamaño de grano que tiene lugar al aumentar la temperatura de sinterización (figura 5.19) y que tiende a ablandar el material. Este efecto de la densidad se ha observado especialmente en los materiales sinterizados en vacío y 100% H₂, observando mayor dureza en los aceros sinterizados en vacío de mayor densidad de sinterización que los sinterizados en 100%H₂.

Sin embargo, en los materiales sinterizados en 75% H₂/ 25% N₂ el efecto endurecedor se debe, principalmente, al efecto sinérgico del aumento de la densidad y la presencia de precipitados de nitruro de cromo (figuras 5.18 y 5.22). El 409LNb tiene un valor muy bajo de dureza pues, aunque también tiene CrN, la densidad es muy baja (figura 5.7).

La resistencia a la tracción también aumenta a medida que aumenta la densidad de los sinterizados y disminuye su porosidad (figuras 5.5 a 5.10, y 5.23 a 5.25), aunque las diferencias entre materiales en las mismas condiciones de sinterización son mínimas. Al igual que en la dureza, este efecto de la densidad se ha observado especialmente en los materiales sinterizados en vacío y 100% H₂. La pequeña mejora en los aceros sinterizados en 100%H₂ respecto al vacío

se debe a la desaparición de poros superficiales al compactar mediante doble efecto.

Sin embargo, en los materiales sinterizados en 75% H₂/ 25% N₂ los CrN tienen un efecto positivo como se veía en la dureza, que sumado al aumento de la densidad provocan un aumento y mejora de la resistencia a tracción (figuras 5.18, 5.22 y 5.25).

El alargamiento de los materiales también es un indicador de la calidad de la sinterización ya que aumenta a medida que aumenta la densidad de los sinterizados y disminuye su porosidad (figuras 5.5 a 5.10, y 5.26 a 5.28). En los aceros sinterizados en vacío y 100%H₂ los valores son similares al igual que las densidades de sinterización, sin embargo en los aceros sinterizados en 75% H₂/ 25% N₂ el alargamiento disminuye sensiblemente debido a los precipitados de nitruros de cromo que producen una fragilización del material.

En lo que respecta a las fracturas observadas después de los ensayos a tracción, se puede decir que, tal y como era de esperar, para materiales no densos el macromecanismo de fractura es frágil (figuras 5.29 a 5.31). Además, la ferrita tiene estructura BCC, que no admite excesiva deformación, por lo que, aunque se alcance en algún caso densidades del 94% (409LNb sinterizado en vacío a 1275°C), este macromecanismo no cambia.

No obstante, si se considera el micromecanismo, donde no influye la porosidad de estos materiales, podemos concluir que éste es dúctil. Esta afirmación se debe a que la ferrita, aunque no tanto como la austenita, puede considerarse dúctil, lo que se traduce en que en todos los aceros aparecen microvacíos y microcuellos de estricción (figuras 5.29 y 5.30) Se ha observado que el 409L Nb, aunque tiene precipitados de Nb₅Si₃, mantiene su ductilidad. En estos aceros no se observan diferencias entre la atmósfera de 100%H₂ y el vacío.

En los aceros sinterizados en 75% H₂/ 25% N₂, hay una fuerte influencia de los precipitados de nitruros de cromo en el macromecanismo lo cual se refleja en valores similares de alargamiento (figura 5.28). No obstante, en el micromecanismo se observa la misma tendencia que en las anteriores condiciones de sinterización. En el caso del 434L también aparecen microclivajes (figura 5.31), lo cual explica una leve pérdida de ductilidad (figura 5.28). Estos microclivajes se deben al aumento de dureza y a la presencia de nitruros en la microestructura (figuras 5.11 y 5.22).

6.1.D) Estudio del comportamiento frente a la corrosión acuosa

- **Ensayo de Doble Lazo**

El ensayo EPR-DL es típico de aceros inoxidable austeníticos y no de ferríticos, y se ha aplicado a materiales de colada [6,7] y aceros austeníticos P/Ms [8-10].

En algunos ensayos, se puede observar ni el pico de activación y ni el reactivación aparecen, sino que el material se comporta como un material totalmente activo en todo el intervalo de polarizaciones aplicado. Esto aparece en el 409LNb sinterizado en vacío e H₂, cuyo contenido en Cr es del 12%; no ocurre en el 434L sinterizado en las mismas condiciones (figuras 5.32 y 5.33). La incapacidad de pasivarse del 409LNb se debe a la baja concentración de Cr libre que posee.

Los ensayos EPR-DL sobre 434L muestran que la sinterización en atmósfera de 100%H₂ altamente reductora es la más propicia para proporcionar una mayor calidad de la capa pasiva, ya que las intensidades máximas de los picos y el cociente I_r/I_a son menores. La sinterización en vacío también proporciona una elevada calidad de la capa pasiva de los materiales a sinterizar (figuras 5.32 y 5.33). Ninguno

de estos aceros se corroe intergranularmente y las diferencias entre la atmósfera 100% H_2 y vacío se debe fundamentalmente a las pequeñas pérdidas superficiales de Cr que tienden a ocurrir durante la sinterización en vacío. No obstante, no se pueden descartar que también influyan otros factores, como una diferente morfología superficial.

Sin embargo, como muestran las figuras 5.34 a 5.36, los aceros sinterizados en 75% H_2 / 25% N_2 poseen una peor calidad de la capa pasiva debido a la existencia de precipitados de nitruros de cromo, como muestran las imágenes de la figura 5.18, donde se aprecia un elevado número de precipitados, que han sido cuantificados por análisis LECO (figura 5.12) e identificados por microanálisis EDS. Estos precipitados inmovilizan el Cr e impiden que los materiales se pasiven. En el 430L y 434L no aparecen los picos de activación y reactivación presentes en las anteriores condiciones de sinterización. Se aprecia que la cantidad de nitrógeno, y por lo tanto de nitruros, es mayor a 1250°C que a 1275°C como muestra la figura 6.1.

Valores inferiores a $5 \cdot 10^{-2}$ de la relación I_r/I_a nos indican, teóricamente, que el material está sensibilizado [11,12]. Se podría pensar, por lo tanto, que todos los materiales incluso los de alto contenido en Cr sinterizados en vacío e hidrógeno (tabla 5.1) están sensibilizados. La observación de las microestructuras confirma lo erróneo de ese razonamiento y lleva a concluir que los valores límites definidos para aceros tipo 304 de colada no son directamente extrapolables a estudio de aceros ferríticos P/M. Evidentemente la porosidad de los aceros inoxidable P/M causa un importante descenso de la resistencia a la corrosión, que ya ha sido estudiado por otros autores.[13-15] Esto, junto con el peor comportamiento en medios ácidos que otorga la microestructura ferrítica frente a la austenítica [16] explica este resultado. Aún así, el ensayo proporciona una información válida sobre la influencia de la atmósfera de sinterización y la

composición de acero base en la capacidad de pasivación, y, por tanto, en el comportamiento frente a la corrosión acuosa de los aceros inoxidable ferríticos P/M.

- **Ensayos de Polarización**

Es conocido que los materiales porosos tienen mayor susceptibilidad a la corrosión que los materiales densos [17,18]. En los resultados presentados en esta memoria sobre el comportamiento frente a la corrosión en NaCl 0,1M de estos aceros sinterizados en vacío, se observa que el material tras picarse no tiene capacidad de repasivación (figura 5.44). Esto es debido a que las picaduras se forman en zonas preferentes como son los poros de los aceros sinterizados [15,18,19], que actúan como resquicios. Esta situación hace que, aunque se disminuya el sobrepotencial anódico aplicado al material, las condiciones químicas y de pH en las picaduras (debido a la hidrólisis ácida de los productos de corrosión) es difícil que varíen al estar localizadas en esas zonas.

La i_{corr} obtenida de las curvas de polarización para materiales P/M está influida por tres factores:

- La composición del material base, en este caso, su contenido en Cr, fundamentalmente.
- La forma de los poros superficiales, que puede favorecer en mayor o menor medida la aparición de las pilas de corrosión y condicionar su fuerza.
- La cantidad de superficie real activa expuesta al ataque, que en aceros inoxidable P/M se ha estimado que puede ser órdenes de magnitud mayor que la superficie aparente [13].

En aceros de densidad similar sinterizados en vacío y expuestos en medios con cloruros, a medida que el acero posee mayor contenido

en cromo su comportamiento frente a la corrosión mejora, exhibiendo menores i_{corr} y E_{corr} más nobles (tabla 5.4). En este caso la mejora del comportamiento viene claramente condicionada por la composición del acero inoxidable base.

Comparando los resultados de las tablas 5.4 y 5.5 se puede observar que en los aceros sinterizados en atmósfera de 100% H_2 presentan un mejor comportamiento que los sinterizados en vacío, ya que en las mismas condiciones de ensayo (medio NaCl 0,1M) la i_{corr} es menor y el E_{corr} aumenta (figuras 5.39 a 5.41 y tabla 5.5). Esto es debido principalmente a que estos materiales fueron compactados por doble efecto y, por lo tanto, aunque su porosidad total sea mayor, la porosidad superficial se ve reducida y su resistencia a la corrosión aumenta notablemente. Además el menor contenido de oxígeno (figuras 5.11 y 5.13) y el nulo riesgo de pérdidas de cromo que supone la sinterización en hidrógeno frente a la sinterización en vacío refuerza las ventajas de este método de procesado.

A la vista de los resultados de los ensayos de corrosión en medios teóricamente menos agresivos como son las disoluciones de sulfato 0,1M, se ha observado que los aceros sinterizados en vacío (figura 5.37 y tabla 5.2) no reducen su velocidad de corrosión. En el 409LNb en disoluciones de sulfatos se ha observado que al aumentar la temperatura de sinterización disminuye la i_{corr} (tabla 5.2). Esta disminución viene condicionada fundamentalmente por una disminución de la superficie real activa que ocasiona el aumento de densidad (figura 5.5), aunque estos datos no permiten descartar todavía una posible influencia benéfica del cambio de la morfología superficial de los poros.

Sin embargo, en el 434L una mayor disminución de la porosidad y aumento de la densidad a 1275°C, es decir el paso de una porosidad abierta a una porosidad cerrada (que los aceros 409LNb y 430L poseen

a todas las temperaturas de sinterización estudiadas), provoca un ligero descenso de la i_{corr} (figura 5.37 y tabla 5.2).

Los aceros sinterizados en 75% H_2 / 25% N_2 presentan un comportamiento significativamente peor frente a la corrosión que los sinterizados en vacío y 100% H_2 , tanto en medio NaCl 0,1M (figura 5.52 y tabla 5.6) como en medio Na_2SO_4 0,1M (figuras 5.49 a 5.51 y tabla 5.7).

Este comportamiento se debe fundamentalmente a la presencia de nitruros de cromo, que producen un empobrecimiento de Cr en las zonas cercanas al límite de grano (figuras 5.15 y 5.16). Esto influye notablemente en el E_{corr} que son significativamente más activos que los que presentan los mismos materiales sinterizados atmósferas sin N_2 y expuestos en las mismas disoluciones.

En aceros sinterizados en 75% H_2 / 25% N_2 tampoco se ven grandes diferencias entre las i_{corr} determinadas en disoluciones de cloruros y en disoluciones con sulfatos

- **Ensayos EIS**

El circuito equivalente propuesto en la figura 5.41, que ha sido validado experimentalmente mediante simulaciones como las de las figuras 5.42 y 5.43, ha permitido obtener mediante análisis matemático los datos de la tabla 5.3 a partir de los espectros representados en las figuras 5.39 y 5.40. El paso siguiente y fundamental para interpretar los datos de impedancia es asignar un significado físico adecuado a los componentes electrónicos del circuito equivalente.

Si se asimila el valor de R_2 con el de la resistencia de transferencia de carga del proceso de corrosión R_t , y se asume que esta es igual a la resistencia de polarización R_p , entonces, al aplicar la

fórmula de Stern y Geary [20,21] se podrían calcular velocidades de velocidad de corrosión a partir de los espectros de impedancia. En la tabla 6.1 se recogen los valores de la constante B de Stern y Geary para cada material calculados a partir de sus pendientes de Tafel y las intensidades con que se corroerían los aceros si esta hipótesis fuera correcta ($i_{\text{corr-EIS}}$).

Acero	Temp. sint. (°C)	B (mV)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$i_{\text{corr-EIS}}$ (A/cm^2)
409L Nb	1225	7,56E-02	7163	1,06E-05
	1250	6,75E-02	8692	7,77E-06
	1275	4,97E-02	11415	4,35E-06
434L	1225	4,36E-02	2875	1,52E-05
	1250	3,75E-02	2365	1,59E-05
	1275	5,24E-02	4263	1,23E-05

Tabla 6.1: i_{corr} de materiales sinterizados en vacío y ensayados en Na_2SO_4 0,1M, calculada a partir de los resultados de EIS

La figura 6.2 compara los valores calculadas para $i_{\text{corr-EIS}}$ con las intensidades de corrosión obtenidas a partir de los estudios de corriente continua i_{corr} (tabla 5.2). Además, para hacer más significativo el estudio comparativo, también se han incluido en la figura 6.2 los valores de $i_{\text{corr-EIS}}$ e i_{corr} correspondientes a los materiales sin modificar oxidados (tablas 5.5 y 6.3) y modificados con itria sin oxidar (tablas 5.26 y 6.5) y oxidados (tablas 5.36 y 6.7). De la figura 6.2 se puede deducir con claridad que la correspondencia es bastante buena y que los valores obtenidos por diferentes técnicas para los mismos materiales son bastante similares (sobre todo teniendo en cuenta la dispersión intrínseca que acarrea todo proceso de corrosión de un material P/M).

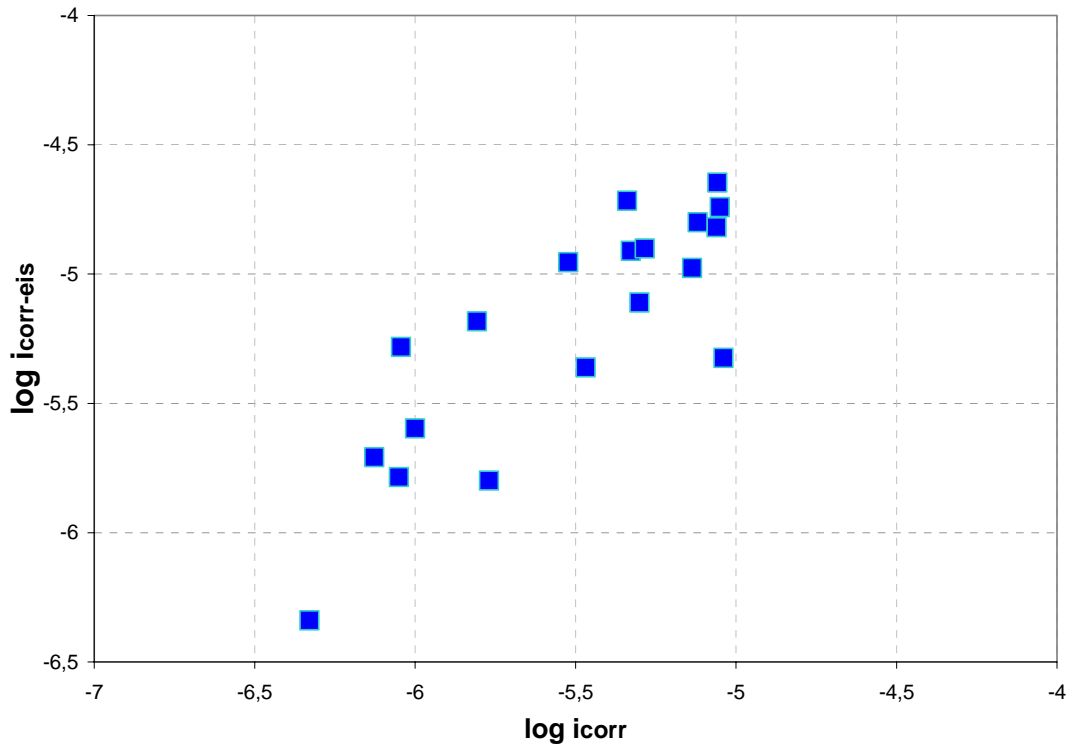


Figura 6.2: Relación entre las i_{corr} deducidas de los ensayos de polarización (en abcisas) y las calculados a partir de datos de EIS (en ordenadas).

Los valores de n_2 son relativamente bajos, de 0,7 o incluso menores, ya que n debería ser idealmente 1, pero en superficies muy heterogéneas se encuentran desviaciones de este orden, como en el caso del hormigón [22].

El intento de tratar de identificar R_1 con R_t no da, por el contrario, buenos resultados, por lo que nos vemos obligados a identificar la constante de tiempo de bajas frecuencias τ_2 con el proceso de corrosión y, en consecuencia, C_2 con la capacidad de la doble capa C_{dl} . Sin embargo, en un proceso de corrosión el valor de C_{dl} está siempre comprendido entre 10^{-4} y 10^{-5} F/cm² [23]. Esta aparente incongruencia se debe a que los valores de C_2 que aparecen, por ejemplo, en la tabla 5.3 están normalizados por la superficie aparente de la probeta, que, a priori era la única que se podía conocer. Como, debido a la porosidad la superficie real activa es mucho mayor [13], el valor de C_2 por cm² de

superficie activa real debe ser órdenes de magnitud menor. Es más, si se asume, como es habitual que C_{dl} es $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, se podría calcular un nuevo parámetro muy interesante, que podríamos llamar “Factor de Área Activa”, FAA. El FAA se calcularía dividiendo la C_{dl} aparente (la obtenida dividiendo el valor de capacidad obtenido del espectro por la superficie de la probeta) por el valor típico de C_{dl} . Este valor nos permitiría conocer cual es la superficie real activa que sufre el proceso de corrosión y, por tanto, normalizar adecuadamente las R_t o i_{corr} obtenidas para los materiales pulvimetalúrgicos. Es decir, mediante EIS y aplicando el FAA se puede comparar adecuadamente las velocidades de corrosión de materiales P/M sin las graves distorsiones e incertidumbres que introduce el desconocer cual es el área activa real.

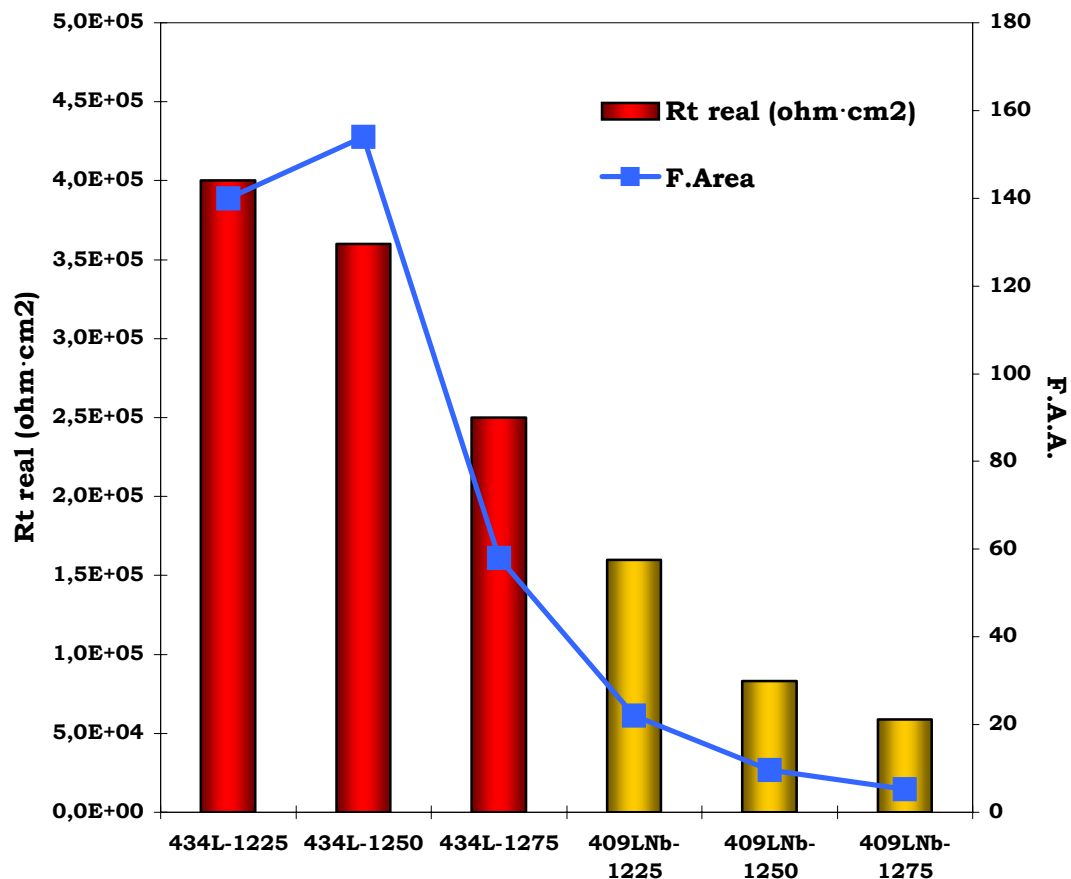


Figura 6.3: F.A.A obtenido a partir de los datos de EIS para los aceros sinterizados y valor de R_t calculado utilizando este parámetro.

En la figura 6.3 se muestra la influencia que tiene el grado de aleación y la temperatura de sinterización en el área real activa frente a la corrosión de los aceros ferríticos sin oxidar. También se incluyen los valores de resistencia deducidos de la constante de tiempo de bajas frecuencias de los espectros normalizados por esa área real en vez de por el área aparente de la muestra.

En la tabla 6.2 se aplica este nuevo método de análisis propuesto a los resultados de impedancia de los aceros 409LNb y 434L sinterizados en diferentes condiciones. Estas nuevas i_{corr} recalculadas son más de un orden de magnitud menor que las obtenidas asumiendo que el área de las probetas pulvimetalúrgicas que sufre la corrosión coincide con su área aparente (tabla 6.1). Esta nueva normalización aclara además aparentes incongruencias como el que las velocidades de corrosión calculadas para el 409LNb lleguen a ser con frecuencia menores que las calculadas para otro material de mucho mayor contenido en Cr como es el 434L (tablas 5.2 y 6.1). Al ser el 434L un material menos denso (figura 5.5), la distorsión que introduce la relación superficie activa real/superficie aparente sobre las velocidades de corrosión aparentes es mucho mayor. En la tabla 6.2 se ve que el FAA, que mide esa distorsión es mucho mayor para el 434L que para el

Acero	Tsinter.(°C)	R _t aparente (Ω*cm ²)	C _{dl} aparente (F/cm ²)	FAA	R _t real (Ω*cm ²)	i _{corr} real (A/cm ²)
409LNb	1225	7163	1,1E-03	22	1,6E+05	4,7E-07
	1250	8692	4,8E-04	9,6	8,3E+04	8,1E-07
	1275	10910	2,6E-04	5,2	5,9E+04	8,4E-07
434L	1225	2875	7,0E-03	140	4,0E+05	1,1E-07
	1250	2365	7,7E-03	154	3,6E+05	1,0E-07
	1275	4263	2,9E-03	58	2,5E+05	2,1E-07

Tabla 6.2: Aplicación del FAA a la normalización del área la i_{corr} de los sinterizados en vacío y ensayados en Na₂SO₄ 0,1M

409LNb y que, para un mismo material, tiende a disminuir con la temperatura de sinterización, al igual que lo hace la densidad (figura 5.5).

Una información interesante y novedosa que parece deducirse de la tabla 6.2 es que la i_{corr} real aumenta, para una misma composición de material base, cuando lo hace la temperatura de sinterización. Este hecho podría deberse a que al aumentar la densidad y disminuir la porosidad los poros de la superficie se van cerrando, actuando cada vez como resquicios más pequeños y más peligrosos desde el punto de vista de la corrosión [24], capaces de formar pilas de corrosión más potentes. Esto llevaría a concluir que, en cierta forma, el comportamiento frente a la corrosión, dentro de los márgenes de porosidad considerados, empeora al disminuir de porosidad. Esta conclusión coincide con la deducida por otros autores con otras técnicas sobre la influencia del mecanismo de corrosión. Según Mukherjee y Upadhyaya [25] cuanto mayor en la porosidad de aceros P/M tipo 434 más impedido se encuentra el proceso catódico en medios ácidos. Por otro lado, Soria y col. [26] han demostrado que los aceros inoxidable tipo 316L menos porosos sufrían más picaduras que los más densos.

En cuanto al significado físico de la primera constante de tiempo τ_1 no es fácil sacar conclusiones con los datos de los que se dispone. Los valores de n son extremadamente bajos, asignables a procesos de difusión, pero la difusión no aparece a bajas frecuencias. Además C_1 oscila dos órdenes de magnitud, lo cual da la sensación de un ajuste poco fiable. Además el gran solapamiento de τ_1 y τ_2 en los espectros, como en otros casos [27-29] hace difícil obtener valores fiables de los valores de sus resistencias y capacidades lo que complica la interpretación. En cualquier caso, y debido a los valores en torno a los cuales oscila C_1 una interpretación probable sería la de un proceso redox de transformación de los óxidos de la capa pasiva, similar a la detectada para aceros inoxidables de colada [30].

6.2. ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA

6.2.A) Técnicas de caracterización a posteriori. Estudio comparativo de ganancia de masa y caracterización de óxidos.

Aceros sinterizados en vacío

Los ensayos de ganancia de masa a tiempos intermedios de exposición (48 horas) ya ponen de manifiesto la relación entre densidad y ganancia de masa, es decir, que a mayor densidad y, por lo tanto, menor superficie activa expuesta, menor ganancia de masa (figuras 5.5, 5.8 y 5.56). Se puede observar la fuerte influencia de la densidad puesto que, aunque los óxidos son menos protectores en el 409LNb que en el 430L y 434L (figuras 5.53 a 5.55, y la tabla 5.9), la ganancia de masa es menor.

Los óxidos identificados tras la oxidación (tabla 5.9) de los diferentes aceros son, ordenados de mayor a menor capacidad protectora:

1. Cr_2O_3 (JCPDS 38-1479), que aparece sólo en aceros con elevado %Cr.
2. $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ (JCPDS 35-1112)
3. $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$ (JCPDS 34-0412)
4. Espinelas del tipo $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ (JCPDS 33-0892).
5. Fe_2O_3 (JCPDS 24-0074), que aparece sólo en el 409LNb.

Se observa que en los aceros con óxidos más protectores aparecen en los aceros que experimentan mayores ganancias de masa, lo cual nos hace pensar que este parámetro está más influido por la magnitud de la oxidación interna que por el espesor de la capa de óxido formada sobre la superficie (figuras 5.8 a 5.10). La mayor cantidad de porosidad y carácter más abierto de esta que existe en los materiales más ricos en Cr hace que su relación “superficie activa real expuesta a la

oxidación/superficie aparente” sea mucho mayor que la de aceros menos aleados.

Tras ver la fuerte influencia de la densidad en el comportamiento a alta temperatura, se han estudiado dos aceros de distinta composición y similar densidad (figuras 5.57 a 5.60): 409LNb a 1225°C ($\rho=7,19 \text{ g/cm}^3$) y 434L a 1275°C ($\rho=7,18 \text{ g/cm}^3$).

A temperatura de oxidación baja (700 °C) con corto tiempo de exposición, y a temperaturas de oxidación muy altas (1000°C) para todos los tiempos de exposición, hay diferencias significativas en las ganancias de masa entre los dos aceros inoxidable. Sin embargo, a temperaturas intermedias de oxidación, 800 y 900°C, no hay diferencias importantes. Todos los óxidos formados son adherentes excepto los formados a 1000°C en el 409L Nb.

A 700°C, hay una pequeña diferencia entre ambos aceros, tal y como muestran los resultados de DRX (tabla 5.10). A esta temperatura de oxidación, el 409L Nb forma un óxido mixto Fe-Cr, el cual es rico en cromo ($\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ (JCPDS 35-1112)). Sin embargo, en el 434L aparece un óxido más protector, el Cr_2O_3 (JCPDS 38-1479). Esto explica la mayor ganancia de masa del 409L Nb en las primeras etapas de la oxidación (1 y 10 horas) comparado con el 434L como muestra la figura 5.57 y 5.58.

A 800°C y 900°C, después de largas exposiciones, las ganancias de masa son muy similares para los dos aceros, porque el óxido formado es similar: una fina y protectora capa de Cr_2O_3 (JCPDS 38-1479). Este efecto se muestra en la DRX y en las observaciones con MEB (5.65 y 5.67). En el 409LNb tras 240 horas, a diferencia que ocurría tras 48 horas, aparece el Cr_2O_3 , ya que se la capa de óxidos moderadamente protectores formada inicialmente reduce la velocidad el ataque. Entonces, aunque la cantidad de en el metal base no sea muy

alta, este elemento tiene tiempo de difundir hacia el exterior y, por lo tanto, formar una capa de mayor capacidad protectora.

A 1000°C la cinética del proceso de oxidación es muy rápida. La cantidad de productos de oxidación formada aumenta en una alta proporción con respecto a otras temperaturas en los dos aceros estudiados, siendo mayor en el 409LNb que en el 434L. A esta temperatura, la capa termodinámicamente favorecida es del óxido mixto Fe-Cr, pues el óxido se forma a tal velocidad que el Cr no puede difundir hasta la superficie en cantidad suficiente para formar óxido de Cr puro. A esta temperatura el contenido de Cr del metal base es determinante y las ganancias de masa del 409LNb son mayores que las del 434L.

La difusión en estado sólido a 1000°C está favorecida debido a la formación de vacantes, siendo el Fe y Mn los elementos que difunden preferentemente. Por lo tanto, en el 409LNb, Fe_2O_3 (JCPDS 24-0074) aparece en las capas después de largas exposiciones, porque el nivel de Cr es menor y el Fe del metal base difunde principalmente (figura 5.62). Este óxido es muy poco protector y adherente, por lo que las ganancias de masa son muy importantes (figura 5.57). Sin embargo, en el 434L, con un elevado nivel de cromo, aparece Cr_2O_3 (JCPDS 38-1479) a largas exposiciones, pero también se ha observado la formación de espinela MnCr_2O_4 sobre la superficie de óxido (figura 5.60). Esta espinela también ha sido observada en procesos de oxidación de aceros inoxidable austeníticos convencionales [31].

El microanálisis con EDS también se realizó sobre los poros internos de ambos aceros a todas las temperaturas de oxidación, dando composiciones compatibles con Cr_2O_3 y óxidos mixtos FeCr en el 434L y 409L Nb, respectivamente. La razón es que el acceso del oxígeno a los poros internos está más impedido que en la superficie, y la baja velocidad del ataque permite la formación de Cr_2O_3 puro en el 434L,

pero sólo permite la formación de óxido mixto FeCr en el 409LNb debido a su bajo contenido en cromo.

Por último, se estudiaron todas las condiciones de sinterización tras 240 horas de exposición a 800°C, donde se ha observado la elevada influencia de la porosidad abierta (figuras 5.5, 5.8 y 5.61). Se ha observado mediante DRX y MEB que en todas las condiciones de sinterización se forma el óxido más protector posible (Cr_2O_3 JCPDS 38-1479) y además en el 430L aparece un óxido menos protector $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ (JCPDS 33-0892) que explica la mayor ganancia de masa y por lo tanto el peor comportamiento de este acero (figuras 5.62 a 5.67).

Para evaluar el posible carácter protector que pudieran tener los óxidos formados a alta temperatura frente a la corrosión acuosa de los aceros inoxidable ferríticos P/M, se analizan los resultados de la simulación de los espectros de impedancia de las figuras 5.68 y 5.69 que aparecen recogidos en la tabla 5.12. Si se sigue identificando R_t con R_2 , las velocidades de corrosión calculadas a partir de datos de corriente alterna serían los que aparecen en la tabla 6.3. Los resultados de la figura 6.2 confirman la buena correspondencia existente entre las $i_{\text{corr-eis}}$ y los valores de i_{corr} deducidos para los mismos materiales por técnicas de corriente continua.

Acero	Temp. sint. (°C)	B (V)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$i_{\text{corr-eis}}$ (A/cm^2)
409L Nb	1225	1,45E-02	800	1,81E-05
	1250	1,58E-02	700	2,26E-05
	1275	1,92E-02	1000	1,92E-05
434L	1225	2,43E-02	3700	6,57E-06
	1250	3,22E-02	6800	4,74E-06
	1275	2,53E-02	10000	2,53E-06

Tabla 6.3: Velocidades de corrosión de materiales sinterizados en vacío, oxidados y expuestos en disoluciones de sulfatos.

Comparando los valores de la tabla 6.1 con los de la 6.3, se observa que las $i_{\text{corr-eis}}$ aparente calculadas para el 434L son claramente inferiores después de la oxidación. En el 409LNb la exposición a alta temperatura a tenido el efecto contrario, ha aumenta ligeramente la velocidad de corrosión aparente.

Si se calcula el F.A.A para estos materiales (figura 6.4), los resultados son muy diferentes que los obtenidos para los aceros sin oxidar (figura 6.3). En este caso, en vez de ser mucho mayores que 1, son menores que la unidad. Es decir, que la superficie realmente experimentaría el proceso de corrosión en estos casos sería menor que la superficie aparente. Esto se puede entender si se tiene en cuenta que tras la exposición a alta temperatura las probetas se encuentran recubiertas de una capa de óxido relativamente gruesa y semipermeable. Esta capa de óxido tendrá zonas más compactas que

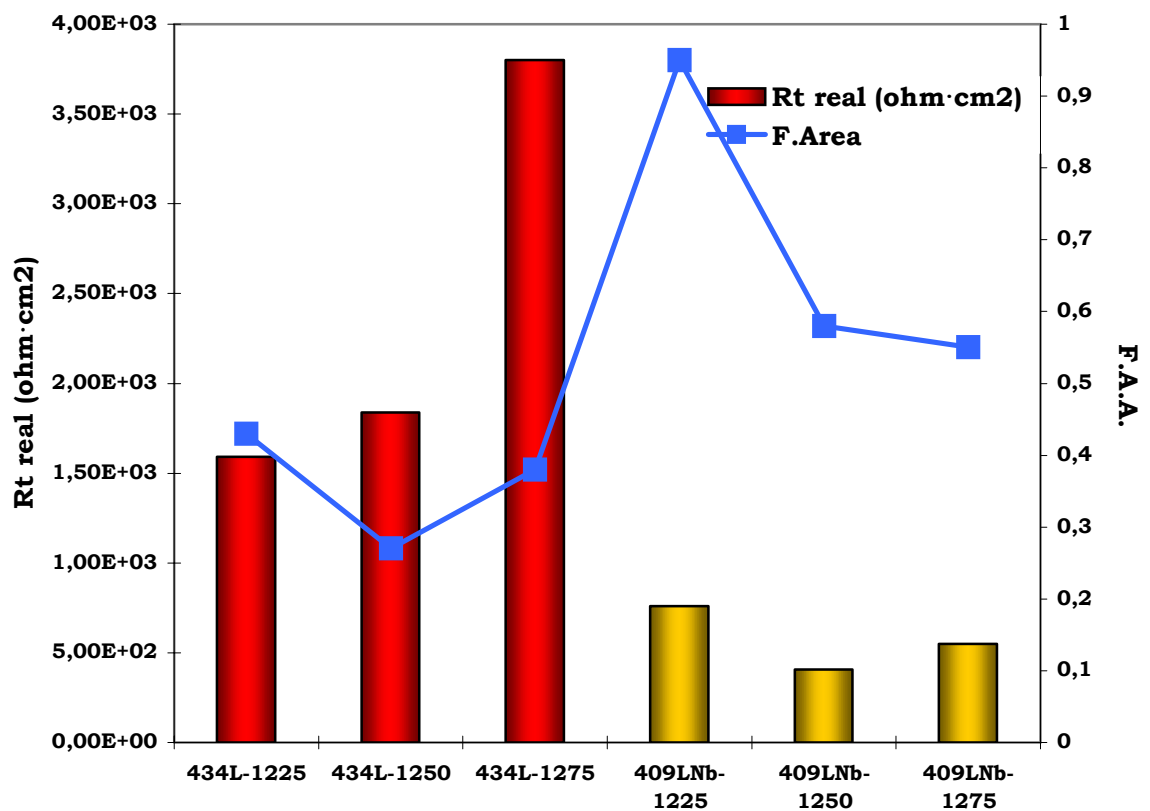


Figura 6.4: F.A.A obtenido a partir de los datos de EIS para los aceros oxidados a 800 °C, y valores de R_t calculados utilizando este parámetro

bloqueen el acceso del electrolito al material base, y puntos por los se que permita que la disolución acuosa llegue a zonas de la superficie del acero y se desarrolle la corrosión a temperatura ambiente. Según los valores obtenidos para el F.A.A., los aceros 434L, a pesar de ser inicialmente más porosos, tienden a tener menos superficie activa tras la oxidación que los tipo 409LNb. Esto coincide con la formación a alta temperatura de capas de óxido más compactas y compuestas por óxidos de mayor carácter protector en los aceros más ricos en Cr. (figuras 5.53, 5.55, 5.59-5.62 y 5.64, y tablas 5.9 y 5.10)

En este caso, los valores de C_2 son compatibles con un proceso de transferencia de carga (tabla 6.4). El área activa real no parece ser muy diferente del área aparente. La oxidación, que tiene lugar preferentemente en los poros, reduce el área a la cual el electrolito puede llegar y desencadenar un proceso de corrosión acuosa.

Por otro lado, si se normaliza la R_t utilizando el F.A.A., se observa que los materiales con mayor contenido en Cr, no sólo tienen menos superficie expuesta a la corrosión acuosa tras la oxidación, sino que se corroen más despacio (la R_t de los 434 es mayor que la de los 409LNb). Además, en los aceros 434L se observa una tendencia al aumento de R_t conforme aumenta la temperatura de sinterización y disminuye la porosidad. Este hecho esté probablemente relacionado con el efecto de la morfología de los poros superficiales en la composición y estructura de las capas de óxido formadas a alta temperatura en aceros inoxidable P/M [32,33]. Se ha demostrado que en los poros más grandes e irregulares tienen a formarse óxidos menos protectores, que, por tanto, inhibirían también menos la corrosión acuosa.

La frecuencia a la cual aparece cualquier fenómeno en el espectro de impedancia es independiente del área en que esté ocurriendo ese fenómeno. Si los productos de corrosión tuvieran un cierto efecto inhibitor sobre la reacción de transferencia de carga, el proceso

aparecería a frecuencias más bajas, pero en los espectros (figuras 5.68 y 5.69) no se detecta este efecto, sino más bien se puede intuir el contrario: un desplazamiento hacia frecuencias más altas de la constante de tiempo del proceso.

El cálculo de las i_{corr} reales que experimentan aquellas áreas a las que ha logrado mojar el electrolito se refleja en la tabla 6.4. Si se comparan estos datos con los de la tabla 6.2, las conclusiones que se extraen son claramente diferentes a las que se deducían comparando velocidades de corrosión aparentes. La presencia de los óxidos formados a alta temperatura reduce significativamente la superficie afectada por la corrosión acuosa, pero este tipo de corrosión es más intensa en aquellos lugares en los que ocurre. Diversos fenómenos bien conocidos dentro del campo de la corrosión (hidrólisis ácida de los óxidos [34,35], posibles empobrecimientos en cromo en la superficie [36,37], formación de pilas de concentración diferencial [34,38], etc.) podrían explicar sin problemas este fenómeno.

Acero	Tsinter.(°C)	R_t aparente ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} aparente (F/cm ²)	F.A.A	R_t real ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{corr} real (A/cm ²)
409LNb	1225	0,8E+03	4,76E-05	0,95	760	1,91E-05
	1250	0,7E+03	2,92E-05	0,58	406	3,89E-05
	1275	1,0E+03	2,76E-05	0,55	550	3,49E-05
434L	1225	3,7E+03	2,14E-05	0,43	1591	1,52E-05
	1250	6,8E+03	1,34E-05	0,27	1836	1,75E-05
	1275	1,0E+04	1,92E-05	0,38	3800	6,65E-06

Tabla 6.4: Parámetros EIS ajustados reales de aceros sinterizados en vacío, oxidados 48 horas a 800 °C, y ensayados en Na₂SO₄ 0,1M

En cuanto a la tercera constante de tiempo que no aparecía en los espectros de los materiales sin oxidar y que sí aparece en los oxidados, se debe, obviamente a la presencia de la capa semiconductora de óxido formada sobre la superficie de la probeta a altas temperaturas. Dado

que los valores de R_3 , se obtienen por extrapolación del espectro a frecuencias bastante menor a las de medida, siempre tienen bastante incertidumbre y no se considera que merezca la pena hacer un análisis exhaustivo de esos datos.

Aceros sinterizados en atmósfera 100% H_2

Las ganancias de masa en los aceros sinterizados en esta atmósfera son menores a los sinterizados en vacío a pesar de que la densidad es menor (figuras 5.5, 5.6 y 5.74). Esto es debido a la influencia de la atmósfera reductora durante la sinterización que disminuye la cantidad de oxígeno adsorbido durante la sinterización (figura 5.16) y sobre todo a que los aceros sinterizados en 100% H_2 fueron compactados por doble efecto. Esto ha provocado que disminuya la porosidad superficial y por lo tanto el área superficial, con lo cual disminuye la oxidación. Por tanto esta diferencia en la ganancia de masa es menor conforme se va cerrando la porosidad de los aceros P/M y aumenta la densidad de los sinterizados en vacío a 1275°C.

Los óxidos estudiados en los aceros con densidad comparable y porosidad cerrada son muy protectores en el caso de Cr_2O_3 (JCPDS 38-1479) y menos protectores en el caso de $Nb_{0,6}Cr_{0,4}O_2$ (JCDPS 31-0927) y $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ (JCPDS 33-0892) (figuras 5.75 a 5.77, y tabla 5.18).

En el 409LNb los óxidos mixtos de CrNb ($Nb_{0,6}Cr_{0,4}O_2$ (JCDPS 31-0927)) y espinela $CrNbO_4$ (JCDPS 34-0366) a la vista de los resultados de ganancia de masa influyen en la mejora de las propiedades a alta temperatura, que aparecen como óxidos finamente dispersos (figura 5.76).

El óxido $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ (JCPDS 33-0892) es el causante del peor comportamiento frente a la oxidación del 434L con respecto al 430L, ya que la aleación posee mayor cantidad de Mn que retira Cr para la

formación de Cr_2O_3 que es el óxido más protector y adherente (figura 2.6, 5.75 y 5.77). Este óxido aparece disperso por toda la superficie (figura 5.79 y 5.80) aunque predomina en zonas de menor densidad como son los bordes; además tiene una morfología de óxidos dispersos poligonales en vez de formar una capa continua, compacta, adherente y protectora como es el caso del Cr_2O_3 .

Aceros sinterizados en atmósfera de 75% H_2 /25% N_2

Los aceros con un bajo contenido en cromo sinterizados en esta atmósfera tienen elevadas ganancias de masa respecto a los sinterizados en vacío (figura 5.81), debido a que durante la sinterización se han formado gran cantidad de nitruros de cromo que han retirado Cr del metal base y que ya no está disponible para la formación de óxidos protectores (figuras 5.15 y 5.16).

Sin embargo, a medida que aumenta la cantidad de Cr disponible, como es en el caso del 434L, esta diferencia es mínima. En el 434L la densidad, aunque es menor, tiene un valor más aproximado al de vacío que los otros dos aceros. Teniendo esto en cuenta y que fue compactado por doble efecto y por lo tanto la porosidad superficial es menor, se puede explicar y entender la similitud de valores de ganancia de masa.

Los óxidos estudiados en los aceros con densidad comparable y porosidad cerrada son muy protectores en el caso de Cr_2O_3 (JCPDS 38-1479) que aparece en todos los aceros y $\text{Nb}_{0,6}\text{Cr}_{0,4}\text{O}_2$ (JCDPS 31-0927) en el 409LNb y menos protectores como el $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ (JCPDS 33-0892) en el 430L y 434L. Además se detectan distintos tipos de nitruros en todos ellos, el CrN (carlsbergita JCDPS 11-0065) y el Cr_2N (JCPDS 35-0803) (figuras 5.82 a 5.84, y tabla 5.18).

En el 409LNb los óxidos mixtos de CrNb ($\text{Nb}_{0,6}\text{Cr}_{0,4}\text{O}_2$ (JCDPS 31-0927)) y CrNbO_4 (JCDPS 34-0366) ambos de color blanco, a la vista de

los resultados de ganancia de masa, influyen negativamente de las propiedades a alta temperatura, ya que en esta ocasión no aparecen como óxidos finamente dispersos sino como grandes cristales poligonales encima de la capa protectora de Cr_2O_3 (JCPDS 38-1479) (figura 5.85).

En el 430L y 434L aparece una base de Cr_2O_3 (JCPDS 38-1479) en la que aparece $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ (JCPDS 33-0892) en forma de óxidos dispersos y algunas zonas con pirámides de gran tamaño especialmente en los bordes (figuras 5.86 y 5.87). Se observa que la capa de óxido Cr_2O_3 es mayor en el 434L que en el 430L pues los picos de DRX son más intensos y por lo tanto tendrá mayor protección y menor ganancia de masa.

6.2.B) Técnicas de caracterización in situ. Determinación de cinéticas de oxidación.

Aceros sinterizados en vacío

A bajas temperaturas de oxidación, las leyes son asintóticas (tabla 5.23) que es una cinética más lenta (700-800°C) que las logarítmicas encontradas a altas temperaturas de oxidación (900-1000°C). Hasta 900°C las cinéticas son protectoras con constantes de velocidad bajas, sin embargo a 1000°C éstas se disparan con una elevada constante de velocidad que concuerda con las elevadas ganancias de masa (figura 5.57 y 5.58). Esto es debido fundamentalmente a la naturaleza de los óxidos formados (figuras 5.59 y 5.60) ya que en el 409LNb se forma Fe_2O_3 y en el 434L se forma $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$, ambos óxidos mucho menos protectores que el Cr_2O_3 .

Hay un cambio de ley de asintótica a logarítmica al aumentar la temperatura, ya que los óxidos crecen más rápidamente con la temperatura por motivos difusionales. En el 434L ocurre entre 800°C y

900°C, mientras que en el 409L Nb de menor contenido en cromo el cambio de ley ocurre entre 700°C y 800°C. Esto se debe a que el material base puede aportar menor cantidad de cromo al óxido y por lo tanto éste es menos protector. Este efecto se puede observar en la formación de $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ (JCPDS 35-1112) a 700°C (figura 5.59).

Aceros sinterizados en atmósferas ricas en hidrógeno

Comparando las distintas atmósferas de sinterización vemos que como ya mostraban las ganancias de masa (figuras 5.74 y 5.81), las condiciones que confieren mejores propiedades frente a la oxidación son las de vacío y 100% H_2 . Estos resultados se explican viendo las leyes cinéticas de menor velocidad que las de atmósfera de 75% H_2 /25% N_2 .

En los aceros oxidados a 800°C se ha observado que:

- En el 409LNb las leyes en vacío y 100% H_2 son logarítmica y asintótica, más lenta que la anterior, respectivamente Sin embargo, en los aceros sinterizados en 75% H_2 /25% N_2 la cinética es logarítmica con una constante de velocidad elevada lo cual concuerda con las elevadas ganancias de masa (figura 5.81).
- En el 430L la ley cinética en 100% H_2 es parabólica lo cual influye directamente en una baja ganancia de masa (figura 5.74). Sin embargo, en 75% H_2 /25% N_2 la ley es logarítmica con una constante de velocidad algo menor que el 409LNb pues el contenido en Cr es mayor.
- En el 434L la ley cinética en vacío es asintótica lo cual muestra que un mayor contenido en Cr mejora la resistencia a alta temperatura dando valores más bajos de ganancia de masa que el 409LNb. En 100% H_2 es parabólica

con una constante mayor que la del 430L lo cual explica la mayor ganancia de masa, debido a la existencia de mayor cantidad de $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$ (tabla 5.14 y figura 5.74). El 434L sinterizado en $75\%H_2/25\%N_2$ también muestra una ley logarítmica que sigue la tendencia de disminuir la constante de velocidad y por lo tanto la ganancia de masa con el aumento del contenido de Cr.

En los aceros oxidados a $900^\circ C$ se han observado leyes cinéticas logarítmicas en todos los casos. Apareciendo el mejor comportamiento en los aceros sinterizados en este orden: vacío, $100\%H_2$ y $75\%H_2/25\%N_2$. Se ha observado que al aumentar el contenido en Cr de los aceros mejoran las propiedades resistentes a alta temperatura.

6.2.C) Estudio comparativo de propiedades mecánicas de material sinterizado y de material sinterizado oxidado

La resistencia a la tracción aumenta con la sinterización en atmósferas ricas en H_2 (ver comentarios apartado 6.1), y disminuye tras la oxidación en aire a $800^\circ C$, aunque mantiene esta mejora respecto a los aceros sinterizados en vacío y oxidados (figuras 5.91-5.93). Esta pérdida de resistencia se debe a varios factores.

En primer lugar, la sección que se tiene en cuenta es mayor, pues además del material base tenemos una capa de óxido que aumenta las dimensiones de la probeta sobre la que se realiza el ensayo y que además ha reducido la sección efectiva del acero.

En segundo lugar la capa de óxido es más frágil que el material base y por lo tanto menos resistente y no afecta a la resistencia máxima a la tracción; además la presencia de óxidos en los poros internos que actúan como entalla en presencia de una sollicitación mecánica o fuerza externa (figura 5.67).

Por último, la presencia de precipitados en límites de grano que favorezcan fractura transgranular. Estos precipitados se forman tras el ciclo térmico al que se han sometido durante la oxidación a los aceros.

En el 409LNb sinterizado en vacío aparece una mejora de la resistencia tras la oxidación, que se debe a un redondeamiento de poros, a una disminución de la porosidad y por lo tanto una disminución de oxidación interna que actúe como entalla, y a una redisolución parcial de los precipitados de Nb_5Si_3 (figuras 5.12 y 5.62)

Los aceros sinterizados en vacío y $75\%\text{H}_2/25\%\text{N}_2$ sufren una pérdida de la ductilidad tras la oxidación principalmente como consecuencia de la presencia de óxido en los poros que actúan como entalla (figura 5.62, 5.64 y 5.83 a 5.85).

Sin embargo, los aceros sinterizados en $100\%\text{H}_2$ poseen menor porosidad interna (figuras 5.5 a 5.7) y por lo tanto hay menor cantidad de óxidos internos, lo que provoca que la ductilidad se mantenga. Además, el redondeamiento de los poros, causa la mejora del alargamiento en esta atmósfera de sinterización.

6.3. CARACTERIZACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES FERRÍTICOS MODIFICADOS P/M

6.3.A) Estudio previo de la densidad de los materiales en verde

La compactación de doble efecto no tiene mucha influencia en el 434L+2%Si debido al efecto de este elemento de aleación (figura 5.105). Este polvo debe ser más duro, y por eso presenta menores densidades en verde que el 434L y no presenta mejora al aplicar la compactación de doble efecto. Sin embargo la adición de itria en el 434L+0,5%Y provoca que tras una mezcla de media energía este polvo cerámico mejore la compresibilidad (figura 5.105), pero, al ser partículas finas, en una cantidad relativamente pequeña.

6.3.B) Propiedades Físicas. Análisis metalográfico y químico.

Todas las adiciones disminuyen la densidad de sinterización, pues estos elementos dificultan la sinterización, especialmente la itria. Esto es así porque el polvo con Si es más aleado y, como el grado de aleación dificulta la sinterización, requerirían temperaturas de sinterización más altas para alcanzar densidades similares. Por otro lado, la itria es un cerámico y eso también dificulta la sinterización. La atmósfera de 100%H₂ tampoco aumenta la densidad de sinterización. Por lo tanto, estos materiales poseen una mayor porosidad (figuras 5.105, 5.107 y 5.108).

Las adiciones de itria y silicio no modifican sensiblemente la microestructura ferrítica del acero base 434L utilizado (figura 5.109). El Si es alfégeno y, al estar el polvo atomizado, no se producen cambios microestructurales.

La ytria no difunde totalmente debido a que se trata de un material cerámico de elevado punto de fusión, aún así esta ha difundido en gran medida a través de los límites de grano según muestra el microanálisis mediante EDS (tabla 5.22). La difusión es mayor en el acero sinterizado a 1275°C, ya que esta se ve facilitada por la temperatura (ecuación 16 del capítulo 2). En aceros inoxidable austeníticos sinterizados, hay autores [39] que han encontrado reacción entre la austenita y la ytria, mientras que otros no [40].

6.3.C) Estudio de las propiedades mecánicas

La adición de Si aumenta la dureza, tanto en vacío como en atmósfera de 100%H₂, siendo en esta última más acusado su efecto, ya que su densidad era menor e incluso así la dureza aumenta (figura 5.110). El Si ejerce endurecimiento por solución sólida en la matriz ferrítica.

El Si también mejora la resistencia a la tracción con respecto al acero base debido al endurecimiento por solución sólida, aunque la condición de sinterización (vacío o 100%H₂) no influye tanto en el efecto beneficioso del Si en esta propiedad (figura 5.111).

La ytria aunque está en muy pequeño porcentaje y no difunde completamente ejerce un efecto positivo en las propiedades mecánicas mediante endurecimiento por dispersión. Esta afirmación se basa en el hecho de que a pesar de poseer una densidad menor que el acero base, ni la dureza ni la resistencia se ven reducidas en gran medida (figuras 5.110 a 5.112).

El alargamiento mejora sustancialmente con adición de Si y sinterización en vacío, aunque no se observan diferencias en las micrografías de fractura (figuras 5.113 y 5.114), observándose siempre los hoyuelos característicos de una fractura dúctil.

6.3.D) Estudio de la resistencia a la corrosión

A la vista de los resultados de los ensayos de corrosión en medio sulfatos 0,1M (tabla 5.26) se ha observado que estos aceros sinterizados en vacío presentan un comportamiento frente a la corrosión significativamente mejor que los mismos aceros sin modificar (tabla 5.2). Sin embargo, la velocidad de corrosión de los aceros modificados sinterizados en hidrógeno (tabla 5.26) empeoran muy ligeramente las que presentaban los aceros inoxidables sinterizados en hidrógeno sin modificar (tabla 5.6).

Al igual que se hizo con los aceros sin modificar, se utilizan los datos de la tabla 5.27, procedentes de los ajustes de los espectros de impedancia para tratar de obtener una información más completa de la cinética de corrosión de los materiales modificados. Asimilando de nuevo R_2 a R_t y utilizando este valor para calcular la i_{corr} según la expresión de Stren y Geary, obtenemos los datos de la tabla 6.5 para los aceros sinterizados en vacío.

Acero	Temp. sint. (°C)	B (mV)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$i_{\text{corr-eis}}$ (A/cm^2)
434L+2%Si	1225	3,49E-02	6685	5,22E-06
	1250	5,04E-02	52500	9,60E-07
	1275	3,55E-02	9980	3,56E-06
434L + 0,5%Y ₂ O ₃	1225	3,74E-02	81632	4,58E-07
	1250	3,64E-02	22192	1,64E-06

Tabla 6.5: i_{corr} de materiales sinterizados en vacío y ensayados en Na₂SO₄ 0,1M, calculada a partir de los resultados de EIS

Las $i_{\text{corr-eis}}$ obtenidas para el acero 434L+ 0,5%Y₂O₃ muestran una coincidencia razonable con las i_{corr} obtenidas para el mismo material mediante corriente continua (tabla 5.26), pero las diferencias encontradas con ambas técnicas para las velocidades de corrosión del 434L+2%Si sinterizado en vacío son demasiado grandes para considerarlas aceptables.

La figura 6.5 representa el F.A.A y la R_t real de estos aceros y se comparan con las del 434L sin adiciones (figura 6.3) se ve que existe una gran diferencia en el F.A.A. debido a la presencia de itria y de silicio. La superficie real activa es mucho mayor que la superficie aparente, pero la diferencia entre ambas magnitudes no es tan grande como en el 434L sin adiciones. Dado que la densidad del 434L puro no es menor que de los 434L con adiciones, sino casi al contrario, este cambio en los valores del FAA sólo puede explicarse teniendo en cuenta una variación muy grande de la morfología de los poros de la superficie o, más probablemente, una cierta tendencia a la localización del ataque originada por el cambio de composición del material base.

Por otro lado, el parámetro FAA no sigue la tendencia encontrada en aceros sin modificar de disminución con el aumento de la temperatura de sinterización (tabla 6.2). Esto se debe a que es muy probable que, debido a que τ_1 y τ_2 aparecen a frecuencias muy próximas y están muy solapadas, en este caso se haya mucha incertidumbre en el cálculo del valor exacto de C_2 , parámetro en el que se basa el F.A.A.

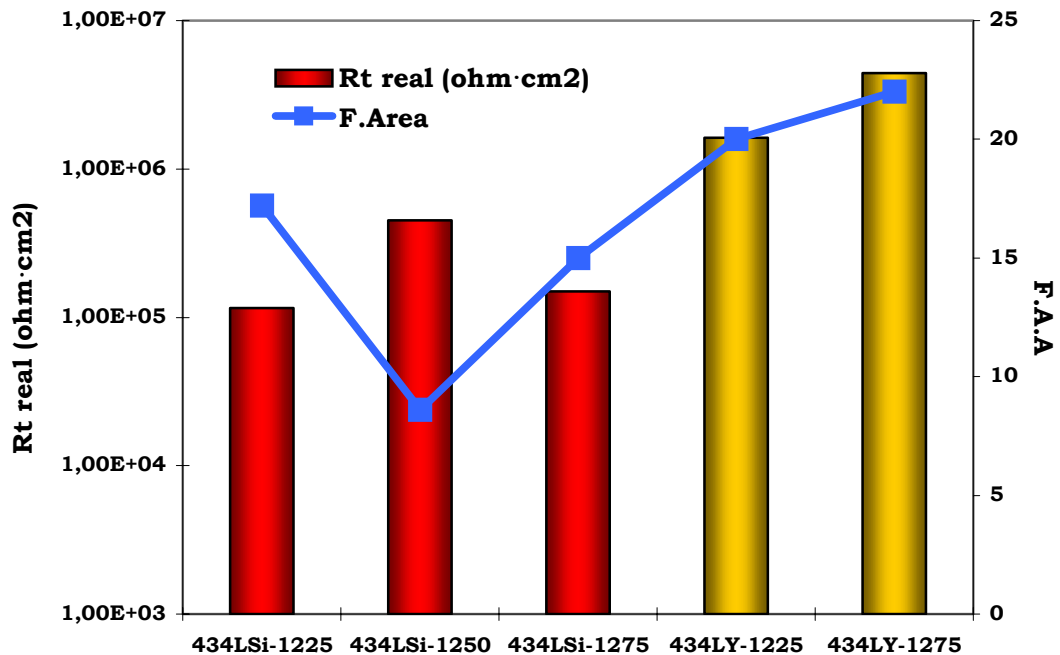


Figura 6.5: F.A.A obtenido a partir de los datos de EIS para los aceros sinterizados modificados, y R_t calculadas a partir de este parámetro.

Además, una vez introducido F.A.A en el cálculo de R_t , se observa que los valores para este parámetro para el 434L+2%Si son del mismo orden que para el 434L puro. Siendo, sin embargo, el comportamiento de los materiales con itria claramente mejor.

Si se asume la incertidumbre que acarrea asumir como válidos los datos del ajuste de EIS para estos materiales se calculan las velocidades de corrosión, se obtienen los resultados de la tabla 6.6. Las i_{corr} obtenidas para 434L+2%Si son similares a las obtenidas para el 434L puro. Las obtenidas para 434L+0,5%Y₂O₃ son anormalmente bajas, sin embargo estos resultados demostrarían que las adiciones de silicio apenas afectan la resistencia a la corrosión del 434L puesto que los valores obtenidos son del mismo orden de magnitud, mientras que las adiciones de itria la mejorarían significativamente.

Acero	Tsinter.(°C)	R_t aparente ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} aparente (F/cm ²)	F.A.A.	R_t real ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{corr} (A/cm ²)
434L + 2%Si	1225	6685	8,6E-04	17,2	1,15E+05	3,03E-07
	1250	52500	4,3E-04	8,6	4,51E+05	1,11E-07
	1275	9980	7,5E-04	15	1,50E+05	2,37E-07
434L + 0,5%Y ₂ O ₃	1250	81632	1,0E-03	20	1,63E+06	2,29E-08
	1275	22192	1,1E-03	22	4,43E+06	8,22E-09

Tabla 6.6: Velocidades de corrosión reales deducidas a partir de EIS para aceros modificados y ensayados en Na₂SO₄ 0,1M

6.4. ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA DE ACEROS MODIFICADOS

6.4.A) Técnicas de caracterización a posteriori. Estudio comparativo de ganancia de masa y caracterización de óxidos.

Las adiciones de Si e itria provocan una leve mejoría, es decir, una menor ganancia de masa, especialmente a bajas temperaturas de sinterización, donde el 434L tenía una porosidad abierta elevada, debido a que los óxidos formados son más estables. Por lo tanto, a 1225°C la capa de óxido es más estable y predomina este efecto; sin embargo, tras sinterizar a 1275°C, el 434L es más denso que los materiales modificados, y predomina el efecto de la densidad (5.107 y 5.120).

El silicio no afecta a los óxidos formados, ya que tanto en el 434L como en el acero modificado se forma Cr_2O_3 (tablas 5.11 y 5.28). Sin embargo, la presencia de ytria en el acero, al dificultar su sinterización, favorece la formación de óxidos menos protectores típicos de materiales más porosos (tabla 5.28) [32,33]. En los sinterizados a 1275°C, se detecta la presencia de FeCr_2O_4 en el 434L+0,5%Y, lo que explica la mayor ganancia de masa de este material con respecto al 434L+2%Si (figuras 5.120 a 5.122).

La mejora de las propiedades se debe a que la capa de Cr_2O_3 formada es más compacta, adherente y protege más al material base (figuras 5.129 a 5.133). Sin embargo, en el 434L se formaban capas protectoras pero con gran cantidad de cristales en forma de placas de gran tamaño (figura 5.67), que son zonas vulnerables al ataque de la atmósfera agresiva en la oxidación.

El 434L+2%Si sinterizado en 100% H_2 empeora ligeramente las propiedades a alta temperatura del acero 434L, pues la ganancia de

masa es mayor (figuras 5.74 y 5.122) debido a que no se alcanza la misma densidad (figuras 5.6 y 5.107). Igual que en los aceros sinterizados en vacío, la presencia de Si no afecta a la naturaleza de los óxidos formados, apareciendo Cr_2O_3 y $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ (tablas 5.14 y 5.28).

En cuanto al comportamiento frente a la corrosión acuosa de los aceros tras la exposición a alta temperatura se puede observar que la presencia de silicio en el material hace que los óxidos formados a alta temperatura tengan una mayor capacidad de aislar el metal base del electrolito acuoso.

Comparando los resultados de polarización de las tablas 5.13 y 5.35, correspondientes a los aceros oxidados 434L y 434L modificado con Si, se deduce que las capas de óxido formadas en el 434L+2%Si reducen en un orden de magnitud la i_{corr} aparente.

La oxidación sobre el acero 434L+2%Si no afecta claramente a la i_{corr} aparente (tablas 5.26 y 5.36). Sin embargo, en los materiales con itria la exposición a alta temperatura parece deteriorar su resistencia a la corrosión. Esto se debe al tipo de capas pasivas formadas: en el acero con silicio es Cr_2O_3 puro, mientras que la presencia de ytria en el acero promueve la presencia de otros óxidos menos protectores.

En lo referente a los resultados de los ensayos EIS (figuras 5.134 a 5.136 y tabla 5.35), al igual que se hizo con los demás aceros, se identificó R_2 con R_t y se obtuvieron las i_{corr} de la tabla 6.7. Comparando los datos de esa tabla con los de la tabla 6.5 se observa un pequeño aumento de la i_{corr} aparente de los materiales con Y_2O_3 tras exponerlos a 900°C . La i_{corr} aparente de los materiales modificados y expuestos a 800°C no parece variar significativamente. La i_{corr} de los materiales oxidados a más alta temperatura son un orden de magnitud mayores, al igual que se había determinado con técnicas de corriente continua (tabla 5.36).

Acero	Tsinter.(°C)	B (mV)	R _t (Ω*cm ²)	i _{corr} (A/cm ²)
434L+2%Si Oxidado a 800°C	1225	2,74E-02	24000	1,13E-06
	1250	2,86E-02	6600	4,30E-06
	1275	3,15E-02	5100	6,00E-06
434L+0,5Y ₂ O ₃ Oxidado a 800°C	1225	1,21E-02	6184	1,96E-06
	1275	8,74E-03	5500	1,59E-06
434L+0,5Y ₂ O ₃ Oxidado a 900°C	1225	7,13E-02	5680	1,26E-05
	1275	2,97E-02	2674	1,11E-05

Tabla 6.7: i_{corr} de materiales sinterizados en vacío y ensayados en Na₂SO₄ 0,1M, calculada a partir de los resultados de EIS

Las i_{corr} determinadas para el 434L+2%Si oxidado son similares a las obtenidas para el 434L puro. Las adiciones de itria, sin embargo, parecen capaces de reducir moderadamente la i_{corr} del 434L en disoluciones acuosas tras la oxidación a 800°C (tablas 6.7 y 6.3).

Las pequeñas divergencias encontradas en la velocidad de corrosión de los materiales modificados, oxidados a alta temperatura y expuestos en medios acuosos pueden deberse, además de a la dispersión intrínseca de un proceso de corrosión en un material pulvimetalúrgico, a la dificultad de simular con fiabilidad espectros de impedancia con constantes de tiempo tan próximas como están τ_1 y τ_2 en la figuras 5.134-5.136.

El cálculo del F.A.A. para cada material y su aplicación a la obtención del R_t real da lugar a los resultados de la gráfica de la figura 6.5. Al igual que el caso de los aceros sin modificar, los óxidos formados a alta temperatura tienden a hacer el F.A.A menor que 1. Además se observa que, para un mismo material el F.A.A aumenta con la temperatura de la exposición previa al ensayo.

Si se comparan los datos correspondientes al F.A.A de la figura 6.6 y se comparan con los correspondientes al 434L puro oxidado a 800 °C de la figura 6.4, se ve que las adiciones reducen significativamente el área de metal base expuesta al electrolito tras la oxidación a 800 °C. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta el efecto de las adiciones de Si y de itria sobre las capas de óxido formadas a alta temperatura. Por un lado, se ha demostrado que el Si tiende a formar una capa de SiO₂ muy delgada, pero de elevadas características aislantes, en la interfase metal base/óxido de cromo [36,41,42]. Esta capa, al igual que limita la velocidad de oxidación a alta temperatura ralentizando el transporte de iones a su través [42,43] también podría limitar el contacto metal/electrolito en disoluciones acuosas. Por otro lado, bien conocido que las adiciones de itria favorecen la adherencia de los óxidos [44-48], y unos óxidos más adherentes limitarán el acceso de electrolito al metal base.

Si se usan las R_t reales calculadas para obtener las i_{corr} aplicando la fórmula de Stern y Geary se obtienen los datos de la tabla 6.8, donde se ve que el efecto del aumento de la temperatura de exposición del 434L con Y₂O₃ de 800 a 900 °C es simplemente un aumento del área real expuesta, pero no de la velocidad de corrosión de cada punto que se corroe. La presencia de Si o itria en el material, aunque reduce el F.A.A, no afectan significativamente a la velocidad de corrosión de las zonas expuestas (compárense las tablas 6.8 y 6.4)

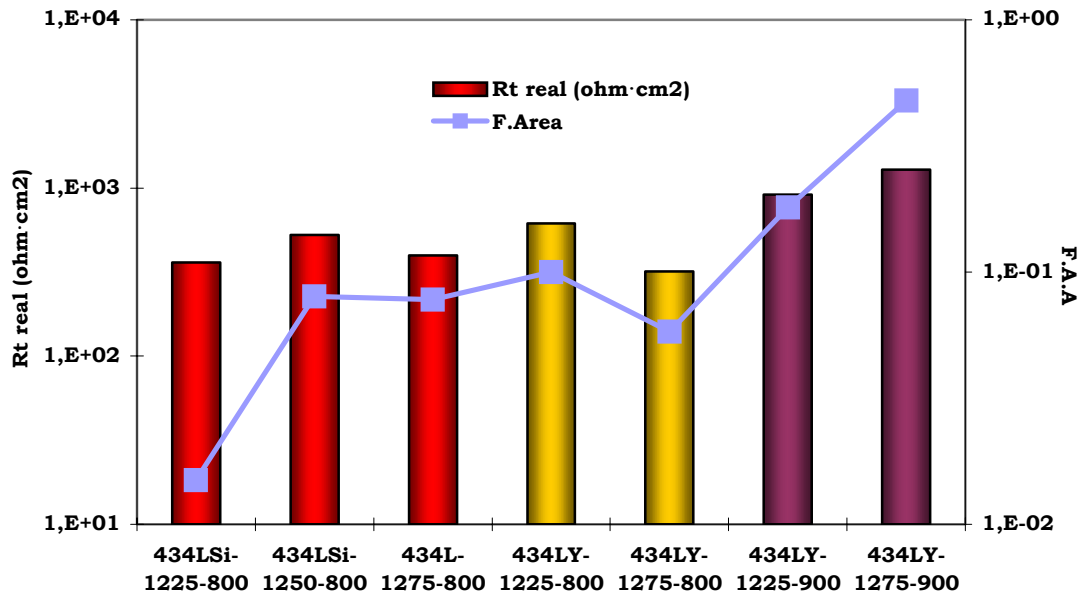


Figura 6.6: F.A.A obtenido a partir de los datos de EIS para los aceros sinterizados modificados y oxidados, y valores de R_t calculados utilizando este parámetro.

Acero	Tsinter. (°C)	R_2 aparente ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_2 aparente (F/cm^2)	F.A.A.	R_2 real ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{corr} (A/cm^2)
434L+2%Si Oxidado a 800°C	1225	24000	5,2E-07	0,015	360	7,61E-05
	1250	6600	1,1E-07	0,080	528	4,93E-05
	1275	5100	1,4E-07	0,078	398	1,12E-04
434L+0,5Y ₂ O ₃ Oxidado a 800°C	1225	6184	5,1E-06	0,10	618	1,96E-05
	1275	5500	2,9E-06	0,06	330	2,65E-05
434L+0,5Y ₂ O ₃ Oxidado a 900°C	1225	5068	8,9E-06	0,18	912	7,82E-05
	1275	2674	2,4E-04	4,8	1300	2,28E-06

Tabla 6.8: Parámetros EIS ajustados de aceros modificados sinterizados en vacío, oxidados a alta temperatura y ensayados en Na₂SO₄ 0,1M

Las R_t reales de los prealeados con silicio son extremadamente bajos. De igual forma los parámetros obtenidos de la simulación R_2 también son muy bajos, sin embargo los valores de R_1 son

anormalmente altos. En realidad, en los datos experimentales puede observarse que T_1 y T_2 están muy próximos y es posible que el software tenga problemas para discernir entre los valores de la resistencia correspondiente a esas constantes de tiempo, por lo tanto la fiabilidad de los datos es limitada.

6.4.B) Técnicas de caracterización in situ. Determinación de cinéticas de oxidación.

Se ha observado que la adición de Si provoca una mejoría en las propiedades a alta temperatura del 434L (figuras 5.120 a 5.122), esto es debido a que las cinéticas, aunque iguales, tienen menores constantes de velocidad y por lo tanto menores ganancias de masa (figura 5.140a y tabla 5.37). Esta disminución en las constantes de velocidad se hace más acusada a medida que aumenta la temperatura de oxidación, por lo que el Si tiene un efecto beneficioso a alta temperatura gracias a la formación de óxidos más protectores.

Esta disminución en las constantes de velocidad debida a la adición de Si también se observa en los aceros sinterizados en 100% H_2 , siendo esta disminución ligeramente superior a la que ocurría en los aceros sinterizados en vacío (tabla 5.37). Por lo que el Si aumenta la mejora en los materiales sinterizados en 100% H_2 .

Aún así se sigue observando la gran importancia de la densidad de los aceros ya que a 800°C los sinterizados en vacío que tienen mayor densidad muestran cinéticas asintóticas más protectoras que las logarítmicas que exhiben los sinterizados en 100% H_2 (figura 5.140b y tabla 5.37).

A 900°C se observa que las cinéticas son iguales y las constantes son similares, por lo que a medida que aumenta la temperatura de oxidación la densidad no tiene tanta influencia y adquiere más

importancia la adición de Si (tabla 5.37). Esto explica que el 434L+2%Si sinterizado en 100%H₂ aunque con menor densidad tenga una constante menor pues en esta atmósfera la influencia del Si era mayor en los óxidos formados.

6.4.C) Estudio comparativo de propiedades mecánicas de material sinterizado y de material sinterizado oxidado

Se ha observado que la adición de Si aumenta la resistencia del 434L en el material sinterizado y oxidado, debido principalmente a un endurecimiento por solución sólida de la matriz ferrítica. Por otra parte la adición de ytria mejora la resistencia en los materiales oxidados pues ha podido difundir parcialmente durante el ensayo de oxidación (figura 5.138).

El Si también mejora el alargamiento por el mismo efecto que la resistencia. Sin embargo la itria disminuye la ductilidad ya que, aunque difunde, quedan restos de partículas que fragilizan el material (figura 5.142).

Referencias Bibliográficas

- 1 J.H. Reinshagen, R.P. Mason. Improved corrosion resistant stainless steel based P/M alloys. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, 5, (1992), 385-397.
- 2 Polvos de hierro y acero Höganäs para componentes sinterizados. Höganäs, 1998.
- 3 C. Terrise, L. Nyborg, P. Bracconi. Surface reactions during vacuum sintering of 316L stainless steel powder. *Proceedings del 1998 PM World Congress*, 447-452.
- 4 R.J.Causton, C.Mumau, T.M.Cimino, H.Rutz. PM stainless steels uses in automotive exhausts. *SAE Technical Paper 980313*.1998.
- 5 G. Lei, R. German, H.S. Nayar. Corrosion control in sintered austenitic stainless steel. *Progress in Powder Metallurgy*, 39, (1984), 391-410.
- 6 J. Damborena, A.J. Vazquez, J.A. González, D.R.F. West. Elimination of intergranular corrosion susceptibility of a sensitised 304 steel by subsequent laser surface melting. *Surface Engineering*, 5, (1989), 235-238.
- 7 A. Bautista, G. Blanco, F. Velasco, M.A. Martínez. Effect of welding on the corrosion behaviour of stainless steels reinforcements. *EUROCORR 2005*, Lisboa, Septiembre 2005.
- 8 A. Bautista, F. Velasco, J. Abenojar, N. Antón. Corrosion behavior of powder metallurgic stainless steels sintered in different conditions. *178th Meeting of the Electrochemical Society, Meeting Abstracts Vol. 2000-2*, N° 387, Phoenix, Arizona, EE. UU., Octubre 2002.
- 9 A. Bautista, F. Velasco, S. Guzmán, D. de la Fuente, F. Cayuela, M. Morcillo. Corrosion Behavior of Powder Metallurgical Stainless Steels in Urban and Marine Environments. *Revista de Metalurgia*, en prensa
- 10 F. Velasco, J.R. Ibars, J.M. Ruíz-Román, J.M. Torralba, J.M. Ruiz-Prieto. Improving the corrosion resistance of powder metallurgy austenitic stainless steel through infiltration. *Corrosion*, 52, (1996), 47-52.

- 11 A. P. Majidi, M.A. Stricher. The double loop reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 stainless steels. *Corrosion*, 40, (1984) 584-593.
- 12 J.A. González, M. López, C.Cabañas. Métodos electroquímicos de evaluación de la susceptibilidad a la corrosión intergranular de los aceros inoxidable austeníticos. *Revista de Metalurgia*, 20, (1984), 104-108.
- 13 L. Fedrizzi, J. Crousier, P.L. Bonora, J.P. Crousier. Corrosion mechanisms of an AISI type 316L sintered stainless steel in sodium chloride solution. *Werkstoffe und Korrosion*, 42, (1991), 403-409.
- 14 E. Otero, A. Pardo, E.Sáenz, M.V. Utrilla, P. Hierro. A study of nitric acid concentration on the corrosion resistance of sintered austenitic stainless steel. *Corrosion Science*, 38, (1996), 1485-1493.
- 15 T. Raghu, S.N. Malholtra, P. Ramakrishnan. Corrosion behavior of porous sintered type 316L austenitic stainless steel in 3% NaCl Solution. *Corrosion*, 45, (1989), 698-704
- 16 E. Otero, *Corrosión y degradación de materiales*, Ed. Síntesis, Madrid, 1997, pp.292-302.
- 17 M.H. Tikkanen. Corrosion resistance of sintered P/M stainless steels and possibilities for increasing it. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 11, (1982), 211-215.
- 18 E. Otero, A. Pardo, M.V. Utrilla, E.Sáenz, F.J. Álvarez. Corrosion behavior of AISI 304L and 316L stainless steels prepared by powder metallurgy in the presence of sulphuric and phosphoric acid. *Corrosion Science*, 40, (1998), 1421-1434.
- 19 T. Raghu, S.N. Malhotra, P. Ramakrishnan. Corrosion behavior of sintered austenitic stainless steel filters in sulphuric acid solutions. *British Corrosion Journal*, 23, (1988), 109-116.
- 20 M. Stern, A.L. Geary. Electrochemical polarization. I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *Journal of Electrochemical Society*, 104, (1957), 56-63.

- 21 G. Rocchini. Some considerations on the polarization resistance method. *Corrosion Science*, 41, (1999), 2353-2367.
- 22 A.A. Sagües, S.C. Kranc, E.I. Moreno. The time-domain response of a corroding system with constant phase angle interfacial component: Application to steel in concrete. *Corrosion Science*, 37, (1995), 1097-1113.
- 23 J.A. González, J.M. Miranda, S. Feliu. Considerations on reproducibility of potential and corrosion rate measurements in reinforced concrete. *Corrosion Science*, 46, (2004), 2467-2485.
- 24 A. Bautista, J.A. González, E. Otero, M. Morcillo. Electrochemical Study of Lap-Joint Corrosion of Steel with Metallic Coatings. *Journal of Coatings Technology*, 73, (2001), 73-79.
- 25 S.K. Mukherjee, G.S. Upadhyaya. Corrosion behavior of sintered 434L ferritic stainless steel- Al_2O_3 composites containing phosphorus. *Corrosion Science*, 25, (1985), 463-471.
- 26 L. Soria, F. Gómez, J.M. Gallardo, E.J. Herrera. Comportamiento a la corrosión del acero 316L sinterizado con distinto grado de porosidad. *Revista de Metalurgia*, 34, (1998), 137-140.
- 27 G.W. Walter. A review of impedance plot method used for corrosion performance analysis of painted metals. *Corrosion Science*, 26, (1986), 681-703.
- 28 I. Thompson, D. Campbell. Interpreting Nyquist responses from defective coatings on steel substrates. *Corrosion Science*, 36, (1994), 187-198.
- 29 G. Blanco, A. Bautista, H. Takenouti. EIS study of passivation of austenitic and duplex stainless steels reinforcements in simulated pore solutions. EUROCORR 2005, Lisboa, Portugal, Septiembre 2005.
- 30 C.M. Abreu, M.J. Cristobal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez. Comparative study of passive films formed of different stainless steels developed on alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 49, (2004), 3049-3056.

- 31 S.H. Song, P. Xiao. An impedance spectroscopy study of oxide films formed during high temperature oxidation of an austenitic stainless steel *Journal of Materials Science*, 38, (2003), 499-506.
- 32 A. Bautista, F. Velasco, M. Campos, M.E. Rabanal, J.M. Torralba. Oxidation behavior at 900°C of austenitic, ferritic and duplex stainless steels manufactured by powder metallurgy. *Oxidation of Metals*, 59, (2003), 273-293.
- 33 A. González-Centeno, F. Velasco, A. Bautista, J.M. Torralba. Oxidation behaviour at high temperature of ferritic stainless steels manufactured by powder metallurgy. *Materials Science Forum*, 432, (2003), 4355-4360.
- 34 J.A. González, E. Otero, S. Feliu, A. Bautista, E. Ramírez, P. Rodríguez, W. López. Some considerations on the effect of chloride ions on the corrosion of steel reinforcements in concrete structures. *Magazine of Concrete Research*, 50, (1998), 189-199.
- 35 E. Otero, *Corrosión y degradación de materiales*, Ed. Síntesis, Madrid, 1997, pp.109-120.
- 36 H.E. Evans, A.T. Donaldson. Silicon and chromium depletion during the long-term oxidation of thin-sectioned austenitic steel. *Oxidation of Metals*, 50, (1998), 457-475.
- 37 M.E. Somervuori, L.S. Johansson, M.H. Heinonen, D.H.D. van Hoecke, N. Akdut, H.E. Hänninen. Characterization of spot welds of austenitic stainless steels. *Materials and Corrosion*, 55, (2004), 421-436
- 38 E. Otero, *Corrosión y degradación de materiales*, Ed. Síntesis, Madrid, 1997, pp.45-56.
- 39 S. Lal, G.S. Upadhyaya. Effect of copper and bronze additions on the sintering properties of 316 austenitic stainless steel and its composites containing 4%vol Y_2O_3 . *Powder Metallurgy International*, 20, (1988), 35-38.
- 40 F. Velasco, N. Antón, J.M. Torralba, M. Vardavoulias, Y. Bienvenu. Sinterability of Y_2O_3 - Al_2O_3 particulate stainless steel matrix composites. *Applied Composite Materials*, 3, (1996), 15-27.

- 41 F.B. Waanders, S.W. Vorster, A. Engelbrecht. Mössbauer and SEM characterization of the scale on type 304 stainless steel. *Scripta Materialia*, 42, (2000), 997-1000.
- 42 R.C. Lobb, J.A. Sasse, H.E. Evans. Dependence of oxidation behaviour on silicon content of 20% Cr austenitic steels. *Materials Science and Technology*, 3, (1987), 828-834.
- 43 I.G. Wright. High-temperature corrosion. In *Corrosion vol. 13 ASM Handbook*, 1987, pp: 97-101.
- 44 B.A. Pint. Experimental observations in support of the dynamic-segregation theory to explain the reactive-element effect. *Oxidation of Metals*, 45, (1996), 1-37.
- 45 P.Y. Hou, J. Stringer. The influence of ion-implanted yttrium on the selective oxidation of chromium in Co-25%wt.Cr. *Oxidation of Metals*, 29, (1988), 45-73.
- 46 S. Chevalier, G. Bonnet, P. Fielitz, G. Strehl, S. Weber, G. Borchardt, J.C. Colson, J.P. Larpin. Effects of a reactive element on isothermal and cyclic oxidation of chromium-forming alloys: SEM/EDX, TEM and SIMS investigations. *Materials and High Temperatures*, 17, (2000), 247-256.
- 47 A. Bautista, F. Velasco, J. Abenojar. Oxidation resistance of sintered stainless steels: effect of yttria additions. *Corrosion Science*, 45, (2003), 1343-1454.
- 48 M.J. Cristóbal. Efecto de la adición de itrio en la oxidación a alta temperatura del cromo. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 1995.

CONCLUSIONES

7. CONCLUSIONES

Las conclusiones más novedosas que pueden deducirse de los resultados obtenidos durante la realización de esta tesis doctoral son los siguientes:

7.1. Estudio de los materiales sinterizados:

- El 434L prealeado con Si y sinterizado en vacío tiene una densidad final similar y unas propiedades mecánicas mucho mejores que las del 434L sinterizado en las mismas condiciones.
- Las adiciones de ytria dificultan la compactación y la sinterización del 434L.
- La compactación de doble efecto y la sinterización en H₂ permiten obtener los materiales con menor velocidad de corrosión por unidad de superficie aparente. Esto se debe a que esta estrategia de procesado disminuye la porosidad superficial y elimina el evidente riesgo de pérdidas de locales Cr que existe con otras atmósferas de sinterización.
- Se ha propuesto un nuevo método que permite el cálculo de las superficies reales activas para la corrosión a partir de medidas de EIS, demostrando el gran futuro que puede tener esta técnica, hasta ahora nunca empleada en el estudio de materiales P/M.

7.2. Estudio del comportamiento frente a la corrosión a alta temperatura:

Estudios gravimétricos:

- Las ganancias de masa vienen condicionadas por la porosidad del material más que por su composición. Sólo comparando las ganancias de masa de materiales de densidades parecidas se puede

detectar el efecto beneficioso del Cr en el comportamiento a alta temperatura.

- Las adiciones de Si e itria tienen un efecto beneficioso sobre las comportamiento frente a la oxidación a alta temperatura que se deja sentir cuando las condiciones son extremadamente agresivas (exposiciones a 900 °C). A temperaturas inferiores el posible efecto beneficioso de la itria no es detectable mediante ensayos de ganancia de masa por que la mayor porosidad de los compactos con estas adiciones incrementa mucho la relación “superficie real activa/superficie aparente”.

Caracterización de los óxidos:

- La naturaleza química de los óxidos formados a alta temperatura depende de la composición del acero base, su atmósfera de sinterización y las condiciones de exposición, pero no varía significativamente con el temperatura de sinterización del acero (dentro del intervalo estudiado).
- Para todos los materiales y condiciones de exposición estudiados la capa externa de óxido está formada esencialmente por Cr_2O_3 , excepto en el caso del 409LNb expuesto a 1000°C, donde la capa está formada por Fe_2O_3 .
- En el 409LNb y 434L sinterizados en vacío de densidad similar, para tiempos cortos de exposición, la capa externa de óxido está formada por óxidos mixtos Fe-Cr, que con el tiempo evolucionan a Cr_2O_3 .
- Pese al limitado contenido en Mn de los aceros estudiados, la presencia de este elemento resulta perjudicial pues tiende a segregarse a la superficie con mucha facilidad y forma forma por lo general óxidos que retiran Cr del material ($\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ y MnCr_2O_4) e impiden la formación de óxidos más protectores como el Cr_2O_3 .
- Las capas de óxido formadas alta temperatura en el 434L prealeado con Si y sinterizado en vacío tienen efecto protector contra la

corrosión acuosa, pero no así las formadas en el resto de los materiales estudiados.

Estudios cinéticos:

- Los aceros sinterizados en vacío siguen cinéticas asintóticas a bajas temperaturas de exposición, que se transforman en cinéticas logarítmicas más rápidas cuando aumenta la temperatura. Este cambio de cinética ocurre a menor temperatura en los aceros con menor contenido en cromo.
- A 800°C los aceros sinterizados en 100% H_2 siguen cinéticas más lentas que los sinterizados en vacío, siendo asintóticas (409LNb) y parabólicas (430L y 434L), y por lo tanto su comportamiento a alta temperatura es mejor. Sin embargo, a 900°C son todas logarítmicas con constantes de velocidad ligeramente superiores a los aceros sinterizados en vacío.

LÍNEAS DE FUTURO

8.LINEAS DE FUTURO

A la vista del análisis de los resultados y las conclusiones que de ellas se han derivado, se han puesto de manifiesto una serie de líneas de investigación que completen, complementen y amplíen el estudio de los aceros inoxidable ferríticos P/M paara aplicaciones a alta temperatura.

- Diseñar un método de evaluación de la resistencia a la corrosión/oxidación donde no interfiera la porosidad.
- Sinterizar los aceros ferríticos en atmósfera 75% H_2 /25% N_2 con una velocidad de enfriamiento rápida para evitar la formación de nitruros de cromo.
- Agregar la ytria mediante una técnica de aleación mecánica para favorecer la sinterización y por lo tanto su densidad, aprovechando además el efecto beneficioso a alta temperatura de este compuesto.
- Adaptar para materiales pulvimetalúrgicos de una norma internacional (EN-10295) para la determinación de la temperatura máxima de trabajo en aceros inoxidable convencionales.