

TESIS DOCTORAL

**Estudio de la capa de oxidación formada
a alta temperatura en un soporte de
acero inoxidable ferrítico EN-1.4509
mediante microscopía electrónica de
barrido**



Química de Superficie y Catálisis
Instituto de Ciencia de Materiales
(CSIC)-Universidad de Sevilla

Pablo Navarro Vicente
Octubre 2021

**Estudio de la capa de oxidación formada a
alta temperatura en un soporte de acero
inoxidable ferrítico EN-1.4509 mediante
microscopía electrónica de barrido**

Pablo Navarro Vicente

Memoria de investigación presentada ante la Universidad de Sevilla para
optar al grado de Doctor de Ciencia y Tecnología de Nuevos Materiales

Fdo. Pablo Navarro

Directores

Fdo. José Antonio Odriozola

Fdo. Juan Francisco Almagro

Índice

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN GENERAL..... 1

I.1 Introducción	2
I.1.1 Antecedentes	2
I.1.2 La reacción de oxidación	4
I.1.3 Termodinámica	5
I.1.4 Cinética	7
I.1.5 Mecanismo de oxidación	8
I.1.6 Formación de una capa de óxidos y crecimiento	11
I.1.7 Rol de los defectos en la estructura y en el fenómeno de difusión	14
I.1.8 Técnicas de Caracterización.....	15
I.2 Objetivo	18
I.3 Referencias.....	19

CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS..... 24

II. 1 Material.....	25
II.1.1 Preparación de las probetas	25
II.1.2 Acabado superficial de las probetas.	26
II.2 Instrumentación	26
II.2.1 Oxidación de muestras.....	26
II.2.2 Metalización de probetas por pulverización catódica (Sputtering).....	26
II.2.3 Difracción de rayos-X de incidencia rasante	27
II.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido	29
II.2.5 Haz de iones focalizados (FIB).....	33
II.2.6 Sistema de inyección de gases (GIS).....	34
II.2.7 Sistemas microanalíticos	35
II.2.8 Análisis de microestructuras.....	35
II.3 Métodos	37

Índice

II.3.1 Metalizado con oro	37
II.3.2 Difracción de rayos-X de incidencia rasante	37
II.3.3 Microscopía electrónica de barrido y microanálisis	38
II.3.3.1 Sección de probetas mediante haz de iones focalizado (FIB)	38
II.3.3.2 Microanálisis EDS	40
II.3.3.3 Difracción de electrones retrodispersados (EBSD)	41
II.4 Referencias	43
CAPÍTULO III: COMPORTAMIENTO DEL ACERO INOXIDABLE FERRÍTICO EN-1.4509 FRENTE A LA OXIDACIÓN EN AIRE ATMOSFÉRICO A 950 °C DURANTE 24 HORAS	44
III.1 Introducción	45
III.2 Identificación de muestras.....	45
III.3 Comportamiento del acero inoxidable EN-1.4509 frente a la oxidación al aire a 950°C durante 24 horas	46
III.3.1 Difracción de rayos-X de incidencia rasante.....	46
III.3.2 Caracterización SEM.....	47
III.3.2.1 Estudio de la superficie oxidada.....	48
III.3.2.2 Caracterización en sección y microanálisis.....	54
III.4 Comportamiento del acero inoxidable EN-1.4509 modificado superficialmente con oro frente a la oxidación al aire a 950°C durante 24 horas	57
III.4.1 Sputtering de oro sobre las muestras de acero inoxidable EN-1.4509	58
III.4.1.1 Caracterización SEM.....	59
III.4.2 Caracterización del acero inoxidable modificado superficialmente con oro después del ensayo de oxidación al aire a 950°C durante 24 horas	61
III.4.2.1 Sputtering de una capa fina	61
III.3.2.2 Sputtering de una capa gruesa	70
III.5 Discusión.....	81

Índice

III.6 Conclusiones parciales	85
III.7 Referencias	87
CAPÍTULO IV: CARACTERIZACIÓN EBSD DE LA CAPA DE OXIDACIÓN FORMADA EN AIRE A 950°C DURANTE 24 HORAS SOBRE EL ACERO INOXIDABLE EN-1.4509	90
IV.1 Introducción	91
IV.2 Caracterización SEM/EDS de la zona de análisis cristalográfico.	91
IV.3 Limite de grano y desorientación.....	92
IV.4 Caracterización EBSD	94
IV.4.1 Indexación de los patrones.	94
IV.4.2 Identificación de fases.....	94
IV.4.3 Mapa de contrastes.....	95
IV.4.4 Estudio de los límites de grano	96
IV.4.5 Estudio del tamaño y la morfología de los granos de la cascarilla.....	97
IV.4.6 Mapa de desorientaciones promedio.....	98
IV.4.7 Mapa de figuras polares inversas (IPF).....	99
IV.4.8 Distribución de las desorientaciones de los límites de grano.....	100
IV.4.9 CSL	102
IV.4.10 Estudio de la relación cristalográfica entre fases	104
IV.4.10.1 Relación de orientación entre α -Fe y Cr_2O_3	105
IV.4.10.2 Relación de orientación entre MnCr_2O_4 y Cr_2O_3	106
IV.4.10.3 Relación de orientación entre Au y MnCr_2O_4	106
IV.5 Discusión.....	109
IV.6 Conclusiones parciales.....	114
IV.7 Referencias.....	115
RESUMEN	119

CONCLUSIONES GENERALES..... 120

“God made the bulk, but the surface was invented by the devil”

Wolfgang Pauli

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN GENERAL

I.1 Introducción

I.1.1 Antecedentes

La intensificación de los procesos en la industria química ha hecho que se focalicen esfuerzos en el desarrollo de materiales con un nivel de prestaciones por encima de las condiciones de servicio a las que van a ser destinados. La sociedad tecnológica actual exige materiales con una vida útil capaz de soportar las condiciones de los procesos industriales durante el mayor tiempo posible, de manera que se reduzcan los costes de producción y de paso reducir el impacto medioambiental.

Este nivel de exigencia es más acusado cuando los procesos químicos ocurren en medios hostiles, especialmente a alta temperatura. Por ejemplo, la producción de ácido nítrico a partir de la oxidación de amoníaco [1], el proceso de laminación en caliente del acero inoxidable [2], la generación de energía en celdas de combustibles de electrolito sólido (SOFC) [3], son algunos ejemplos de procesos que se desarrollan en atmósferas agresivas a alta temperatura (800-950°C).

A la hora de seleccionar un material para aplicaciones a alta temperatura ($T > 700\text{ °C}$), resulta fundamental que el candidato presente resistencia a la corrosión, es decir, una velocidad de oxidación lenta. Algunos materiales expuestos a alta temperatura desarrollan capas de óxido tan densas y estables que impiden el avance de la corrosión en el material. No obstante, las propiedades mecánicas del material no deben degradarse a la temperatura de servicio hasta extremos que hagan inviable la utilización del material. Por ejemplo, las aleaciones de aluminio expuestas al aire a 600 °C reaccionan con oxígeno formando una capa protectora de Al_2O_3 ; sin embargo, las propiedades mecánicas (módulo de Young, ductilidad, resistencia a deformación...) se ven notablemente degradadas [4]. La figura I.1 muestra como la resistencia a tracción (UTS) de aleaciones de aluminio disminuye catastróficamente a temperaturas superiores a 200°C inhabilitando la función estructural de estas aleaciones.

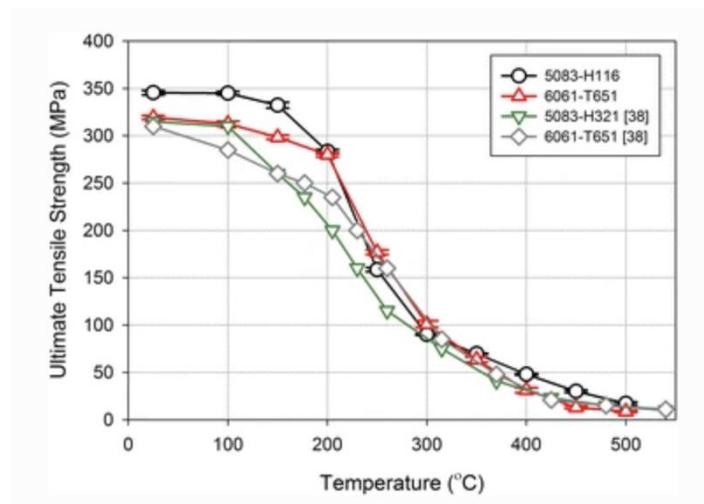


Figura I.1. Resistencia a tracción en función de la temperatura de aleaciones de aluminio [4].

La correcta selección del material es fundamental cuando se hace frente a atmósferas oxidantes. Por ejemplo, en países industrializados, los costes asociados al desgaste por corrosión son elevados estimándose en torno a un 3-4% de su PIB para EE. UU. [5].

Entre las múltiples aleaciones comerciales que se pueden encontrar en el mercado destinadas a servicio a temperaturas en el intervalo 800-950°C, el acero inoxidable constituye la elección preferente en aplicaciones industriales [6]. Estos materiales presentan una buena resistencia a la corrosión a alta temperatura al tiempo que mantienen adecuadas propiedades mecánicas.

De acuerdo con las cifras estadísticas de la *World Steel Association* [7], la producción de inoxidable se ha multiplicado por 50 desde mediados del siglo pasado pasando de 1 millón de toneladas en 1950 hasta 50,9 millones de toneladas en el cierre del año 2020 [8]. La importancia económica y tecnológica del acero inoxidable puede visualizarse en la evolución de la producción mundial de acero inoxidable a lo largo de la historia (figura I.2).

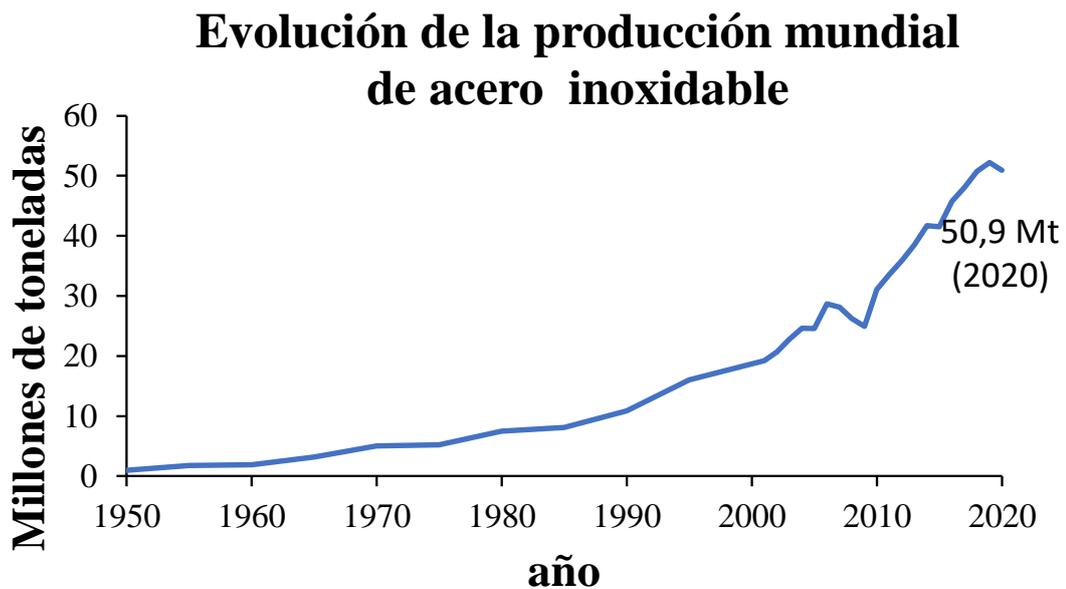


Figura I.2. Evolución de la producción mundial de acero inoxidable desde el año 1950 hasta 2020 en millones de toneladas (Mt).

Para entender el comportamiento de los aceros inoxidables expuestos a atmósferas oxidantes a alta temperatura, se deben conocer los mecanismos de oxidación en estos materiales. El carácter inoxidable de estas aleaciones se explica por la formación y crecimiento de óxidos superficiales que actúan como barrera difusional. Esta capa, de carácter protector, rica en eskolaita ($\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$), situada entre la aleación y la atmósfera oxidante actúa reduciendo considerablemente la velocidad de difusión a elevadas temperaturas [9]. La capa rica en Cr_2O_3 , protege al material, en atmósferas

Capítulo I: Introducción

con una elevada presión parcial de oxígeno, hasta temperaturas próximas a los 1000°C. A temperaturas próximas a 1000°C el cromo se oxida a Cr^{6+} formando CrO_3 , un producto de oxidación que sublima por encima de 300°C [10]. El proceso de oxidación del cromo conduce a una disminución del contenido en cromo de la aleación y, por tanto, a la oxidación catastrófica del material. La incorporación de aluminio (5-6%) a la aleación de inoxidable (conocidas como FeCrAl) permite el aumento de la temperatura de servicio de la aleación. En estas aleaciones la capa superficial protectora formada a alta temperatura es rica en alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [11].

Los aceros inoxidables ferríticos, son aleaciones férricas con contenidos entre 10,5 y 40% de cromo, y un contenido máximo de carbono del orden de 0,08%. Este tipo de inoxidable se caracteriza porque mantiene su estructura ferrítica en todo el intervalo de temperatura, presentando una estructura cúbica centrada en el cuerpo [12]. La adición de otros aleantes permite aumentar la temperatura de servicio de estos materiales, así la adición de aluminio (FeCrAl) permite el uso en atmósferas oxidantes a temperaturas de 1100°C. La adición de otros elementos estabilizantes como titanio y niobio, mejoran el comportamiento a temperaturas, permitiendo su uso en servicio a temperaturas superiores a 850°C, por lo que con frecuencia son elegidos para aplicaciones de oxidación a alta temperatura.

El acero inoxidable ferrítico EN-1.4509, estabilizado con titanio y niobio, es un material elegido frecuentemente por fabricantes de sistemas de escapes para automoción y para aplicaciones en pilas de combustibles de electrolito sólido. El acero EN-1.4509 desarrolla una capa de óxidos multifásica, tras oxidación a temperaturas comprendidas entre 650 y 850 °C, formada por una capa externa de óxidos de mixtos, tipo espinela AB_2O_4 ($\text{A}=\text{Mn}(\text{Fe})$; $\text{B}=\text{Cr}(\text{Fe})$), que crece sobre una capa protectora rica en $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [13]. Los procesos de intensificación que actualmente lleva a cabo la industria química requieren materiales de elevadas prestaciones en atmósferas oxidantes a temperaturas superiores a los 850°C. El acero EN-1.4509 es un buen candidato para la elaboración de soportes catalíticos estructurados para reacciones de reformado tanto seco como al vapor que ocurren a altas temperaturas. Sin embargo, a temperaturas superiores a 850°C el comportamiento de este acero no ha sido explorado en detalle. En la presente memoria, se estudia, mediante microscopía electrónica de barrido, la naturaleza de las capas de oxidación formadas a altas temperaturas con objeto de explorar su aplicabilidad.

1.1.2 La reacción de oxidación

El crecimiento de capas protectoras en materiales metálicos expuestos bajo condiciones de oxidación a alta temperatura se puede explicar a través de las reacciones químicas que suceden en la superficie. En la figura I.3 se ilustra el mecanismo de oxidación.

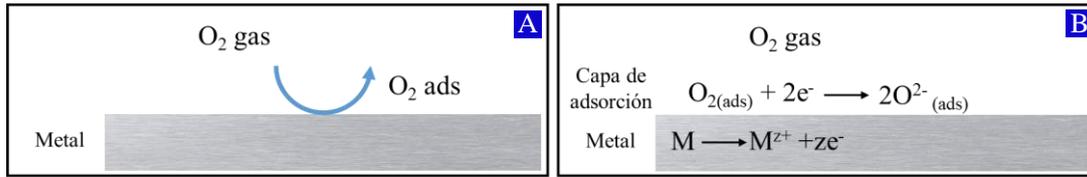


Figura I.3. Mecanismo de oxidación de metales. A) Etapa de adsorción. B) Disociación de las moléculas de oxígeno adsorbidas y ionización de iones metálicos procedentes de la matriz metálica.

Como se puede observar en la imagen I.3, la oxidación de un metal comienza con la adsorción de una molécula de oxígeno en la superficie (figura I.3A). De acuerdo con la hipótesis de Cabrera y Mott [14], el oxígeno adsorbido es disociado para acto seguido ionizarse (figura I.3B) gracias a los electrones liberados por los átomos metálicos a través de un mecanismo termoiónico. Estos autores establecieron la hipótesis de que el crecimiento de las capas de oxidación tiene lugar gracias a la diferencia de potencial generada entre los átomos del metal ionizado y los iones O⁻, que favorece la migración de los iones y el movimiento de los electrones [15].

Las ecuaciones redox que describen el proceso oxidación de metales queda expresada de la siguiente manera:



La ecuación neta que engloba el proceso de reacción entre el metal (M) y una molécula de oxígeno (O₂) puede ser descrita de la siguiente forma [16]:



La reacción de oxidación en metales (R1) tiene lugar en la intercara gas-metal, y deja como producto un óxido metálico (M_αO_β) en la superficie del material.

Un estudio en profundidad de la oxidación a alta temperatura en metales implica abordar la reacción R1 desde un punto de vista termodinámico y cinético.

I.1.3 Termodinámica

Para conocer si el producto de oxidación en la reacción R.1 se forma de manera espontánea, se debe calcular la energía libre de Gibbs del proceso (ΔG) a partir de la ecuación 1 (ec.1), la cual

Capítulo I: Introducción

ha sido derivada a partir de la segunda ley de la termodinámica en condiciones de volumen y presión constante [17].

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{ec.1})$$

Esta ecuación queda descrita por ΔH , que se define como la variación de entalpía del proceso, ΔS el cambio de entropía y T la temperatura. Si el valor de ΔG es igual a cero, se dice que la reacción se encuentra en equilibrio, y si $\Delta G < 0$, entonces la reacción ocurre espontáneamente, y los productos son termodinámicamente favorables [18, 19].

Por otra parte, la energía libre de formación en el ejemplo discutido en R.1, está relacionada con la presión parcial de los productos y reactivos de dicha reacción de la siguiente manera:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_M^\alpha a_{O_2}^\beta}{a_M^\alpha a_{O_2}^{\beta/2}} \right) \quad (\text{ec.2})$$

En esta ecuación (ec.2), ΔG° constituye la variación en la energía libre de Gibbs para la reacción R.1 en condiciones estándar, R es la constante de los gases, T la temperatura y a_i se define como la actividad termodinámica de las especies. Dado que la actividad en sólidos puros toma un valor unitario [20], que la actividad termodinámica de las especies se puede asimilar a la presión parcial de las mismas, y que ΔG es igual a cero en el equilibrio, la ec. 2 puede quedar expresada como:

$$\Delta G^\circ = RT \ln \cdot p_{O_2}^{\beta/2} \quad (\text{ec.3})$$

ó

$$p_{O_2}^{\beta/2} = \exp \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (\text{ec.4})$$

La ecuación 3 (ec.3) engloba dos variables que ayudan a conocer si la especie más estable es el metal o el óxido formado. Esto es, la temperatura y la presión parcial de oxígeno. Desde un punto de vista termodinámico, la formación del óxido sobre el metal está favorecida cuando la presión parcial de oxígeno en la atmósfera de reacción sea superior al de la presión parcial del óxido en el equilibrio [21], también conocida como presión de disociación [22].

Por otra parte, despejando la presión de disociación se obtiene la ecuación (ec.4), que relaciona esta variable con la energía libre de formación. La pendiente de la energía libre estándar para la formación de óxidos respecto de la temperatura se conoce como diagrama de Ellingham-Richardson, que permite conocer la presión parcial de oxígeno mínima de cualquier metal, para que forme un óxido en cualquier rango de temperatura. En la figura I.4 se presenta un diagrama de Ellingham-Richardson.

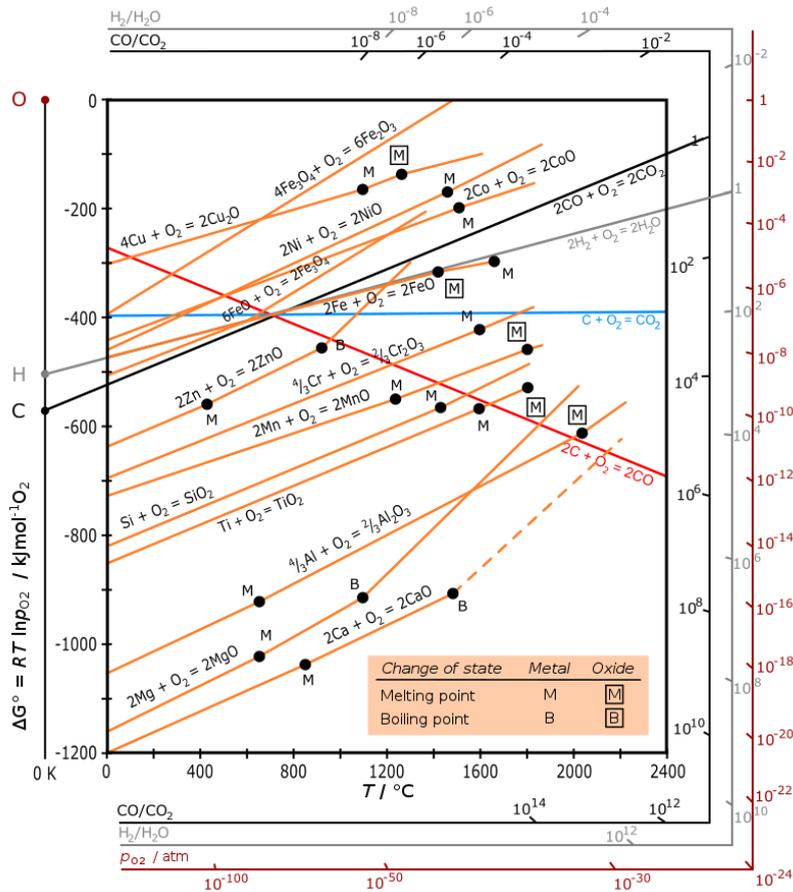


Figura I.4. Diagrama de Ellingham. El diagrama muestra en distintos metales como cambia el valor de ΔG° en función de la temperatura.

Como se puede observar en la figura I.4, en general todos los óxidos presentan valores de ΔG° negativos en intervalos amplios de temperatura, lo que indica que todos los óxidos metálicos son termodinámicamente estables en atmósfera oxidante, mientras que el metal no lo es, por este motivo se produce el fenómeno oxidación.

Este tipo de diagramas, desarrollado por el físico químico Harold Ellingham en 1944 [23], es de gran importancia en los procesos metalúrgicos que ocurren en los hornos de la industria metalúrgica [24]. La representación gráfica de la variación de la energía libre en función de la temperatura permite una visualización rápida de las condiciones experimentales óptimas para la reducción de un óxido metálico por desplazamiento con otro metal puro [25].

I.1.4 Cinética

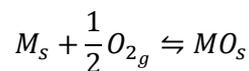
El diagrama de Ellingham no está exento de limitaciones, ya que se basa exclusivamente en conceptos termodinámicos que indican si una reacción es posible o no. Sin embargo, no informe

acerca de la cinética del proceso, esto es cómo se llega al estado final, ni el tiempo necesario para que se forme el óxido [26]. Una vez que el metal queda recubierto por una capa de óxidos, el contacto entre el agente oxidante y el metal queda dificultado, por lo tanto, el avance de la oxidación depende de la naturaleza de los óxidos formados, el cual controlará la velocidad de oxidación del metal.

La mayoría de los trabajos publicados presentan el estudio cinético de oxidación mediante un ensayo termogravimétrico en termobalanza [27], registrando la masa adquirida por la muestra en función del tiempo a temperatura constante. No obstante, existen otras alternativas para conocer la cinética de reacción, como por ejemplo las técnicas elipsométricas [28] usando tanto rayos X [29] como radiación visible [30]. Independientemente de la técnica elegida, los estudios de la interacción sólido-gas están orientados a la obtención de parámetros cinéticos del proceso químico de oxidación, ya que la naturaleza de la capa de oxidación tiene un fuerte impacto en el avance de la oxidación en el material. La mayoría de los metales exhiben cinéticas de oxidación lineales, parabólicas o logarítmicas.

I.1.5 Mecanismo de oxidación

El mecanismo de transporte de iones y electrones en el proceso de oxidación de los metales puros se explica adecuadamente mediante la teoría de Wagner [31]. Las conductividades iónica y electrónica de los óxidos formados y su dependencia del potencial químico del metal y el oxígeno en el mismo determinan la velocidad de oxidación de acuerdo con la teoría de Wagner. Es evidente, por tanto, que la estructura de defectos de los óxidos formados tiene un papel determinante en la velocidad de oxidación de los metales [32].



Este modelo implica que una interfase sólida, el producto de reacción MO, separa los dos reactivos tal y como se indica en el figura I.5.

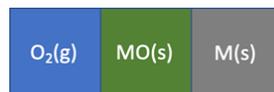


Figura I.5. Diagrama de la interfase e intercaras en la reacción de oxidación de un metal puro.

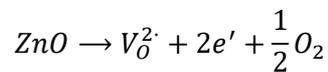
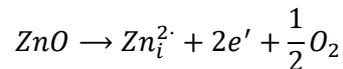
El potencial químico del metal y el oxígeno en la interfase MO determina la penetración de estas especies en la interfase MO y por consiguiente el espesor y naturaleza de la misma. En una simplificación útil para comprender el modelo asumimos que los óxidos formados son de naturaleza iónica y, por consiguiente, el transporte de especies metálicas neutras a través de la intercara no es posible, se debe contemplar, entonces el transporte de especies iónicas para lo que

Capítulo I: Introducción

es imprescindible comprender la química de defectos de los óxidos formados y las diferencias entre sus posibles estructuras cristalinas y no cristalinas.

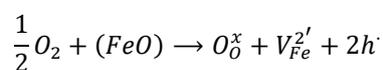
Es importante resaltar la necesidad de la presencia de electrones en el mecanismo de oxidación ya que, como hemos dicho, las especies metálicas neutras no pueden atravesar la intercara metal-óxido metálico. En este sentido, los defectos Schottky y Frenkel, que permiten explicar mecanismos de difusión no serían adecuados para la comprensión del proceso de oxidación siendo necesaria la presencia de mecanismos que contemplen cambios en el estado de oxidación de los metales y como consecuencia, la naturaleza no estequiométrica de la interfase MO formada.

Si tomamos como ejemplo los monóxidos de los metales de la primera serie de transición podemos encontrar desviaciones de la estequiometría debidas tanto al exceso como al déficit de especies metálicas. Si tomamos el ZnO como ejemplo [33]. El ZnO es un sólido de color blanco que tras calentamiento en atmósfera rica en oxígeno adquiere un color amarillento debido a una reducción parcial con pérdida de oxígeno. La eliminación de iones óxido de los sitios de red con la consiguiente evolución de oxígeno gaseoso implica la presencia de un exceso de electrones en el sólido que pueden explicarse en base a dos mecanismos: i) la formación de iones Zn intersticiales ($Zn_i^{2\cdot}$) o la formación de vacantes de oxígeno ($V_O^{2\cdot}$).

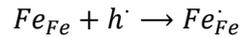


El aumento del número de defectos en un sólido puede conducir a la formación de agregados de defectos o bien a la asociación de los mismos. Estos tipos de asociaciones son el resultado de las atracciones de tipo Coulomb entre los defectos puntuales y los electrónicos. La formación de agregados y la disposición ordenada de defectos es una respuesta del cristal a la variación composicional que supone el aumento del número de los mismos. De esta forma los defectos se asimilan por el sólido dando lugar a nuevas estructuras cristalinas.

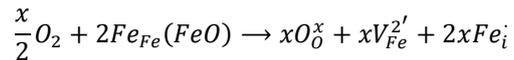
La formación de agregados de defectos en FeO es un ejemplo característico de este tipo de asociaciones [34]. El monóxido de hierro, FeO (wustita), es siempre un sólido no estequiométrico rico en oxígeno. Los diagramas de fase metalúrgicos muestran que su composición a 1300°C oscila entre $Fe_{0.956}O$ y $Fe_{0.865}O$. Las vacantes catiónicas que implican estas formulaciones se encuentran compensadas por la generación de huecos que, normalmente, se encuentran situados sobre los cationes Fe^{2+} lo que conduciría a la formación de especies Fe^{3+} (Fe_{Fe}^{\cdot}).



Capítulo I: Introducción

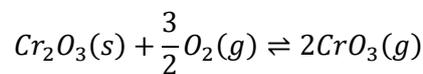


Aunque esta es una formulación correcta en si misma, no parece ser lo que se observa experimentalmente ya que los cationes trivalentes aparecen asociados entre sí y espacialmente ordenados en la matriz de FeO. El agregado más estable está compuesto por cuatro vacantes catiónicas en disposición tetraédrica alrededor de un catión Fe^{3+} . Este agregado se denomina 4:1. En esta configuración un catión hierro que ocupa posiciones octaédricas en FeO se desplaza a un hueco tetraédrico no ocupado (un sitio intersticial en la estructura tipo NaCl del FeO).



En el límite esta agrupación de defectos daría lugar a la formación de magnetita (Fe_3O_4) con estructura espinela en la que los cationes trivalentes se encontrarían en sitios tetraédricos de una red compacta de oxígenos y los cationes divalentes en huecos octaédricos.

La reacción de α - Cr_2O_3 con O_2 , sin embargo no parece producir este tipo de defectos sino por el contrario la formación de especies cromilo ($Cr=O$) superficiales [35]. Estas especies en estado de oxidación Cr^6 o Cr^4 serían las precursoras de la formación de especies CrO_3 . A altas temperaturas y atmósferas oxidantes secas, $1200^{\circ}C$, la especie gaseosa mayoritaria en equilibrio con Cr_2O_3 es el trióxido de cromo. Esta especie gaseosa es la responsable de la pérdida de peso de muestras de Cr_2O_3 presumiblemente a través de la reacción [36]:



A altas temperaturas la formación de estos óxidos volátiles conduce necesariamente a una eliminación de cromo de la capa de óxidos impidiendo la barrera difusional que protege la aleación frente a la oxidación.

Por el contrario, si los óxidos formados no son volátiles, el metal quedará recubierto por una capa compacta de óxidos. Estos óxidos se consideran “protectores”, ya que dificultan que la especie oxidante interactúe con los átomos metálicos. Elementos metálicos como Fe, Cr, Ni, Al, así como la mayoría de las aleaciones, presentan este comportamiento protector gracias a que exhiben cinéticas parabólicas cuando se exponen a condiciones de oxidación a alta temperatura ($T \geq 700^{\circ}C$) [37-41]. Este comportamiento resulta de gran interés, ya que la velocidad de oxidación se verá afectada por el grosor de la capa pasiva, reduciéndose el avance de la oxidación a medida que aumenta el espesor de la capa de oxidación [42]. El crecimiento de capas de óxidos compactas (cascarilla) supone una barrera protectora entre el medio y el metal, que minimiza el impacto de la corrosión en el material.

Capítulo I: Introducción

El comportamiento parabólico fue descrito por primera vez por Tamman [43] en 1920, y posteriormente interpretada a través de un mecanismo de difusión (cationes metálicos hacia la interfase óxido-gas o iones óxido hacia la interfase óxido-metal) por C. Wagner [44]. Según su trabajo, la expresión matemática de una cinética parabólica queda definida por la siguiente expresión:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x} \rightarrow x^2 = k_p t + C$$

Donde x corresponde al espesor de la capa de oxidación formada en el tiempo t , k_p es una constante de ley parabólica y C una constante de integración.

El aspecto más relevante del trabajo de Wagner es que se postula que una cinética parabólica es consecuencia de un mecanismo de oxidación controlado por las especies que migran a través de la capa de óxidos. A lo largo del siglo pasado, numerosos trabajos demostraron que el modelo de C. Wagner no se ajustaba para todos los metales, incluso el propio Wagner en 1975 se cuestionó aspectos de su propio modelo [45]. Algunas de las desviaciones de la expresión del modelo de Wagner [46] son: i) solo se cumple para óxidos monofásicos; ii) las capas de óxido son compactas; iii) uniformidad de forma y tamaño en los granos formados. No obstante, el modelo se ajusta bastante bien para la mayoría de aleaciones y se sigue utilizando en la actualidad.

La obtención del algoritmo matemático que rige el comportamiento del metal frente a la oxidación sirve para analizar la forma de crecimiento de la capa de oxidación. Muchos autores han demostrado que una cinética lineal y exponencial conducen a una oxidación catastrófica, mientras que un comportamiento parabólico es sinónimo de una oxidación controlada. Por otra parte, autores como T. Balaško han estudiado en detalle la cinética de oxidación, llegando a la conclusión de que la corrosión de los metales es el resultado de la combinación de distintas leyes cinéticas [47].

Por lo tanto, los estudios cinéticos permiten conocer cómo de rápido puede formarse una envoltura de óxidos en un metal, y por consiguiente, se puede hacer un seguimiento de la masa adquirida o perdida, a medida que pasa el tiempo. Al adquirir información sobre la cinética de oxidación de un material en el laboratorio, se puede hacer una extrapolación sobre la durabilidad de los materiales expuestos bajo condiciones de servicio.

1.1.6 Formación de una capa de óxidos y crecimiento

La reacción de oxidación de metales (R1) es un proceso que puede definirse como una sucesión de etapas. Conocer la etapa que limita la velocidad resulta imprescindible para entender la cinética de la oxidación.

En la figura I.6 se presenta un esquema del mecanismo de crecimiento de una capa de óxidos que se forma y crece en la superficie de un metal.

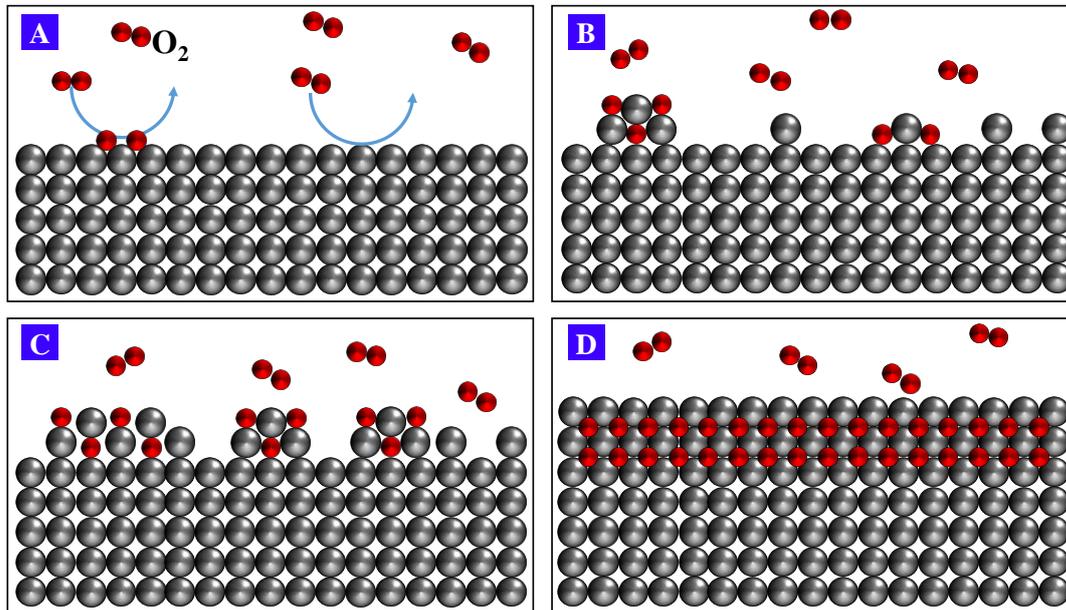


Figura I.6. Esquema ilustrativo del crecimiento de la capa de oxidación formada en un acero inoxidable en un proceso de oxidación al aire. A) Interacción gas-sólido entre moléculas de O₂ y el inoxidable y adsorción de oxígeno en la superficie del material. B) Difusión externa de átomos metálicos procedentes de la matriz del inoxidable y nucleación de óxidos aislados. C) Saturación de la superficie por precipitación de óxidos en la superficie. D). Formación de una capa compacta de óxidos metálicos a partir del fusiónamiento de todos los óxidos aislados.

Como se aprecia en la figura I.6, el mecanismo de crecimiento de la capa de oxidación comienza con la fisiorción de una molécula de oxígeno sobre la superficie del metal (figura I.6A) con una energía de adsorción baja (0,1-0,3 eV). La molécula se disocia en átomos de oxígeno formando una capa quimisorbida creándose enlaces con el metal de la superficie (energía de adsorción elevada 1-3 eV) [48]. El paso que le sigue a esta etapa se denomina nucleación (figura I.6B), y consiste en la precipitación de óxidos sobre la superficie metálica, formando “islas”, como consecuencia de la interacción entre los átomos de oxígeno adsorbidos y los átomos metálicos de la superficie. Este fenómeno ocurre exclusivamente de forma externa, es decir, a través de la segregación de metales hacia la superficie [49]. Estas dos primeras etapas están fuertemente condicionadas por la naturaleza de la superficie, ya que la presencia de defectos genera zonas de alta reactividad [50].

Si la superficie del metal sigue expuesta a una atmosfera oxidante, dicha superficie quedará saturada por los óxidos que precipitan (figura I.6C), hasta formar una capa continua, es decir, la capa pasiva (figura I.6D). En cualquier material, el número de sitios activos depende del tipo de

estructura, parámetro de red y plano cristalino [51]. En la estructura BCC de la ferrita (α -Fe), se estima que en 1 cm^2 existen $1,6 \cdot 10^{15}$ sitios metálicos [52] que, a temperatura ambiente y una presión de 10^{-9} atm, en menos de 1 segundo quedarían recubiertos por una monocapa del óxido metálico [53]. Algunos autores han demostrado este hecho, como N. Zacchetti *et al.* [54]. En su trabajo observaron el crecimiento de óxidos en multicapas bien definidas tras una exposición de 20s a 1200°C . El proceso es tan espontáneo que incluso ocurre instantáneamente a baja temperatura. A. Machet *et al.* evaluaron con XPS los primeros instantes del proceso de oxidación en un sistema Fe-Cr-Ni. Tras exponer el material a 325°C durante unas décimas de segundo, se ha observado la formación de una película continua de Cr_2O_3 de aproximadamente 1 nm de espesor [55].

Una vez formada la capa pasiva, se produce la tercera etapa: crecimiento. El aumento de espesor de los óxidos ocurre a través del transporte de las especies iónicas a través de la capa de oxidación [56]. La etapa de crecimiento es sensible al fenómeno de difusión, y por este motivo constituye la etapa limitante de la velocidad [57], especialmente en sistemas con óxidos desarrollados bajo cinéticas parabólicas, donde a medida que aumenta el espesor de la misma, el transporte de especies iónicas se ve dificultado. En la figura I.7 se ilustra el movimiento de las especies que participan en el crecimiento de la capa de oxidación.

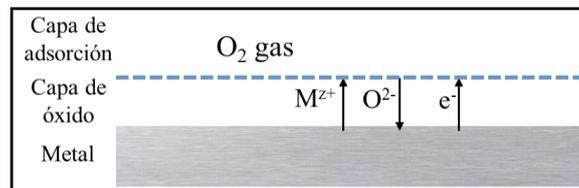


Figura I.7. Crecimiento de la capa de óxidos en un metal. El transporte de materia ocurre a través de la capa de oxidación. Los cationes procedentes de la matriz ferrítica migran hacia la interfase óxido-gas al tiempo que se produce la difusión interna de iones hacia la interfase óxido-metal.

En la figura I.7 se presenta el aumento progresivo del espesor de la capa pasiva: la segregación de cationes metálicos tiene lugar desde la matriz hacia la interfase óxido-gas, al tiempo que en dirección opuesta se produce un flujo interno de aniones de gas oxidante hacia la interfase óxido-metal [42].

Para conocer en detalle el mecanismo de oxidación, resulta imprescindible conocer la especie transportadora dominante. Para ello, los experimentos con marcadores de oro ofrecen una solución rápida y sencilla. En estos experimentos, se deposita un metal noble (Au ó Pt) sobre las probetas antes del test de oxidación. Tras concluir el ensayo térmico, la ubicación del elemento marcador predice si el mecanismo de difusión ocurre desde la matriz hacia el exterior (difusión

externa) o desde la atmósfera oxidante hacia el interior del material (difusión interna). Gracias a estos experimentos se ha podido observar el papel de los límites de grano de la capa de óxidos en aleaciones ricas en cromo [58], o el comportamiento anómalo de capas de óxidos en atmósferas de biogás [59].

La formación de la capa de oxidación crecida en los aceros inoxidable debe considerarse como un material policristalino, es decir, el resultado de un agregado de cristales singulares de Cr_2O_3 . Cada grano se ha formado siguiendo una orientación cristalográfica aleatoria. Cuando el conjunto de granos se está desarrollando, el grano seguirá creciendo hasta que se encuentre con otro grano (u otros granos) adyacentes, formando un límite de grano. Como consecuencia de la diferencia de orientación cristalográfica de cada grano, los límites de grano constituirán zonas de alta concentración de defectos [60].

I.1.7 Rol de los defectos en la estructura y en el fenómeno de difusión

Un defecto puede definirse como una imperfección de la red atómica. Los defectos están presentes en los sólidos cristalinos, ya que cuando existen en una determinada concentración, la energía libre disminuye, aumentando la estabilidad del sistema [61]. Los defectos pueden manifestarse en la red periódica del cristal de forma puntual, siendo lo más frecuentes las vacantes, intersticios e impurezas. Aunque también pueden concentrarse a lo largo de líneas atómicas o en toda la superficie, pasando a denominarse defectos lineales o defectos de plano, respectivamente. En algunos materiales los defectos se pueden llegar a concentrar hasta formar macrodefectos, como es el caso de las inclusiones en la matriz de un acero inoxidable durante el proceso de fabricación.

Cuando se expone un metal a alta temperatura, el defecto más frecuente es la formación de vacantes que se generan cuando el átomo metálico se ioniza y difunde hacia la capa de oxidación en crecimiento [62]. Por otra parte, los productos de oxidación formados a alta temperatura, como Cr_2O_3 ó Al_2O_3 se justifican como óxidos estequiométricos porque que el átomo metálico presenta un único estado de oxidación (Cr^{3+} y Al^{3+}). Estos óxidos presentan pocos defectos en la estructura, y una lenta velocidad de oxidación. Por el contrario, los óxidos no estequiométricos, como lo es el FeO ó Fe_2O_3 tienen una estructura formada por Fe^{2+} y Fe^{3+} , y por lo tanto, introducen vacantes de oxígeno en la estructura, que acaban por formar porosidad en el material [63], además de presentar cinéticas de oxidación más rápidas. Los defectos más frecuentes en óxidos son defectos tipo Schottky (una vacante catiónica que genera una carga que se compensa por la vacante de un anión) y de tipo Frenkel (una vacante catiónica o aniónica es compensada por la introducción de un defecto intersticial) [64].

Como se ha mencionado anteriormente, el crecimiento de la capa de oxidación está condicionado por el transporte de especies iónicas a través de la misma. La presencia de defectos en la red

desempeña un papel fundamental en el transporte de materia debido a que favorecen el fenómeno de difusión. En la literatura se pueden encontrar estudios que explican que el crecimiento de la capa de óxidos en materiales metálicos puede ocurrir a través de diferentes mecanismos de difusión. No obstante, atendiendo a la velocidad con la que ocurre la migración de las especies, existen dos formas de difusión:

La difusión volumétrica o de red. Es una forma de difusión lenta que sucede a través de los defectos puntuales de la red. Esto puede suceder a través de un mecanismo de intercambio entre dos posiciones atómicas; a través de un anillo de intercambio cíclico; un mecanismo intersticial o a través de las vacantes o por ambas a la vez [53, 65]. El transporte de materia ocurre de forma lenta, comparada con el mecanismo de difusión a través de los límites de grano.

- Difusión por límites de grano. Más conocida como difusión por corto-circuito, ocurre en materiales que presentan una estructura policristalina. El estudio de Y. Wenshan *et al.* mediante el método Monte Carlo, proporciona evidencias de que los límites de grano constituyen zonas con una alta concentración de defectos puntuales (vacante e intersticios) [60]. Hasta $3/4$ de la temperatura de fusión [53], la difusión por límites de grano puede llegar a ser de 4 a 8 órdenes de magnitud más rápida que la difusión de red [66], debido a la diferencia de energía de activación entre un mecanismo y otro [67].

I.1.8 Técnicas de Caracterización

Para poder evaluar el proceso de oxidación sobre cualquier material, se debe disponer de herramientas de análisis que ayuden a identificar con precisión todos los fenómenos que participan en el fenómeno de corrosión a alta temperatura.

En este sentido, la herramienta preferida por los metalurgistas suele ser la microscopía electrónica de barrido, una técnica de caracterización que hoy en día puede lograr imágenes de alta resolución gracias a la gran profundidad de campo. Con un instrumento SEM (del inglés, Scanning Electron Microscope) se pueden obtener imágenes tridimensionales en el orden de 1-10 nm [68], aunque algunas compañías que comercializan estos instrumentos aseguran un poder de resolución lateral subnanométrico [69].

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento del siglo veinte, fruto de numerosos científicos que han ido mejorándolo a lo largo de 30 años, y que incluso en la actualidad se sigue perfeccionando. A continuación se menciona cronológicamente a los científicos a los que se atribuye la puesta en marcha del SEM. En 1935, M. Knoll, desarrolló del sistema de

Capítulo I: Introducción

desplazamiento del haz electrónico [70]. Ardenne en 1938 construye el primer instrumento SEM y establece las bases teóricas y prácticas del instrumento [71]. Zworykin en 1942, trató de mejorar la imagen topográfica del instrumento incorporando dos lentes magnéticas que reducen el diámetro del haz de electrones, mejoró la señal/ruido e introdujo el multiplicador [72]. El interés de Oatley (1948) por el instrumento SEM, le llevó a incorporar múltiples avances en electrónica que se habían conseguido durante la segunda guerra mundial [73]. El siguiente avance ocurre en 1960 por parte de Everhart y Thornley [74], que mejoraron el multiplicador de Zworykin, desarrollando el fotomultiplicador, más eficiente y que mejora la relación señal/ruido. Ese mismo año, Pease diseña y construye un microscopio electrónico con los avances y conocimientos existentes, logrando un poder de resolución cerca del límite teórico, que le serviría para lanzar al mercado el primer microscopio electrónico comercial (Cambridge Scientific Instrument Mark I) [75]. Desde el lanzamiento de la primera unidad SEM comercial hasta nuestros días, se han producido continuos avances en la mejora de la adquisición de imágenes de alta resolución [76], sin embargo, en paralelo, otros investigadores dedicaron sus esfuerzos a acoplar herramientas en el propio SEM, para así incrementar la capacidad de caracterización del instrumento.

Desde finales de los 70, gracias a Fitzgerald [77], los microscopios electrónicos cuentan con un sistema de detección de rayos-X por Dispersión de Energías que proporciona al instrumento una herramienta de análisis de rayos-X. En combinación con el modo imagen del SEM, esta técnica permite hacer análisis cuantitativos de la microestructura.

Pierre Sudraud en 1989 incorporó por primera vez un instrumento FIB en el microscopio electrónico de barrido [78]. Los sistemas FIB-SEM aprovechan el poder desbastador del FIB para realizar análisis en sección con el SEM en cualquier punto del interior de la muestra [79]. Si bien inicialmente el FIB era casi uso exclusivo de la industria de los semiconductores para eliminar secciones finas o modificar superficies, actualmente se emplea para la preparación de lamelas para su posterior caracterización en TEM, o realizar reconstrucciones en 3D [80].

Otra herramienta de análisis incorporada en el microscopio electrónico es el detector EBSD (EBSD, del inglés Electron Backscattered Diffraction), que hace posible el estudio cristalográfico del material. Aunque la adquisición de patrones EBSD se conoce desde los años 50, no fue hasta los 90 cuando se popularizó la técnica gracias a la adquisición automática de patrones [81].

Actualmente, la industria metalúrgica es el sector que más emplea EBSD como herramienta de análisis, gracias a la capacidad que tiene de adquirir información microestructural *in situ* sobre grandes áreas de análisis. Por ejemplo, Adam y Field han correlacionado las propiedades mecánicas anisotrópicas del aluminio con la textura que este presenta [82]. En la industria del acero inoxidable, el EBSD ayuda a cuantificar la relación cristalográfica de los granos en aceros

Capítulo I: Introducción

dúplex, para las fases ferríticas y austeníticas [83]. Otros autores han realizado un seguimiento de los granos y las tensiones generadas tras un ensayo de deformación plástica [84].

La mayoría de los trabajos publicados que utilizan EBSD como técnica de caracterización, evalúan la matriz metálica del material, sin embargo, la microestructura de las capas de óxidos está muy poco explorada, ya que se limitan a identificar las fases presentes en inoxidables formadores de capas de óxidos multifásicas [85-87]. El potencial de esta técnica permite identificar incluso la naturaleza de los límites de grano, orientación cristalográfica de las fases, identificar si existen zonas en la que se localicen tensiones y realizar estudios estadísticos basados en la información cristalográfica.

I.2 Objetivo

El objetivo de este trabajo es realizar una caracterización avanzada del comportamiento del acero inoxidable ferrítico EN-1.4509 cuando se expone bajo condiciones de oxidación al aire a alta temperatura, mediante microscopía electrónica de barrido, empleando los detectores EDS y EBSD para observar la evolución composicional y microestructural del proceso de oxidación.

Para la consecución de este objetivo, El estudio de la corrosión se llevará a cabo isotérmicamente durante 24 horas al aire a 950°C en régimen continuo, que constituye unas condiciones de oxidación no muy explorada en la literatura. El comportamiento del material frente a la oxidación se presentará desde dos puntos de vista:

- Caracterización química mediante detección de rayos-X por Dispersión de Energías. La migración de los elementos del inoxidable causada por el tratamiento térmico se registrará adquiriendo información composicional de forma puntual en el metal y en los óxidos presentes, realizando análisis de barrido en línea para averiguar cómo varía la composición de los óxidos a lo largo de la dirección de crecimiento, y/o realizar análisis de área seleccionada para conocer qué elementos están presentes y en qué localización se encuentran tras finalizar el ensayo. Se analizará la superficie de la probeta para ver los óxidos presentes y la morfología que estos presentan. Se determinará la dirección de crecimiento de la capa de oxidación con un elemento marcador (Au), y se contrastará los efectos de depositar este elemento en el material.
- Caracterización cristalográfica mediante EBSD. La caracterización EBSD permitirá analizar en la capa de oxidación: El tamaño de grano de los cristales que la componen, la naturaleza de los límites de grano, evaluación de las tensiones formadas durante el crecimiento, la orientación cristalográfica del policristal, y cómo se relacionan con el fenómeno de migración de los elementos. La fragilidad de las capas de óxido implica una preparación fina de las probetas ensayadas térmicamente. Esta tarea se llevará a cabo con la ayuda de la herramienta FIB del microscopio electrónico de barrido, siendo necesario desarrollar una metodología que permita la caracterización microestructural a través de esta técnica.

I.3 Referencias

- [1] "Weak Nitric Acid Production from Ammonia - Report NA E11A Cost Analysis ", I. S. LLC, Ed., ed, 2021.
- [2] Z. Y. Jiang, D. B. Wei, K. Tieu, J. X. Huang, A. W. Zhang, X. Shi, *et al.*, "Study on Oxidation of Stainless Steels During Hot Rolling," *International Journal of Manufacturing, Materials, and Mechanical Engineering*, vol. 1, pp. 31-42, 2011.
- [3] P. Alnegren, M. Sattari, J. Froitzheim, and J. E. Svensson, "Degradation of ferritic stainless steels under conditions used for solid oxide fuel cells and electrolyzers at varying oxygen pressures," *Corrosion Science*, vol. 110, pp. 200-212, 2016.
- [4] P. T. Summers, Y. Chen, C. M. Rippe, B. Allen, A. P. Mouritz, S. W. Case, *et al.*, "Overview of aluminum alloy mechanical properties during and after fires," *Fire Science Reviews*, vol. 4, 2015.
- [5] L. Latu-Romain, Y. Parsa, S. Mathieu, M. Vilasi, and Y. Wouters, "Chromia Scale Thermally Grown on Pure Chromium Under Controlled p(O₂) Atmosphere: I. Spallation Investigation Using Photoelectrochemical Techniques at a Mesoscale," *Oxidation of Metals*, vol. 90, pp. 255-266, 2018.
- [6] P. Boillot and J. Peultier, "Use of Stainless Steels in the Industry: Recent and Future Developments," *Procedia Engineering*, vol. 83, pp. 309-321, 2014.
- [7] L. Y. Sheng, B. N. Du, Z. Y. Hu, Y. X. Qiao, Z. P. Xiao, B. J. Wang, *et al.*, "Effects of annealing treatment on microstructure and tensile behavior of the Mg-Zn-Y-Nd alloy," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 8, pp. 601-613, 2020.
- [8] X. Yu, Z. Jiang, J. Zhao, D. Wei, J. Zhou, C. Zhou, *et al.*, "Dependence of texture development on the grain size of tertiary oxide scales formed on a microalloyed steel," *Surface and Coatings Technology*, vol. 272, pp. 39-49, 2015.
- [9] P. Navarro Vicente, A. Nuñez Galindo, J. F. Almagro Bello, and J. A. Odriozola, "Analysis of oxide scales on oxidised EN 1.4509 ferritic stainless steel catalyst support by scanning electron microscopy," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 891, 2020.
- [10] P. Berthod, "Kinetics of High Temperature Oxidation and Chromia Volatilization for a Binary Ni-Cr Alloy," *Oxidation of Metals*, vol. 64, pp. 235-252, 2005.
- [11] D. M. Frías, S. Nousir, I. Barrio, M. Montes, L. M. Martínez T, M. A. Centeno, *et al.*, "Nucleation and growth of manganese oxides on metallic surfaces as a tool to prepare metallic monoliths," *Applied Catalysis A: General*, vol. 325, pp. 205-212, 2007.
- [12] X. Yu, Z. Jiang, J. Zhao, D. Wei, C. Zhou, and Q. Huang, "Microstructure and microtexture evolutions of deformed oxide layers on a hot-rolled microalloyed steel," *Corrosion Science*, vol. 90, pp. 140-152, 2015.
- [13] K. Bawane, K. Lu, Q. Li, and R. Bordia, "High temperature oxidation behaviors of SiON coated AISI 441 in Ar + O₂, Ar+H₂O, and Ar + CO₂ atmospheres," *Corrosion Science*, vol. 166, p. 108429, 2020.
- [14] N. C. A. N. F. MOTT, "THEORY OF THE OXIDATION OF METALS " *Rep. Prog. Phys.*, vol. 12, pp. 163-184, 1949.
- [15] A. Seyeux, V. Maurice, and P. Marcus, "Oxide Film Growth Kinetics on Metals and Alloys," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, pp. C189-C196, 2013.
- [16] M. Hänsel, L. Garcia-Fresnillo, S. L. Tobing, and V. Shemet, "Effect of H₂/H₂O ratio on thermally grown chromia scales formed on Ni₂₅Cr alloy in Ar-H₂-H₂O atmospheres at 1000°C," *Materials at High Temperatures*, vol. 29, pp. 187-192, 2014.
- [17] J. Zurek, D. J. Young, E. Essuman, M. Hänsel, H. J. Penkalla, L. Niewolak, *et al.*, "Growth and adherence of chromia based surface scales on Ni-base alloys in high- and low-pO₂ gases," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 477, pp. 259-270, 2008.
- [18] P. Ramos, R. S. Coelho, F. Soldera, H. C. Pinto, F. Mücklich, and P. Brito, "Residual stress analysis in thermally grown oxide scales developed on Nb-alloyed refractory austenitic stainless steels," *Corrosion Science*, vol. 178, p. 109066, 2021.
- [19] M. Ben Saada, N. Gey, B. Beausir, X. Iltis, H. Mansour, and N. Maloufi, "Sub-boundaries induced by dislocational creep in uranium dioxide analyzed by advanced diffraction and

- channeling electron microscopy," *Materials Characterization*, vol. 133, pp. 112-121, 2017.
- [20] D. J. Young, "Effects of Water Vapour on the Oxidation of Chromia Formers," *Materials Science Forum*, vol. 595-598, pp. 1189-1197, 2008.
- [21] N. Birks, G. H. Meier, and F. S. Pettit, "Thermodynamic fundamentals," pp. 16-38, 2006.
- [22] "Environmental Damage at High Temperature," in *High Temperature Deformation and Fracture of Materials*, ed: Woodhead Publishing; 1st edition, 2010, pp. 330-348.
- [23] H. J. T. Ellingham, "REDUCIBILITY OF OXIDES AND SULPHIDES IN METALLURGICAL PROCESSES " *Journal of the Society of Chemical Industry*, vol. 63, pp. 125-160, 1944.
- [24] X. Ledoux, S. Mathieu, M. Vilasi, Y. Wouters, P. Del-Gallo, and M. Wagner, "Oxide Growth Characterization During Short-Time Oxidation of a Commercially Available Chromia-Forming Alloy (HR-120) in Air at 1,050 °C," *Oxidation of Metals*, vol. 80, pp. 25-35, 2013.
- [25] Y. Yang, K. Raipala, and L. Holappa, "Ironmaking," pp. 2-88, 2014.
- [26] P. Stratton, "Ellingham diagrams – their use and misuse," *International Heat Treatment and Surface Engineering*, vol. 7, pp. 70-73, 2013.
- [27] A. S. Khanna, "High temperature oxidation. Handbook of environmental degradation of materials," in *Norwich, NY: William Andrew*, M. Kutz, Ed., ed: William Andrew, 2012.
- [28] Q. Cridling, R. Charriere, D. Jamon, M. Lenci, M. Pedefferri, and D. Delafosse, "Anodized titanium oxide thickness estimation with ellipsometry, reflectance spectra extrema positions and electronic imaging: importance of the interfaces electromagnetic phase-shift," *Thin Solid Films*, vol. 709, p. 138181, 2020.
- [29] T. F. Keller, S. Volkov, E. Navickas, S. Kulkarni, V. Vonk, J. Fleig, *et al.*, "Nano-scale oxide formation inside electrochemically-formed Pt blisters at a solid electrolyte interface," *Solid State Ionics*, vol. 330, pp. 17-23, 2019.
- [30] Y. Inoue, N. Hiraide, A. Hayashi, and K. Ushioda, "Effect of Mn Addition on Scale Structure of Nb Containing Ferritic Stainless Steel," *ISIJ International*, vol. 58, pp. 1850-1859, 2018.
- [31] C. Wagner, "Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs," *Z. Physik. Chem*, vol. 21, pp. 25-41, 1933.
- [32] P. Kofstad, "Defects and Transport Properties of Metal Oxides," *Oxid. Met.*, vol. 44, 1995.
- [33] R. C. Hoffmann, S. Sanctis, M. O. Liedke, M. Butterling, A. Wagner, C. Njel, *et al.*, "Zinc Oxide Defect Microstructure and Surface Chemistry Derived from Oxidation of Metallic Zinc: Thin-Film Transistor and Sensor Behavior of ZnO Films and Rods," *Chemistry*, vol. 27, pp. 5422-5431, Mar 22 2021.
- [34] S. Ivanova, J. A. Odriozola, and L. F. Bobadilla, *From Solid State Chemistry to Heterogeneous Catalysis*, 2021.
- [35] T. C. Kaspar, S. E. Chamberlin, and S. A. Chambers, "Surface structure of α -Cr₂O₃(0001) after activated oxygen exposure," *Surface Science*, vol. 618, pp. 159-166, 2013.
- [36] "Thermodynamics of the Vaporization of Cr₂O₃: Dissociation Energies of CrO, CrO₂, and CrO₃."
- [37] H. Akhiani, M. Nezakat, S. Penttilä, and J. Szpunar, "The oxidation resistance of thermo-mechanically processed Incoloy 800HT in supercritical water," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 101, pp. 150-160, 2015.
- [38] A. H. S. Iyer, G. Mohanty, K. Stiller, J. Michler, and M. H. Colliander, "Microscale fracture of chromia scales," *Materialia*, vol. 8, p. 100465, 2019.
- [39] L. Suarez, R. Coto, X. Vanden Eynde, M. Lamberigts, and Y. Houbaert, "High Temperature Oxidation of Ultra-Low-Carbon Steel," *Defect and Diffusion Forum*, vol. 258-260, pp. 158-163, 2006.
- [40] C. Houngniou, S. Chevalier, and J. P. Larpin, "High-Temperature-Oxidation Behavior of Iron–Aluminide Diffusion Coatings," *Oxidation of Metals*, vol. 65, pp. 409-439, 2006.

- [41] M. de Fátima Salgado, I. S. Carvalho, R. S. Santos, J. A. S. Porto, O. V. Correa, L. V. Ramanathan, *et al.*, "Effect of oxygen partial pressure on oxidation behavior of ferritic stainless steel AISI 441 at high temperatures," *Engineering Failure Analysis*, vol. 105, pp. 215-226, 2019.
- [42] L. He, A. Dong, Y. Gao, Y. Li, D. Du, D. Wang, *et al.*, "Investigation on the mechanism of deteriorated oxidation resistance of Ti(C0.7,N0.3)-304ss cermet doped with Y during the early oxidation stage," *Corrosion Science*, vol. 187, p. 109499, 2021.
- [43] D. A. Porter, K. E. Easterling, and M. Y. Sherif, *Phase Transformations in Metals and Alloys Third Edition* by London and New York: Chapman & Hall., 1993.
- [44] M. Zhang and G. Shao, "Characterization and properties of oxide scales on hot-rolled strips," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 452-453, pp. 189-193, 2007.
- [45] D. J. JENSEN, "GROWTH RATES AND MISORIENTATION RELATIONSHIPS BETWEEN GROWING NUCLEI/GRAINS AND THE SURROUNDING DEFORMED MATRIX DURING RECRYSTALLIZATION," *Acta metall, mater*, vol. 43, pp. 4117-4129, 1995.
- [46] V. Tong, S. Joseph, A. K. Ackerman, D. Dye, and T. B. Britton, "Using transmission Kikuchi diffraction to characterise alpha variants in an alpha+beta titanium alloy," *J Microsc*, vol. 267, pp. 318-329, Sep 2017.
- [47] T. Balaško, M. Vončina, J. Burja, B. Šetina Batič, and J. Medved, "High-Temperature Oxidation Behaviour of AISI H11 Tool Steel," *Metals*, vol. 11, p. 758, 2021.
- [48] D. V. Lopaev, E. M. Malykhin, and S. M. Zyryanov, "Surface recombination of oxygen atoms in O₂ plasma at increased pressure: I. The recombination probability and phenomenological model of surface processes," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, p. 015201, 2011.
- [49] L. Gong, N. Ruscassier, P. Chrétien, P. Haghi-Ashtiani, L. Yedra, and M. L. Giorgi, "Nucleation and growth of oxide particles on a binary Fe-Mn (1 wt. %) alloy during annealing," *Corrosion Science*, vol. 177, p. 108952, 2020.
- [50] S. Kc, R. C. Longo, R. M. Wallace, and K. Cho, "Surface oxidation energetics and kinetics on MoS₂ monolayer," *Journal of Applied Physics*, vol. 117, p. 135301, 2015.
- [51] M. H. Huang, S. Rej, and S. C. Hsu, "Facet-dependent properties of polyhedral nanocrystals," *Chem Commun (Camb)*, vol. 50, pp. 1634-44, Feb 18 2014.
- [52] A. M. Horgan and D. A. King, "OXYGEN ADSORPTION, RECONSTRUCTION, AND THIN OXIDE FILM FORMATION ON CLEAN METAL SURFACES: Ni, Fe, W AND MO," *Surf. Sci.*, vol. 23, p. 270, 1970.
- [53] A. S. Khanna, *Introduction to high temperature oxidation and corrosion*. metals park, OH: ASM International, 2002.
- [54] N. Zaccchetti, S. Bellini, A. Adrover, and M. Giona, "Early stage oxidation of AISI 304 stainless steel: role of temperature and oxygen pressure," *Materials at High Temperatures*, vol. 26, pp. 31-38, 2014.
- [55] A. Machet, A. Galtayries, S. Zanna, L. Klein, V. Maurice, P. Jolivet, *et al.*, "XPS and STM study of the growth and structure of passive films in high temperature water on a nickel-base alloy," *Electrochimica Acta*, vol. 49, pp. 3957-3964, 2004.
- [56] X. Yu and J. Zhou, *Grain Boundary in Oxide Scale During High-Temperature Metal Processing in Study of Grain Boundary Character*. Croatia: Copyrighted Material, 2016.
- [57] X. Zhang, C. Corrêa da Silva, C. Liu, M. Prabhakar, and M. Rohwerder, "Selective oxidation of ternary Fe-Mn-Si alloys during annealing process," *Corrosion Science*, vol. 174, p. 108859, 2020.
- [58] V. B. Trindade, U. Krupp, P. E. G. Wagenhuber, and H. J. Christ, "Oxidation mechanisms of Cr-containing steels and Ni-base alloys at high-temperatures -. Part I: The different role of alloy grain boundaries," *Materials and Corrosion*, vol. 56, pp. 785-790, 2005.
- [59] J. Li, D. Yan, Y. Gong, Y. Jiang, J. Li, J. Pu, *et al.*, "Investigation of Anomalous Oxidation Behavior of SUS430 Alloy in Solid Oxide Fuel Cell Dual Atmosphere," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, pp. 945-951, 2017.
- [60] W. Yu, S. Shen, and Q. Liu, "Energetics of point defect interacting with bi-crystal Σ 3 copper grain boundaries," *Computational Materials Science*, vol. 118, pp. 47-55, 2016.

- [61] J. K. MACKENZIE, "SECOND PAPER ON STATISTICS ASSOCIATED WITH THE RANDOM DISORIENTATION OF CUBES " *Biometrika*, vol. 45, pp. 229-240, 1958.
- [62] R. P. Oleksak, M. Kapoor, D. E. Perea, G. R. Holcomb, and Ö. N. Doğan, "The role of metal vacancies during high-temperature oxidation of alloys," *npj Materials Degradation*, vol. 2, 2018.
- [63] V. B. Trindade, R. Borin, B. Z. Hanjari, S. Yang, U. Krupp, and H.-J. Christ, "<ogreagra.pdf>," *Materials Research*, vol. 8, 2005.
- [64] K. J. W. Atkinson, R. W. Grimes, M. R. Levy, Z. L. Coull, and T. English, "Accommodation of impurities in α -Al₂O₃, α -Cr₂O₃ and α -Fe₂O₃," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, pp. 3059-3070, 2003.
- [65] T. Karthikeyan, S. Saroja, and M. Vijayalakshmi, "Evaluation of misorientation angle-axis set between variants during transformation of bcc to hcp phase obeying Burgers orientation relation," *Scripta Materialia*, vol. 55, pp. 771-774, 2006.
- [66] C. Herzig and Y. Mishin, "Grain Boundary Diffusion in Metals," pp. 337-366, 2005.
- [67] K. Maruyama, "Fracture mechanism map and fundamental aspects of creep fracture," pp. 350-364, 2008.
- [68] X. Ren, K. Sridharan, and T. R. Allen, "Effect of grain refinement on corrosion of ferritic-martensitic steels in supercritical water environment," *Materials and Corrosion*, vol. 61, pp. 748-755, 2010.
- [69] X. Li, W. Huang, X. Wu, J. Zhang, Y. Wang, E. Akiyama, *et al.*, "Effect of hydrogen charging time on hydrogen blister and hydrogen-induced cracking of pure iron," *Corrosion Science*, vol. 181, p. 109200, 2021.
- [70] K. C. A. Smith, O. C. Wells, and D. McMullan, "The fiftieth anniversary of the first applications of the scanning electron microscope in materials research," *Physics Procedia*, vol. 1, pp. 3-12, 2008.
- [71] M. Von Ardenne, "Das Elektronen-Rastermikroskop.," *Z. Phys.*, vol. Z Phys, pp. 553–572., 1938.
- [72] D. McMullan, "The Early Development of the Scanning Electron Microscope," in *Biological Low-Voltage Scanning Electron Microscopy*, H. Schatten and J. B. Pawley, Eds., ed New York, NY: Springer New York, 2008, pp. 1-25.
- [73] C. W. OATLEY, "The Early History of the Scanning Electron Microscope," in *Advances in Imaging and Electron Physics*. vol. 133, ed, 2004, pp. 7-34.
- [74] T. E. Everhart and R. F. M. Thornley, "Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents," *J. Sci. Instrum.*, vol. 37 p. 246, 1960.
- [75] R. F. W. Pease and W. C. Nixon, "High resolution scanning electron microscopy," *J. Sci. Instrum.*, vol. 42, 1965.
- [76] A. F. Gourgues, "Electron backscatter diffraction and cracking," *Materials Science and Technology*, vol. 18, pp. 119-133, 2013.
- [77] K. Keil, R. Fitzgerald, and K. F. Heinrich, "Celebrating 40 years of energy dispersive X-ray spectrometry in electron probe microanalysis: a historic and nostalgic look back into the beginnings," *Microsc Microanal*, vol. 15, pp. 476-83, Dec 2009.
- [78] *Nanofabrication Using Focused Ion and Electron Beams: Principles and Applications.*: Oxford University Press 2013.
- [79] P. Alnegren, M. Sattari, J.-E. Svensson, and J. Froitzheim, "Temperature dependence of corrosion of ferritic stainless steel in dual atmosphere at 600–800 °C," *Journal of Power Sources*, vol. 392, pp. 129-138, 2018.
- [80] A. Kruk, S. Lech, A. Gil, G. Cempura, A. Agüero, A. M. Wusatowska-Sarnek, *et al.*, "Three-dimensional characterization of an oxide scale on ATI 718Plus® superalloy," *Corrosion Science*, vol. 169, p. 108634, 2020.
- [81] J. Pérez-Arantegui and A. Larrea, "Electron backscattering diffraction as a complementary analytical approach to the microstructural characterization of ancient materials by electron microscopy," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 72, pp. 193-201, 2015.
- [82] K. F. Adam and D. P. Field, "Analyzing Recrystallization Behavior of Heterogeneous Structures Single-Phase Al Alloys," *Materialia*, p. 101190, 2021.

Capítulo I: Introducción

- [83] X. Z. Li, C. Li, L. Lu, J. Y. Huang, and S. N. Luo, "Interactions between slip bands and interfaces in a compressed duplex stainless steel," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 818, p. 141325, 2021.
- [84] X. Wang, J.-G. Chen, G.-f. Su, H.-Y. Li, and C. Wang, "Plastic damage evolution in structural steel and its non-destructive evaluation," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, pp. 1189-1199, 2020.
- [85] S.-Y. Huang, W.-T. Tsai, Y.-T. Pan, J.-C. Kuo, H.-W. Chen, and D.-Y. Lin, "Effect of Niobium Addition on the High-Temperature Oxidation Behavior of 22Cr25NiWCoCu Stainless Steel in Air," *Metals*, vol. 9, p. 975, 2019.
- [86] G. D. WEST, S. BIROSCA, and R. L. HIGGINSON, "Phase determination and microstructure of oxide scales formed on steel at high temperature," *Journal of Microscopy*, vol. 217, pp. 122–129, 2004.
- [87] J.-H. Kim, D.-I. Kim, J.-H. Shim, and K.-W. Yi, "Investigation into the high temperature oxidation of Cu-bearing austenitic stainless steel using simultaneous electron backscatter diffraction-energy dispersive spectroscopy analysis," *Corrosion Science*, vol. 77, pp. 397-402, 2013.

CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

II. 1 Material

En la presente memoria de esta tesis, se utiliza un acero inoxidable ferrítico estabilizado con niobio y titanio, cuya composición química, presentada en la tabla 1, entra en la clasificación de EN-1.4509, de acuerdo con las normas europeas. Este inoxidable ha sido procesado en un horno recocido en atmósfera reductora.

Este material es el empleado en la totalidad de los trabajos descritos en esta investigación.

Tabla 1. Composición química del acero inoxidable ferrítico EN-1.4509.

Al	C	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	N	Nb	Ni	P	Si	Ti
0,053	0,020	0,0190	17,5	0,52	0,36	0,01	0,017	0,39	0,21	0,021	0,61	0,16

La composición química de este material se determinó a partir de las siguientes técnicas:

- Elementos analizados por fluorescencia de rayos-X: Cr, Mn, Ni, Si, Mo, P, Cu, Co y Ti, mediante un equipo Axios FAST de la firma Malvern Panalytical.
- La cuantificación de C y S se lleva a cabo por fusión de la aleación, oxidación con oxígeno y absorción infrarroja de CO₂ y SO₂ en un determinador Leco CS-444. Por otra parte, la concentración de N presente en el material es adquirida por diferencias de termoconductividad gaseosa en un equipo Leco TC-436.
- El contenido en Al y V se determinó por espectroscopía de emisión óptica con fuente de chispa en un equipo modelo OBLF qsn750/2.

II.1.1 Preparación de las probetas

La obtención de muestras de ensayo a partir de chapas tiene lugar siguiendo el esquema de la figura III.1. Como se puede observar en la imagen, a partir de chapas de 1 mm de espesor, se cortan muestras de ensayo de 15 mm x 25 mm en una cizalladora. Las probetas se apilan y se empaquetan para sanear posteriormente los bordes afectados por cizallamiento en una tronadora, rebordeando el material con un disco de corte con refrigeración y llevando la probeta hasta unas dimensiones finales de 10 mm x 20 mm x 1 mm. Finalmente, la superficie de la probeta es taladrada, generando un orificio de 2 mm situado equidistante de las caras mayores y a unos 4 mm de la cara menor. Este orificio sirve para suspender la probeta durante los ensayos de recubrimiento con cobre y níquel, que se detallan más adelante.

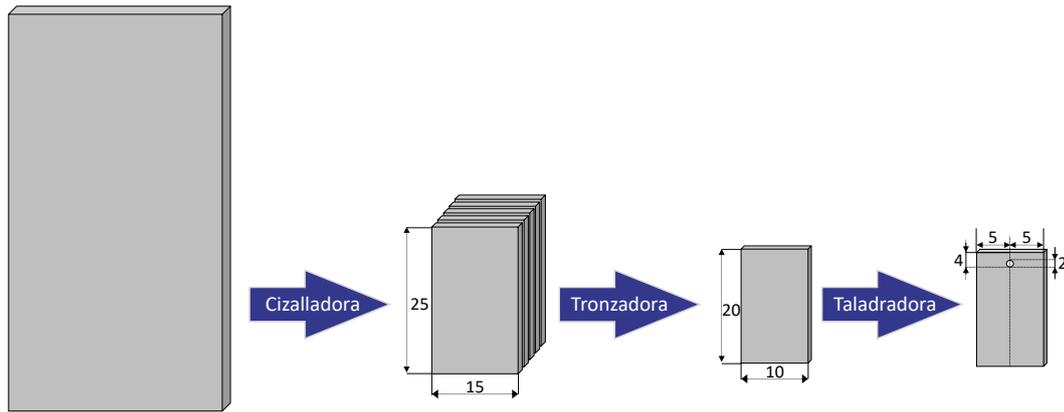


Figura II.1. Evolución de las dimensiones de las probetas (en mm).

Por último, para asegurar la higiene de las probetas de ensayo, se realiza un lavado con éter de petróleo, jabón neutro y agua destilada, acetona y alcohol.

II.1.2 Acabado superficial de las probetas.

Las probetas de ensayo presentan dos tipos de acabado. Las caras mayores conservan su acabado especular procedentes de la atmosfera reductora del proceso de producción, mientras que las caras menores exhiben el acabado generado durante el mecanizado.

II.2 Instrumentación

En esta sección, se describen los diferentes instrumentos utilizados en esta tesis para realizar la preparación de las muestras para ser ensayar y los empleados para el análisis.

II.2.1 Oxidación de muestras

Las muestras se oxidan en aire atmosférico estático a 950 °C durante 24 horas en un horno de mufla de la compañía Hobersal. Una vez alcanzada la temperatura de trabajo, se posicionan las probetas en el centro de la cámara del horno en un portamuestra, de manera que las caras mayores queden perpendiculares a la superficie. Una vez transcurrido el tiempo de ensayo, se extraen las probetas del horno, de manera que el enfriamiento tenga lugar al aire.

II.2.2 Metalización de probetas por pulverización catódica (Sputtering)

La pulverización catódica (sputtering) es un método de deposición física de capas finas. Esta técnica permite generar un recubrimiento sobre una muestra cuando esta es bombardeada por

Capítulo 2: Materiales y métodos

iones de un material de recubrimiento, en este caso Au y Pt. Los átomos de estos materiales se pulverizan y pasan al plasma, condensándose posteriormente sobre el sustrato formando una película. Frente a otros métodos de recubrimiento, el sputtering es un método sencillo, rápido, y de bajo coste que, junto a la ausencia de precursores y desechos, ha logrado ser la técnica de deposición más empleada en la industria.

En esta tesis, el equipo de metalización se emplea para dos actividades. La primera consiste en depositar una capa fina de oro sobre probetas de acero inoxidable ferrítico EN-1.4509. El otro uso consiste en depositar una capa fina de platino sobre la capa de óxidos de los sustratos, con el objetivo de depositar recubrimientos protectores.

La deposición mediante sputtering tiene lugar en un instrumento metalizador modelo Bio Rad de la firma Polaron Division (figura II.2A), que permite controlar el espesor de la capa depositada en función del tiempo de exposición. Los materiales de recubrimiento empleados son oro y platino en forma de láminas ultrapuras (99,999% de pureza), y el gas de ionización empleado durante el proceso es gas Argón (99,995% de pureza) de la compañía PRAXAIR.

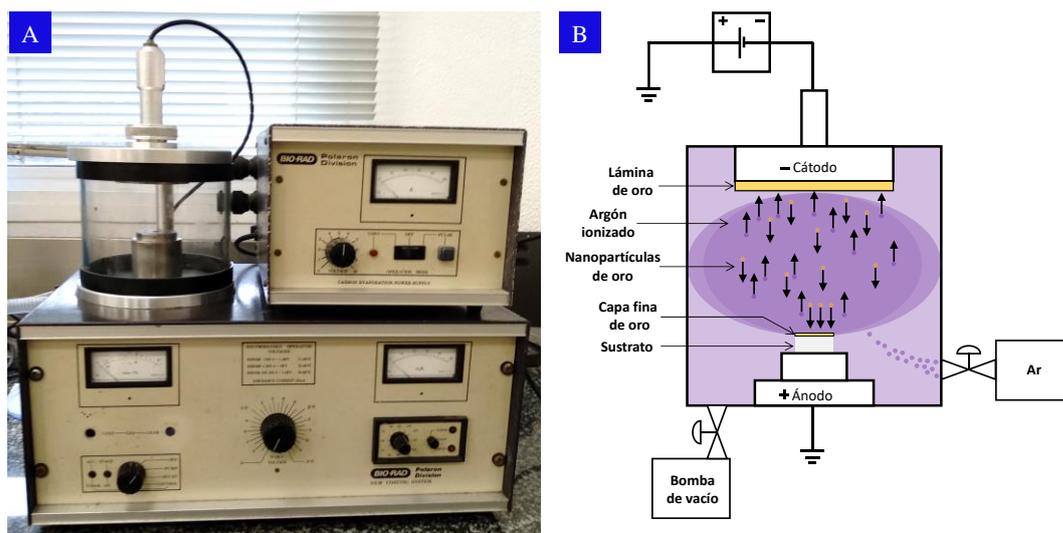


Figura II.2. A) Fotografía del instrumento metalizador utilizado en los ensayos de recubrimiento. B) Esquema del interior de la cámara.

II.2.3 Difracción de rayos-X de incidencia rasante

Los rayos-X son una forma de radiación de alta energía del espectro electromagnético. La longitud de onda tiene un tamaño aproximado de 1 \AA , que coincide con el espaciado entre átomos, permitiendo interactuar con los planos atómicos de un cristal. El fenómeno de difracción ocurre cuando el haz de rayos-X interactúa con los átomos de la red cristalina, dispersando la mayor parte de la radiación mediante procesos elásticos (dispersión de Rayleigh). El haz difractado resultante debe su origen a las interferencias constructivas y destructivas derivadas de la

Capítulo 2: Materiales y métodos

dispersión que produce el átomo de la red sobre el haz incidente. Teniendo en cuenta el entorno atómico de cada átomo, el haz resultante es característico de cada material.

El fenómeno de difracción tiene lugar cuando los rayos-X difractados satisfacen la ley de Bragg. Para que se cumpla esta ley física, se deben dar dos condiciones de manera simultánea.

- Un plano cristalino que difracte los rayos-X con el mismo ángulo θ que el ángulo de entrada del haz incidente.
- El espaciado interplanar de los planos de red difractados (d_{hkl}) debe satisfacer la ley de Bragg.

Esta ley puede expresarse de forma matemática a partir de la figura II.3, teniendo en cuenta el desarrollo matemático que le sigue.

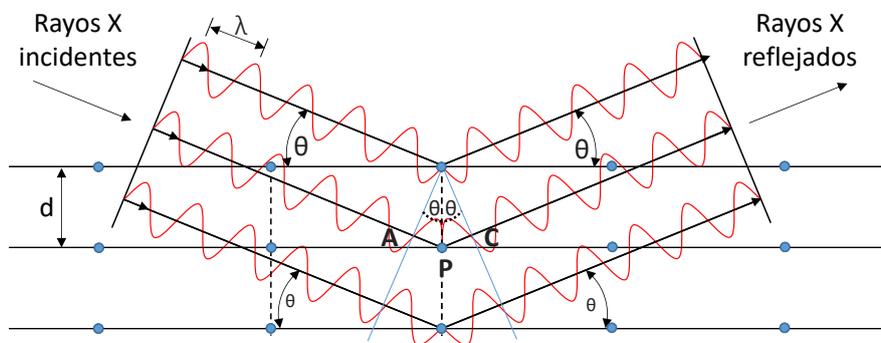


Figura II.3. Difracción de rayos-X a través de los planos de un cristal.

$$AP + PC = n\lambda$$

$$AP = PC$$

$$2AP = n\lambda$$

$$\text{sen } \theta = \frac{AP}{d_{hkl}}$$

$$AP = d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta$$

$$2AP = 2d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta$$

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta \quad (\text{Ec. 1})$$

A partir de la Ec. 1, se puede deducir que los fenómenos de difracción de rayos-X relacionan la longitud de onda con la distancia interatómica y el ángulo de incidencia [1]. En esta ecuación, λ

es la longitud de onda de la radiación incidente del haz de rayos-X, d_{hkl} es la distancia interplanar del material, θ es el ángulo de incidencia del haz y el factor n es el orden de la reflexión.

En esta tesis, las propiedades estructurales de las muestras se llevan a cabo en un difractómetro X'Pert Pro PANalytical, usando la radiación K_{α} del cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando a 40 mA y 45 kV. La adquisición de datos se fija en incrementos de $0,05^{\circ}$, empleando un tiempo de permanencia de 2 s.

El equipo cuenta con un accesorio para hacer difracción de incidencia rasante que permite la evaluación de las capas más externas del material, por lo tanto, en función del ángulo de incidencia, es posible determinar las distintas fases presentes en la capa de óxidos posicionadas a distinta profundidad relativa, y las fases más externas de la matriz.

II.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido

La Microscopía Electrónica de Barrido se basa en la emisión de electrones generados en un cañón de electrones, que pasan a través de una columna en condiciones de ultra alto vacío (10^{-7} Torr), y que interactúan con la muestra. Dentro de la columna hay un sistema de lentes (condensadoras, objetivo) que reducen el diámetro del haz hasta dejarlo casi puntual, del orden de unos 10 nm [2]. Una vez focalizado el haz de electrones, este puede ser deflectado y desplazarse por toda la superficie de la muestra, haciendo un barrido para generar una imagen. Esta motricidad es inducida gracias a un sistema de bobinas de barrido. En la figura II.4 se presenta el esquema general de un microscopio electrónico de barrido.

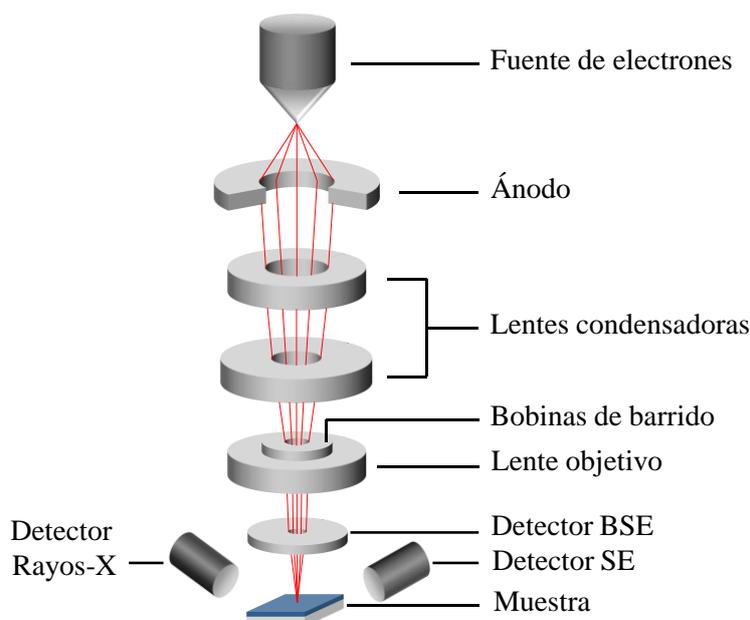


Figura II.4. Esquema de componentes de un Microscopio Electrónico de Barrido.

Cuando el haz de electrones alcanza la superficie de la muestra, se genera un volumen de interacción, que produce una serie de fenómenos físicos a una profundidad variable (figura II.5). Estos fenómenos incluyen la emisión de electrones Auger, cátodoluminiscencia, electrones secundarios (del inglés Secondary Electron, SE), electrones retrodispersados (del inglés BackScatter Electron, BSE) y rayos-X, que pueden emplearse para revelar información topográfica, composicional, cristalográfica, etc.

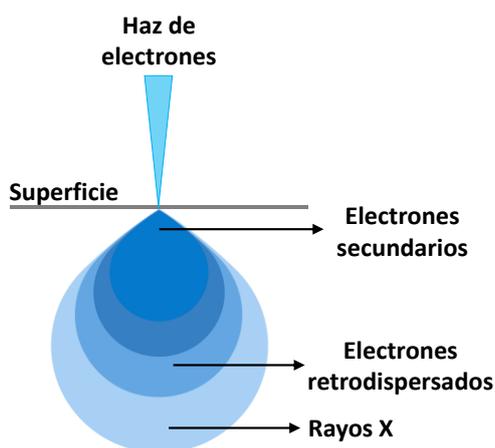


Figura II.5. Volumen relativo de las diferentes señales generadas en la muestra por la interacción de un haz incidente.

Las señales más relevantes en esta tesis corresponden a los electrones secundarios, los electrones retrodispersados y la emisión de rayos-X. En la figura II.6 se presenta un dibujo esquemático de cómo se producen estas emisiones.

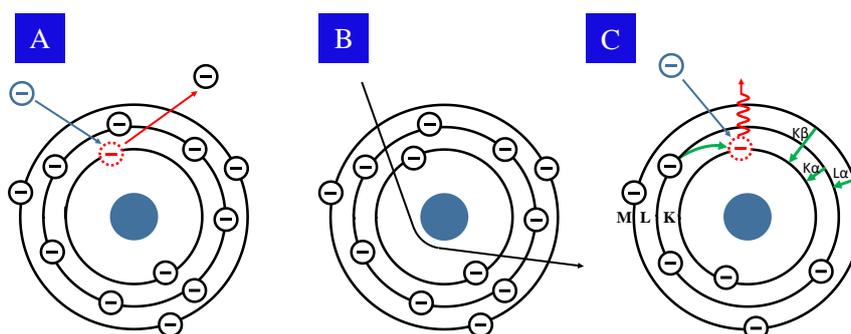


Figura II.6. Emisiones producidas por la muestra al incidir sobre ellas un haz de electrones. A) Electrones secundarios. B) Electrones retrodispersados. C) Rayos-X.

Electrones secundarios: Proporcionan información topográfica de la superficie del material, ya que solo interactúan los átomos de las capas más externas de la muestra (Figura II.5). Los

electrones secundarios se producen debido al fenómeno de dispersión inelástica del haz incidente [3], de manera que la fuente de electrones colisiona con los electrones de la muestra, expulsando al electrón de la órbita del átomo (figura II.6A). Por lo tanto, se define como secundarios aquellos electrones emitidos por la muestra, con una energía inferior a 50 eV [4].

Electrones retrodispersados: Este tipo de electrones proporcionan información composicional. Estos electrones se generan por la dispersión elástica del haz incidente cuando pasa cerca del núcleo (figura II.6B). Los electrones retrodispersados son electrones de alta energía (>50 eV) [5], lo que conduce a un mayor volumen de interacción (figura II.5) y una peor resolución de imagen.

Rayos X: Proporcionan información composicional de la muestra. Pueden ser de dos tipos:

- Los rayos-X continuos, conocidos también como Bremsstrahlung (del alemán *Bremsen* (frenar) y *Strahlung* (radiación)), se generan por la deceleración del haz de electrones al entrar en contacto con el campo eléctrico del átomo. Esta forma de radiación genera un espectro continuo cuyo límite corresponde con la energía del haz incidente, y es responsable del ruido de fondo.
- Los rayos-X característicos son emitidos cuando el haz incidente colisiona con un átomo y expulsa un electrón de la capa interna, generando una serie de líneas superpuestas en el espectro continuo. Considerando un átomo y las órbitas de los electrones (figura II.6C), si un electrón del haz incidente tiene suficiente energía, es muy probable que arranque un electrón de la capa K, ionizando el átomo. Como consecuencia, un electrón de una órbita superior promociona hasta la vacante de la capa K, emitiendo radiación cuyo valor es igual a la diferencia de energía de los dos niveles. La capa K puede llenarse desde cualquier órbita, por ejemplo, los tránsitos $K\alpha$ y $K\beta$ se producen por electrones procedentes de la capa L y M, respectivamente. Los tránsitos energéticos son característicos para cada elemento, ya que la separación entre capas depende del número atómico de cada uno.

A continuación, se presentan los diferentes tipos de detectores que se pueden encontrar en un microscopio electrónico.

- **Detector de electrones secundarios:** Este detector ofrece una imagen topográfica de alta resolución, de manera que se convierte en el modo de imagen más recomendable para inspeccionar la muestra y encontrar una zona de interés.

- **Detector de electrones secundarios *in-lens*:** Detecta los electrones secundarios de baja energía, proporcionando una imagen de mayor resolución, sin embargo, este modo de imagen es más sensible al efecto de carga. La función principal de este detector es facilitar el enfoque de las muestras.
- **Detector de electrones AsB:** El detector de electrones retrodispersados AsB (del inglés Angle selective Backscatter) genera una imagen de contrastes en función del peso atómico de la muestra. Cuanto más pesado sea el átomo, mayor cantidad de electrones retrodispersados genera, aumentando la señal y el brillo en la imagen.
- **Detector de electrones EsB:** El detector de electrones retrodispersados EsB (del inglés Energy selective Backscatter) proporciona una imagen pura de electrones retrodispersados gracias al filtro de energías integrado en la columna. Con este detector se puede generar a bajo potencial una imagen de contrastes en función del peso atómico.

El examen en superficie y en sección de las muestras descritas en esta tesis, se efectúa en dos microscopios electrónicos de barrido FE-SEM (del inglés Field Emission Scanning Electron Microscope) de la firma Carl Zeiss: el modelo ULTRA 55, y un microscopio electrónico Crossbeam 550 de haz dual (iones y electrones), equipado con un sistema inyector de gases. La columna óptica de estos microscopios está diseñada con la tecnología GEMINI, que proporcionan una gran estabilidad del haz y permiten la adquisición de imágenes de alta resolución [6]. La figura II.7 presenta el esquema de componentes de estas columnas.

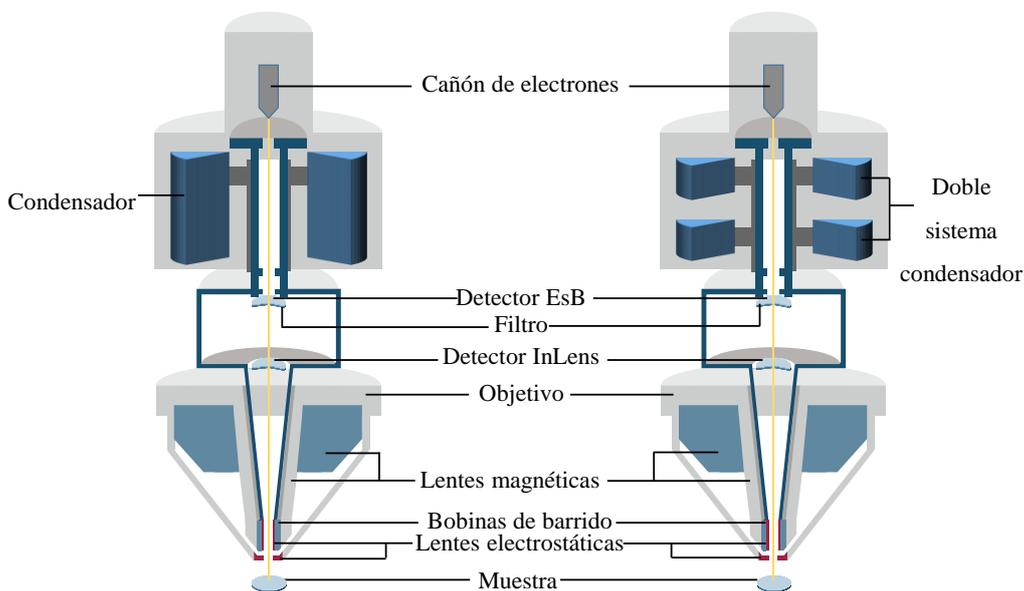


Figura II.7. Esquema de componentes de la columna GEMINI y GEMINI II incorporadas en los microscopios electrónicos Carl Zeiss Ultra 55 (izquierda) y Crossbeam 550 (derecha), respectivamente. La diferencia principal es el doble sistema condensador.

Como se observa en la figura II.7, la diferencia fundamental entre estas columnas radica en el sistema condensador del haz electrónico. El doble sistema condensador en la columna GEMINI II permite ajustar la corriente del haz *in situ* al tiempo que el diámetro del haz permanece optimizado.

II.2.5 Haz de iones focalizados (FIB)

Los sistemas FIB (del inglés Focused Ion Beam) tienen un gran potencial de aplicación en el campo de la ciencia de materiales. Esta herramienta permite focalizar un haz de iones manteniendo su estabilidad incluso cuando es desplazado por la superficie de la muestra. Esta capacidad es aprovechada para la elaboración de trincheras en el material, que se emplean para la observación en sección de los distintos estratos que conforman la capa de óxidos del inoxidable. Además, durante el bombardeo iónico se produce la emisión de electrones secundarios que son recogidos por el detector SE del microscopio para generar una imagen, de manera que la tecnología FIB se puede considerar una herramienta de corte y de visualización.

El instrumento Zeiss Crossbeam 550 lleva incorporado un sistema FIB basado en la emisión de iones acelerados de galio. La fuente de iones se define como LMIS (del inglés Liquid Metal Ion Source), se trata de un filamento de tungsteno acabado en punta, con un depósito de galio muy próxima a la misma. Cuando se calienta el filamento, los átomos de galio difunden hasta el vértice [7], donde a través de una diferencia de potencial, se ionizan y por medio de un sistema de lentes electrostáticas se extraen hasta la columna, donde se aceleran a través de otro sistema de lentes electrostáticas y aperturas. La figura II.8 presenta los distintos componentes que constituyen la columna del sistema FIB del sistema Crossbeam 550.

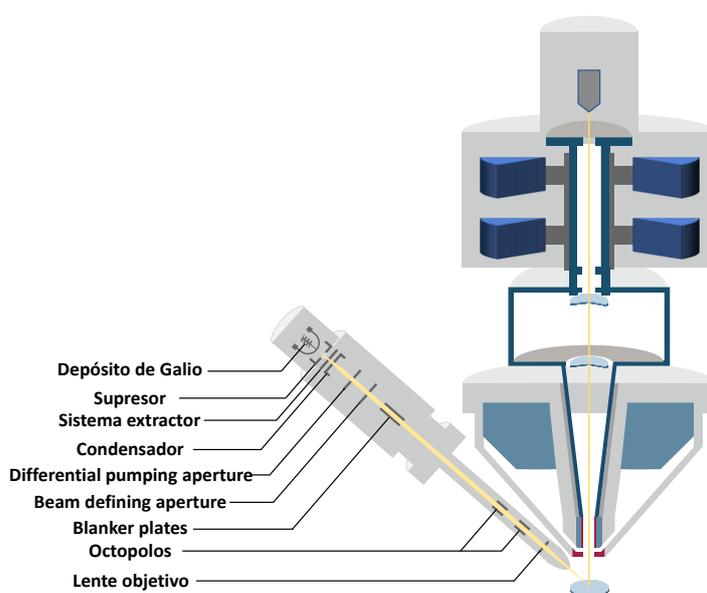


Figura II.8. Componentes del sistema FIB.

Como se puede observar en la figura II.9, la zona afectada por el FIB puede comprometer la microestructura de los aceros inoxidable [8], debido a fenómenos de amorfización, pulverización catódica (sputtering) e implantación iónica [9]. La selección de condiciones óptimas resulta fundamental para una correcta caracterización.

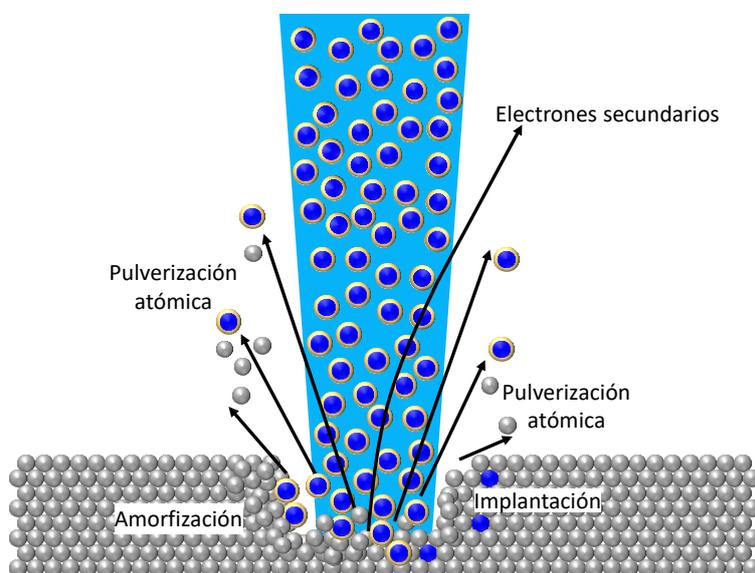


Figura II.9. Interacción del haz iónico con la materia y los fenómenos físicos que se producen.

El poder de desbastado está condicionado por el potencial y la intensidad aplicada en la columna, ya que determinan la energía y la concentración de iones del haz iónico, respectivamente. La correcta elección de los parámetros del haz de iones resulta fundamental para evitar la deformación plástica del acero inoxidable. Actualmente, se trabaja con un potencial de 30 kV ya que es el valor máximo que alcanzan las columnas FIB, aunque si se desea reducir el daño por impacto, se puede trabajar con un valor inferior. Por otra parte, la intensidad de corriente aplicada determina el diámetro del haz, valores pequeños de intensidad proporcionan una buena resolución de imagen [10], sin embargo, la velocidad de desbastado es inferior [11]. En esta tesis, se trabaja bajo una situación de compromiso entre velocidad de desbastado y daño por impacto.

Las características del sistema FIB se encuentran en la tabla 3 del anexo 1.

II.2.6 Sistema de inyección de gases (GIS)

El microscopio electrónico Zeiss Crossbeam 550 está equipado con un sistema de inyección de gases (del inglés Gas Injection System) que permite la deposición localizada de una capa fina de material precursor sobre la superficie de las muestras. Estos precursores son fenantreno y metilciclopentadienil trimetil platino (IV), como fuente de carbono y platino respectivamente. La

deposición de precursores sobre las muestras favorece la dispersión del efecto de carga del haz de electrones, y permite proteger la superficie de interés durante la etapa de desbastado. Las características del sistema GIS se encuentran en la tabla 4 del anexo 1.

II.2.7 Sistemas microanalíticos

Los sistemas de microanálisis de rayos-X instalados en los microscopios electrónicos que se describen en la presente memoria, se basan en la espectrometría de dispersión de energía o EDS (del inglés Energy-Dispersive Spectrometry) para adquirir la composición elemental de un material. El microanálisis de rayos-X presenta las ventajas de ser una técnica no destructiva, rápida, capaz de proporcionar información analítica *in situ* en el material, y por permitir conocer la composición de cualquier elemento de la tabla periódica, desde el Boro al Uranio. Además, el bajo límite de detección de esta herramienta permite el análisis de trazas con una concentración por debajo de 1000 ppm [12].

El microscopio electrónico Zeiss Ultra 55 está equipado con un espectrómetro de dispersión de energías de rayos-X modelo X-MAX 80 de Oxford Instruments. Este instrumento emplea un detector tipo SDD (del inglés Silicon Drift Detector) de 80 mm² que permite realizar análisis en tiempo real del área seleccionada con una excelente resolución espacial.

Por otra parte, el microscopio electrónico Zeiss Crossbeam 550 está equipado con un detector Ultim Max de Oxford Instruments, un sistema de análisis SDD de última generación de 170 mm², que permite una velocidad de adquisición de datos hasta 17 veces más rápida sin pérdida de precisión comparado con sistemas convencionales.

II.2.8 Análisis de microestructuras

La difracción de electrones retrodispersados, conocida como EBSD (del inglés Electron BackScatter Diffraction), es una técnica basada en la microscopía electrónica de barrido que proporciona información cristalográfica sobre la microestructura de un material.

La caracterización microestructural resulta fundamental para comprender el comportamiento de un material. Teniendo presente que la textura final de un material está condicionada por el procesado que ha seguido durante la manufacturación, esta técnica ha ido ganando más importancia en la industria, en departamentos de control e investigación.

Cuando el haz de electrones incide sobre un material cristalino, se producen colisiones inelásticas que generan la emisión de electrones retrodispersados en todas las direcciones. Una pequeña fracción de estos electrones inciden en los planos atómicos en ángulos que satisfacen la ley de Bragg. Estos electrones se difractan formando dos conos de difracción [13] tal y como se presenta en la figura II.10.

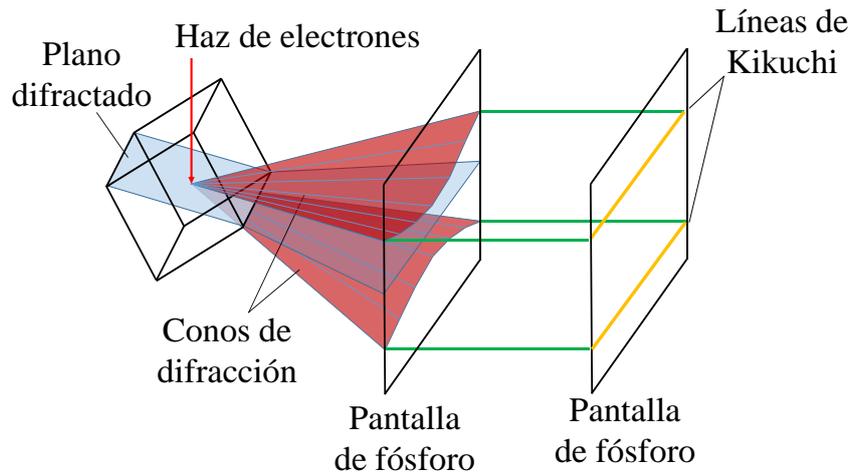


Figura II.10. Esquema de formación de una línea de Kikuchi. Los conos de difracción surgen de un plano difractado y se proyectan como dos líneas paralelas en la pantalla de fósforo.

Debido al pequeño ángulo en el que difractan los electrones favorecidos por la ley de Bragg, los conos se proyectan en la pantalla como un par de líneas paralelas que corresponde al plano cristalino difractado. Estas líneas se conocen como líneas de Kikuchi. El patrón completo está constituido por un conjunto de bandas de este tipo (figura II.11), cada una de ellas con distinta amplitud. La intersección de las bandas corresponde a un eje de zona (polo), y las principales zonas de cruce se reconocen por la intersección de varias bandas. Los patrones de Kikuchi, también conocido como patrones de difracción de electrones retrodispersados o EBSPs (del inglés Electron BackScatter Patterns), contienen todas las relaciones angulares entre los planos de un cristal.

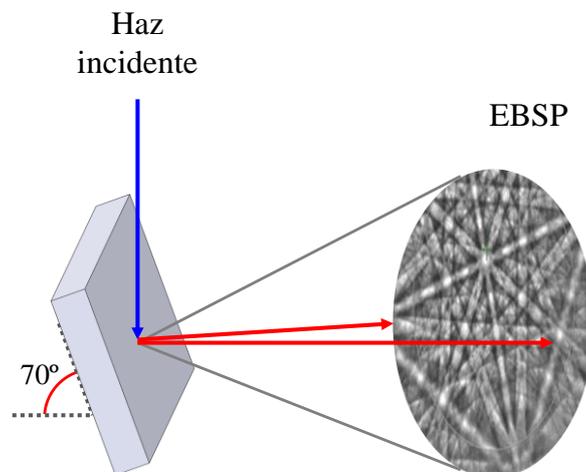


Figura II.11. Patrón EBSD (EBSPs).

Como se ha mencionado anteriormente, los electrones retrodispersados interactúan con los planos cristalinos más próximos a la superficie de la muestra. Inclinando la muestra 60-70°, aumenta el rendimiento de electrones que llegan hasta el detector EBSD [14]. El patrón generado es característico de la estructura cristalina de la región de la muestra donde es detectado. Por lo tanto, el patrón de difracción sirve para conocer la orientación del cristal, discriminar entre fases cristalográficamente diferentes, conocer la población de granos presentes, determinar los límites de grano, evaluar las desorientaciones en los límites de grano, y conocer la relación de orientaciones entre fases.

La adquisición de mapas EBSD se efectúa en el microscopio electrónico Zeiss Crossbeam 550, que está equipado con el detector de última generación “Symmetry” de Oxford Instruments. Este detector tiene integrado sensores CMOS (del inglés Complementary Metal Oxide Semiconductor) que permiten operar a una velocidad de 3000 patrones por segundo con una excepcional sensibilidad, frente a otros detectores del mercado que emplean la tecnología CCD [15].

II.3 Métodos

II.3.1 Metalizado con oro

La metalización de muestras con oro es un proceso que ocurre a temperatura ambiente. Para este fin, la probeta se posiciona dentro de la cámara del metalizador, en contacto con el ánodo y a una distancia de 7 cm del cátodo. Se hace vacío en el sistema hasta alcanzar una presión de trabajo negativa menor o igual a $5 \cdot 10^{-2}$ Pa, que asegura la evacuación de la mayor parte del aire en el interior de la cámara. Aplicando una diferencia de potencial de 1,4 kV e introduciendo un flujo continuo de gas argón en la cámara sin que la presión caiga por debajo de $3 \cdot 10^{-2}$ Pa, se produce la formación de un plasma. Por último, se hace pasar entre los electrodos una corriente del orden de 18-20 mA. Bajo estas condiciones, se procede a depositar en las probetas material de recubrimiento durante 10 y 120 segundos.

II.3.2 Difracción de rayos-X de incidencia rasante

La evaluación de las muestras por difracción de incidencia rasante se ha estudiado para valores de incidencia 0,1°, 0,5° y 1°, con objeto de identificar, de manera cualitativa, qué fases están presentes tras el proceso de oxidación del material. El barrido continuo fue evaluado para valores 2θ incluidos en el rango de 10° a 100°. Las medidas de difracción fueron identificadas mediante una comparación con los espectros obtenidos de la base de datos PDF2 ICDD2000 (Powder Diffraction File 2 International Center for Diffraction Data, 2000).

II.3.3 Microscopía electrónica de barrido y microanálisis

Una vez finalizado el tratamiento térmico, las caras mayores de las probetas se estudian en el microscopio electrónico empleando los diferentes detectores de los instrumentos para determinar la morfología, la distribución e identificación de las especies presentes en superficie. A continuación, se exponen las condiciones de trabajo en el microscopio electrónico de barrido para la adquisición de micrografías.

- *Imágenes de electrones secundarios:*

El detector de electrones secundarios ofrece una imagen topográfica de calidad cuando se trabaja con un potencial de aceleración comprendido entre 1 - 2 kV y una distancia de trabajo de 2 mm.

- *Imagen de electrones retrodispersados*

La adquisición de la imagen de electrones retrodispersados se toma a 10 kV, sin embargo, la distancia de trabajo depende del microscopio electrónico de barrido con el que se esté trabajando, siendo 8,5 y 5,2 mm para el Zeiss Ultra 55 y Crossbeam 550, respectivamente.

- *Imagen EsB:*

Las partículas de oro en la superficie de las muestras pueden ser identificadas con el detector EsB, trabajando con un potencial entre 1 - 2 kV y una distancia de trabajo de 2 mm y ajustando el filtro de energías entre 900 - 1000 V.

El estudio en sección de las probetas, se lleva a cabo puliendo una de las caras menores, mediante un procedimiento metalográfico o FIB, para generar una superficie de análisis que permita medir estadísticamente el espesor de la capa de óxidos.

II.3.3.1 Sección de probetas mediante haz de iones focalizado (FIB)

Los estudios en sección se llevan a cabo mediante el sistema FIB incorporado en el microscopio electrónico Zeiss Crossbeam 550. La columna FIB en el microscopio electrónico se encuentra inclinada 54° respecto al plano horizontal, de manera que la muestra debe tener el mismo grado de inclinación en el interior de la cámara, de manera que la normal al plano superficial de la muestra se encuentre en la misma dirección que el haz de iones.

Antes de comenzar a preparar la trinchera, la imagen obtenida por el SEM se debe alinear con la adquirida en el FIB. Esta operación se denomina punto de coincidencia. La figura II.12 presenta un dibujo esquemático de esta posición.

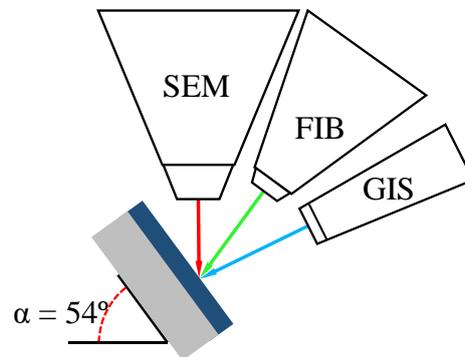


Figura II.12. Punto de coincidencia del SEM y el FIB.

La estrategia que se sigue para realizar trincheras sobre la capa de óxidos comienza definiendo un rectángulo de unas 20 μm en la superficie de la muestra (figura II.13A) para depositar una capa fina de platino de unas 0,6 - 0,8 μm de espesor que mantiene intacta la capa de óxidos durante el bombardeo iónico. Esta deposición se lleva a cabo con una corriente de 30 kV y 300 pA. A continuación, se lleva a cabo la elaboración de una trinchera de 15 μm de profundidad. Para ello, se diseña un trapecio con una arista paralela de 15 μm , cuya área define la zona de bombardeo iónico. La figura diseñada se posiciona de manera que solape con el rectángulo predefinido (figura II.13A). La eliminación de material comienza con una corriente de 30 kV y 7 nA para hacer un pulido grueso de forma rápida en el material, y cuando el desbastado se esté acercando a la capa protectora de platino, el sistema cambia automáticamente a una corriente de 1,5 nA para hacer un pulido fino (Figura II.13B).

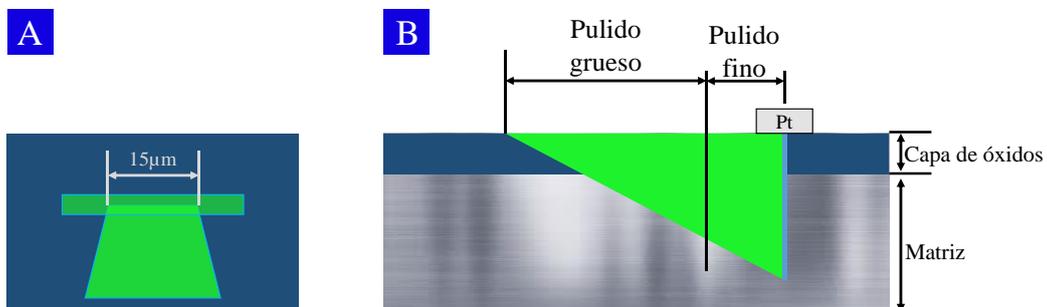


Figura II.13. Diseño de una trinchera. A) El rectángulo corresponde a la deposición de platino y el trapecio con las dimensiones del recorrido del pulido FIB; B) Vista de perfil de una trinchera efectuada con dos tipos de pulido.

La sección pulida que ofrece un FIB es de una calidad muy superior al que se obtendría por métodos metalográficos convencionales, por este motivo se emplea esta técnica para estudiar la sección transversal de las muestras y adquirir imágenes de calidad, además de realizar estudios EDS y EBSD.

II.3.3.2 Microanálisis EDS

La composición elemental de las fases presentes en superficie después de la exposición al aire a 950°C durante 24 horas, se adquiere mediante análisis puntuales. Estos análisis están optimizados en 10 kV y una distancia de trabajo de 8,5 mm en el instrumento Zeiss Ultra 55, y 10 kV y una distancia de trabajo de 5,2 mm en el Crossbeam 550.

Por otra parte, los estudios en sección tienen lugar en las trincheras, donde se han realizado análisis EDS en línea y mapas de rayos-X.

Los análisis en línea se adquieren comenzando desde el material de recubrimiento de platino para terminar en la matriz del inoxidable. Los resultados obtenidos determinan si existen migración preferencial, en base al porcentaje atómico de enriquecimiento o empobrecimiento de los elementos presentes la capa de óxidos, a distinta profundidad de análisis.

De manera similar, los mapas de rayos-X tomados en la trinchera permite determinar la distribución preferente de los elementos en la capa de óxidos y en la interfase con la matriz del inoxidable. En función de la intensidad del color en los mapas representan una mayor concentración del elemento en esa región.

Para un potencial de 10 kV, el rango de energía de las líneas espectrales de los elementos más frecuentes durante la caracterización de la capa de óxidos, se presenta en la tabla II.6.

Tabla II.6. Rango de energías de Rayos-X para cada elemento.

Elemento	Fe	O	Cr	Mn	Nb	Ti	Al	Si	N	Au
Línea	K α	K α	K α	K α	L α	K α	K α	K α	K α	L α
E (keV)	6,4 – 7,0	0,525	5,4 – 5,9	5,8 – 6,4	1,9 - 2,1	4,5 – 4,9	1,4	1,7	0,392	8,4 - 9,7

Los datos adquiridos mediante EDS y EBSD se procesan mediante el software AZtec de Oxford Instruments, que permite conocer la concentración a partir de la intensidad de los rayos-X. El software emplea el algoritmo matemático XPP desarrollado por J.L. Pouchou y F. Pichoir [16],

que corrige las contribuciones del número atómico, absorción de la matriz y la radiación de fluorescencia que tiene la emisión de rayos-X en todo tipo de muestras, proporcionando resultados de alta precisión [17].

II.3.3.3 Difracción de electrones retrodispersados (EBSD)

El diseño de trincheras permite analizar en sección la microestructura de las capas de óxido en las probetas ensayadas. Esta tarea ha sido objetivo llevado a cabo durante la tesis. La preparación de muestras para el estudio de las capas de óxido mediante EBSD desempeña un papel fundamental para adquirir resultados de calidad. Esta técnica precisa en las muestras una superficie pulida y libre de defectos para obtener un buen rendimiento de EBSPs.

Las trincheras convencionales realizadas mediante FIB en el interior del material presentan un problema de geometría cuando la pared pulida es orientada 70° para hacer el análisis EBSD. Como se puede observar en la figura II.14, la propia geometría de la trinchera bloquea la emisión de electrones retrodispersados hasta el detector.

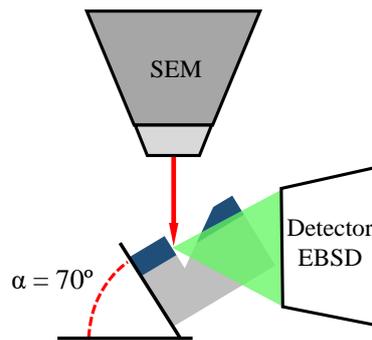


Figura II.14. Esquema de bloqueo de la señal EBSD en la cara pulida de una trinchera elaborada en el interior de la probeta.

La solución para que los electrones alcancen la cámara EBSD y se obtenga un adecuado indexado del área analizada es elaborar las trincheras en el borde de la probeta. En esta tesis, el problema de geometría ha quedado resuelto preparando una sección en el límite del material similar al que ofrece el dibujo esquemático de la figura II.15.

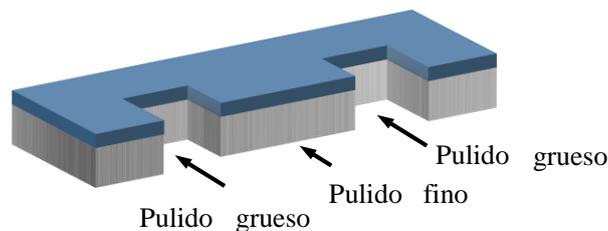


Figura II.15. Diseño de una trinchera para hacer EBSD.

Este tipo de trinchera se diseña en la probeta realizando dos pulidos gruesos separados entre sí unas 40 μm , empleando una corriente de 30 kV y 7 nA, de manera que la pared resultante proporcione una gran superficie de análisis, evitándose así la proyección de sombra en la cámara EBSD. A continuación, se deposita una capa fina de platino de 0,8 μm de espesor a distancia de 10 μm del borde, trabajando con una corriente de 300 pA y 30 kV. Por último, se realiza un pulido fino hasta alcanzar la zona protegida por el platino, desbastando el material con una corriente suave de 30 kV y 1,5 nA.

Una vez que la muestra se encuentra preparada para su evaluación mediante EBSD, se monta en un soporte preinclinado a 70° similar al dibujo esquemático de la figura II.16.

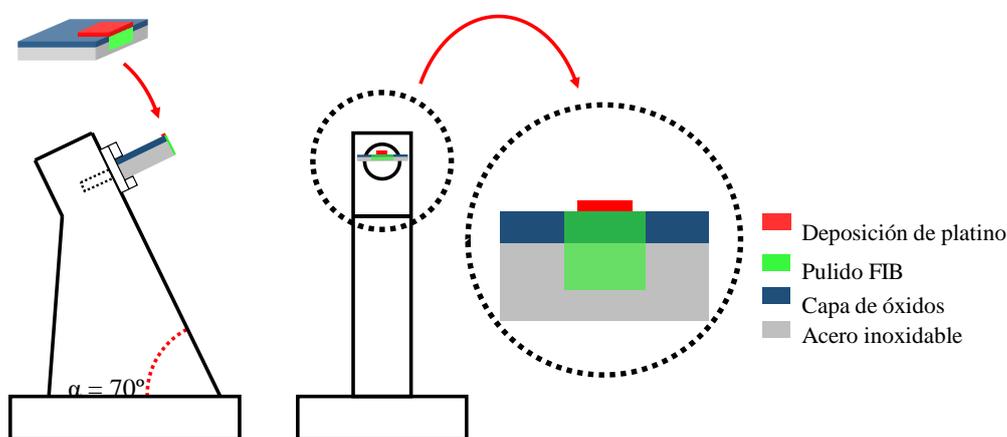


Figura II.16. Diagrama ilustrando la orientación en la que se debe posicionar la trinchera para realizar el estudio EBSD.

De acuerdo con esta configuración, la cara pulida queda orientada a 70° , de manera que se puede indexar patrones EBSD de las distintas fases de la región de interés. Los resultados obtenidos se procesan con el software de análisis AZtec para posteriormente tratarlos en la herramienta AZtecCrystal de Oxford instruments.

La adquisición de mapas EBSD se efectúa en el microscopio electrónico Zeiss Crossbeam 550, que emplea un detector de electrones retrodispersados difractados Symmetry de Oxford Instruments. La indexación de los EBSPs se lleva a cabo a distancia de trabajo de 12,5 mm, con un potencial de 15 kV y una intensidad de corriente de 6 nA. El tamaño de paso fijado para esta actividad es 0,0157 μm .

II.4 Referencias

- [1] L. E. Smart and E. A. Moore., *Solid state chemistry: an introduction. 3rd Edition* vol. 39. Boca Raton: Taylor and Francis CRC Press, 2005.
- [2] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. E. Lyman, E. IIFSHIN, *et al.*, "The SEM and Its Modes of Operation " in *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, ed Boston, MA: Springer, 2003.
- [3] R. Marassi and F. Nobili, "Structural and Chemical Properties: Transmission Electron Microscopy," in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, C. K. Dyer, P. T. Moseley, Z. Ogumi, and D. A. J. Rand, Eds., ed. Amsterdam: Elsevier, 2009.
- [4] M. Aballe, L.-R. J., J. M. Badía, and P. Adeva, *Microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos X*. Madrid Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1996.
- [5] M. Dapor, "Role of the tail of high-energy secondary electrons in the Monte Carlo evaluation of the fraction of electrons backscattered from polymethylmethacrylate," *Applied Surface Science*, vol. 391, pp. 3-11, 2017.
- [6] H. Jaksch and J. P. Vermeulen, "New Developments in Gemini® Fesem Technology," *Microscopy Today*, vol. 13, pp. 8-10, 2005.
- [7] J. Gierak, "Focused ion beam technology and ultimate applications," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 24, p. 043001, 2009.
- [8] K. E. Knipling, D. J. Rowenhorst, R. W. Fonda, and G. Spanos, "Effects of focused ion beam milling on austenite stability in ferrous alloys," *Materials Characterization*, vol. 61, pp. 1-6, 2010.
- [9] B. Basnar, A. Lugstein, H. Wanzenboeck, H. Langfischer, E. Bertagnolli, and E. Gornik, "Focused ion beam induced surface amorphization and sputter processes," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 21, p. 927, 2003.
- [10] N. S. Smith, P. P. Tesch, N. P. Martin, and D. E. Kinion, "A high brightness source for nano-probe secondary ion mass spectrometry," *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 1606-1609, 2008.
- [11] N. S. Smith, D. E. Kinion, P. P. Tesch, and R. W. Boswell, "A High Brightness Plasma Source for Focused Ion Beam Applications," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 13, 2007.
- [12] D. E. Newbury and N. W. M. Ritchie, "Performing elemental microanalysis with high accuracy and high precision by scanning electron microscopy/silicon drift detector energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM/SDD-EDS)," *J Mater Sci*, vol. 50, pp. 493-518, 2015.
- [13] A. J. Wilkinson and T. B. Britton, "Strains, planes, and EBSD in materials science," *Materials Today*, vol. 15, pp. 366-376, 2012.
- [14] S. Suwas and R. K. Ray, "Scanning Electron Microscopy-Based Electron Backscattered Diffraction (SEM-EBSD)," in *Crystallographic Texture of Materials*, ed London, UK.: Springer, 2014, pp. 58-67.
- [15] H. Mansour, J. Goulden, P. Trimby, and A. Bewick, "Symmetry CMOS – New Detector Technology for EBSD," presented at the Journées Annuelles SF2M 2017, Lyon, 2017.
- [16] J. L. Pouchou, and Pichoir, F, "QUANTITATIVE ANALYSIS OF HOMOGENEOUS OR STRATIFIED MICROVOLUMES APPLYING THE MODEL "PAP" " *Electron probe quantitation*. Springer, pp. 31–75, 1991.
- [17] "AZtecLive - In Depth Application Note " in *XPP – Exponential model of Pouchou and Pichoir Matrix Correction*, O. instruments, Ed., ed, 2017.

CAPÍTULO III:
COMPORTAMIENTO DEL ACERO
INOXIDABLE FERRÍTICO EN-
1.4509 FRENTE A LA OXIDACIÓN
EN AIRE ATMOSFÉRICO A 950 °C
DURANTE 24 HORAS

III.1 Introducción

Aunque el estudio de la corrosión a alta temperatura del acero inoxidable es un clásico de la literatura, la mayoría de los estudios enfocan los estudios en el rango 600-850 °C. Sin embargo, a temperaturas superiores, esta área sigue sin estar suficientemente explorada.

En este capítulo se estudian los fenómenos de corrosión que suceden en un sustrato de acero inoxidable ferrítico EN-1.4509 cuando se oxida al aire a 950°C durante 24 horas. También se estudia la modificación superficial con oro, depositando una capa fina o gruesa sobre el inoxidable y observando el impacto que produce en el crecimiento de la capa de oxidación.

Estas capas de óxido crecidas a alta temperatura en los sustratos de EN-1.4509, se ha caracterizado a través de la microscopía electrónica de barrido (SEM), que permite obtener impresiones objetivas de la topografía de la superficie oxidada. Los resultados se contrastan a través de un equipo de difracción de rayos-X de incidencia rasante. Por otra parte, el sistema FIB incorporado en el microscopio permite excavar trincheras que facilitan el estudio en sección de la cascarilla. Por último, el sistema analítico de espectroscopía de Rayos-X por dispersión de energías (EDS o EDX) acoplado en el SEM, genera información cuantitativa sobre la composición química de los óxidos.

La combinación de todas estas técnicas permite abordar el proceso de oxidación que ocurre a alta temperatura y dar una explicación a los fenómenos implicados en el transporte de materia en términos de distribución y composición.

III.2 Identificación de muestras

En la tabla III.1 se presenta la identificación de las muestras que se han caracterizado en este capítulo, indicando si lleva asociado una modificación superficial, si se ha sometido a un tratamiento térmico y la masa ganada tras dicho proceso de oxidación.

Tabla III.1. Detalle del proceso aplicado a cada una de las muestras en estudio.

Identificación	¿Modificación superficial?	Ensayo a 950°C/24h?	Δm oxidación (mg/cm ²)	Espesor capa de oxidación (μm)	
				Espinela	Eskolaíta
Referencia	No	Si	0,35	0,80	1,25
10s_Au	Capa fina de oro	No	-	-	-
120s_Au	Capa gruesa de oro	No	-	-	-
10s_Au_950°C	Capa fina de oro	Si	0,35	0,82	1,26
120s_Au_950°C	Capa gruesa de oro	Si	0,43	0,86	1,30

III.3 Comportamiento del acero inoxidable EN-1.4509 frente a la oxidación al aire a 950°C durante 24 horas

III.3.1 Difracción de rayos-X de incidencia rasante

Después del ensayo de oxidación (24h/950°C), se realiza el estudio por difracción de rayos-X de incidencia rasante sobre el sustrato de EN-1.4509 oxidado. Esta técnica permite sondear en profundidad la cascarilla formada a alta temperatura variando el grado de incidencia del haz de rayos-X. A medida que aumenta el ángulo, el haz penetra más en el material, y por lo tanto, la señal en el detector se intensifica.

Los ensayos de difracción de incidencia rasante se han realizado 0,1°; 1° y 3°, para así sondear la cascarilla en profundidad.

En los difractogramas de la figura III.1 se observa que las líneas de difracción observadas que aparecen a 18°, 30°, 35°, 42°, 50°, 57° y 62° corresponden a la cromita de manganeso con estructura espinela (MnCr_2O_4) (JCPDS 75–1614), [1, 2], asignadas a los planos cristalinos (111) (220) (400) (422) (511) (440) (533) de la misma; y a la fase eskolaita (Cr_2O_3) (JCPDS 038–1479), a 25°, 34°, 36°, 42° y 50°, asignadas a los planos (012) (104) (110) (116) [3].

Dado que la fase espinela responde a la fórmula: $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$, Los factores que determinan la combinación atómica de estos óxidos son [4]:

- La carga formal total, que garantice la neutralidad del balance de carga del óxido (cationes divalentes: Fe, Mn, Ni, Cu... ; cationes trivalentes: Cr, Mn, Fe, V, Ti...)
- Tamaño relativo de los cationes que entran en la red.

El difractograma adquirido con ángulo de incidencia de 0,1° analiza las fases más externas de la cascarilla. En esta zona, casi todos las líneas de difracción se corresponden con óxidos tipo espinela. Esto sugiere que la capa más externa de la cascarilla está formada por este tipo de estructuras.

A valores más profundos de análisis, (1° y 3°) es decir, a mayor profundidad de la capa de oxidación, aparecen nuevos picos difractados que se asocian al óxido M_2O_3 característico de la especie eskolita (Cr_2O_3). Esto sugiere que la fase espinela se ha desarrollado encima de eskolaita. Además, hay que resaltar que en difractograma adquirido a 3° de profundidad relativa, se identifican señales débiles asociadas al α -Fe a 45° y 60° procedente del material base [5], lo que sugiere que se forma una capa de óxidos suficientemente gruesa como para disminuir la señal del inoxidable.

Conviene destacar que si bien las líneas de difracción se corresponden con las dos estructuras descritas, los parámetros de red de las mismas sugieren la existencia de sustituciones isomórficas en ambas fases.

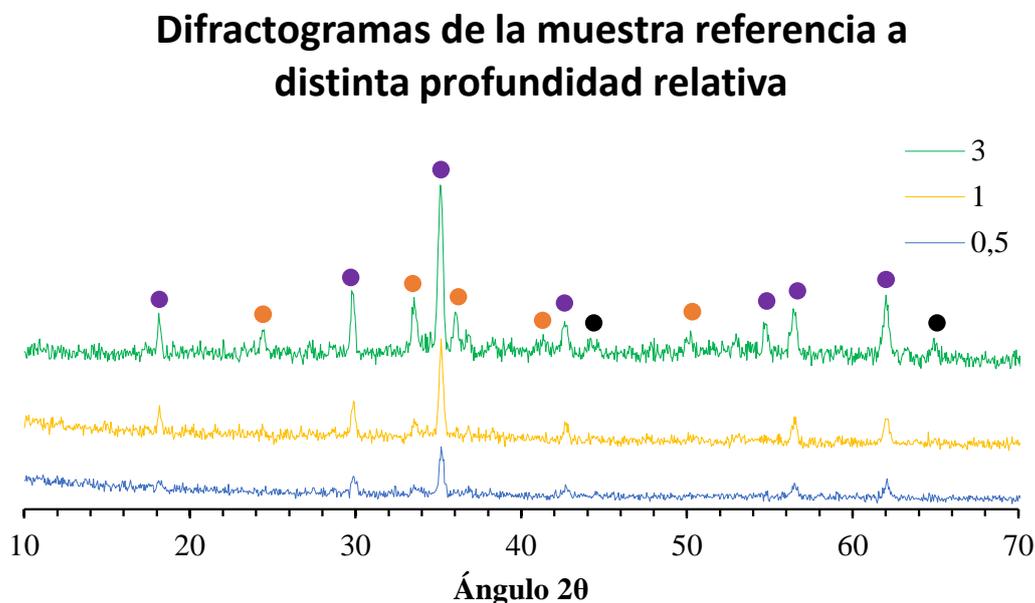


Figura III.1. Fases difractadas en la capa de óxido de las probetas de acero inoxidable EN-1.4509 sometidas a un tratamiento de oxidación al aire de 24 horas a 950 °C en régimen continuo (● $MnCr_2O_4$ ● Cr_2O_3 ● Matriz ferrítica). Las líneas azul, amarillo y verde corresponden a la profundidad relativa del haz incidente: 0,1°; 1° y 3°, respectivamente.

III.3.2 Caracterización SEM

En esta sección se muestran las observaciones de la cascarilla en el microscopio electrónico de barrido en la superficie oxidada del sustrato EN-1.4509 después del ensayo de oxidación al aire a 950°C durante 24 horas. La observación FEG-SEM y el microanálisis se ha realizado en un área representativa de la misma y a distintos aumentos.

La superficie de las probetas se ha evaluado con los detectores de electrones secundarios retrodispersados (ESB) para así conocer la topografía de la superficie y la diferencia de composición de las especies presentes en superficie.

Estos detectores ofrecen la mejor calidad de imagen cuando se trabaja con potenciales de aceleración bajos, entre 1-2 kV. Estas condiciones de análisis se eligen en base a la expresión de Kanaya-Okayama [6]. De acuerdo con estos autores, para un potencial comprendido entre 1-2 kV, el volumen de interacción que penetra en el material está comprendido en el intervalo 10-30

nm [7]. Por lo tanto, la información que llega al detector pertenece a electrones emitidos de las capas más externas sin que exista contribución de las capas internas, formándose así una imagen real de la superficie de los óxidos.

El estudio en sección transversal del inoxidable se realiza a través de trincheras excavadas con el sistema FIB. Estas trincheras se preparan siguiendo la metodología descrita en el capítulo 2: *Materiales y métodos*.

III.3.2.1 Estudio de la superficie oxidada

La imagen de electrones secundarios de la figura III.2 presenta la morfología superficial del acero inoxidable EN-1.4509 tras ser oxidado al aire a 950 °C durante 24 horas. En ella se observan cristales que han crecido tras el proceso de oxidación. Se intuyen formas octaédricas de diferente tamaño y cristales con una morfología alargada.

Dado que los cristales octaédricos aparecen en la micrografía mostrando diferentes tamaños, se realizó un análisis estadístico en varias micrografías, cuantificando el área proyectada de cada óxido en el campo de análisis, considerando que los óxidos de espínela presentan una forma esférica, y representando los datos en un histograma (figura III.3).

La estadística obtenida en la figura III.3, revela que la superficie oxidada del acero inoxidable EN-1.4509 a 950°C durante 24 horas produce cristales octaédricos de un tamaño promedio de $0,58 \pm 0,23 \mu\text{m}$.

A mayores aumentos (figuras III.4 y III.5) la cascarilla ofrece los tres tipos de morfología en la que cristalizan los óxidos de la superficie: 1) Cristales con forma octaédrica; 2) Cristales alargados. 3) Cristales sin una morfología definida.

La figura III.6 revela el aspecto general de la superficie oxidada con el modo imagen ESB del inoxidable EN-1.4509. Se puede observar que los cristales presentan el mismo grado de contraste excepto en las morfologías alargadas que se aprecian en un tono más oscuro.

Estas observaciones se presentan con más detalle a más aumento (figura III.7), donde la imagen SEM-ESB proporciona evidencias de que los óxidos alargados son más oscuros que los óxidos octaédricos, lo que sugiere que están formados por elementos de menor peso atómico. Para conocer la composición exacta de estos óxidos, se realiza un análisis mediante EDS de los cristales presentes en superficie

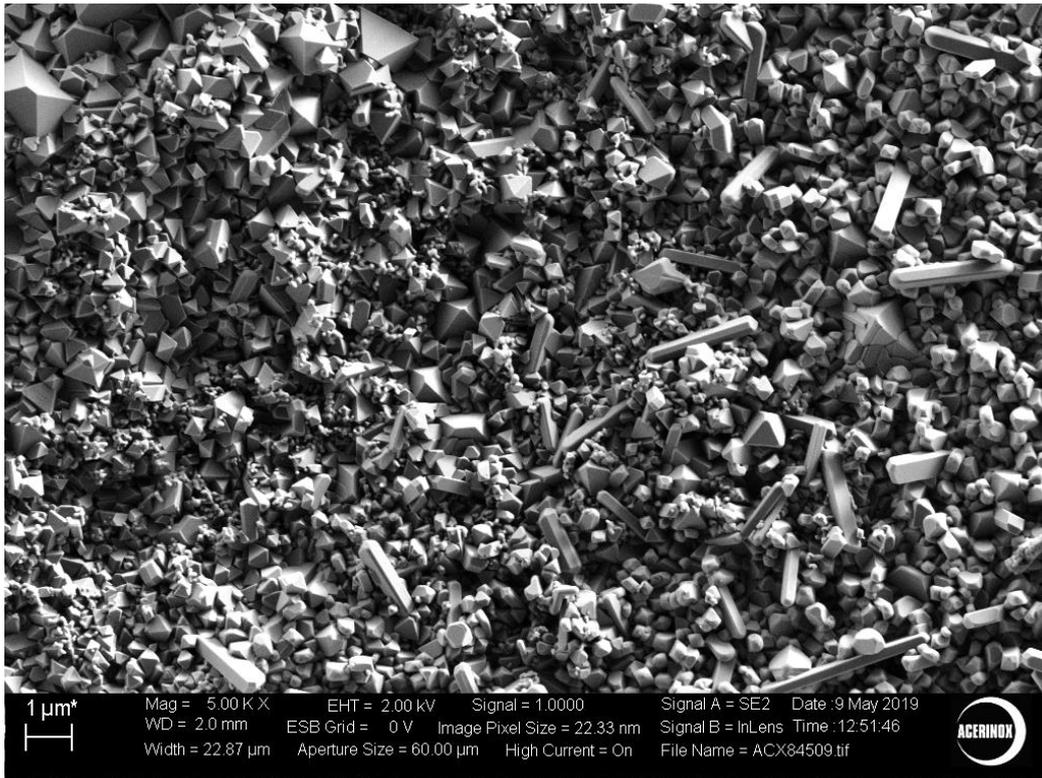


Figura III.2. Imagen de electrones secundarios que muestra el aspecto genérico de los óxidos formados en la superficie del acero inoxidable EN-1.4509 después de ser oxidado a 950 °C durante 24 horas. Imagen tomada a x5000 aumentos empleando el detector de electrones secundarios usando un potencial de 2kV.

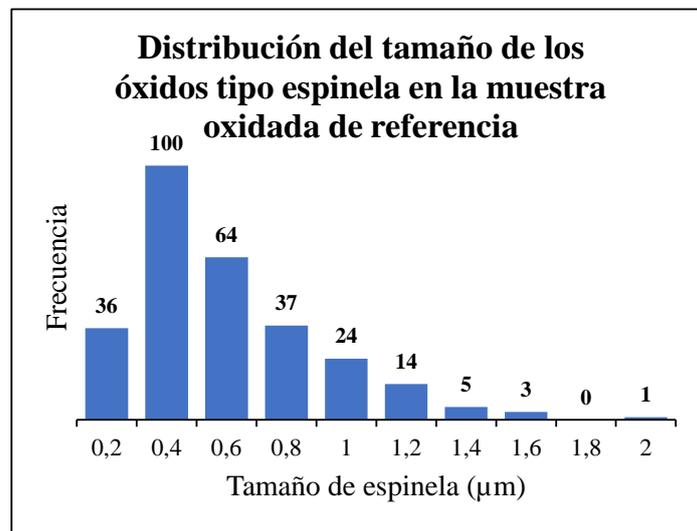


Figura III.3. Distribución del tamaño de las espinelas (µm) formadas en la superficie del inoxidable EN-1.4509 después del tratamiento térmico a 950°C durante 24 horas.

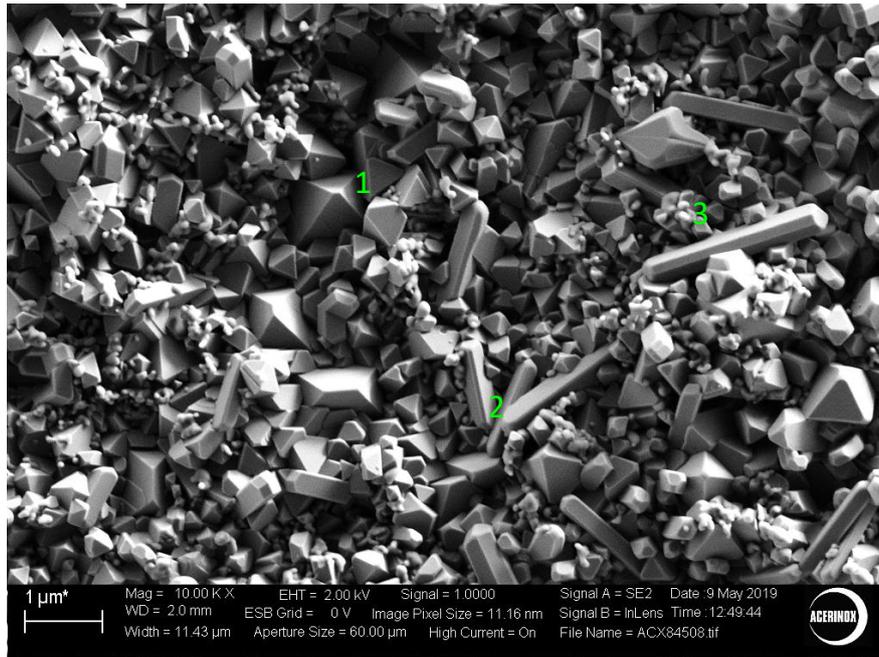


Figura III.4. Micrografía de los óxidos formados en la superficie del acero inoxidable EN-1.4509 después de ser oxidado a 950 °C durante 24 horas. Imagen tomada a x10000 aumentos empleando el detector de electrones secundarios usando un potencial de 2kV. Se resalta en color verde las tres clases de cristales observados en la superficie: óxidos tipo espinela (1), óxidos ricos en titanio (2) y óxidos sin una morfología definida (3).

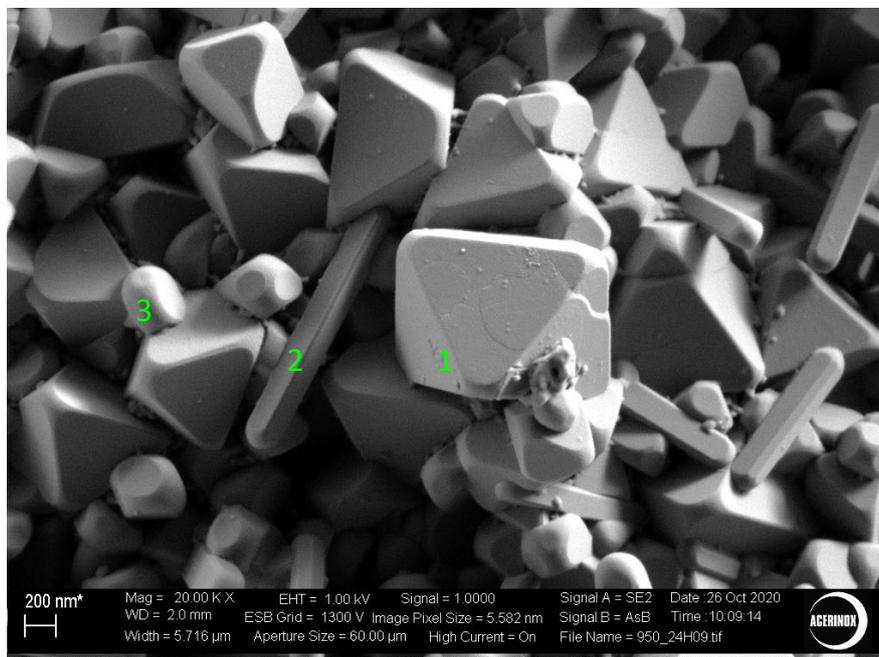


Figura III.5. Micrografía de electrones secundarios. Cristalización típica observada en óxidos octaédricos (1), cristales alargados (2) y óxidos sin una morfología definida (3).

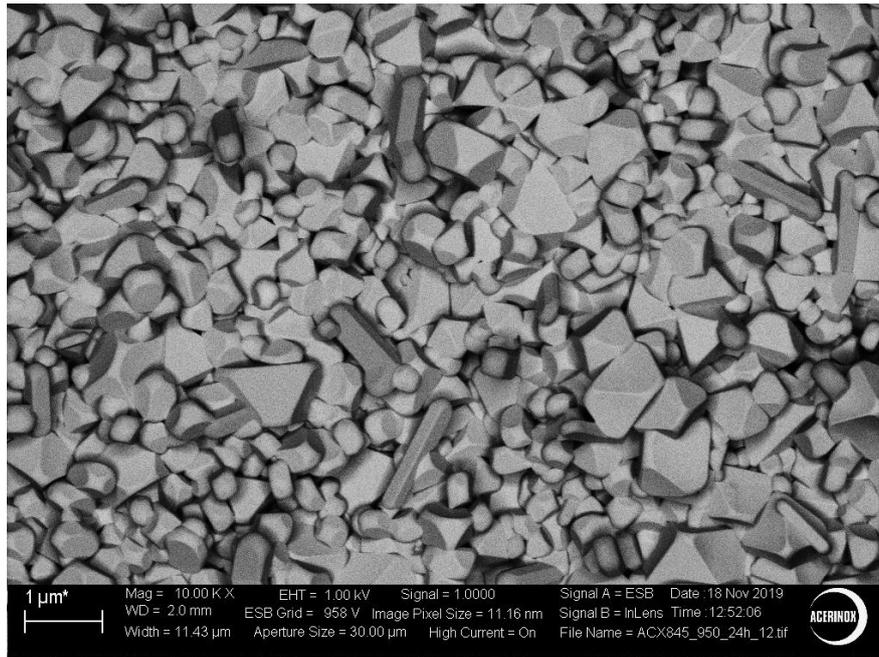


Figura III.6. Micrografía EsB-SEM del aspecto de la superficie de la muestra referencia oxidada a 950°C durante 24 horas, donde se aprecia la diferencia de contraste de los cristales formados en superficie. Imagen adquirida a x20000 aumentos a 1kV.

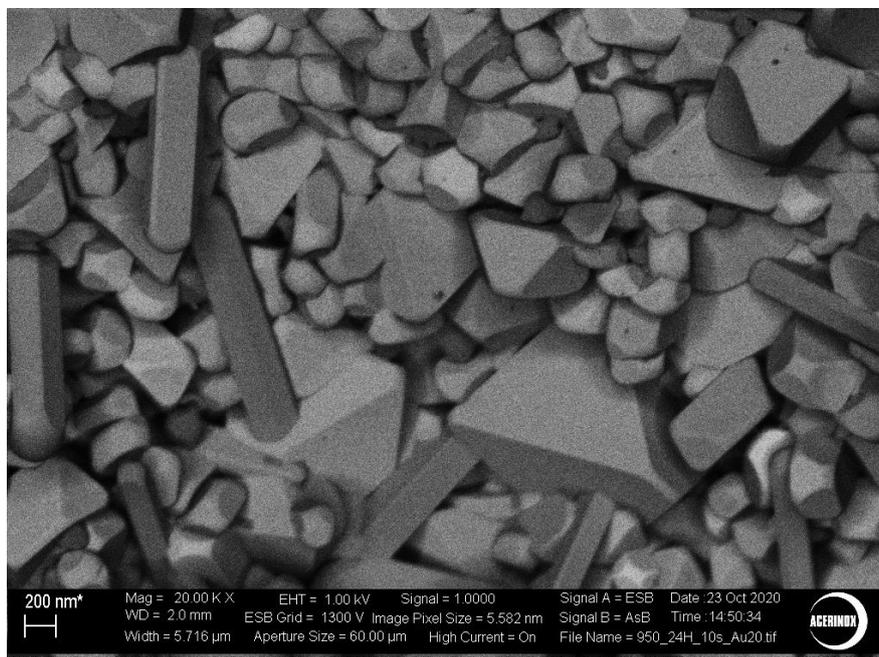


Figura III.7. Imagen EsB. Detalle de la diferencia de contraste en los óxidos de la superficie. Se puede apreciar que los óxidos alargados son más oscuros que el resto de las morfologías. Imagen adquirida a x20000 aumentos a 1kV.

III.2.2.1.1 Microanálisis en superficie

El microanálisis de los óxidos se ha adquirido trabajando con un potencial de 10 keV. Con este potencial, se consigue que el haz penetre en el material aproximadamente 508 nm, de acuerdo con la expresión de Kanaya-Okayama [7]. El volumen de interacción producido bajo estas condiciones asegura que los electrones que llegan al detector procedan de las capas más superficiales del material.

Las condiciones de análisis a bajo potencial no permiten analizar todas las líneas espectrales de los elementos. Por este motivo, se emplea un potencial más alto (10 keV) y el detector de electrones retrodispersados BSE. En la imagen III.8 se presenta un área analizada con los microanálisis puntuales sobre los óxidos de la superficie.

La figura III.8 proporciona evidencias de que el microanálisis se ha realizado en las diferentes morfologías encontradas en superficie, es decir, en cristales octaédricos, alargados y en los cristales sin forma definida. Este procedimiento se repitió en varias zonas de la muestra con el fin de adquirir una concentración promedio. La tabla III.2 presenta los resultados.

Tabla III.2. Composición química (% atómico) de los óxidos presentes en la figura III.9.

Morfología	% atómico							
	O	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cu
Octaédrica	57,71	0,11	0,07	0,23	24,15	16,09	1,59	0,04
Alargado	71,99	0,04	16,93	0,24	6,04	4,27	0,47	0,02
Sin forma	48,85	0,08	0,92	0,06	26,32	22,30	1,45	0,03

En base a los resultados de la tabla III.2 se procede a deducir la estequiometría de los óxidos presentes en superficie, teniendo en cuenta que las especies detectadas por difracción de rayos-X de incidencia rasante son óxidos tipo AB_2O_4 y M_2O_3 ($MnCr_2O_4$ y Cr_2O_3 respectivamente).

La mayoría de los óxidos de espinela presentan la estructura estándar (AB_2O_4), donde los átomos de oxígeno se coordinan con un catión divalente (A^{2+}) y dos cationes trivalentes (B^{3+}). No obstante, esta condición no es esencial, ya que otras configuraciones de cationes son posibles en las espinelas siempre y cuando el balance de carga sea neutro [8].

La fase cristalina propuesta para el óxido de espinela (AB_2O_4) está formada por 7 átomos que en % atómico puede desglosarse así:

- 1 átomo divalente: 14,28 %.
- 2 átomos trivalentes: 28,57 %.
- 4 átomos de oxígeno: 57,14%.

Capítulo 3: Caracterización SEM-EDS

A continuación, se determina el % de átomos divalentes (Cu y Mn) y trivalentes (Fe, Cr) analizados mediante EDS. Se comparan los valores experimentales con los teóricos, y si se supera algún porcentaje teórico, se considerará la capacidad ambivalente de algunos elementos (Fe y Mn) que puedan actuar como divalentes o trivalentes.

En base a estas consideraciones, la morfología octaédrica asociada a la estructura espinela presentan una estequiometría similar a la especie cromita de manganeso (MnCr_2O_4) con sustituciones parciales del catión Mn^{2+} por Cu^{2+} y sustituciones de Cr^{3+} por Fe^{3+} y Mn^{3+} . A partir de los resultados de la tabla III.2, los cristales octaédricos corresponden a una estructura tipo espinela con la siguiente estequiometría:



Por otra parte, los análisis puntuales no encontraron cristales cuya composición se asemeje a la fase M_2O_3 (Cr_2O_3) detectada en difracción, debido a que esta fase se encuentra a una profundidad superior que el volumen de interacción del haz de electrones.

Los resultados de microanálisis en los cristales alargados observados en las figuras III.5 y III.7 son óxidos ricos en titanio con concentraciones bajas de Mn y Cr. Estos resultados confirman las observaciones del detector ESB, donde el menor peso atómico del óxido genera un contraste más oscuro que el resto de cristales enriquecidos en metales más pesados.

Por último, hay que mencionar que los cristales de la superficie que presentaban una morfología no definida (morfología tipo 3 en figura III.5) presentan una composición próxima a las espinelas, rica en Cr y Mn, pero con una elevada concentración de vacantes de oxígeno.

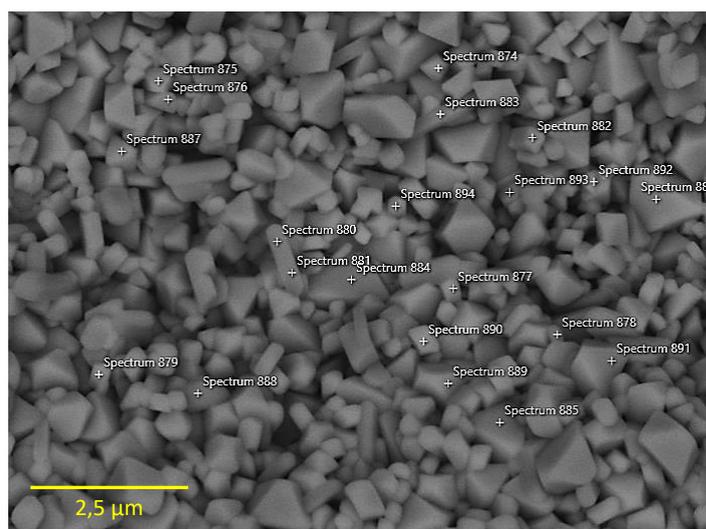


Figura III.8. Micrografía BSE de la superficie de la probeta de inoxidable EN-1.4509 después del ensayo de oxidación al aire a 950°C durante 24 horas. Cada cruz corresponde al lugar donde se ha realizado un análisis elemental EDS puntual.

III.3.2.2 Caracterización en sección y microanálisis

El estudio en sección de la cascarilla se realiza en la pared pulida (mediante FIB) de las trincheras excavadas en la superficie oxidada.

La figura III.9 ofrece dos micrografías que resumen el proceso de elaboración de trincheras. En primer lugar, se deposita una capa de platino como muestra la figura III.9A para proteger la cascarilla frente a la deformación del bombardeo iónico (figura III.9A). Y una imagen general de la superficie con una trinchera terminada (figura III.9B). En esta última imagen se puede apreciar el daño de la superficie de la cascarilla como consecuencia del impacto de los iones de galio.

La sección transversal del sustrato de acero EN-1.4509 oxidado a 950°C durante 24 horas se muestra en la figura III.10. En ella se observan productos de segregación generados tras el ensayo de oxidación a alta temperatura. Bajo el recubrimiento de platino protector (I) se encuentra una capa de oxidación (II) compacta y adherida a la matriz. Bajo esta, en las primeras micras del material base, se han formado productos de oxidación interna (III). Además, algunas zonas localizadas en la intercara óxido/metal se aprecian regiones oscuras y claras que corresponden a depósitos de silicio (IV) y fase intermetálica (V).

La figura III.11 presenta la región marcada en la figura III.10 y el análisis elemental correspondiente al mapa de rayos-X. La imagen de electrones secundarios revela que transcurridas 24 horas de oxidación al aire a 950°C, el material EN-1.4509 genera una capa de oxidación de un espesor promedio de 2,05 µm. El análisis elemental revela que se trata de una capa de óxidos multifásica, compuesta por una capa externa rica en Mn-Cr y una capa interna enriquecida solo en Cr de aproximadamente 0,8 µm y 1,25 µm de espesor, respectivamente. La intercara óxido/metal revela las zonas oscuras corresponden a depósitos de silicio que forman una cuasi capa continua, mientras que las zonas claras corresponden a la segregación de Nb. Por último, hay que señalar que subyacente a la capa de oxidación, en el material base existen precipitaciones de óxidos ricos en aluminio y titanio.

Un análisis más detallado de los productos de oxidación interna se presenta, a mayores aumentos, en la figura III.12. Esta micrografía demuestra que los óxidos internos pueden presentarse con una morfología redondeada o formando agujas. El mapa de rayos-X en este área revela que los óxidos internos globulares están enriquecidos en titanio, mientras que la forma de aguja es rica en aluminio. El análisis puntual (% at.) de estas especies se presenta en la tabla III.3

Tabla III.3. Composición promedio expresada en % atómico de los productos de oxidación interna.

Identificación	O	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Nb
Óxido interno "aguja"	4,01	3,42	0,19	0,48	18,68	0,58	72,55	0,09
Óxido interno "globular"	4,89	1,01	0,18	10,57	17,28	0,57	65,45	0,04
Intermetálico	13,09	1,18	5,89	2,76	10,49	0,00	46,36	20,24

En base a los datos de la tabla, se propone que el producto de oxidación interna redondeado enriquecido en titanio, mientras que los precipitados en forma de aguja se encuentran enriquecidos en aluminio.

La fase intermetálica se encuentra enriquecida en Nb y empobrecida en Fe, lo que sugiere la formación del Intermetálico Fe_2Nb .

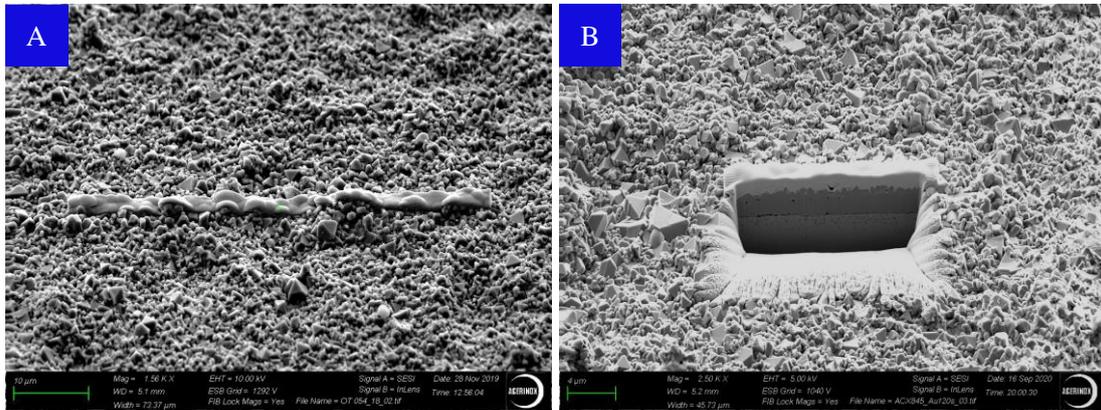


Figura III.9. superficie del inoxidable EN.14509 oxidado a 950°C durante 24 horas. A) Deposición de una capa de platino protectora antes de realizar la trinchera. B) Aspecto de una trinchera excavada en la superficie oxidada de la muestra. Nótese cómo deforma el FIB la superficie adyacente a la trinchera

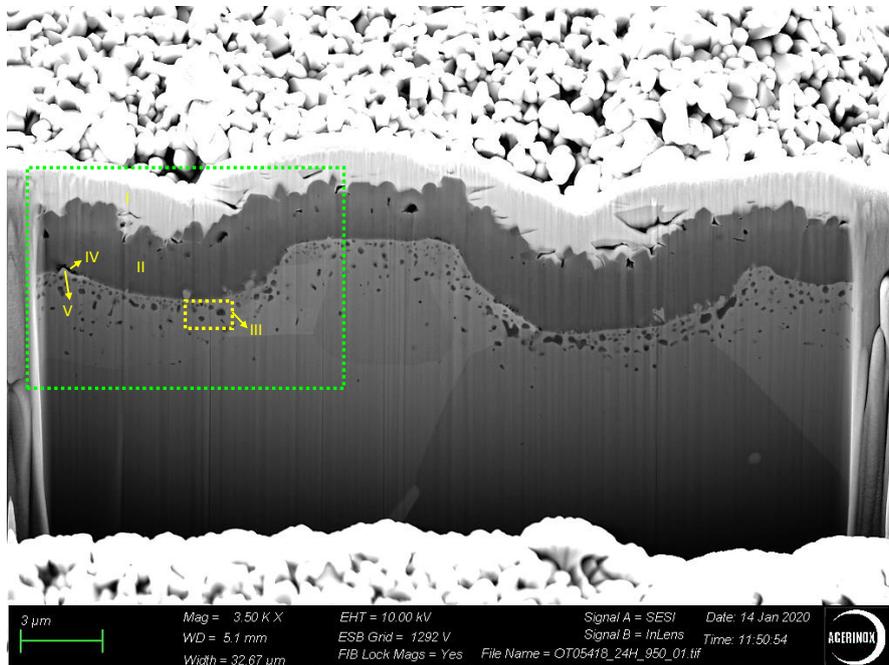


Figura III.10. Micrografía de la sección transversal de la cascarilla crecida en el ensayo de oxidación al aire a 950°C durante 24 horas sobre el sustrato EN-1.4509. Las fases detectadas son: I) Recubrimiento protector de Pt; II) Capa de oxidación; III) Si; IV) Intermetálico; V) Productos de oxidación interna. El rectángulo verde muestra el área donde se ha realizado el microanálisis EDS.

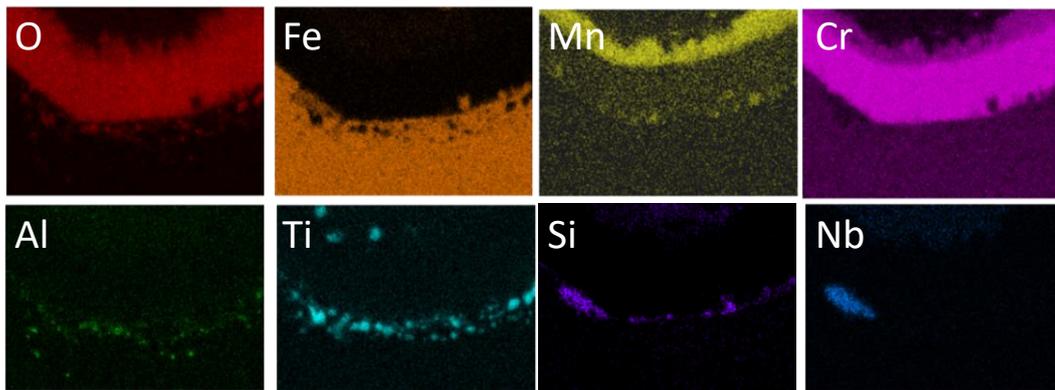
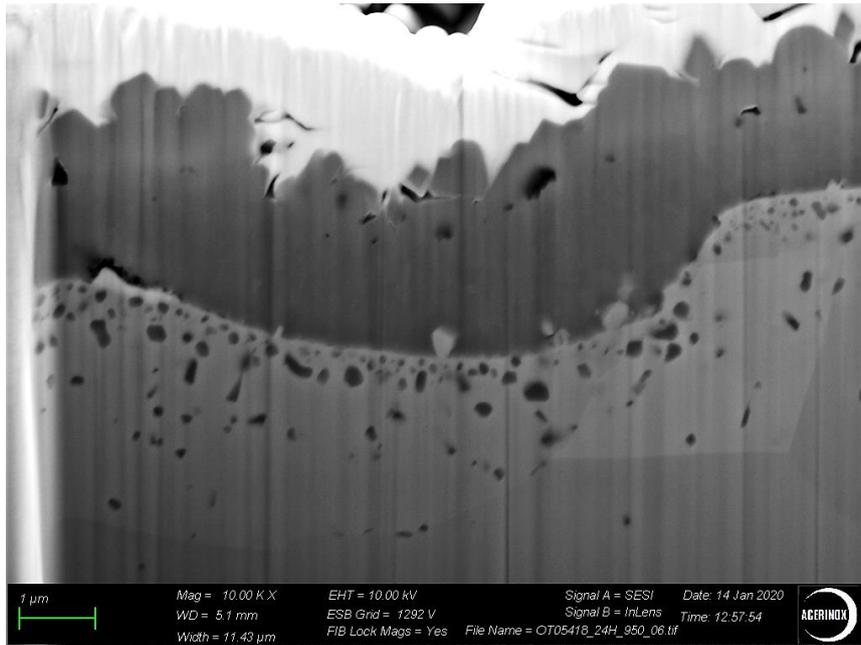


Figura III.11. Micrografía y mapas de rayos-X de los principales elementos presentes en la capa de oxidación formada en el inoxidable EN-1.4509 tras tratamiento térmico (950°C/24h).

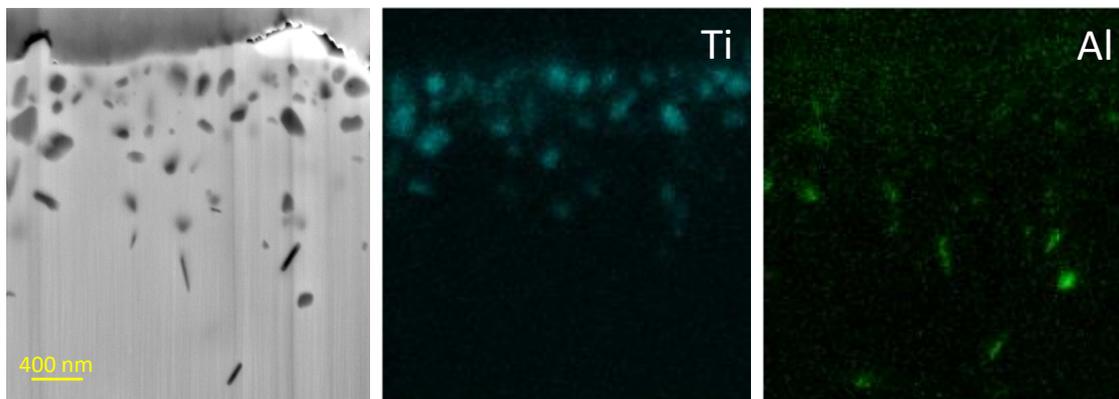


Figura III.12. Imagen de electrones retrodispersados de la matriz metálica (BSE) y mapas de rayos-X para el titanio y el aluminio.

III.4 Comportamiento del acero inoxidable EN-1.4509 modificado superficialmente con oro frente a la oxidación al aire a 950°C durante 24 horas

Los estudios de corrosión a alta temperatura llevan asociados experimentos que incorporan elementos externos que indican el mecanismo de difusión. En algunos trabajos se usa el isótopo ^{18}O para este fin. La particularidad de estos experimentos es que se realiza un proceso de oxidación en dos etapas, primero con oxígeno para formar una capa de óxido, y una posterior oxidación con el isótopo, para averiguar dónde se acumula este último [9].

Una alternativa más sencilla al uso de isótopos en fase gas, que se lleva usando desde la mitad del siglo pasado [10], es la incorporación de metales inertes. En estos ensayos, se deposita una capa fina de un metal noble (frecuentemente Au o Pt) sobre la superficie del material. Tras el ensayo térmico, la posición del oro en la capa de oxidación formada permite diferenciar si el mecanismo de difusión ocurre de forma interna o externa [11].

La elección de un metal inerte como elemento marcador se basa únicamente en que este no reaccione con el inoxidable a alta temperatura. En la literatura se pueden encontrar numerosos ejemplos de que la deposición de un material sobre el inoxidable altera las propiedades superficiales debido al cambio de composición. Este es el caso de la incorporación de elementos reactivos (La, Y, Ce) [12], que proporciona efectos beneficiosos en materiales formadores de capas protectoras de Al_2O_3 o Cr_2O_3 , reduciendo la cantidad necesaria de Cr o Al para formar una capa de oxidación.

Como se ha mencionado en el párrafo anterior, una capa fina de oro (aproximadamente 500 nm) es suficiente para observar el elemento marcador en la capa de oxidación [13]. Aunque en estos experimentos se asume que el Au es inerte, la disociación del oxígeno en superficies de oro se encuentra favorecida, especialmente en superficies deformadas, ya que aumenta la energía de adsorción y disminuye la energía de activación para la disociación de la molécula O_2 [14]. El grupo de Comsa ha identificado claramente la adsorción de oxígeno monoatómico en superficies de oro en el rango de temperatura de 500-800°C [15, 16]. Esto descarta claramente al oro como elemento inerte, ya que conduce a la activación del oxígeno en las nanopartículas de oro a alta temperatura. Sin embargo, este fenómeno no ha sido aún explorado en soportes de acero inoxidable después del tratamiento térmico.

En base a estas consideraciones, se estudia los efectos causados por el oro en el acero inoxidable EN-1.4509 cuando:

- Se deposita una capa fina de Au. Que sirve de elemento marcador e indique cuál es el mecanismo de oxidación que gobierna el proceso de crecimiento de la capa de oxidación.

- Se deposita una capa gruesa de Au. Para observar el impacto de reducir la energía de activación de la adsorción de O₂.

III.4.1 Sputtering de oro sobre las muestras de acero inoxidable EN-1.4509

La deposición del oro sobre las muestras de inoxidable se realiza mediante sputtering (pulverización catódica) con el equipo de metalizado descrito en el capítulo 2. La deposición de una capa fina o capa gruesa se consigue controlando el tiempo de deposición. Bajo las condiciones de trabajo mencionadas en la sección II.3.1.1 de la presente memoria, se extrae la tabla III.4:

Tabla III.4. Resultados obtenidos en el inoxidable EN-1.4509 tras cada proceso de sputtering de oro. *Valor por debajo del límite de detección del instrumento de pesada. **Valor estimado a partir de la muestra 120s_Au.

Tiempo de sputtering (s)	Masa teórica depositada (mg)	Espesor teórico de la capa de Au depositada (nm)	Masa experimental depositada (mg/cm ²)	Espesor experimental de la capa de Au depositada (nm)
10	0,34	44	*	3,2**
120	4,11	532	0,075	38,5

De acuerdo con los datos de la tabla III.4, tras 10 s y 120 s de sputtering de oro se consigue depositar un recubrimiento teórico de 44 nm y 532 nm, respectivamente. Estos valores de espesor se obtienen a partir de las variables experimentales que intervienen en el proceso de sputtering. Estas variables se relacionan bajo la siguiente fórmula:

$$E = I \cdot V \cdot t \cdot K$$

Donde el espesor (E), es directamente proporcional a la la intensidad de corriente I (mA), por la diferencia de potencial V (kV), por el tiempo de sputtering (min) por una constante K que depende del gas empleado (en este caso Ar = 10).

El registro de la masa de oro depositada por sputtering es solo posible cuando se deposita una capa gruesa de este elemento, ya que la masa de una capa fina de oro se encuentra por debajo del límite de detección del instrumento de pesada. Por lo tanto, la masa obtenida en la muestra 10s_Au se obtiene a partir de una estimación de la probeta 120s_Au.

Tras un proceso de sputtering de 120 s, el sustrato de inoxidable adquiere una masa de 0,15 mg. Relacionando esta masa con la densidad del oro, se puede conocer el volumen depositado, y a partir de este, calcular el espesor depositado en una cara de las probetas (2 cm²), que corresponde a 38,5 nm. Si se asume una velocidad constante de deposición, el instrumento metalizador recubre una cara del material a razón de 2,5·10⁻⁶ mg/s. Por lo tanto, tras 10 s de sputtering, se deposita

una cantidad de $2,5 \cdot 10^{-5}$ mg, que corresponde, siguiendo los mismos cálculos explicados en este párrafo, un espesor de 3,2 nm.

III.4.1.1 Caracterización SEM

La examinación SEM del recubrimiento fino o grueso realizado por sputtering con oro revela diferencias significativas en función del espesor depositado. Las imágenes que se presentan en esta sección se han adquirido con el detector de electrones secundarios In Lens y el detector de electrones retrodispersados ESB.

En la figura III.13A se presenta la topografía del inoxidable EN-1.4509 después de un proceso de sputtering de 10 s. Se observa que la capa de oro depositada permite observar con claridad la dirección de laminación del material. En cambio, la micrografía de la figura III.13C muestra que tras 120 s de sputtering, la superficie se queda recubierta por partículas que cubren la superficie del inoxidable.

El modo de imagen ESB (figuras III.13B y III.13D) muestra un contraste homogéneo por toda la superficie que sugiere un total recubrimiento de oro. Las zonas oscuras se encuentran localizadas exclusivamente en los relieves de la superficie, sugiriendo un recubrimiento menor.

La figura III.14 ofrece un detalle a $\times 50000$ aumentos de la superficie de los sustratos modificados por sputtering. Bajo esta magnificación, se observan varios fenómenos superficiales que ocurren en el sustrato 120s_Au:

- Producción de nanogrietas causadas por la interacción del haz de electrones con la capa de oro depositada [17].
- Sinterización de la capa depositada de oro. El film depositado se desestabiliza y forma partículas. La micrografía de electrones secundarios (figura III.15) proporciona evidencias de la formación de nanopartículas de tamaño homogéneo.

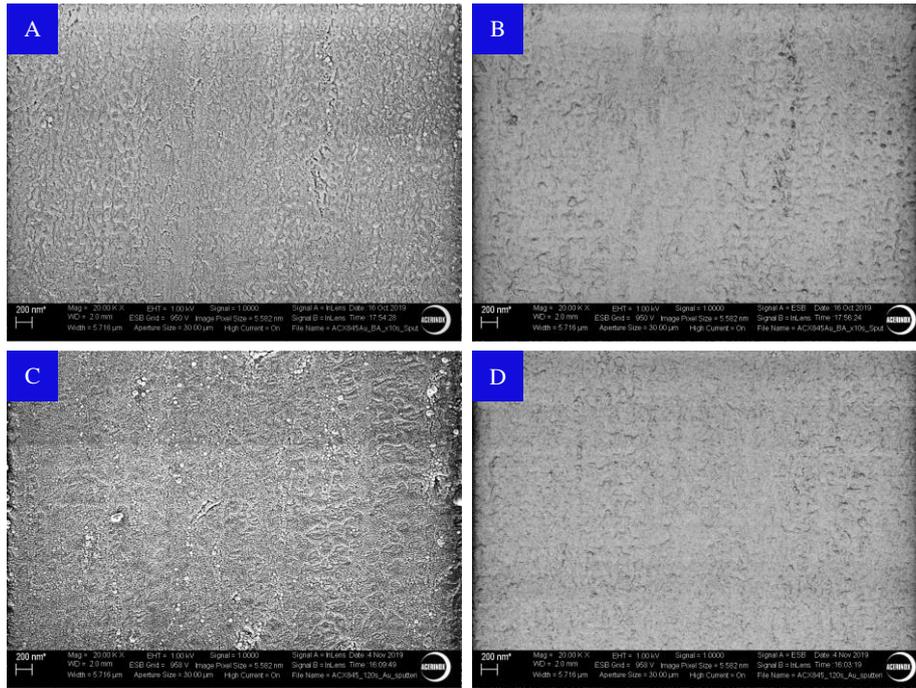


Figura III.13. Micrografía de electrones secundarios y dispersados de la superficie del sustrato EN-1.4509 modificada por sputtering de oro cuando se deposita: A) y B) una capa fina; C) y D) una capa gruesa. Los cambios son más notables si se deposita una capa de oro gruesa, observándose un recubrimiento de partículas redondas.

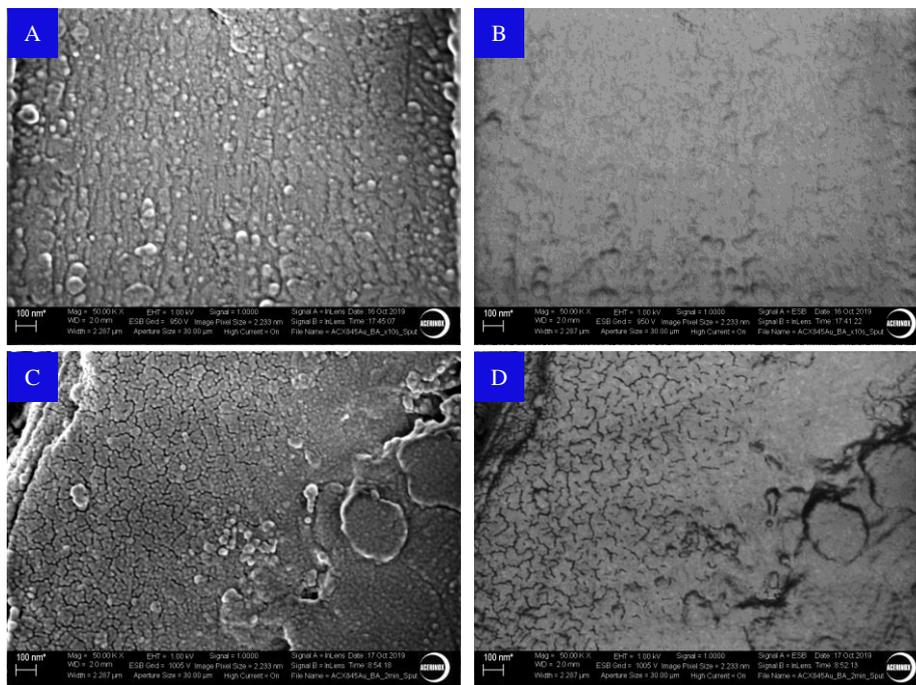


Figura III.14. Aspecto general de la superficie del material EN-1.4509 modificada por sputtering de Au cuando se deposita: A) y B) una capa fina; C) y D) una capa gruesa. A x50000 aumentos, es posible observar que el sputtering de oro sobre el inoxidable se aglomera y forma partículas. Hay que resaltar la formación de grietas de tamaño nanométrico en la superficie de la muestra 120s_Au causadas por la interacción el film de oro y el haz electrónico.

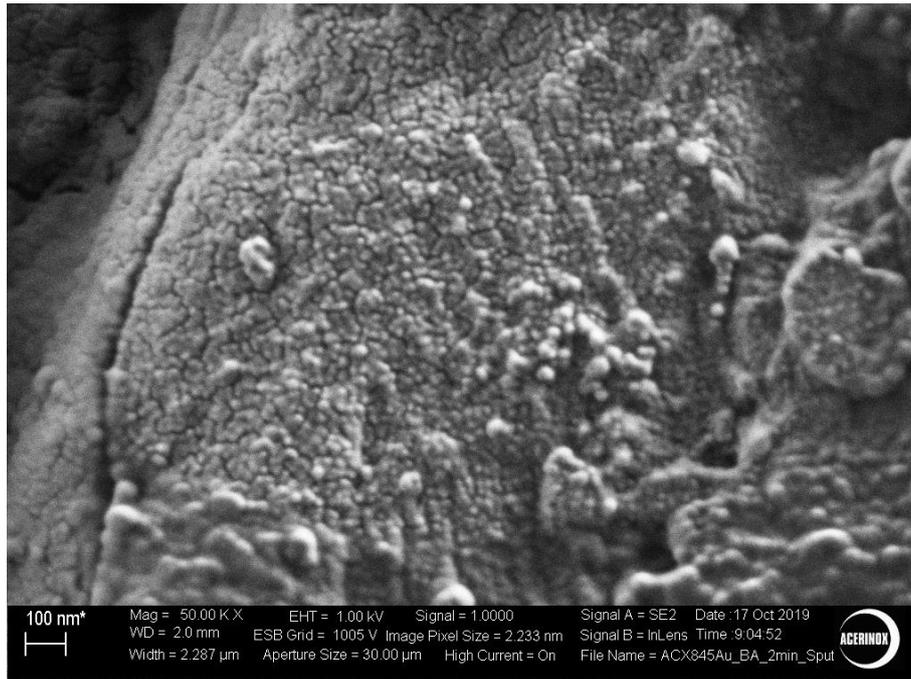


Figura III.15. Imagen de electrones secundarios adquirida en la misma zona de la figura III.14C y III.14D. La topografía de la superficie queda recubierta por partículas redondas de un tamaño nanométrico.

III.4.2 Caracterización del acero inoxidable modificado superficialmente con oro después del ensayo de oxidación al aire a 950°C durante 24 horas

En este apartado se estudia el impacto del Au depositado por sputtering sobre la superficie del inoxidable EN-1.4509 después del ensayo al aire a 950°C durante 24 horas.

III.4.2.1 Sputtering de una capa fina

Los efectos causados por la modificación de la superficie con una capa fina de oro sobre el sustrato de EN-1.4509 se lleva a cabo a través de la difracción de rayos-X de incidencia rasante y SEM-EDS (en superficie y sección).

III.3.2.1.1 Difracción de rayos-X de incidencia rasante

La capa de óxido formada sobre la muestra 10s_Au_950°C se ha estudiado por difracción de rayos-X de incidencia rasante empleando bajo las mismas condiciones que la muestra de referencia oxidada (0,5°; 1° y 3° de incidencia del haz). En la figura III.16. se presenta el difractograma asociado.

Las especies difractadas corresponden a:

- Óxido tipo espinela (MnCr_2O_4).
- Eskolaita (Cr_2O_3).
- α -Fe.

No se observan cambios en la intensidad relativa de los picos, desplazamientos o picos nuevos que sugieran que el oro cambie la proporción relativa de los productos de oxidación, o que los átomos de Au se incorporen a la red cristalina de los óxidos o nuevos productos de oxidación.

Tampoco se detectan los planos difractados de la estructura cúbica del oro, lo que sugiere que el metal noble no forma una capa continua en la capa de oxidación.

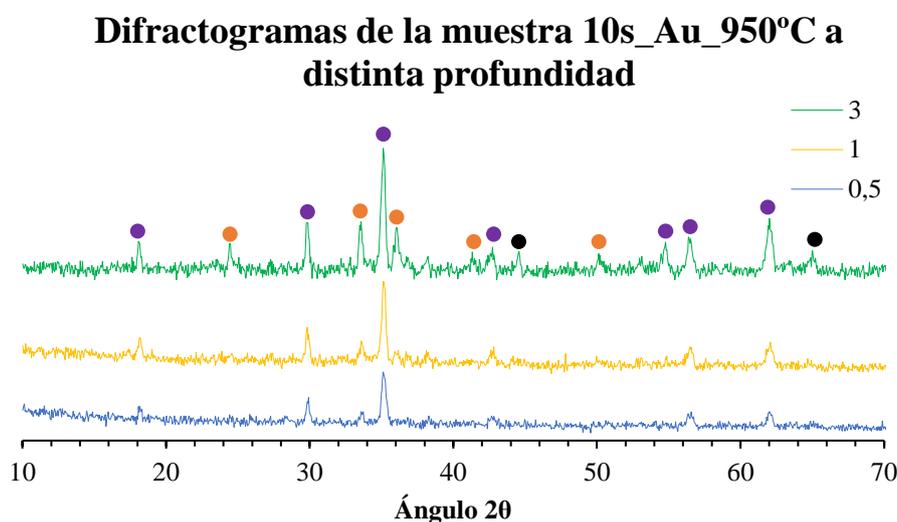


Figura III.16. Difractograma de las especies presentes en el acero inoxidable EN-1.4509 modificado con una capa fina de Au depositada por sputtering y posterior oxidación al aire a 950 °C durante 24 horas en régimen continuo. Las fases detectadas son \bullet MnCr_2O_4 , \bullet Cr_2O_3 y \bullet Matriz ferrítica. Las líneas azul, amarillo y verde corresponden a la profundidad relativa del haz incidente: 0,1°; 1° y 3°, respectivamente.

III.3.2.1.2 Caracterización SEM

III.3.2.1.2.1 Estudio de la superficie oxidada

El aspecto general de la cascarilla formada en la muestra 10s_Au_950°C se presenta en la figura III.18. Se aprecian cristales generados durante el proceso de oxidación.

Las figuras III.19 y III.20 corresponden a un detalle de la figura anterior, pero utilizando los detectores de electrones secundarios y retrodispersados (ESB). Al igual que la muestra de referencia oxidada, la figura III.19 presenta las mismas morfologías: Cristales octaédricos de

tamaño variable (1), cristales alargados (2) y cristales sin una forma definida (3). Por otra parte, el modo de imagen ESB (figura III.20) revela la presencia de una cuarta fase: partículas brillantes (4) que se encuentran distribuidas por toda la superficie. Esta fase surge de la película de Au depositada por sputtering en el sustrato antes del tratamiento térmico, la cual a alta temperatura se desestabiliza formando partículas [18].

La micrografía ESB de la figura III.21 es un detalle de la cascarilla donde se aprecia la diferencia de contraste entre las diferentes morfologías encontradas en la superficie.

La observación de la superficie oxidada a x50000 aumentos (figura III.22) revela con más detalle la morfología de los óxidos de la superficie, revelando las caras de los cristales octaédricos y alargados, excepto en las nanopartículas de Au debido a su pequeño tamaño.

El análisis estadístico del tamaño de los cristales de espinela y de las partículas de oro en la superficie se presenta en la figura III.23. Estos histogramas se construyeron cuantificando el área proyectada del cristal en el campo de análisis, asumiendo que presentan una forma esférica. De acuerdo con los resultados estadísticos, el tamaño promedio de los cristales octaédricos de espinela es de $0,53 \pm 0,14 \mu\text{m}$. En cambio, las nanopartículas de oro presentan un amplio rango de distribución de tamaño que se ajusta razonablemente a una campana de Gauss cuya distribución unimodal presenta un valor de $63 \pm 18 \text{ nm}$.

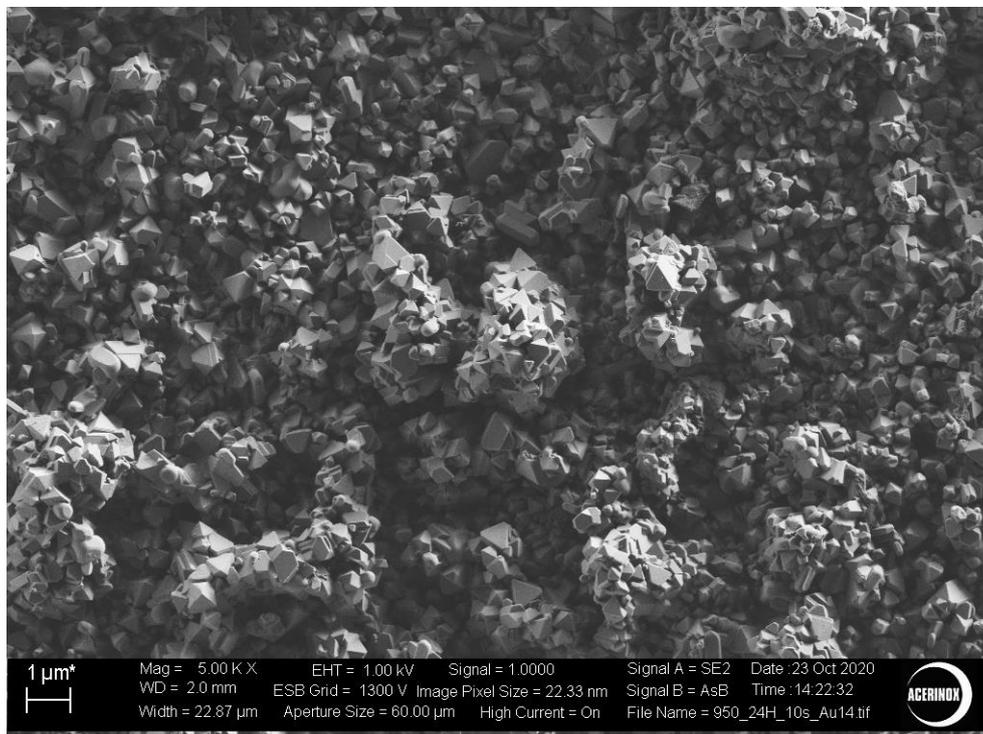


Figura III.18. Aspecto general de la superficie oxidada del acero inoxidable modificado con una capa fina de oro.

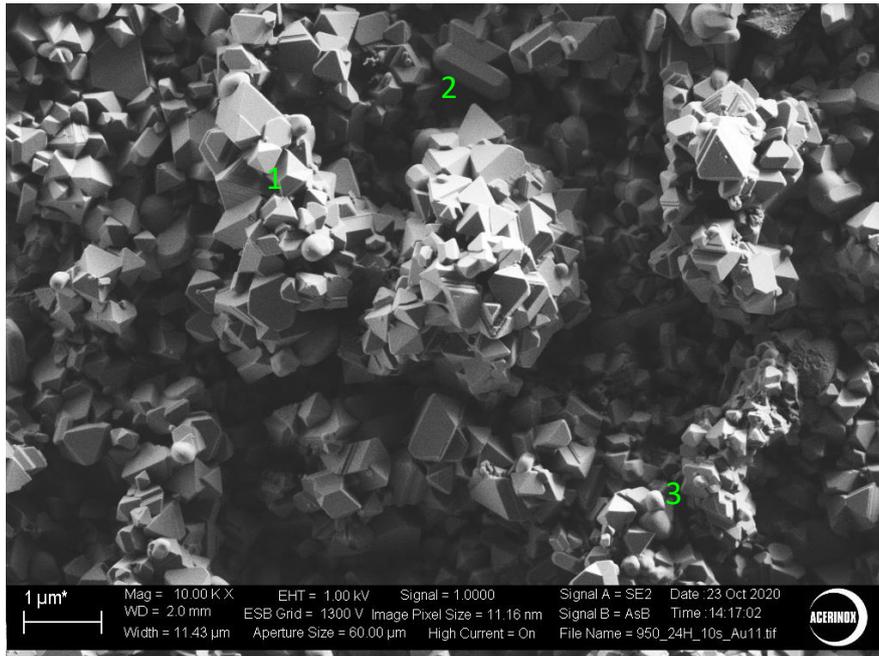


Figura III.19. Micrografía de electrones secundarios. La topografía muestra una superficie cubierta principalmente por cristales de forma octaédrica de diferente tamaño y orientación (1), morfologías alargadas (2) y por formas no definidas.

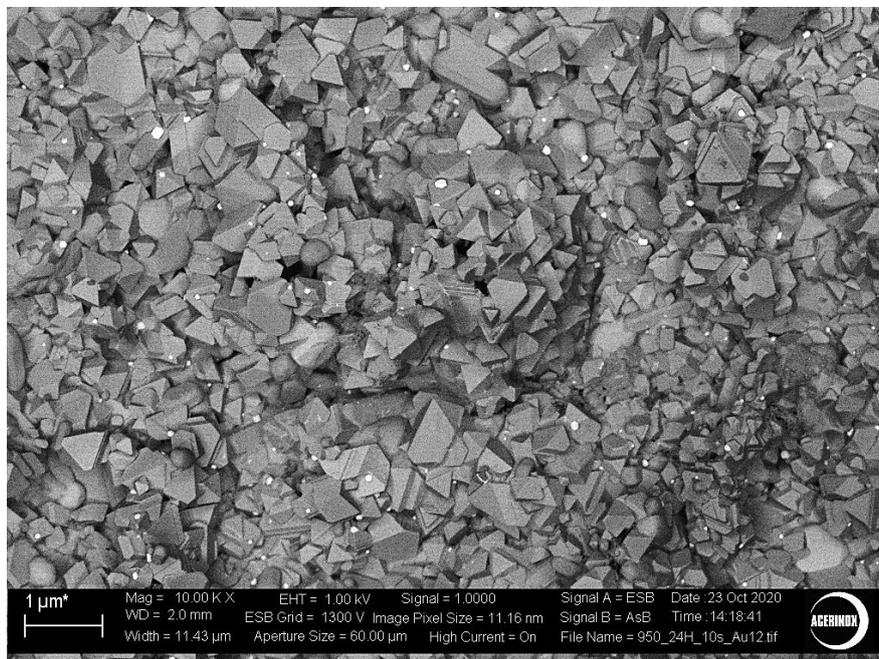


Figura III.20. Imagen EsB de la superficie oxidada del material EN-1.4509 modificado con una capa fina de oro después del ensayo de 24 horas en aire a 950°C. Este modo de imagen detecta la presencia de nanopartículas de oro en superficie.

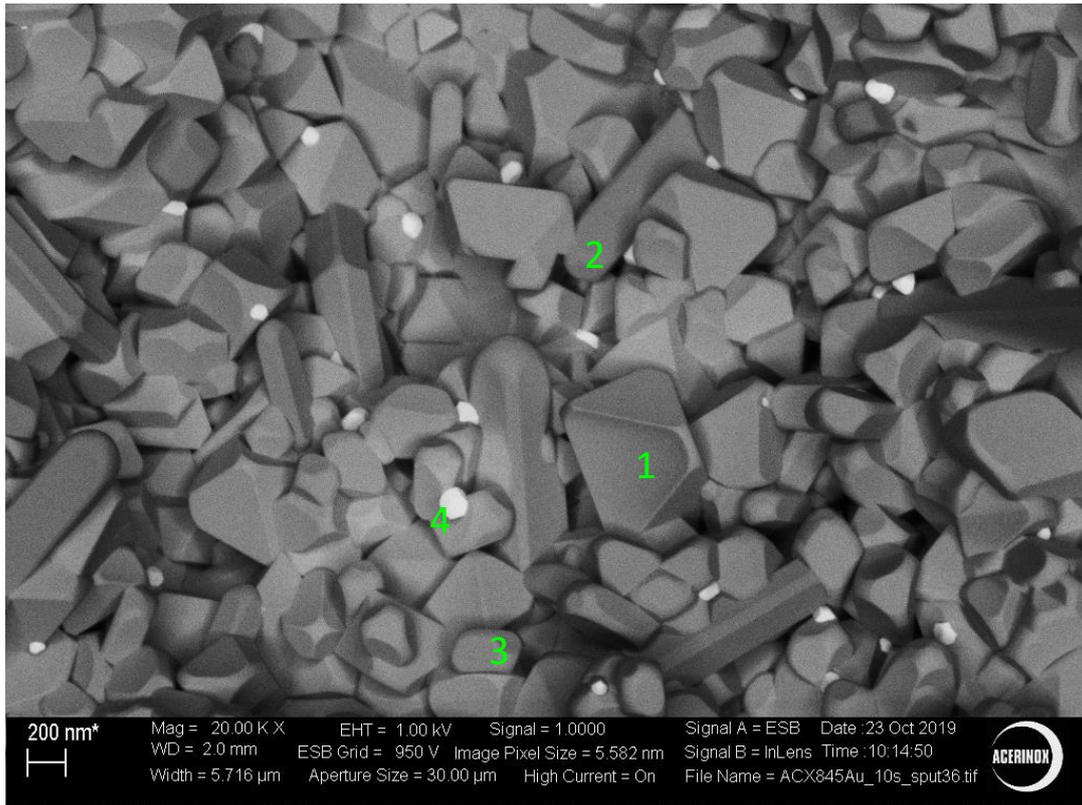


Figura III.21. Micrografía de electrones retrodispersados (EsB) en la que se enumera las diferentes morfologías presentes en superficie: 1) Espinelas; 2) Óxidos enriquecidos en Ti; 3) Óxidos mixtos; 4) Partículas de oro. La intensidad de brillo de los cristales está asociada al número atómico promedio.

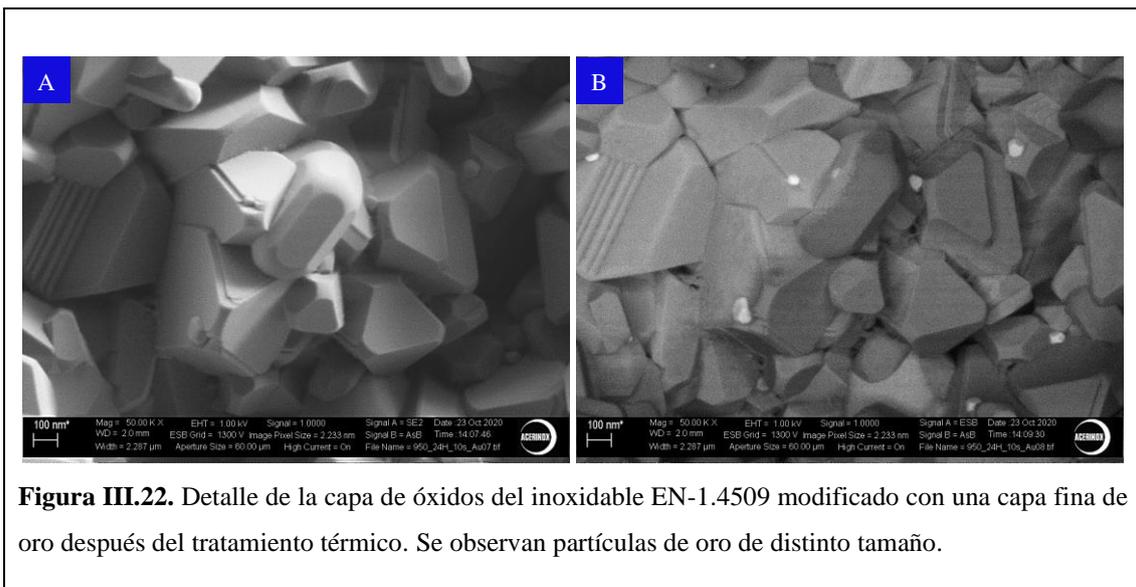


Figura III.22. Detalle de la capa de óxidos del inoxidable EN-1.4509 modificado con una capa fina de oro después del tratamiento térmico. Se observan partículas de oro de distinto tamaño.

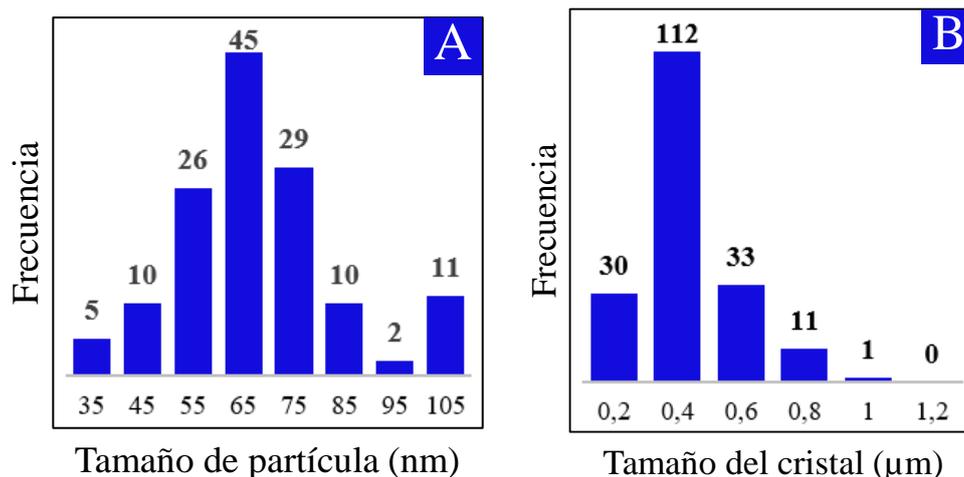


Figura III.23. Distribución del tamaño de: A) las partículas de oro (nm); B) los cristales de espinela (μm) en la superficie del inoxidable EN-1.4509 después del tratamiento térmico (950°C/24h).

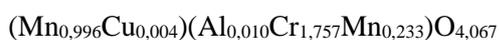
III.3.2.1.2.2 microanálisis en superficie

El microanálisis de las especies presentes en la superficie de la muestra 10s_Au_950 se llevó a cabo a 10 keV. En la tabla III.5 se adjunta la composición química (en % atómico) de las morfologías encontradas.

Tabla III.5. Composición química (% atómico) de los óxidos presentes en la superficie oxidada a 950°C durante 24 horas en la muestra de inoxidable EN-1.4509 modificada con una capa fina de oro.

Especie	% atómico									
	O	Al	Si	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Au
Espinela	58,1	0,15	0	0,04	0,21	25,11	15,21	1,17	0,06	0,00
Óxidos alargados	70,40	0,10	0,09	20,20	0,09	4,80	3,60	0,30	0,03	0,00
Sin forma definida	46,50	0,10	0,13	1,37	0,21	26,30	24,00	1,50	0,09	0,00
Partículas de oro	47,50	0,41	0,32	4,04	0,60	7,95	3,16	3,27	0,00	32,75

En base a los resultados de la tabla III.5, los cristales octaédricos (asociados a la estructura tipo óxido de espinela) presenta una estequiometría similar a la espinela cromita de manganeso ($MnCr_2O_4$), con sustituciones parciales de Mn^{2+} por Cu^{2+} y sustituciones de Cr^{3+} por Fe^{3+} y Mn^{3+} . A partir de los resultados de la tabla III.5, la espinela resultante presenta la siguiente fórmula:



En esta muestra, los análisis puntuales no identificaron óxidos con una composición (% at.) que fuera similar a la de la eskolaíta (Cr_2O_3), posiblemente porque esta fase se encuentra a una profundidad superior al volumen de interacción del haz de electrones.

El microanálisis sobre las nanopartículas de oro detecta solo un 32 % atómico de este elemento. Este valor se explica por la diferencia de tamaño entre la nanopartícula de oro y el volumen de interacción generado a 10 keV.

El análisis de los cristales alargados (tipo 2 en figura III.21) son óxidos enriquecidos en titanio que presenta una relación Ti/O igual a 0,28, un valor inferior al esperado para el rutilo TiO_2 (Ti/O = 0,49).

Por último, hay que mencionar que los cristales de la superficie que presentaban una morfología no definida (morfología tipo 3 en figura III.21) presentan una composición próxima a las espinelas, rica en Cr y Mn, pero con déficit de oxígeno, de manera que se consideran óxidos mixtos.

III.3.2.1.2.3 Estudio en sección y microanálisis

La figura III.24 presenta la trinchera excavada en la muestra 10s_Au_950C. En las 30 μm de sección transversal, se observa una capa de cascarilla compacta y adherida a la matriz ferrítica del inoxidable. En el interior de la capa de óxidos se detectan partículas brillantes asociadas al proceso de sputtering.

La figura III.25 es un detalle de la figura III.24. Bajo el recubrimiento protector de platino, se observa una capa de óxidos de aproximadamente 2 μm de espesor que reproduce la naturaleza poligonal de la superficie. Además, la capa de óxidos revela un cambio de contraste desde la parte más externa hacia el interior, que demuestra la diferencia de peso atómico promedio de la capa externa de espinela y la capa interna de eskolaíta. Al igual que en la muestra oxidada de referencia, en el interior de la matriz, bajo la capa de oxidación, se detectan productos de oxidación interna; y en la intercara óxido/metal precipitados de silicio y del Intermetálico de Nb.

Dentro de la cascarilla se aprecian partículas más brillantes procedentes del sputtering de oro. De acuerdo con la literatura, el oro se puede usar en experimentos de oxidación a alta temperatura como elemento marcador para averiguar el mecanismo de difusión [11]. De acuerdo con el autor, la posición final del elemento marcador en el interior de la capa de oxidación indica que el mecanismo de oxidación está gobernado por la difusión interna de iones oxígeno y la difusión externa de cationes metálicos hacia el exterior [19].

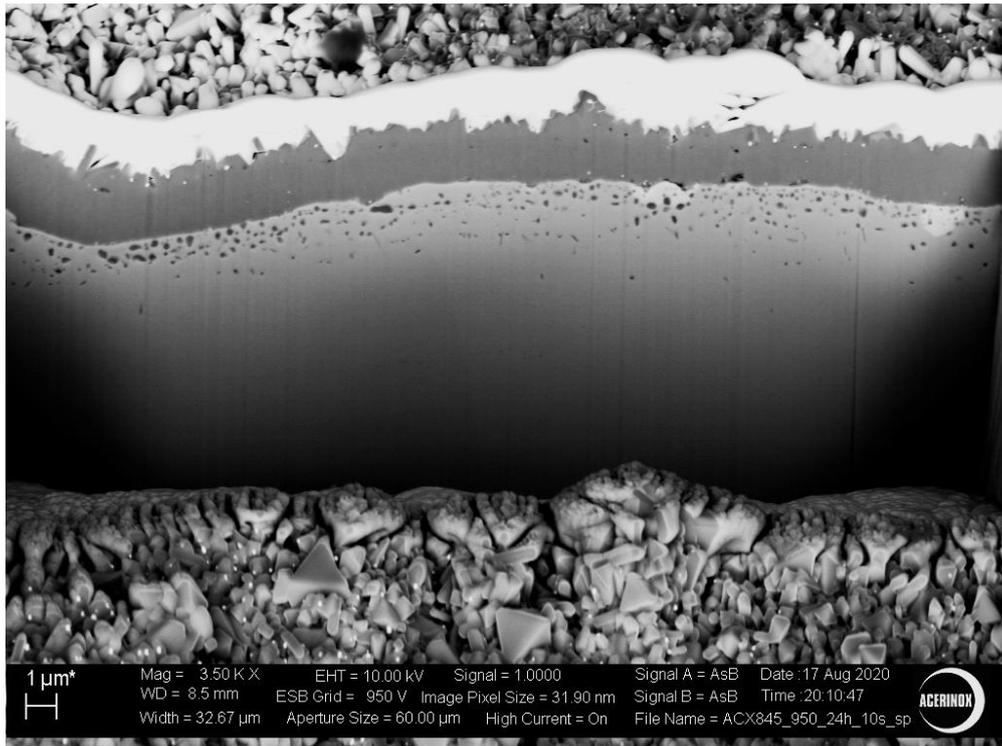


Figura III.24. Imagen de electrones retrodispersados. Aspecto general de la trinchera del acero inoxidable EN-1.4509 expuesta al aire a 950°C durante 24 horas. Se puede observar la presencia de partículas de oro tanto en superficie como dentro de la capa de óxidos.

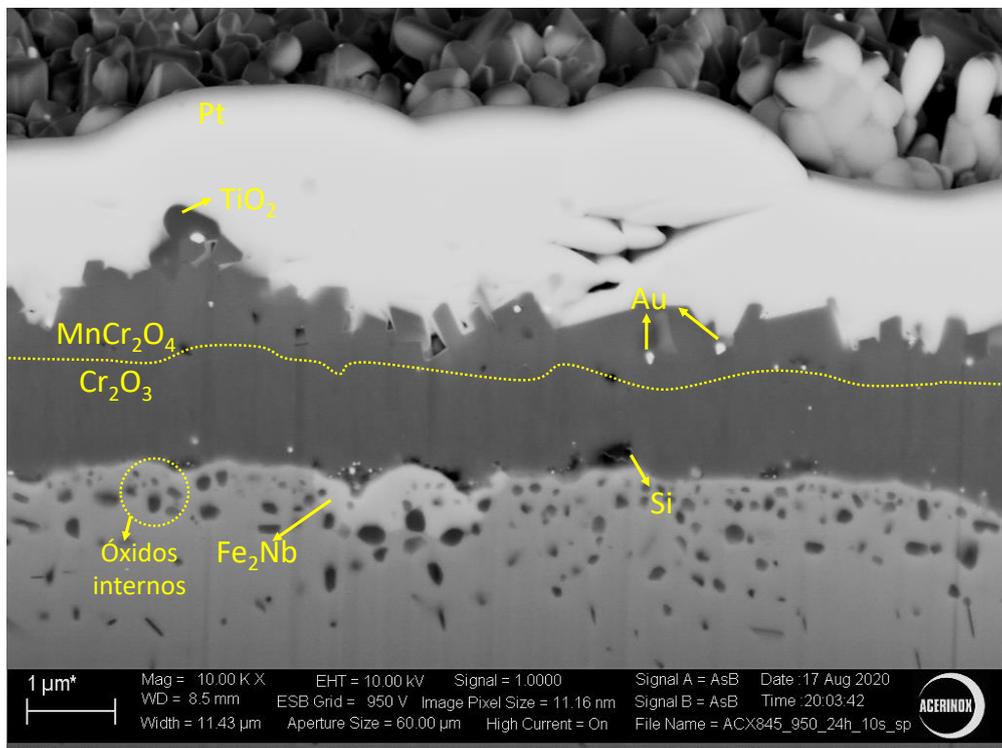


Figura III.25. Detalle de la figura III.24. Se intuye la forma poligonal de los cristales de la superficie.

Capítulo 3: Caracterización SEM-EDS

El mapa de rayos-X de la figura III.26 confirma que las partículas brillantes en el interior de la capa de oxidación son partículas de oro. La estructura multicapa de la cascarilla revela la formación de una capa externa de Mn y Cr de unas 0,82 μm que descansa sobre una capa rica en cromo de aproximadamente 1,26 μm . La señal del silicio revela la formación de una cuasi capa de silicio en la intercara óxido/metal.

Los mapas de aluminio y titanio revelan la posición de estos elementos en los productos de oxidación interna bajo la capa de oxidación, aunque el mapa de titanio también revela detecta en la capa más externa de la cascarilla, tal y como lo confirma el análisis puntual de los óxidos alargados de la superficie.

La forma del precipitado del intermetálico observado en la figura III.26 coincide con la forma del mapa de rayos-X del Nb. Nótese la disminución del brillo en la misma área en el mapa de rayos-X del hierro.

Hay que resaltar que en el mapa del oro existen señales que no corresponden a este elemento. Esto se deduce observando que la forma que presenta el mapa del Nb vuelve a aparecer en el mapa del Au. También, la señal asociada al recubrimiento protector de Pt. Esto se debe a un error en la sensibilidad del software, ya que las señales $M\alpha$ del Pt y la señal $L\alpha$ del Nb presentan valores similares de energía (2,0485 y 2,1659 keV respectivamente) con la línea $M\alpha$ del Au (2,1205 keV).

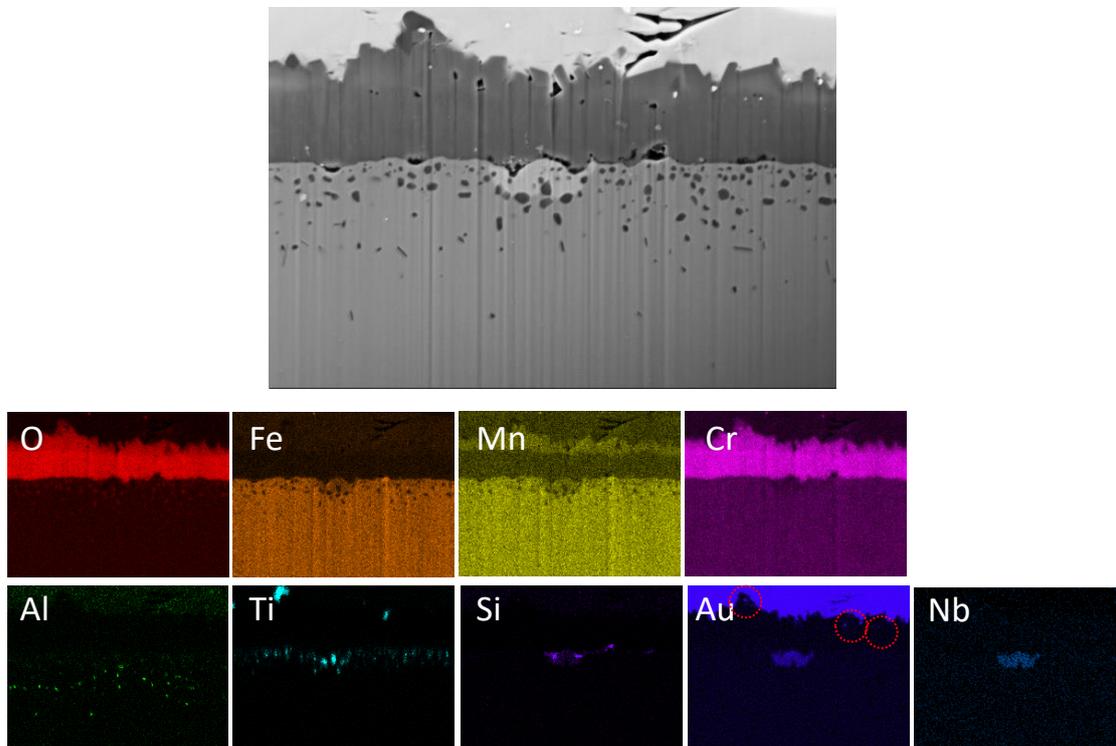


Figura III.26. Imagen de electrones secundarios y mapa de rayos-X de la sección transversal FIB en el acero inoxidable EN-1.4509 modificado superficialmente con una capa fina de oro y oxidado posteriormente a 950°C durante 24 horas.

III.3.2.2 Sputtering de una capa gruesa

En esta sección se realiza una caracterización por difracción de rayos-X de incidencia rasante y SEM sobre el sustrato de inoxidable EN-1.4509, modificado con una capa gruesa de oro depositada por sputtering, tras la exposición al aire a 950°C durante 24 horas.

III.3.2.2.1 Difracción de rayos-X de incidencia rasante

La capa de oxidación generada en el soporte de inoxidable, se examinó a través de la técnica de difracción de rayos-X de incidencia rasante, con un ángulo de incidencia igual a 0,5°; 1° y 3°.

En la figura III.27 se presenta el difractograma de esta muestra. Los picos difractados se asocian a las especies:

- Óxido tipo espinela (MnCr_2O_4).
- Eskolaita (Cr_2O_3).
- α -Fe.

La organización de estas fases se deduce a partir de las intensidades relativas de los picos difractados. En el análisis a 0,1° se observan picos de mayor intensidad asociados a la fase espinela (MnCr_2O_4), lo que sugiere que esta especie forma el estrato superior de la capa de óxidos. Cuando se profundiza en el material con un ángulo de incidencia a 1°, surgen nuevos picos asociados a la fase eskolaita (Cr_2O_3) y aumenta la intensidad de los picos de la espinela, lo que indica que bajo espinela yace la capa de eskolaita. El análisis a 3° de incidencia rasante genera picos débiles asociados a la fase α -Fe, que indica que la matriz ferrítica del acero se encuentra bajo una capa espesa de óxidos.

Pese al espesor de la capa de oro depositada sobre la muestra, no se encontraron evidencias de cambios en la intensidad relativa de los picos, desplazamientos o picos nuevos que sugieran que el oro cambie la proporción relativa de los productos de oxidación, o que los átomos de Au se incorporen a la red cristalina de los óxidos o nuevos productos de oxidación.

Pese al espesor grueso depositado inicialmente, tampoco se detectan los planos difractados de la estructura cúbica del oro, lo que supone otra evidencia de que la capa de oro inicial se desestabiliza durante el proceso de oxidación formando partículas.

Difractogramas de la muestra 120s_Au_950°C a distinta profundidad

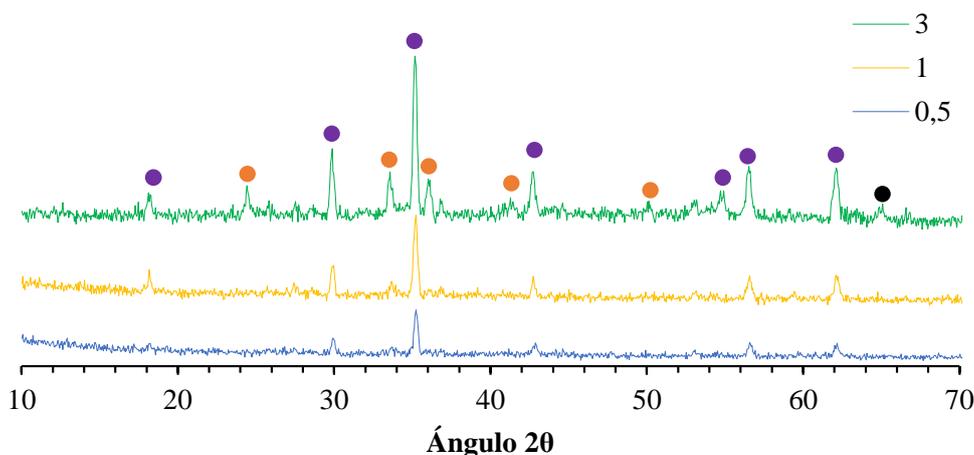


Figura III.27. Difractograma de las especies presentes en el acero inoxidable EN-1.4509 modificado con una capa gruesa de Au depositada por sputtering y posterior oxidación al aire a 950 °C durante 24 horas en régimen continuo. Las fases detectadas son \bullet $MnCr_2O_4$, \bullet Cr_2O_3 y \bullet Matriz ferrítica. Las líneas azul, amarillo y verde corresponden a la profundidad relativa del haz incidente: 0,1°; 1° y 3°, respectivamente.

III.3.2.2.2 Caracterización SEM

III.3.2.2.2.1 Estudio de la superficie oxidada

Tras la exposición al aire a 950°C durante 24 horas, la figura III.28 muestra el aspecto representativo de la morfología superficial de la muestra de inoxidable EN-1.4509 modificado con una capa gruesa de oro. La imagen de electrones secundarios revela que los óxidos octaédricos no presentan un tamaño homogéneo, ya que algunos han crecido hasta un rango micrométrico.

En base a esta imagen, se pueden clasificar las espinelas en dos grupos en función del tamaño: espinelas del fondo y espinelas orientadas. Las espinelas del fondo son aquellos cristales octaédricos de un tamaño inferior a 1 μm que muestran sus caras de manera aleatoria. Las espinelas orientadas se denominan así debido a que durante el tratamiento térmico han crecido epitaxialmente, mostrando una de sus caras paralela a la superficie que la contiene. Estas espinelas destacan sobre el fondo porque presentan un tamaño superior a 1 μm .

La figura III.29 ofrece un detalle representativo de la superficie oxidada, adquirido a x5000 aumentos con el detector de electrones secundarios y con el detector de electrones retrodispersados.

Capítulo 3: Caracterización SEM-EDS

En la micrografía S.E (figura III.29A) se observa con detalle el crecimiento paralelo a la superficie de las espinelas de gran tamaño. Por otra parte, el modo de imagen ESB presentado en la figura III.29B, revela que a pesar de depositar una capa gruesa de oro, no genera una superficie rica en partículas de oro, sino lo contrario a lo esperado, partículas de oro aisladas en la superficie.

Para conocer la diferencia de tamaño de los cristales de espinela formados en superficie, se realizó un estudio estadístico en varias micrografías, cuantificando el área proyectada y asumiendo que la fase espinela presenta una forma esférica. Los resultados se han representado en el histograma de la figura III.30. Dado que existen dos tipos de espinelas: las engrandecidas, y las del fondo, se ha decidido obtener por separado el valor promedio. De acuerdo con los resultados, el tamaño promedio de las espinelas con un tamaño inferior a 1 μm es $0,60 \pm 0,11 \mu\text{m}$, mientras que por encima de una micra, el tamaño puede oscilar entre 1 - 2,6 μm . La baja densidad de partículas en la superficie oxidada hace imposible llevar a cabo un estudio estadístico del tamaño de partículas para el Au.

A mayores aumentos (figura III.31), se aprecian los cristales alargados de la fase rica en titanio. El detector ESB permite visualizar estos óxidos gracias a la diferencia de contraste con respecto al resto de especies. A diferencia de las espinelas, estos óxidos no se han visto afectados en tamaño por el proceso de sputtering.

Aunque la evaluación de la superficie de la muestra 120s_Au_950 revele que no está recubierta de partículas de oro, se encontraron zonas aisladas con mayor densidad de partículas brillantes (figura III.32).

El examen de la zona aislada (figura III.32A) revela que entre los óxidos de la superficie hay hasta 19 partículas brillantes próximas entre sí. En la misma zona, el detector In lens en la Figura III.32B revela la topografía de las especies presentes. Con este modo de imagen se han encontrado diferencias en el crecimiento de las espinelas en función de su tamaño, ya que el sobrecrecimiento causa imperfecciones en las caras del cristal, que se pueden asociar a defectos en los planos cristalinos. Además, gracias a la resolución que proporciona este detector, se ha podido reconocer la morfología de las partículas de oro.

La región marcada en verde en la figura III.32 se analizó a x50000 aumentos con los detectores In lens y ESB. A estos aumentos es posible reconocer la morfología de las partículas de oro. La diferencia de contrastes de las partículas (figura III.33A) revela que el Au se aglomera formando partículas de hasta 300 nm, mientras que el modo de imagen In lens permite identificar la morfología de octaedro truncado formado por los planos (100) y (111) característicos de la estructura cúbica del oro.

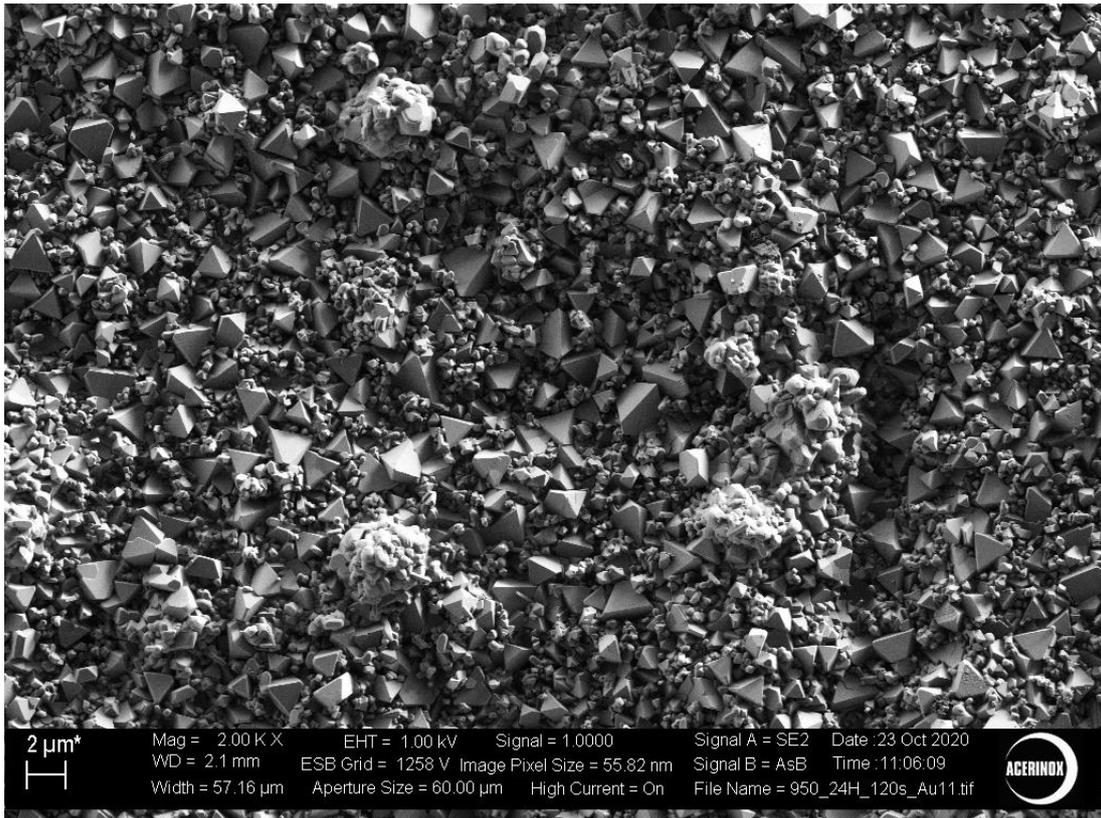


Figura III.28. Micrografía de electrones retrodispersados de la superficie oxidada del inoxidable EN-1.4509 modificado con oro después del ensayo térmico a 950°C. La modificación de la superficie con una capa gruesa de oro altera el crecimiento de los óxidos octaédricos, aumentando su tamaño.

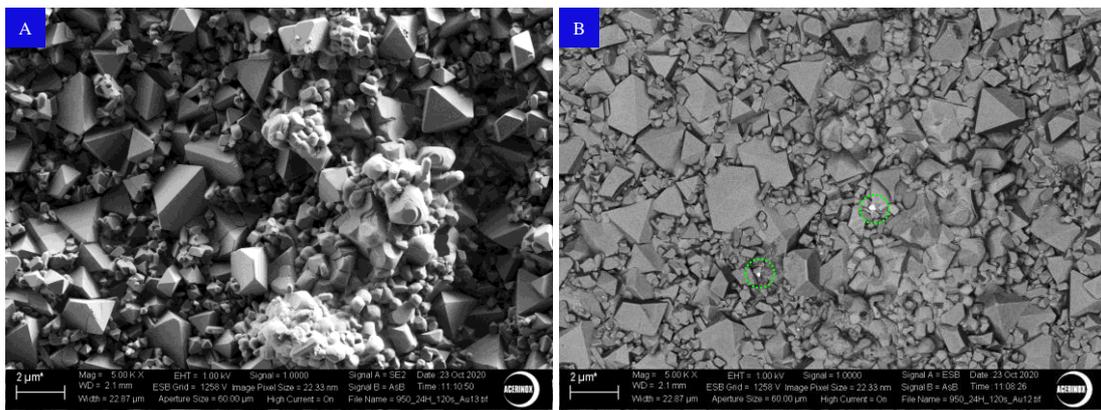


Figura III.29. Detalle de la capa de óxidos formadas en la superficie modificada por el sputtering de una capa gruesa de oro sobre el inoxidable EN-1.4509 después del tratamiento térmico a 950°C durante 24 horas. La evaluación SEM de la superficie revela que el sputtering de una capa gruesa no genera una superficie cubierta de partículas.

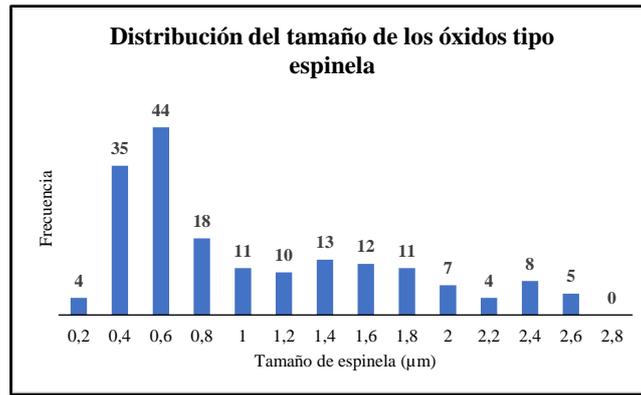


Figura III.30. Distribución del tamaño de los óxidos octaédricos de espinela en la superficie del inoxidable EN-1.4509 después de la exposición al aire a 950°C durante 24 horas.

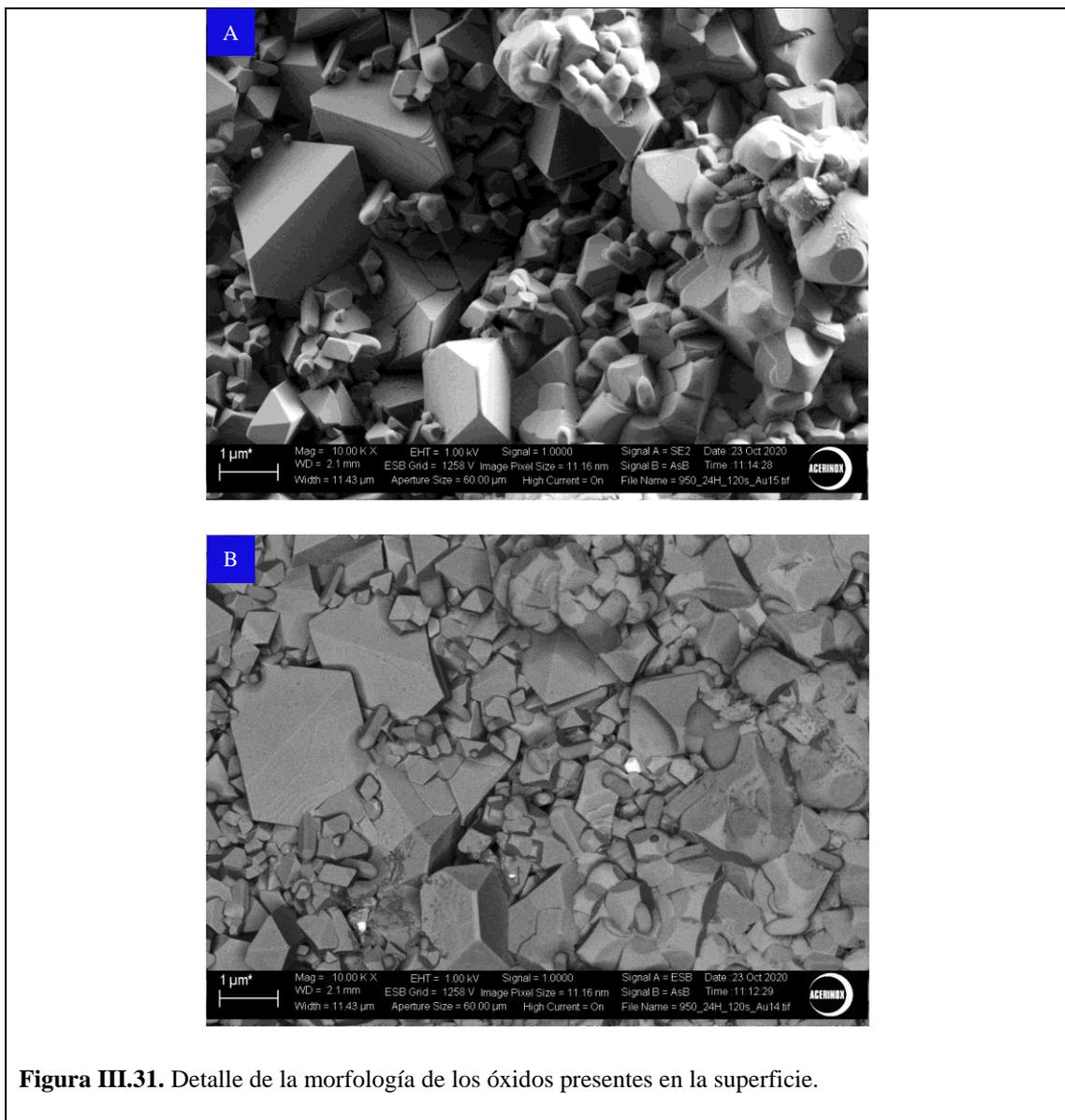


Figura III.31. Detalle de la morfología de los óxidos presentes en la superficie.

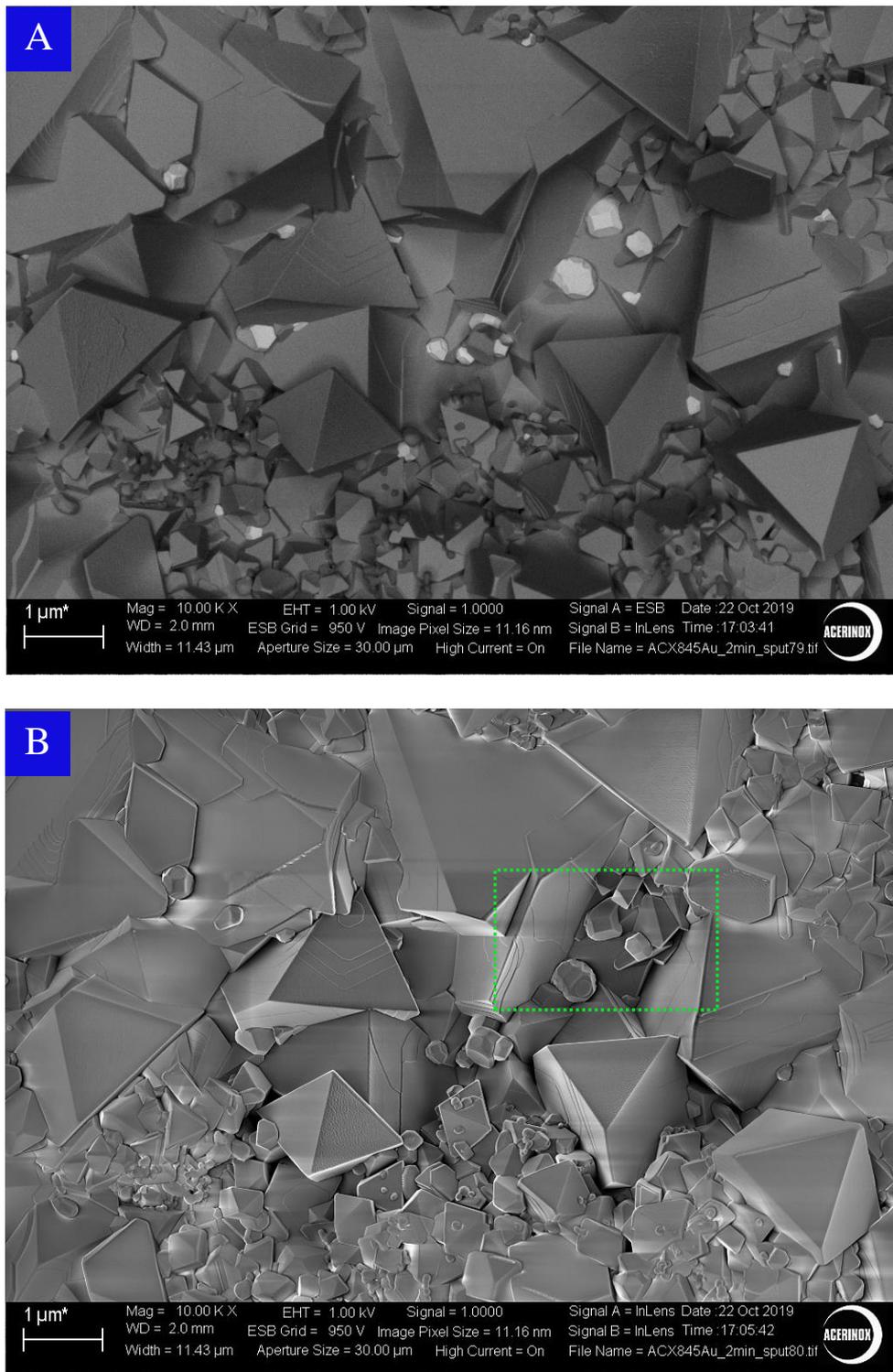


Figura III.32. Superficie oxidada del inoxidable EN-1.4509 modificado con una capa gruesa de oro después del ensayo térmico (Micrografía de electrones retrodispersados EsB e InLens (A y B, respectivamente). En algunas zonas de la superficie oxidada se encuentran densidades de partículas más altas. La estructura de las partículas presenta caras y aristas.

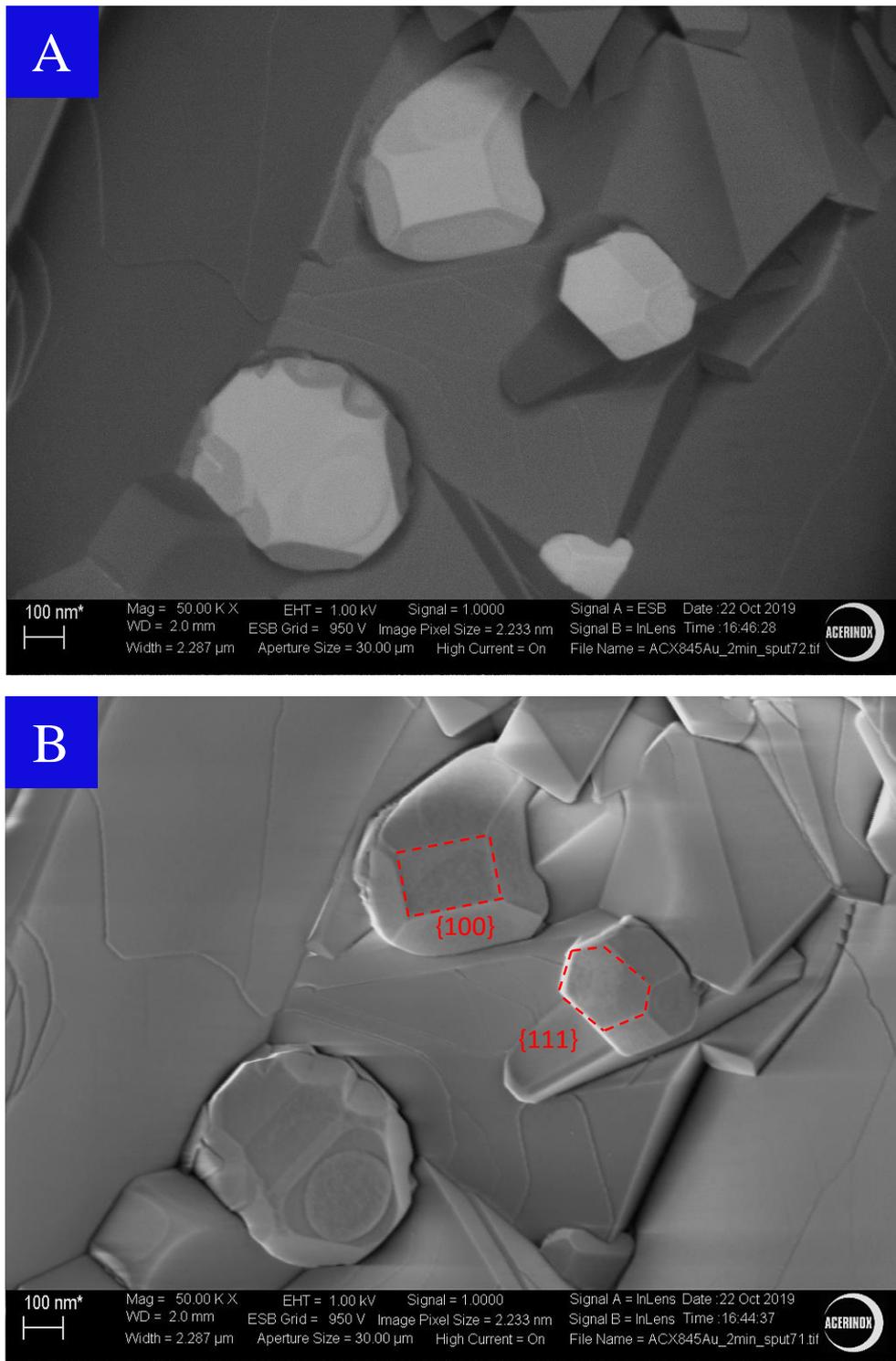


Figura III.33. Detalle de la figura III.30B. Morfología de las partículas de oro formadas tras un proceso de oxidación a 950°C al aire durante 24 horas. A) El detector de electrones retrodispersados EsB muestra la diferencia de contraste entre la partícula de oro brillante y el fondo más oscuro de espinela. B) La imagen Inlens muestra los planos cristalográficos (111) y (100) de la estructura del oro.

III.3.2.2.2 microanálisis en superficie

El microanálisis de las morfologías encontradas en la superficie de la muestra 120s_Au_950 se llevó a cabo a 10 keV. En la tabla III.5 se adjunta los resultados de microanálisis en cada una de ellas expresadas en % atómico.

Tabla III.5. Composición química (% atómico) de los óxidos presentes en la superficie oxidada a 950°C durante 24 horas en la muestra de inoxidable EN-1.4509 modifica con una capa fina de oro.

Especie	% atómico							
	O	Al	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Au
Espinela del fondo	56,10	0,13	0,61	20,50	20,00	2,30	0,30	0,01
Espinelas epitaxiales	58,23	0,09	0,18	23,4	16,96	1,00	0,10	0,00
Óxidos alargados	73,14	0,08	15,59	5,73	4,33	0,73	0,11	0,29
Sin forma definida	46,10	0,08	0,81	24,73	25,54	2,62	0,07	0,05
Partículas de oro	23,12	0,51	0,00	8,65	2,17	3,24	0,00	62,31

En base a los datos de microanálisis de la tabla III.5, se procede a deducir la estequiometría de las fases presentes en superficie, teniendo en cuenta que las especies detectadas por difracción de rayos-X de incidencia rasante son óxidos tipo AB_2O_4 y M_2O_3 ($MnCr_2O_4$ y Cr_2O_3 respectivamente). Para esta tarea se sigue el mismo procedimiento descrito en la sección III.2.2.1.1.

Por lo tanto, los dos tipos de espinelas observadas se podrían formular como siguen:

- Espinela del fondo: $Mn_{0,990}Cu_{0,010}(Al_{0,006}Fe_{0,070}Mn_{0,380}Cr_{1,438})O_{3,927}$
- Espinelas epitaxiales: $Mn_{0,999}Cu_{0,001}(Al_{0,009}Fe_{0,110}Mn_{0,160}Cr_{1,491})O_{4,016}$

Ambos tipos de espinela son cromita de manganeso ($MnCr_2O_4$) con sustituciones parciales del catión Mn^{2+} por Cu^{2+} y sustituciones de Cr^{3+} por Al^{3+} , Fe^{3+} y Mn^{3+} .

La deposición de capa gruesa de oro no conduce a que cristalice en superficie la fase M_2O_3 (Cr_2O_3) detectada por difracción, ya que esta técnica localiza a este compuesto a mayor profundidad relativa en la cascarilla. Por este motivo, los análisis EDS no revelan ninguna composición próxima a esta fase.

La composición de las especies cristalizadas de forma alargada, es decir aquellos que presentan un contraste más oscuro de acuerdo con su peso atómico promedio (figura III.31B), presentan un contenido importante de titanio, que se puede asociar a la especie TiO_2 teniendo presente que el

análisis ocurre en un volumen de muestra, y que hay contribuciones del fondo y de otras especies próximas.

Entre los cristales octaédricos del fondo existen óxidos sin una morfología definida que presentan una composición próxima a las espinelas, rica en Cr y Mn, pero con déficit de oxígeno, de manera que se consideran óxidos mixtos.

Por último, el microanálisis puntual sobre los puntos brillantes de la superficie confirma la presencia de partículas de oro.

III.3.2.2.2.3 Estudio en sección y microanálisis

En la figura III.34 se muestra la zona donde se realizó la trinchera en la superficie del sustrato de oxidado EN-1.4509 modificado con una capa gruesa de oro. La sección de la cascarilla revela una capa de oxidación de unas 2 μm de apariencia compacta y bien adherida al sustrato de inoxidable.

La figura III.35 es un detalle de la figura III.34 donde se observa con más detalle la naturaleza poligonal de la cascarilla. En ella se presenta la distribución de las fases segregadas tras el proceso de oxidación al aire. La micrografía también revela los productos de oxidación interna en la zona subyacente a la capa de óxidos y una zona oscura en la intercara metal/óxido asociada al silicio.

La baja densidad de partículas de oro en la superficie de la muestra 120s_Au_950 también se ha observado en sección. En el interior de la cascarilla solo se ha encontrado una partícula de oro aislada.

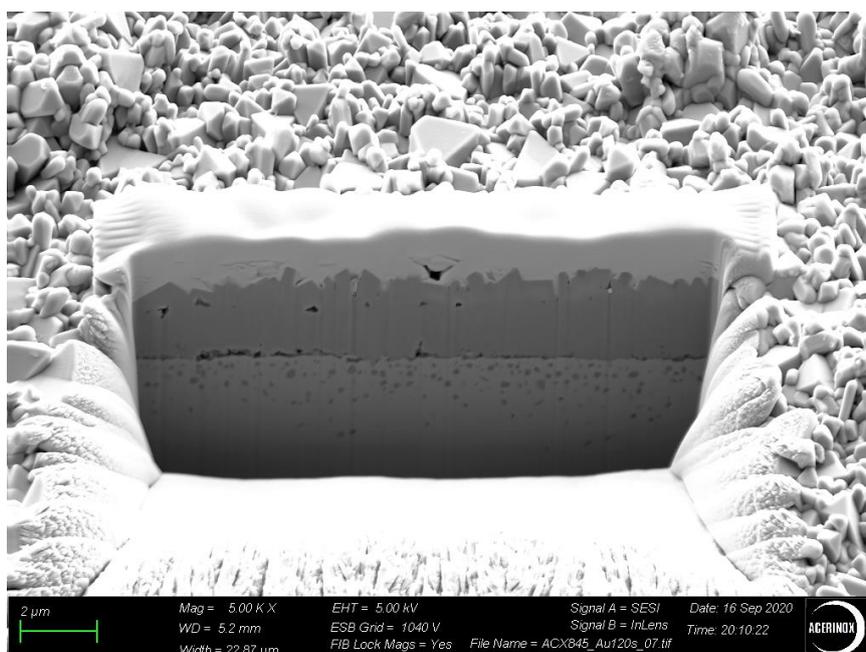


Figura III.34. Trinchera en la superficie de la muestra 120s_Au_950.

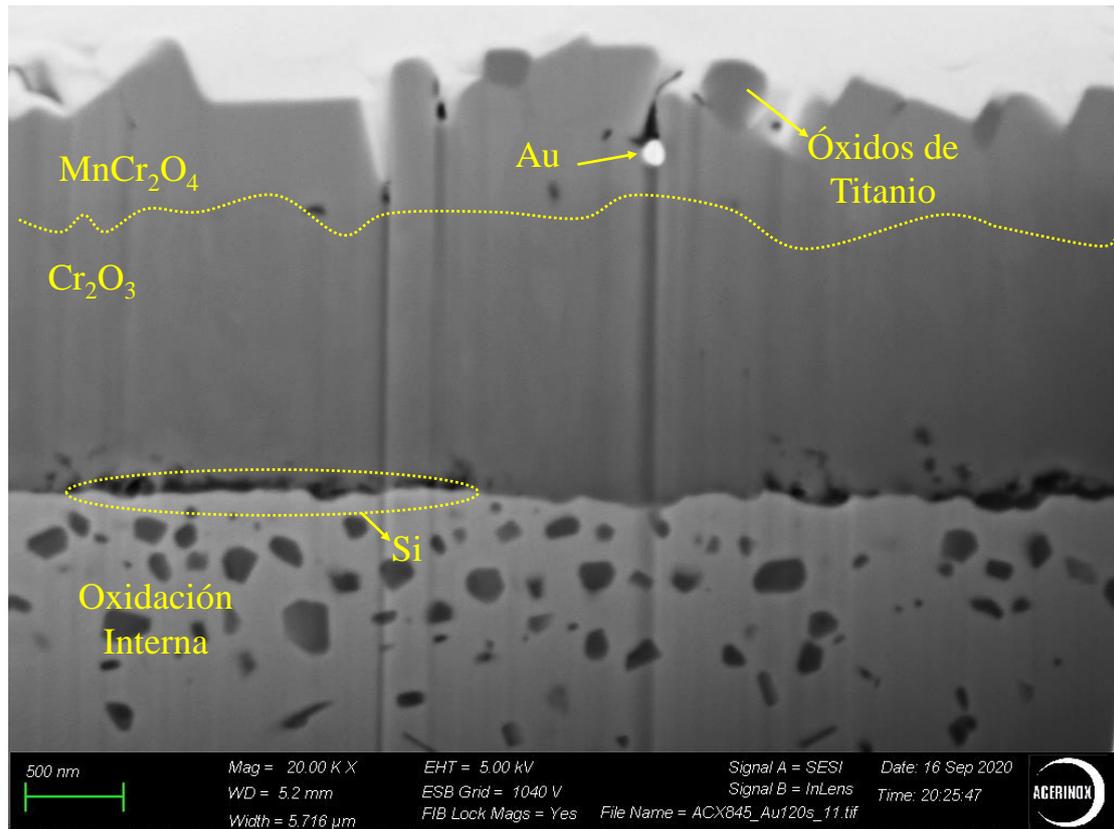


Figura III.35. Sección transversal del inoxidable EN-1.4509 modificado con una capa gruesa de oro y posteriormente oxidado al aire a 950°C durante 24 horas. En el interior de la capa de óxidos se observa una partícula de oro.

El mapa de rayos-X de la sección transversal del sustrato se presenta en la figura III.35. Los resultados muestran que tras finalizar las 24 horas de ensayo de oxidación al aire a 950°C, se forma una cascarilla estratificada que se divide en una capa externa enriquecida en Mn y Cr de unas 0,86 μm y una capa más interna enriquecida en Cr de aproximadamente 1,30 μm. El mapa de rayos-X del oro fue tomado a mayores aumentos en el área marcada en verde en la imagen de electrones secundarios. Se observa en el que el punto brillante de la cascarilla es una partícula de oro. Este mapa también revela erróneamente el recubrimiento de platino debido a un error en la sensibilidad del software para diferenciar las líneas $M\alpha$ del Pt y del Au (2,0485 y 2,1205 keV respectivamente). Por otra parte, el mapa del silicio muestra como este elemento se concentra formando una capa casi continua en la intercara óxido/metal.

El sustrato también presenta el fenómeno de oxidación interna, observándose aglomeraciones de óxidos ricos en Ti y Al en las primeras micras de la matriz, explicándose así las manchas negras puntuales (empobrecimiento) en el mapa del hierro.

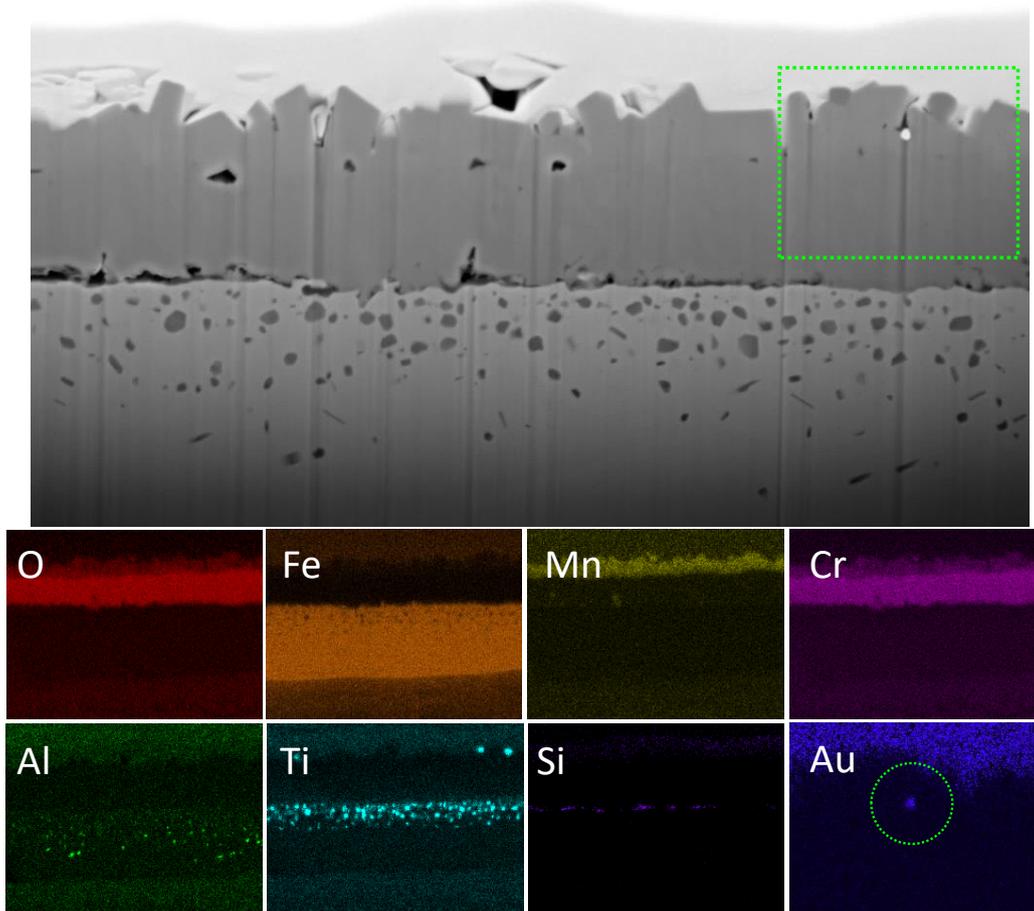


Figura III.35. Mapa de rayos-X de la sección transversal del acero inoxidable EN-1.4509 modificado superficialmente con una capa gruesa de oro y oxidado posteriormente a 950°C durante 24 horas. El análisis elemental del oro fue adquirido a mayores aumentos para una mejor identificación del elemento.

III.5 Discusión

En este trabajo se estudia el comportamiento frente a la corrosión del acero inoxidable ferrítico expuesto al aire a 950°C durante 24 horas. Además, se examina el efecto de depositar por sputtering una capa fina o gruesa de oro sobre la superficie del sustrato bajo las mismas condiciones.

Tras los experimentos de oxidación, el aumento de masa en los soportes se explica por el crecimiento de una capa de oxidación. La masa registrada en el sustrato de referencia y la muestra modificada con oro tras 10s de sputtering, revelan un valor similar de 0,35 mg/cm². Sin embargo, se observa un ligero aumento de masa en el sustrato modificado con oro tras 120 s de sputtering. Esta diferencia de masa se explica por el espesor de la capa de oro inicial depositada antes del ensayo de oxidación, de manera que se puede asumir que todos los sustratos han ganado la misma masa y que la deposición de una capa de oro no afecta a la cinética de oxidación del material.

A pesar de las condiciones agresivas de la atmósfera oxidante a la que se han sometido las probetas, se ha registrado un bajo aumento de masa que puede ser explicado por la resistencia típica en este tipo de aleación.

Todas las probetas ensayadas producen una capa de óxidos multifásicas después de la exposición al aire a 950°C durante 24 horas. Esta cascarilla está constituida por una capa interna protectora de eskolaita (Cr₂O₃) y una capa externa de espinelas (MnCr₂O₄) tal y como lo demuestran los experimentos de difracción de rayos-X de incidencia rasante, aunque el análisis EDS revela que la estequiometría es algo más compleja debido a las sustituciones catiónicas. De hecho, si se compara la estequiometría de las espinelas formadas en cada sustrato, lo único que cambia es el grado de sustitución parcial de los cationes.

Con el microanálisis de los cristales de la superficie de la cascarilla, además de espinelas, se han detectado otras especies. Algunos cristales presentan una composición próxima a las espinelas, aunque con déficit de oxígeno, de manera que se consideran óxidos mixtos de Cr-Mn. El otro producto de oxidación detectado son los cristales de morfología alargada cuya composición está asociada al rutilo.

El orden en que se ha estratificado la capa de óxidos se explica a través de la diferencia de afinidad por el oxígeno de los elementos de la aleación. La difusividad del Mn es superior a la del Cr [20, 21]. La presencia de manganeso en la aleación forma espontáneamente, por encima de 600°C, óxidos tipo espinela [5]. Algunos autores sostienen que esta fase reduce el problema de evaporación del cromo en la intercara óxido/gas cuando se alcanzan temperaturas cercanas a los 1000°C [22]. Sin embargo, la fase óxido de espinela no se debe considerar una capa protectora. R. Sachitanand estudió el fenómeno de corrosión al aire en aleaciones ferríticas con diferente

%Mn. Sus resultados demostraron que el aumento del contenido de este elemento genera una capa de espinelas más gruesa. Sin embargo, la capa adyacente de Cr_2O_3 también aumenta, lo que sugiere el óxido de espinela no es una barrera permeable frente a la difusión interna de oxígeno [22]. La detección de titanio en superficie demuestra una afinidad por el oxígeno superior al Cr y Mn [23]. El titanio migra a través de los límites de grano de la capa de oxidación para formar la especie TiO_2 . Este fenómeno ha sido encontrado en inoxidable formadores de capas protectores Cr_2O_3 o Al_2O_3 [24, 25]. La afinidad del titanio por el oxígeno explica por qué la mayoría de los productos de oxidación interna se encuentran enriquecidos por este elemento.

El mapa de rayos-X revela que se forma una cuasi barrera rica en silicio en la intercara óxido/metal. Este fenómeno ha sido observado por numerosos autores que señalan que la segregación de este elemento reduce la velocidad de oxidación debido a que esta fase no presenta límites de grano que actúen como sumideros (en inglés *diffusion path*) y por lo tanto actúa como una barrera de difusión [26-28]. La influencia de la segregación de silicio en la adherencia entre la capa de óxidos y la matriz todavía no está clara. P. Tunthawiroon y A. Paul evaluaron el efecto del silicio a alta temperatura y han puesto de manifiesto una mejora en la adhesión [29, 30]. Sin embargo, resultados contradictorios pueden encontrarse en la bibliografía [31, 32]. La distribución del Si y del Nb es detectada el mapa de rayos-X (figura III.11) en el mismo área. El niobio precipita como fase laves (Fe_2Nb), una especie capaz de capturar el silicio y provocando la interrupción de su actividad como barrera difusora [33].

Tras el ensayo térmico, los sustratos modificados por sputtering de oro revelan en sección la formación de partículas de oro dentro de la capa de óxidos (figura III.25 y III.35), estas partículas no se encuentran aglomeradas formando una capa continua, sino puntos discretos en la cascarilla. La deposición de capas finas de metales nobles en experimentos de oxidación a alta temperatura en metales y aleaciones se conoce como “método marcador” utilizado para conocer el mecanismo de difusión que gobierna el transporte materia [11, 34, 35]. De acuerdo con la bibliografía [19], si el elemento marcador se encuentra localizado dentro de la capa de óxidos, el crecimiento de la cascarilla ha tenido lugar a través de la difusión externa de los cationes metálicos y la difusión interna de los aniones oxígeno. Metales nobles como el oro y el platino son preferentemente elegidos como material marcador en ensayos de oxidación debido a que son inertes, sin embargo, en este capítulo se demuestra que el sputtering de oro sobre el sustrato EN-1.4509 altera el crecimiento de los productos de oxidación.

La observación de partículas de oro solo es posible en sustratos superficialmente modificados por sputtering, después del ensayo térmico. La formación de estas partículas se explica por el proceso denominado “dewetting”. De acuerdo con este fenómeno, a 950°C la capa de oro se vuelve inestable en la superficie del acero inoxidable EN-1.4509 y como consecuencia rompe en islas

que minimizan la energía del sistema Au-sustrato. En una etapa final del proceso, las partículas de oro se organizan formando una estructura de equilibrio denominada estructura de Wulff, que minimiza la energía formando planos de baja energía [18]. La morfología de las partículas de oro en la figura III.33 presentan una estructura de octaedro truncado, una estructura formada por 8 caras hexagonales (111) y 6 caras cuadradas (100) [36].

Los resultados sugieren que el número de partículas de oro en la superficie está asociada al espesor de partida de la capa de oro depositada por sputtering. Contrario a lo que cabe esperar, se consigue una alta densidad de partículas de oro si se deposita una capa fina de oro en lugar de una gruesa tal y como lo demuestra las figuras III.21 y III.29. Estas observaciones están en concordancia con las observaciones de A. Yi y Majdi [36, 37]. Estos autores han analizado el papel que juegan la temperatura y el espesor de partida en la formación de partículas, y han reportado que se obtiene una mayor densidad de partículas con un mejor control del tamaño con deposiciones de capas finas, mientras que la deposición de capas gruesas conduce a una baja densidad de partículas de tamaño variable. En numerosos trabajos han reportado que la producción de partículas de oro sigue una distribución unimodal independientemente de la naturaleza del soporte [38-42], lo cual está en línea con las observaciones de este capítulo. La distribución de las partículas de oro en la muestra 10s_Au_950 sigue una distribución unimodal que indica que existe uniformidad. Este hecho se explica a través del proceso de maduración de Ostwald, que explica que los átomos forman partículas porque las partículas más grandes están energéticamente favorecidas, lo que sugiere que las partículas más grandes se formaron a partir de las más pequeñas [43].

Además, el espesor de la capa oro inicial juega un papel clave en el espesor de la capa de oxidación. Después del ensayo de oxidación, no existen diferencias significativas en el espesor de la cascarilla entre la muestra de referencia oxidada y la muestra alterada con una capa fina de oro, cuyo crecimiento fue de 2,05 y 2,08 μm respectivamente. Sin embargo, la presencia de una capa gruesa de oro como la depositada tras 120 s de sputtering, causa un impacto en el crecimiento de la capa de oxidación, aumentando el espesor de la misma hasta 2,16 μm . La modificación de la superficie con una deposición gruesa de oro modifica el crecimiento de algunos óxidos de espinela, aumentando el tamaño de los cristales e induciendo un crecimiento dirigido por una orientación preferente, en la que la espinela muestra la cara (111) paralelo a la superficie. La observación SEM revela que estas espinelas han crecido entre un fondo de espinelas de un tamaño similar al de la probeta de referencia.

El estudio estadístico de la distribución del tamaño de los óxidos de espinela revela que no existen diferencias significativas entre las muestras de referencia y la alterada con una capa fina de oro, obteniéndose en cada caso un valor promedio de $0,58 \pm 0,23$ y $0,53 \pm 0,14$ μm , respectivamente. En cambio, la modificación superficial del sustrato con una capa gruesa de oro genera espinelas

Capítulo 3: Caracterización SEM-EDS

preferentemente orientadas de un tamaño que puede oscilar entre 1-2,6 μm que se han desarrollado sobre cristales octaédricos con un tamaño promedio de $0,60 \pm 0,11$.

Esta reconfiguración de los óxidos ha sido observada por otros autores y observada en otros sustratos oxidados como por ejemplo SrTiO_3 y TiO_2 [44, 45]. El trabajo de A. Yi *et al.* revela la causa. El oro tiene el potencial de alinear su red cristalina con el sustrato, minimizando la energía del sistema oro-sustrato [36]. Sin embargo, los resultados de este estudio muestran que el recrecimiento de los óxidos de espinela ocurre sin partículas de oro próximas a los cristales. Idénticas observaciones han sido encontradas por Majdi *et al.* y Devenyi. [37, 45], quienes han estudiado los efectos del oro en un sustrato de óxido de espinela MgAl_2O_4 ocurre durante la difusión superficial del oro durante el proceso de formación de partículas.

III.6 Conclusiones parciales

En este capítulo se ha estudiado el comportamiento del acero inoxidable ferrítico EN-1.4509 frente a la corrosión al aire a 950°C durante 24 horas. A partir de los resultados obtenidos en el presente capítulo, se llega las siguientes conclusiones:

La cascarilla formada a alta temperatura en los sustratos presenta una naturaleza multifásica cuya composición se ha logrado determinar a distinta profundidad:

- La capa más externa de la cascarilla está formada por cristales octaédricos de espinela de estequiometría tipo cromita de manganeso ($MnCr_2O_4$) con sustituciones catiónicas de cobre, aluminio y hierro. Óxidos de titanio (TiO_2) y óxidos mixtos de Mn-Cr.
- La capa interna de la cascarilla está enriquecida en cromo formando el óxido, y se atribuye a la formación de la fase eskolaita (Cr_2O_3).
- En la intercara óxido/metal se localiza la cuasi barrera de silicio.

El material en sección revela otros productos formados por el fenómeno de segregación a alta temperatura.

- El fenómeno de oxidación interna se manifiesta en la zona adyacente a la cascarilla en forma de precipitados de óxidos enriquecidos en titanio y aluminio. De manera que constituye una prueba de la migración interna del oxígeno.
- Formación del Intermetálico de niobio (Fe_2Nb).

La deposición de oro se ha realizado para estudiar el fenómeno de oxidación en un sustrato modificado. Después del ensayo térmico, el crecimiento de la capa de oxidación sobre sustratos modificados con oro, se ve alterada comparada con la resultante en la muestra de referencia.

En este estudio, se ha demostrado que la deposición de una película de oro expuesta a alta temperatura produce partículas debido a la desestabilización de la capa de oro. Las observaciones muestran que el espesor de oro de partida desempeña un papel clave, ya que conduce a situaciones diferentes:

- Sputtering de una capa fina de Au: genera una alta densidad de partículas que siguen una distribución de tamaño promedio 63 ± 18 nm.
- Sputtering de una capa gruesa de Au: No produce una superficie cubierta de partículas, sino que genera partículas aisladas de gran tamaño (< 200 nm). La morfología de estas partículas ha sido observada mediante SEM, haciendo posible identificar la estructura de octaedro truncado.

Capítulo 3: Caracterización SEM-EDS

Los óxidos de espinelas crecen orientados al azar por toda la superficie oxidada. El tamaño promedio en la muestra de referencia oxidada es de $0,58 \pm 0,23 \mu\text{m}$, una cifra muy próxima a las espinelas generadas tras 10 s de sputtering ($0,53 \pm 0,14 \mu\text{m}$) y al de las espinelas del fondo crecidas en la superficie modificada tras 120s de sputtering ($0,60 \pm 0,11 \mu\text{m}$). Sin embargo, en esta última muestra se ha observado la formación de cristales de espinelas de un tamaño superior al de las espinelas del fondo que han crecido orientadas en una dirección preferente en la que exhibe las caras (111) y (100).

La deposición de oro sobre los sustratos metálicos se usa como método marcador para conocer la dirección de difusión de los elementos. Dado que se encuentran partículas de oro en el interior de la capa de óxidos, se pudo confirmar que la cascarilla ha sido formada a través de la migración catiónica de los elementos de la aleación hacia el exterior y la difusión aniónica del oxígeno.

A pesar del llamativo aumento de tamaño de los óxidos de espinela, no se produce un aumento de masa significativo durante el ensayo de oxidación. Esto significa que el espesor de la capa de oro no altera la cinética de oxidación de la probeta.

III.7 Referencias

- [1] H. Li and W. Chen, "Stability of MnCr₂O₄ spinel and Cr₂O₃ in high temperature carbonaceous environments with varied oxygen partial pressures," *Corrosion Science*, vol. 52, pp. 2481-2488, 2010.
- [2] Y. Chen, Z. Liu, S. P. Ringer, Z. Tong, X. Cu, and Y. Chen, "Selective Oxidation Synthesis of MnCr₂O₄ Spinel Nanowires from Commercial Stainless Steel Foil," *Cryst. Growth Des.*, vol. 7, 2007.
- [3] P. Gibot, "Centimetric-Sized Chromium (III) Oxide Object Synthesized by Means of the Carbon Template Replication," *Ceramics*, vol. 3, pp. 92-100, 2020.
- [4] C. Klein and C. S. H. Jr., "Mineralogía sistemática. Parte 2: óxidos, hidróxidos y haluros.," in *Manual de la mineralogía* vol. 189, ed, 1996, pp. 419-434.
- [5] P. Alnegren, M. Sattari, J.-E. Svensson, and J. Froitzheim, "Temperature dependence of corrosion of ferritic stainless steel in dual atmosphere at 600–800 °C," *Journal of Power Sources*, vol. 392, pp. 129-138, 2018.
- [6] M. Suga, S. Asahina, Y. Sakuda, H. Kazumori, H. Nishiyama, T. Nokuo, *et al.*, "Recent progress in scanning electron microscopy for the characterization of fine structural details of nano materials," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 42, pp. 1-21, 2014.
- [7] K. Kanaya and S. Okayama, "Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 5, pp. 43-58, 1972.
- [8] R. C. Evans, "The structures of some simple compounds," in *An introduction to crystal chemistry*, ed: Cambridge University, Cambridge, 1964, pp. 171-175.
- [9] H. Falk-Windisch, P. Malmberg, M. Sattari, J.-E. Svensson, and J. Froitzheim, "Determination of the oxide scale growth mechanism using ¹⁸O-tracer experiments in combination with Transmission Electron Microscopy and nanoscale Secondary Ion Mass Spectrometry," *Materials Characterization*, vol. 136, pp. 128-133, 2018.
- [10] J. Stringer, "The Effect of Alloying on Oxidation: Quantitative Treatments," *Metallurgical Reviews*, vol. 11, 1966.
- [11] L. Wang, B. Gorr, H. J. Christ, D. Mukherji, and J. Rösler, "Microstructure and Oxidation Mechanism Evolution of Co–17Re–25Cr–2Si in the Temperature Range 800–1,100 °C," *Oxidation of Metals*, vol. 83, pp. 465-483, 2015.
- [12] Y. Yan, R. Bateni, J. Harris, and O. Kesler, "Fabrication of reactive element oxide coatings on porous ferritic stainless steel for use in metal-supported solid oxide fuel cells," *Surface and Coatings Technology*, vol. 272, pp. 415-427, 2015.
- [13] E. Burger, M. Fénart, S. Perrin, D. Neff, and P. Dillmann, "Use of the gold markers method to predict the mechanisms of iron atmospheric corrosion," *Corrosion Science*, vol. 53, pp. 2122-2130, 2011.
- [14] Y. Xu and M. Mavrikakis, "Adsorption and Dissociation of O₂ on Gold Surfaces: Effect of Steps and Strain," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, 2003.
- [15] J. Chevrier, L. Huang, P. Zeppenfeld, and G. Comsa, "Characterization by scanning tunneling microscopy of the oxygen induced restructuring of Au(111)," *Surface Science*, vol. 355, 1996.
- [16] L. Huang, P. Zeppenfeld, J. C. I, and G. Comsa, "Surface morphology of Au(111) after exposure to oxygen at high temperature and pressure," *Surface Science*, 1996.
- [17] R. Heu, S. Shahbazmohamadi, J. Yorston, and P. Capeder, "Target Material Selection for Sputter Coating of SEM Samples," *Microscopy Today*, vol. 27, pp. 32-36, 2019.
- [18] C. R. Henry, "Morphology of supported nanoparticles," *Progress in Surface Science*, vol. 80, pp. 92-116, 2005.
- [19] A. S. Khanna, "High Temperature Oxidation," ed, 2012, pp. 127-194.
- [20] Z. Yang, J. S. Hardy, M. S. Walker, G. Xia, S. P. Simner, and J. W. Stevenson, "Structure and Conductivity of Thermally Grown Scales on Ferritic Fe-Cr-Mn Steel for SOFC Interconnect Applications," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, p. A1825, 2004.

- [21] S. Swaminathan, Y.-S. Lee, and D.-I. Kim, "Long term high temperature oxidation characteristics of La and Cu alloyed ferritic stainless steels for solid oxide fuel cell interconnects," *Journal of Power Sources*, vol. 327, pp. 104-118, 2016.
- [22] R. Sachitanand, M. Sattari, J.-E. Svensson, and J. Froitzheim, "Evaluation of the oxidation and Cr evaporation properties of selected FeCr alloys used as SOFC interconnects," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 15328-15334, 2013.
- [23] K. O. Gunduz, A. Visibile, M. Sattari, I. Fedorova, S. Saleem, K. Stiller, *et al.*, "The effect of additive manufacturing on the initial High temperature oxidation properties of RE-containing FeCrAl alloys," *Corrosion Science*, vol. 188, p. 109553, 2021.
- [24] H. S. Seo, D. W. Yun, and K. Y. Kim, "Oxidation behavior of ferritic stainless steel containing Nb, Nb-Si and Nb-Ti for SOFC interconnect," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 2432-2442, 2013.
- [25] A. H. Heuer, T. Nakagawa, M. Z. Azar, D. B. Hovis, J. L. Smialek, B. Gleeson, *et al.*, "On the growth of Al₂O₃ scales," *Acta Materialia*, vol. 61, pp. 6670-6683, 2013.
- [26] L. Mikkelsen, S. Linderoth, and J. B. Bilde-Sørensen, "The Effect of Silicon Addition on the High Temperature Oxidation of a Fe-Cr Alloy," *Materials Science Forum*, vol. 461-464, pp. 117-122, 2004.
- [27] C. Yu, T. D. Nguyen, J. Zhang, and D. J. Young, "Corrosion of Fe-9Cr-(Mn, Si) alloys in CO₂-H₂O-SO₂ gases," *Corrosion Science*, vol. 98, pp. 516-529, 2015.
- [28] J. Moon, S. Kim, W. D. Park, T. Y. Kim, S. W. McAlpine, M. P. Short, *et al.*, "Initial oxidation behavior of Fe-Cr-Si alloys in 1200 °C steam," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 513, pp. 297-308, 2019.
- [29] A. Paúl, R. Sánchez, O. M. Montes, and J. A. Odriozola, "The Role of Silicon in the Reactive-Elements Effect on the Oxidation of Conventional Austenitic Stainless Steel," *Oxidation of Metals*, vol. 67, pp. 87-105, 2007.
- [30] P. Tunthawiroon, Y. Li, N. Tang, Y. Koizumi, and A. Chiba, "Effects of alloyed Si on the oxidation behaviour of Co-29Cr-6Mo alloy for solid-oxide fuel cell interconnects," *Corrosion Science*, vol. 95, pp. 88-99, 2015.
- [31] D. W. Yun, S. M. Seo, H. W. Jeong, and Y. S. Yoo, "The effects of the minor alloying elements Al, Si and Mn on the cyclic oxidation of Ni-Cr-W-Mo alloys," *Corrosion Science*, vol. 83, pp. 176-188, 2014.
- [32] G. Bamba, Y. Wouters, A. Galerie, F. Charlot, and A. Dellali, "Thermal oxidation kinetics and oxide scale adhesion of Fe-15Cr alloys as a function of their silicon content," *Acta Materialia*, vol. 54, pp. 3917-3922, 2006.
- [33] Z. Yang, G.-G. Xia, C.-M. Wang, Z. Nie, J. Templeton, J. W. Stevenson, *et al.*, "Investigation of iron-chromium-niobium-titanium ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect applications," *Journal of Power Sources*, vol. 183, pp. 660-667, 2008.
- [34] M. R. Ardigo, I. Popa, S. Chevalier, S. Weber, O. Heintz, and M. Vilasi, "Effect of Water Vapor on the Oxidation Mechanisms of a Commercial Stainless Steel for Interconnect Application in High Temperature Water Vapor Electrolysis," *Oxidation of Metals*, vol. 79, pp. 495-505, 2012.
- [35] J. Li, D. Yan, Y. Gong, Y. Jiang, J. Li, J. Pu, *et al.*, "Investigation of Anomalous Oxidation Behavior of SUS430 Alloy in Solid Oxide Fuel Cell Dual Atmosphere," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, pp. C945-C951, 2017.
- [36] A. Yi, F. Liu, D. Y. Xie, M. Wen, and G.-z. Zhu, "Gold-assisted growth of oxide bases underneath dewetted gold nanoparticles," *Materials Characterization*, vol. 151, pp. 237-241, 2019.
- [37] T. Majdi, G.-z. Zhu, J. Carvalho, V. Jarvis, K. Meinander, J. F. Britten, *et al.*, "Evidence for an equilibrium epitaxial complex ion at the Au-MgAl₂O₄ interface," *Applied Physics Letters*, vol. 107, p. 241601, 2015.
- [38] A. S. Preston, R. A. Hughes, T. B. Demille, V. M. Rey Davila, and S. Neretina, "Dewetted nanostructures of gold, silver, copper, and palladium with enhanced faceting," *Acta Materialia*, vol. 165, pp. 15-25, 2019.

- [39] N. Gazit, L. Klinger, and E. Rabkin, "Chemically-induced solid-state dewetting of thin Au films," *Acta Materialia*, vol. 129, pp. 300-311, 2017.
- [40] K. Grochowska, K. Siuzdak, J. Karczewski, and G. Śliwiński, "Functionalization of indium-tin-oxide electrodes by laser-nanostructured gold thin films for biosensing applications," *Applied Surface Science*, vol. 357, pp. 1684-1691, 2015.
- [41] Y. Oh, J. Lee, and M. Lee, "Fabrication of Ag-Au bimetallic nanoparticles by laser-induced dewetting of bilayer films," *Applied Surface Science*, vol. 434, pp. 1293-1299, 2018.
- [42] D. Wang, R. Ji, and P. Schaaf, "Formation of precise 2D Au particle arrays via thermally induced dewetting on pre-patterned substrates," *Beilstein J Nanotechnol*, vol. 2, pp. 318-26, 2011.
- [43] S. H. Lee, H. K. Jung, T. C. Kim, C. H. Kim, C. H. Shin, T.-S. Yoon, *et al.*, "Facile method for the synthesis of gold nanoparticles using an ion coater," *Applied Surface Science*, vol. 434, pp. 1001-1006, 2018.
- [44] S. Yao, M. Wen, and G.-z. Zhu, "Bimodal size distribution of dewetted gold nanoparticles with regrown oxide bases," *Applied Surface Science*, vol. 501, p. 144227, 2020.
- [45] G. A. Devenyi and R. A. H. J. Li, A.-C. Shi, P. Mascher, J.S. Preston, "Epitaxially Driven Formation of Intricate Supported Gold Nanostructures on a Lattice-Matched Oxide Substrate," *Nano Lett.*, vol. 9, 2009.

**CAPÍTULO IV:
CARACTERIZACIÓN EBSD DE LA
CAPA DE OXIDACIÓN FORMADA
EN AIRE A 950°C DURANTE 24
HORAS SOBRE EL ACERO
INOXIDABLE EN-1.4509**

IV.1 Introducción

La mayoría de los estudios publicados sobre el comportamiento de un material frente a la corrosión a alta temperatura, se limitan a una caracterización morfológica y composicional de los productos de oxidación. Por lo tanto, resulta novedoso estudiar mediante EBSD el proceso de oxidación de materiales metálicos, ya que su comportamiento frente a la corrosión presenta una fuerte dependencia a la orientación de los planos cristalográficos de los granos y la naturaleza de los límites de grano.

En este capítulo se ofrece una caracterización de la microestructura de las capas de óxidos formadas sobre un sustrato de acero inoxidable EN-1.4509 modificado con oro después de 24 horas de oxidación al aire a 950°C. Para dar una descripción completa del proceso de oxidación, se ha analizado la orientación cristalográfica de los granos, y la naturaleza de los límites de grano con la técnica EBSD.

IV.2 Caracterización SEM/EDS de la zona de análisis cristalográfico.

La figura IV.1 presenta la imagen de electrones secundarios de la pared pulida por FIB en la trinchera excavada en la superficie. El área marcada en rojo resalta la zona donde se ha realizado todo el trabajo de caracterización EBSD que se muestra en este capítulo.

En la imagen también se adjunta un mapa de rayos-X de la zona marcada en rojo para contrastar la información cristalográfica con la composicional. Los resultados obtenidos permiten distinguir la bicapa de óxidos rica en Mn y Cr encima de la matriz de hierro. Las partículas brillantes en la capa de óxidos corresponden a partículas de oro procedentes de la capa de oro inicial depositada, y las zonas oscuras en la intercara metal/óxido se asocia a la oxidación interna del material.

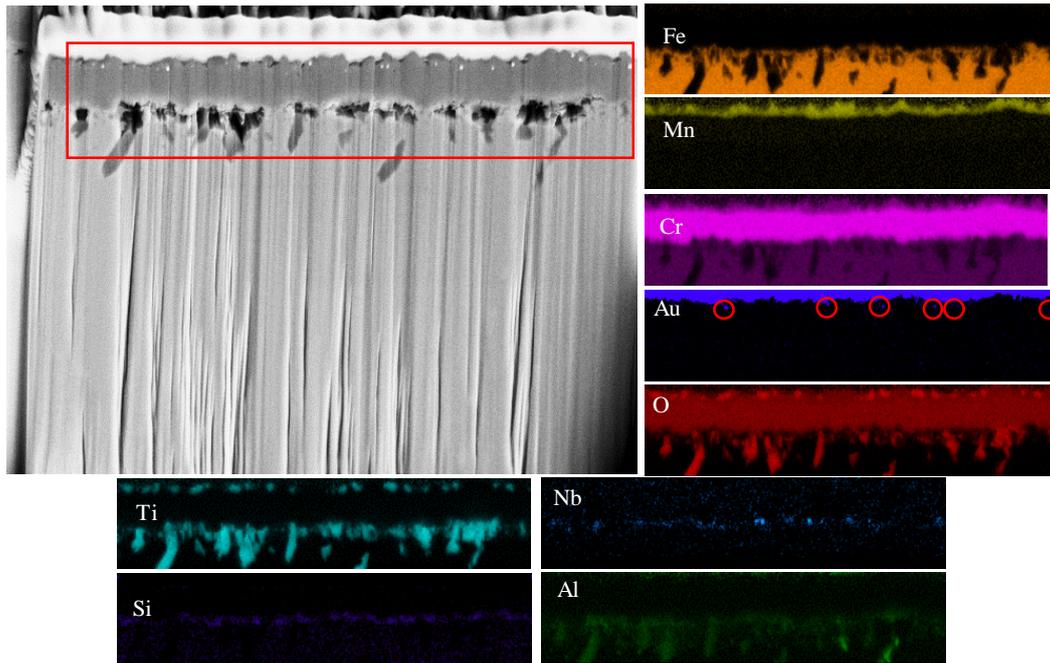


Figura IV.1. Imagen de electrones secundarios de la muestra de inoxidable EN-1.4509 modificada superficialmente con una capa fina de oro tras el ensayo de oxidación al aire a 950°C durante 24 horas. El análisis elemental se ha realizado en el recuadro rojo.

IV.3 Limite de grano y desorientación

Antes de comenzar con los resultados adquiridos por EBSD, se debe conocer el concepto de límite de grano y de desorientación de los granos.

El orden atómico en el interior de un grano difiere mucho del que existe en las juntas de grano. Como consecuencia, la difusión por vacantes está favorecida. Tanto el número de vacantes como su movilidad se ve favorecida por el desorden que presenta el límite de grano, y por este motivo, la energía de activación de la difusión por vacantes es superior a la difusión dentro de la red [1]. Como consecuencia, la difusión tiene lugar a través de los límites de grano principalmente. Este mecanismo se conoce como difusión por cortocircuito. Por lo tanto, cuanto mayor sea la desorientación atómica, la movilidad de los átomos se encontrará favorecida [2].

La desorientación cristalográfica se define como la menor rotación (θ) que existe entre dos granos a lo largo de un eje común, que los dejaría en perfecta coincidencia. Por interés matemático, el grado de rotación se considera positivo, alcanzándose un valor máximo de 180° dado que, por encima de este valor, se consideraría una rotación de menor grado en el sentido contrario. En la figura IV.2 se proporciona un dibujo esquemático de este concepto. Los límites de grano se pueden clasificar en términos del grado de desorientación (θ) entre granos adyacentes, en límites de grano de bajo grado de desorientación ó LAGBs (del inglés Low Angle Grain Boundaries) ó

límites de grano de alto grado de desorientación HAGBs (del inglés, High Angle Grain Boundaries) [3, 4]. Esta clasificación se inspira en la estabilidad energética en los límites de grano del material. La figura IV.3 presenta una curva que relaciona la energía de los límites de grano en función del ángulo de desorientación.

De acuerdo con la gráfica presentada en la figura IV.3, los límites de granos presentan un estado energético más estable cuando el grado de desorientación entre dos cristales está por debajo del rango 10-15°, mientras que por encima del intervalo presentan mayor energía. Esto significa que para elevados valores de desorientación, los enlaces entre átomos están rotos o altamente desordenados [5]. En general, la mayoría de los trabajos publicados atribuyen a 10° el valor de desorientación máximo para que un límite de grano se considere LAGB [6, 7].

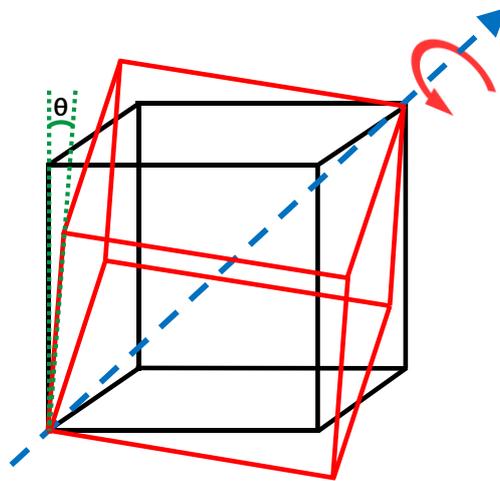


Figura IV.2. Dibujo esquemático del grado de desorientación (θ) entre dos granos. El cubo negro representa un grano que se toma como referencia y en rojo un grano desorientado entorno a un eje que los une. La separación menor entre las dos celdas constituye el ángulo de desorientación.

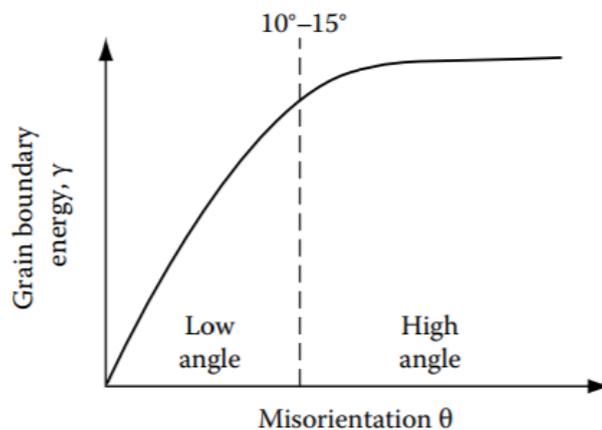


Figura IV.3. Variación de la energía del límite de grano en función del ángulo de desorientación. Fuente: Phase Transformation in Metals and Alloys. Porter and Easterling [8].

IV.4 Caracterización EBSD

A continuación se presenta los diferentes mapas que se pueden extraer con la técnica de análisis EBSD.

IV.4.1 Indexación de los patrones.

El análisis EBSD en sección se ha limitado a la identificar la matriz ferrítica del inoxidable, la capa de eskolaita, la capa de espinela de manganeso y la fase oro. Dado que estas especies corresponden a un grupo espacial diferente, α -Fe: 229 (Im-3m), Cr_2O_3 : 167 (R-3c), MnCr_2O_4 : 227 (Fd-3m) y oro (225 Fm-3m), se puede emplear la técnica EBSD para su caracterización.

La figura IV.4 muestra los patrones de Kikuchi de las especies mencionadas. La imagen muestra una calidad de indexación diferente para cada especie, observándose bandas de Kikuchi muy definidas para las fases cúbicas de la matriz ferrítica del inoxidable y el oro. En cambio, las fases generadas a alta temperatura y que constituyen la capa de óxidos (Cr_2O_3 y MnCr_2O_4) presentan una calidad inferior de indexado, siendo más aguda en la estructura hexagonal de la eskolaita. En base a estos patrones de difracción, se puede realizar un seguimiento cristalográfico del proceso de oxidación del acero inoxidable ferrítico EN-1.4509.

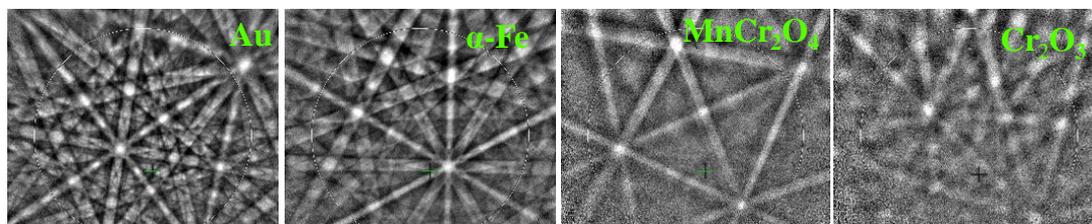


Figura IV.4. Patrones de Kikuchi. De izquierda a derecha: Au; Cr_2O_3 ; MnCr_2O_4 y α -Fe.

IV.4.2 Identificación de fases

A partir de los patrones indexados en cada punto, se ha generado un mapa que identifica la posición de las fases en el cuadro de análisis. La figura IV.5 muestra la combinación del mapa de fases junto con el de límites de grano.

La figura IV.5A revela la distribución de las fases identificadas por EBSD del cuadro de análisis de la figura IV.1. Las fases identificadas son: la matriz ferrítica de α -Fe (rojo), la fase eskolaita (púrpura), fase espinela (turquesa) y oro (amarillo). En la matriz ferrítica, se observa que gran parte de los EBSP se han indexado erróneamente como fase espinela. Y de manera similar, sobre la capa de espinelas se ha identificado erróneamente la fase oro.

El detalle de la sección del sustrato presentado en la figura IV.5B muestra también áreas mal indexadas, aunque en la parte superior de la cascarilla, se ha logrado indexar correctamente algunas partículas de oro.

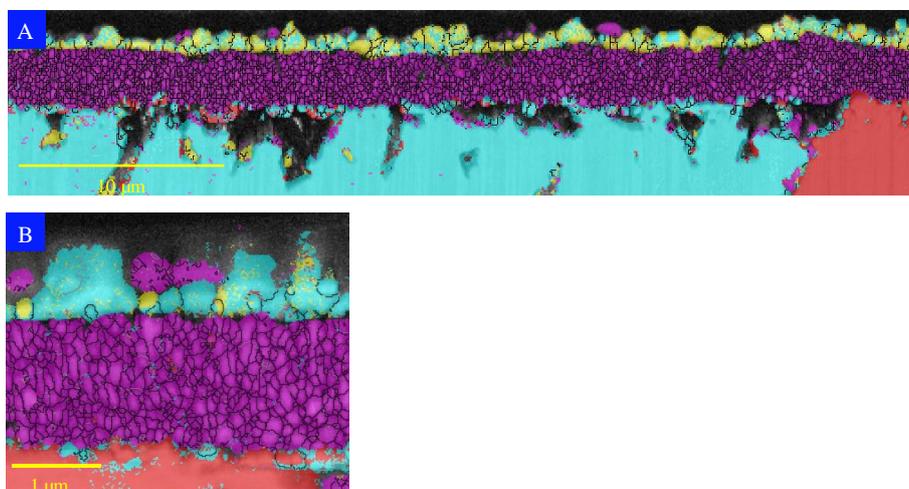


Figura IV.5. Combinación del mapa de fases y el mapa de límite de granos en la sección transversal del soporte de acero inoxidable EN-1.4509 después del ensayo de oxidación a 950 °C durante 24 horas. Las fases detectadas son: ■ α -Fe (rojo), ■ Cr_2O_3 (púrpura), ■ MnCr_2O_4 (turquesa) ■ Au (amarillo). A) Zona general. B) Detalle de la zona. En ambas micrografías se aprecia fallos de indexación.

IV.4.3 Mapa de contrastes

En la figura IV.6 se presenta el mapa de contrastes del cuadro marcado en la figura IV.1. Sobre esta imagen se puede realizar un seguimiento de la calidad de los patrones adquiridos en cada píxel, atribuyendo un valor numérico entre 0-255 en función del grado de perfección del EBSP indexado. En este rango, el valor 0 corresponde a una mala indexación y por lo tanto el píxel es negro mientras que 255 corresponde a una indexación perfecta y el píxel es blanco).

La figura IV.6A presenta una imagen por contrastes de la sección transversal del sustrato tras el ensayo de 24 horas al aire a 950°C. Se puede observar que la capa interna de eskolaita (Cr_2O_3) ha sido indexada con una calidad de patrones EBSP inferior a la capa de óxido de espinela o la matriz ferrítica. De acuerdo con la escala (IV.6C), en la zona adyacente a la cascarilla se aprecia la formación de zonas oscuras (valor de indexación próximo a 0), que sugiere la presencia de fases desconocidas, deformaciones y huecos. Estas fases oscuras corresponden a los productos de oxidación interna que al ser excluidos en el análisis EBSD, aparecen como área no indexada

La figura IV.6B es un detalle de la cascarilla a mayor aumento. En esta imagen se puede apreciar la diferencia de contraste en los granos de la fase Cr_2O_3 , donde se aprecia una tonalidad más clara en el centro y más oscura en las juntas del grano. Además, las partículas de oro atrapadas en la

parte superior de la cascarilla aparecen con un tono gris claro que sugiere una buena indexación de la estructura del oro.

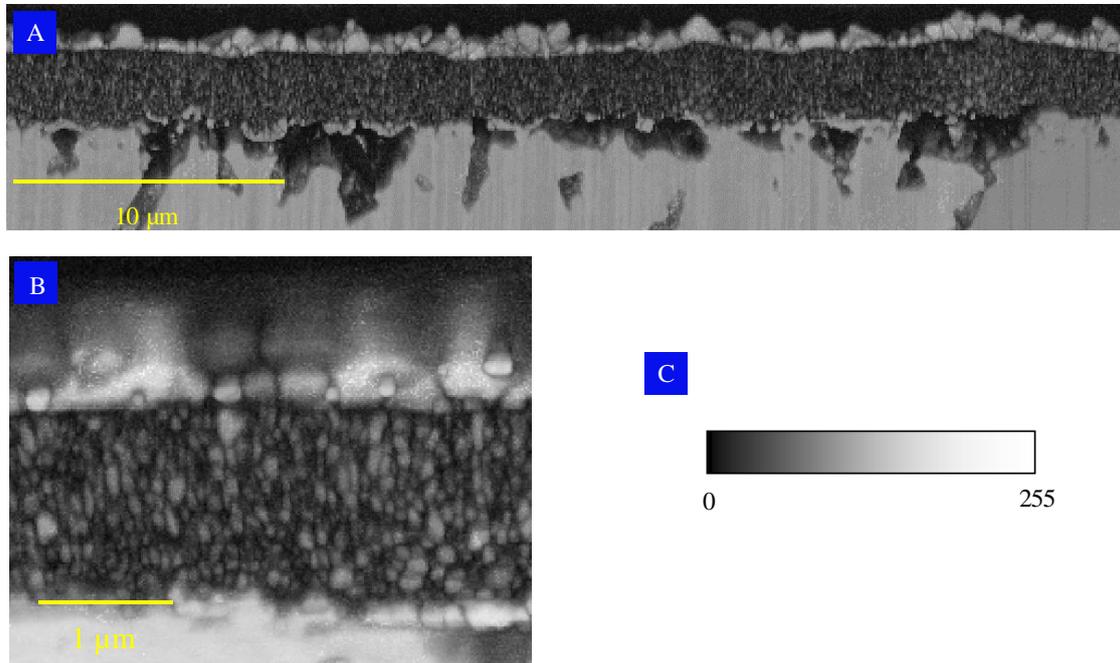


Figura IV6. Mapa de contrastes de la sección pulida mediante FIB, correspondiente al inoxidable EN-1.4509 oxidado a 950 °C durante 24 horas. A) Región 50 μm. B) Detalle a más aumentos. C) Escala de calidad de los patrones (0-255).

IV.4.4 Estudio de los límites de grano

La figura IV.7 resalta los límites de grano en la microestructura de la capa de óxidos. Para establecer diferencias en función del grado de desorientación, se ha marcado en rojo los LAGB, y en la gama de azul los HAGB.

El análisis estadístico de todos los límites de grano detectados en la figura IV.7 revela que la fase Cr_2O_3 presenta un 95,0% de HAGB y solo un 5% de LAGB. De manera similar, la fase MnCr_2O_4 presenta un 94,3% de HAGB y un 5,68% LAGB. Estos resultados están en línea con la información visual de la imagen, donde se observa que la microestructura de la capa de óxido está dominada por límites de grano de color azul, lo que indica que existe un alto grado de desorientación (HAGB), aunque son identificables algunos límites de grano de color rojo (LAGB) que se asocian a subgranos.

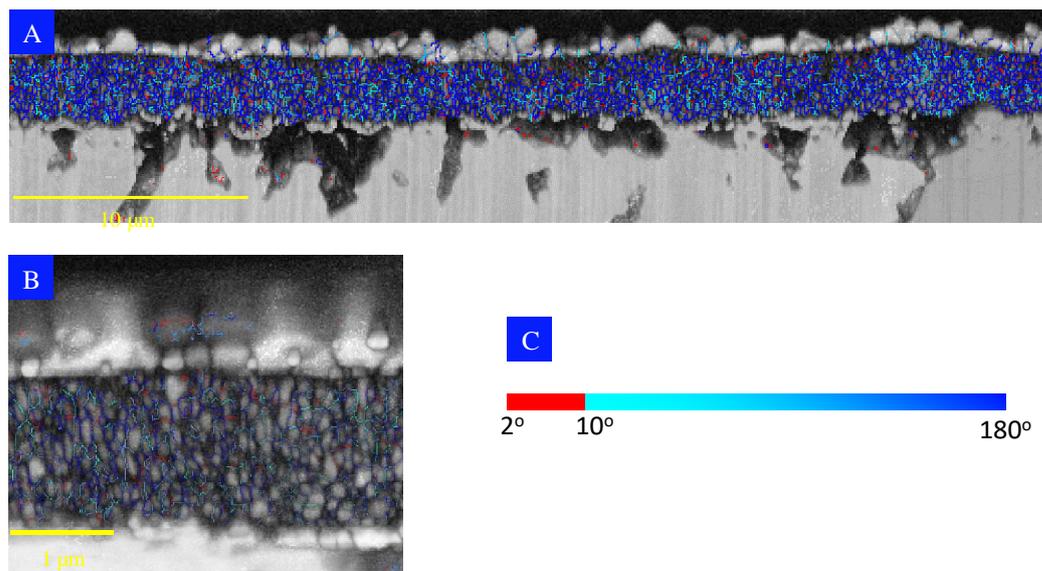


Figura IV.7. Grado de desorientación en los límites de grano de la capa de óxidos de un inoxidable ferrítico EN-1.4509 oxidado a 950 °C durante 24 horas. A) Zona general. B) Detalle a mayor aumento. C) Escala del grado de desorientación. El mapa revela que la microestructura de la capa de oxidación está gobernada por límites de grano con un alto grado de desorientación (HAGB).

IV.4.5 Estudio del tamaño y la morfología de los granos de la cascarilla

Tras concluir las 24 horas de oxidación al aire a 950°C, la microestructura de la cascarilla muestra que está constituida por granos de morfología equiaxial de un tamaño uniforme tanto en la fase Cr_2O_3 como en la fase MnCr_2O_4 .

Gracias a la identificación de los límites de grano, es posible realizar un estudio estadístico del tamaño de grano. A partir de los patrones indexados, se puede conocer el diámetro circular equivalente. Teniendo en cuenta que los granos generados que constituyen la capa de óxido presentan una forma equiaxial, el ajuste de los granos a un diámetro circular equivalente (DCE) constituye un buen método de estimación para el estudio de la población de granos. En el área marcada de la figura IV.1 se han identificado 88 granos de MnCr_2O_4 que han crecido sobre una capa interna de Cr_2O_3 compuesta por 2066 granos.

En este estudio se ha filtrado los LAGB inferiores a 10° para así eliminar las contribuciones de los subgranos. En la figura IV.8 se presentan los histogramas con la distribución de los granos de las fases que componen la capa de óxidos.

De acuerdo con los histogramas, los granos de la fase Cr_2O_3 presentan un tamaño promedio de $0,22 \pm 0,09 \mu\text{m}$ (Figura IV.8A). Por otra parte, la fase espinela está formada por una monocapa de granos de un tamaño promedio de $1,05 \pm 0,67 \mu\text{m}$ (figura IV.8B).

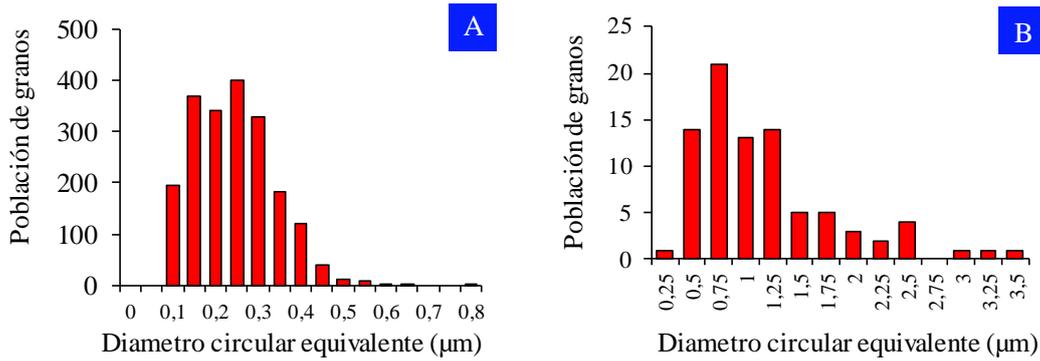


Figura IV.8. Histogramas del diámetro circular equivalente de los granos de las fases que componen la capa de óxido de un acero inoxidable ferrítico EN-1.4509 después de 24 horas de exposición al aire a 950 °C. A) Cr₂O₃ y B) MnCr₂O₄.

IV.4.6 Mapa de desorientaciones promedio

La caracterización EBSD permite cuantificar la desorientación de un píxel de la imagen para realizar un cálculo promedio respecto de los píxeles de su entorno. De esta manera se genera en la imagen un mapa de densidad de desorientaciones también conocido como mapa de Kernel (KAM, del inglés Kernel Average Map).

Los resultados que se muestran a continuación se han obtenido definiendo un valor de 5 píxeles alrededor del píxel sobre el que se calcula la densidad de desorientaciones promedio, excluyendo las desorientaciones inferiores a 10°, para así eliminar cualquier posible contribución de los LAGB y los subgranos. Estos parámetros han sido elegidos por el concepto de grano desde el punto de vista del EBSD, donde dos píxeles vecinos pertenecen al mismo grano siempre y cuando la diferencia de desorientación sea superior a un valor dado por defecto [9].

La figura IV.9 revela el mapa de desorientaciones promedio local, sobre el mapa de contrastes. En el se observa las tensiones presentes en la capa de oxidación producidas durante el proceso de oxidación. En el mapa se distinguen zonas con una elevada densidad de desorientaciones en color verde sobre zonas de baja densidad en azul. Como se puede observar, no existe una concentración de dislocaciones localizada, sino que se encuentran homogéneamente distribuidas por toda la capa de Cr₂O₃. De manera similar, la capa externa de óxidos de espinelas (MnCr₂O₄) también presenta desorientaciones, aunque la densidad de desorientaciones es menor comparada con la capa interna (Cr₂O₃). Esta observación queda reflejada en el análisis lineal de la densidad de desorientaciones de la figura IV.10.

También hay que señalar que no se ha producido una alta densidad de tensiones acumuladas en las intercaras Cr₂O₃/α-Fe y MnCr₂O₄/Cr₂O₃ que puedan sugerir problemas de adherencia.

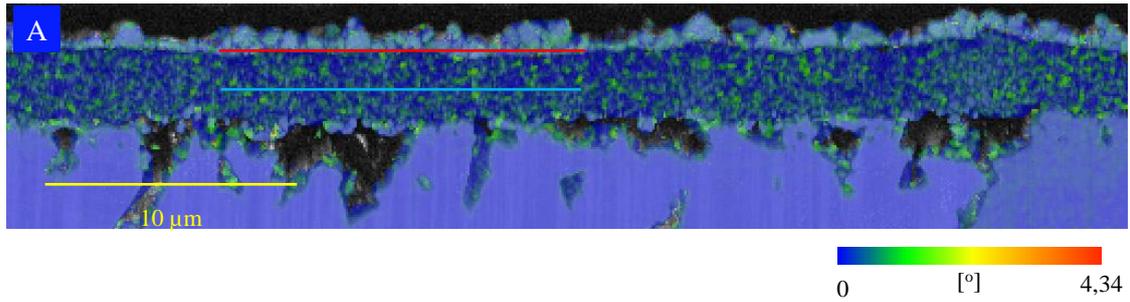


Figura IV.9. Mapa de Kernel en el sustrato de acero inoxidable EN-1.4509 oxidado a 950 °C durante 24 horas. La densidad de desorientaciones ha sido calculada en cada píxel en función del valor promedio de los 5 píxeles de su alrededor, y excluyendo las desorientaciones inferiores a 10°. A) Zona general. Las líneas horizontales roja y azul corresponden a un análisis comparativo de la densidad de dislocaciones entre las fases MnCr_2O_4 y Cr_2O_3 respectivamente, presentado en la figura IV.10. Nótese como en la intercara $\text{MnCr}_2\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ y $\text{Cr}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}$ no existe una alta concentración de deformaciones.

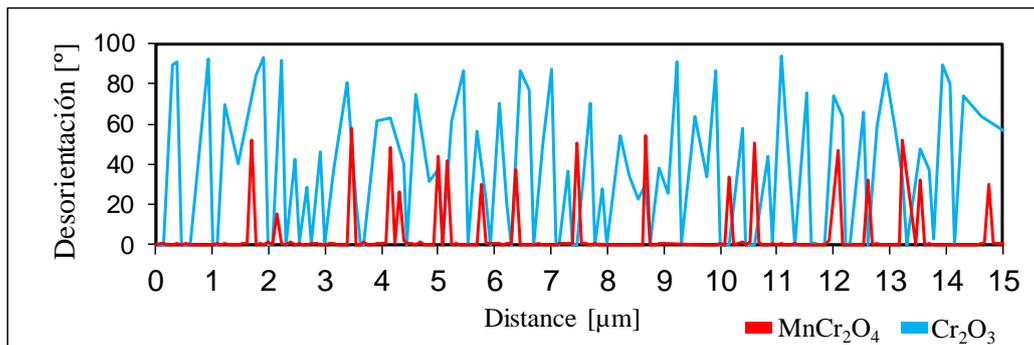


Figura IV.10. Densidad de dislocaciones para las fases MnCr_2O_4 y Cr_2O_3 tomado en las líneas horizontales en la figura IV.9. La densidad de dislocaciones para la fase Cr_2O_3 es superior en las 15 μm de análisis.

IV.4.7 Mapa de figuras polares inversas (IPF)

El mapa de figuras polares inversas IPF (del inglés Inverse Polar Figures), permite conocer la orientación de los granos. La interpretación se lleva a cabo a través de una proyección estereográfica representada en un triángulo cuyos vértices corresponden a una orientación cristalina y a un color.

En la figura IV.11A se presenta el mapa IPF correspondiente a los granos de la capa de óxidos y de la matriz ferrítica del acero inoxidable EN-1.4509 tras el ensayo de oxidación a 950°C. Este mapa muestra la naturaleza policristalina de los granos de las fases MnCr_2O_4 y Cr_2O_3 ,

observándose una ausencia total de textura, ya que cada grano presenta una orientación cristalográfica diferente.

Como se acaba de mencionar, la cascarilla formada sobre el sustrato no presenta textura, sin embargo, a mayores aumentos (figura IV.11B) se puede apreciar que algunos granos de Cr_2O_3 mantienen la misma orientación cristalina que el grano que le precede, formando columnas de granos equiaxiales relativamente alineados a lo largo de la dirección de crecimiento.

El mapa IPF se ha combinado con el mapa de límite de granos, para observar que la formación de LAGB ocurre dentro del mismo grano identificando subgranos.

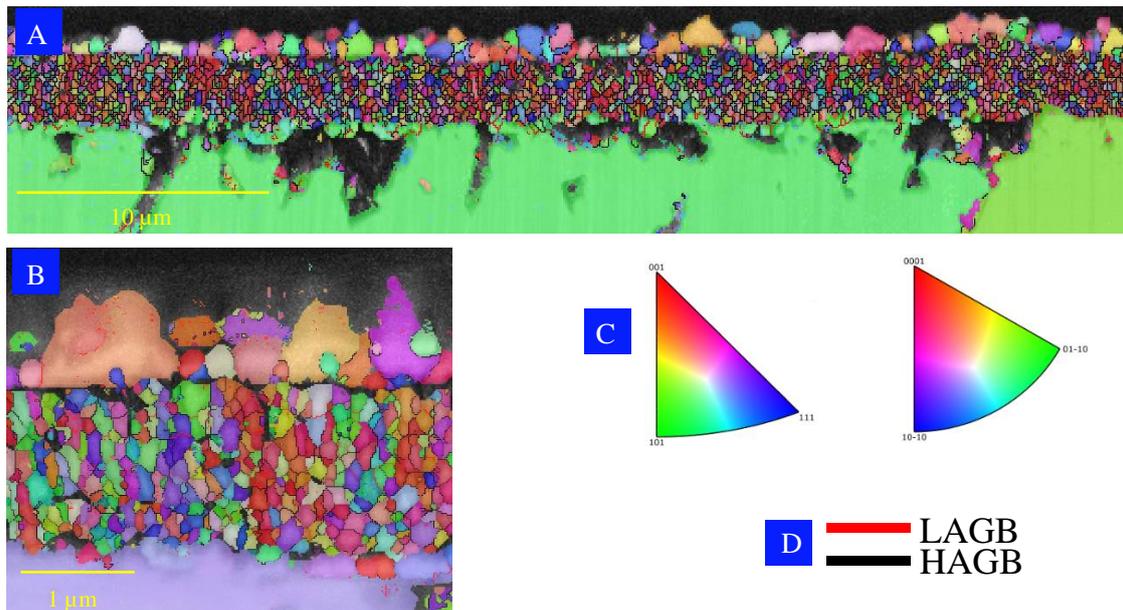


Figura IV.11. A) Mapa de Figuras Polares Inversas y mapa de límites de grano. La combinación de estos mapas muestra la naturaleza policristalina de la cascarilla crecida sobre el sustrato de inoxidable ferrítico EN-1.4509 tras la exposición de 24 horas en aire a 950 °C. A) Zona general B) Detalle de la capa de óxidos. C) Leyenda del mapa IPF. D) Leyenda del mapa de límites de grano.

IV.4.8 Distribución de las desorientaciones de los límites de grano

El grado de desorientación de los límites de grano puede ser estudiado desde un punto de vista matemático. La distribución de las desorientaciones de los granos se puede evaluar entre pares de granos vecinos, y entre pares de granos aleatorios. Es decir, se trata de comparar la desorientación entre granos que comparten juntas de grano, o entre granos no consecutivos. El ajuste matemático de estas distribuciones está relacionado con la textura del material.

El análisis estadístico de la distribución de las desorientaciones de los límites de grano tiene dos funciones:

Capítulo 4: Caracterización EBSD

- Comparar los datos con la curva de Mackenzie, y determinar en función del ajuste matemático si el material presenta o no textura.
- Conocer si tiene lugar algunas desorientaciones preferentes o CSL (del inglés, Coincidence Sites Lattice). Que se verá más adelante.

La curva teórica Mackenzie corresponde al ajuste matemático que presentaría la distribución de las desorientaciones de los granos en un policristal cúbico perfecto [10]. Por lo tanto, cuando los datos se aproximen a esta distribución, se considera que el material no se encuentra texturizado, es decir, para que una fase presente textura, el material debe diferir del modelo de Mackenzie. La forma de la curva de Mackenzie difiere para cada especie ya que está condicionada por la cristalografía del grupo puntual del material [11], e incluso aún más, si el sistema no pertenece del sistema cúbico [12].

En la figura IV.12 se presenta la frecuencia de distribución del grado de desorientación ($\theta \geq 10^\circ$) de las fases que componen la capa de óxido (Cr_2O_3 y MnCr_2O_4). Los resultados muestran que las desorientaciones entre granos vecinos y entre granos aleatorios para las fases Cr_2O_3 y MnCr_2O_4 son muy distintos entre sí. El grado de desorientación de los granos de la fase Cr_2O_3 presentan una desorientación máxima de $100,5^\circ$ mientras que la fase MnCr_2O_4 presenta un grado de desorientación menor con un valor de $60,5^\circ$.

Según los resultados adquiridos en el software AZtecCrystal, la fase Cr_2O_3 , la distribución de las desorientaciones comparadas con la curva de Mackenzie coincide en un 93% y un 98% entre granos vecinos y aleatorios, respectivamente. Por otra parte, la distribución de las desorientaciones entre granos vecinos y entre granos aleatorios en la fase MnCr_2O_4 presentan un ajuste del 90% y 68% respectivamente con la curva de Mackenzie. Lo que sugiere que ambas fases presentan una textura aleatoria.

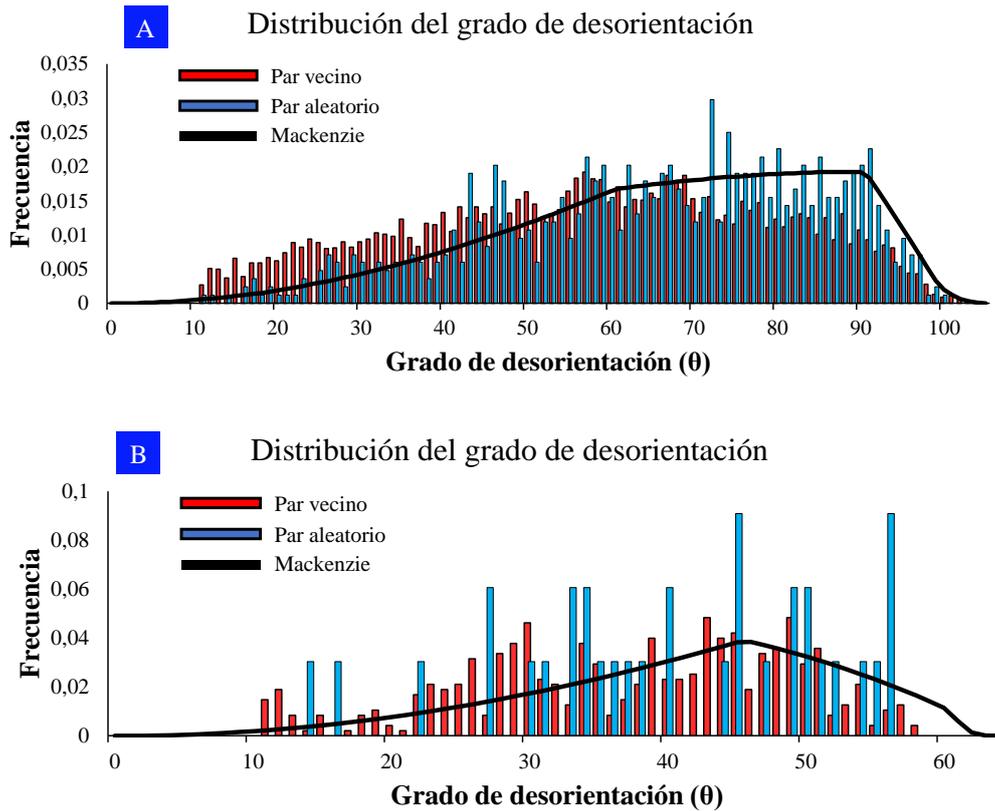


Figura IV.12. Distribución del grado de desorientación para los límites de grano en A) Cr_2O_3 y B) MnCr_2O_4 . La distribución de las desorientaciones se muestra eliminando la contribución de los LAGB ($<10^\circ$). la fase Cr_2O_3 abarca el rango $10,5$ a $100,5^\circ$; y de $10,5$ a $60,5^\circ$ en la fase MnCr_2O_4 . El porcentaje de coincidencia con la curva teórica de Mackenzie entre granos vecinos y entre granos aleatorios es 93% y 98% para la fase Cr_2O_3 ; 90% y 68% para la fase MnCr_2O_4 .

IV.4.9 CSL

No todas las HAGB se consideran desorientaciones aleatorias. Algunos son considerados especiales porque presentan cierto grado de estabilidad energética comparados con otros HAGB. Este tipo de desorientaciones especiales ocurren bajo un grado de desorientación muy específico, que permite que las redes de dos estructuras cristalinas adyacentes ajusten sus enlaces interatómicos con una energía de distorsión relativamente baja [8].

Estos límites de grano se conocen como sitios de red coincidentes o CSL (del inglés, Coincidence Site Lattice) y fue por primera vez introducido por G. Friedel en 1920 [13]. Las CSL describen qué tipo de combinaciones atómicas se dan en la desorientación de la intercara para correlacionarla con la naturaleza cristalográfica de los granos que la componen. En otras palabras, se forman cuando dos redes A y B se encuentran en una intercara donde algunos átomos de ambas redes coinciden en las mismas coordenadas. Dada la periodicidad de las redes, otros átomos

Capítulo 4: Caracterización EBSD

acabarán por coincidir, de manera que se forma una nueva red cristalina formada por estos átomos coincidentes [14].

Estas desorientaciones especiales se designan con un índice Σ , que indica el número de puntos reticulares coincidentes en la red que forman A y B. Además, Σ se define como la relación entre el volumen de la celda unidad CSL y el volumen de la celda unidad de la red A o B. Valores bajos de este índice implica una alta frecuencia de redes coincidentes, mientras que valores más elevados implican una baja probabilidad de coincidencia [15].

El caso más de CSL son las maclas. Se trata de un tipo de desorientación entre dos cristales que tiene lugar cuando una zona del cristal toma una orientación cristalográfica que está relacionada con el material original por un plano especular [16]. En la literatura se puede encontrar numerosos estudios que demuestra que la exposición de materiales policristalinos, como los aceros inoxidable, tras tratamientos térmicos promueve la generación de estos límites de macla [17, 18]. La presencia $\Sigma 3$ en los límites de grano en estos materiales es de gran interés, ya que su aparición está relacionada con una mejora de las propiedades mecánicas del material, como la resistencia a la formación de grietas. El motivo parece estar asociado a la mejor acomodación de las dislocaciones generadas durante la deformación [19].

Los límites de grano especiales han sido estudiados en la capa de oxidación formada en el acero inoxidable EN-1.4509 sometido a un tratamiento térmico a 950 °C durante 24 horas. El mapa de la figura IV.13 presenta la localización de los diferentes tipos de CSL que se pueden encontrar en la sección analizada, presentándose a en color los límites especiales y en negro los aquellos límites de grano que no son especiales.

Como se puede observar, la mayoría de los límites de granos presentes en la capa de oxidación, no pueden clasificarse como CSL. No obstante, los sitios de red coincidentes se presentan en su mayoría de color rojo, que se asocian con el índice $\Sigma 3$.

En la figura IV.14 se presenta un histograma que resume la densidad de estos límites de granos especiales para las fases Cr_2O_3 y MnCr_2O_4 . La estadística revela que la CSL más abundante en las fases que constituyen la capa de oxidación corresponde a $\Sigma 3$. Esta CSL se asocia a una desviación de 60° según la base de datos del software, la cual corresponde a los límites de maclas. En las fases MnCr_2O_4 y Cr_2O_3 , las $\text{CSL} > \Sigma 3$ se presentan con una densidad tan baja que su aparición puede asociarse más con un fenómeno aleatorio que con un crecimiento inducido.

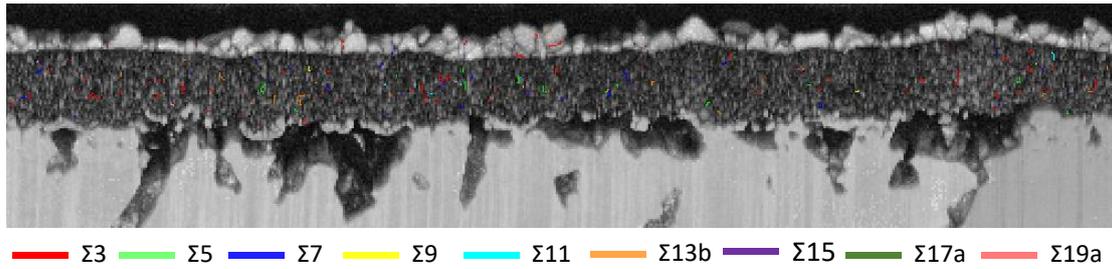


Figura IV.13. Mapa de sitio de red coincidentes (CSL) en la capa de óxidos de un acero inoxidable ferrítico EN-1.4509 oxidado a 950 °C durante 24 horas. Los límites de grano especiales Σ se representan con un código de color debajo del mapa.

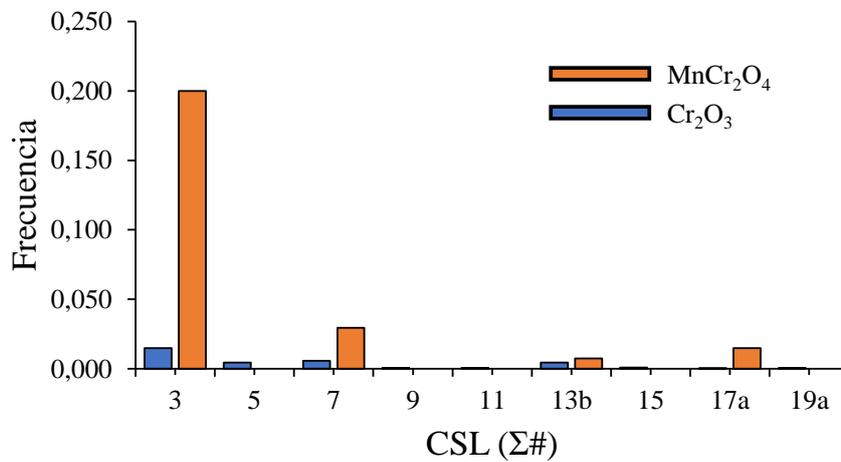


Figura IV.14. Histograma que muestra la fracción de CSL para las fases $MnCr_2O_4$ y Cr_2O_3 que forman la capa de oxidación de un acero inoxidable ferrítico EN-1.4509 tras un proceso de oxidación a 950 °C durante 24 horas.

IV.4.10 Estudio de la relación cristalográfica entre fases

Algunos materiales, a alta temperatura o bajo esfuerzos mecánicos, desarrollan nuevas fases que, en algunas ocasiones, mantienen sus redes interconectadas por una relación cristalográfica. Se dice que dos fases tienen una relación de orientación cristalográfica cuando las direcciones y planos se mantienen paralelos entre sí. El análisis EBSD permite conocer dicha relación cristalográfica, ofreciendo la posibilidad de observar en la imagen en qué límites de granos ocurre.

A continuación, se presenta un análisis de las posibles relaciones de orientación entre las distintas fases indexadas en la sección del material.

IV.4.10.1 Relación de orientación entre α -Fe y Cr_2O_3

La relación de orientación cristalográfica entre una red cúbica y una hexagonal se conoce como relación de orientación de Burgers [20]. Esta relación queda expresada de la siguiente manera:

$$(0001)_\alpha \parallel (110)_\beta$$

$$\langle 11-20 \rangle_\alpha \parallel \langle 1-11 \rangle_\beta$$

De acuerdo con la expresión, el plano basal de una estructura HCP está en una orientación paralela con algún plano de la familia (110) de la fase BCC. Es decir, los planos de mayor densidad atómica se encuentran paralelos entre sí. De manera similar, la dirección $\langle 11-20 \rangle$ en la fase hexagonal es paralela a $\langle 1-11 \rangle$ en el sistema cúbico.

En base a la existencia de esta relación, resulta de interés averiguar si la fase hexagonal Cr_2O_3 crece siguiendo la ley cristalográfica de Burgers respecto de la fase α -Fe de la matriz ferrítica. En la tabla IV.1 se presenta las relaciones de orientación entre planos y direcciones analizadas para las fases Cr_2O_3 y α -Fe del inoxidable EN-1.4509 oxidado, en función del grado de desalineación de la relación cristalográfica propuesta.

En base a los resultados de % de coincidencia en la tabla IV.1, se observa que no existe una relación de orientación cristalográfica entre la fase α -Fe y Cr_2O_3 , cuando la desorientación es de 2°. Sin embargo, en la literatura se puede encontrar que algunos autores han reportado que existe relación de orientación incluso con cierto desajuste de alineación entre los planos de las fases involucradas [21]. Por lo tanto, si se admiten 10° de desalineación dentro del margen de tolerancia de la expresión cristalográfica, aumenta el % de coincidencia entre la matriz y la capa de óxido. No obstante, el % de coincidencia sigue sin ser suficientemente elevado como para concluir que las redes de α -Fe y Cr_2O_3 están interconectadas cristalográficamente por la ley Burgers.

Tabla IV.1. Porcentaje de coincidencia en las intercaras cuando se cumple la relación cristalográfica entre BCC y HCP.

Planos (α -Fe) // (Cr_2O_3)	Direcciones $\langle \alpha$ -Fe \rangle // $\langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle$	% de coincidencia	
		2° de desalineación	10° de desalineación
(0001) // (0-1-1)	$\langle 11-20 \rangle$ // $\langle 111 \rangle$	0.14	6.33
(0001) // (011)	$\langle 11-20 \rangle$ // $\langle 1-11 \rangle$	0.14	6.33
(1-100) // (0-11)	$\langle 0001 \rangle$ // $\langle 0-11 \rangle$	0.14	6.33
(0001) // (0-11)	$\langle 11-20 \rangle$ // $\langle 100 \rangle$	0	5.76
(2-1-10) // (110)	$\langle 0-110 \rangle$ // $\langle 1-12 \rangle$	9.35	12.1
(0001) // (110)	$\langle 2-1-10 \rangle$ // $\langle 1-1-1 \rangle$	0.14	6.33
(0001) // (110)	$\langle 2-1-10 \rangle$ // $\langle 1-11 \rangle$	0.14	6.33
(0001) // (110)	$\langle -12-10 \rangle$ // $\langle 1-1-1 \rangle$	0.14	6.33
(0001) // (110)	$\langle -1-120 \rangle$ // $\langle 1-11 \rangle$	0.14	6.33

Capítulo 4: Caracterización EBSD

(0001) // (11-1)	$\langle 2-1-10 \rangle // \langle 1-2-1 \rangle$	6.47	7.91
(0001) // (11-1)	$\langle 2-1-10 \rangle // \langle 2-11 \rangle$	6.47	7.91
(0001) // (11-1)	$\langle 2-1-10 \rangle // \langle 112 \rangle$	6.47	7.91

IV.4.10.2 Relación de orientación entre MnCr_2O_4 y Cr_2O_3

La ley cristalográfica que interrelaciona cristalográficamente la estructura FCC con la fase HCP está definida de la siguiente forma:

$$(111)_{\text{Espinela}} // (0001)_{\text{Corindón}}$$

$$\langle 110 \rangle_{\text{Espinela}} // \langle 11-20 \rangle_{\text{Corindón}}$$

En la tabla IV.2 se presenta el porcentaje de coincidencia registrado por el software AZtecCrystal para esta relación cristalográfica entre la fase MnCr_2O_4 y la fase Cr_2O_3 , en función del grado de desalineación para la zona general.

Los resultados de la tabla IV.2 revelan que no existe una relación de orientación entre las fases MnCr_2O_4 y Cr_2O_3 que se haya podido formar durante el tratamiento térmico.

Tabla IV.2. Porcentaje de coincidencia en las intercaras cuando se cumple la relación cristalográfica entre la fase MnCr_2O_4 y Au.

	Planos (MnCr_2O_4) // (Cr_2O_3)	Direcciones $\langle \text{MnCr}_2\text{O}_4 \rangle // \langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle$	% de coincidencia	
			2° de desalineación	10° de desalineación
Zona general	(111) // (0001)	$\langle 110 \rangle // \langle 11-20 \rangle$	0	0
	(110) // (11-20)	$\langle 111 \rangle // \langle 0001 \rangle$	0	0
Detalle	(111) // (0001)	$\langle 110 \rangle // \langle 11-20 \rangle$	1,6	1,6
	(110) // (11-20)	$\langle 111 \rangle // \langle 0001 \rangle$	0,8	2,4

IV.4.10.3 Relación de orientación entre Au y MnCr_2O_4

Autores como T. Majdi y A. Yi [22, 23] han estudiado la reactividad a alta temperatura del oro sobre sustratos de tipo espinela y perovskita, respectivamente. En sus trabajos, además de la formación de partículas de oro, observaron que se produce un crecimiento espontáneo de la estructura del sustrato oxidado bajo las partículas, es decir, se desarrolla una intercara que sirve de anclaje del metal con la superficie del óxido. Estos autores sostienen que la reactividad del oro con el sustrato puede explicarse a partir de la relación de orientación:

$$(111)_{\text{Óxido}} // (111)_{\text{Au}}$$

$$\langle 1-10 \rangle_{\text{Óxido}} // \langle 1-10 \rangle_{\text{Au}}$$

Capítulo 4: Caracterización EBSD

Dado que se depositó una capa fina de oro sobre el acero inoxidable EN-1.4509 y posteriormente se sometió a un tratamiento térmico de 24 horas a 950 °C, se ha evaluado si esta relación cristalográfica ocurre entre la fase MnCr_2O_4 y las partículas de Au que han quedado en el interior de la capa de oxidación del inoxidable.

En la tabla IV.3 se presenta el porcentaje de coincidencia registrado por el software AZtecCrystal para la relación cristalográfica entre la fase espinela y la fase Au, en función del grado de desalineación.

La zona resaltada en verde en la figura IV.15 son las zonas en la que el software AZtecCrystal detecta que se cumple la relación de orientación entre la espinela y el oro. Según los datos obtenidos, se obtiene un valor de 79% en el área de 50 μm (figura IV.15A) y un 93,5% en la zona ampliada (figura IV.15B) cuando el grado desalineación admitido es menor o igual a 2°. Estos valores son orientativos debido a los errores cometidos por el detector al indexar la fase Au en lugar de fase espinela.

Sin embargo, la partícula señalada en el recuadro rojo de la figura IV.15B se observa que en las juntas de grano de la partícula de oro cumple esta relación de orientación con la fase espinela, de manera que se puede considerar que el oro y la espinela mantienen la relación cristalográfica propuesta.

Tabla IV.3. Porcentaje de coincidencia en las intercara cuando se cumple la relación cristalográfica entre la fase MnCr_2O_4 y Au.

	Planos (MnCr_2O_4) // (Au)	Direcciones < MnCr_2O_4 > // <Au>	% de coincidencia	
			2° de desalineación	10° de desalineación
Figura IV.16A	(111) // (0-1-1)	<111> // <1-10>	79	83,1
Figura IV.16B	(111) // (0-1-1)	<111> // <1-10>	93,5	95,2

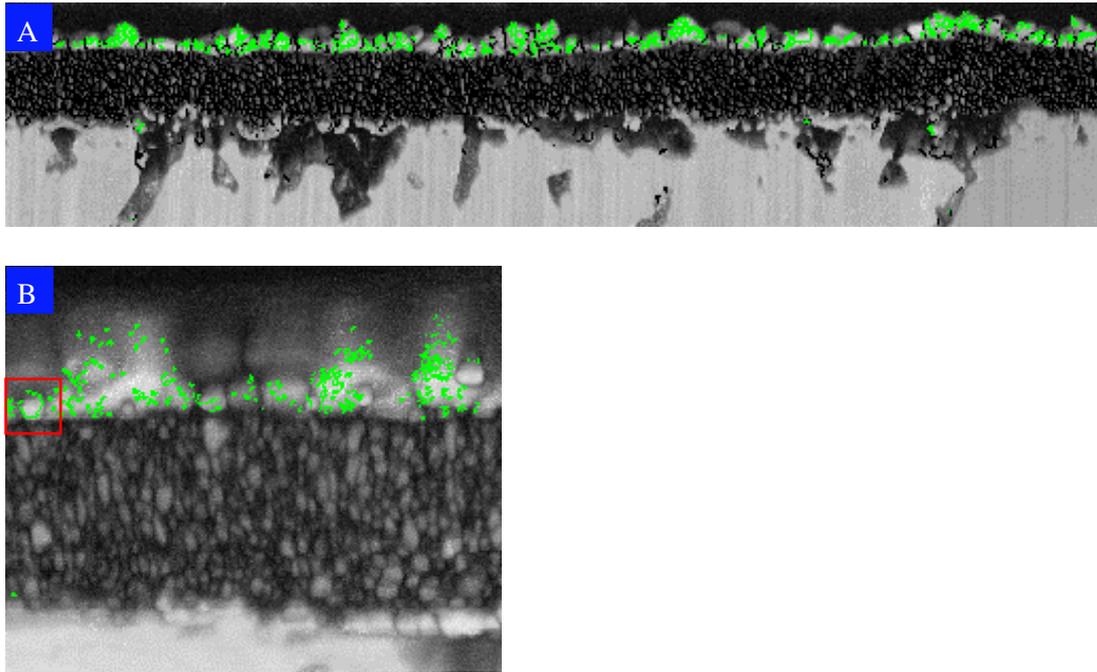


Figura IV.15. El área detectada de color verde corresponde con las intercaras en las que existe la relación de orientación cristalográfica $\text{MnCr}_2\text{O}_4 (111) // \text{Au} (111)$ y $\text{MnCr}_2\text{O}_4 \langle 1-10 \rangle // \text{Au} \langle 1-10 \rangle$, con un valor máximo de desviación de la expresión cristalográfica de 2° . A) Sección de $50 \mu\text{m}$. B) Detalle de la cascarilla a mayor aumento. La zona marcada representa una partícula de oro que mantiene la relación de orientación con la fase espinela.

IV.5 Discusión

Los errores de indexación de los patrones EBSP se reflejan en el mapa de fases (fig. IV.5). Estos fallos se cometen debido a la similitud de los grupos espaciales de las fases α -Fe, MnCr_2O_4 y Au, que presentan en común el grupo puntual $-3m$. M. Abbasi *et al.* [24] ha encontrado el mismo problema de indexación entre las fases hexagonales Al_2O_3 and Cr_2O_3 . De acuerdo con Bae-Kyun Kim y Jerzy A. Szipunar es solo posible diferenciar fases con el mismo grupo puntual cuando los patrones de Kikuchi son adquiridos con una alta calidad [25].

La caracterización EBSD en la sección de la muestra revela la microestructura granulada de la cascarilla. Durante el proceso de oxidación, las juntas de grano actúan como canales o sumideros (short-circuit paths) por los que ocurre el transporte de materia. El carácter de los límites de grano de la cascarilla formada en el soporte de acero inoxidable EN-1.4509 a 950°C , revela una microestructura gobernada por límites de grano de alto grado de distorsión (HAGB) que presenta un alto coeficiente de difusión [2]. Esto quiere decir que la migración de los elementos y el transporte de materia se ve favorecida. Estos resultados están en línea con las observaciones de otros autores que han detectado HAGB en las capas protectoras de alúmina y eskolaita [26, 27].

El tamaño de grano y la morfología de las capas de óxido protectoras, juega un papel importante en el comportamiento frente a la corrosión. Los estudios cinéticos de X. Ren *et al.* [2] muestran que cuanto menor es el tamaño de grano de la capa de óxidos, mayor cantidad de límites de grano por unidad de área, y por consiguiente se favorece la difusión externa del cromo para la formación de la capa protectora.

La revisión de la bibliografía muestra que la microestructura de los óxidos protectores tipo M_2O_3 (M= Cr, Al) puede desarrollarse siguiendo una forma equiaxial o columnar. Según el trabajo de M. Hansel *et al.* [28], los granos columnares se forman cuando el flujo de cromo se alinea con la dirección de la presión parcial de oxígeno, mientras que los granos equiaxiales se producen cuando el flujo de cromo tiene un valor similar en todas las direcciones del espacio.

Sin embargo, la selectividad hacia una morfología u otra también puede ser alterada por la incorporación de elementos a la aleación. Algunos autores han observado que el Itrio, influye en la morfología de la capa protectora de los aceros inoxidable. Los investigadores Huang y Naumenko han caracterizado por EBSD las capas de óxidos de una aleación FeCrAl [29, 30]. Sus resultados muestran que la cascarilla se desarrolla formando granos equiaxiales, debido a que el mecanismo de difusión es principalmente catiónico. Sin embargo, el dopaje con Y dificulta la difusión catiónica del aluminio, induciendo a un mecanismo de difusión aniónica y formando una microestructura columnar.

Capítulo 4: Caracterización EBSD

En nuestro caso, el acero inoxidable EN-1.4509 se encuentra aleado con Mn y Ti. De acuerdo con Y. Inoue *et al.* [31, 32], la presencia de estos dos elementos en la aleación genera un refinamiento de los granos de la capa de eskolaita debido a que durante el movimiento migratorio desde la matriz hacia el exterior, estos elementos bloquean los límites de grano impidiendo el transporte en dirección lateral. Como consecuencia, se reduce el tamaño de grano al tiempo que aumenta el número de límites de grano. De manera que la generación de granos equiaxiales en la cascarilla se justifica por la presencia de estos dos elementos en la aleación.

En base a estos resultados, La morfología de los granos de la capa de oxidación que se desarrolla a alta temperatura está estrechamente enlazada al transporte y la disponibilidad de las especies que participan en su formación, por lo tanto, la atmosfera de reacción tiene un papel fundamental. Los experimentos de oxidación a alta temperatura realizados en esta tesis tuvieron lugar en un ambiente con una humedad relativa entorno a un 40%, de manera que se puede afirmar la presencia de H₂O en el transporte de materia influye en el crecimiento de los granos de la capa de óxidos. El trabajo de D.J. Young contempla que la presencia de H₂O en el transporte de masa a través de la capa de Cr₂O₃ causa un refinamiento de los granos [33]. Según sus observaciones, el agua puede acumularse en los límites de grano, impidiendo el transporte de masa y por tanto, dificultando el crecimiento de los granos formados; o bien, que el agua se incorpore al mecanismo de crecimiento de la aleación.

La naturaleza policristalina de la cascarilla se observa en el mapa de figuras polares inversas (figura IV.11) donde cada grano resalta una orientación cristalina. Este mapa revela que, tras 24 horas de oxidación al aire a 950°C, la cascarilla crece sin una orientación cristalográfica preferente. De acuerdo con la literatura, el crecimiento de una capa de óxidos de textura aleatoria se hace extensivo en aleaciones de inoxidable Fe-Cr [31] y Fe-Cr-Al [30, 34] cuando se exponen a alta temperatura. Este comportamiento durante el crecimiento del grano en orientaciones aleatorias parece estar asociado a la formación de óxidos tipo M₂O₃ en condiciones de alta temperatura, ya que la misma tendencia es observada en Fe₂O₃ [3, 35, 36].

La dependencia de la texturización de las capas de óxidos con la atmosfera de reacción está totalmente descartada. El trabajo de Soltanattar *et al.* [37] demuestra que la exposición de un cristal puro de cromo bajo atmósferas oxidantes, sulfurosas, y de gasificación generan una capa protectora de Cr₂O₃ de granos orientados aleatoriamente. Por lo tanto, el crecimiento de capas de óxidos crecidos bajo orientaciones preferentes depende del sustrato de partida. Autores como Was *et al.* han observado un cambio de espesor en la cascarilla en función de la orientación del grano subyacente [38].

La morfología de los granos y la orientación cristalográfica parece estar relacionada. Con frecuencia las capas de óxido de granos columnares muestran textura. Los resultados de Iyer *et*

al. [39] muestran una bicapa de Cr_2O_3 de cristales equiaxiales de orientación aleatoria sobre la que crece una capa de óxidos de mayor tamaño con una clara textura en la dirección $\langle 0001 \rangle$. Idénticos resultados han sido hallados por Mortazavi *et al.* [40] en la cascarilla de un FeCrAlloy, donde el análisis EBSD de los granos revela una morfología columnar con una fuerte textura en la dirección $\langle 0001 \rangle$. De acuerdo con estos autores, el crecimiento de una capa de óxidos texturizada ocurre cuando los planos del sustrato y los planos de la capa de oxidación se encuentran alineados, es decir cuando presentan una relación de orientación cristalográfica.

El parámetro KAM es utilizado frecuentemente como una medida cualitativa de la acumulación/alivio de la deformación durante un proceso de recocido o un ensayo mecánico, ya que estos fenómenos inducen la propagación de grietas [41-43]. La correcta utilización de este mapa sería analizando la misma zona antes y después del ensayo térmico, sin embargo, el estudio KAM de las capas de óxidos está limitado exclusivamente al análisis cualitativo de las tensiones.

El grupo de M.X. Zhang ha observado que el descascarillado producido a alta temperatura se puede explicar por la acumulación de tensiones en las juntas de granos de la capa de oxidación [44]. Los resultados obtenidos en el inoxidable EN-1.4509 expuesto al aire a 950°C revelan tensiones homogéneamente repartidas por la cascarilla que sugieren la formación de una capa compacta. Además, tampoco se ha detectado zonas de alta concentración de tensiones localizadas en las intercaras $\text{Cr}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}$ o $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnCr}_2\text{O}_4$ que indique una mala adhesión de la cascarilla debido a la condensación de vacantes inducida por una rápida migración de los elementos metálicos de la aleación [45].

En la muestra analizada en este estudio, la densidad de desorientaciones parece estar más localizada en la fase Cr_2O_3 que en la fase MnCr_2O_4 . Estas observaciones están en línea con el trabajo de Yu *et al.* [9]. Los resultados de este grupo de investigación sostienen que la deformación plástica causada durante el crecimiento de los óxidos se concentra más sobre la fase hexagonal Fe_2O_3 en comparación con la fase cúbica Fe_3O_4 .

Además, la intercara $\text{Cr}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}$ y $\text{MnCr}_2\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ generadas en el acero inoxidable EN-1.4509 tras ser oxidado a 950°C durante 24 horas, no presenta dislocaciones localizadas. Lo que sugiere un crecimiento más controlado y un mejor acomodamiento de las tensiones causadas durante la migración de los elementos [46].

Las desorientaciones encontradas en los granos de la capa de oxidación presentan una distribución muy similar a la curva de Mackenzie, lo que es indicativo de que la capa de óxidos crece sin ningún tipo de orientación cristalográfica preferente, tal y como ya indicaba el mapa IPF de la figura IV.11A. Un claro ejemplo de cómo la textura influye en la distribución de las desorientaciones es presentado por de X. Yu. En este trabajo se analiza la oxidación a baja temperatura de un acero al carbono. Sus resultados concluyen que la capa de óxidos (Fe_2O_3 y

Capítulo 4: Caracterización EBSD

Fe₃O₄) presenta textura en base al histograma de la distribución de las desorientaciones, donde se observan picos muy agudos en grados de desorientación específicos [47, 48]. Además, el rango de las desorientaciones muestra un valor superior en la fase Fe₂O₃ que en la fase Fe₃O₄. Este hecho podría explicarse por la simetría más sencilla que presenta el sistema cúbico comparado con el sistema hexagonal.

En numerosos estudios se afirma que la presencia de CSL en la microestructura favorece las propiedades mecánicas del material [49], mientras que existen otros autores que defienden que los límites de grano CSL son sensibles a las grietas [50]. En cualquier caso, la proporción de CSL presentes en 50 μm de cascarilla analizada, no representa un volumen suficientemente grande como para que presenten algún tipo de influencia.

Observaciones similares se han efectuado por el grupo de investigación de Q. Huang [3, 51] en la capa de oxidación de un acero al carbono. Aunque la CSL más frecuente vuelven a ser las maclas, en su estudio reportaron una importante densidad de CSL > Σ3. La fase Fe₃O₄ presenta Σ5, Σ7 y Σ17a, mientras que la fase Fe₂O₃ presenta Σ7, Σ13 y Σ19. Al igual que en los resultados presentados en la figura IV.14, estos autores encontraron que la fase cúbica presenta una mayor densidad que la fase hexagonal. Otros autores como Deepak *et al.* [52], presentan el mapa de sitios de red coincidentes en la capa de óxidos de una superaleación de níquel 617. En su trabajo demostraron una elevada concentración de Σ3 en el interior de los granos, que explicaría la ausencia de corrosión intergranular.

Por otra parte, la baja frecuencia de otras CSL (Σ5, Σ7...), no constituye un fenómeno insólito. La mayor parte de los trabajos publicados que estudian la naturaleza de los límites de granos en materiales policristalinos, revelan que los límites especiales corresponde a las maclas, es decir Σ3 y los múltiplos de Σ3ⁿ son los más frecuente tras un proceso de recocido o deformación [53], ya que experimentalmente se observa una baja fracción de las CSL > Σ3. Hasta el momento, los autores que han publicado pruebas de límites de granos especiales CSL > Σ3, lo han hecho a través de estudios computacionales [54] o en bicristales creados en laboratorios [55].

El estudio de la relación de orientación cristalográfica entre las fases indexadas muestra que solo se produce entre las partículas de oro y la fase MnCr₂O₄.

El estudio de Mortazavi *et al.* [40] muestra que cuando se expone a alta temperatura una aleación Fe-Cr-Al, el producto de oxidación de Al₂O₃ crece sobre la fase α-Fe de la matriz, bajo la ley cristalográfica definida por (110)_{BCC} // (0001)_{HCP}. Sin embargo, sobre el soporte de inoxidable EN-1.4509, las fases α-Fe y Cr₂O₃ no crecen siguiendo esta relación cristalográfica. El motivo podría ser la diferencia en la composición química de este sustrato y el inoxidable EN-1.4509. A alta temperatura, el inoxidable EN-1.4509 (estabilizado con Ti y Nb) no presenta un contacto directo entre α-Fe y Cr₂O₃, ya que precipita el intermetálico Fe₂Nb (fase de Lave) y sílice en la

Capítulo 4: Caracterización EBSD

intercara α -Fe/Cr₂O₃, que interfiere en el transporte de materia dificultando la difusión catiónica hacia el exterior [56, 57]. Esto causa cierto grado de deformación en la forma en la que se distribuyen los planos cristalinos durante la nucleación.

Las partículas de oro alojadas en el interior de la capa de óxidos cumplen la relación de orientación con la fase espinela. Esta alineación de los planos ya ha sido observada en otros sistemas tipo óxido [22, 23, 58]. Las observaciones de los autores coinciden en que, a alta temperatura, el oro induce un crecimiento epitaxial del sustrato. De acuerdo con T. Majdi, el oro induce unas tensiones que son aliviadas mediante la difusión del estado sólido [22]. Por lo tanto, el estudio cristalográfico constituye la prueba de por qué ocurre el sobrecrecimiento observado en las espinelas orientadas en la superficie del sustrato modificado con una capa gruesa de oro.

IV.6 Conclusiones parciales

La técnica de análisis EBSD ha sido empleada para caracterizar en sección la microestructura de la capa de oxidación formada sobre el soporte de inoxidable EN-1.4509 después de ser oxidado al aire a 950°C durante 24 horas. Las conclusiones que se extraen son las siguientes:

- El comportamiento protector del acero inoxidable EN-1.4509 se explica por el gran volumen de límites de granos de alto grado de desorden (HAGB) que favorecen el rápido transporte de materia desde la matriz hasta el exterior.
- La morfología equiaxial de los granos resulta de la presencia de elementos como el Ti y el Mn en la aleación, que durante el transporte de materia migran a desde la matriz hacia la superficie bloqueando el transporte lateral de los límites de grano, derivando en un refinamiento del tamaño de los granos.
- La distribución de las tensiones por toda la capa de óxidos explica la ausencia de cavidades y poros en el interior de la cascarilla. Además, tampoco se han observado tensiones acumuladas en las intercaras, lo que explicaría la buena adherencia de la cascarilla.
- No existe relación de orientación cristalográfica entre el soporte y la fase eskolaita. El motivo debe ser la dificultad de estas dos fases para alinear sus planos y direcciones ya que en la intercara se forman precipitados de silicio y de fases de Lave con niobio.
- La relación de orientación entre las partículas de oro y la fase espinela constituye una prueba de la reactividad del oro a alta temperatura, y además explica el origen del sobrecrecimiento de los cristales de espinela cuando se modifica la superficie del inoxidable con una capa gruesa de oro.

IV.7 Referencias

- [1] A. S. Khanna, *Introduction to high temperature oxidation and corrosion*. metals park, OH: ASM International, 2002.
- [2] X. Ren, K. Sridharan, and T. R. Allen, "Effect of grain refinement on corrosion of ferritic-martensitic steels in supercritical water environment," *Materials and Corrosion*, vol. 61, pp. 748-755, 2010.
- [3] X. Yu, Z. Jiang, J. Zhao, D. Wei, J. Zhou, C. Zhou, *et al.*, "A Comparison of Texture Development in an Experimental and Industrial Tertiary Oxide Scale in a Hot Strip Mill," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 46, pp. 2503-2513, 2015.
- [4] A. A. Gazder, V. Q. Vu, A. A. Saleh, P. E. Markovsky, O. M. Ivasishin, C. H. J. Davies, *et al.*, "Recrystallisation in a cold drawn low cost beta titanium alloy during rapid resistance heating," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 585, pp. 245-259, 2014.
- [5] S. R. J. Saunders, M. Monteiro, and F. Rizzo, "The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review," *Progress in Materials Science*, vol. 53, pp. 775-837, 2008.
- [6] Q. Wang, R. Zhou, Y. Li, and B. Geng, "Characteristics of dynamic recrystallization in semi-solid CuSn10P1 alloy during hot deformation," *Materials Characterization*, vol. 159, p. 109996, 2020.
- [7] A. N. Galindo and J. F. Almagro Bello, "Effects of cold rolling deformation on microstructure in 18/8 grade stainless steel," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 109, p. 012012, 2016.
- [8] D. A. Porter, K. E. Easterling, and M. Y. Sherif, *Phase Transformations in Metals and Alloys Third Edition* by London and New York: Chapman & Hall., 1993.
- [9] X. Yu, Z. Jiang, J. Zhao, D. Wei, J. Zhou, C. Zhou, *et al.*, "Local strain analysis of the tertiary oxide scale formed on a hot-rolled steel strip via EBSD," *Surface and Coatings Technology*, vol. 277, pp. 151-159, 2015.
- [10] Y. Oh and M. Lee, "Single-pulse transformation of Ag thin film into nanoparticles via laser-induced dewetting," *Applied Surface Science*, vol. 399, pp. 555-564, 2017.
- [11] C. V. Thompson, "Solid-State Dewetting of Thin Films," *Annual Review of Materials Research*, vol. 42, pp. 399-434, 2012.
- [12] A. Scandurra, F. Ruffino, S. Sanzaro, and M. G. Grimaldi, "Laser and thermal dewetting of gold layer onto graphene paper for non-enzymatic electrochemical detection of glucose and fructose," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 301, p. 127113, 2019.
- [13] O. B. M. H. Duparc, "A review of some elements in the history of grain boundaries, centered on Georges Friedel, the coincident 'site' lattice and the twin index," *Journal of Materials Science*, vol. 46, pp. 4116-4134, 2011.
- [14] O. B. Nasello and C. L. Di Prinzio, "Ice-surface properties analyzed through grain-boundary migration," *Canadian Journal of Physics*, vol. 81, pp. 285-291, 2003.
- [15] H. GLEITER, *Physical Metallurgy (Fourth, Revised and Enhanced Edition) - Chapter 9 - MICROSTRUCTURE* vol. 1. Amsterdam, The Netherlands: ELSEVIER SCIENCE B.V., 1996.
- [16] J. M. Howe, "Structure, Composition and Energy of Solid-Solid Interfaces," pp. 1317-1451, 2014.
- [17] M. P. Phaniraj, D.-I. Kim, and Y. W. Cho, "Effect of grain boundary characteristics on the oxidation behavior of ferritic stainless steel," *Corrosion Science*, vol. 53, pp. 4124-4130, 2011.
- [18] S. Patra, A. Ghosh, J. Sood, L. K. Singhal, A. S. Podder, and D. Chakrabarti, "Effect of coarse grain band on the ridging severity of 409L ferritic stainless steel," *Materials & Design*, vol. 106, pp. 336-348, 2016.
- [19] X. J. Guan, F. Shi, Z. P. Jia, and X. W. Li, "Grain boundary engineering of AL6XN super-austenitic stainless steel: Distinctive effects of planar-slip dislocations and deformation twins," *Materials Characterization*, vol. 170, p. 110689, 2020.

- [20] M. R. Ardigo-Besnard, I. Popa, O. Heintz, R. Chassagnon, M. Vilasi, F. Herbst, *et al.*, "Effect of surface finishing on the oxidation behaviour of a ferritic stainless steel," *Applied Surface Science*, vol. 412, pp. 196-206, 2017.
- [21] T. B. Britton, F. P. E. Dunne, and A. J. Wilkinson, "On the mechanistic basis of deformation at the microscale in hexagonal close-packed metals," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 471, p. 20140881, 2015.
- [22] T. Majdi, G.-z. Zhu, J. Carvalho, V. Jarvis, K. Meinander, J. F. Britten, *et al.*, "Evidence for an equilibrium epitaxial complexion at the Au-MgAl₂O₄ interface," *Applied Physics Letters*, vol. 107, p. 241601, 2015.
- [23] A. Yi, F. Liu, D. Y. Xie, M. Wen, and G.-z. Zhu, "Gold-assisted growth of oxide bases underneath dewetted gold nanoparticles," *Materials Characterization*, vol. 151, pp. 237-241, 2019.
- [24] M. Abbasi, D. I. Kim, H. U. Guim, M. Hosseini, H. Danesh-Manesh, and M. Abbasi, "Application of Transmitted Kikuchi Diffraction in Studying Nano-oxide and Ultrafine Metallic Grains," *ACS Nano*, vol. 9, pp. 10991-1002, Nov 24 2015.
- [25] A. J. Schwartz, M. Kumar, B. L. Adams, and D. P. Field, "Orientation Imaging Microscopy in Research on High Temperature Oxidation," 2009.
- [26] H. Ma, Y. He, Y. Liu, and K. Shin, "Effects of precipitation on the scale and grain growth in 9% Cr tempered martensite steel upon steam oxidation," *Materials Characterization*, vol. 167, p. 110497, 2020.
- [27] D. J. Potter and G. J. Tatlock, "Void Formation and Filling under Alumina Scales Formed on Fe-20Cr-5Al Alloy Thin Foils," *Materials Science Forum*, vol. 595-598, pp. 1093-1101, 2008.
- [28] M. Hänsel, V. Shemet, E. Turan, I. Kijatkin, D. Simon, B. Gorr, *et al.*, "Scaling Kinetics and Scale Microstructure of Chromia Scales Formed on Ni-%25Cr Model Alloy during Oxidation in H₂O Containing High and Low pO₂ Test Gas at 1000°C " *ECS Transactions*, vol. 66, pp. 1-21, 2015.
- [29] D. Naumenko, B. Gleeson, E. Wessel, L. Singheiser, and W. J. Quadackers, "Correlation between the Microstructure, Growth Mechanism, and Growth Kinetics of Alumina Scales on a FeCrAlY Alloy," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 38, pp. 2974-2983, 2007.
- [30] T. Huang, D. Naumenko, P. Song, J. Lu, and W. J. Quadackers, "Effect of Titanium Addition on Alumina Growth Mechanism on Ytria-Containing FeCrAl-Base Alloy," *Oxidation of Metals*, vol. 90, pp. 671-690, 2018.
- [31] Y. Inoue, N. Hiraide, A. Hayashi, and K. Ushioda, "Effect of Titanium on Oxidation Behavior of High-Purity Ferritic Stainless Steel," *Materials Transactions*, vol. 60, pp. 1968 - 1976, 2019.
- [32] Y. Inoue, N. Hiraide, A. Hayashi, and K. Ushioda, "Effect of Mn Addition on Scale Structure of Nb Containing Ferritic Stainless Steel," *ISIJ International*, vol. 58, pp. 1850-1859, 2018.
- [33] D. J. Young, "Effects of Water Vapour on the Oxidation of Chromia Formers," *Materials Science Forum*, vol. 595-598, pp. 1189-1197, 2008.
- [34] T. Huang, J. Bergholz, G. Mauer, R. Vassen, D. Naumenko, and W. J. Quadackers, "Effect of test atmosphere composition on high-temperature oxidation behaviour of CoNiCrAlY coatings produced from conventional and ODS powders," *Materials at High Temperatures*, vol. 35, pp. 97-107, 2017.
- [35] P. Ramos, R. S. Coelho, F. Soldera, H. C. Pinto, F. Mücklich, and P. Brito, "Residual stress analysis in thermally grown oxide scales developed on Nb-alloyed refractory austenitic stainless steels," *Corrosion Science*, vol. 178, p. 109066, 2021.
- [36] J.-H. Kim, D.-I. Kim, J.-H. Shim, and K.-W. Yi, "Investigation into the high temperature oxidation of Cu-bearing austenitic stainless steel using simultaneous electron backscatter diffraction-energy dispersive spectroscopy analysis," *Corrosion Science*, vol. 77, pp. 397-402, 2013.

- [37] S. Soltanattar, P. Nowakowski, C. S. Bonifacio, P. Fischione, and B. Gleeson, "Use of Microanalysis to Better Understand the High-Temperature Corrosion Behavior of Chromium Exposed to Multi-Oxidant Environments," *Oxidation of Metals*, vol. 91, pp. 11-31, 2019.
- [38] G. S. Was, S. Teyseyre, and Z. Jiao, "Corrosion of Austenitic Alloys in Supercritical Water," *CORROSION*, vol. 62, pp. 989-1005.
- [39] A. H. S. Iyer, G. Mohanty, K. Stiller, J. Michler, and M. H. Colliander, "Microscale fracture of chromia scales," *Materialia*, vol. 8, p. 100465, 2019.
- [40] N. Mortazavi, M. Esmaily, and M. Halvarsson, "The capability of Transmission Kikuchi Diffraction technique for characterizing nano-grained oxide scales formed on a FeCrAl stainless steel," *Materials Letters*, vol. 147, pp. 42-45, 2015.
- [41] Q. Han, X. Lei, H. Yang, X. Yang, Z. Su, S.-S. Rui, *et al.*, "Effects of temperature and load on fretting fatigue induced geometrically necessary dislocation distribution in titanium alloy," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 800, p. 140308, 2021.
- [42] S.-S. Rui, Y.-B. Shang, Y. Su, W. Qiu, L.-S. Niu, H.-J. Shi, *et al.*, "EBSD analysis of cyclic load effect on final misorientation distribution of post-mortem low alloy steel: A new method for fatigue crack tip driving force prediction," *International Journal of Fatigue*, vol. 113, pp. 264-276, 2018.
- [43] X. Li, W. Huang, X. Wu, J. Zhang, Y. Wang, E. Akiyama, *et al.*, "Effect of hydrogen charging time on hydrogen blister and hydrogen-induced cracking of pure iron," *Corrosion Science*, vol. 181, p. 109200, 2021.
- [44] Y. Yin, Q. Tan, Y. Zhao, Q. Sun, Z. Shi, M. Bermingham, *et al.*, "A cost-effective Fe-rich compositionally complicated alloy with superior high-temperature oxidation resistance," *Corrosion Science*, vol. 180, p. 109190, 2021.
- [45] X. Wang and J. A. Szpunar, "Effect of CeO₂ Coating on the Isothermal Oxidation Behaviour of Ni-Based Alloy 230," *Oxidation of Metals*, vol. 88, pp. 565-582, 2017.
- [46] L. Latu-Romain, Y. Parsa, S. Mathieu, M. Vilasi, and Y. Wouters, "Chromia Scale Thermally Grown on Pure Chromium Under Controlled p(O₂) Atmosphere: I. Spallation Investigation Using Photoelectrochemical Techniques at a Mesoscale," *Oxidation of Metals*, vol. 90, pp. 255-266, 2018.
- [47] X. Yu, Z. Jiang, J. Zhao, D. Wei, C. Zhou, and Q. Huang, "Crystallographic Texture Based Analysis of Fe₃O₄/α-Fe₂O₃ Scale Formed on a Hot-rolled Microalloyed Steel," *ISIJ International*, vol. 55, pp. 278-284, 2015.
- [48] X. Yu, Z. Jiang, J. Zhao, D. Wei, C. Zhou, and Q. Huang, "Microstructure and microtexture evolutions of deformed oxide layers on a hot-rolled microalloyed steel," *Corrosion Science*, vol. 90, pp. 140-152, 2015.
- [49] "Grain Misorientations in Theories of Abnormal Grain Growth in Silicon Steel," *Scripta Materialia*, vol. 43, pp. 275-278, 2000.
- [50] A. F. Gourgues, "Electron backscatter diffraction and cracking," *Materials Science and Technology*, vol. 18, pp. 119-133, 2013.
- [51] X. Yu, Z. Jiang, J. Zhao, D. Wei, C. Zhou, and Q. Huang, "Effects of grain boundaries in oxide scale on tribological properties of nanoparticles lubrication," *Wear*, vol. 332-333, pp. 1286-1292, 2015.
- [52] D. K. S. Mandal, A. C.N, D.-I. Kim, B. de Boer, and S. S. V, "Implication of grain boundary engineering on high temperature hot corrosion of alloy 617," *Corrosion Science*, vol. 106, pp. 293-297, 2016.
- [53] M. K. Dash, R. Mythili, A. Dasgupta, and S. Saroja, "Effect of Annealing Treatment on Σ3-Type CSL Boundaries and Its Interactions in 304HCu Grade Austenitic Stainless Steel," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 49, pp. 2843-2853, 2018.
- [54] B. Li, M. Liao, Q. Ma, and Z. McClelland, "Structure of grain boundaries with 30°[0 0 0 1] misorientation in dynamically recrystallized magnesium alloys," *Computational Materials Science*, vol. 101, pp. 175-180, 2015.
- [55] J. Shi and M. A. Zikry, "Modeling of grain boundary transmission, emission, absorption and overall crystalline behavior in Σ1, Σ3, and Σ17b bicrystals," *Journal of Materials Research*, vol. 26, pp. 1676-1687, 2011.

Capítulo 4: Caracterización EBSD

- [56] H. S. Seo, D. W. Yun, and K. Y. Kim, "Oxidation behavior of ferritic stainless steel containing Nb, Nb–Si and Nb–Ti for SOFC interconnect," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 2432-2442, 2013.
- [57] L. L. Wei, L. Q. Chen, M. Y. Ma, H. L. Liu, and R. D. K. Misra, "Oxidation behavior of ferritic stainless steels in simulated automotive exhaust gas containing 5 vol.% water vapor," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 205, pp. 508-517, 2018.
- [58] S. Yao, M. Wen, and G.-z. Zhu, "Bimodal size distribution of dewetted gold nanoparticles with regrown oxide bases," *Applied Surface Science*, vol. 501, p. 144227, 2020.

RESUMEN

La capa de oxidación que crece sobre los aceros inoxidable está condicionada por numerosos factores, como por ejemplo la atmósfera a la que se expone, el tiempo que permanece en ella, la temperatura, y los elementos de la aleación. La caracterización de esta capa de óxidos resulta fundamental para entender cómo ocurre la corrosión del material.

Para interpretar correctamente el proceso de oxidación y todos los fenómenos físico-químicos asociados, es necesario analizar la muestra con técnicas que tengan el potencial suficiente como para identificar con precisión estos fenómenos. En este sentido, la microscopía electrónica de barrido es la técnica más empleada por los metalurgistas cuando estudian el fenómeno de corrosión en metales.

Sin embargo, la mayoría de los estudios publicados están centrados en el análisis SEM-EDS, limitándose a mostrar la composición elemental y la distribución de las especies. La caracterización del fenómeno de corrosión debería considerarse completa cuando también se analiza la microestructura de la capa de oxidación, ya que la textura de los materiales influye en el comportamiento frente a la corrosión.

En la presente tesis doctoral, se estudia el fenómeno de oxidación de un acero inoxidable ferrítico EN-1.4509 cuando se expone al aire a 950°C durante 24 horas. Los resultados SEM-EDS muestran la formación de una capa de óxidos multifásica compuesta por una capa externa de $MnCr_2O_4$ que crece sobre una capa protectora de Cr_2O_3 . Además, la microestructura de la capa de oxidación ha sido evaluada con un detector EBSD. Gracias a esta técnica, se ha podido identificar cada grano y su orientación cristalográfica, el carácter de los límites de grano, las tensiones acumuladas durante la etapa de crecimiento y la existencia de relaciones cristalográficas entre las fases presentes.

El estudio de oxidación se ha complementado estudiando los efectos de la modificación superficial con oro. Se han observado alteraciones en los productos de oxidación cuando se deposita una capa fina de Au, generando una superficie cubierta de partículas, mientras que la deposición de una capa gruesa conduce a un sobrecrecimiento de algunos cristales en superficie.

CONCLUSIONES GENERALES

En la presente tesis doctoral, se ha estudiado el comportamiento del acero inoxidable ferrítico EN-1.4509 tras ser expuesto durante 24 horas en aire atmosférico a 950°C. La capa de oxidación formada se ha estudiado por microscopía electrónica de barrido tanto en superficie como en sección.

El microanálisis EDS muestra que la capa de oxidación es multifásica, y se encuentra enriquecida de forma externa en Mn y Cr, mientras que la capa interna se encuentra enriquecida en cromo. Estos resultados en combinación con los adquiridos por difracción de rayos-X de incidencia rasante establecen que la capa de oxidación externa de Mn-Cr corresponde a la cromita de manganeso ($MnCr_2O_4$) que crece sobre la capa protectora de eskolaita (Cr_2O_3).

Por otra parte, el análisis EBSD de la muestra permite visualizar la microestructura. Por si sola, esta herramienta confirma que en la matriz ferrítica del inoxidable crece una cascarilla policristalina multifásica de textura aleatoria de granos equiaxiales y homogéneos. Que la capa de oxidación está constituida por una fase externa de óxidos tipo espinela y una capa interna de eskolaita. Esta capa de oxidación crece rápidamente ya que la migración de los elementos desde la matriz hasta el exterior se encuentra favorecida por el alto grado de desorientaciones que presentan los límites de grano (HAGB). Además de rápido, el crecimiento de la capa de oxidación ocurre acomodando las tensiones producidas por la migración de los elementos, explicándose así la ausencia de descascarillados o huecos en la capa de oxidación.

A través del EBSD, se puede explicar el sobrecrecimiento de los cristales de espinela en el sustrato modificado con una capa gruesa de oro. Las espinelas aumentan de tamaño debido a que en la intercara Au-Espinela, se establece una relación de orientación cristalográfica, la cual alinea los planos y direcciones de estas dos fases que como consecuencia genera cristales octaédricos de gran tamaño que muestran sus caras en una dirección preferente.