

# Influencia de la implantación iónica de silicio en el comportamiento frente a la oxidación de las aleaciones austeníticas Fe-30Mn-5Al y Fe-30Mn-5Al-9Cr

P. Pérez\*, F.J. Pérez\*\*, C. Gómez\*\* y P. Adeva\*

## Resumen

En el presente trabajo se ha evaluado el efecto de la implantación iónica de átomos de silicio en el comportamiento frente a la oxidación al aire, entre 600 y 800 °C, de la aleación Fe-30Mn-5Al, con y sin adiciones de un 9 % de cromo. La implantación con silicio aumenta ligeramente la velocidad de oxidación, pero no modifica las distintas etapas por las que transcurre. La concentración de silicio en la superficie no permite generar una capa protectora de SiO<sub>2</sub> continua y retrasa la formación de la capa de alúmina. Además, la implantación del silicio tampoco mejora la adherencia de la capa de los productos formados. Ello, se debe a que el SiO<sub>2</sub> no se sitúa en la intercara entre la capa de óxido y la aleación.

## Palabras clave

Oxidación. Implantación iónica. Elementos de aleación. Aceros inoxidable.

## Influence of silicon-ion implantation on the oxidation behaviour of austenitic Fe-30Mn-5Al and Fe-30Mn-5Al-9Cr alloys

## Abstract

In the present work the influence of silicon ion implantation on the oxidation behaviour in air between 600 and 800 °C of an austenitic Fe-30Mn-5Al with and without 9 % Cr additions has been evaluated. Silicon ion implantation increases slightly the oxidation rate but the different stages of the oxidation are not modified substantially. Silicon content on the surface of the alloy does not result in the formation of a continuous protective SiO<sub>2</sub> layer. In addition, the establishment of a protective alumina layer is delayed. Furthermore, silicon does not improve the adherence of the oxide scale, since the SiO<sub>2</sub> is not located at the scale/metal interface.

## Keywords

High temperature oxidation. Ion implantation. Alloying elements. Stainless steel.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones basadas en el sistema Fe-Mn-Al se presentan como una alternativa a los aceros inoxidable convencionales basados en el sistema Fe-Cr-Ni. El uso de estas aleaciones permitiría reemplazar el cromo y el níquel, dos elementos escasos y con un marcado carácter estratégico, por el manganeso y el aluminio, elementos más abundantes, ligeros y baratos. Entre la amplia gama de composiciones que abarca esta familia de aleaciones, aquellas que son más interesantes para aplicaciones estructurales a

elevadas temperaturas son las que poseen una estructura austenítica. Una condición que deben satisfacer estas aleaciones es que sean resistentes frente a la oxidación, propiedad que proporcionaría el aluminio mediante la formación de una capa protectora de alúmina. Sin embargo, la oxidación de estas aleaciones es muy compleja ya que la formación de dicha capa de alúmina queda condicionada por una serie de factores tales como la composición de la aleación, su contenido de aluminio, o su estructura (ferrítica, austenítica o dúplex)<sup>[1-3]</sup>. Solamente en aleaciones con estructuras ferríticas o

(\*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. CSIC. Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040 Madrid, España

(\*\*) Departamento de Ciencia de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, España

dúplex son capaces de generar una capa protectora de alúmina o  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ . Las aleaciones austeníticas, por el contrario, desarrollan gruesas capas de óxidos no protectoras y son susceptibles de sufrir procesos de oxidación interna<sup>[1-3]</sup>. Ambos fenómenos contribuyen a aumentar la velocidad de oxidación de estas aleaciones.

El comportamiento frente a la oxidación de estas aleaciones se puede modificar mediante la adición, en la concentración adecuada, de ciertos elementos de aleación. Elementos tales como el silicio o el cromo aumentan el carácter protector de las capas formadas durante la oxidación. El cromo facilita el desarrollo de capas protectoras de alúmina<sup>[1 y 2]</sup>, mientras que el silicio mejora la adherencia de la capa de óxido al sustrato<sup>[4]</sup>.

En el presente trabajo se estudia el efecto de la implantación iónica de silicio en el comportamiento frente a la oxidación en aire, entre 600 y 800 °C, de dos aleaciones austeníticas, con y sin adiciones de cromo.

## 2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se colaron dos aleaciones de composición Fe-30Mn-5Al-0,5C y Fe-30Mn-5Al-9Cr-0,5C (% en masa) en un horno de inducción bajo una atmósfera inerte de argón. La estructura de colada se destruyó a través de un procesado termomecánico en diversas etapas:

- 1) Forja a 1.200 °C hasta rebajar el espesor del lingote a 12 mm.
- 2) Obtención de chapas de 1 mm de espesor por sucesivas laminaciones en caliente a 800 °C.
- 3) Recocido final a 1.050 °C durante 15 min.
- 4) Temple.

De ambas aleaciones se cortaron chapas de  $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ , que fueron desbastadas, lijadas, pulidas con diamante de 1  $\mu\text{m}$ , y limpiadas con alcohol etílico. Una parte de las muestras fue implantada iónicamente con silicio, en el implantador iónico que posee la Universidad Complutense de Madrid. Se empleó un potencial de aceleración de 80 keV y una dosis nominal de  $10^{15}$  iones/ $\text{cm}^2$ .

La determinación de las curvas de ganancia de masa entre 600 y 800 °C se llevó a cabo mediante termogravimetrías continuas en aire. La determinación de las fases presentes se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) y microanálisis por dispersión de energía (EDX). Tanto la morfología

superficial de los óxidos como las secciones transversales de las capas se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

## 3. RESULTADOS

La figura 1 presenta las curvas de ganancia de masa de las aleaciones Fe-30Mn-5Al-0,5C y Fe-30Mn-5Al-9Cr-0,5C, sin implantar e implantadas con silicio. Se puede comprobar que las cinéticas de oxidación de la aleación austenítica que contiene

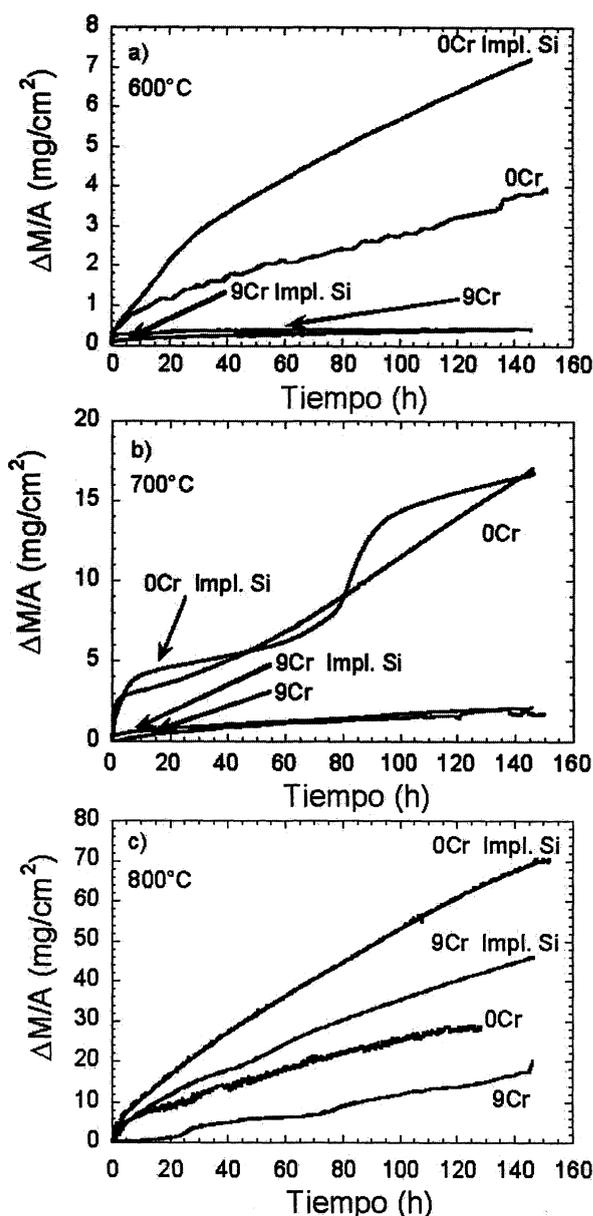


Figura 1. Curvas de ganancia de masa de las aleaciones Fe-30Mn-5Al-0,5C y Fe-30Mn-5Al-9Cr-0,5C sin implantar e implantadas con silicio. a) 600°C. b) 700°C. c) 800°C.

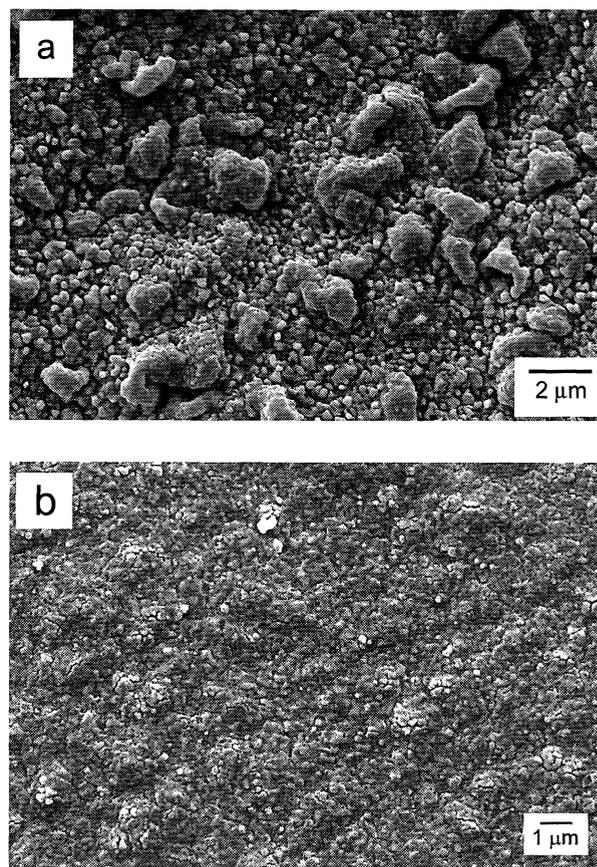
Figure 1. Mass gain curves for non-implanted and silicon-implanted Fe-30Mn-5Al-0.5C and Fe-30Mn-5Al-9Cr-0.5C alloys a) 600°C. b) 700°C. c) 800°C.

como son siempre muy inferiores a las de la aleación que no lo contiene. El efecto de la implantación iónica en ambas aleaciones varía con la temperatura y con la composición de la aleación. Así, en la aleación con cromo, la implantación iónica prácticamente no altera el comportamiento de la aleación a temperaturas inferiores a 700 °C. A estas temperaturas, las cinéticas son sub-parabólicas ( $n = 0,4$ ). A 800 °C, sin embargo, la ganancia de masa del material implantado con silicio triplica la del material sin implantar y las cinéticas son cuasi-lineales ( $n = 0,7$ ). La implantación de silicio en el material sin cromo acelera las cinéticas de oxidación de la aleación en todo el intervalo de temperaturas estudiado. En general, el material sin implantar sigue cinéticas parabólicas, mientras que el implantado obedece leyes cuasi lineales. A 700 °C, el material implantado con silicio presenta una curva de ganancia de masa anómala. Se caracteriza por un corto período en el que la ganancia de masa es muy elevada que posteriormente tiende a alcanzar un estado estacionario. Sin embargo, después de un cierto tiempo, el material experimenta otro gran aumento de masa que es seguido por un nuevo periodo estacionario. Este comportamiento sugiere que, en un momento dado, la capa formada deja de ser protectora.

Mediante DRX se comprobó la complejidad de las capas de óxido formadas tanto en las aleaciones sin implantar como implantadas con silicio. A temperaturas inferiores a 700 °C, la capa está compuesta mayoritariamente por  $Mn_2O_3$  y  $MnFe_2O_4$  y por cantidades menores de alúmina,  $FeAl_2O_4$ ,  $Fe_2O_3$  o  $Mn_3O_4$ . Los difractogramas obtenidos con un ángulo de incidencia de 1° indican que la parte externa de la capa está exclusivamente constituido por  $Mn_2O_3$ .

Las observaciones de las superficies de las muestras oxidadas no indican diferencias relevantes entre la morfología de las capas formadas en el material sin implantar y el implantado iónicamente. Sin embargo, sí que se observaron grandes diferencias entre las aleaciones con cromo y sin cromo (ver Fig. 2). La aleación con cromo, sin implantar o implantada con silicio, genera una capa uniforme salpicada por pequeños nódulos, cuyo número aumenta al elevarse la temperatura. En el caso de la aleación sin cromo, se forma una capa irregular cubierta con gran número de nódulos con un tamaño entre 1 y 2  $\mu m$ . Al aumentar la temperatura, la parte externa de la capa se desprende durante el enfriamiento.

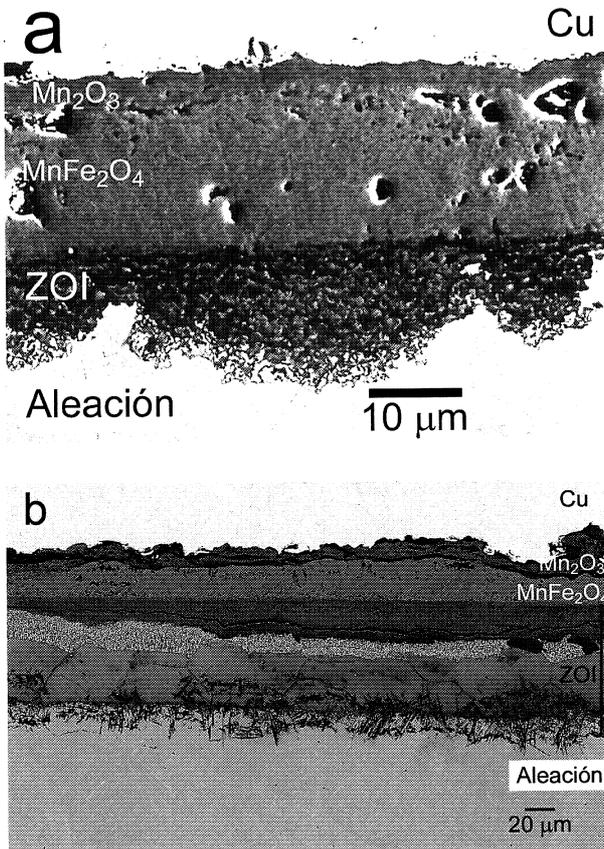
Las secciones transversales, en cambio, muestran las diferencias inducidas tanto por la presen-



**Figura 2.** Morfologías de las capas de óxidos después de 150 h de exposición a 600°C. a) Fe-30Mn-5Al-0,5C. b) Fe-30Mn-5Al-9Cr-0,5C.

*Figure 2. Morphologies of the scales after exposure at 600°C for 150 h. a) Fe-30Mn-5Al-0.5C. b) Fe-30Mn-5Al-9Cr-0.5C.*

cia de cromo como por la implantación con silicio. En el caso de la aleación sin cromo se observa que la capa desarrollada en el material sin implantar es más delgada que la formada en la aleación implantada con silicio, 37  $\mu m$  frente a 135  $\mu m$  tras 150 h a 600 °C (ver Fig. 3). En ambos materiales, las capas de óxidos están constituidas de acuerdo con las medidas de DRX y microanálisis por EDX, por una capa más externa de  $Mn_2O_3$ , seguida por una más gruesa de  $MnFe_2O_4$  y una zona de oxidación interna (ZOI). Cada una de estas capas es más gruesa en el material implantado que en el material sin implantar. La mayor diferencia estriba en la ZOI. Se pueden distinguir varias subcapas. La más externa corresponde a una mezcla de óxidos de hierro, manganeso y aluminio. A continuación, se dispone una región constituida por óxidos de alúmina y  $(Mn, Fe)Al_2O_4$ , embebidos en una matriz ferrítica. El material implantado, además, presenta una zona más interna en la cual se observan



**Figura 3.** Secciones transversales de las capas formadas en la aleación Fe-30Mn-5Al-0,5C tras 150 h de oxidación a 600°C. a) Sin implantar. b) Implantada con silicio.

*Figure 3. Cross-sections of the scales formed on Fe-30Mn-5Al-0.5C alloy after exposure at 600°C for 150 h. a) Non-implanted. b) Si-implanted.*

cadena de alúmina creciendo en la matriz austenítica, pero sin llegar a formar una capa continua. Al aumentar la temperatura, se produce un aumento considerable en el espesor de las ZOIs que, en este caso, está fundamentalmente formado por alúmina embebida en una matriz ferrítica con un espesor, tras una exposición de 150 h a 700 °C, de unas 50 µm en la aleación sin implantar, frente a las 80 µm del material implantado. Sin embargo, también se observan zonas más delgadas donde no existen zonas de oxidación interna.

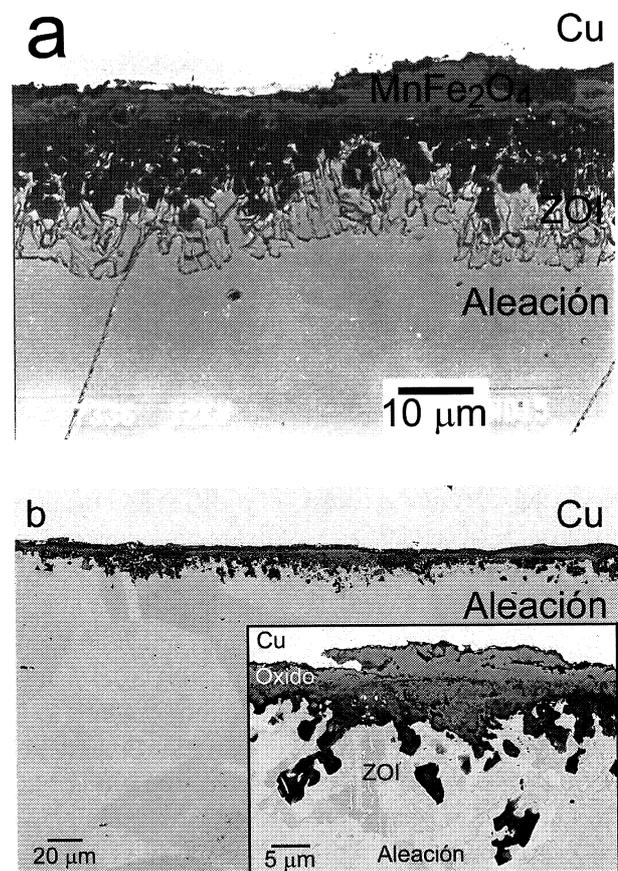
En el caso del material con cromo, las secciones transversales a 600 y 700 °C son idénticas en el material implantado y sin implantar, y con espesores mucho menores que en el caso de las aleaciones sin cromo (2 µm a 600 °C y 5 µm a 700 °C). La capa está formada por una región externa más gruesa de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y una capa más fina de un óxido rico en aluminio (alúmina o FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). A 800 °C, las capas son ligeramente diferentes desde las primeras etapas de la oxidación, como se puede com-

probar en la figura 4. La oxidación en la ZOI progresa más rápidamente en el material implantado que sin implantar. A medida que aumenta el tiempo de exposición, estas diferencias tienden a acrecentarse.

#### 4. DISCUSIÓN

Las curvas de ganancia de masa demuestran que la adición de un 9 % en masa de cromo disminuye las ganancias de masa de la aleación austenítica Fe-30Mn-5Al-0,5C, y que la implantación con silicio acelera el fenómeno de oxidación.

De acuerdo con estudios previos, la acción beneficiosa del cromo es doble<sup>[3]</sup>. Por una parte, el cromo acelera la formación de una capa de alúmina protectora desde las primeras etapas de la oxidación. Ello, explicaría las bajas velocidades de oxidación a 600 y 700 °C. Por otra parte, favorece



**Figura 4.** Secciones transversales de las capas formadas en la aleación Fe-30Mn-5Al-9Cr-0,5C tras 10 h de oxidación a 800°C. a) Sin implantar. b) Implantada con silicio (el recuadro muestra un detalle de la capa).

*Figure 4. Cross-sections of the scales formed on Fe-30Mn-5Al-9Cr-0.5C alloy after exposure at 800°C for 10 h. a) Non-implanted. b) Si-implanted (the inset shows a detail of the scale).*

la formación en la región de la aleación adyacente a la capa de óxido de una zona constituida principalmente por ferrita, que complica el comienzo del fenómeno de oxidación interna. Así, a temperaturas inferiores a 700 °C se impide el desarrollo de la ZOI y, a 800 °C, se retrasa mucho su formación. Ello explica las menores ganancias de la aleación conteniendo un 9 % de cromo.

Por otra parte, la implantación de silicio causa un aumento generalizado de la ganancia de masa, excepto en la aleación que contiene cromo, oxidada a 600 y 700 °C, en los que no modifica las cinéticas del material sin implantar. Además, el desprendimiento de la capa de óxido durante el enfriamiento, debido a las tensiones generadas por la gran diferencia de coeficientes de expansión térmica entre el óxido y la matriz, es mucho más acusado que en el caso del material sin implantar. Este comportamiento es totalmente opuesto al descrito en aleaciones austeníticas conteniendo pequeñas adiciones de silicio<sup>[4]</sup>. En este caso, la buena adherencia de la capa se asoció a la formación de SiO<sub>2</sub> en la intercara metal-óxido, que actuaría a modo de anclaje de la capa de óxido. En el caso del material implantado, sin embargo, el SiO<sub>2</sub> se forma en las primeras etapas de oxidación, y dado que no se llega a formar simultáneamente una capa protectora, dicho SiO<sub>2</sub> queda embebido en la capa de óxidos ricos en hierro y manganeso que se va formando, quedando muy alejado de la intercara metal-óxido. Un efecto parecido ha sido descrito durante la oxidación de aleaciones intermetálicas de Ni<sub>3</sub>Al implantadas con cerio e ytrio<sup>[5 y 6]</sup>.

Tanto en la aleación sin cromo como en la que contiene cromo, el silicio implantado en la superficie de la aleación no es suficiente ni para formar una barrera protectora de SiO<sub>2</sub> ni para facilitar la formación de una capa de alúmina, posiblemente debido a que los óxidos de manganeso y hierro presentan cinéticas de nucleación y crecimiento mayores que las del SiO<sub>2</sub>. En la aleación con cromo, sin embargo, la implantación con silicio solo aumenta las ganancias de masa a 800 °C. Probablemente, a esta temperatura, las cinéticas de nucleación y crecimiento del SiO<sub>2</sub> compiten con las de la alúmina, dificultando la formación de una capa continua de alúmina desde las primeras etapas de oxidación. Por tanto, se favorecería la formación de una capa menos protectora, rica en óxidos ricos en hierro y manganeso que no provocarían una reducción sustancial en el flujo de oxígeno que entra en la aleación. Así, una contribución importante a

la ganancia de masa total en el material implantado es la rápida oxidación de la ZOI que se forma en el transcurso de la oxidación.

## 5. CONCLUSIONES

- La aleación austenítica que contiene cromo presenta cinéticas de oxidación mucho menores que las de la aleación que no contiene cromo. La presencia de cromo favorece el rápido desarrollo de una capa protectora de alúmina.
- La implantación de silicio causa un aumento en las ganancias de masa, que es mayor en el caso de la aleación sin cromo. En el caso de la aleación con cromo solamente aumentan las cinéticas de oxidación a 800 °C.
- En la aleación sin cromo, el silicio implantado en la superficie no es suficiente ni para formar una barrera protectora de SiO<sub>2</sub> ni para estimular la formación de una capa de alúmina, posiblemente debido a que los óxidos de manganeso y hierro presentan cinéticas de nucleación y crecimiento mayores que las del SiO<sub>2</sub>.
- En la aleación con cromo, la implantación de silicio solo aumenta las ganancias de masa a 800 °C. A esta temperatura, las cinéticas de nucleación y crecimiento del SiO<sub>2</sub> compiten con las de la alúmina, dificultando la formación de una capa continua de alúmina desde las primeras etapas de oxidación.
- La implantación de silicio no mejora la adherencia de las capas de óxido formadas en ambas aleaciones. Ello se debe a que el SiO<sub>2</sub> formado en las primeras etapas de la oxidación queda embebido en la capa de óxido y no en la intercara metal-óxido.

## REFERENCIAS

- [1] P.R.S. JACKSON Y G.R. WALLWORK, *Oxid. Met.* 21 (1984) 135-170.
- [2] P. PÉREZ, F.J. PÉREZ, C. GÓMEZ Y P. ADEVA, *Corros. Sci.* 44 (2002) 113-127.
- [3] P. PÉREZ, G. GARCÉS, F.J. PÉREZ, C. GÓMEZ Y P. ADEVA, *Oxid. Met.* 57 (2002) 339-361.
- [4] H. BUSCAIL, P. SOTTO Y J. LARPIN, *J. Phys., IV* 3 (1993) 309-315.
- [5] P. PÉREZ, J.L. GONZÁLEZ-CARRASCO Y P. ADEVA, *Rev. Metal. Madrid* 34 (1998) 18-28.
- [6] P. PÉREZ, J.L. GONZÁLEZ-CARRASCO, P. ADEVA, V.A.C. HAANAPPEL Y M.F. STROOSNIJDER, *Mater. Sci. Tech.* 15 (1999) 345-351.