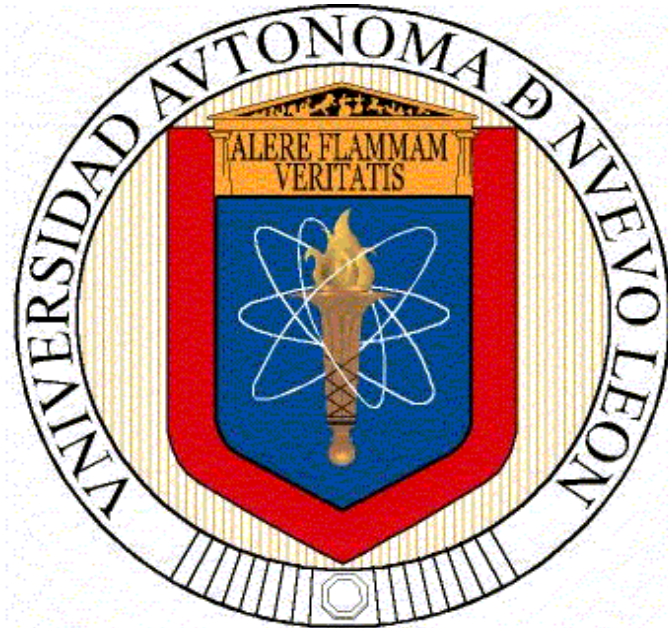


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**TESIS**

**DISMINUCIÓN DE LA CASCARILA DE ÓXIDO EN  
EL ACERO AISI 4140 EN HORNOS DE  
RECALENTAMIENTO**

**PRESENTA  
REBECA MORALES FRANCO**

**EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA  
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**FEBRERO, 2013**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**TESIS**

**DISMINUCIÓN DE LA CASCARILA DE ÓXIDO EN  
EL ACERO AISI 4140 EN HORNOS DE  
RECALENTAMIENTO**

**PRESENTA  
REBECA MORALES FRANCO**

**EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN  
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON  
ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**FEBRERO DE 2013**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “Disminución de la cascarilla de óxido en un AISI 4140 en hornos de recalentamiento”, realizada por la alumna Rebeca Morales Franco, matrícula 1537597, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis

---

Asesor  
Dra. Dora Irma Martínez Delgado

---

Coasesor  
Dr. Alberto Javier Pérez Unzueta

---

Coasesor  
Dr. Florentino Fernández Guzmán

---

Vo.Bo.  
Dr. Moisés Hinojosa Rivera  
Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. Febrero del 2013

A mis padres y hermano.

Y a ti que nunca me abandonaste.



## AGRADECIMIENTOS

Durante este tiempo y para la creación de la presente Tesis son muchas las personas e instituciones que han participado y a quienes quiero expresar mi gratitud por el apoyo y la confianza que me han prestado de forma desinteresada.

En primer lugar quiero agradecer a mis padres por sus consejos, por su determinación, entrega y por impulsarme a hacer las cosas cada vez mejores. A mi hermano por todas sus enseñanzas y estar al pendiente de mi. Y a mi familiares por creer en mi y apoyarme aún en la distancia.

A la Dra. Dora Irma Martínez Delgadillo, directora de mi tesis, por el apoyo, la confianza, por su tiempo y dedicación para poder realizar este trabajo.

Al Dr. Alberto Pérez Unzueta y Dr. Florentino Fernández Guzmán, por sus valiosos comentarios y el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis.

A mis compañeros y amigos que conocí durante esta etapa e hicieron más amena mi estancia lejos de casa.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León por la formación académica, a CONACYT por la beca otorgada.

A la empresa Frisa Forjados, por permitirme realizar mi proyecto de investigación dentro de sus instalaciones.

A todos los que me apoyaron de manera directa o indirecta, por que sin ustedes no hubiera podido cumplir este logro....

GRACIAS!!!

# Índice General

	Página
Lista de figuras	i
Lista de tablas	v
RESUMEN	vi
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	
1.1 Planteamiento del problema	1
1.2 Objetivos, hipótesis y metas	2
1.2.1 Objetivo General	2
1.2.2 Objetivos Específicos	2
1.2.3 Hipótesis	3
1.2.4 Metas	3
1.3 Metodología experimental	3
1.4 Importancia del estudio	4
1.5 Limitantes de estudio	5
CAPÍTULO 2: FORJAS DE LA ALEACIÓN TIPO AISI 4140	
2.1 Acero 42CrMo4 (AISI 4140)	8
2.2 Proceso de forja	9
2.2.1 Forjado con dado abierto	10
2.2.2 Máquinas de forjado	11
2.3 Proceso de fabricación de anillos	12
2.4 Hornos de recalentamiento en forja	14
2.4.1 Principales objetivos del diseño de un horno	15
2.5 ¿Qué es combustión?	15
2.6 Combustión industrial	17
2.6.1 Sistemas componentes de la combustión	18
2.6.2 Factores del diseño de quemadores	19
2.6.2.1 Combustible	19
2.6.2.2 Oxidante	20

2.6.3	Clasificación general de los quemadores	21
2.6.3.1	Tipo de mezcla	21
2.6.3.2	Tipo de calentamiento	22
2.6.4	Geometría de los quemadores	23
2.7	Formación de escama de óxido en hornos de recalentamiento	23

### CAPÍTULO 3: OXIDACIÓN

3.1	Introducción	28
3.2	Mecanismo de crecimiento de la cascarilla	29
3.3	Formación de óxidos	31
3.3.1	Termodinámica de oxidación	33
3.3.2	Equilibrio químico en mezcla de gases	34
3.4	Velocidades de oxidación	35
3.5	Teoría de Oxidación de Wagner	37
3.6	Tipos de óxidos	40
3.6.1	Morfología del cristal	42
3.6.2	Difracción de rayos X en óxidos	45

### CAPÍTULO 4: DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1	Preparación de las muestras	51
4.2	Pruebas de oxidación	52
4.2.1	Homogeneidad en los hornos	53
4.2.2	Atmósfera reductora	55
4.2.3	Prueba con ajuste de quemadores	56
4.2.4	Prueba con ajuste de quemadores con diferente tecnología (Pulse Firing)	57
4.3	Caracterización de las muestras	58
4.3.1	Microscopía óptica	58
4.3.2	Microscopía Electrónica de Barrido	58
4.3.3	Difracción de Rayos X	59

4.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)	60
<b>CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
5.1 Homogeneidad del horno	62
5.2 Exceso de combustible	66
5.3 Relación aire-combustible 10:1 (Horno modular)	68
5.4 Relación aire-combustible 10:1 (tecnología pulse firing)	70
5.5 Identificación de óxidos	73
5.5.1 Óxidos formados en cada una de las diferentes rampas de calentamiento	76
5.6 Análisis termogravimétrico	86
<b>CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	
6.1 Conclusiones	94
6.2 Recomendaciones	96
<b>APÉNDICE</b>	
Resultados Experimentales de las pruebas industriales	98

---

---

# CAPITULO 1:

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Planteamiento del problema

Los anillos que se utilizan en las torres eólicas para la generación de energía, baleros, engranes son fabricados mediante el proceso de forja. Las piezas son calentadas dentro de un horno en el cual ocurre una reacción química de combustión. Una vez que alcanzan la temperatura necesaria para ser prensadas, son extraídas del horno y son colocadas en la prensa, es decir, entre dos placas planas las cuales reducen su altura por compresión. Posteriormente, la pieza es punzonada para obtener una forma de “dona”. Esta dona se lleva a la roladora para darle forma hasta llegar a las dimensiones deseadas del anillo. Una vez que se tiene el anillo, se aplica el tratamiento térmico adecuado para alcanzar las propiedades mecánicas requeridas para el uso final de la pieza. Finalmente se realiza el maquinado a las dimensiones finales y tener el acabado superficial especificado.

Durante la etapa de calentamiento, el acero se somete a altas temperaturas por períodos largos de tiempo dentro del horno, donde el oxígeno reacciona con la superficie

---

---

del metal ocasionando la formación de óxido y esto a su vez provoca pérdidas de material y como consecuencia perdidas económicas debido a que a la materia prima debe de tener un excedente por el material que se desaprovecha por la oxidación.

La atmósfera en la que esta expuesto el acero es generalmente oxidante debido a la reacción química de combustión del gas natural con el oxígeno. Si se logra controlar la atmósfera dentro del horno es decir, si se utiliza la relación aire-combustible ideal se ocasionará un cambio en la razón  $\text{CO}/\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  y de esta manera se tendrá un mejor control de los gases presentes y así mismo se disminuirá la formación de óxido.

## **1.2 Objetivos, hipótesis y metas.**

### **1.2.1 Objetivo General**

Determinar la cinética de oxidación del acero tipo AISI 4140 en un horno de recalentamiento de forja, por medio de pruebas gravimétricas a escala industrial y termogravimétricas en laboratorio, así mismo reducir el porcentaje de formación de cascarilla dentro del horno de recalentamiento.

### **1.2.2 Objetivos Específicos:**

- Por medio de la medición de la ganancia en peso total predecir la perdida de acero bajo las condiciones a las cuales trabajan los hornos de recalentamiento de forja.
- Mediante pruebas termogravimetricas conocer la cinética de oxidación a diferentes temperaturas.
- Caracterizar los diferentes óxidos formados en las pruebas industriales
- Realizar el ajuste en los quemadores de los hornos de recalentamiento para tener la mínima formación de óxido.

- 
- 
- Definir la práctica de calentamiento óptimo para lograr garantizar el % de oxidación que reduzca el exceso de material.

### **1.2.3 Hipótesis:**

En el proceso de forja de anillos de AISI 4140, en la etapa de calentamiento de los cortes, se utiliza una atmósfera oxidante debido a la reacción de combustión de gas natural con oxígeno, obteniendo una oxidación del 2.5%. Si se reduce la relación de CO/CO<sub>2</sub> y la razón de aire combustible se puede conseguir una disminución en la formación del óxido.

### **1.2.4 Metas:**

Determinación de los parámetros de operación óptimos de un Horno de Forja, para reducir el porcentaje de oxidación durante la etapa de calentamiento de un acero AISI 4140 el cual será forjado posteriormente. El objetivo es lograr menos de un 2 % de oxidación.

## **1.3 Metodología experimental**

Se realizarán diferentes pruebas a nivel industrial y a nivel laboratorio para poder conocer la cinética de oxidación del acero AISI 4140.

Las pruebas a nivel industrial consistirán en realizar pruebas en el horno de recalentamiento industrial, colocando piezas de tamaño real para la fabricación de anillos, se someterán a la curva de calentamiento correspondiente a la curva de recalentamiento típica del acero 4140 de las dimensiones de las piezas industriales reales. Se extraerá una muestra en cada uno de los cambios de temperatura y otras piezas

---

---

permanecerán durante toda la rampa de calentamiento. Las piezas se pesaran antes y después de la etapa de calentamiento para poder determinar la ganancia en peso en función del área, las piezas que permanezcan en el horno al finalizar el calentamiento serán prensadas y después pesadas, en estas se determinará la pérdida de material.

A través de termopares distribuidos dentro de horno se verificara la homogeneidad de calentamiento en el horno.

Se analizarán los óxidos resultantes en cada una de las rampas de calentamiento por medio de difracción de rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido y Espectrometría de Dispersión de Energía (EDS).

Mediante pruebas termogravimétricas se puede conocer la cinética de oxidación y determinar el espesor del óxido, debido a que podemos conocer cuál es la ganancia en peso a través del tiempo durante cada una de las etapas de la rampa de calentamiento del corte.

A través de un modelo matemático y con las condiciones de operación del horno de forja se realizará una predicción de la cantidad de óxido formado en los cortes durante la etapa de calentamiento.

#### **1.4 Importancia del estudio**

La cantidad de cascarilla de óxidos formada es función de diversas variables, entre ellas; el tiempo de calentamiento, la composición química del acero, la temperatura, la atmósfera del horno, el tipo y operación del horno de calentamiento. Si se logra conocer cual es la principal variable que controla el mecanismo de oxidación, se podrían hacer las adecuaciones necesarias para regularla y/o controlarla, así como reducir la cantidad de material oxidado.



---

---

El acero AISI 4140, debido a sus características y propiedades mecánicas, es uno de los materiales más usados en diferentes aplicaciones. Sin embargo también es un acero que presenta gran merma debido a la formación de cascarilla durante el proceso de calentamiento antes de ser forjado el material. El porcentaje de pérdida de material va desde un 2.1 a 2.5 % de acuerdo a pruebas industriales que se realizaron con anterioridad [1].

### **1.5 Limitantes del estudio**

En la industria en general los resultados que se obtienen de las pruebas presentan una gran incertidumbre debido al factor escala. Siendo piezas de gran dimensión, la manipulación es más complicada y en ocasiones, las mediciones realizadas presentan una gran variabilidad. Por tal motivo surge la necesidad de hacer pruebas a nivel laboratorio ya que éstas nos proporcionan resultados más exactos, pero las condiciones de operación, (atmósfera, tiempo, tamaño de las muestras, etc.) no serán iguales que las reales. Es por este motivo, la necesidad de pruebas a nivel laboratorio y a nivel industrial para comparar los cambios que existen entre ambas condiciones.

En el presente estudio se trabaja con una razón de aire-combustible constante, las curvas de calentamiento en el horno de forja serán también constantes, es decir rangos de temperatura y tiempo fijos.

Se tendrá como dificultad el monitoreo continuo de los gases de la atmósfera como lo son CO, CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, durante toda la etapa de calentamiento, y sobre todo a la temperatura de 1280 °C, ya que existe una saturación de gases de CO lo cual impide realizar las mediciones con un alto grado de certidumbre.

En el laboratorio, la atmósfera variará a la que se usa en la industria, debido a que los hornos que se usan en la industria funcionan por medio de una combustión con gas natural y en el laboratorio se usará un equipo de análisis termogravimétrico (TGA)

---

---

el cual nos proporcionará una atmósfera 100% oxígeno lo que ocasionará una velocidad de cinética mayor.

---

---

## **Referencias**

1. FRISA FORJADOS. Comunicación privada al autor con fecha Agosto 2011.

---

---

## **CAPÍTULO 2:**

# **FORJAS DE LA ALEACIÓN TIPO AISI 4140**

### **2.1 Acero 42CrMo4 (AISI 4140)**

Los aceros de baja aleación son aleaciones hierro-carbono que contiene elementos aleantes adicionales en cantidades que totalizan menos del 5% aproximadamente en peso [1]. El acero 4140 es uno de los aceros de baja aleación más populares por el espectro amplio de propiedades útiles en piezas que se someten a esfuerzo, con relación a su bajo costo. Al templearlo se logra muy buena dureza con una gran penetración de la misma, teniendo además un comportamiento muy homogéneo. Tiene también una buena resistencia al desgaste.

Conserva la dureza y resistencia a alta temperatura por el cromo y manganeso. Son menos susceptibles al fragilizado, debido al revenido por el cromo y molibdeno. Poseen buenas características de endurecido profundo, de ductilidad y de capacidad para soldarse, por el manganeso y molibdeno.

---

Entre sus principales aplicaciones son: recipientes sujetos a presión, partes estructurales de los aviones, ejes de automóviles, piezas de transmisión, ejes, piñones, partes de maquinarias y repuestos de dimensiones medianas con grandes exigencias en las propiedades ya mencionadas y también ciertos elementos para la construcción de motores como engranajes, pernos, tuercas, émbolos, ejes de bombas, cañones de armas para cacería, entre muchas más.

## **2.2 Proceso de Forja**

El proceso de forjado se remonta a los primeros registros escritos de la especie humana. Hay evidencias de que el forjado era usado en el antiguo Egipto, Grecia, Persia, China y Japón para hacer armas, joyería y otros implementos. En la antigua Creta se usaban placas de piedra labrada como dados de impresión en el martillado del oro y la plata, alrededor de 1.600 a.C. La natural evolución a la fabricación de monedas por un proceso similar se llevó a cabo hacia el año 800 a.C. El negocio de la herrería permaneció relativamente sin cambios hasta que se introdujo el martinete de forja con pistón guiado a fines del siglo XVIII. Este desarrollo trajo la práctica de la forja a la era industrial. A diferencia de las operaciones de laminado o estirado, que en general producen placas, láminas, alambres, o diversos perfiles, las operaciones de forja producen piezas discretas [2].

El forjado es un proceso en el que la pieza se conforma mediante fuerzas sucesivas de compresión aplicadas a través de diversos dados o matrices y herramientas. Se puede controlar el flujo del metal y la estructura del grano para que las piezas forjadas tengan buena resistencia y se puedan usar con confianza en aplicaciones críticas, donde se requiere una alta resistencia. El forjado puede hacerse a temperatura ambiente (forjado en frío) o a temperaturas elevadas.

El forjado en frío requiere mayores fuerzas, por la alta resistencia del material, y los materiales deben de tener la ductilidad suficiente a temperatura ambiente. Las piezas

---

forjadas en frío tienen buen acabado superficial y buena precisión dimensional. En el forjado en caliente se requieren menos fuerzas, pero la precisión dimensional y acabado superficial no son tan buenos, comparados con la forja en frío.

En general, las piezas forjadas requieren operaciones adicionales de acabado, como por ejemplo tratamiento térmico, para modificar sus propiedades, así como maquinado para llegar a tener las dimensiones finales exactas.

### 2.2.1 Forjado con dado abierto

Se puede describir el proceso con matriz abierta como una pieza sólida colocada entre dos dados o matrices planas, cuya altura se reduce por compresión (Figura 2.1a). Este proceso también se llama recalado o forjado con dado plano. La deformación bajo condiciones ideales se muestra en Figura 2.1b. Debido a que se mantiene el volumen constante, toda reducción de altura aumenta el diámetro de la pieza forjada. En las operaciones reales (Figura 2.1c), la pieza desarrolla una forma de abarrilada; esta deformación también se conoce como “pancaking”. El abarrilamiento se debe principalmente a fuerzas de fricción en las interfases entre dado y pieza, que se oponen al flujo de los materiales, en esas regiones. Se puede reducir el abarrilamiento al mínimo si se usa un lubricante eficaz.

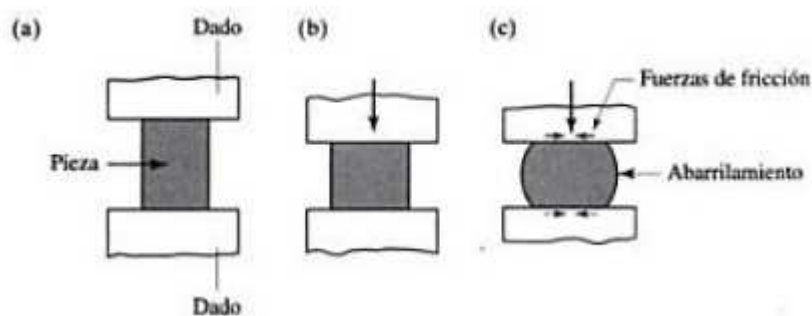


Figura 2.1. Forja con dado abierto. (a) Cilindro sólido comprimido entre dos dados planos. (b) Deformación uniforme del material sin fricción. (c) Deformación con fricción

---

Los lubricantes influyen mucho sobre la superficie y el desgaste, y por consiguiente sobre las fuerzas requeridas y el flujo del metal en las cavidades. También puede actuar como barrera térmica entre la pieza caliente y los dados relativamente fríos, disminuyendo la velocidad de enfriamiento de la pieza y mejorando el flujo del metal. Otro papel importante del lubricante es servir como agente de desprendimiento de la pieza, esto es, que inhiba que la pieza forjada se pegue en los dados y que ayude en el desprendimiento. En el forjado se puede usar una variedad de lubricantes. Para forja en caliente se usa grafito, bisulfuro de molibdeno y a veces vidrio. Más recientemente, se han desarrollado varios lubricantes sintéticos. Se suele aplicar el lubricante directamente a los dados.

### **2.2.2 Máquinas de forjado**

Se usa una diversidad de máquinas de forjado, con distintas capacidades, velocidades y características de carrera y velocidad.

La prensa hidráulica funciona a una velocidad constante y está limitada por la carga. En otras palabras, la prensa se detiene si la carga requerida es mayor a su capacidad. Se transfiere una cantidad de energía a la pieza, mediante una carga constante, cuya velocidad se puede controlar. En comparación con las prensas mecánicas, las hidráulicas son más lentas e implican mayor costo inicial, pero requieren menos mantenimiento [3].

Las ventajas de la forja son: 1) una resistencia a la tracción igual o mayor para un menor peso, en comparación con las piezas moldeadas o hechas por soldadura, etc., 2) un rendimiento mejor que el que se alcanza con las piezas moldeadas; 3) un mínimo de material a eliminar por mecanizado [4].

---

---

## 2.3 Proceso de fabricación de anillos

En el proceso de fabricación de anillos, primero se analiza e inspecciona la materia prima que cumpla con las especificaciones necesarias en cuanto a composición química y no presente ningún tipo de defecto superficial.

Posteriormente, con el uso de sierras mecánicas, se cortan los lingotes o tochos. La longitud del tocho es definida por: el diámetro del lingote y el diámetro, espesor y altura del anillo final, utilizando las relaciones de conservación de masa y volumen.

Una vez que se tienen los tochos, estos son introducidos en un horno de combustión de gas natural y son sometidos a una curva de calentamiento la cual esta en función del diámetro del tocho y del tipo de acero.

La temperatura necesaria para el forjado depende del tipo de material. En el caso del acero sin alear se rige sobre todo, por el contenido de carbono.

El calor penetra en la pieza desde todos los puntos de la superficie, de una manera aproximadamente uniforme. Por ello, las zonas de poco espesor de la pieza que se va a forjar se calientan con mayor rapidez que las de un espesor mayor.

A una temperatura demasiado baja el acero disminuye su capacidad de deformarse plásticamente, sino que puede romperse al forjarlo. Un calentamiento a temperatura demasiado elevada produce una estructura basta, además de una excesiva formación de cascarilla. Si el acero se sobrecalienta, se genera un crecimiento excesivo de grano, oxidación intergranular e inclusive se puede llegar a perder cohesión entre los granos y el acero se fragilizará.

Conforme se va calentando aumenta el volumen de la pieza. La zona interior de la pieza, a la que el calor llega con menor intensidad, dificulta la dilatación de la zona exterior. Esto produce tensiones internas que, en piezas grandes, pueden originar la



---

aparición de grietas. Para evitar las tensiones internas demasiado grandes se calienta la pieza con lentitud, a fin de que la diferencia de temperatura entre la zona interior y la zona exterior no sea demasiado grande [5].

Una vez que se completo la rampa de calentamiento, las piezas se extraen del horno y enseguida se llevan a la prensa. Se comprime el tocho y después se hace la dona para posteriormente pasarlo a la roladora e ir expandiendo el anillo y llegar a las dimensiones deseadas. El esquema del proceso se muestra en la Figura 2.2 [6].

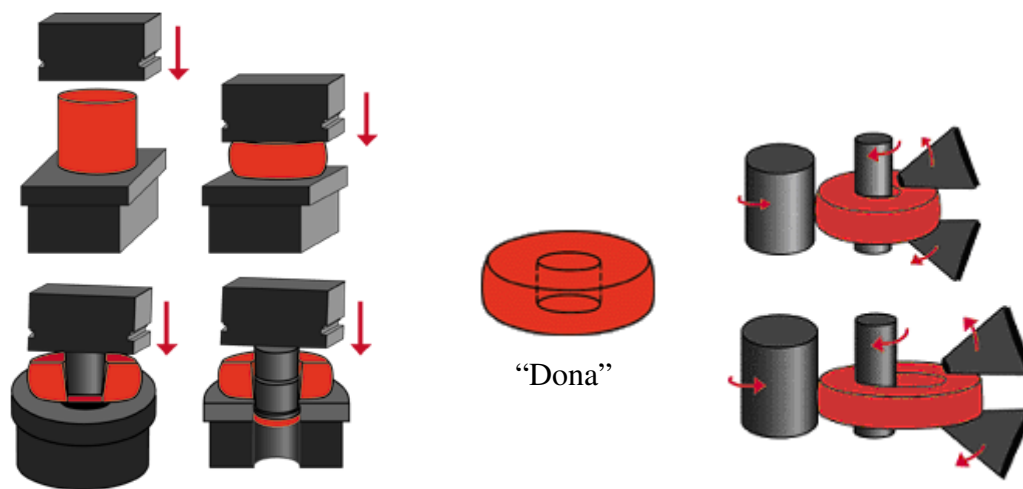


Figura. 2.2 Proceso de fabricación de anillos.

Cuando ya se tiene el anillo rolado se enfria y luego se aplica uno o varios tratamientos térmicos. Las temperaturas y tiempos de cada tratamiento son definidos de acuerdo a las propiedades mecánicas requeridas.

Finalmente se le da un maquinado para eliminar el óxido que se formo en el tratamiento térmico, alcanzar las dimensiones deseadas y tener un buen acabado superficial.

---

---

## 2.4 Hornos de Recalentamiento en forja

Una definición ampliamente aceptada de horno es: “una estructura cerrada para un calentamiento intenso por fuego”.

El principal objetivo de un horno es alcanzar una alta temperatura de procesamiento que puede lograrse aún al aire libre. Sin embargo algunos procesos pueden llevarse acabo al aire libre pero esto hace perder eficiencia, incrementar el consumo del combustible y el control del proceso puede ser más difícil.

Los hornos pueden ser usados para facilitar un amplio rango de reacciones químicas o en algunos casos simplificar algunos procesos físicos, tales como recocido o secado.

El concepto básico de un horno es mostrado en la Figura 2.3.

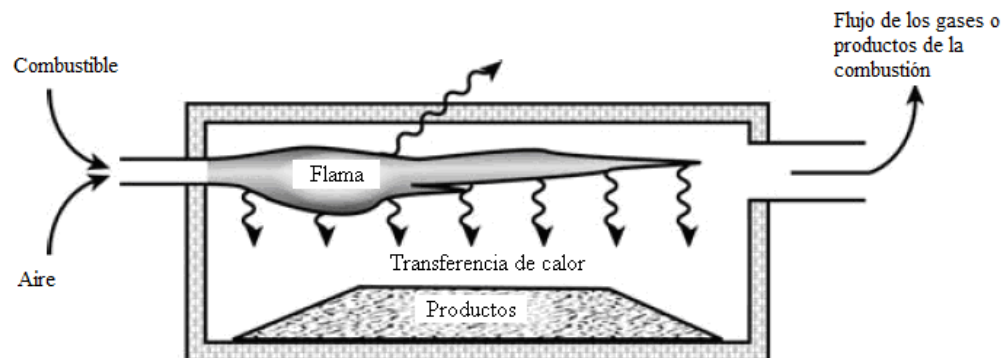


Figura 2.3 Elementos básicos de un horno

El calor es liberado por la reacción del combustible con el aire (u oxígeno) o de la energía eléctrica, y parte de este calor es transferido hacia los productos. El calor residual sale en los gases de combustión y a través de las aberturas tales como las puertas de carga, o se pierden de la superficie exterior. La eficiencia de un horno puede ser definida como:

$$\eta' = \frac{Q_p}{Q_s} \quad (2.1)$$

---

Donde:

$\eta'$  = Eficiencia del horno

$Q_p$  = Calor embebido en el producto final

$Q_s$  = Calor suministrado por la combustión

#### **2.4.1 Principales objetivos del diseño de un horno**

- Obtener un producto satisfactorio.
- Usar el mínimo combustible y energía para lograr el producto.
- Construir el horno con el menor costo de capital.
- Operar con la menor mano de obra posible.
- Lograr una larga vida satisfactoria con bajos costos de mantenimiento.
- Flexibilidad de operaciones o de calentar diferentes productos.
- Tener el impacto ecológico más bajo posible.

El arte del diseño de un horno, consiste en lograr la mejor combinación de estos objetivos durante toda la vida del horno, en otras palabras consiste en producir un producto con alta calidad al menor precio [7].

#### **2.5 ¿Qué es combustión?**

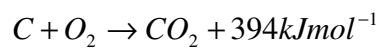
La combustión es definida como una reacción exotérmica que libera energía sustancial en forma de calor y flamas con la habilidad de propagarse a través de un medio adecuado. Esta propagación resulta del fuerte acoplamiento entre la reacción y el medio de transporte molecular [8].

Muchos combustibles industriales son hidrocarburos, son llamados así por sus principales elementos constituyentes que son carbono e hidrógeno. Estos son oxidados

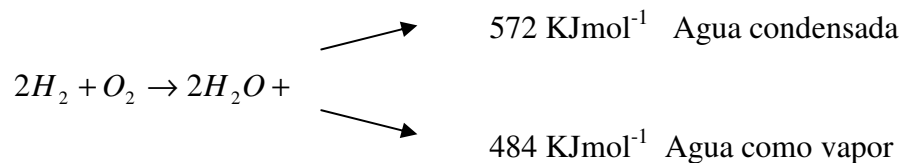
---

para proporcionar calor durante la combustión. La química de este proceso de oxidación implica varias reacciones en cadena complejas. Sin embargo para muchos propósitos de diseño de ingeniería se puede simplificar la química en 4 reacciones básicas:

- 1) Oxidación completa del carbono: Siempre y cuando haya suficiente oxígeno presente en la mezcla. La ecuación describe el resultado global de la oxidación del carbono. El calor embebido en los productos es frecuentemente mas pequeño comparado con el calor total suministrado, parte del calor se pierde en los gases de combustión y subproductos o materiales de desecho tales como escoria.



- 2) Oxidación completa del hidrogeno: La diferencia en el estado físico del agua producido como resultado de la oxidación de hidrógeno es por la complejidad de los valores caloríficos netos y brutos de los hidrocarburos del combustible. La liberación del calor bruto ocurre cuando el hidrógeno es oxidado mientras que el valor del calor neto se libera cuando el agua permanece en forma de vapor.



- 3) Oxidación incompleta del carbono: En el caso de una combustión incompleta, no todo el carbono en el combustible será oxidado en dióxido de carbono pero alguna parte se oxidara en monóxido de carbono. El principal efecto del monóxido de carbono en el proceso de combustión es reducir el calor producido por el combustible.



- 4) Oxidación del monóxido de carbono: En muchos casos donde los hidrocarburos son quemados, la reacción de oxidación procederá rápidamente al punto donde se forma el CO, después lentamente se lograr el agotamiento del CO. El monóxido

de carbono puede oxidar al dióxido de carbono de acuerdo a la siguiente reacción química reversible [8]:



## 2.6 Combustión Industrial

El campo de la combustión industrial es muy amplio y afecta directamente o indirectamente todos los aspectos de nuestras vidas. Los aparatos electrónicos que utilizamos generalmente se alimentan con plantas de energía fósil. Los carros que conducimos usan motores de combustión interna. Muchos de los materiales que usamos han sido fabricados a través de un proceso de calentamiento.

La combustión industrial es complicada por varios factores. Primero, la ciencia de la combustión esta aún en desarrollo y tiene un largo camino que seguir hasta que se tenga una completa comprensión de la misma para que pueda ser mejor aplicada y controlada.

La combustión ha sido la base del desarrollo industrial en los últimos 200 años. La industria depende en gran medida de los procesos de combustión como es mostrado en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: La importancia de la combustión en la industria [9]

Industria	% Total de Energía consumida (en el punto de uso)		
	Vapor	Calor	Combustión
Refinamiento de Petroleo	29.6	62.6	92.2
Productos forestales	84.4	6	90.4
Acero	22.6	67	89.6
Productos químicos	49.9	32.7	82.6
Vidrio	4.8	75.2	80
Fundición de metales	2.4	67.2	69.6
Aluminio	1.3	17.6	18.9

---

Se espera que siga la demanda de la energía creciendo rápidamente. Gran cantidad de energía (88%) es producida por la combustión de combustibles fósiles tales como el petróleo, gas natural y carbón.

Para mantener el proceso de combustión son requeridos 3 elementos: combustible, oxidante y una fuente de ignición. La combustión industrial es definida como la oxidación rápida de combustibles de hidrocarburos para generar grandes cantidades de energía para procesos industriales. Los combustibles industriales pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos. Los combustibles comúnmente se oxidan con el aire atmosférico (el cual está formado aproximadamente por 21 %  $O_2$  en volumen) aunque en ciertas aplicaciones se puede tener un oxidante que contenga contenidos por arriba o por debajo del 21 % de  $O_2$ .

El combustible y el oxidante son típicamente mezclados en un dispositivo conocido como quemador. Un proceso de calentamiento industrial puede tener uno o varios quemadores, dependiendo de la aplicación específica y los requerimientos de calentamiento.

### **2.6.1 Sistemas componentes de la combustión**

Hay 6 componentes que pueden ser muy importantes en el proceso de combustión industrial. Uno es el quemador, el cual mezcla el combustible con un oxidante para su combustión y liberar calor. Otro componente es la propia carga, la cual puede afectar enormemente como el calor es transferido de la flama. En muchos de los casos, la flama y la carga se encuentran localizadas dentro de una cámara de combustión, que constituye el tercer componente del sistema. En algunos de los casos puede haber algún tipo de dispositivo recuperador de calor que incrementa la eficiencia térmica del sistema de combustión en general, que es el cuarto componente del sistema. El quinto componente es el sistema de control de flujo usado para medir el combustible y el oxidante en los quemadores. El sexto y último componente es el sistema de control

---

---

de contaminación para minimizar las emisiones emitidas de la chimenea hacia la atmósfera.

## **2.6.2 Factores de diseño de quemadores**

El quemador es el dispositivo usado para quemar el combustible con un oxidante, es decir convierte la energía química en energía térmica. Un sistema de combustión puede tener un solo quemador o varios quemadores dependiendo del tamaño y tipo de aplicación. Son varios factores que van dentro del diseño de un quemador. Éstos afectan parámetros tales como la transferencia de calor y emisiones contaminantes. En el pasado, el diseñador del quemador se preocupaba principalmente en la combustión eficiente del combustible y la transferencia de energía para calentar una carga. Nuevas y cada vez más estrictas reglas ambientales han añadido requerimientos para considerar las emisiones producidas en la combustión.

### **2.6.2.1 Combustible**

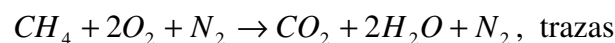
Dependiendo de muchos factores, ciertos tipos de combustible pueden ser preferidos por ciertas zonas geográficas debido a los costos y a la disponibilidad. Los combustibles también varían de acuerdo a las aplicaciones. La elección de un combustible tiene una importante influencia en la transferencia de calor de la flama. En general, los combustibles sólidos y líquidos producen una flama muy luminosa que contiene partículas de hollín que radian como cuerpos negros hacia la carga. Combustibles gaseosos tales como el gas natural frecuentemente producen flamas no luminosas, la combustión es completa y más limpia sin producir partículas de hollín. Los combustibles gaseosos pueden ser naturales o manufacturados, este último generalmente del petróleo, carbón o biomasa. Los combustibles naturales y manufacturados ambos varían ampliamente en la composición química y características físicas.

---

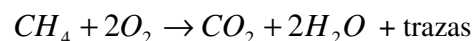
Aunque la base del gas natural es el metano, la composición real depende de la composición de la reserva y del grado del tratamiento que se le da. Los depósitos naturales de gas típicamente tienen gran cantidad de hidrocarburos así como CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S etcétera. El sulfuro de hidrógeno siempre es removido del gas por su alta toxicidad en la combustión [10].

### 2.6.2.2 Oxidante

El oxidante predominante usado en muchos procesos de calentamiento industrial es el aire atmosférico. Este puede presentar desafíos en algunas aplicaciones donde se requiere precisión debido a las variaciones de presión barométrica y la humedad del aire del ambiente. El aire de alimentación algunas veces es precalentado y otras veces mezclado con algunos productos de combustión, los cuales son usualmente referidos como el flujo de gas de recirculación. En ciertos casos, aire precalentado es usado para incrementar la eficiencia térmica de un proceso. El gas de recirculación es a menudo usado para el incremento de la eficiencia térmica y la reducción de emisiones de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>). Una reacción química global de la combustión estequiométrica del metano con aire se muestra a continuación:



Esto comparado con la misma reacción donde el oxidante es únicamente O<sub>2</sub> en lugar de aire:



El volumen de los gases de escape es significativamente reducido por la eliminación de N<sub>2</sub>.



---

---

### 2.6.3 Clasificación general de los quemadores

Hay numerosas maneras para clasificar los quemadores. Entre las más comunes se encuentran.

#### 2.6.3.1 Tipo de Mezcla

Un método común para clasificar los quemadores es de acuerdo a como el combustible y el oxidante son mezclados.

Un quemador de premezcla se muestra en la Figura 2.4. El combustible y el oxidante son completamente mezclados antes de que comience la combustión. Los quemadores de radiación térmica y los quemadores de pared radiante usualmente son de este tipo. Los quemadores de premezcla frecuentemente producen flamas más intensas y más cortas en comparación con las llamas de difusión. Estas pueden producir regiones de alta temperatura en la flama, que conduce al calentamiento no uniforme de la carga y altas emisiones de NOx.

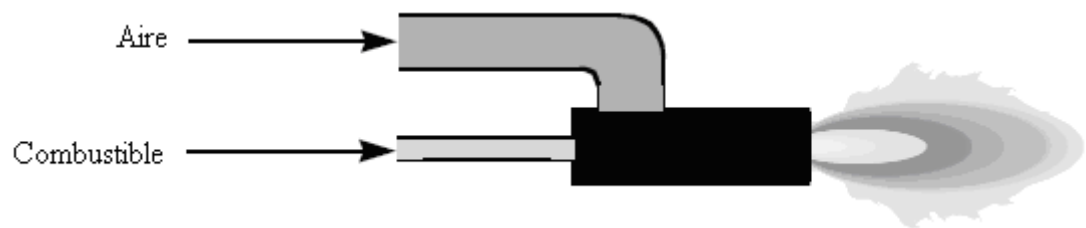


Figura 2.4 Diagrama de quemador de premezcla.

En quemadores mixtos de difusión, el combustible y el oxidante permanecen separados y sin mezclarse antes de la combustión, la cual empieza cuando la mezcla oxidante/combustible esta dentro del rango de inflamabilidad (asumiendo que la temperatura es suficientemente alta para la ignición).

---

### 2.6.3.2 Tipo de calentamiento

Los quemadores a menudo se clasifican en cuanto que si son del tipo de calentamiento directo (ver Figura 2.5 a) o indirecto (Figura 2.5b).

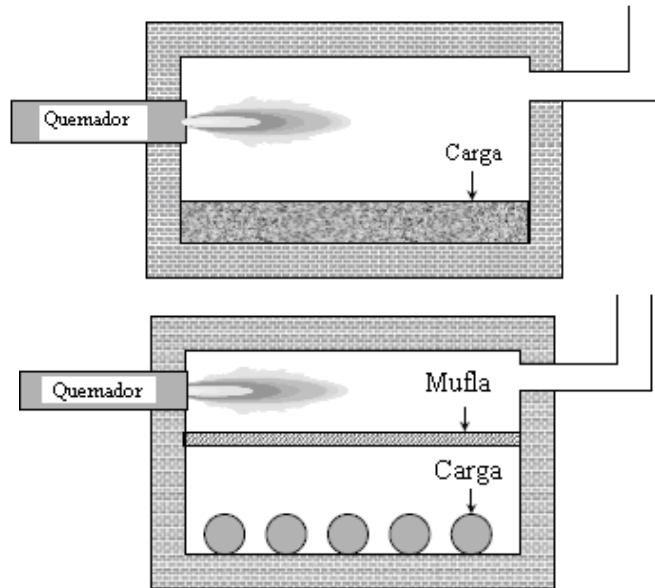


Figura 2.5 Tipos de calentamiento. a) Proceso de calentamiento directo, b) Proceso de calentamiento indirecto

En el calentamiento directo, no hay superficie intermedia de intercambio de calor entre la flama y la carga. En el calentamiento indirecto tales como los quemadores de tubo radiante, hay una superficie intermedia entre la flama y la carga. Este es usualmente utilizado cuando los productos de combustión no pueden estar en contacto con la carga por posible contaminación.

La transferencia de calor por radiación de la flama hacia los productos es el principal modo usado en muchos sistemas de combustión industrial. La convección forzada es otro mecanismo predominante de transferir calor de las flamas a la carga. Estos son particularmente útiles en aplicaciones donde la radiación de calor puede cubrir la superficie con mucho menos energía que la que se puede obtener dentro de la carga.

---

## 2.6.4 Geometría de los quemadores

Hay 2 tipos principales de formas de la salida de la boquilla de los quemadores industriales: redondos o rectangulares. En la Figura 2.5 se muestran idénticos calentadores con el mismo número de quemadores pero con diferente forma del quemador: flama redonda y flama plana.

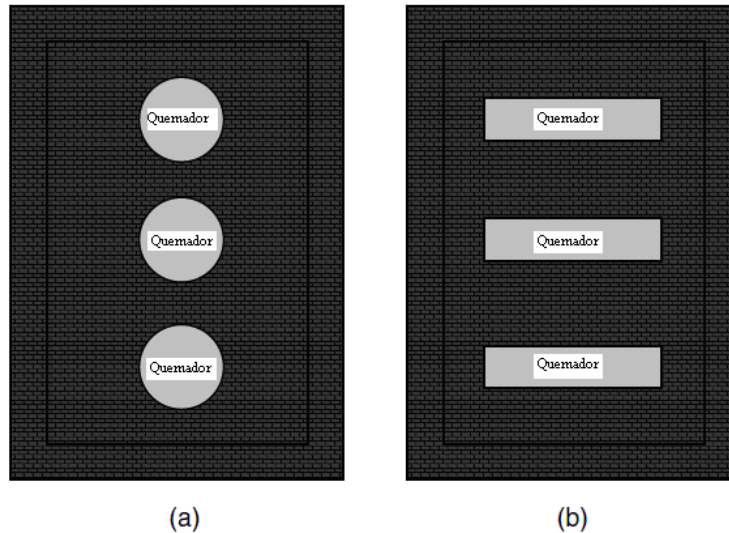


Figura 2.6 Formas de quemadores redondos (a) y rectangulares (b) en idénticas cámaras de combustión

Las flamas redondas son las que principalmente se usan en la industria. Esto es debido al bajo costo de hacer formas redondas comparada con hacer formas rectangulares, además de que las formas redondas requieren menos mantenimiento que las rectangulares las cuales tienen esquinas que son más susceptibles al agrietamiento [7].

## 2.7 Formación de escama de óxido en hornos de recalentamiento

El calentamiento de aceros para ser procesados en caliente se caracteriza por 3 procesos de difusión controlada: transferencia de calor, la formación de escama y la

---

descarburización [11]. El concepto de calentamiento libre de formación de escama se ha probado con diferentes grados de éxito durante muchos años [12].

La oxidación del acero en presencia de productos gaseosos de combustión añade complejidad al proceso de oxidación. Se han reportado por algunos autores como Cook and Rasmussen [13], Hemsath and Vereecke [14], Sachs y Tuck [15], Selenz y Oeters [16], Minaev, Ol'Shanskii y Shurova [17], limitados estudios sobre varios aspectos de la escama en entornos complejos, sin la introducción de una barrera permeable de los reactantes oxidante la formación de escama es inevitable pero el proceso de cinetica de oxidación por las variables de operación en el proceso de recalentamiento [18].

Un elemento principal en la complejidad de la formación de escama, en los hornos de recalentamiento es su inconsistencia, la cual es resultado de la interacción de parámetros en el horno, Blazevic [19], los cuales se muestran en la Figura 2.7.

Sólo algunos de estos elementos que contribuyen en la incosistencia de la formación de escama han sido considerados por los investigadores.

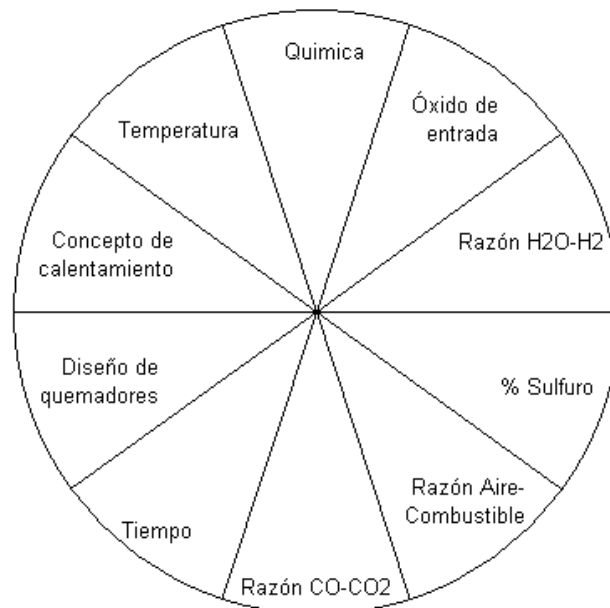
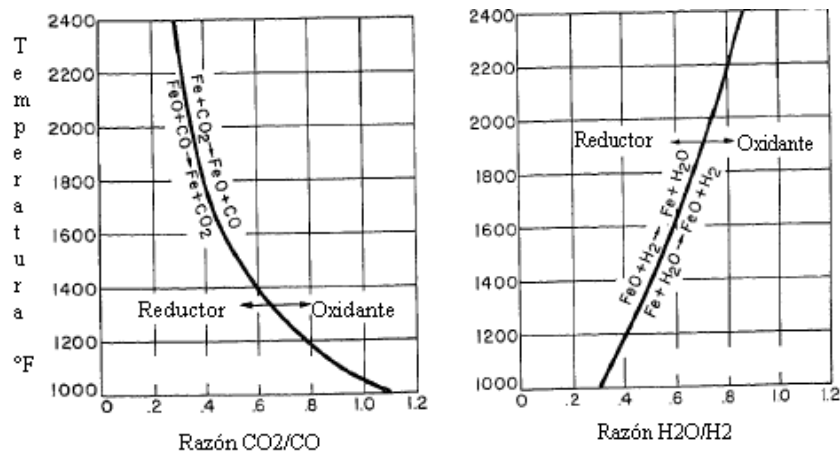


Figura 2.7 Inconsistencia en la formación de escama

Los niveles de los productos de combustión dependen del porcentaje de aire de combustión utilizado. Si la mezcla es pobre, un exceso de aire es suministrado de tal manera que cada partícula de combustible se pondrá en contacto con un poco de aire y se quemará [20].

Los productos de combustión son siempre altamente oxidantes en general en la práctica de calentamiento. La formación de escama incrementa cuando la temperatura de la superficie del acero aumenta, con la duración del ciclo del calentamiento y con el incremento del porcentaje del oxígeno, dióxido de carbono y vapor de agua. La razón de la formación disminuye cada vez que el monóxido e hidrogeno en la atmósfera del horno disminuye.

Cook y Rasmussen [13] han presentado el trabajo de Jominy, Murphy [21] y Marshall [22] para proporcionar la temperatura de equilibrio a la cual el hierro y el óxido de hierro son estables a diferentes razones de  $\text{CO}_2/\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  [23], como se muestra en la Figura 2.8.



2.8 Temperatura de equilibrio a la cual diferentes razones de  $\text{CO}_2/\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  son neutras para el hierro[14].

---

---

## Referencias

1. Mikell P. Groover, “*Fundamentos de la Manufactura Moderna, Materiales Procesos y Sistemas*”, Prentice Hall, 1ra Ed., 2007, p. 125.
2. <http://www.biblioteca.uma.es/bbldoc/tesisuma/17948034.pdf>
3. Kalpakjian Serope, Schmid Stevev, “*Manufactura Ingeniería y tecnología*”, Prentice Hall, 4ta Edición, 2002 pag 340-358
4. Pere Molera Solá, “*Conformación metálica*”, Marcombo, 1ra Ed., 1991, p. 65.
5. Moldeo y conformación, Georg Westerman Verlag, Reverte 1979, España., p. 71-72.
6. [http://www.taricco.com/04\\_resources/roll\\_forging.php](http://www.taricco.com/04_resources/roll_forging.php)
7. Peter Mullinger and Barrie Jenkins, *Industrial and process furnaces principles, design and operation*, Elsevier Ltd, 1ra Ed., 2008 pag 3-5.
8. F.El.Mahallawy, S. El-Din Habik, “*Fundamentals and Technology of Combustion*” Elsevier, 1ra Edición. 2002 pp 1.
9. U.S. Department of Energy (DOE), *Industrial Combustion Vision: A Vision by and for the Industrial Combustion Community*, U.S. DOE, Washington, D.C., 1998.
10. Charles E. Baukal Jr, “*Industrial Burners Handbook*”, CRC Press LLC, 2003, p. 17-33.
11. H.F. Marston, P.H. Bolt, G. Leprince, M. Röder, R.Klima, J. Niska, M. Jarl, “*Challenges in the modeling of scale formation and decarburization of high carbon, special and general steel*”, Ironmaking and Steelmaking, 2004. Vol 31. No. 1.
12. N.T. Ferguson “*Minimal Scale Reheating Application*”, Iron and Steel Engineer, June 1973.
13. E. A. Cook and K. E. Rasmussen, "Scale-Free Heating of Slabs and Billets", *Iron and steel Engineer Year Book*, 1970, pp 175.
14. Klaus H. Hemsath F. J. Vereecke, "*Methods of Minimum Scale Reheating*", Midland\_Roos Corporation, Toledo, Ohio. *Mech. Working & Steel Processing XII, AIME*, January 1974, pp 217-235.

- 
15. K. Sachs y C.W.Tuck “*Scale Growth during-Heating Cycles*”, *Werstoffe y Korrosion*, 1970, pp 945-954.
  16. Hans-Joachim Selenz y Franz Oeters, “A contribution to the Scaling of Steel in Technical Flue Gas”, Report from Institute for Metallurgy (Ferrous Metallurgy) of Berlin Technical.
  17. A. N. Minnev, V. M. Ol'Shanskii, M. M. Volkova, y N. I. Shurova, "Scale Formation on Steel Exposed to Gaseous Fuel Combustion Products", *Steel in The USSR*, December 1983, pp. 576.
  18. R.C Ormerod IV, H.A Becker, E.W Grandmaison , a. Pollard y A. Sobiesiak, *Effect of process variables on scale formation in steel reheating*, The Canadian journal of Chemical Engineering, Vol 75, Abril 1997
  19. David T. Blasevic, "Rolled in Scale - The Consistent problem", Homewood, Illinois, USA, 4<sup>th</sup> *International Steel Rolling Conf.*, Vol. 1, Deauville, France, 1-3 June 1987
  20. “North American Combustion Handbook”. 1986, Vol 1. Third Edition
  21. Jominy, Murphy, “Iron, iron oxide, Carbon Monoxide and Carbon Dioxide”
  22. A.L. Marshall, “Iron, iron oxide, Hydrogen and Steam”
  23. Husein Abuluwefa, “Scale formation in a Walking- Beam Steel Reheat Furnace” 1992

---

---

# CAPÍTULO 3:

## OXIDACIÓN

### 3.1 Introducción

Los estudios de oxidación y corrosión siempre han tenido gran relevancia a nivel industrial, debido a las pérdidas económicas que se generan por este tipo de problemas. Aunque se tomen las medidas necesarias, no se puede impedir completamente el desperdicio de metal (merma) por oxidación o corrosión, sin embargo se puede lograr una disminución de ésta pérdida.

La corrosión metálica es el deterioro o desgaste superficial que sucede cuando los metales se exponen a ambientes reactivos. Los compuestos químicos que constituyen los productos de tal deterioro son parientes cercanos de los compuestos metalíferos que se encuentran en la corteza terrestre. En otras palabras, las reacciones de corrosión ocasionan que los metales regresen a sus compuestos naturales.

A temperaturas superiores de 200 °C, existe una reactividad significativa de la mayoría de los metales en aire seco y la rapidez y magnitud de la reacción aumentan progresivamente, tanto si se incrementa la temperatura como si el aire es contaminado



---

---

por otros gases. El estudio de la corrosión a temperatura elevada es entonces, un estudio de las propiedades semiconductoras de óxidos, sulfuros y de los otros compuestos formados; y de la influencia de la temperatura, la presión y los contaminantes iónicos sobre la coherencia mecánica, estabilidad y permeabilidad de estos [1].

Este fenómeno ha llamado la atención de la comunidad científica, debido a las consecuencias que este problema puede traer consigo mismo tanto económicas como de seguridad industrial. Gavelli y colaboradores [2] han estudiado 1,115 casos del banco de datos sobre corrosión del Instituto Guido Donegani. En la figura 3.1 se muestran estos daños.

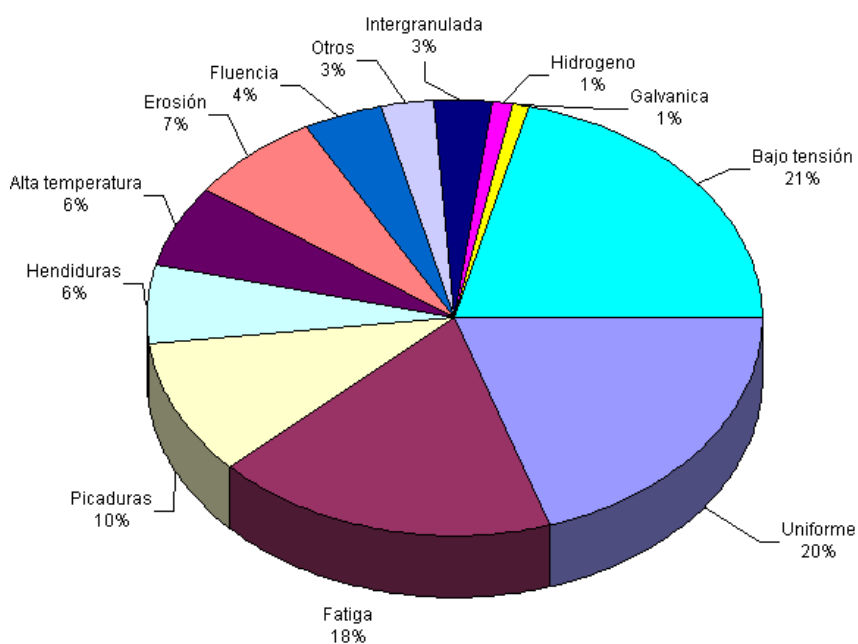


Figura 3.1 Tipos de corrosión más comunes en la industria.

### 3.2 Mecanismo de crecimiento de la cascarilla

Los metales pueden reaccionar químicamente cuando son expuestos a aire o a otros gases más agresivos. La velocidad de reacción de algunos metales es demasiado lenta, pero en otros la reacción puede ser demasiado violenta.

En el mecanismo de oxidación, el gas es primero absorbido por la superficie del metal como oxígeno atómico. El óxido nuclea en sitios favorables y comúnmente crece lateralmente para formar una completa capa fina. A medida que la capa crece, esta proporciona una barrera protectora para proteger el metal del gas. Para que la cascarilla crezca, los electrones deben de moverse a través del óxido para buscar los átomos de oxígeno absorbidos en la superficie, y los iones de oxígeno y de metal deben de moverse a través de la barrera del óxido. El oxígeno puede también difundir dentro del metal. Este mecanismo es mostrado esquemáticamente en la Figura 3.2.

El crecimiento de esfuerzos puede crear cavidades y micro-grietas en la escama modificando los mecanismos de oxidación o incluso que el óxido falle por proteger el metal del gas [3].

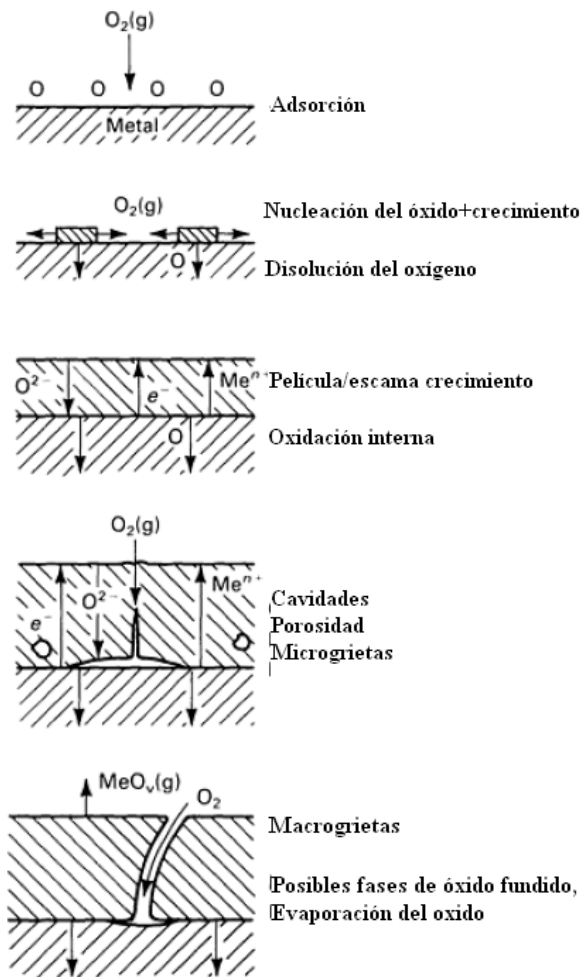


Figura 3.2 Esquema del principal fenómeno que toma lugar durante la reacción del metal con el oxígeno.

---

---

### 3.3 Formación de óxidos

Termodinámicamente, un óxido es probable que se forme en una superficie de metal cuando el potencial de oxígeno ( $p_{O_2}$ ) en el medio ambiente es mayor que la presión parcial de oxígeno en el equilibrio con el óxido. La presión parcial en equilibrio con el óxido puede ser determinado de la energía libre de la formación del óxido. Considerando la reacción:



$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left( \frac{a_{MO_2}}{a_M \cdot p_{O_2}} \right) \quad (3.2)$$

Asumiendo que las actividades del metal y del óxido son la unidad, la ecuación 3.2 se convierte en:

$$\Delta G^\circ = RT \ln p_{O_2} \quad (3.3)$$

Entonces

$$p_{O_2} = e^{\Delta G^\circ / RT} \quad (3.4)$$

La ecuación 3.4 permite determinar la presión parcial de oxígeno en el equilibrio con el óxido de la energía libre estándar de formación. Las energías libre estándar de formación de ciertos óxidos como una función de la temperatura son mostrados en la siguiente Figura 3.3.

Diagrama de Ellingham (para algunos óxidos)

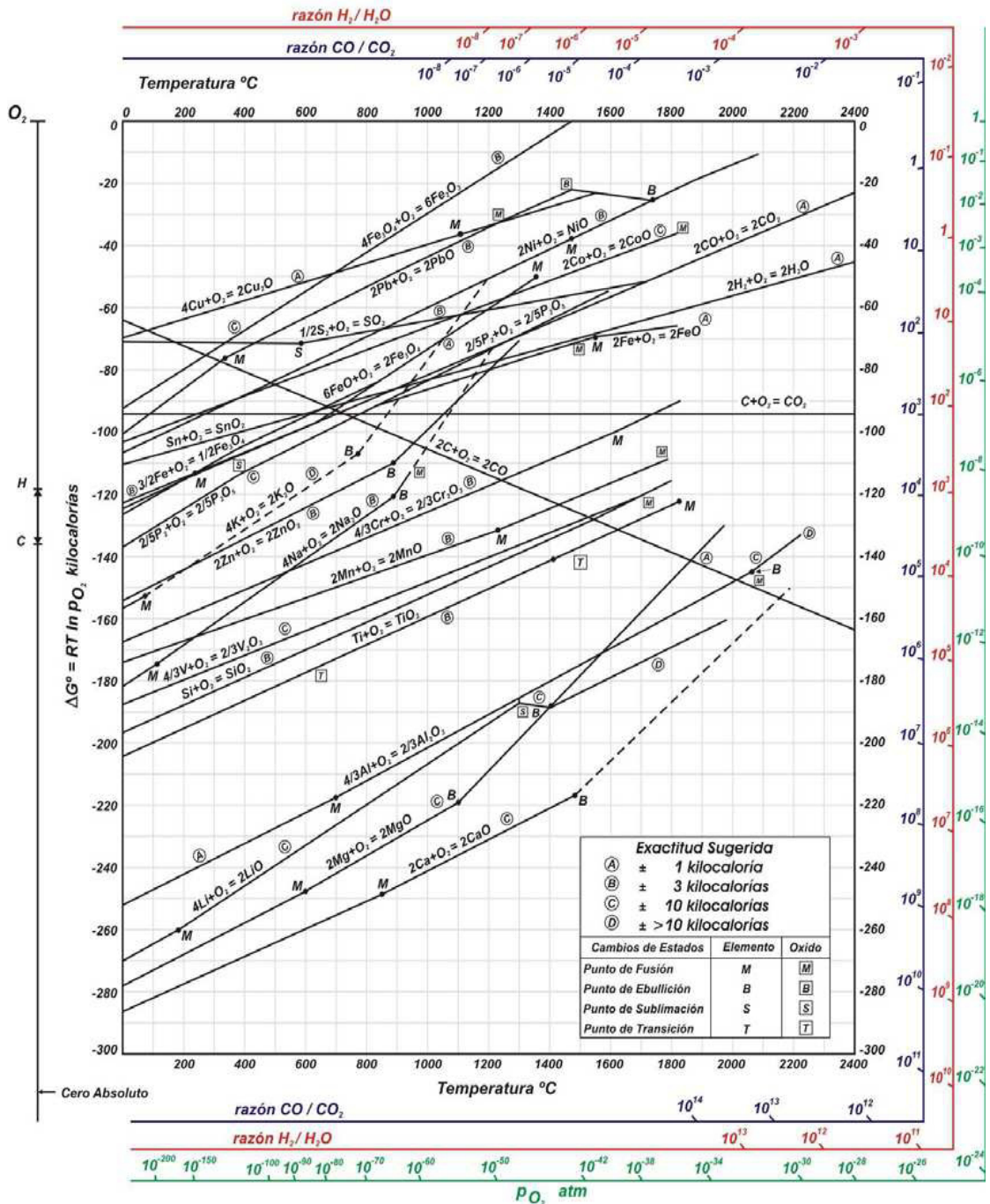


Figura 3.3 Energía libre de formación de algunos óxidos como función de la temperatura.

Cuando el medio ambiente es reductor, el potencial de oxígeno es controlado por la razón  $p_{H_2}/p_{H_2O}$  o  $p_{CO}/p_{CO_2}$ . El potencial de oxígeno puede ser determinado por la reacción.



La energía libre estándar de formación esta relacionada con la presión parcial de hidrogeno, oxígeno y agua por:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left( \frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2}} \right) \quad (3.6)$$

Reacomodando la ecuación resulta:

$$p_{O_2} = e^{\Delta G^\circ / RT} \frac{1}{(p_{H_2} / p_{H_2O})^2} \quad (3.7)$$

Por lo tanto, la presión parcial de oxígeno a diferentes temperaturas puede ser determinada como una función de los valores de  $p_{H_2}/p_{H_2O}$  [4].

### 3.3.1 Termodinámica de oxidación

La posibilidad de que un óxido sea formado está en función del estado más estable del sistema de reacción:



A temperatura y presión constante la estabilidad de un sistema es medido por su energía libre de Gibbs. El total de la energía libre de Gibbs,  $G$ , de un sistema es definido como

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad (3.9)$$

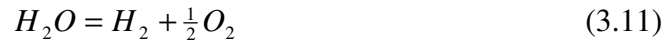
Donde  $H$  es la entalpía,  $S$  la entropía,  $U$  es la energía interna,  $V$  es el volumen del sistema, y  $p$ ,  $T$  son la presión y la temperatura respectivamente. Para un sistema, en el cual el cambio en composición a través de una reacción química es posible, el cambio de energía interna reversible es dado por las leyes básicas de la termodinámica.

---

---

### 3.3.2 Equilibrio químico en mezcla de gases.

Considerando las siguientes reacciones:



Con la intención de calcular  $p_{O_2}$ . Generalmente, cualquier reacción puede ser formulada como la sumatoria de todos los compuestos químicos involucrados

$$0 = \sum_i \sum v_i M_i \quad (3.12)$$

Donde la  $M_i$  son los símbolos para las diferentes especies químicas (CO, CO<sub>2</sub>, etc.) y  $v_i$  los coeficientes estequiométricos, los cuales son negativos para los reactivos y positivos para los productos. Para la reacción (3.10)  $v_1 = -1$ ,  $v_2 = 1$  y  $v_3 = 0.5$

De ello se deduce que

$$\frac{dn_1}{v_1} = \frac{dn_2}{v_2} = \frac{dn_3}{v_3} \dots = \frac{dn_m}{v_m} = d\xi \quad (3.13)$$

Donde  $\xi$  denota la extensión de la reacción. La ecuación (3.12) puede ser ahora escrita como:

$$\begin{aligned} dG &= Vdp - SdT + u_A dn_A + \dots + u_m dn_m \\ &= Vdp - SdT + (v_A u_A + \dots + v_m u_m) d\xi \end{aligned}$$

Y de aquí

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i v_i u_i \quad (3.14)$$

La condición para el equilibrio químico es dada por la siguiente ecuación,

$$\sum_i v_i u_i = 0 \quad (3.15)$$

Se ha encontrado que para el caso de reacción CO<sub>2</sub> (3.10)

$$0 = u^\circ_{CO} + 0.5u^\circ_{O_2} - u^\circ_{CO_2} + RT \ln \frac{P_{CO} P^{1/2}_{O_2}}{P_{CO_2}} \quad (3.16)$$

Recordando que los potenciales químicos estándar son, por definición, la energía libre estándar por unidad de mol, este resultado se redefine como:

$$u^\circ_{CO} + 0.5u^\circ_{O_2} - u^\circ_{CO_2} = \Delta G^\circ = -RT \ln \frac{P_{CO} P^{1/2}_{O_2}}{P_{CO_2}} \quad (3.17)$$

Donde  $\Delta G^\circ = u^\circ_{CO} + 0.5u^\circ_{O_2} - u^\circ_{CO_2}$  es el término del cambio de la energía libre estándar.  $\Delta G^\circ$  es una función solo de la temperatura, la cantidad K<sub>p</sub>, llamada constante de equilibrio a una presión total fija [5].

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = \frac{P_{CO} P^{1/2}_{O_2}}{P_{CO_2}} \quad (3.18)$$

### 3.4 Velocidades de oxidación

Las velocidades de oxidación son generalmente determinadas por el método termogravimétrico, en el cual una muestra de metal suspendida de área superficial conocida es oxidada, a una temperatura específica, en una atmósfera controlada. La cinética de oxidación es determinada por el incremento del peso por el área superficial de la muestra contra el tiempo. Para la oxidación tipo parabólica, el peso ganado por área superficial de la muestra puede ser expresada como:

$$\left(\frac{W}{A}\right)^2 = k_p t \quad (3.19)$$

Donde  $W$  es el peso ganado en gramos,  $A$  es el área superficial de la muestra ( $\text{cm}^2$ ),  $K_p$  es la constante de velocidad parabólica ( $\text{g}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{s}$ ) y  $t$  es el tiempo en segundos. Asumiendo que el producto de oxidación es FeO,  $K_p$ , puede ser expresada como sigue:

$$K_p = 6 \frac{\rho_{\text{FeO}}^2 M_{\text{O}}^2}{M_{\text{FeO}}^2} D_{\text{Fe}^{2+}}^* (y_{\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4} - y_{\text{Fe}/\text{FeO}}) \quad (3.20)$$

Donde  $\rho_{\text{FeO}}$  es la densidad del FeO ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $M_{\text{O}}$  es el peso molecular del oxígeno ( $\text{g}/\text{gmol}$ );  $M_{\text{FeO}}$  es el peso molecular del FeO,  $D_{\text{Fe}^{2+}}^*$  es el coeficiente de difusión del hierro en el óxido de hierro ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) y  $y_{\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4}$  y  $y_{\text{Fe}/\text{FeO}}$  son las concentraciones de vacancias del ion hierro de los bordes FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Fe/FeO respectivamente. La concentración de vacancias son determinadas del equilibrio wustita-magnetita y hierro-wustita, respectivamente. El coeficiente de difusión  $D_{\text{Fe}^{2+}}^*$  fue determinado de estudios de la difusión del hierro usando la técnica de disminución de la actividad de la superficie para 3 óxidos preparados artificialmente [6]. Para la wustita, se encontró que obedece la siguiente ecuación:

$$D_{\text{Fe}^{2+}}^* = 0.118e^{-124300/RT} \quad (3.21)$$

Donde  $R$  es la constante de los gases ( $\text{J}/\text{molK}$ ) y  $T$  es la temperatura absoluta.

El mecanismo de la razón lineal para la oxidación del hierro es observado durante los períodos de oxidación inicial y a continuación se muestra como puede ser expresada:

$$\left(\frac{W}{A}\right) = k_l t \quad (3.22)$$

Donde  $W$ ,  $A$  y  $t$  se definieron más arriba y  $k_l$  es la constante de velocidad lineal. Como se mencionó, la constante de velocidad lineal es controlada por la velocidad de transporte del oxígeno a través de la fase gas a la superficie de reacción [7, 8, 9]. La constante de velocidad lineal puede ser expresada como:



$$k_l = M o k_{MTC} (C^G_{o_2} - C^*_{o_2}) \quad (3.23)$$

En la cual  $k_{MTC}$  es el coeficiente de transferencia de masa (cm/s).  $M_o$  es la masa molecular del oxígeno atómico (g/gmol) y  $CO_2$  es la concentración mayor en la mezcla gas, donde el superíndice G se refiere al volumen del gas y  $C^*$  a la superficie de la muestra. La ecuación expresando  $k_{MTC}$  está dada por:

$$k_{MTC} = \frac{4}{3} \frac{D_{o_2}}{l} (Re)^{1/2} (Sc)^{1/3} \quad (3.24)$$

Donde  $Re$  es el número de Reynolds ( $ul/v$ );  $Sc$  es el número de Schimidt ( $v/Do_2$ ),  $Do_2$  es el coeficiente de difusión en una mezcla de gas binaria,  $u$  es la velocidad del gas que pasa en la superficie de la muestra,  $l$  es la longitud de la muestra y  $v$  es la viscosidad cinemática del gas [10].

Desde el punto de vista termodinámico todos los óxidos de hierro es decir la hematita, wustita y magnetita son estableces en el rango de temperatura y composiciones de gas estudiadas por los diferentes investigadores [11]. Sin embargo la hematita y magnetita no se encontraron en algunos de estos estudios [12, 13], aunque la presencia de estas fases fue especulada por Menfo y colaboradores [14, 15].

Cuando se oxida un acero bajo carbono o bajo silicio, simulando atmósferas de hornos de recalentamiento a 700-1200°C Lee y colaboradores [16] encontraron, que todas las temperaturas siguen un comportamiento parabólico en una atmósfera que corresponde a la generada por la combustión del gas natural con un 12% de exceso de aire (2.4% de exceso de oxígeno) mientras que la cinética de oxidación lineal fue observada en una atmósfera simulando razón aire-gas de 99% [17].

### 3.5 Teoría de oxidación de Wagner

En 1933 se obtuvo un gran avance en el estudio de oxidación en aleaciones gracias al trabajo realizado por Wagner quien formuló un modelo para explicar el mecanismo de

---

---

oxidación en aleaciones [18, 19]. Wagner propone que la oxidación en aleaciones es un proceso similar a la oxidación en metales puros.

El modelo de Wagner expone que el equilibrio termodinámico se establece en las interfases metal-óxido y óxido-gas, donde los iones de metal y oxígeno se mueven a través de la capa de óxido y el resultado es un transporte de electrones del óxido formada en el metal hacia la atmósfera [3].

La aplicación de la teoría de Wagner involucra un sistema ideal donde la capa de óxido formada debe ser homogénea y compacta [20].

La Figura 3.4 da una lista de condiciones, para las cuales la teoría es válida. Las consideraciones se enlistan abajo.

- La red del óxido es compacta, perfectamente adherida la escama.
- La migración de los iones o electrones a través de la escama es un proceso controlado.
- El equilibrio termodinámico es establecido en las interfaces metal-escama y escama-gas.
- El óxido muestra pequeñas desviaciones de estequiometría y aquí el flujo iónico es independiente de la posición dentro de la escama.
- Equilibrio termodinámico es localizado en todo la escama.
- La escama es gruesa comparada con la distancia sobre la cual se producen los efectos de carga espacial (doble capa eléctrica).
- La solubilidad del oxígeno en el metal puede ser omitida.

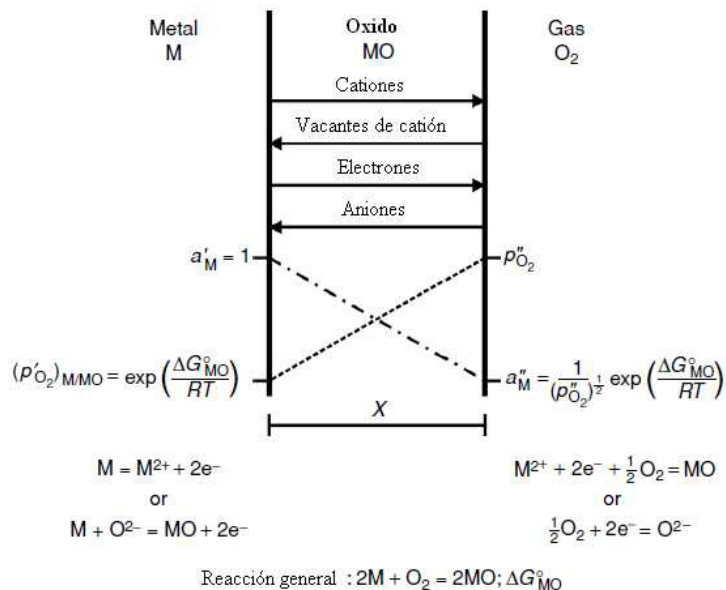


Figura 3.4 Diagrama de formación de escama de acuerdo al modelo de Wagner [21].

El equilibrio termodinámico es asumido para estabilizar las interfaces metal-escama y gas-escama esto siguiendo que los gradientes de actividades tanto del metal como del no metal (oxígeno, sulfuro etc.) son estabilizados a través de la escama. Consecuentemente los iones de metal y los iones óxidos tenderán a migrar a través de la escama en direcciones opuestas. Por que los iones están cargados, esta migración puede causar un campo eléctrico que crecerá a través de la escama resultando en consecuencia transporte de electrones a través de la escama del metal a la atmósfera. Las tasas de migración de los cationes, aniones y electrones por lo tanto son balanceadas y la no transferencia de carga ocurre a través de los óxidos como resultado de la migración de iones [21, 22].

En conclusión lo que nos dice el modelo de oxidación de Wagner es que la razón de penetración de la reacción de oxidación interna en la aleación, es una función parabólica del tiempo.

---

---

### 3.6 Tipos de óxidos

Los óxidos de los metales contienen defectos estructurales, estos defectos pueden ser vacancias o intersticios. La diferencia en la concentración de estos defectos da como resultado compuestos no estequiométricos que deben permanecer eléctricamente neutros. Si queremos conocer el comportamiento de los metales o aleaciones durante la oxidación es de gran utilidad saber primero, si los iones del metal u oxígeno presentes están en exceso, y después cómo estos iones en exceso se agregan en la red del óxido.

Los defectos estructurales más comunes en los óxidos permiten que estos se clasifiquen como óxidos tipo -n y/o tipo-p.

Los óxidos que conducen electricidad por movimiento de hoyos eléctricos se les denomina óxidos tipo-p. En todos los óxidos del tipo-p la concentración de defectos y por lo tanto la conductividad aumenta, al incrementar la presión de oxígeno. A este tipo pertenecen los siguientes óxidos: FeO, CoO, Ag<sub>2</sub>O, MnO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [23].

De manera contraria, el óxido de zinc presenta un exceso de iones metálicos, que se encuentran distribuidos en intersticios de la red cristalina. El ZnO es no estequiométrico y conduce la electricidad por movimiento de electrones libres y los óxidos formados se les conocen como tipo-n. Los óxidos tipo-n presentan una disminución en la conductividad eléctrica al aumentar la presión de oxígeno [24]. Pertenecen a este tipo los óxidos TiO<sub>2</sub>, CdO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, BeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Por otro lado los principales óxidos estables que se forman en el acero a alta temperatura son, la hematita, wustita y magnetita.

La *Hematita*  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , es el mineral de óxido de hierro conocido más antiguamente y es el más común en rocas y suelos. Su color es rojo sangre y de ahí su nombre. La hematita tiene una estructura de corindón ( $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ ) la cual esta basada en un empaquetamiento hcp de aniones. Como la geotita, es extremadamente estable y es frecuentemente el miembro final de las transformaciones de otros óxidos de hierro. La hematita es un importante pigmento y una mena valiosa; este es el principal

---

---

constituyente de las llamadas formaciones de hierro bandeado. Otros nombres para la hematita incluyen óxido de hierro III, óxido férrico, sesquióxido, rojo ocre, especularita, mineral de hierro especular, mineral del riñón, azafrán.

La *Magnetita*  $Fe_3O_4$  tiene una celda unidad cúbica centrada en la cara basada en 32  $O^{2-}$  iones los cuales tienen un empaquetamiento compacto a lo largo de [111]. La celda unidad tiene una longitud de  $a = 0.839$  nm. Hay 8 unidades fórmula por celda unidad. Una celda unidad es el conjunto más pequeño de iones positivos y negativos que es necesario tomar en cuenta para obtener la fórmula más simple que representa al compuesto; es decir, la fórmula con los subíndices más pequeños. Por lo tanto se requiere 8 de estas para poder representar a la magnetita [25].

La magnetita es un mineral negro que contiene tanto ferrimagnéticos FeII y FeIII. Tiene una estructura espinel inversa. Junto con el titanomagnetita son responsables de las propiedades magnéticas de las rocas; estos son objeto de los estudios paleomagnéticos. Otros nombres para la magnetita son óxido de hierro negro, mineral de hierro magnético, trihierro tetraóxido, ferrita ferrosa.

La *wustita*  $FeO$  es otro óxido el cual contiene solo Fe divalente. Este componente no existe como fase estable a bajas presiones o a presiones superiores de 10 MPa. La no estequiometría está dada por la oxidación de una porción de iones de metal y la creación de vacancias cationicas. Es una fase estable con deficiencia de cationes que puede escribirse como  $Fe_{1-x}O$  (con  $1-x$  con un rango de 0.83 a 0.95) existe a una presión de 0.1MPa y temperaturas mayores a  $567^\circ C$ .

El  $FeO$  tiene una estructura de NaCl defectuosa. Puede considerarse como un conjunto de dos estructuras cúbicas centradas en la cara de FeII y  $O^{2-}$  inter-penetradas [26].

Las especies móviles que tienen estos óxidos son las siguientes:

1. FeO es estable a temperaturas  $> 570^{\circ}\text{C}$ , es un catión cúbico simple vacante de óxido tipo p. La única especie en movilidad es  $\text{Fe}^{2+}$  pero su difusibilidad es alta.
2.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnética es una espinela inversa, en el cual el hierro cumple con roles divalente y trivalente. Las especies móviles son  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{O}^{2-}$ .
3.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es un óxido romboédrico tipo n con cationes intersticiales y vacancias aniónicas. Las especies móviles son  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{O}^{2-}$ .

El campo de la fase FeO es relativamente amplio, lo que corresponde a la habilidad del óxido para sostener una alta población de vacantes cationicas, el rango de composición máximo es 0.51 a 0.54 fracción de mol de oxígeno a  $1370^{\circ}\text{C}$ , eso no incluye la fracción molar estequiométrica 0.50, indicando que un óxido siempre contiene menos del 0.02 fracción de sitios vacantes de cationes. Los rangos de composición para el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  son más estrechos pero detectables a altas temperaturas, como lo podemos ver en la Figura 3.5 donde se muestra el diagrama de equilibrio Hierro-Oxígeno.

A altas temperaturas el FeO es más estable que el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  por que la energía libre de formación del FeO es mas negativa que el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  por lo tanto es un óxido más estable pero a bajas temperaturas este se vuelve inestable con respecto a la mezcla de hierro y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [26].

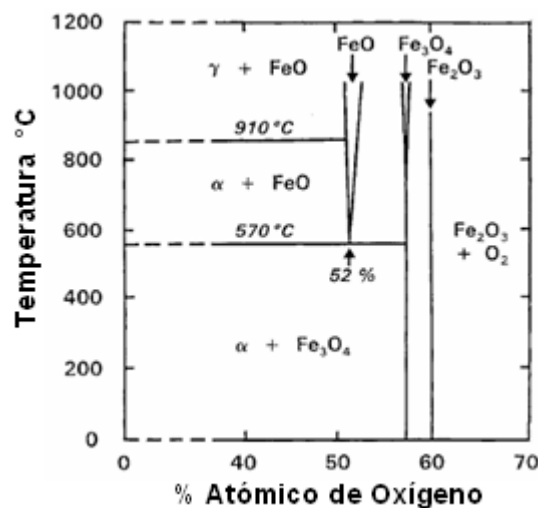


Figura 3.5 Diagrama de equilibrio para el sistema Hierro-Oxígeno.  $\alpha$ , Ferrita;  $\gamma$ , austerita; FeO, wustita;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , magnetita;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , hematita [26]

---

---

### 3.6.1 Morfología del cristal

La morfología es la forma externa de un cristal. La forma general de un cristal corresponde a un grupo de caras.

La morfología observada de un cristal es usualmente la morfología de crecimiento. La morfología de equilibrio es raramente observada. La morfología cristalina es gobernada por las razones a las cuales las diferentes caras crecen y depende de diferentes factores. El primero de estos es la distribución de los iones en el cristal, por ejemplo la simetría de la unidad celda. La morfología también depende de la fuerza motriz o de la diferencia de potencial químico en el proceso de cristalización, una diferencia de potencial química baja favorece los cristales poliédricos y en un potencial alto tiende a que predomine la morfología de dendritas.

La morfología más común de la hematita son cristales romboédricos, laminares y redondeados. Las placas varían en grosor y pueden ser redondos, hexágonos o de forma irregular. Bajo condiciones hidrotermales, estas 3 morfologías predominan sucesivamente conforme la temperatura va disminuyendo.

La hematita macrocristalina puede ser romboédrica, laminar o fibrosa. Los cristales formados de la solución son placas gruesas o romboedros, mientras que las se obtiene de la fase vapor forman placas delgadas. La morfología de la hematita sintética incluye plaquetas, esferas, elipsoides, elipsoides dobles, romboedros, estrellas. Cuando hay ausencia de aditivos son plaquetas hexagonales, los cuales a menudo son redondeadas y predominan los romboedros. Cada morfología puede ser obtenida por más de una ruta de síntesis. Placas de hematita micaceous (silicatos hidratados), son formados por la oxidación a alta temperatura del cloruros complejos de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (Carter & Laundon 1990).

La magnetita natural o sintética aparece como cristales octaédricos y como rombo-decaedros. La síntesis en sistemas acuosos a temperaturas menores de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  produce un grano fino redondeado, cristales cúbicos o octaedros. La Magnetita

producida por reducción de hematita en seco, mantiene la forma y tamaño de las partículas de hematita originales, tanto en forma de listones como magnetita esférica han sido obtenidos por esta manera.

La morfología básica de la wustita es cúbica, pero este compuesto es frecuentemente obtenido en forma de partículas muy irregulares. Se forma como cristales irregulares redondeados a través de la reducción de la hematita con  $H_2/H_2O$  a  $800^\circ C$  [27].

En la Figura 3.6 podemos ver los 3 principales óxidos que se forman a alta temperatura en función del contenido en peso de oxígeno.

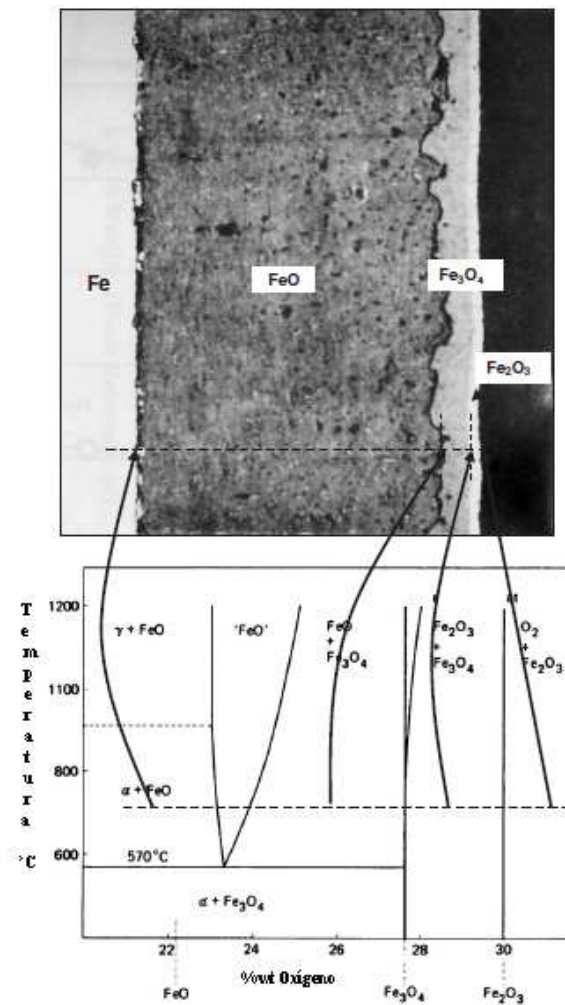


Figura 3.6 Sección transversal de la escama de oxido crecida en el hierro de acuerdo al diagrama de equilibrio [5].



---

---

### 3.6.2 Difracción de rayos X en óxidos

La difracción de rayos X implica la interacción de la radiación electromagnética con una longitud de onda ( $\lambda$ ) de alrededor de 0.1 nm, con los átomos del sólido. Como la distancia entre los átomos en una estructura de cristal es comparable con la longitud de onda, los cristales pueden difractar rayos X. En ciertas direcciones (ángulos de incidencia,  $\theta$ ) los rayos dispersados elásticamente interfieren constructivamente, lo que conduce a una mayor intensidad. Estos ángulos,  $\theta$ , la longitud de onda de los rayos y la distancia planar ( $d_{hkl}$ ) están relacionados por la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

El patrón de difracción de rayos X de una fase en polvo es un gráfico donde podemos observar la intensidad de difracción contra el ángulo de Bragg,  $\theta$ . Dependiendo de las condiciones de interferencia cada plano de átomos produce una serie de  $\eta$  reflexiones.

Cada compuesto tiene sus propias características de los valores de intensidades que se pueden utilizar para su identificación. Los patrones de difracción de rayos X típicos de los óxidos  $\text{Fe}^{\text{III}}$  son mostrados en la Figura 3.6 que proporcionan los tres parámetros, es decir, la línea posición (ángulo), anchura e intensidad.

La difracción de rayos X sigue siendo la manera más fiable para identificar un óxido en particular porque se basa en el orden de largo alcance de los átomos, mientras que la mayoría de los otros métodos (por ejemplo, la espectroscopia Mössbauer, EXAFS) caracteriza a los átomos y su entorno inmediato (corto alcance) [27].

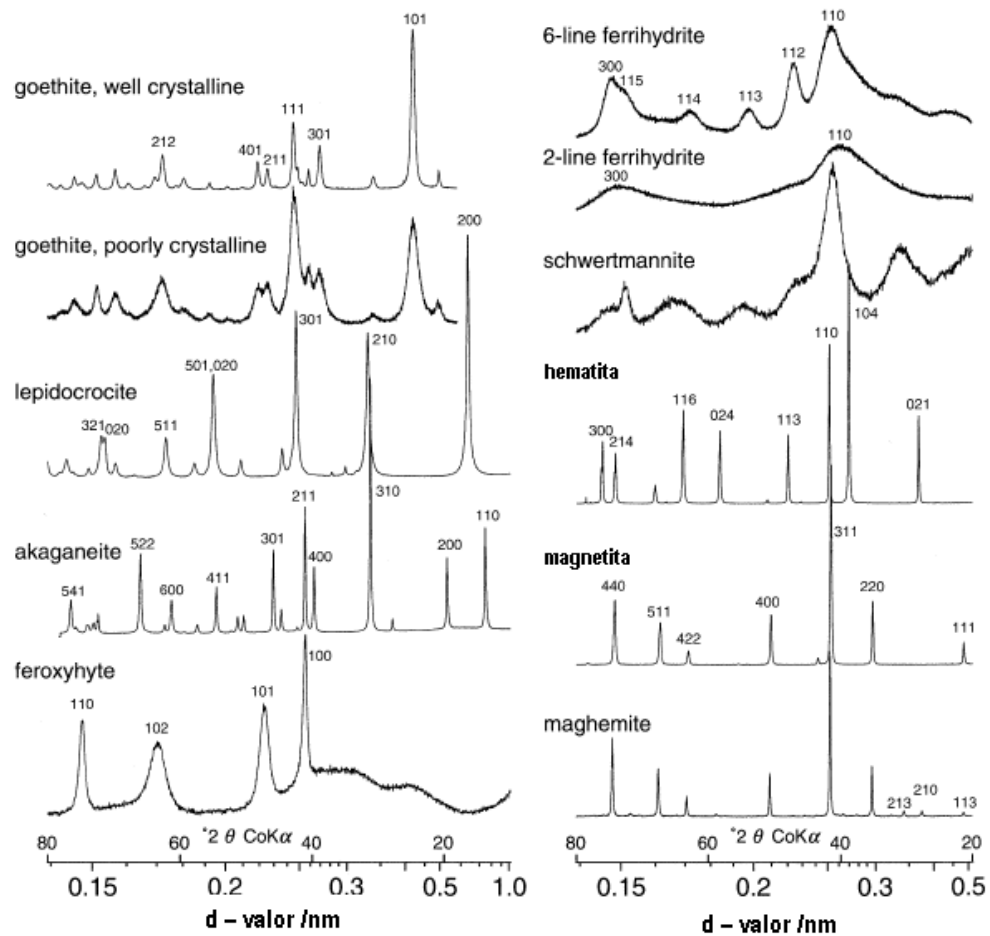


Figura3.6 Difractogramas de Rayos X en polvo para Oxido Fe<sup>III</sup> [27]

Estudios realizados en acero bajo carbono en presencia de vapor de agua y nitrógeno (17H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>) a 900°C donde se muestran los difractogramas, se han encontrado la presencia de la magnetita, wustita, y la evolución de la textura del óxido donde es el pico más alto esta en (200) para un tiempo corto y las direcciones preferenciales son (110) y (111) y para tiempos más largo el pico en (200) se ausenta. Lo que indica que inicialmente muchos granos de wustita se han formando en su plano (100) paralelo a la superficie de la muestra. Sin embargo, estos granos en (100) son superados por los granos con orientaciones (111) y (110) para tiempos largos [28]. En otros estudios previos se ha reportado que el plano (100) paralelo a la superficie de la muestra es la orientación preferente, con <001> siendo la dirección preferente de crecimiento [29].

---

---

## Referencias:

1. John M. West., Ph. D., M.I.M.,C. Eng. F.I Corr.T, “*Corrosión y oxidación Fundamentos*”. Departamento de Metalurgia,1986, pp. 19.
2. G. Gavelli, C. Scala y V. Colombari, “*Reliability of Engineering Materials*”, Eds, A. L. Smith, Butterworths, Londres, 1982, pp 115.
3. “*ASM Handbook Volumen 13 Corrosión*”, 1987, Estados Unidos de América, pp 122-123.
4. George Y. Lai, “*High-Temperature Corrosion And Materials Applications*”, 2007, ASM International, pp. 6-8.
5. David John Young, “*High Temperature oxidation and corrosion of metals*” Elsevier 1ra Ed. 2008 pp. 29-33.
6. L. Himmel, R.F. Mehl and C.E. Birchenall, “*Self-diffusion of iron in iron oxides and the Wagner theory of oxidation*”, Transactions AIME, june 1953, Journals of Metals.
7. Hans-Joachim Selenz and Franz Oeters, “*Report from the Institute of Metallurgy (ferrous Metallurgy) of Berlin Technical University; the publication of Dr. Ing thesis*”, 1984.
8. Von.A. Rahmel, Werks. Korros. 23, 95-98 (1972).
9. Von J. Deich and F. Oeters, Werks. Korros. 24, 365-371 (1973).
- 10.H. Abuluwefa, R.I.L. Guthrie and F. Ajersch, “*The effect of Oxygen Concentration on the oxidation of low-carbon steel in the temperature range 1000 to 1250°C*” Oxidation of Metals, Vol. 46, No 5/6, 1996.
11. Rex Y.Chen, W.Y. D Yuen, “*Short-Time Oxidation Behavior of Low-Carbon, Low-Silicon Steel in Air at 850–1180 °C: I. Oxidation kinetics*”, Oxid Metal, (2008), 70:39-68.
12. L. Suárez, G. Bourdon, X. Vanden Eynde, M. Lamberigts, and Y. Houbaert, Advances in Materials Research 15–17, 732 (2007).
13. P. Henk Bolt, Steel Research International 75, 399 (2004).
14. W. M. Melfo and R. J. Dippenaar, Journal of Microscopy 225, 147 (2007).

- 
- 
15. W. M. Melfo and R. J. Dippenaar, Proceedings of AISTech'06 (Cleveland, Ohio, USA, May, 2006).
  16. V. H. J. Lee, B. Gleeson, and D. J. Young, *Oxidation of Metals* 63, 15 (2005).
  17. Rex Y. Chen, W.Y.D. Yuen, “*Short-Time Oxidation Behavior of Low-Carbon, Low-Silicon Steel in Air at 850–1180 °C: II. Linear to Parabolic Transition Determined Using Existing Gas-Phase Transport and Solid-Phase Diffusion Theories*”, *Oxid Met* (2010), 73-353-373.
  18. Kubaschewsky O., “*Oxidation of Metals and Alloys*”
  19. Sheir L. L., Jarman R.A Burstein G. T., “*Corrosion Control*”, Vol 2, Ed. Butterworth Heinemann.
  20. L. Montes Rodríguez, “*Oxidación a altas temperaturas de aleaciones binarias base cobre*”, tesis para obtener el grado de maestra en tecnología avanzada, México, 2008, IPN.
  21. N. Birks, G.H. Meier and Fred S. Pettit, “*Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*”, Cambridge, 2006.
  22. C. Wagner, *Z. Phys. Chem*, 21 (1933), 25.
  23. Fontana G. Greene D., “*Corrosion Engineering*”, 1976. Mc Graw Hill.
  24. Stratmann Martin, Frankel S. Gerald, “*Corrosion and Oxide Films. Encyclopedia of Electrochemistry*. Vol 4, Wiley-VCH.
  25. M.D. Reboiras, “*Química la Ciencia Básica*”, Thomson Ediciones Paraninfo 2006.
  26. D.E.J Talbot and J.D.R Talbot, “*Corrosion Science and Technology*”, CRC, USA, 1998.
  27. R. M. Cornell, U. Shwertmann, “*The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*”, Wiley VCH, Alemania, 2000.
  28. Rex Y Chen, W. Y. D Yuen, “*Oxidation of Low-Carbon Steel in 17H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub> at 900 °C*”, *Metallurgical and Materials Transactions*; Dec 2009; 40A, 13; Academic Research Library pg. 3091.
  29. R.Y.Chen, W.Y.D Yuen, “*Developments in High-Temperature Corrosion and Protection of Materials*”, Wei Gao, Zhegwei, Li eds. 2008.

---

---

## **CAPÍTULO 4:**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Para investigar un determinado fenómeno que tiene lugar en una unidad industrial es recomendable realizar pruebas a nivel laboratorio para simular los procesos industriales. Aunque este enfoque es necesario para tener un mejor control de las condiciones.

La medición de la cinética de oxidación se realizó mediante pruebas gravimétricas en hornos industriales con diferentes condiciones de operación y pruebas termogravimétricas en el laboratorio; ambas siguiendo la misma rampa de calentamiento.

Los anillos de acero AISI 4140, cuya composición química nominal se muestra en la tabla 4.1. Para su proceso de fabricación se tiene que calentar los tochos por tiempos largos dentro de los hornos de forja, hasta alcanzar una temperatura uniforme y adecuada para posteriormente poder ser deformado (prensado) con mayor facilidad y con la menor cantidad de fuerza aplicada. Sin embargo, en este proceso los cortes están expuestos a la atmósfera resultante de los gases de combustión del gas natural con

oxígeno originando que se forme cascarilla de óxido. Esta cascarilla se remueve durante el prensado pero ocasiona que determinado porcentaje de materia prima se pierda. El proceso de rolado, se usa para darle el tamaño deseado a las piezas, los rodillos van presionando el corte deformado (preforma). La rampa de calentamiento que sigue este acero antes de ser prensado y que se utilizó en todas las pruebas industriales se muestra en la Figura 4.1, con este calentamiento se busca que el corte tenga un calentamiento homogéneo y así evitar algún tipo de defecto en los procesos consecutivos de la fabricación del anillo.

Tabla 4.1: Composición química nominal del acero AISI 4140 (% en peso)

C	Si	Mn	P máx.	S máx.	Cr	Mo
0.38-0.43	0.15-0.35	0.75-1.00	0.035	0.040	0.80-1.10	0.15-0.25

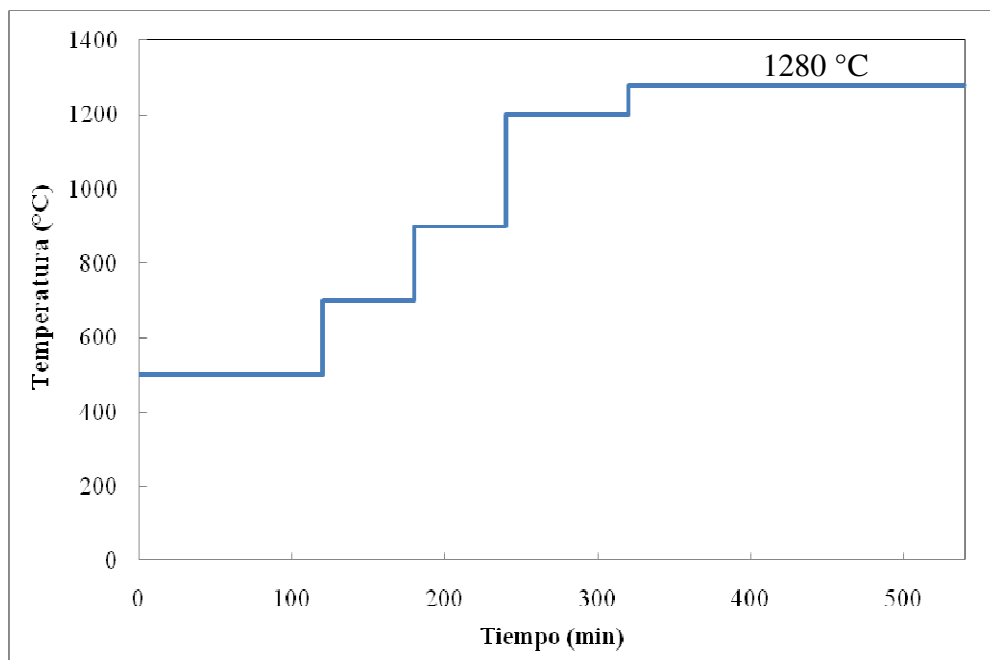


Figura 4.1 Rampa nominal de calentamiento del acero AISI 4140, utilizada en todas las pruebas industriales

---

---

Las etapas de la fase experimental fueron las siguientes:

- ❖ Preparación de las muestras
- ❖ Pruebas de oxidación en hornos de recalentamiento
  - Evaluación de la homogeneidad del horno
  - Atmósfera reductora
  - Atmósfera controlada
  - Atmósfera controlada con diferente tecnología de horno
- ❖ Caracterización de las muestras
  - Microscopia Óptica
  - Difracción de Rayos X
  - Microscopia Electrónica de Barrido
- ❖ Análisis Termogravimétrico

#### **4.1 Preparación de las muestras**

El material que se utilizó tanto para las pruebas industriales como para las de laboratorio fue un acero tipo 42CrMo4 (AISI 4140).

En las pruebas a nivel industrial, todas las probetas fueron cilindros con un diámetro de 40 o 49 centímetros, y con alturas de 48-51 o 78-82 centímetros, además presentaban las mismas condiciones superficiales, como se muestra en la Figura 4.2.



Figura 4.2 Cortes utilizados en las pruebas de oxidación

## 4.2 Pruebas de oxidación

Se hicieron pruebas de oxidación, donde la razón aire-gas fue monitoreada continuamente. Esto se hizo con un manómetro de presión diferencial digital el cual tiene una precisión máxima de 10 Psi (0.07MPa), resolución de 0.01 pulgadas de agua (25 mm). Para lo anterior se tomaron lecturas en cada una de las válvulas de los quemadores las cuales están conectadas a las placas orificio que controlan el flujo del aire y del gas. Mediante tablas de conversión y los cálculos que proporciona el proveedor de cada de los hornos se conoce la relación aire-gas. En todas las pruebas de oxidación los cortes fueron pesados antes y después de cada una de la pruebas, utilizando una bascula industrial de rodillos digital, que están incorporadas a las sierras marca “Amanda”. Estas básculas se calibran cada 6 meses, tienen una resolución de 1 kilogramo y antes de pesar cada corte se calibraba a cero. Además, se usó la misma rampa de calentamiento en todos los casos.



---

---

### 4.2.1 Homogeneidad en los hornos

Para esta prueba, en 5 cortes se colocaron termopares tipo K blindados calibre 1/8" diámetro (Termok14); a estos cortes se le hizo un barreno en la parte superior central cuya profundidad fue de 15 centímetros para poderle introducir el termopar, como se muestra en la figura 4.3, el cual estaba unido a la interfase de una computadora y se registro el valor de la temperatura cada 1.8 segundos.

El horno que se utilizo es de la marca "NUTEC" con una capacidad máxima de 25,200,000 BTU/hr, (6,354,542Kcal/hr) cuenta con 6 quemadores.

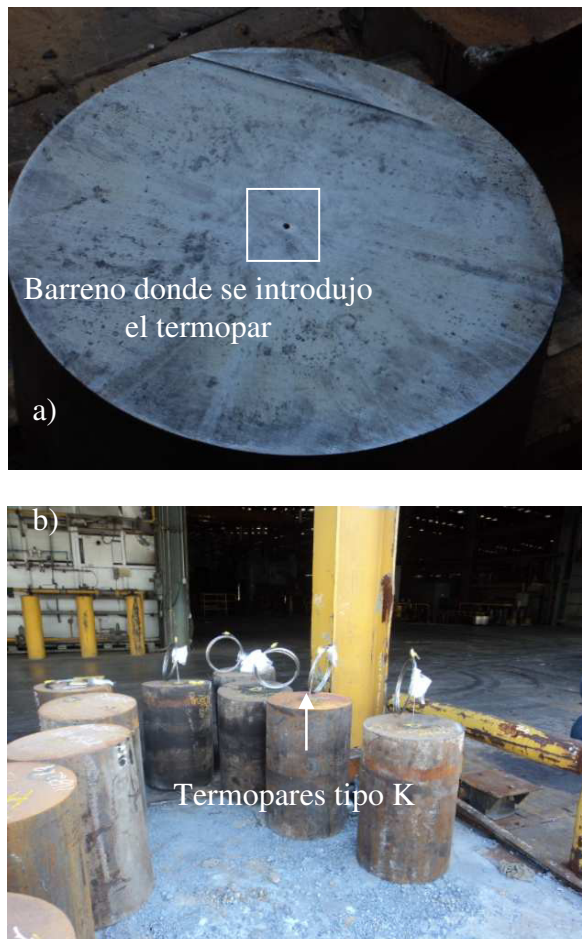
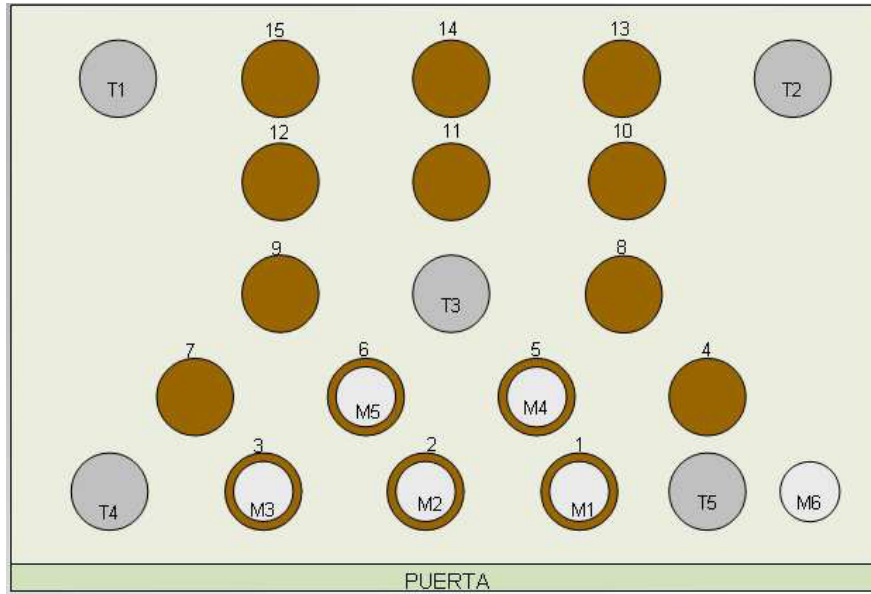


Figura 4.3 a) Corte de la pieza con el barreno en el centro en la parte superior,  
b) Vista de los cortes con termopares tipo K

Además de los cortes con el termopar, se colocaron 6 cortes maquinados de 1/5 parte de la altura de los cortes reales y 15 cortes con las dimensiones estándar, con el objetivo de medir el porcentaje de pérdida de masa. La ubicación esquemática de todos los especímenes colocados dentro del horno se ilustran en la Figura 4.4.



(a)



(b)

Figura 4.4 a) Ubicación esquemática de los cortes dentro del horno, b) Cortes dentro del horno de recalentamiento de forja

---

---

Donde cada corte esta enumerado del 1 al 15. Los cortes que tienen termopar se identifican con la nomenclatura de T1 a T5 y las muestras maquinadas con la nomenclatura M1 al M6, para diferenciarlas entre sí.

Los cortes maquinados se fueron extrayendo del horno en diferentes tiempos y temperaturas conforme la rampa de temperatura como se muestra en la tabla 4.2, para después ser pesados. Los cortes reales, una vez que termino el tratamiento térmico, fueron prensados para eliminar toda la cascarilla de óxido que se formo y una vez fríos fueron pesados.

Tabla 4.2: Tiempos y temperaturas a la cual las piezas maquinadas fueron extraídas del horno de recalentamiento

Tiempo (hrs)	2	3	4	6	9
Temperatura (°C)	500	700	900	1200	1280

#### 4.2.2 Atmósfera reductora

Se realizó una prueba con una atmósfera rica en combustible, teniendo 3 quemadores con una relación de 8:1 aire-gas y otros 3 con una relación 9:1, estas condiciones quedaron así debido a cuestiones técnicas de los hornos, la verificación del flujo de aire y gas se hizo con ayuda del manómetro de presión diferencial digital en las válvulas de paso, de esta manera se genero una atmósfera reductora y se observó el efecto que esto produce. Para lo anterior se probaron 16 cortes de 40.6 centímetros de diámetro y aproximadamente 55 centímetros de altura y posteriormente fueron forjadas.

El horno que se utilizó tiene una capacidad de 5,448,000 BTU/hr (1,373,791Kcal/hr) y cuenta con 6 quemadores, este horno tiene una tecnología conocida

---

---

como modulante la cual funciona por medio de frecuencias, los quemadores siempre están funcionando a su máxima o a su mínima capacidad dependiendo de la señal de la frecuencia.

Después de terminada la rampa de calentamiento se sacaron las piezas se prensaron y una vez ya frías se pesaron, en la Figura 4.5 se muestran las piezas después de que fueron prensadas.



Figura 4.5 Cortes enfriándose después de ser prensados.

En esta prueba se estuvo monitoreando el oxígeno,  $O_2$ , monóxido de carbono,  $CO$ , durante la rampa de calentamiento con un equipo analizador de gases de combustión de la marca “Testo”, esto solo se pudo realizar hasta la temperatura de  $1200^{\circ}C$  debido a que a temperaturas superiores puede sufrir daños el equipo y además a altas temperaturas puede darse una saturación del gas monóxido de carbono y dañar el sensor.

#### **4.2.3 Prueba con ajuste de quemadores**

Se realizó el ajuste en los quemadores cuando el quemador está en su mínima capacidad, es decir la flama es lo mas pequeña posible pero sin que se llegue a apagarse (fuego bajo). Esta condición generalmente se usa cuando se encuentra en una isoterma y el horno solo trata de mantener la temperatura, también se ajusto cuando el quemador

---

---

está en su máxima capacidad, la flama es larga, esto se usa cuando el horno tiene que hacer un cambio de temperatura entonces necesita mayor cantidad de calor para incrementar su temperatura, (fuego alto). En ambas condiciones se dejó una relación volumétrica de 10:1 aire-combustible. Las flamas de la calibración de los quemadores en fuego alto se muestra en la Figura 4.6 a, y la de fuego bajo en la Figura 4.6 b. En esta prueba se uso el mismo horno que para la prueba con atmósfera reductora.



Figura 4.6 Imágenes de la cámara del horno en las condiciones de: a) fuego alto, b) fuego bajo.

Además, en esta prueba se estuvo extrayendo un corte en cada uno de los cambios de temperatura de la rampa de calentamiento.

#### **4.2.4 Prueba con ajuste de quemadores con diferente tecnología (Pulse Firing)**

Para esta prueba se uso un horno con tecnología pulse firing el cual funciona mediante frecuencias de disparo, es decir los quemadores en ciertos tiempos están a su máxima y a su mínima capacidad durante toda la rampa de calentamiento, el tiempo que permanece en cada fase depende de la programación realizada, por ejemplo cuando solo se requiere mantener la temperatura permanecen la mayoría de los quemadores en fuego bajo y cuando necesitan incrementar la temperatura todos están prendiendo y apagándose intercaladamente hasta lograr la temperatura adecuada. Este horno tiene una capacidad de 12,200,000 BTU/hr (3,076,405 kCal/hr) y cuenta con 4 quemadores, los

---

---

cuales se ajustaron para mantener la relación 10:1 aire- combustible. Se introdujeron 15 cortes de 48 cm de diámetro y 70 cm de altura, utilizando la rampa de calentamiento que se mencionó con anterioridad, siguiendo el mismo proceso que en las pruebas antes mencionadas.

### **4.3 Caracterización de las muestras**

De las pruebas que se realizaron se obtuvieron muestras de óxido para ser analizados por diferentes métodos de caracterización, y así poder determinar el tipo de óxido que se formo y el espesor de estos.

#### **4.3.1 Microscopia Óptica**

De las piezas maquinadas que no se preformaron se corto una pequeña sección transversal (Sección 4.2.1), se montaron inmediatamente en resina fría para no perder material y de esta manera que las mediciones fueran lo más exactas. Después que se montaron se desbastaron utilizando diferentes papeles abrasivos que van desde 80 hasta 1500  $\mu\text{m}$ , posteriormente se pulieron con solución de diamante de 0.5 y 0.3  $\mu\text{m}$  utilizando un paño de microcloth, se limpiaron con agua y alcohol secándolas con aire caliente para así obtener una superficie tipo espejo para finalmente observarlas en un microscopio óptico a diferentes aumentos, se realizaron mediciones de los espesores en cada una de las muestras.

#### **4.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido**

Se cortaron pequeñas muestras de la sección transversal, se montaron para facilitar su manipulación, se desbastaron y pulieron bajo las mismas condiciones que para microscopia óptica, solo que al final se les depositó una película delgada de oro

---

---

para hacer circular la corriente y convertirlo en un material más conductor. Esta técnica se utilizó para observar la morfología de los óxidos. Y mediante EDS realizar un análisis en diferentes posiciones del óxido para determinar la composición química

### 4.3.3 Difracción de rayos X

Para la utilización de esta técnica se recolectaron muestras de los diferentes óxidos en diferentes etapas del proceso de fabricación del anillo, en el descascare, en el rolado y además en cada una de las diferentes rampas de calentamiento. Con ayuda de un mortero ágata se pulverizaron lo más finamente posible. Se colocaron aproximadamente 5 gr. de polvo del óxido en la porta muestras y se analizaron usando un equipo Difractómetro Bruker Advanced X-ray solutions (figura 4.7). Los difractogramas se realizaron en un intervalo de dos teta ( $2\theta$ ) de 10 a 70° con una radiación de Cu  $k\alpha$ .



Figura 4.7 Difractómetro Bruker Advanced X-ray solutions.



---

---

#### 4.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En esta prueba se utilizaron especímenes del acero de dimensiones pequeñas, (diámetros menores de 4 mm) y pesos de 30 a 40 miligramos. Las muestras utilizadas se observan en la figura 4.8a. Estas muestras se prepararon con electropulido conforme a la norma ASTM E 1558 – 99 - 61 - [1]. Para la realización de estas pruebas en TGA se usó el equipo Perkin Elmer STA 6000, (figura 4.8b). Los crisoles que se usaron fueron de platino.

Se corrieron pruebas a temperaturas de 500, 700, 800, 900 y 980 °C, comenzando a partir de 50 °C y de ahí la velocidad de 100 °C/min hasta llegar a la temperatura deseada, y permanecer ahí durante 120 minutos, mientras estaba el calentamiento la atmósfera fue nitrógeno (N<sub>2</sub>) y una vez que empieza la isoterma se introdujo oxígeno (O<sub>2</sub>) al 100% en concentración.

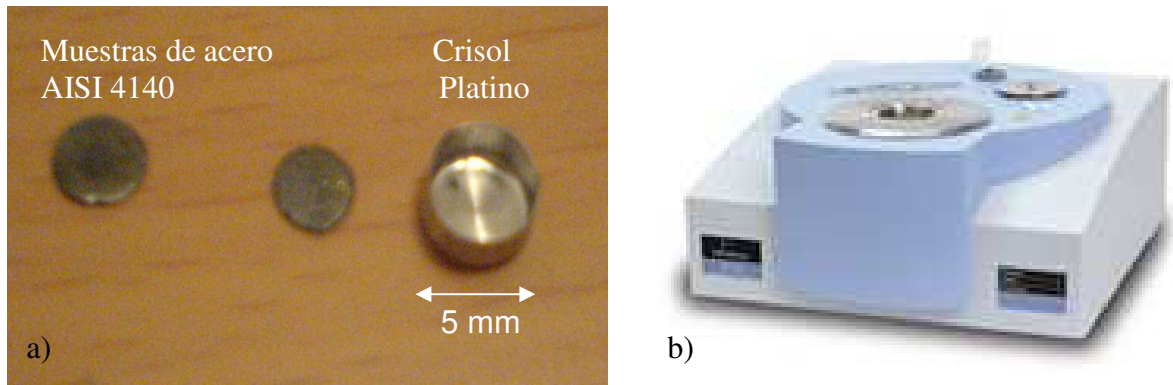


Figura 4.8 Muestras del acero AISI4140 utilizadas para las pruebas de TGA, crisol de platino, b) Equipo de TGA, STA 6000, Perkin Elmer.

Las pruebas que se corrieron a temperaturas de 1100, 1200 y 1280°C, fueron calentadas con una atmósfera de nitrógeno, hasta que llegó a las temperaturas deseadas, la



---

---

permanencia fue con aire. La velocidad de calentamiento fue de 20°C/min, el equipo que se utilizó para estas pruebas fue uno diferente que para las temperaturas menores de 1000 °C.

---

---

# CAPÍTULO 5:

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de ganancia y/o pérdida de material de las diferentes pruebas que se realizaron tanto en la industria como en el laboratorio, además de los diversos métodos utilizados para la caracterización de los óxidos. Asimismo se muestra el modelo matemático de cinética de corrosión para el acero AISI 4140 en el horno de recalentamiento y el cálculo de las variables de cinética de oxidación.

### 5.1 Homogeneidad del horno

El acero AISI 4140, por el contenido de carbono presenta una estructura ferrita más islas de perlita, después de haber sido calentado, deformado y enfriado como se muestra en la figura 5.1a, sin embargo después de haber pasado por todo el proceso de fabricación y finalmente darle un tratamiento térmico de temple y revenido para obtener las propiedades mecánicas deseadas la estructura que presenta este acero es martensita revenida (figura 5.1b).

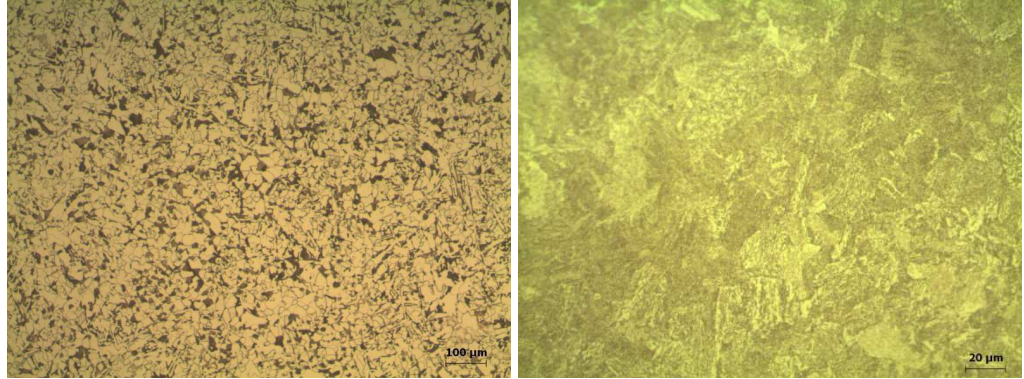


Figura 5.1 Microestructura del acero AISI 4140 a) Estructura del acero después del proceso de forjado y rolado, b) Estructura obtenida después del tratamiento térmico de temple y revenido

Durante la prueba de homogeneidad, se pudo validar la uniformidad de la temperatura dentro del horno durante la rampa de calentamiento. Las lecturas de los termopares (ver su distribución en Figura 4.4) presentan un comportamiento similar entre sí, al inicio cuando fue encendido el horno los termopares presentan una pequeña desviación de 50°C aproximadamente entre ellos, esta distancia se va acortando conforme va aumentando la temperatura. Esto lo podemos ver en la figura 5.2.

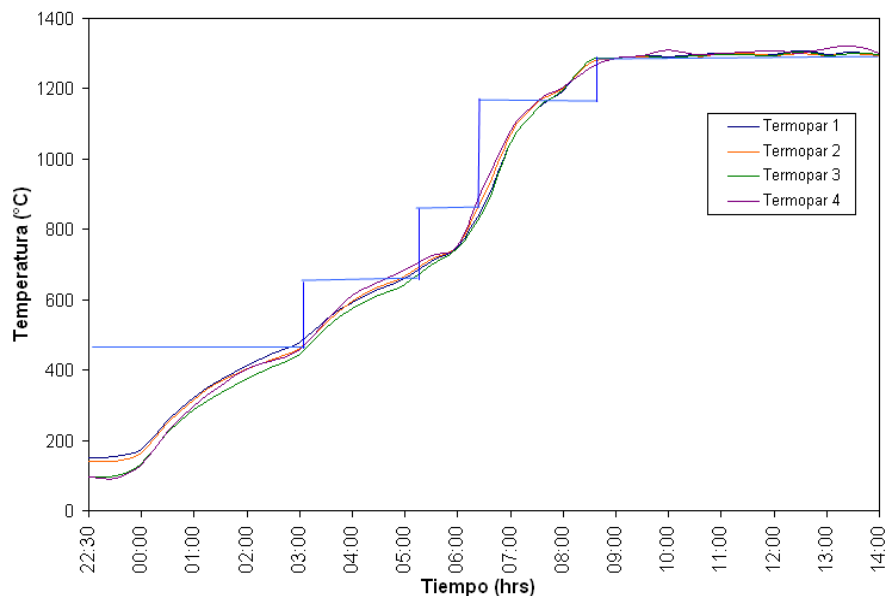


Figura 5.2 Distribución de la temperatura dentro del horno de recalentamiento

---

---

Aunque también se observa cierta diferencia con respecto a la temperatura a la cual el horno esta programado (set point) y la temperatura dentro del horno, en casi en toda la rampa de calentamiento la temperatura del horno es inferior a la programada, esto es debido a que el cambio de una temperatura a otra es amplio y el tiempo de permanencia es poco de tal manera que no se alcanza la temperatura programada, sino hasta la última isoterma donde el tiempo es mayor y el cambio entre una y otra temperatura es menor comparándola con las otras.

En esta prueba se uso una relación de aire-combustible de 28:1, lo cual por el alto nivel de oxígeno alrededor de 4.9 % vol. dentro de la cámara de combustión se obtuvo un porcentaje de pérdida en peso del material de 2.16%, con una desviación estándar de 0.670, el promedio del metal perdido en función del área, ( $\Delta W/A$ ), fue de 18.02 kg/m<sup>2</sup> con una desviación estándar de 5.60.

Para obtener el porcentaje de pérdida en peso de material se utilizó la relación:  $\frac{W_i - W_f}{W_i} * 100\%$ , y para el metal perdido en función del área,  $\frac{W_i - W_f}{A}$ , donde  $W_i$  es peso inicial,  $W_f$  es peso final y  $A$  es el área del corte.

En la figura 5.3 se muestra el metal perdido en los diferentes cortes utilizados en la prueba, no se encontró ninguna relación entre la ubicación de los corte dentro del horno. La figura 5.4 nos presenta el comportamiento del % en peso que se perdió en cada uno de los cortes utilizados en esta prueba.

Podemos observar que aunque todas las piezas estuvieron bajo la misma atmósfera se presenta una variación de formación de cascarilla entre ellas notable y de esto nos podemos dar cuenta por la desviación estándar alta que se obtuvo en esta prueba.

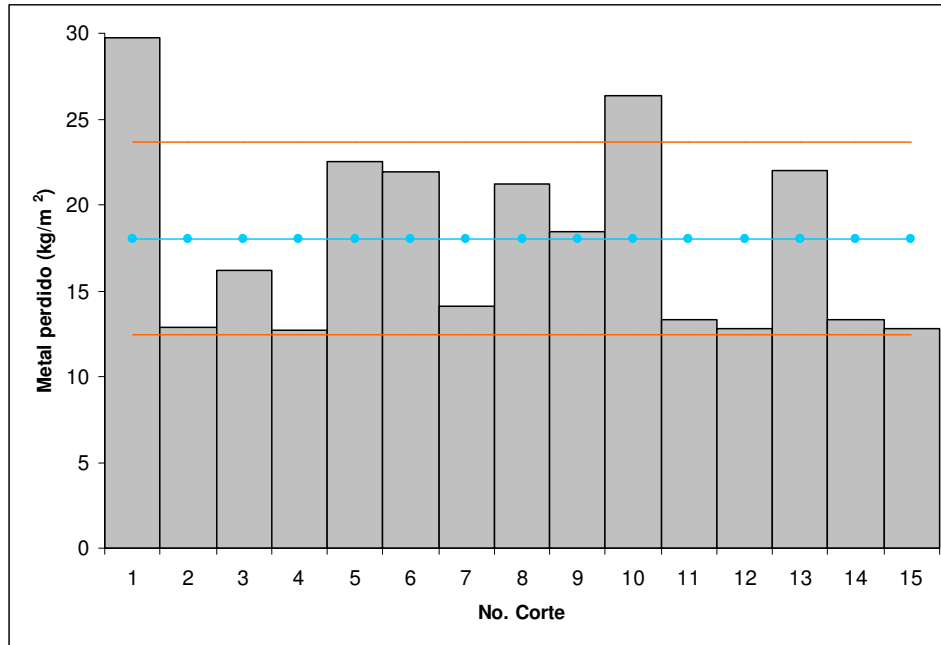


Figura 5.3 Metal perdido en cada uno de los cortes utilizados para la prueba de homogeneidad.

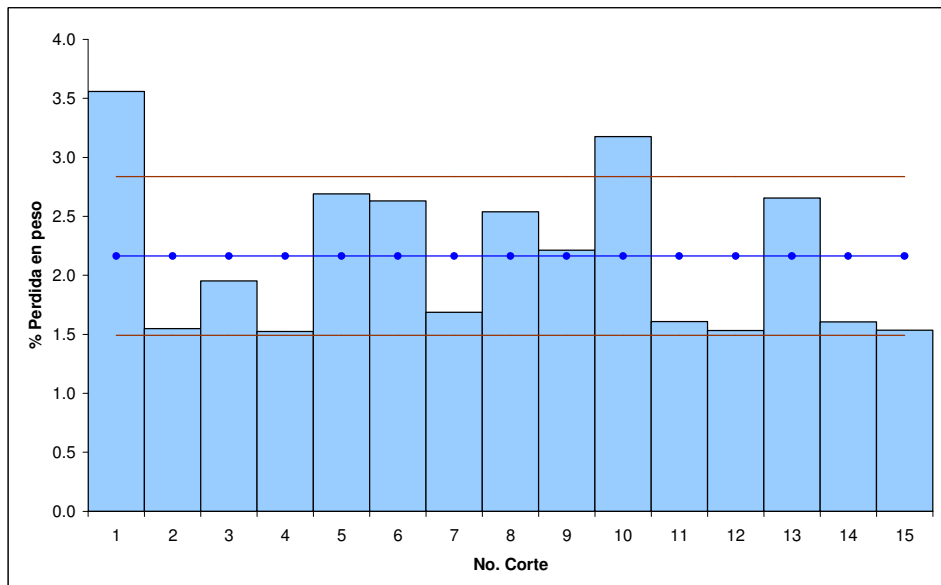


Figura 5.4 %Perdida en peso en cada uno de los cortes utilizados durante la prueba de homogeneidad.

---

---

## 5.2 Exceso de combustible

En esta prueba se obtuvo un porcentaje promedio de pérdida en peso de 0.85 ( $\sigma = 0.292$ ) como lo podemos ver en la Figura 5.5, el metal perdido fue de 5.79 kg/m<sup>2</sup> ( $\sigma = 2.063$ ) Figura 5.6, ambos valores disminuyen en un 56 % comparándola con la prueba de homogeneidad, lo cual es lógico debido a que se tiene una atmósfera reductora y el oxígeno libre que puede reaccionar es menor. Por otro lado la desviación estándar también disminuyó a comparación de la prueba anterior, dando como consecuencia que alrededor de un 65 % de los cortes se encuentra cerca de la media.

Los porcentajes en volumen de oxígeno y las partes por millón (ppm) de monóxido de carbono encontrados dentro del horno a diferentes temperaturas y tiempos se visualizan en la Figura 5.7 se observa que a los 500 °C los valores del oxígeno se encuentran fluctuando debido a que 3 quemadores presentan una relación aire:combustible de 8:1 y otros 3 de 9:1 (se dejó este acomodo en los quemadores, debido a que hubo problemas con la calibración de los hornos) de tal modo que no entraba la misma cantidad de aire: combustible en todos los quemadores, además de que la medición se realizó en una de las esquinas inferiores de la pared del horno, finalmente esta variación en el oxígeno a 500 y 700°C también es originada por que los quemadores no están a su máximo potencial y no se alcanza a quemar todo el combustible que está entrando, cuando se alcanzan temperaturas superiores los quemadores están en su máxima capacidad de flama. Cuando se encuentra a 700 °C y ya pasó la mitad del tiempo que permanece en esa isoterma los valores de oxígeno comienzan a comportarse homogéneamente, conforme va aumentando la temperatura (900 y 1200 °C), empieza a bajar la concentración de oxígeno, sin embargo el monóxido de carbono empieza a incrementar, de acuerdo a las reacciones químicas de combustión la cantidad de dióxido de carbono igual incrementa, lamentablemente la lectura de este gas no fue posible medir, por cuestiones ambientales y de salud se recomienda tener controlada la producción de monóxido de carbono.

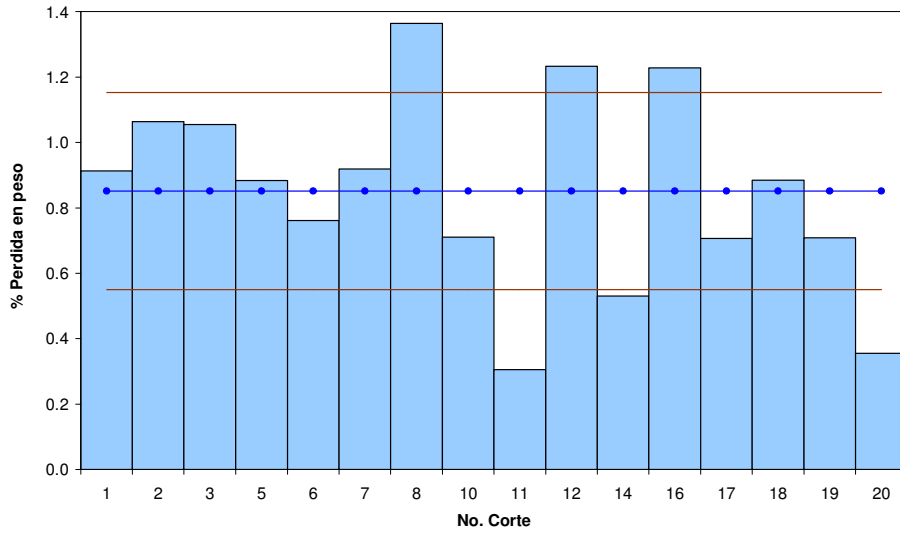


Figura 5.5 % de pérdida en peso en cada uno de los cortes utilizados en la prueba con exceso de combustible.

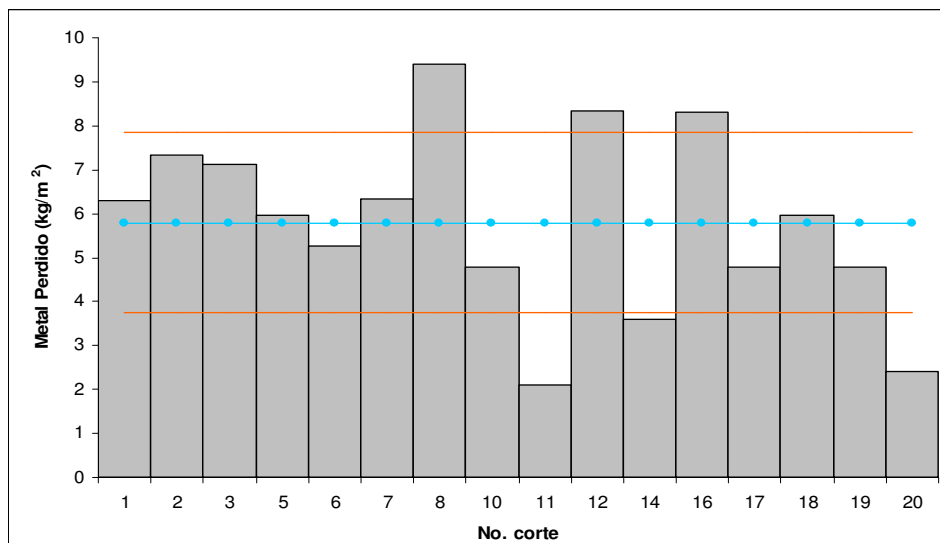


Figura 5.6 Metal perdido en cada uno de los cortes utilizados en la prueba con exceso de combustible (atmósfera reductora)

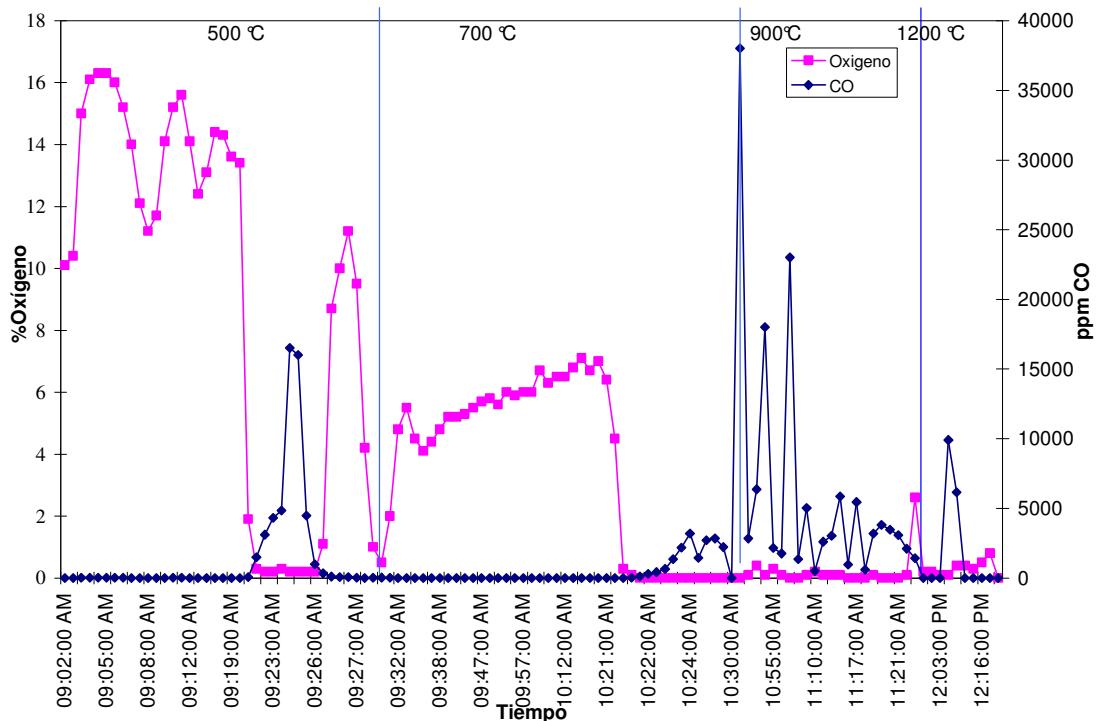


Figura 5.7 Comportamiento del oxígeno y del monóxido de carbono dentro de la cámara de combustión con atmósfera reductora

### 5.3 Relación Aire-Combustible 10:1 (Horno Modulante)

En esta prueba se calibraron los flujos de los gases del horno a fuego alto y fuego bajo conforme al manual de operación que proporciona el proveedor del horno. En esta prueba debido a que la cantidad de combustible fue mayor que la prueba de la atmósfera reductora, el porcentaje de pérdida en peso incremento a 1.08, Figura 5.8, el metal perdido en promedio fue de  $7.27 \text{ kg/m}^2$ , sin embargo aunque se obtuvo una mayor pérdida de material en esta prueba la desviación estándar fue menor para ambas mediciones (0.255 y 1.72 respectivamente). Lo cual muestra que la pérdida en peso es más homogénea en los cortes, como lo podemos visualizar en la Figura 5.9.



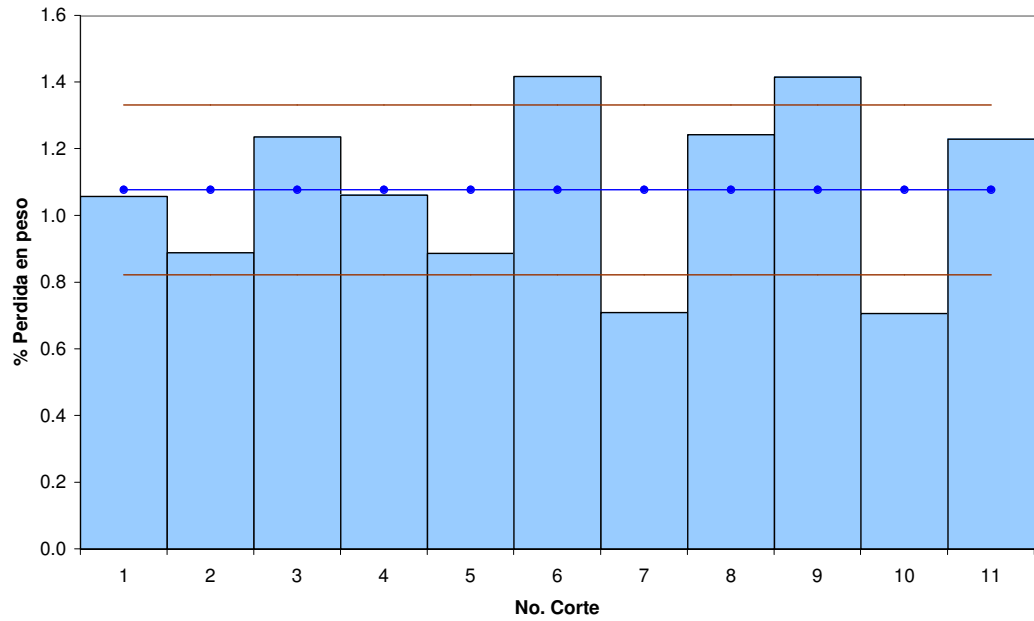


Figura 5.8 %Perdida en peso en cada uno de los cortes utilizados en la prueba con relación 10:1aire-combustible con tecnología modulante

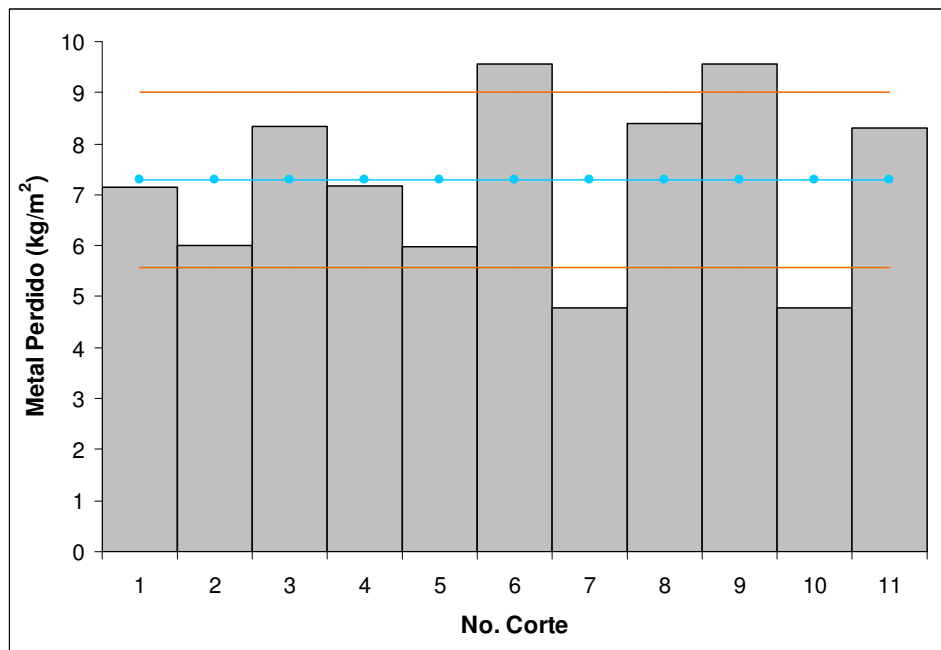


Figura 5.9 Metal perdido en cada uno de los cortes utilizados en la prueba con relación 10:1 aire-combustible con tecnología modulante

El comportamiento de los gases medidos dentro de la cámara de combustión presentaron menos fluctuaciones (mayor homogeneidad) a las temperaturas de 500 y 700 °C, pero el %vol de oxígeno se incremento en 1 y 5 respectivamente. 900 °C aún se tiene lecturas arriba del 10%vol y que en la prueba de atmósfera reductora empezaba a tender a cero, en 1200 °C se tienen algunos picos en la lectura del oxígeno debido a que era cuando se introducía el medidor de gases y son las primeras lecturas del sensor y este tardar en estabilizarse, (esto se realizo para proteger el sensor de alguna saturación de monóxido de carbono). Como podemos ver el % vol de oxigeno en la prueba de relación de aire:combustible de 10:1 es mayor que en la prueba de atmósfera debido a que en el horno había más presencia de oxígeno, sin embargo las lecturas del monóxido de carbono disminuyeron notablemente lo cual para cuestiones ambientales y de salud es favorable, todo este comportamiento lo podemos ver en la Figura 5.10.

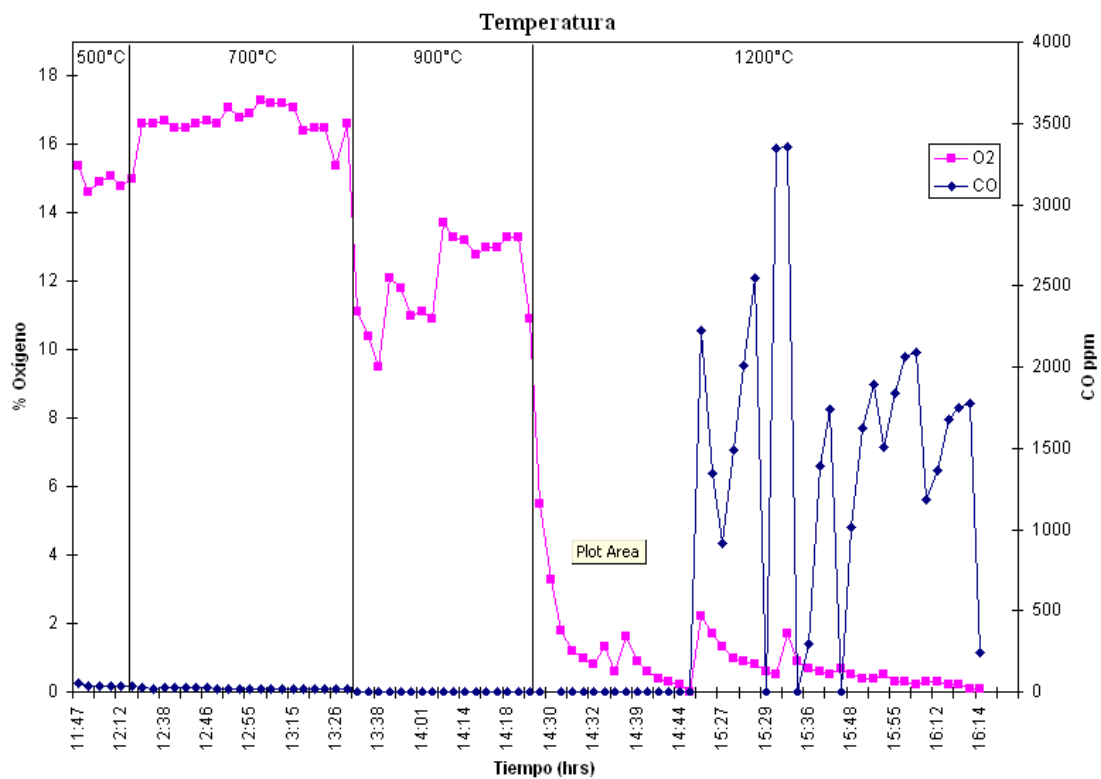


Figura 5.10 Comportamiento del oxígeno y del monóxido de carbono dentro de la cámara de combustión con atmósfera resultante de la relación de aire-combustible 10:1

## 5.4 Relación Aire-Combustible 10:1 (Tecnología Pulse Firing)

En esta prueba el porcentaje de pérdida en peso fue de 1.0% y el metal perdido fue de 8.15 kg/m<sup>2</sup>. El porcentaje de pérdida de peso fue el menor de las 3 pruebas exceptuando el de la atmósfera reductora, sin embargo el metal perdido en función del área incrementó un 11% comparándolo con la prueba del horno modulante, una de las causas que se le puede atribuir a este comportamiento es que los cortes utilizados eran de un diámetro y altura mayor, por tal motivo el área de exposición aumento, además de que los hornos son de diferente tecnología.

Si comparamos los valores obtenidos de la prueba de homogeneidad con esta prueba con tecnología pulse firing ya que estas 2 pruebas se hicieron con cortes de similar tamaño, tenemos que en la prueba de homogeneidad tuvo un 18.02 kg/m<sup>2</sup> (figura 5.11) de pérdida de material y una desviación estándar de 5.60, la prueba de tecnología pulse firing fue 8.15 kg/m<sup>2</sup> (figura 5.12) y 2.09 como desviación estándar lo cual indica que esta última el metal perdido disminuyó en un 53% y 47% la desviación estándar lo cual indica que se esta formando menos cascarilla.

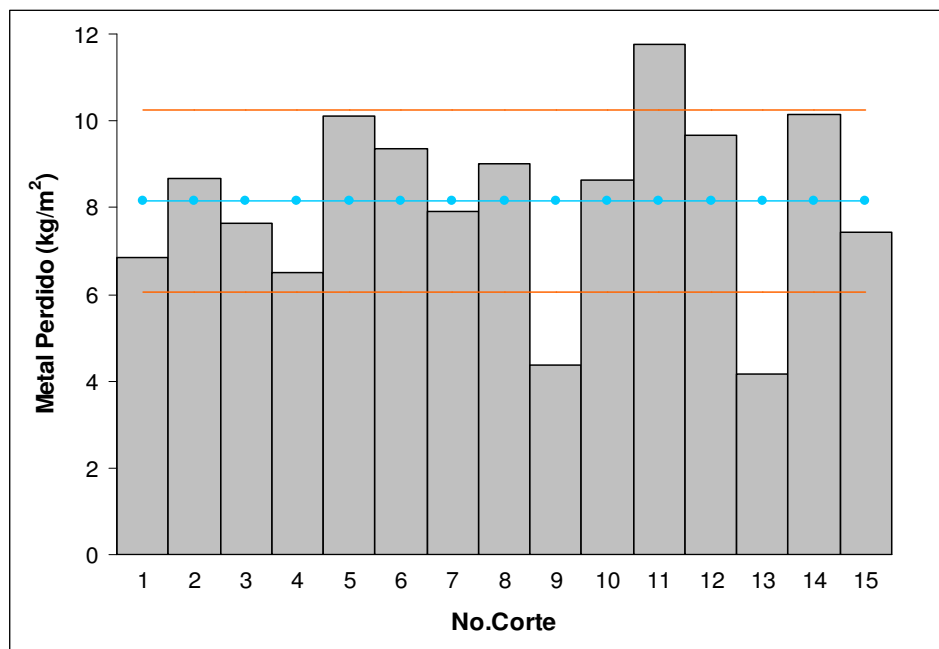


Figura 5.11 Metal perdido en cada uno de los cortes utilizados en la prueba con el horno de tecnología pulse firing.

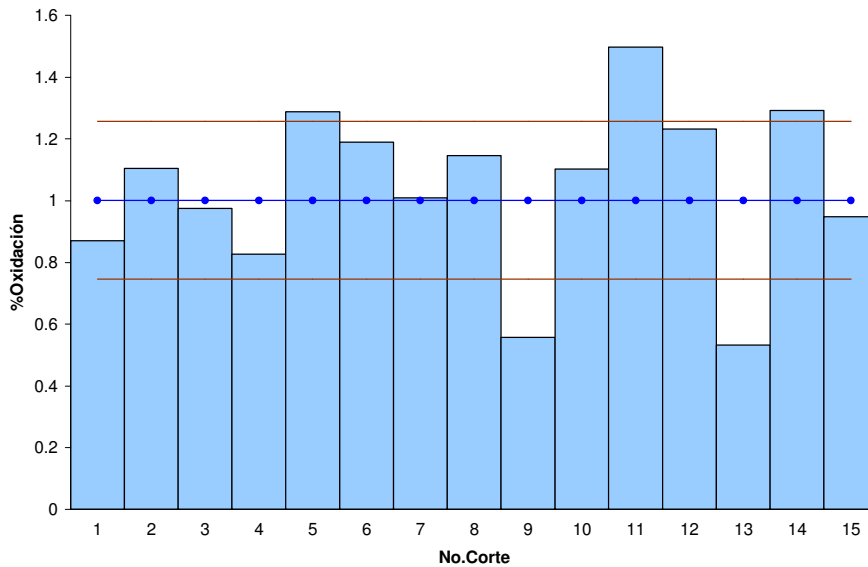


Figura 5.12 Metal perdido en cada uno de los cortes utilizados en la prueba con el horno de tecnología pulse firing.

En esta prueba no se pudo realizar la medición de los gases debido a que el equipo analizador de gases de combustión sufrió en las primeras mediciones una saturación de monóxido de carbono.

De los valores obtenidos en estas pruebas (Tabla 5.1) podemos darnos cuenta que el porcentaje de pérdida de peso y el metal perdido en función del área ( $\Delta W/A$ ), depende de la relación aire-combustible (atmósfera), del tamaño de las piezas, de la tecnología del horno, del acabado superficial de las piezas. Si se controla la atmósfera por medio de la combustión del gas natural los productos de esta reacción serán mínimos y como consecuencia las reacciones de oxidación serán menores, y de esta manera el metal perdido disminuirá. El tamaño de las piezas, la tecnología del horno y acabado superficial son variables difíciles de modificar debido a que nos referimos a una industria y existen variables que ya están definidas.

Tabla 5.1 Valores del metal perdido por unidad de área y del % de pérdida en peso, bajo las 4 diferentes condiciones de las pruebas realizadas en el horno de recalentamiento

Variable	Características de las pruebas			
	Homogeneidad del horno	Exceso de combustible	Relación aire-combustible 10:1 modulante	Relación aire-combustible 10:1 pulse firing
Metal perdido (kg/m <sup>2</sup> )	18.02	5.79	8.56	7.28
% Perdida en peso	2.16	0.8	1.08	1

## 5.5 Identificación de los óxidos

Del proceso de descascare y rolado se analizaron los óxidos obtenidos por medio de difracción de Rayos X, Microscopia electrónica de barrido y EDS para poder determinar el tipo de óxido que se formó durante estas etapas.

En la figura 5.13 (a), (b), (c) podemos ver la morfología del óxido formado a diferentes aumentos después de finalizar la rampa de calentamiento es decir, cuando se realiza el descascare, se pueden observar algunas cavidades y poros de aproximadamente 150  $\mu\text{m}$ , lo que ocasiona un material no compacto. El EDS (recuadro de la figura 5.13 a) indicó principalmente la presencia de oxígeno (24.86 % wt.) y hierro (73.71 % wt.). Para determinar los tipos de óxidos que se habían formado se analizó por Difracción de Rayos X encontrándose magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y wustita ( $\text{FeO}$ ), como se puede ver en la Figura 5.14. Los picos que presentan mayor intensidad son los de la wustita.

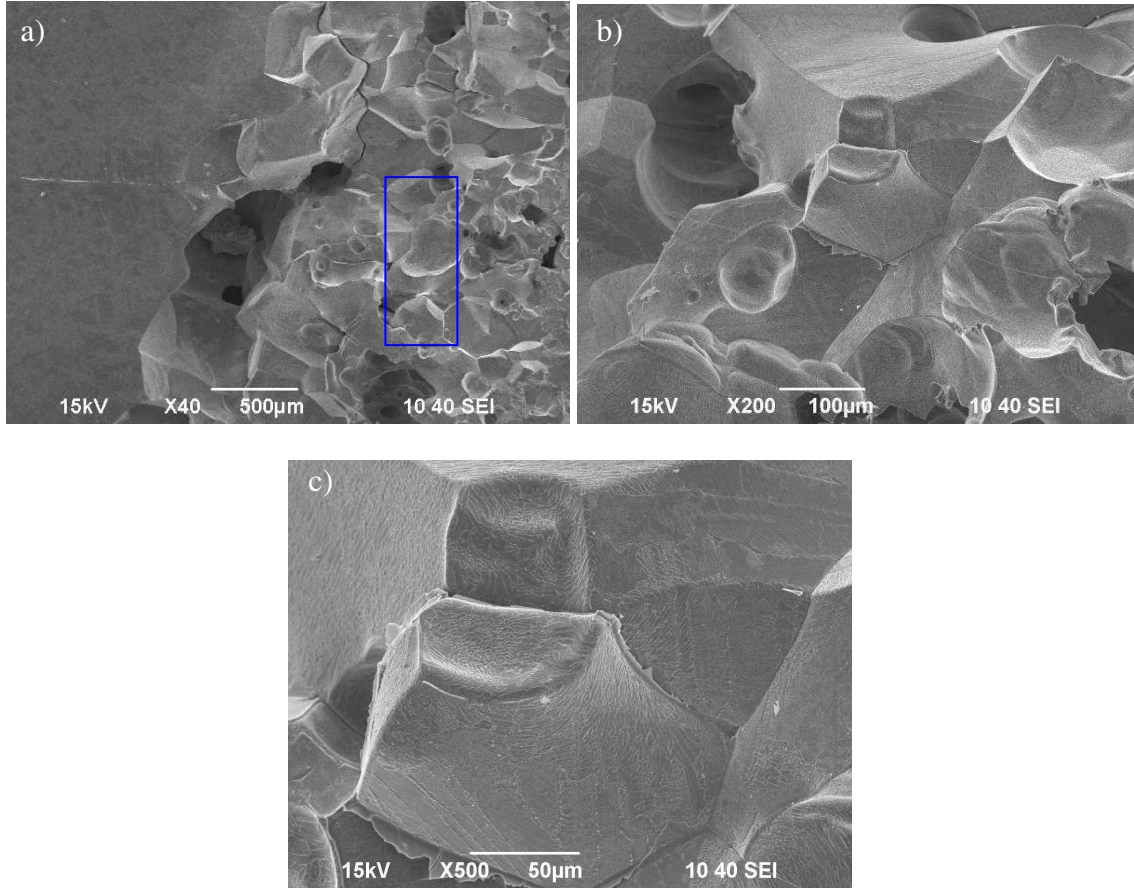


Figura 5.13 a) Óxido formado durante el proceso de descascar a 40X , recuadro azul indica la zona donde se realizó el análisis de EDS, b) ampliación del óxido 200X, c) ampliación del óxido 500X

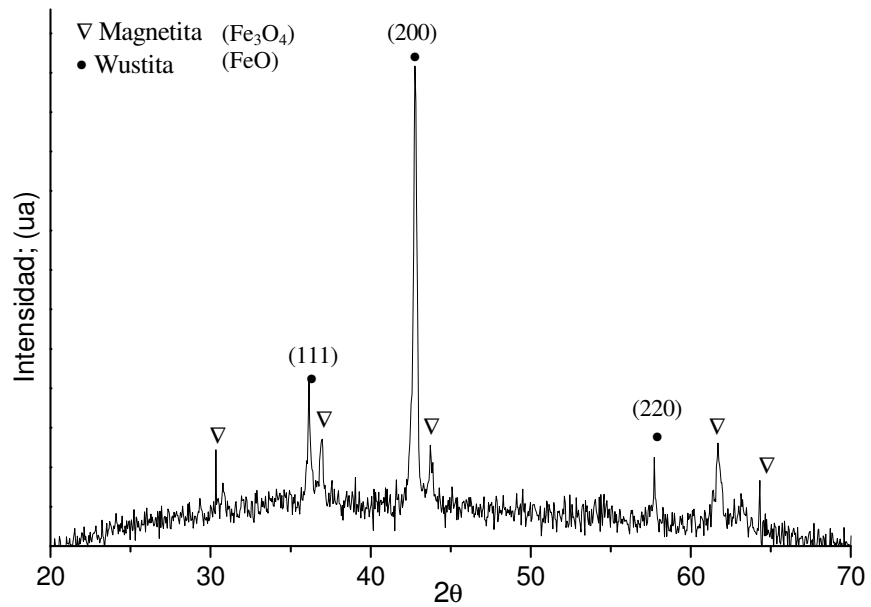


Figura 5.14 Difracción de Rayos X realizado al óxido desprendido después del proceso de descascar.

---

---

En la Figura 5.15 (a), (b) se tiene la micrografía del óxido que se formó después del proceso de rolado, a magnificaciones de 200 y 500X. En estas micrografías se observan aglomeraciones de pequeñas masas de material de 20 a 30  $\mu\text{m}$  de diámetro, creando un óxido poroso, provocando que se desprenda con mayor facilidad del metal base. Mediante el análisis cuantitativo (EDS) se encontró 77.74 % wt. de Hierro y 18.22 % wt. de Oxígeno, con el análisis de rayos X se determinó la presencia de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y magnetita, lo cuál debido a las condiciones de temperatura y tiempo a las cuales están sometidas las piezas seguramente habrá wustita, sin embargo probablemente quedo adherido al anillo y el material que se analizó es el que se desprendió del proceso del rolado.

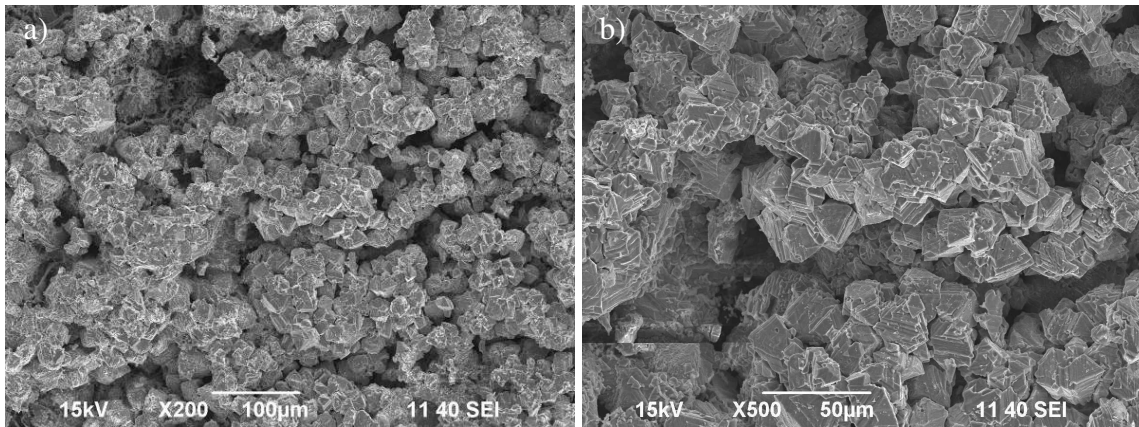


Figura 5.15 a) Óxido desprendido durante el proceso de rolado a 200X, b) magnificación de 500x

La figura 5.16 muestra el difractograma que se obtuvo del óxido recolectado del proceso de rolado del anillo podemos ver que el pico que sobre sale más por su intensidad pertenece a la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

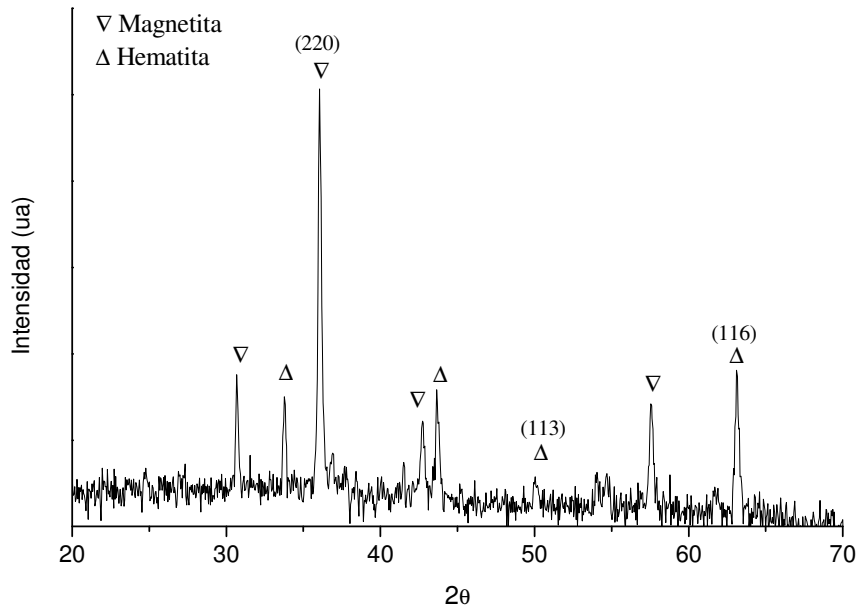


Figura 5. 16 Difracción de Rayos X realizado al óxido desprendido después del proceso de rolado.

Tanto en el difractograma del óxido obtenido en el rolado como en el descascare se tiene ruido debido a que no se obtuvo un polvo fino del óxido y por el contenido de Hierro.

### 5.5.1 Óxidos formados en cada una de las diferentes rampas de calentamiento

Asimismo se analizó por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, y por difracción de rayos X, la cascarilla que se formó en las diferentes rampas de temperatura utilizadas en el calentamiento.

La Figura 5.17 muestra una sección transversal de la muestra a 500°C por dos horas, esta capa es muy delgada. El análisis por EDS revela la presencia de 27.3 % en peso de Oxígeno, 60.62 % Fe y 12.08 %C, el diagrama de equilibrio muestra la presencia de hematita y magnetita. El cuadro azul (fig. 5.17 a) fue donde se realizo el análisis cuantitativo. Por medio de difracción de rayos X se pudo corroborar la presencia de estos dos óxidos, ver Figura 5.18, el ruido que se observa es debido a la



---

---

presencia del Hierro y la dificultad de mover el óxido. El espesor de esta capa es en promedio 22  $\mu\text{m}$  (Figura 5.17 b).

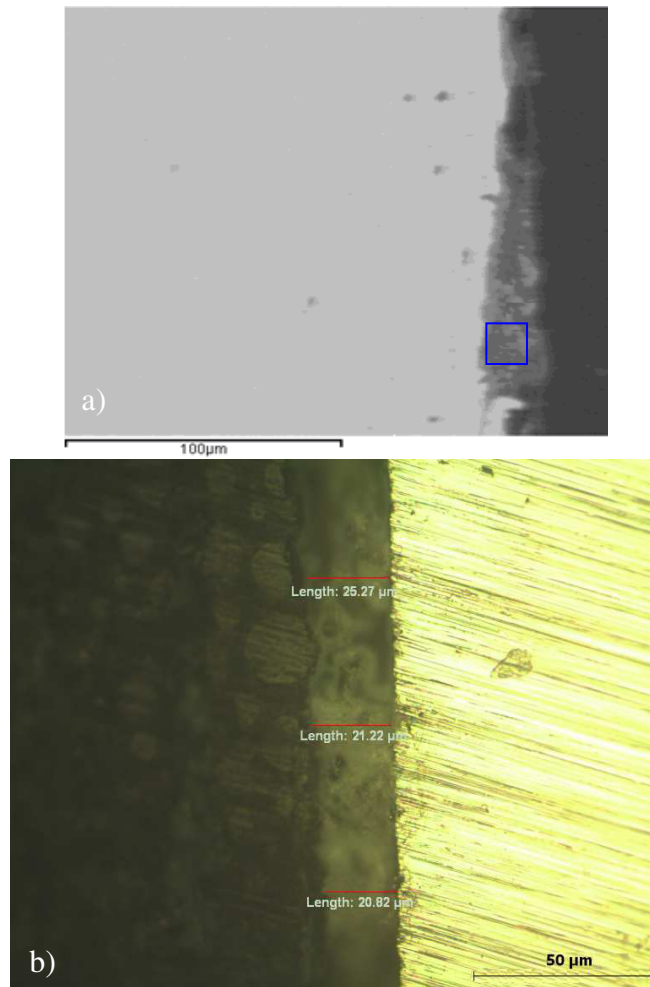


Figura 5.17 Sección transversal, formación del óxido a 500°C por 120 minutos, a) micrografía de SEM donde se indica donde se realizó el EDS, b) medición de espesores.

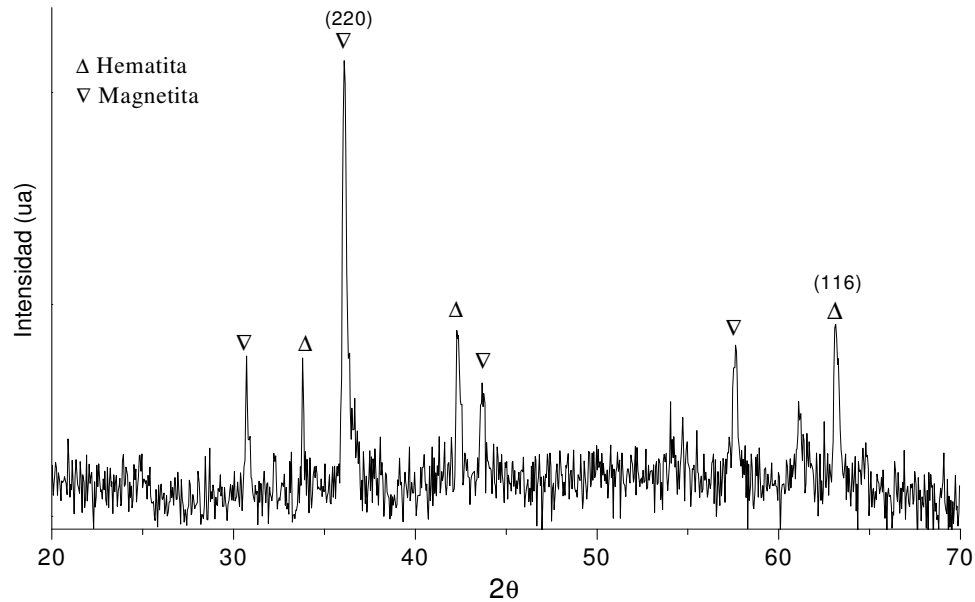


Figura 5.18 Difractograma a 500°C por 120 minutos, donde las fases presentes fueron hematita y magnetita

En la Figura 5.19 se observa como aumento el espesor del óxido debido a que el tiempo que tuvo para capturar oxígeno fue mayor y estuvo a una temperatura de 700°C. Por medio de difracción de rayos X (ver Figura 5.20) se encontró que las fases presentes son hematita y wustita, donde la segunda esta entre el metal base y la hematita. Los valores en porcentaje en peso que se obtuvieron fueron, 57.82 %wt. Fe, 22.59 %wt. Oxígeno 15.57 %wt. en Carbono. El espesor promedio de la cascarilla es de 34 μm, donde 30 μm corresponden a la wustita, como se muestra en la Figura 5.21.

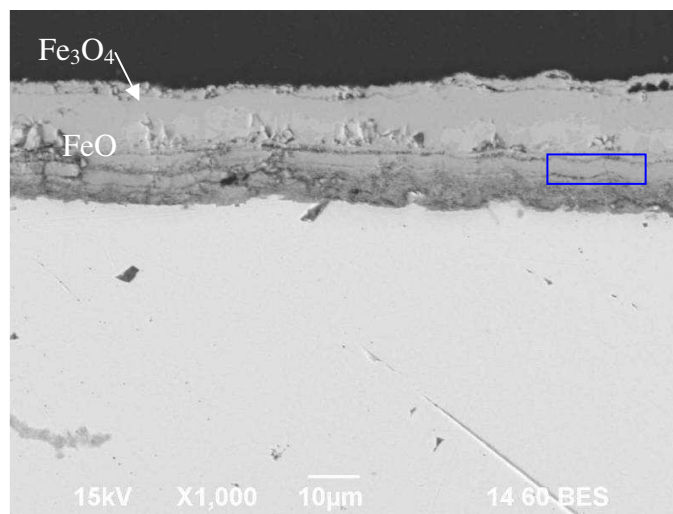


Figura 5.19 Sección transversal del oxido formado por 120 min a 500°C, y 60 min por 700°C

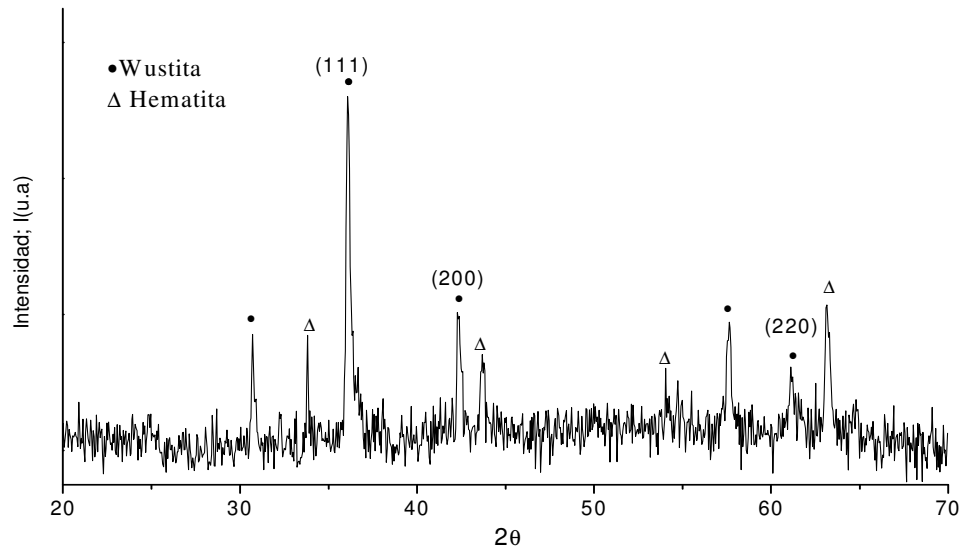


Figura 5.20 Difracción de rayos X a la temperatura de 700 °C, las fases presentes fueron hematita y wustita



Figura 5.21 Sección transversal del oxido formado a 700°C, medición de espesor.

En la figura 5.22 se visualiza el óxido obtenido a 900 °C por 4 horas, este presenta unas cavidades profundas de aproximadamente 40 μm de diámetro, se observan grietas en diferentes zonas de la cascarilla. La cascarilla tiene un espesor de 632 μm, donde 588 corresponden a la wustita y el resto es magnetita (ver Figura 5.23). En el difractograma del óxido formado a estas condiciones el mayor pico fue de la

wustita, Figura 5.24, los otros picos obtenidos son de aproximadamente la misma magnitud de intensidad.

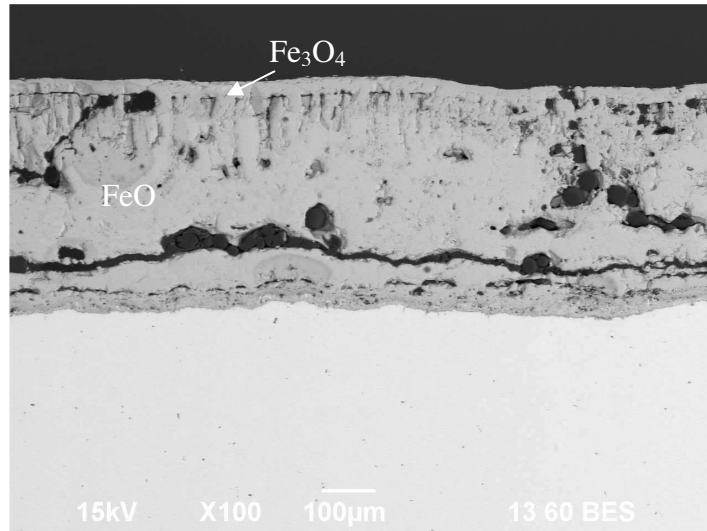


Figura 5.22 Óxido formado en la rampa de 900°C, la magnetita y wustita fueron las fases encontradas

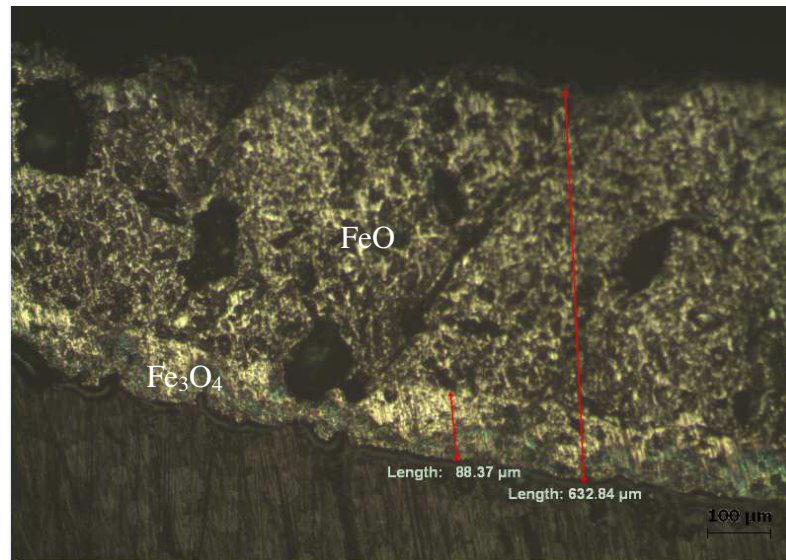
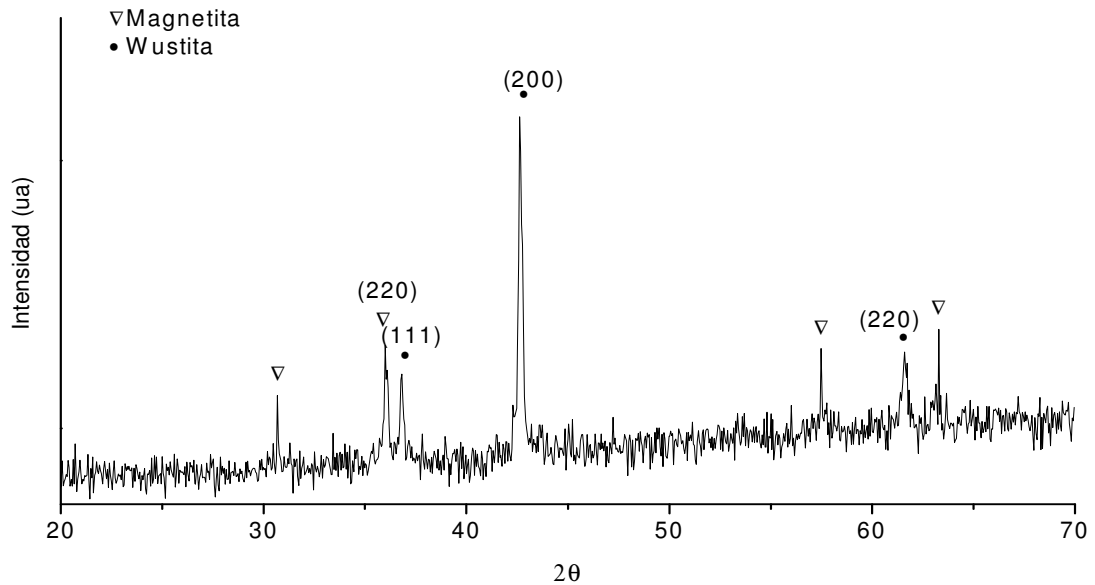


Figura 5.23 Espesor del óxido formado en la rampa de 900°C.



5.24 Difracción de rayos X a la temperatura de 900 °C, las fases presentes fueron magnetita y wustita.

En la figura 5.25 se visualiza como el óxido obtenido a 1200°C por 6 horas, presenta cierta fragilidad ya que hay ausencia de este en ciertas zonas, también se presentan cavidades, él oxido que se observa es el que se adherido al metal base, sin embargo hay óxido que no se visualiza en la micrografía debido al desprendimiento de este, lo que impidió que se tuviera una medición correcta del espesor. Para poder tener una lectura mas cerca a lo real, se recurrió a realizar una prueba a nivel laboratorio utilizando una mufla bajo las mismas condiciones de tiempo y temperatura con probetas pequeñas de acero AISI 4140 y a esta se le midió el espesor, obteniendo un espesor de alrededor de 2 mm, en Figura 5.26a se observa el óxido formado de la prueba de laboratorio con MEB y en la figura 5.26b la medición realizada con microscopia óptica. En el difractograma, Figura 5.27, realizado al óxido obtenido de la prueba industrial, se encontró la presencia de wustita y magnetita. Y en el EDS (recuadro azul Figura 5.25) se encontró principalmente 20.41% wt. Oxígeno, 10.46% wt. Carbono, 0.74 %wt. Cromo y 66%wt. en Hierro.

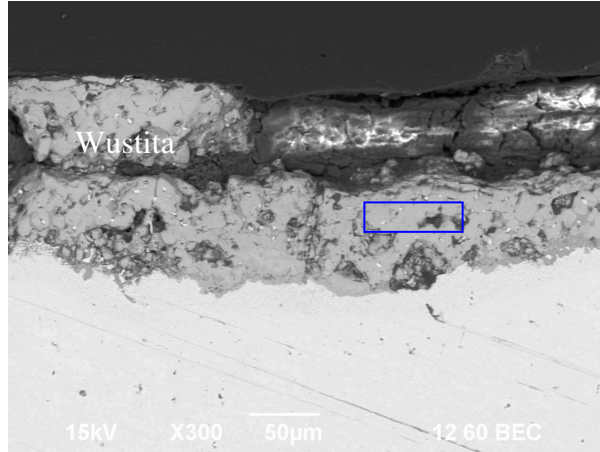


Figura 5.25 Óxido formado en la prueba industrial a 1200 °C

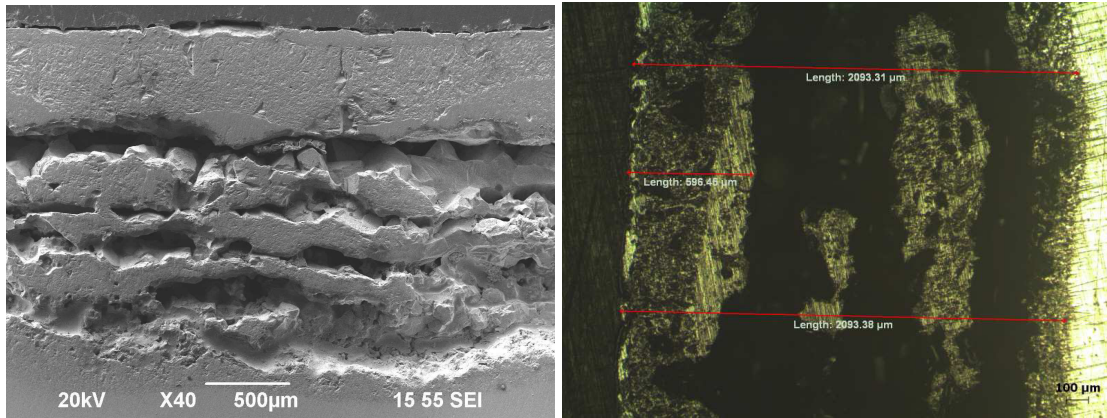


Figura 5.26 Óxido formado en la prueba a nivel laboratorio a 1200 °C a) vista del óxido con ayuda del SEM, b) vista con el microscopio óptico

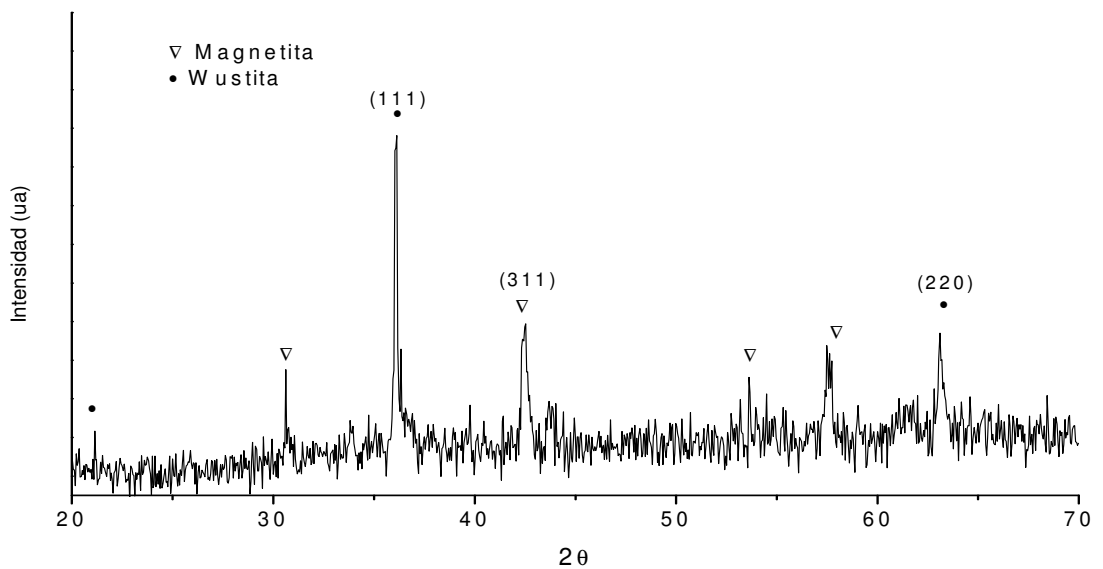


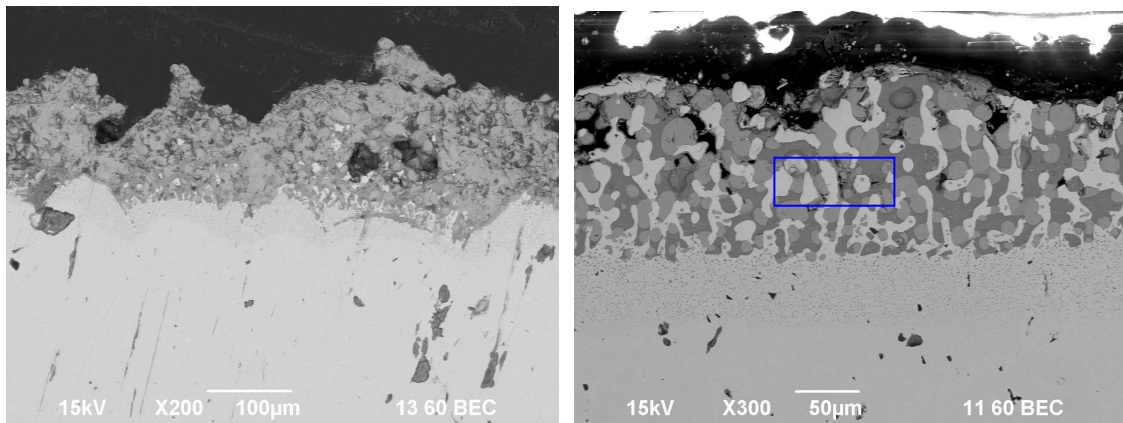
Figura 5.27 Difracción de rayos X del óxido obtenido en la prueba industrial a 1200 °C, las fases presentes fueron magnetita y wustita.



---

---

En la figura 5.28a podemos observar que el óxido sigue presentando fragilidad ya que no presenta un espesor homogéneo, en la Figura 5.28b se observa la presencia de fayalita la transición de la oxidación interna, después de haber permanecido alrededor de 9 horas dentro del horno industrial en un rango de temperatura de 500 a 1280 °C conforme la rampa de calentamiento. En otros estudios se han encontrado que en aleaciones hierro-cromo se da la oxidación interna debido a la oxidación de los elementos dopantes, el contenido de cromo fue de 2% wt., el porcentaje en peso de los otros elementos fue de: 28 %wt. de oxígeno, 13. %wt. de carbono, 12 %wt de silicio y 45 % wt. de hierro (Figura 5.28b recuadro azul). Para medir el espesor bajo estas condiciones se realizó con ayuda de un vernier debido a la magnitud de este y se obtuvo un espesor de 7 mm. En el difractograma se presentaron las mismas fases que a 1200°C, magnetita y wustita, en este casi todos los picos son de la misma intensidad (figura 5.29).



5.28 a) Óxido formado después de permanecer toda la rampa de calentamiento, b) Fayalita originada por el contenido de cromo

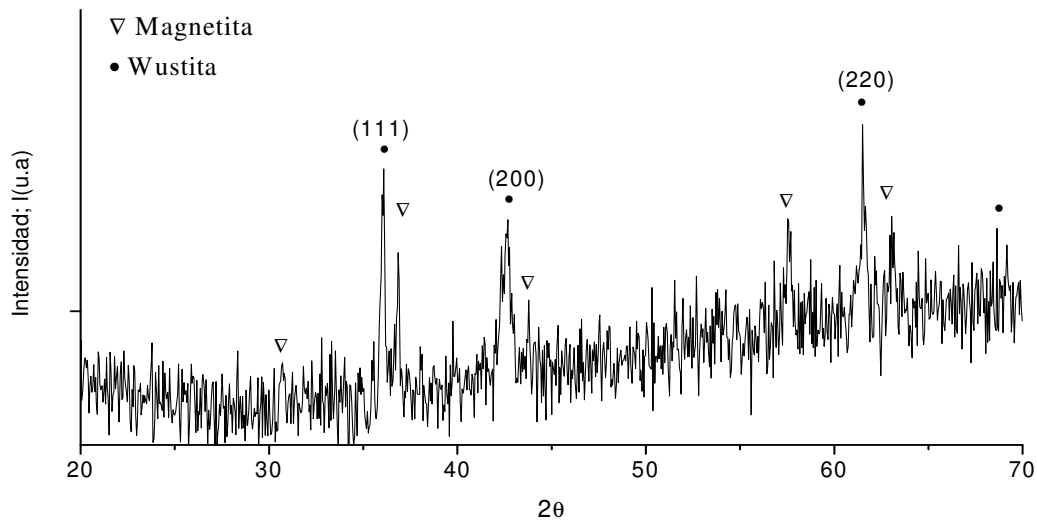


Figura 5.29 Difracción de rayos X a la temperatura de 1280 °, después de toda la rampa de calentamiento.

Los óxidos que se encontraron en cada una de las rampas del ciclo de calentamiento se muestran en la tabla 5.2.

Tabla 5.2 Óxidos formados durante el ciclo de calentamiento

Temperatura (°C)	Tiempo de exposición total (hrs)	Tiempo de la isoterma (hr)	Óxidos
500	2	2	(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )
700	3	1	(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (FeO)
900	4	1	(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) (FeO)
1200	6	2	(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) (FeO)
1280	9	3	(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) (FeO)

Hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), Wustita (FeO)



---

---

A las temperaturas de 1280, 1200 y 900 °C los óxidos que estuvieron presentes fueron la magnetita y wustita, a la temperatura de 700°C hubo la presencia de wustita y hematita. De esta forma podemos decir que a temperaturas entre 700 y 1280°C siempre habrá wustita. A temperaturas inferiores de 570°C la wustita es un óxido termodinámicamente no estable. En el rango de 700 a 1280 °C las fases que se encuentra presentes son hematita, magnetita y wustita, las cuales están en una relación 1:5:95 respectivamente, sin embargo en este estudio no se encontró hematita a temperaturas superiores de 900°C debido a que se encontraba en una proporción muy pequeña y la difracción de rayos X no alcanza a detectarlo. Esta proporción de fases de óxido refleja el hecho de que el coeficiente de difusión del hierro en la wustita es mucho mayor que en la magnetita y que la difusión de oxígeno y el hierro a través de la capa de hematita es extremadamente lenta. A 500 °C se encontró hematita y magnetita, sin embargo no se pudo deducir la relación de cada fase, sin embargo estudios demuestran que la magnetita se encuentra entre el metal base y la hematita.

Como es de esperarse mientras mayor sea la temperatura de exposición de las piezas dentro del horno el óxido tiende a ir aumentando. Eso lo podemos ver con las temperaturas de 500°C y 1200 °C que ambas isoterma duraron 2 horas y el óxido fue mayor a 1200°C. Sin embargo no podemos conocer el efecto del tiempo a una misma temperatura debido a que no se realizaron pruebas teniendo como variable el tiempo y como constante la temperatura.

En los difractogramas el ruido que se tiene es debido al contenido de Hierro, y a que por ser un óxido la molienda se dificultó. Para determinar el ángulo y el plano de difracción de cada uno de los difractogramas se recurrió a los patrones de difracción que presenta Cornell para el  $\text{Fe}^{\text{III}}$  [1].

Se han realizado diferentes estudios donde se reporta que el comportamiento de la oxidación de un acero expuesto al aire difiere significativamente de uno que es expuesto a una atmósfera de gases mezclados dentro de un horno de recalentamiento.

---

---

Por otro lado cada elemento y % en peso de este dentro del acero ocasiona que vaya cambiando el comportamiento de la oxidación.

Cabe mencionar que durante el enfriamiento continuo a aire ambiental del acero bajo carbono, Chen y Yuen han reportado en estudios recientes que hay un crecimiento en la capa de oxido en aceros bajo carbono.

## 5.6 Análisis termogravimétrico

Para determinar la cinética de oxidación se recurrió al análisis termogravimétrico ya que por medio de este se puede conocer la ganancia en peso en función del tiempo y temperatura, y de esta forma se puede calcular la constante parabólica de oxidación,  $k_p$ .

La determinación de  $k_p$ , se realizó de manera teórica (Sección 3.4) y experimental. En la teórica se tomaron los datos reportados por R.Y. Chen y W. Y. D Yuen. Además que otros estudios realizados muestran que a temperaturas de 700 a 1250 °C se muestra un régimen de oxidación parabólica, la escama que se desarrolla en el extremo (superficie) una capa muy delgada de hematita, la capa intermedia es de magnetita y la última capa de wustita.

Considerando que se tiene un comportamiento parabólico se recurre a la ecuación:

$$W^2 = k_p t + C_{w_0}$$

Donde  $W$  denota el peso ganado por unidad de área ( $\text{g cm}^{-2}$ ),  $k_p$  es la constante parabólica ( $\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$ ) y  $C_{w_0}$  es una constante. Por cuestiones prácticas además de la dificultad de medir el espesor inicial con el que entran las piezas al horno de recalentamiento la  $C_{w_0}$  se considero igual a cero.

$K_p$  puede ser calculada de  $k_r$  usando la siguiente ecuación:

$$k_p = M_o f_o \rho k_r = 16 f_o \rho k_r$$

Donde  $f_o$  y  $\rho$  son la fracción en peso del oxígeno en la wustita y la densidad de la wustita a la temperatura de oxidación respectivamente.

$$f_o = 21.94\% \quad \text{Considerando que existe 95\% en FeO y 5\% Fe}_3\text{O}_4$$

Para calcular  $k_r$ :

$$k_r = \frac{1}{1-y} C_o D_{Fe(FeO)} \ln \left[ \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} \right]$$

Donde (1-y) es la razón promedio de Fe:O;  $C_o$  es la concentración promedio de oxígeno en moles (O)/cm<sup>3</sup> a través de la wustita;  $D_{Fe(FeO)}$  es el coeficiente de difusión del hierro en la wustita en cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>;  $P'_{O_2}$  y  $P''_{O_2}$  son las presiones parciales en la interfase cascarrilla-acero y gas-cascarrilla, respectivamente. R.Y. Chen, W.Y.D Yuen presenta en su trabajo los valores encontrados para aceros al carbono para poder determinar  $k_r$ , y el valor de las presiones parciales se obtuvieron de los diagramas de Ellingham para cada una de diferentes temperaturas y conociendo la presión total del horno y el % vol de oxígeno dentro de la cámara de combustión [2,3].

El coeficiente de difusión del hierro en la wustita fue experimentalmente determinada por Himmel et al [4]. Para una composición de Fe<sub>0.907</sub>O, este es expresado como:

$$D_{Fe(FeO)} = 0.0118 \exp \left( \frac{-124350}{RT} \right)$$

Donde R es la constante de los gases y T la temperatura.

Realizando los cálculos anteriormente mencionados, en la tabla 5.3 podemos ver los valores teóricos de  $k_p$  para cada temperatura. La diferencia que existe entre estos valores es que las presiones parciales que se consideraron son diferentes tanto en laboratorio como en la industria, ya que en el laboratorio es una atmósfera generada por el aire del ambiente y la de la industria es la resultante de los gases de combustión.

Tabla 5.3 Valores de  $k_p$  teóricos a diferentes temperaturas para condiciones a nivel laboratorio e industrial

Temperatura (°C)	Constante Parabólica $k_p$ ( $g^2\ cm^4\ seg^{-1}$ )	
	Laboratorio	Industrial
500	4.21E-09	3.27E-09
700	2.24E-07	1.28E-07
800	1.01E-06	6.60E-07
900	2.74E-06	1.21E-06
980	5.65E-06	3.90E-06
1200	2.95E-05	6.03E-06
1280	5.53E-05	1.15E-05

Los valores encontrados son una magnitud mayor comparados con los que reportan Chen y Yuen [3] para aceros bajo carbono en un rango de 850 a 1180 °C los cuales son expuestos al aire y con tiempos muy cortos de exposición.. Abuluwefa y colaboradores [5] en un estudio del efecto de la concentración de oxígeno en aceros bajo carbono en un rango de 1000 a 1250 °C también reporta los valores mas pequeños con los respecto a los encontrados a este estudio.

Para calcular la  $k_p$  de manera experimental se hicieron 3 replicas en cada una de las temperaturas, el area y peso de las muestras no fue el mismo en las 3, en el acabo superficial no fue tan homogéneo debido a que unas muestras se electropulieron antes y permanecieron mas tiempo bajo la condición de electropulido y expuesto a condiciones ambientales.

En la Figura 5.30 se observan las 3 replicas para las temperaturas de 500 (a), 700 (b), 800 (c), 900 (d) y 980°C (e).

Como podemos ver en todas las temperaturas hay un comportamiento parabólico, y casi todas presentan el mismo comportamiento entre si, a excepción de la temperatura de

800 que varia un poco, pero hay que recordar que este acero de acuerdo al contenido de carbono presenta un cambio de estructura cerca de esta temperatura, lo cual puede ser uno de los factores que no sean tan similares las tres curvas entre si. Además la variación que se presenta entre todas las curvas es por causa del acabado superficial en la que entraron a la prueba.

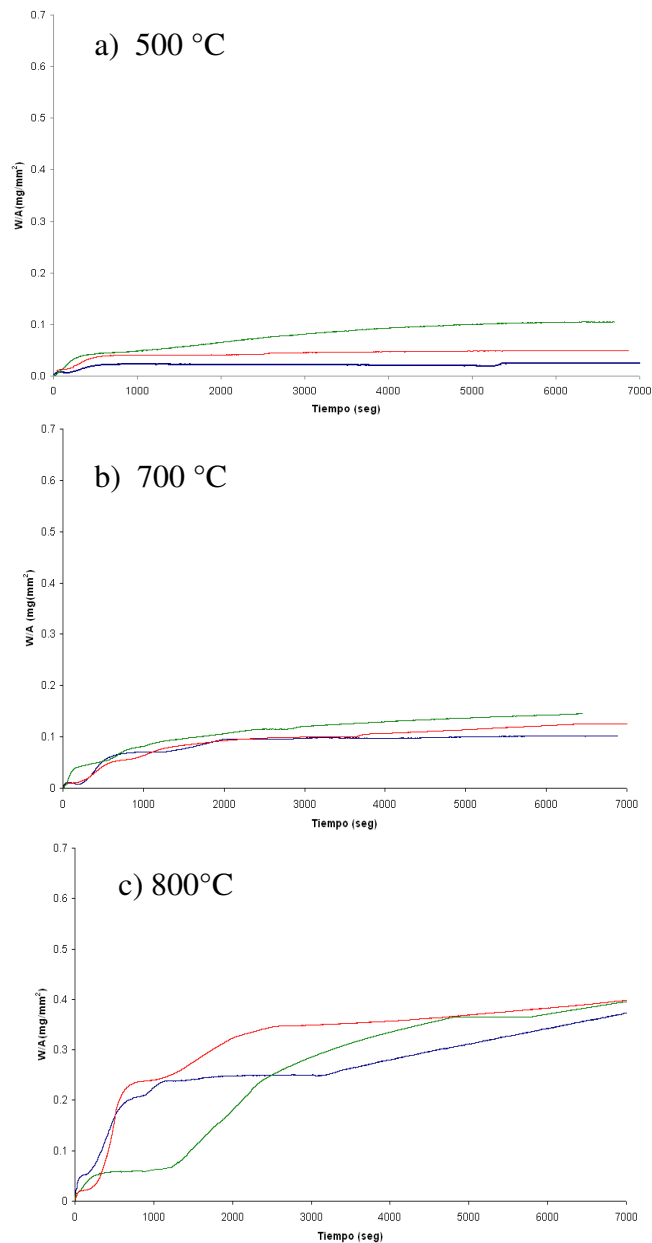


Figura 5.30 a, b, c Ganancia en peso a diferentes temperaturas

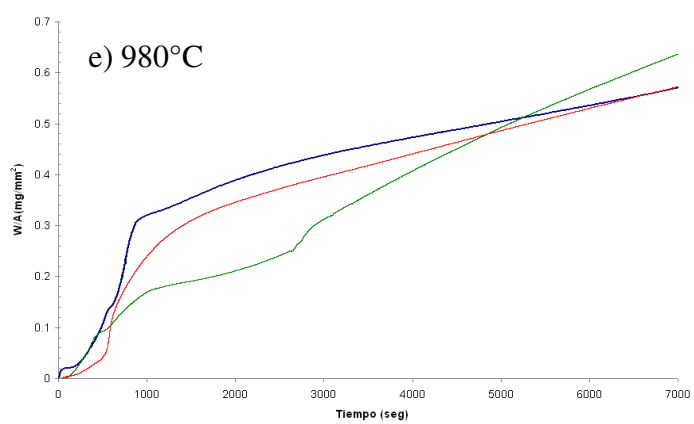
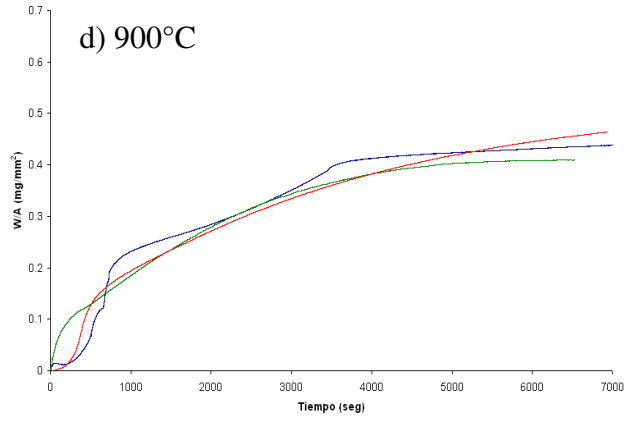


Figura 5.30 Continuación d, f ganancia en peso a diferentes temperaturas

Para el cálculo de la  $k_p$  se realizó según la teoría de Wagner [6], los sistemas sometidos a alta temperatura y controlados por procesos de difusión, a través de la red de la capa de óxido, siguen una cinética de oxidación descrita por una ecuación de tipo parabólico:

$$(\Delta m / A)^2 = k_p t$$

Siendo  $\Delta m$  la ganancia de masa;  $A$ , el área expuesta;  $k_p$  la constante de velocidad parabólica y  $t$ , el tiempo de exposición. En determinados sistemas, es aconsejable la determinación de la constante de velocidad analizando la evolución con el tiempo del cuadrado de la variación de masa por unidad de superficie para cada tiempo de tratamiento  $k_p$  [7 8]. Para ello, se deriva la ecuación anterior con respecto al tiempo:

$$d((\Delta m / A)^2) / dt = k_p$$

De esta manera en la tabla 5.4 se muestra los valores encontrados en las 3 replicas de cada una de las temperaturas

Tabla 5.4 Valores de  $k_p$  ( $\text{cm}^2/\text{g}^4 \text{seg}^{-1}$ ) obtenidos de los ensayos en laboratorio diferentes temperaturas

No. Prueba	Temperatura °C				
	500	700	800	900	980
1	3.60E-09	8.10E-07	2.25E-06	2.89E-06	5.29E-06
2	3.27E-09	3.08E-07	2.35E-06	1.57E-06	4.48E-06
3	5.86E-09	3.23E-07	1.48E-06	1.62E-06	5.45E-06

Los valores entre si son muy similares y de la misma magnitud. Si comparamos los valores calculados con los experimentales observamos que también son de la misma magnitud y la diferencia entre ellos es pequeña. Esta diferencia probablemente se deba a que el óxido inicial se considero cero y esto no del todo se cumple.

Al tener la oxidación un comportamiento parabólico Wagner [9] asume que el mecanismo es estrictamente llevado por la difusión de los iones metal y vacancias a través del óxido y el equilibrio químico en la interfase metal-óxido y óxido-gas es mantenido durante la oxidación [10,11].

De las pruebas que se realizaron a temperaturas de 1100, 1200 y 1280°C se obtuvieron las siguientes curvas, las cuales las podemos ver en la Figura 5.31.

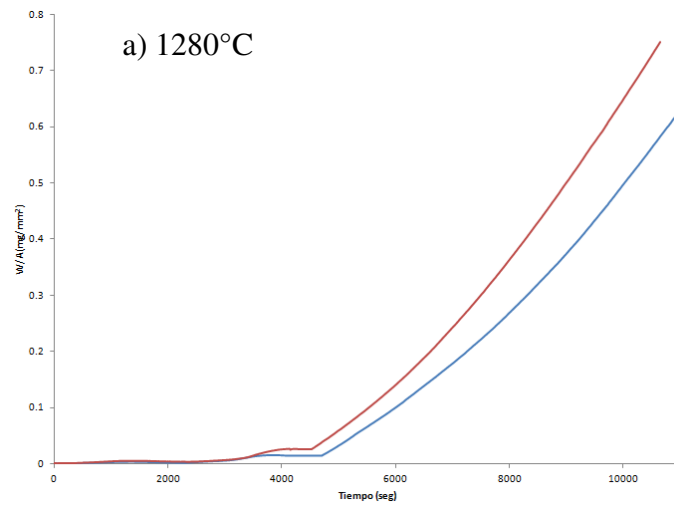
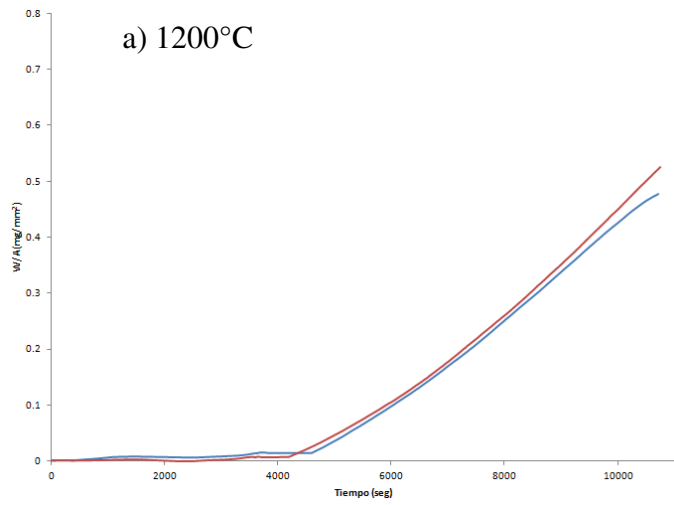
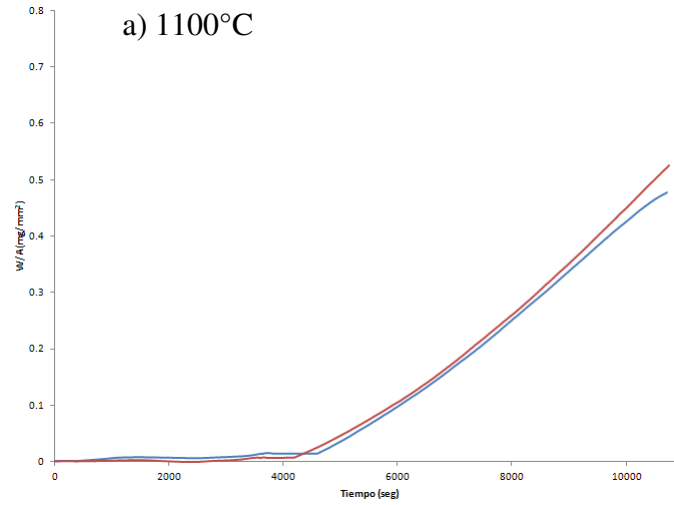


Figura 5.31 Ganancia en peso a temperaturas de 1100, 1200 y 1280°C



Como podemos ver en la figura 5.31 las curvas de las 3 temperaturas presentan un comportamiento similar entre sí, sin embargo difiere de las curvas a menores temperatura, lo cual posiblemente sea debido a que las condiciones a las que se realizaron las pruebas no se usaron los mismos parámetros, el tiempo para que se llegara fue mayor ya que la velocidad de calentamiento era menor.

En la tabla 5.5 se muestran las  $k_p$  encontradas de las curvas obtenidas a mayores temperaturas, podemos ver que los valores a temperaturas mayores de 1200°C la  $k_p$  tiende a aumentar pero no de manera tan significativa como a temperaturas menores de 1000°C.

Tabla 5.5 Valores de  $k_p$  ( $\text{cm}^2/\text{g}^4 \text{seg}^{-1}$ ) obtenidos de los ensayos en laboratorio a temperaturas mayores de 1000°C

No. Prueba	Temperatura °C		
	1100	1200	1280
1	3.03E-06	1.23E-05	1.19E-05
2	5.98E-06	2.44E-05	1.10E-05

Algunos de los factores que modifican el comportamiento y velocidad de oxidación son: la temperatura conforme se va incrementando la velocidad de oxidación tiende también a aumentar; los elementos aleantes del acero algunos resistentes a la oxidación como por ejemplo el cromo sin embargo depende el contenido en peso presente en el acero para tener alguno efecto. La atmósfera a la que se encuentre expuesto ya que esto modifica las presiones parciales de oxígeno, y los gases con los cuales puede reaccionar el hierro para oxidarse o reducirse. El acabado superficial también es determinante en la etapa inicial de oxidación, los tiempos permanencia también modifican la formación del óxido.

---

---

## **Referencias:**

1. R. M. Cornell, U. Shwertmann, “*The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*”, Wiley VCH, Alemania, 2000.
2. R.Y. Chen, W.Y.D Yuen, “Review High Temperature Oxidation of Iron and Carbon Steel in Air or Oxygen”, *Oxidation of Metals*, Vol. 59, No 5/6, June 2003
3. Rex Y. Chen W.Y.D Yuen, “Short-Time Oxidation Behavior of Low-Carbon, Low-Silicon Steel in Air at 850–1180 °C: II. Linear to Parabolic Transition Determined Using Existing Gas-Phase Transport and Solid-Phase Diffusion Theories”, *Oxid Met* (2010) 73:353–373
4. L. Himmel, R. F. Mehl, and C. E. Birchenall, *Transaction AIME* 5, 827 (1953)
5. H. Abuluwefa, R.I.L. Guthrie F. Ajersch “*The effect of oxygen concentration on the oxidation of low-carbon steel in the temperature range 1000 a 1250°C*”, *Oxidation of Metals*, Vol 46, Nos 5/6 1996
6. Wagner, C. *Atom. Movements*. ASM, Metals Park, 1951: 153.
7. Pieraggi, B. *Oxid. Met.*, 27, 1987: 177.
8. Brumm, M.W. y Grabke, H.J. *Corros. Sel*, 33, 1992:1.677.
9. C. Wagner, *Z Phys chem*. B21, 25 (1933)
10. C. Himmel, R. I. Mehl and Birchenal, *J. Met. Trans AIME* June 1953
11. M. H. Davies, M.T Simmad and C.E. Birchenall, *J. Met. Trans AIME*, October 1951

---

---

## **CAPÍTULO 6:**

# **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

De los análisis de resultados del este estudio: Disminución de la cascarilla de óxido del acero AISI 4140 en Hornos de recalentamiento, se tienen las siguientes conclusiones y recomendaciones:

### **6.1. CONCLUSIONES**

- Los principales factores que afectan la oxidación a altas temperaturas en el acero AISI 4140 son: los tiempos de exposición, la temperatura a la cuál se somete la muestra, el área de exposición, la atmósfera resultante de los gases de la reacción de combustión, el tipo de horno que se utilice.
- En la prueba industrial se presentó un crecimiento mayor de la cascarilla de óxido a la temperatura de 1280°C la cual fue 212 veces mayor a la formada a 500°C, lo que indica que la velocidad de oxidación es directamente proporcional a la temperatura y tiempo de exposición.

- 
- 
- En el rango de temperatura de 700 a 1280 °C se encontró presente el óxido de wustita, la hematita solo estuvo presente a 500 y 700 °C y la magnetita en todas las temperaturas excepto a 700 °C. En 1280 °C se encontró presencia de cromo en la cascarilla analizada por EDS, él cual ocasiono que existiera oxidación interna provocando daño en el metal base.
  - La cinética que controla la oxidación del acero AISI 4140 tiene un comportamiento parabólico en las temperaturas analizadas en este estudio, es decir la oxidación es controlada por la difusión del oxígeno, el contenido de oxígeno que existe en el entorno no produce ningún cambio en la tendencia parabólica de las curvas de ganancia en peso contra tiempo, sin embargo mientras más oxígeno exista en el ambiente mayor será la velocidad de oxidación.
  - La relación estequiométrica rentable y que disminuye al 50% la pérdida de material, por causa de la oxidación, es de 10:1 aire-combustible, debido a que con esta razón se asegura la quema de todo el combustible y se tienen bajos niveles de oxígeno dentro de la cámara de combustión. Para este estudio la tecnología de horno de recalentamiento que proporciona una atmósfera menos oxidante es la pulse firing
  - Los valores calculados de  $K_p$  de manera teórica fueron muy similares a los obtenidos de las pruebas experimentales en laboratorio, la diferencia que hubo entre ellos se le atribuye a que para el calculo teórico, el oxido inicial se considero como cero, debido a la dificultad de medición pero eso no implica que no haya existido óxido
  - En las pruebas de análisis termogravimétrico, en la temperatura donde las curvas obtenidas variaron un poco fue a 800°C, debido a que hay un cambio de estructura a esa temperatura, todas las demás curvas presentan un comportamiento parabólico muy similar entre las 3 replicas.

---

---

## 6.2. RECOMENDACIONES

- Sería importante por medio de un software realizar la simulación de combustión de la atmósfera de los hornos e ir variando la razón aire-combustible para estudiar el efecto en la oxidación de las piezas de acuerdo al contenido de oxígeno y monóxido de carbono, así mismo conocer el flujo de calor que existe dentro del horno.
- Comprobar los valores calculados de manera teórica de la  $K_p$  para las condiciones industriales por medio de la ganancia en peso.
- Monitorear de manera constante los hornos de recalentamiento industrial para verificar que se esta manejando la relación de aire-combustible 1:10, por medio del manómetro para controlar la entrada y salida de gases.
- Respetar los tiempos de cada rampa, sobre todo a la de 1280 °C, una vez que se cumplió el tiempo de esa isoterma comenzar a prensar los anillos de acero AISI 4140, ya que es una temperatura critica y donde existe la mayor formación de cascarilla.

## Apéndice A

### Resultados Experimentales de las pruebas industriales

En las siguientes tablas se registra la pérdida en peso del material observada en las diferentes pruebas de oxidación a nivel industrial que se realizaron.

Tabla 1: Homogeneidad dentro del horno

Peso inicial (kg)	Peso final (kg)	$\Delta W$ (kg)	A (m <sup>3</sup> )	$\Delta W/A$	% Perdida de peso
1180	1138	42	1.41	29.73	3.56
1164	1146	18	1.40	12.89	1.55
1126	1104	22	1.36	16.21	1.95
1182	1164	18	1.42	12.72	1.52
1190	1158	32	1.42	22.49	2.69
1140	1110	30	1.37	21.88	2.63
1186	1166	20	1.42	14.1	1.69
1182	1152	30	1.42	21.2	2.54
1176	1150	26	1.41	18.46	2.21
1134	1098	36	1.37	26.37	3.17
1120	1102	18	1.35	13.33	1.61
1176	1158	18	1.41	12.78	1.53
1130	1100	30	1.36	22.04	2.65
1122	1104	18	1.35	13.31	1.6
1174	1156	18	1.41	12.8	1.53
<b>Promedio</b>				<b>18.02</b>	<b>2.16</b>

Tabla 2: Atmósfera reductora

Peso inicial (kg)	Peso final (kg)	$\Delta w$ (kg)	A (m <sup>3</sup> )	$\Delta W/A$	% Perdida de peso
657	651	6	0.95	6.29	0.91
658	651	7	0.95	7.33	1.06
569	563	6	0.84	7.12	1.05
566	561	5	0.84	5.96	0.88
657	652	5	0.95	5.24	0.76
653	647	6	0.95	6.33	0.92
660	651	9	0.96	9.4	1.36
563	559	4	0.84	4.79	0.71
655	653	2	0.95	2.1	0.31
568	561	7	0.84	8.31	1.23
566	563	3	0.84	3.57	0.53
570	563	7	0.84	8.29	1.23
566	562	4	0.84	4.77	0.71
565	560	5	0.84	5.97	0.88
565	561	4	0.84	4.77	0.71
564	562	2	0.84	2.39	0.35

**Promedio      5.79      0.85**

Tabla 3: Ajuste de quemadores tecnología pulso modulante

Peso inicial (kg)	Peso final (kg)	$\Delta w$ (kg)	A (m <sup>3</sup> )	$\Delta W/A$	% Perdida de peso
567	561	6	0.84	7.14	1.06
562	557	5	0.83	6	0.89
566	559	7	0.84	8.35	1.24
565	559	6	0.84	7.17	1.06
563	558	5	0.83	5.99	0.89
564	556	8	0.84	9.57	1.42
563	559	4	0.84	4.79	0.71
563	556	7	0.83	8.39	1.24
565	557	8	0.84	9.56	1.42
565	561	4	0.84	4.78	0.71
569	562	7	0.84	8.31	1.23

**Promedio      7.27      1.08**

Tabla 4: Ajuste de quemadores tecnología pulse firing

Peso inicial (kg)	Peso final (kg)	$\Delta w$ (kg)	A (m <sup>3</sup> )	$\Delta W/A$	% Perdida de peso
1200	1190	10	1.46	6.83	0.833
1125	1113	12	1.38	8.67	1.067
1176	1165	11	1.44	7.65	0.935
1129	1120	9	1.39	6.48	0.797
1126	1112	14	1.38	10.11	1.243
1133	1120	13	1.39	9.34	1.147
1130	1119	11	1.39	7.92	0.973
1183	1170	13	1.45	8.99	1.099
1114	1108	6	1.37	4.37	0.539
1129	1117	12	1.39	8.65	1.063
1184	1167	17	1.45	11.75	1.436
1185	1171	14	1.45	9.67	1.181
1176	1170	6	1.44	4.17	0.51
1122	1108	14	1.38	10.14	1.248
962	953	9	1.21	7.44	0.936

**Promedio      8.15      1.00**

Tabla 5: Probetas maquinadas de 1/5 de la altura de los cortes

Tiempo (hrs)	Peso inicial	Peso final	$\Delta W$	% Perdida de peso
2	284	282	2	0.70
4	262	260	2	0.76
6	254	250	4	1.57
8	268	264	4	1.49
10	248	238	10	4.03
12	258	246	12	4.65



Tabla 6: Cortes reales extraídos a diferentes tiempos

Temperatura (°C)	Tiempo (hrs)	Peso inicial	Peso final	$\Delta W$ (gr)	%Ganancia en peso
500	2	565	565	0	0.000
700	3.3	565	565	0	0.000
900	4.5	566	565	1	0.177
1200	6.5	571	573	2	0.350
1280	9.5	562	559	3	0.534

Tabla 7: Muestras dentro de la mufla, simulando la rampa de calentamiento

Temperatura (°C)	Tiempo (hrs)	Pesos inicial	Pesos final	$\Delta W$ (gr)	%Ganancia en peso
500	2	92.7	92.7	0	0
500	2	79.1	79.1	0	0
700	3.3	110.2	110.5	0.3	0.27
700	3.3	84.5	84.8	0.3	0.36
900	5	98.9	99.3	0.4	0.40
900	5	82.8	83.2	0.4	0.48
1200	8	100	105.3	5.3	5.30
1200	8	100.2	105.6	5.4	5.39
1200	8	94.6	100	5.4	5.71
1200	8	91.2	95.9	4.7	5.15

# RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Rebeca Morales Franco

Candidato al grado de Maestro en Ingeniería de Materiales

**Tesis:** Disminución de la cascarilla de óxido en el acero AISI 4140 en hornos de recalentamiento.

La Ingeniero Rebeca Morales Franco nació el 17 de noviembre de 1986 en ciudad Sahagún, Hidalgo, sus padres son el Sr. Manuel Morales Islas y la Sra. Micaela Franco Hernández. Obtuvo el grado de Ingeniero Metalurgista en la Universidad Autónoma Metropolitana en el año 2009.

Se desempeño como ayudante de profesor en la Universidad Autónoma Metropolitana en la unidad Azcapotzalco desde abril del 2008 hasta julio del 2009.

En agosto de 2009 inicia la Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales en la Facultad de Ingeniería Mecánica Eléctrica en la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Ha trabajado en proyectos de investigación para la industria de la forja en Frisa Forjados.