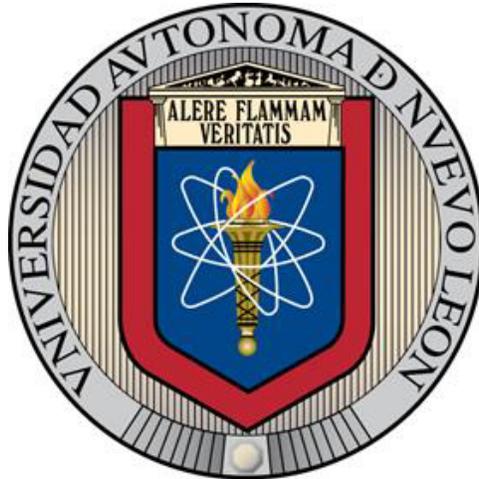


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA DE UN ACERO CON ALTO
CONTENIDO PERLÍTICO BAJO DIFERENTES ATMÓSFERAS**

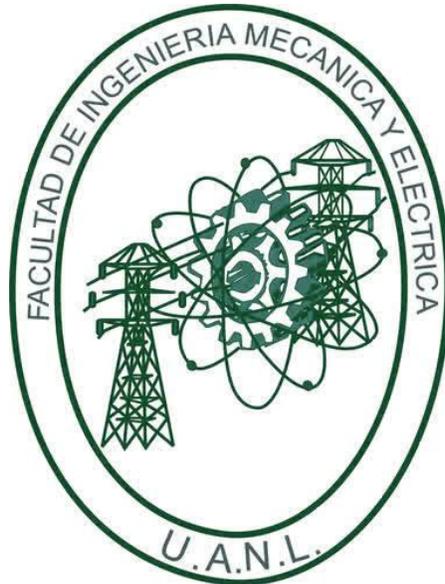
POR

KEVIN OVIEDO CISNEROS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

JULIO, 2018

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



**OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA DE UN ACERO CON ALTO
CONTENIDO PERLÍTICO BAJO DIFERENTES ATMÓSFERAS**

POR

KEVIN OVIEDO CISNEROS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO

JULIO 2018

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

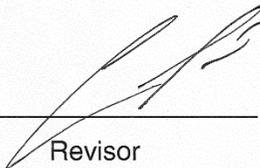
Los miembros del comité de la tesis recomendamos que la tesis **“Oxidación a alta temperatura de un acero con alto contenido perlítico bajo diferentes atmósferas”** realizada por el **Ing. Kevin Oviedo Cisneros** con número de matrícula **1770700** sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales

El comité de tesis



Dr. Nelson F. Garza Montes de Oca

Asesor



Revisor

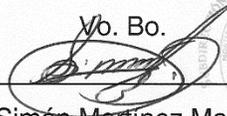
Dr. Rafael Colás Ortiz



Revisor

Dr. Francisco Aurelio Pérez González

Vb. Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirección de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, N.L., Julio 2018

DEDICATORIA

Para mi madre María Luisa Cisneros Escobedo, que ha sido un apoyo incondicional en todos estos años, a pesar de todo lo que hemos pasado, siempre tienes un consejo positivo además de alentarme en cada etapa de mi vida; ¡¡¡MOM, LO LOGRAMOS OTRA VEZ!!!

A mis Familiares Cisneros Escobedo y Escobedo Porto, que han mostrado apoyo hacia mi persona en todo momento.

A mi Compañera Margarita Perdomo Bautista (Maggy), a pesar de la distancia, siempre me ha motivado para seguir adelante pese a las circunstancias, debes sentirte alegre ya que no tuviste nada que ver con el trabajo pero que bonito es hacerte una mención.

Para mi maestro el Ing. Aurelio Díaz Hernández, quien es y seguirá siendo un apoyo desde que inicie mis estudios desde el bachillerato, además de ofrecerme su amistad, es un gran consejero; ¡¡¡GRACIAS MAESTRO!!!

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), por darme la oportunidad de realizar mis estudios y apoyar mi desarrollo profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el estímulo económico brindado, además de contribuir al desarrollo de la investigación en México.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME), la cual me brindo conocimientos y buenas amistades.

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT), tanto al personal administrativo como operativo, por las facilidades otorgadas en la realización de este proyecto.

Al Dr. Nelson F. Garza Montes de Oca, principalmente por ser un gran maestro al transmitir con conocimientos, dedicación, consejos, además de tener tiempo y paciencia al siempre motivarme en todo momento para seguir adelante, el brindarme su amistad es algo que valoro con gratitud y una admiración.

Al Dr. Francisco Aurelio Pérez González y al Dr. Rafael Colás Ortiz, por el apoyo proporcionado en la realización de este proyecto, además de brindarme consejos, amistad y tenerme paciencia, son grandes compañeros de trabajo y amigos.

Al M.C. Jorge Luis Gutiérrez Platas, además del apoyo proporcionado en la realización de este proyecto, siempre me dio consejos, tiempo, paciencia y amistad, es un gran amigo y compañero de trabajo.

Al M.C. Javier Humberto Ramírez Ramírez, por el apoyo para realizar este proyecto, siempre me brindo consejos, paciencia y amistad, la cual aprecio.

A los compañeros del equipo de trabajo y de la Maestría que conocí, para no olvidar los nombres de todos.

ÍNDICE

RESUMEN

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II ANTECEDENTES	4
2.1 ACERO DE BAJO CONTENIDO DE CARBONO	4
2.2 PROCESO DE OBTENCION	5
2.2.1 EFECTO DE ELEMENTOS ALEANTES	7
2.2.2 ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN	7
2.2.3 ENDURECIMIENTO POR SOLUCIÓN SÓLIDA	8
2.3 PROCESO DE DEFORMADO VOLUMETRICO	9
2.3.1 LAMINACIÓN EN CALIENTE	9
2.3.2 ACABADO SUPERFICIAL	10
2.3.3 DECAPADO DE ACEROS	10
2.4 FENÓMENO DE OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA	11
2.5 TERMODINÁMICA DE OXIDACIÓN	12
2.6 DIAGRAMA ELLINGHAM-RICHARDSON	13
2.7 DEFECTOS ESTRUCTURALES EN ÓXIDOS METÁLICOS	14
2.7.1 ÓXIDO TIPO “P”	15
2.7.2 ÓXIDO TIPO “N”	16
2.8 LEY DE FICK	17
2.9 MECANISMOS DE DIFUSIÓN	18
2.9.1 MECANISMO DE INTERCAMBIO	19
2.9.2 MECANISMO DE ANILLO	19
2.9.3 MECANISMO INTERSTICIAL	20
2.9.4 MECANISMO DE VACANCIA	20

2.10 EFECTO KINKERDALL	20
2.11 CINÉTICA DE OXIDACIÓN	21
2.11.1 CRECIMIENTO LINEAL	22
2.11.2 CRECIMIENTO PARABÓLICO	23
2.11.3 CRECIMIENTO LOGARÍTMICO	24
2.12 TEORÍA DE WAGNER DE CRECIMIENTO PARABÓLICO	25
2.13 OXIDACIÓN DE HIERRO	26
2.14 OXIDACIÓN DEL SILICIO	29
2.15 OXIDACIÓN INTERNA	31
2.16 EFECTO DEL VAPOR DE AGUA COMO ATMÓSFERA OXIDANTE	33
2.16.1 MORFOLOGÍA	35
2.17 CUANTIFICACIÓN DE ÓXIDOS	37
CAPÍTULO III PROCESO EXPERIMENTAL	40
3.1 DISEÑO EXPERIMENTAL	40
3.2 PLAN DE EXPERIMENTACIÓN	40
3.3 OBTENCIÓN DE MUESTRAS	41
3.4 ANÁLISIS QUÍMICO	43
3.5 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE MUESTRAS	43
3.6 ENSAYO DE DUREZA	44
3.7 CINÉTICAS DE OXIDACIÓN	44
3.8 ANÁLISIS DE ÓXIDOS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	50
3.9 PRUEBAS DE DECAPADO	51
CAPÍTULO IV RESULTADOS	53
4.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL ACERO	53
4.1.1 MICROSCOPIA ÓPTICA	53
4.2 ENSAYO DE MICRODUREZA	54
4.3 CINÉTICAS DE OXIDACIÓN	54
4.3.1 CRECIMIENTO DE ÓXIDOS EN DIFERENTES ATMÓSFERAS	55

4.3.1.1 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE ÓXIDOS	59
4.3.1.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL POR XRD	60
4.3.1.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL POR MEB	63
4.3.1.3.1 ACERO OXIDADO EN AIRE SECO	63
4.3.1.3.2 ACERO OXIDADO EN VAPOR DE AGUA	76
4.4 RESULTADOS DE ESTUDIO DE CINÉTICA DE DECAPADO	88
4.5 TOPOGRAFÍA DE LA SUPERFICIE DE ÓXIDO	91
CAPÍTULO V CONCLUSIONES	97
5.1 CONCLUSIONES	97
5.2 TRABAJO A FUTURO	98
BIBLIOGRAFÍA	99
LISTA DE TABLAS	104
LISTA DE FIGURAS	105
APÉNDICE A	111
APÉNDICE B	112
APÉNDICE C	132
APÉNDICE D	163
APÉNDICE E	178
RESUMEN AUTOBIOGRAFICO	182

RESUMEN

En el presente trabajo se analiza el proceso de oxidación a alta temperatura de un acero de bajo carbono con alto contenido perlítico con aplicaciones para la industria automotriz y de electrodomésticos con el propósito de determinar la rapidez de crecimiento de óxidos sobre la superficie bajo diferentes atmosferas durante el proceso de laminación en caliente y como afecta en el acabado superficial para posteriores operaciones, como el decapado. El material fue expuesto a temperaturas típicas de trabajo de 800°C y 1000°C con tiempos de trabajo (5, 10, 15, 20, 25 minutos) bajo atmosfera oxidante de aire seco y vapor de agua. El decapado es un proceso de remoción de impurezas del acabado superficial en aceros. Hay que mencionar que el acero expuesto a diferentes atmosferas presentó una cinética de oxidación de tipo parabólico. Se observó que las muestras expuestas en vapor de agua presentaron una mayor adhesión del óxido en la superficie, debido a la filtración de iones de vapor por micro grietas o por el límite de grano del óxido. Este a su vez genera vacancias por toda la capa de óxido, incrementando el espesor así como la plasticidad del mismo, lo cual, es más difícil removerlo. Hay que destacar que en el proceso de decapado muestra una pérdida de masa mayor en aire que en vapor. Las fases de óxido encontradas durante la oxidación fueron caracterizadas por microscopia óptica (MO), microscopia electrónica de barrido (MEB), análisis de rayos-X (XRD). Se presentan 3 fases de óxido hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) y wustita dopada con manganeso ($\text{Fe, Mn} \text{O}$). Se encontró que el crecimiento de la capa de óxido depende de elementos microaleantes por la atmósfera de oxidación.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

El sector automotriz ha enfocado todos sus esfuerzos en el desarrollo de componentes que permitan reducir de manera considerable el peso del vehículo para con esto reducir los niveles de emisión de combustibles del automóvil y con esto el consumo.

En particular la industria siderúrgica se ha encauzado en el desarrollo de aleaciones denominadas de alta resistencia las cuales pueden ser utilizadas para producir secciones del cuerpo para vehículos automotores que permitan reducir el peso total de manera considerable, pero sin sacrificar aspectos importantes como la resistencia mecánica de los componentes.

Aún y cuando estas estrategias han sido bien implementadas, un aspecto que se ha descuidado un poco durante la manufactura de aleaciones ferrosas de última generación es la relación procesamiento-calidad superficial. Esta relación es de suma importancia debido a que, la mayoría de los aceros destinados a la industria automotriz requieren de una excelente calidad superficial, factor que va de la mano con el procesamiento, en particular los procesos que se llevan a cabo a altas temperaturas.

1.1 Planteamiento del problema.

Durante el procesamiento a alta temperatura de aleaciones para la industria automotriz ya sea en procesos de laminación en caliente o en la manufactura de formas complejas, la afinidad entre el metal y el oxígeno que existe en la atmósfera donde los procesos que se llevan a cabo se incrementan. Donde dicho incremento en la afinidad se refleja en la formación de óxidos de ricos en hierro sobre la superficie del material. Sin embargo, estos aceros contienen pequeñas cantidades de elementos de aleación, los cuales presentan diferente afinidad con el oxígeno, lo cual podría modificar la resistencia a la oxidación a alta temperatura del material de estudio.

Respecto al comportamiento a la oxidación en condiciones cercanas de procesos de trabajado de este tipo de aceros es poco conocido, por lo que es imperativo el estudio del mismo, donde se tomen en cuenta temperaturas, tiempos y ambientes que están presentes durante el procesado del material.

1.2 Hipótesis.

La atmósfera oxidante influye sobre la rapidez de oxidación y composición química de los óxidos formados sobre la superficie de un acero de bajo carbono con alto contenido perlítico en condiciones de procesamiento en caliente.

1.3 Objetivo general.

Estudiar el efecto de la composición de la atmósfera oxidante sobre el comportamiento de oxidación a alta temperatura y la evolución superficial de un

acero de bajo carbono con alto contenido perlítico estabilizado con Titanio y Niobio, el cual tiene aplicación para la industria automotriz.

1.4 Objetivos Específicos.

1. Diseñar un reactor que permita el estudio de reacciones sólido-gas inmerso a alta temperatura y condiciones de atmósfera controlada.
2. Determinar la cinética de oxidación del acero (cambio en masa y cambio en espesor) en función del tiempo de oxidación, la temperatura del proceso y la atmósfera oxidante a la cual se expone la aleación.
3. El efecto de la atmósfera oxidante y la temperatura del proceso sobre las características morfológicas y micro estructurales de los óxidos formados durante los ensayos de oxidación.
4. Determinar la naturaleza química elemental y fases de los productos de oxidación mediante el detector de energía dispersiva (EDX) del microscopio electrónico de barrido (MEB) y mediante difracción de rayos-X (DRX).

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Acero de bajo contenido de carbono.

Los aceros de bajo contenido de carbono tienen una microestructura esencial de ferrita, calidad de estirado (DQ por su acrónimo Drawing Quality) calmados al aluminio con calidad de estirado (AKDQ por su acrónimo Aluminium Killed Drawing Quality) estos aceros son ejemplos que a menudo se usan como base de manufactura de diferentes aplicaciones, debido a su alto volumen de producción. [1]

Este tipo de acero genera ganancias para los fabricantes ya que puede comercializarse en una variedad de formas como componentes para carrocerías de automóviles donde no se comprometa las propiedades mecánicas, electrodomésticos, etcétera. La formabilidad y el aspecto superficial son vitales en la mayoría de las aplicaciones. Las propiedades importantes de este tipo de acero son:

- Acabado de la superficie

- Endurecimiento por deformación
- Sensibilidad de velocidad de deformación
- Anisotropía
- Liberación del efecto de límite de elasticidad
- Limite elástico

Respecto a los bajos contenidos de carbono y nitrógeno, los cuales son del orden de decenas de partes por millón son el resultado de un control cuidadoso del proceso de fabricación de acero y el uso de la desgasificación al vacío. Incluso con las mejores prácticas de fabricación de acero es imposible eliminar todo el carbono y nitrógeno del soluto, de modo que, para lograr una formabilidad óptima, es deseable eliminar los elementos intersticiales restantes de la solución sólida. [2]

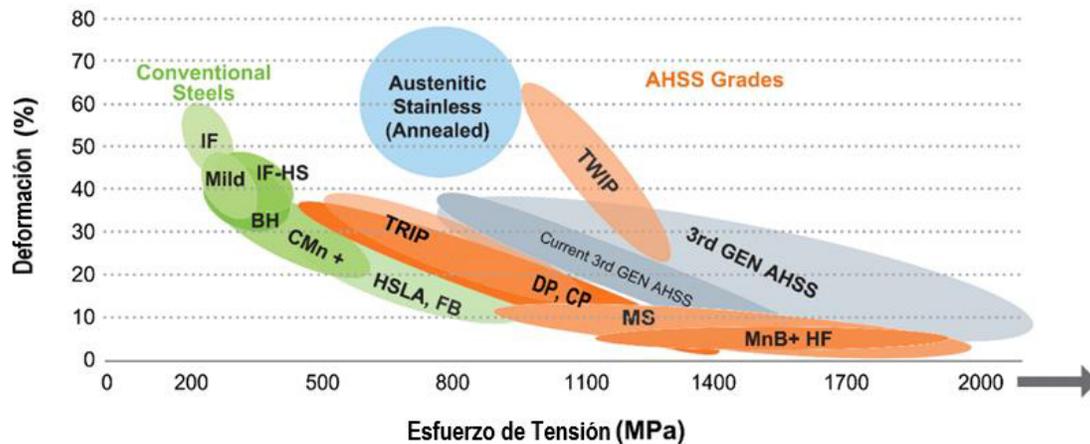


Figura 2.1 Comparativo de los diferentes tipos de aceros. [3]

2.2 Proceso de obtención.

El proceso para producir este tipo de acero inicia con la producción de acero líquido en un horno de arco eléctrico [4] o en un horno BOF [5]. Se emplea hierro esponja con un alto grado de metalización, agregando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para reducir el contenido de

azufre seguido de un tratamiento de desulfurización y la homogenización del metal líquido en un horno olla, agitando por medio de la inyección de gas argón a través de una entrada en la sección inferior del horno y una lanza en su parte superior. El proceso de descarburización a baja presión se lleva a cabo en una unidad desgacificadora al vacío RH o DH, en donde se reduce la concentración de los elementos intersticiales disueltos (Hidrogeno, Nitrógeno, Oxígeno y Boro) en el metal líquido y se ajustan además la composición química y la temperatura del acero. Posteriormente se transporta a colada continua en donde se producen planchones para finalmente reducir el espesor del planchón, una vez reducido el espesor se prosigue al decapado, que consiste en remover el óxido presente de la laminación en caliente, continua con la laminación en frío para reducir el espesor y hacer más resistente al metal. En la Figura 2.2 se muestra el proceso de obtención del acero.

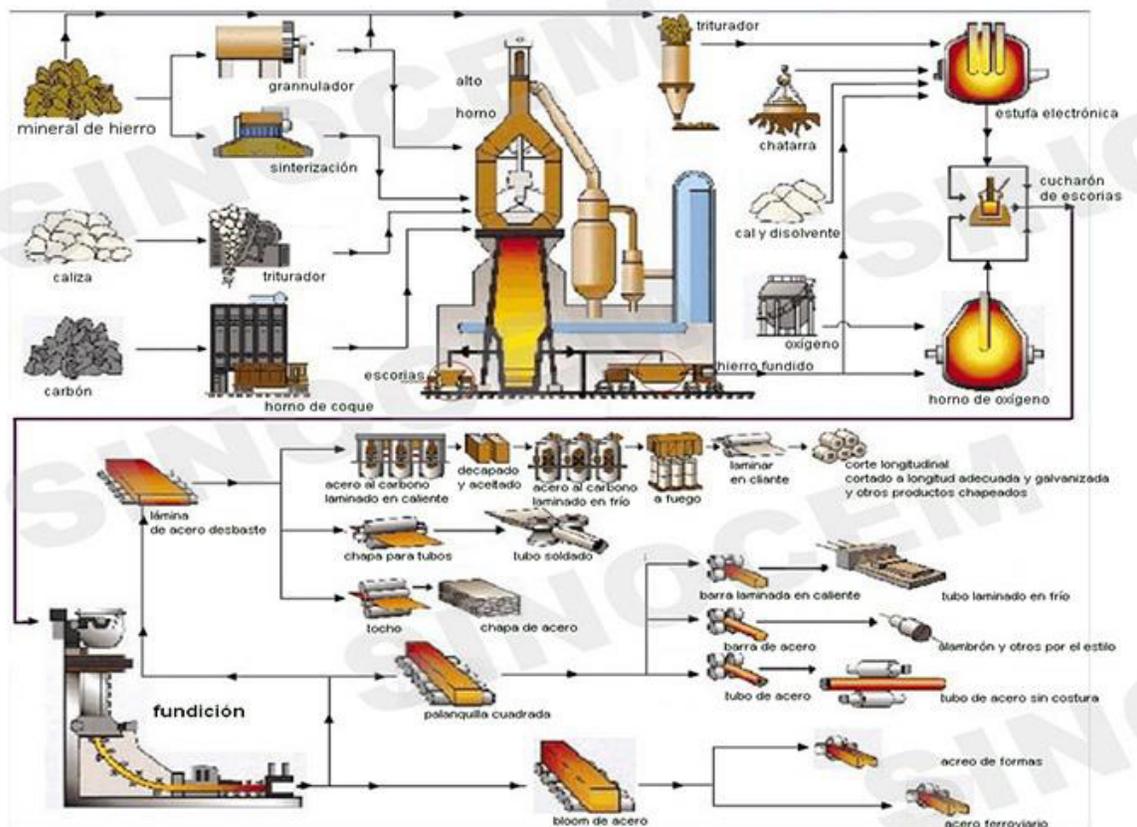


Figura 2.2 Esquema de fabricación del acero bajo carbono. [6]

El contenido de carbono a la salida del horno olla es alrededor del 0.03% con 600 ppm de oxígeno disuelto. Luego de 20 minutos en la unidad desgacificadora, el contenido de carbono se reduce a 20 ppm mientras que el Nitrógeno se reduce drásticamente por medio de la agitación con gas argón, enseguida se adiciona Aluminio para finalizar la desoxidación y dos minutos después, se agregan Titanio y Niobio para estabilizar el Carbono y Nitrógeno restantes, concluyendo el proceso después de unos minutos de mezclado.

Al salir de la unidad desgacificadora, se tienen en promedio 12 ppm de nitrógeno y 15 ppm de oxígeno [1,7]. Sin embargo, las operaciones metalúrgicas de vaciado y recalentado contribuyen a aumentar el contenido de nitrógeno por contaminación atmosférica, mientras que el contenido de carbono se incrementa por contaminación con los materiales refractarios de las ollas y el distribuidor, los polvos lubricantes utilizados en la colada continua y los elementos de aleación.

2.2.1 Efecto de elementos aleantes.

Los elementos de aleación proporcionan, mejoras significativas en las propiedades mecánicas de los aceros a través del refinamiento de grano, endurecimiento por solución sólida y por precipitación.

En los aceros al carbono, la principal función de los elementos microaleantes es el refinamiento de grano ferrítico y la contribución al endurecimiento por precipitación, los cuales dependen de los efectos complejos del diseño de la aleación y del tratamiento termomecánico.

2.2.2 Endurecimiento por precipitación.

El incremento en la resistencia de un acero se logra a través de la precipitación de niobio, titanio y vanadio con carbono y nitrógeno, que son bien conocidos como endurecedores por precipitación. La resistencia de cedencia se incrementa con el aumento de microaleantes.

2.2.3 Endurecimiento por solución sólida.

Los elementos de aleación son comúnmente usados para un endurecimiento por solución sólida son fósforo, silicio y manganeso. Sin embargo, la segregación del fósforo en los límites de grano, promueve la fragilidad en la laminación en frío. [7].

Una razón importante en el aumento de la producción de los aceros libres de intersticiales es su gran formabilidad, capaz de cumplir con los requerimientos en la industria automotriz.

Esta aleación es utilizada ampliamente en la elaboración de diferentes componentes como paneles interiores y exteriores no tan críticos, con el fin de minimizar considerablemente el peso del automóvil y maximizar la relación gasto-consumo de combustible.

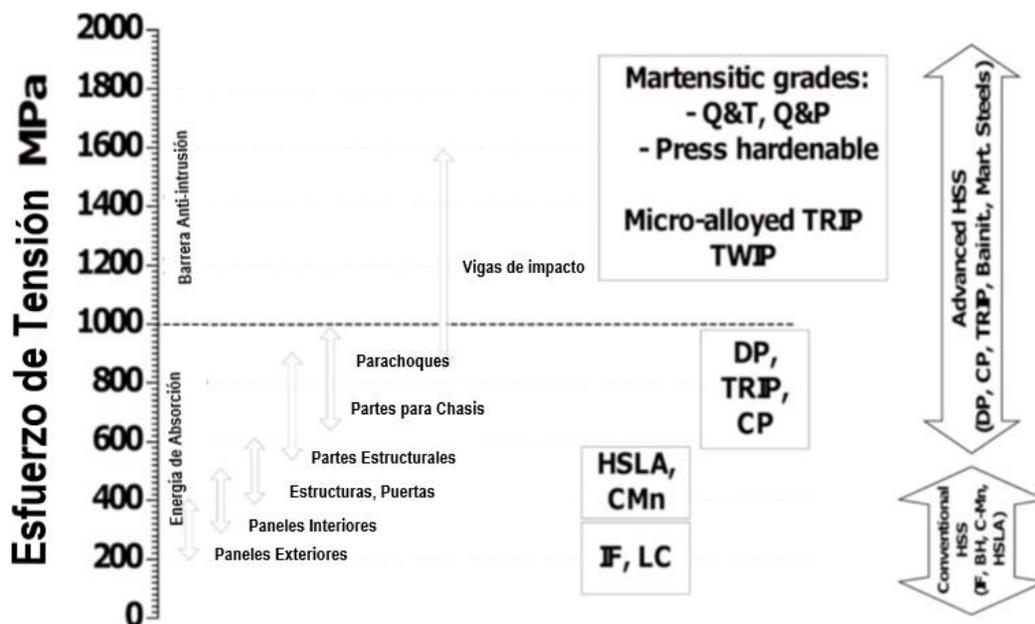


Figura 2.3 Comparación de los aceros en función del esfuerzo de tensión y sus aplicaciones en la industria automotriz. [8]

2.3 Proceso de deformado volumétrico.

Los procesos de deformación volumétrica se realizan en operaciones de trabajo en frío y caliente tanto por arriba como por debajo de la temperatura de recristalización. Para denominar al proceso como laminación en caliente o frío, es necesario revisar la temperatura homologa del proceso, la cual es la relación entre la temperatura de trabajo con la temperatura de fusión, donde si esta es mayor a 0.4 se puede considerar como trabajo en caliente. El trabajo en frío o debajo de la temperatura de recristalización es apropiado cuando el cambio de forma es menos severo y hay necesidad de mejorar las propiedades mecánicas, o alcanzar un buen acabado en la pieza final. El trabajo en caliente se requiere generalmente cuando involucra la deformación volumétrica de grandes piezas de trabajo.

La importancia tecnológica y comercial de los procesos de deformación volumétrica surge a partir de lo siguiente:

- Con las operaciones de trabajo en caliente se pueden lograr cambios significativos en la forma de las piezas de trabajo.
- Las operaciones de trabajo en frío se pueden usar no solamente para dar forma al producto, sino también para incrementar su resistencia mediante el endurecimiento por deformación.
- Estos procesos producen poco o ningún desperdicio como subproducto de la operación.

2.3.1 Laminación en Caliente.

El laminado es un proceso de deformación, en el cual el espesor del material de trabajo se reduce mediante fuerzas de compresión ejercidas por dos rodillos. Los rodillos giran para procesar el material de trabajo y simultáneamente apretarlo entre ellos para con esto producir una deformación plástica.

El proceso básico ilustrado en la Figura 2.4 es el laminado plano, que se usa para reducir el espesor de una sección transversal rectangular. La mayoría del laminado

se realiza en caliente debido a la gran cantidad de deformación requerida. Los metales laminados en caliente están generalmente libres de esfuerzos residuales y sus propiedades son isotrópicas. Las desventajas del laminado en caliente son que el producto no puede mantenerse dentro de tolerancias adecuadas, y la superficie presenta una capa de óxido característica.

2.3.2 Acabado Superficial.

El acabado superficial en materiales procesados mediante laminación en caliente suele ser más pobre que el obtenido por laminado en frío, debido en gran parte a que, el oxígeno reacciona con el metal de la superficie formando óxidos, que son forzados sobre la superficie durante la conformación. Los aceros y otros metales trabajados en caliente se suelen someter a un proceso de decapado en el que se usan ácidos para disolver la capa de óxido. [9,10]

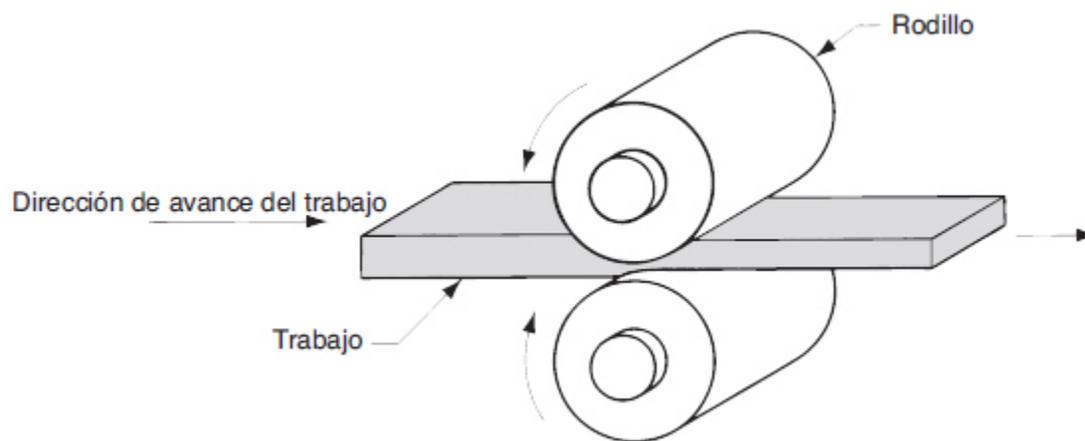


Figura 2.4 Esquema del proceso de laminación. [10]

2.3.3 Decapado en Aceros.

El decapado en aceros por ácido es un proceso utilizado para remover el óxido generado en la superficie del material durante las distintas operaciones como son, la fundición, forjado, laminado en caliente y el recocido.

El óxido formado dependerá por diversos factores que son la temperatura y el tiempo de trabajo, la atmósfera donde se lleva a cabo el proceso, composición química del mismo para poder removerlo de la superficie.

Las soluciones utilizadas para el decapado químico de aceros son ácido sulfúrico, clorhídrico, fluorhídrico, fosfórico y nítrico, que pueden llegar a actuar por separado o estar inmersos en una mezcla. [58]

2.4 Fenómeno de Oxidación a Alta Temperatura.

La formación de capas de óxidos en la superficie de aleaciones o metales puros se debe a la interacción de los gases combinado con la alta temperatura, esto crea una difusión de iones catódicos y anódicos sobre la misma, hasta formar una capa uniforme.

La cinética de crecimiento de óxidos sobre la superficie de metales puros y aleaciones está presente cuando son expuestos a temperaturas elevadas, teniendo presencia de atmosferas oxidantes, como el oxígeno puro, aire, vapor de agua, dióxido de carbono y dióxido de azufre.

El proceso de oxidación de un metal se describe de la siguiente manera:

- 1) La adsorción de moléculas de oxígeno de la atmósfera
- 2) Nucleación de óxido
- 3) Formación de una capa delgada de óxidos del metal base
- 4) Formación de una capa estable.

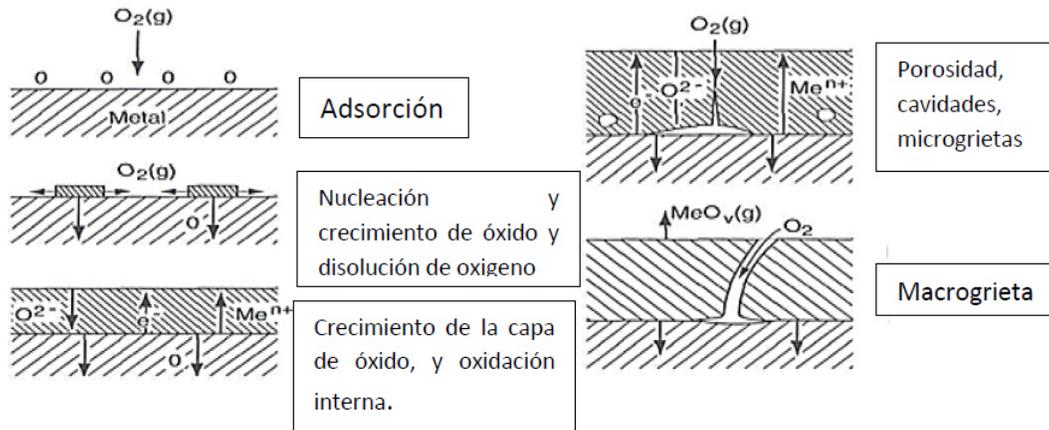


Figura 2.5 Formación de óxidos en alta temperatura. [11]

La reacción de oxidación entre el metal (M) y el oxígeno (O_2) contenido en la atmosfera puede ser discreta mediante la Ec. (2.1)



La reacción de oxidación será termodinámicamente posible si un óxido en la superficie está en equilibrio, es decir, cuando la presión parcial de oxígeno en la atmósfera es mayor que la presente en el óxido formado. [11]

2.5 Termodinámica de oxidación

La presión parcial de oxígeno, también conocida como presión de disociación del oxígeno en equilibrio con metal, es determinada por medio de la energía libre estándar de formación de óxido, ΔG , la cual es descrita por la siguiente expresión:

$$\Delta G^0 = -RT \left(\frac{\alpha_{MO_2}}{\alpha_{O_2}} \right) \quad \text{Ec. (2.2)}$$

Donde ΔG^0 es la energía libre de Gibbs, α_{MO_2} y α_M son las actividades del óxido y del metal, respectivamente y ρ_{O_2} la presión parcial de oxígeno.

La actividad de los elementos en aleaciones está dada por $\alpha_M = \gamma_M X_M$ donde γ_M y X_M son los coeficientes de activación y fracción molar respectivamente de M en la reacción.

Considerando un comportamiento ideal se le asigna el valor de la unidad a γ_M , por lo tanto se obtiene:

$$\Delta G^0 = RT \ln \rho_{O_2} \quad \text{Ec. (2.3)}$$

$$\text{O en } \rho(O_2) = \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad \text{Ec. (2.4)}$$

Esta ecuación permite determinar la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido desde la energía libre estándar de formación. [11]

2.6 Diagrama Ellingham-Richardson.

Estos diagramas tienen la función de mostrar datos termodinámicos importantes que refieren la formación de óxidos en metales puros o en aleaciones. En la Figura 2.6 se presenta un diagrama típico donde muestra la variación de energía de formación estándar (ΔG^0) del compuesto (óxido, sulfuro) contra su temperatura de formación y la presión parcial de la atmosfera en la cual ocurre la reacción.

Dichos diagramas son utilizados para comparar la estabilidad relativa de los óxidos para cada compuesto. En el diagrama Ellingham-Richardson presenta condiciones de temperatura y presión parcial de oxígeno para las cuales es posible que se genere cierto óxido, sin embargo, la limitante de dicho diagrama, es que no toma en cuenta la cinética de crecimiento de óxidos, [11]

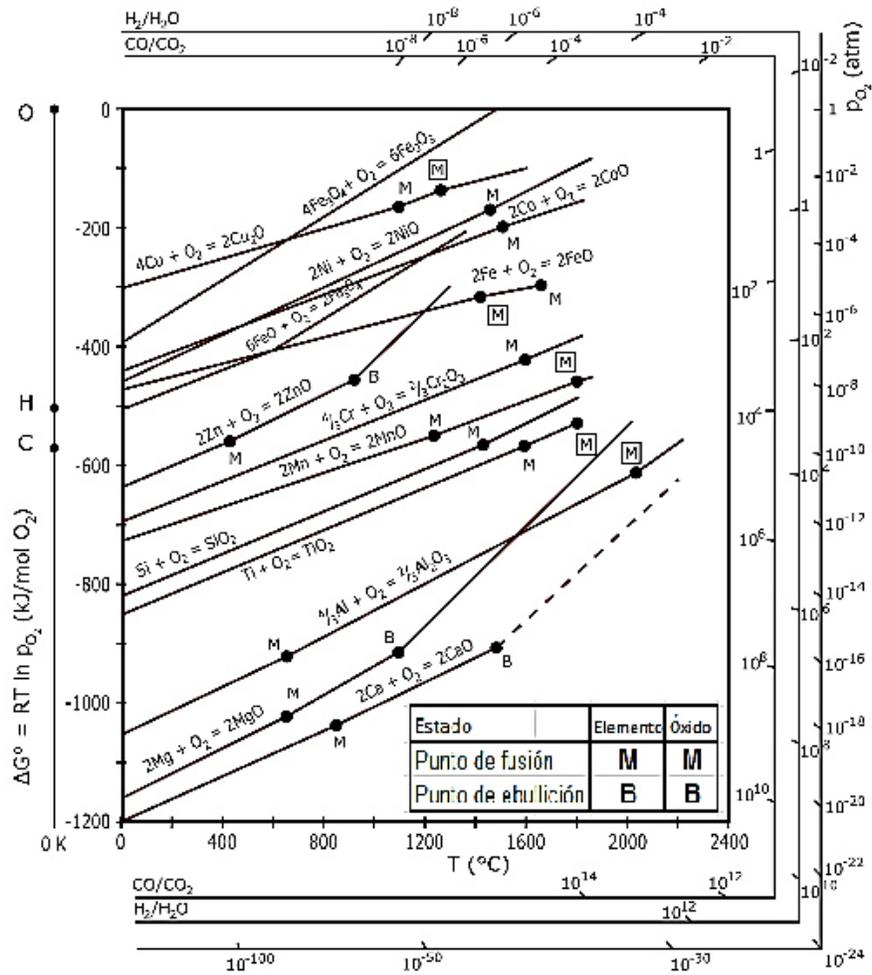


Figura 2.6 Diagrama Ellingham-Richardson para varios óxidos [11]

2.7 Defectos estructurales en Óxidos metálicos.

Los compuestos no estequiométricos son aquellos que no presentan proporciones de sus componentes en equilibrio. Un compuesto no estequiométrico se considera un material semiconductor debido a que presenta una alta conductividad tanto iónica como electrónica. El crecimiento de una capa de óxido se atribuye al movimiento de iones y electrones del metal y de oxígeno de la atmósfera a través de la capa inicial, una vez estabilizados estos compuestos son considerados semiconductores. Por su comportamiento, se dividen en dos apartados: semiconductores positivos (tipo "p") y semiconductores negativos (tipo "n").

2.7.1 Óxido tipo “p”

Estos óxidos tipo “p” carecen de iones de metal o un exceso de iones no metal (aniones), en este caso puede considerarse que tienen un exceso de oxígeno. Dichos compuestos mantienen su neutralidad por medio de cationes que incrementan su estado de valencia favoreciendo la creación de vacancias, formando huecos o sitios altamente positivos.

Los óxidos tipo “p” conducen electrones por medio de los huecos positivos. El número de vacancias que estarán presentes en la red, considerando que los defectos en la red son los que determinan la conductividad electrónica, la cual está ligada con la presión parcial de oxígeno, donde un exceso de O_2 en la interface óxido-gas favorece la creación de más vacancias en la red.

Un ejemplo para óxidos tipo “p” es el óxido de níquel (NiO) el cual se muestra en la Figura 2.7.

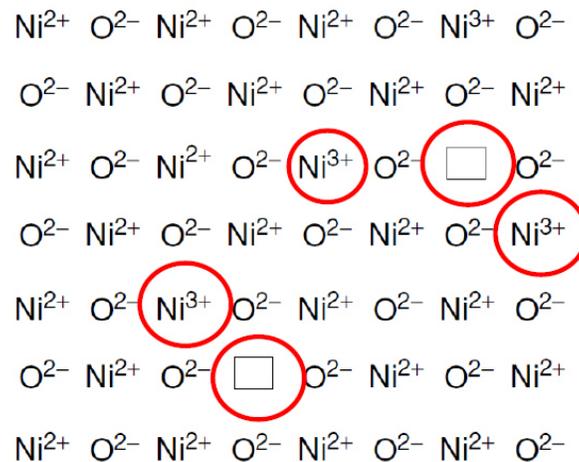


Figura 2.7 Ejemplo del óxido tipo “p” (NiO). [13]

2.7.2 Óxido tipo “n”

Este tipo de óxidos son llamados semiconductores tipo “n”, se presentan de dos maneras, por exceso de metal debido a las vacancias de aniones presentes, y el otro caso por exceso de cationes en los sitios intersticiales de la celda unitaria.

Al existir un exceso de metal, la conducción ocurre mediante el movimiento de cationes sobre los sitios intersticiales y la conducción eléctrica por medio de la atracción del excedente de electrones excitados presentes en la banda de conducción.

En otro rubro, al existir un exceso de cationes, un número equivalente de electrones se colocan en los sitios intersticiales de la red debido a las vacancias aniónicas en la red unitaria, por lo tanto, se favorece a la conducción de electrones por medio de estas vacancias, cuando existe un aumento en la presión parcial de oxígeno, la conducción de los electrones se reduce. [14]

Un ejemplo de óxido tipo “n” es el óxido de zinc (ZnO), donde presenta los electrones libres y cationes intersticiales de Zn^{+2} . [11]

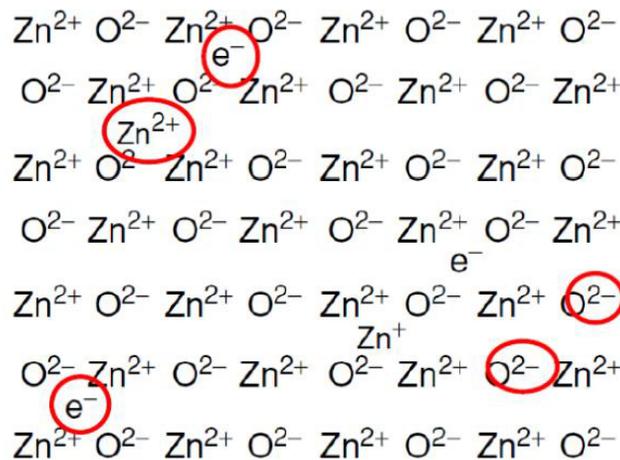


Figura 2.8 Ejemplo de óxido tipo “n” (ZnO). [14]

2.8 Ley de Fick.

Esta ley relaciona el movimiento de materia en estado sólido o bien, difusión. La primera ley establece, que un movimiento binario a temperatura y presión constante con un movimiento de átomos en una sola dirección es la forma típica que representa el crecimiento de un óxido sobre un metal puro.

Dicho postulado establece que el flujo de transferencia de masa es proporcional al gradiente de concentración de un área por unidad de tiempo que es proporcional a la distancia $\frac{\partial c}{\partial x}$, expresándose como:

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad \text{Ec. (2.5)}$$

donde **J** es el flujo o la cantidad de masa que difunde por unidad de tiempo a través de un área dada (g/cm²-seg), **D** es el coeficiente de la movilidad de los átomos (g/cm³).

El crecimiento de óxidos está más relacionada con la segunda ley de Fick, la cual relaciona la variación de la concentración de oxígeno con respecto al tiempo

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad \text{Ec. (2.6)}$$

Donde $\frac{\partial}{\partial x}$ es el diferencial de distancia a la superficie, si se supone que el coeficiente D como una constante, se obtiene:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} D = \frac{\partial c}{\partial t} \quad \text{Ec. (2.7)}$$

donde $\frac{\partial C}{\partial t}$ es el cambio de concentración de las especies metálicas y no metálicas a través de la capa, es variable, es decir; que el gradiente de concentración se establecen a lo largo de la capa, lo cual controla la rapidez de crecimiento que se expresa como:

$$x^2 = 2k_p t + C \quad \text{Ec. (2.8)}$$

donde k_p es el coeficiente de crecimiento parabólico en unidades de espesor de capa de óxido o en cambio en masa, x indica el cambio en masa por la oxidación o el espesor de la capa de óxido formado, t indica el tiempo al cual se lleva a cabo la reacción y C es una constante de integración. [15]

2.9 Mecanismos de difusión.

El crecimiento de la capa de óxido en un metal se realiza por medio de aniones y cationes en la superficie de interacción. El crecimiento de esta capa depende de variables tales como la presión parcial de oxígeno y los defectos en la red cristalina del material. En un sólido cristalino una vacancia se puede mover de un lugar a otro y este movimiento se explica por medio de varios mecanismos relacionados con los defectos que pueden existir dentro del mismo. [16]

La Figura 2.9 describe los tipos de mecanismos por los cuales se pueden llevar a cabo la difusión iónica.

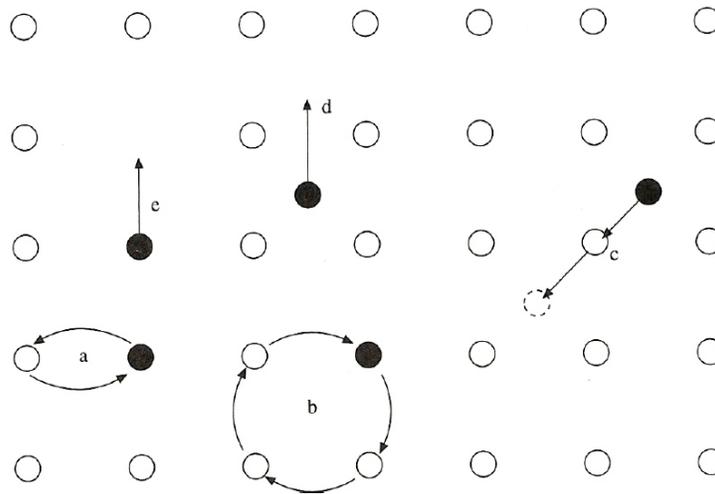


Figura 2.9 Mecanismos de desplazamiento de difusión a) mecanismo de intercambio, b) mecanismo de anillo, c) mecanismo intersticial, d) movimiento de átomo intersticial, e) mecanismo de vacancia. [17]

2.9.1 Mecanismo de intercambio.

Este mecanismo se desarrolla a través del intercambio de átomos de lugar a otro distinto en ubicación, pero de las mismas características dentro de la red cristalina. Este intercambio requiere de una gran energía para que ocurra, por lo que este mecanismo no es muy común en metales.

2.9.2 Mecanismo de anillo.

Este mecanismo ocurre con el movimiento de cuatro átomos, los cuales forman un círculo natural en un cristal. Este mecanismo se lleva a cabo mediante el aumento en las vibraciones de los átomos involucrados como resultado de la presencia de energía térmica.

2.9.3 Mecanismo intersticial.

Se lleva a cabo cuando un átomo intersticial se mueve hacia la siguiente posición sin dejar de tener su carácter intersticial en la red.

2.9.4 Mecanismo de vacancia.

Es uno de los mecanismos más comunes, se realiza cuando un átomo pasa de su posición regular hacia la vacancia más cercana.

Los mecanismos de intercambio y de anillos se llevan a cabo en cristales perfectos, debido a que presentan espacios libres para el movimiento de los átomos y los mecanismos de vacancia, intersticial, movimiento de átomo intersticial ocurren en cristales con defectos, los cuales tienen lugar en fenómenos tales como la oxidación. [17]

2.10 Efecto Kirkendall.

Cuando dos metales con gran diferencia en los valores de sus coeficientes de difusión, se ponen en contacto, se genera una diferencia en cuanto al transporte de materia en la red entre los átomos de cada metal, esto es denominado efecto Kirkendall.

Este fenómeno ocurre por un flujo de átomos a través de las vacancias, las cuales se mueven de diversas maneras para mantener el equilibrio del iónico y electrónico en los metales activos. [17]

Otro aspecto a tomar en cuenta es la concentración de vacancias, ya que cuando esta se encuentra por encima del punto de equilibrio, las vacancias son disociadas en dislocaciones, límites de grano u otros defectos de red, y cuando se encuentran por debajo de ese punto, la concentración de vacancias se da en zonas de discontinuidad. El resultado de esta sobresaturación de vacancias se expresa como la formación de poros o huecos dentro de la red.

Smigelskas y Kinkerdall [17] demostraron que los átomos de zinc y de cobre se mueven a diferente velocidad a través del latón a cierta concentración y temperatura.

Pfiel [18] demostró que las marcas son causadas por la diferencia en velocidad de difusión entre cationes y aniones en los óxidos.

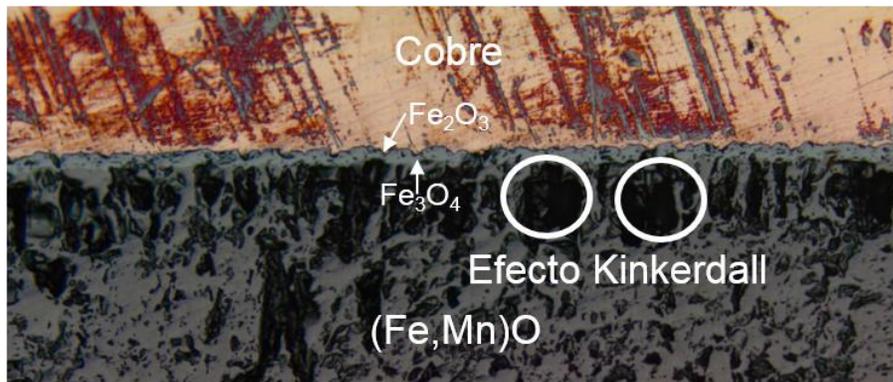


Figura 2.10 Efecto Kinkerdall presente en material.

2.11 Cinética de Oxidación.

Como fue comentado anteriormente, el diagrama Ellingham-Richardson es necesario ya que determina si una reacción de oxidación puede ser llevada a cabo con ciertas variables termodinámicas, sin embargo, no proporciona información que relacione la rapidez de formación de óxidos del metal o su cinética de oxidación.

La velocidad de crecimiento es una manifestación de que tan rápido ocurrirá una reacción entre el oxígeno y los componentes metálicos, la expresión matemática del crecimiento de un óxido en un metal o aleación depende de factores como son: la presión parcial de oxígeno, la temperatura del sistema, la preparación de la superficie antes de la oxidación y la existencia de un tratamiento térmico previo al metal, es decir, su microestructura.

El crecimiento de un óxido puede ser descrito mediante tres relaciones de crecimiento que son lineal, parabólico y logarítmico. Existe un crecimiento para lineal que se caracteriza por la combinación de un crecimiento parabólico y lineal, dicho comportamiento, se presenta en etapas tempranas a la oxidación.

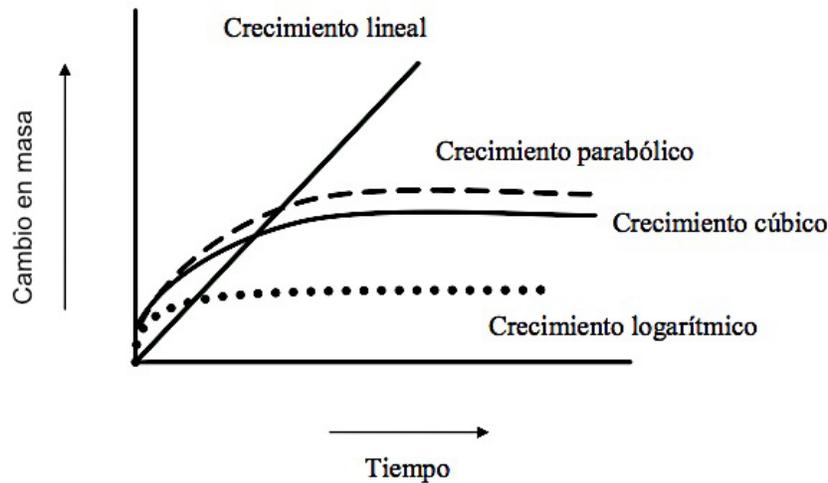


Figura 2.11 Esquema de los diferentes tipos de crecimiento de óxido (ganancia de espesor) en función del tiempo. [11]

El zinc en rangos de 225°C y 375°C oxida manteniendo un comportamiento logarítmico, según datos obtenidos por Vernon y col. [19] y Moore y col [20]. El aluminio a temperaturas inferiores a 350°C, presenta oxidación logarítmica inversa según Shimizu y col. [21]. Esto podría ir mejor donde le corresponde, es decir en la sección de crecimiento logarítmico

2.11.1 Crecimiento lineal

El crecimiento lineal en un óxido presenta una característica de una rapidez de crecimiento constante con respecto al tiempo y es independiente de la cantidad de oxígeno en la atmósfera consumido en la reacción. La ecuación que refleja este comportamiento es:

$$X = K_1 t + D \quad \text{Ec. (2.9)}$$

donde K_1 es el coeficiente de crecimiento lineal, t indica el tiempo de exposición, x es el cambio de masa o la ganancia de espesor de la capa de óxido formado, D es una constante de integración.

La razón de crecimiento lineal está asociada con la formación de capas no protectoras y que son propensas a desarrollar grietas o defectos que facilitan la reacción entre el metal y el oxígeno. [11]

El manganeso y niobio son metales que se oxidan de acuerdo al crecimiento lineal. El manganeso entre 475°C y 574°C oxidado en oxígeno puro presento oxidación lineal, de acuerdo con el estudio realizados por Leontis y Rhines [22]; mientras que el niobio a 1000°C siguió este comportamiento, según el trabajo realizado por Roberson y Rapp [23].

2.11.2 Crecimiento parabólico

El fenómeno de oxidación que sigue dicha relación se caracteriza por una disminución de la velocidad de oxidación con respecto al tiempo en que ocurre este fenómeno. Este tipo de crecimiento se describe por la siguiente ecuación:

$$X^2 = 2K_p t + C \quad \text{Ec. (2.10)}$$

donde X es el cambio en masa (g) o el cambio en espesor de la capa de óxido (μm), K_p es el coeficiente de crecimiento parabólico en unidades de espesor de la capa o el cambio en masa x , que indica el cambio de masa por la oxidación o el espesor

del óxido formado, t indica el tiempo en el cual se lleva a cabo la reacción y C es una constante de integración.

En la mayor parte de los metales y aleaciones se observa un comportamiento tipo parabólico a altas temperaturas. El mecanismo físico que controla el desarrollo de este tipo de comportamientos es la difusión de iones o electrones a través de la capa inicial de óxido.

2.11.3 Crecimiento logarítmico

Este crecimiento está relacionado con la formación de capas delgadas de óxidos debido a interacciones oxígeno-metal que se desarrollan a baja temperatura, para los cuales el espesor de la capa de óxido se considera dentro de un rango de películas delgadas de óxido (1000 Å). La velocidad de reacción empieza con un crecimiento muy acelerado para después pasar a un régimen de crecimiento moderado o lento.

Existen dos formas de crecimiento logarítmico directo e inverso, los cuales son representados matemáticamente mediante las ecuaciones

$$\text{Comportamiento logarítmico directo } X = K \log (t) + A \quad \text{Ec. (2.11)}$$

$$\text{Comportamiento logarítmico inverso } \frac{1}{X} = B + K' \log (t) \quad \text{Ec. (2.12)}$$

donde X es el cambio en masa (mg) o el cambio de espesor (μm) de la capa de óxido, t indica el tiempo al cual se llevó a cabo la oxidación, K y K' son los coeficientes del comportamiento logarítmico directo e indirecto. [18]

2.12 Teoría de oxidación de Wagner de crecimiento parabólico.

Cuando la oxidación de metales da como resultado la formación de una capa de óxido compacta y el suficiente oxígeno está disponible en la superficie, la velocidad de reacción se da debido a procesos de difusión en estado sólido a través de la capa de óxido, por lo tanto, con el incremento del espesor del óxido aumenta la distancia de difusión y por consiguiente la velocidad de reacción decrece con el tiempo. [11]

La teoría de oxidación de Wagner [24] describe el crecimiento de una capa de óxido sobre la superficie de un metal lo cual ocurre siguiendo una relación parabólica. La teoría de Wagner supone los siguientes principios:

1. La capa de óxido es delgada, compacta y está perfectamente adherida al sustrato.
2. La velocidad de crecimiento es controlada por el movimiento de iones y electrones a través de la capa de óxido.
3. Se establece el equilibrio termodinámico, en las interfaces metal-óxido y óxido-gas.
4. El óxido muestra una pequeña desviación de estequiometría por lo tanto, el flujo de iones independiente de las posiciones dentro de la capa.
5. La capa de óxido es de mayor espesor en comparación con las distintas donde los efectos de la carga espacial se producen (doble capa eléctrica).
6. La solubilidad del oxígeno en el metal debe ser despreciada.

El gradiente de actividad química en ambas superficies de contacto metal-óxido y óxido-gas se establece a través de la capa de óxido. Este fenómeno se debe a la migración de iones tanto metálicos como no metálicos a través de la capa en direcciones opuestas.

Esta migración de iones cargados proporciona la migración de iones metálicos de la superficie a través de la capa hacia la atmósfera. En la siguiente figura se describe la migración de iones en el resultado de una transferencia de carga entre la migración de cationes, iones y electrones a través de la capa de óxido.

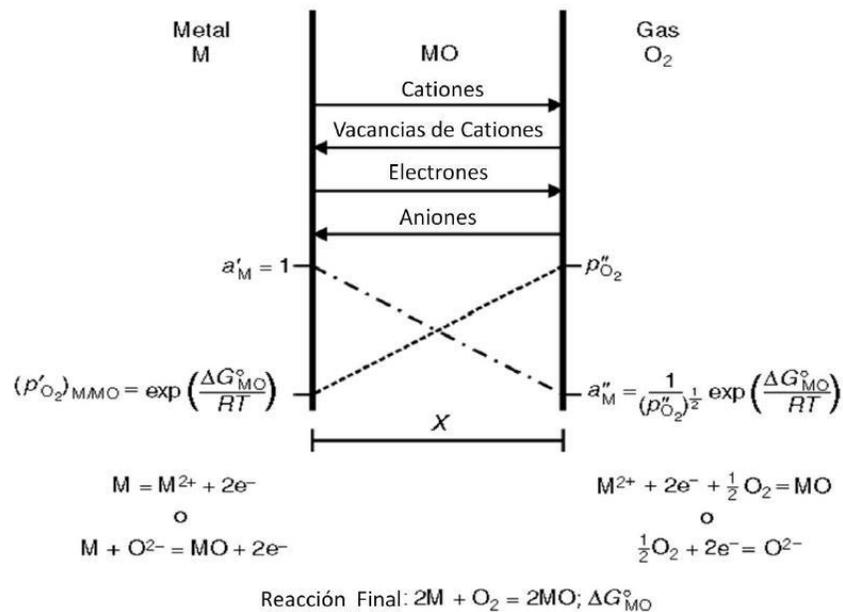


Figura 2.12 Diagrama de formación de óxido de acuerdo a la teoría de Wagner.

[11]

2.13 Oxidación de hierro.

Cuando el hierro es oxidado a temperaturas mayores de 570°C, presenta un crecimiento de capa de óxido, que normalmente ocurre de manera parabólica y en su microestructura se tiene la presencia de tres fases: wüstita (FeO), magnetita (Fe₃O₄) y hematita (Fe₂O₃).

Cuando el acero es expuesto a alta temperatura en atmosfera oxidante, en el caso de aire, la capa de crecimiento de la misma consiste de tres fases, las cuales se mencionaron anteriormente. Es importante mencionar, que se han realizado

una gran cantidad de estudios diferentes sobre el fenómeno de oxidación a alta temperatura de una gran variedad de metales pero el hierro presenta un interés particular debido a su gran abundancia y aplicaciones prácticas.

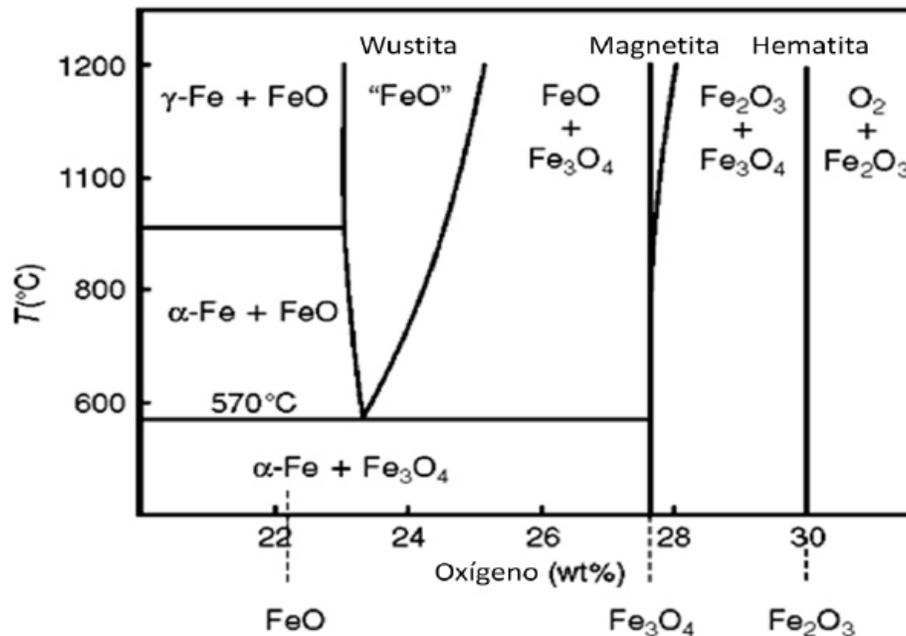


Figura 2.13 Sección del diagrama de fases hierro-oxígeno. [11]

La fase wüstita (FeO) es un semiconductor tipo "p", el cual presenta un déficit de metal, debido a la alta concentración de vacancias-cationes favorece una alta movilidad de iones y electrones. Engell [25,26] descubrió un rango amplio de estequiometría para wüstita, $\text{Fe}_{0.88}\text{O}$ a $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ a 1000°C , por debajo de la temperatura de 570°C no se encontró la formación de dicho óxido, Figura 2.13, debido a su inestabilidad, que las capas son normalmente compuestas por otras dos especies de óxido de hierro, magnetita y hematita.

Respecto a la fase magnetita (Fe_3O_4) además de ser un semiconductor tipo "p" con exceso de iones de oxígeno, presentan bivalentes, Fe^{2+} con estructura

octaédrica y Fe^{3+} tetraédrica, en los dos casos, los iones difunden por medio de vacancias presentes en ambas estructuras. Debido a esta característica, a este compuesto se le considera un espinel inverso [27].

La fase hematita (Fe_2O_3) es un semiconductor tipo “n” en el cual los aniones difunden. Esta fase en particular presenta dos estructuras, α - Fe_2O_3 , la cual es estructura romboédrica y γ - Fe_2O_3 que presenta una estructura cubica. A temperatura por encima de 400°C solo se presenta α - Fe_2O_3 por lo cual solo esta es considerada [27].

La gran variedad de defectos presentes en la fase wüstita que favorece un crecimiento mayor con respecto a las demás capas, magnetita y hematita, atribuye que la proporción de espesor entre las capas es de 95:4:1, que ha sido observada a temperaturas comprendidas entre 800° y 1000°C [27].

La Figura 2.14 muestra el mecanismo de oxidación del hierro al superar los 570°C . Se presenta también la dirección de difusión, y las reacciones establecidas en diferentes regiones a lo largo de la capa

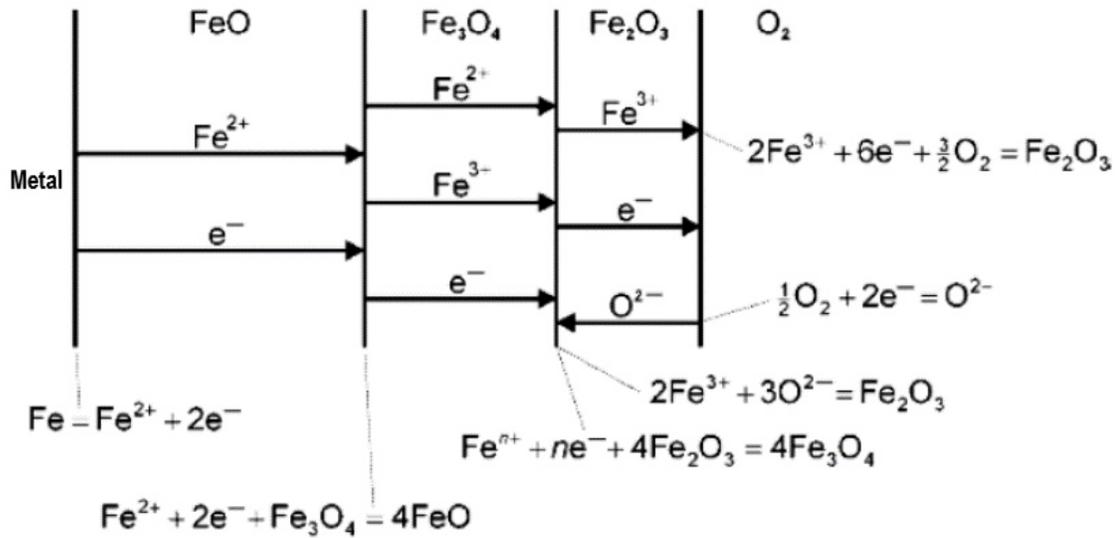


Figura 2.14 Mecanismo de oxidación del hierro por encima de los 570°C. [11]

Se ha reportado que por encima de 250°C, el hierro presenta un comportamiento parabólico al exponerlo a atmosferas oxidantes de aire y oxígeno puro [28,29,30].

2.14 Oxidación del silicio.

El silicio es un elemento que presenta alta resistencia a la corrosión, tiende a formar capas delgadas de óxido protector a lo largo del sustrato al ser aleado con el hierro. En ocasiones, este material forma capas de óxido muy delgadas, como las obtenidas por Law [31] al exponer el silicio de 730°C a 1030°C con bajas presiones de oxígeno.

Cuando este metal se encuentra en el hierro y acero, al ser estos materiales expuestos a altas temperaturas, se fomenta la formación de un silicato de hierro conocido como Fayalita (Fe_2SiO_4). Este compuesto normalmente reduce la rapidez de oxidación de aleaciones que lo contienen o pueden formar, pero al superar la temperatura de formación de su eutéctico que es 1177°C [32,33] forma una fase líquida.

A continuación se muestra el diagrama de fases correspondiente a la oxidación del silicio en presencia del hierro, ver Figura 2.15.

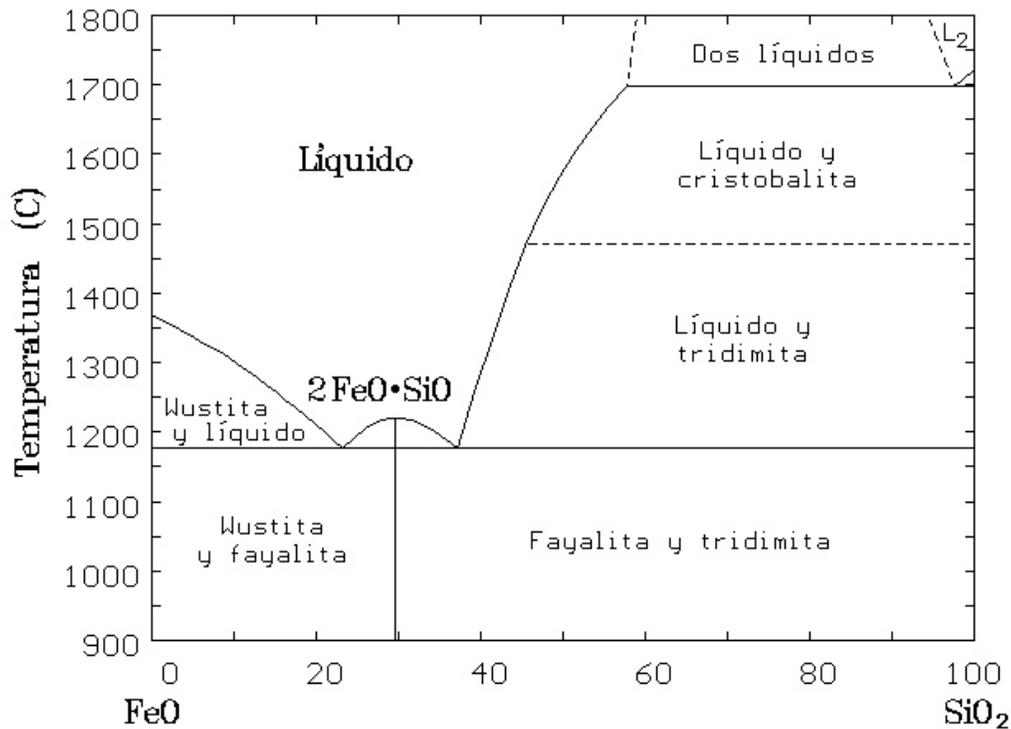


Figura 2.15 Diagrama de fases FeO-SiO₂. [34,35]

La oxidación del silicio ha sido reportada como parabólica por McAdam y Geli [36], como resultado de exponer el material a temperaturas entre 500°C y 900°C. Evans y Chatterji [37] oxidaron encontrando la formación de cristobalita, aun y cuando tridimita es la forma más estable a estas temperaturas.

El estudio de oxidación a alta temperatura en aceros con silicio en el rango de 700°C a 1200°C ha sido reportado y discutido por diversos investigadores en años recientes, entre ellos Hou y Stringer [38], los cuales oxidaron acero con silicio a 1100°C durante 20 a 50 horas y presentaron una gran cantidad de oxidación interna la cual la atribuyen al contenido del silicio en el acero.

Lo anterior fue corroborado por Zhang y col. [39], quienes oxidaron aleaciones hierro-silicio con diversos contenidos de silicio y llegaron a la conclusión que la oxidación interna incrementa cuando se incrementa el contenido de silicio en el acero.

Parezanovic y col. [40], al igual que Kusabiraki y col. [41], estudiaron el efecto de la variación de los diversos contenidos de silicio en aceros y como repercutían estos en la oxidación interna y la morfología de los óxidos.

2.15 Oxidación interna.

Este fenómeno se debe al proceso en el cual oxígeno difunde dentro de una aleación o metal y causa una formación de óxidos de uno o más elementos reactivos por debajo de la interface oxido-metal.

Para que se lleve a cabo dicho fenómeno, es necesario que ocurra lo siguiente:
[11]

1. El valor de ΔG^0 de formación del óxido metálico soluto, BO_v , debe ser más negativo que el ΔG^0 de formación del óxido metálico base.
2. El valor de ΔG^0 de la reacción $B+vO = BO_v$ debe ser negativo. Entonces el metal base debe tener la solubilidad y Difusividad para el oxígeno el cual es suficiente para establecer la actividad requerida para disolver oxígeno O en la reacción.
3. La concentración del soluto de la aleación debe ser más bajo que el requerido para la transición de oxidación interna a externa.
4. Ninguna capa en la superficie debe prevenir la disolución del oxígeno en la aleación al inicio de la oxidación.

El oxígeno se disuelve en la base del metal y difunde hacia el interior a través de la matriz metálica, el cual contiene partículas de óxido previamente precipitado. La

nucleación de los precipitados se establece paralela a la superficie de la muestra por la difusión del oxígeno hacia el interior y la difusión hacia el exterior del soluto.

La Figura 2.16 muestra esquemáticamente el proceso de oxidación interna.

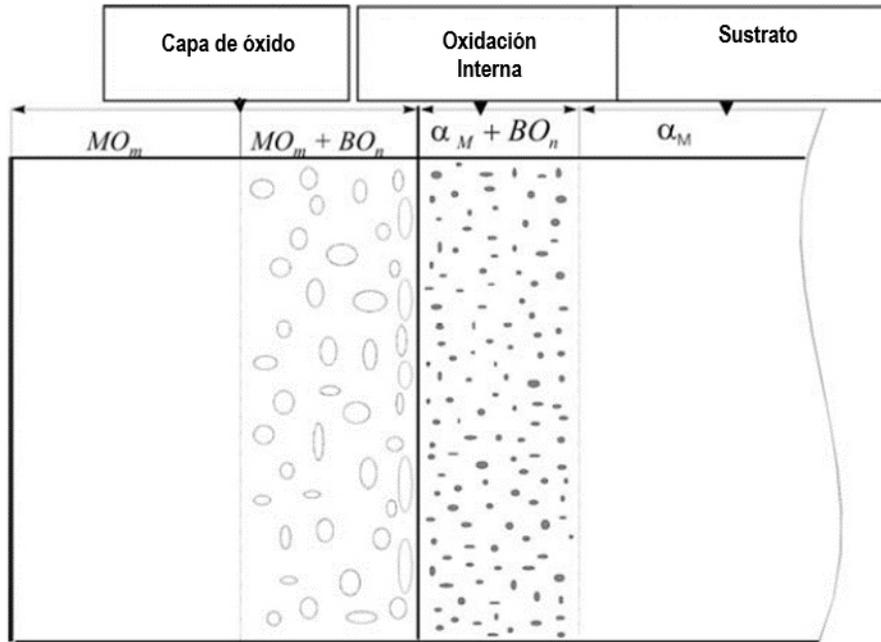


Figura 2.16 Mecanismo de oxidación interna. [42]

2.16 Efecto del vapor de agua como atmosfera oxidante.

El vapor de agua está presente en casi todas las atmósferas donde se utilizan materiales metálicos a altas temperaturas para procesos industriales y predominantemente en los sectores de generación de energía, petroquímica y aeroespacial.

Además, un gran número de estudios sobre la oxidación de metales y aleaciones han descrito resultados en los que la $p(O_2)$ se controló mediante el uso de mezclas H_2 / H_2O . El efecto de la presencia de vapor de agua puede afectar significativamente el comportamiento de oxidación a alta temperatura del hierro y sus aleaciones.

Rahmel y Tobolski [43] estudiaron la oxidación del hierro en el rango de 750-950°C en mezclas de oxígeno / agua con 2-69% de vapor de agua. Informaron que a 750 °C no hubo efecto del vapor de agua sobre la tasa de oxidación, sino que a 950°C y con la mayor concentración de vapor de agua la tasa de oxidación se incrementó en un factor de 1,6. El óxido presentaba una capa externa compacta y una capa interior porosa y el hidrógeno también se disolvió en el metal. Se propuso que el aumento de la oxidación en presencia de vapor de agua se debía a una reacción de disociación en los poros del óxido que contenía H_2O y H_2 . La reducción del óxido se produce en el borde exterior del poro y la oxidación de iones de hierro o metal en la superficie interna, transportando así oxígeno hacia dentro a una aceleración de la reacción.

Para que este mecanismo funcione, es necesario que el hidrógeno o el vapor penetren el óxido y el poro. La sugerencia inicial de Rahmel y Tobolski fue que el vapor penetró en el óxido debido a la formación de micro canales de acuerdo con un mecanismo propuesto por primera vez por Mrowec [44] en el que se sugiere que la difusión más rápida de cationes en el límite de grano en comparación con la red haría que la región del límite de grano se abriera. Sin embargo, como se ha señalado por Kofstad [45], se podría esperar que el acceso de gas por el canal abierto

permitiera que ocurriera la oxidación allí y así cerrar el canal de límite de grano. Propuso que la presencia de canales es el resultado de una fluencia lenta y deformación plástica en el óxido.

Se propone que los protones se disuelven en el exterior y se difunden hacia el interior para interactuar con el poro y el vapor se transporta a través de micro-grietas en el óxido.

Tuck et al. [46] encontraron resultados similares para el hierro puro en vapor de agua al 12% más oxígeno a 950°C. En estos estudios la velocidad se incrementó en un factor de dos con respecto al encontrado en especímenes de oxígeno. Algunos especímenes se calentaron en atmosfera inerte de Argón antes de la introducción de los gases oxidantes y se observó, que el hierro se oxidó a la misma velocidad en vapor de agua que en oxígeno puro a 950°C

El acero generalmente se oxida más lentamente que el hierro puro en oxígeno, pero cuando se añadía vapor de agua, las tasas de crecimiento del óxido son las mismas. La velocidad de oxidación del acero se incrementó en presencia de vapor, ya sea inmerso en Argón o en la atmósfera oxidante. Se formaron óxidos compactos y porosos en la mezcla de oxígeno al 12% de vapor de agua, mientras que en la de oxígeno ocurrió una fragmentación. Las capas compactas sólo se encontraron en muestras planas de hierro puro, mientras que las escamas porosas se formaron en todas las formas de muestra de acero dulce.

Evidentemente, la presencia de vapor disminuye la plasticidad. Se propuso que el hidrógeno se disuelve en el óxido y se aumenta la plasticidad de la capa mediante mecanismo de formación de huecos que favorecen el movimiento de dislocaciones lo cual aumenta el volumen de la zona distorsionada alrededor de la dislocación permitiendo así un movimiento más fácil a través de estos sitios.

2.16.1 Morfología.

El efecto del vapor de agua sobre la microestructura del óxido se puede observar en la formación de whiskers (o nódulos), cambios en la formación de poros y en el tamaño del grano de óxido. Se encontraron nódulos con frecuencia cuando el vapor de agua estaba presente en el medio ambiente de oxidación del hierro [47,48,49]. El mecanismo de formación de nódulos discutido por Raynaud y Rapp [50] y propuesto por primera vez por Tallman y Gulbransen [51] que es generalmente aceptado, implica la difusión superficial dentro de una estructura hueca que resulta de la presencia de una dislocación en el óxido. El crecimiento de los nódulos es más pronunciado en atmósferas que contienen vapor de agua debido a una disociación más rápida del vapor de agua en comparación con el oxígeno, por ejemplo. Zeng y Young (56) observaron formación de nódulos en las mezclas de gases que contenían CO_2 , y sugirieron que un mecanismo similar operaba con fácil disociación de la molécula de CO_2 . También sugieren que un aspecto importante de la formación de nódulos es que la forma es catalíticamente activa en la promoción de la disociación del oxidante.

Se observa que el crecimiento de nódulos está controlado por una reacción superficial y por lo tanto se observará una cinética lineal, pero a medida que el óxido crece en espesor proceso de limitación de velocidad para el crecimiento de la capa de óxido es controlado por difusión.

Raynaud y Rapp [50] señalan también que los nódulos se formaron sobre óxido de níquel cuando el níquel fue expuesto a 1000°C en atmósfera de vapor de agua. Los efectos del vapor de agua sobre la cinética de oxidación del níquel eran insignificantes, aunque, como se acaba de informar, los detalles de la morfología del óxido pueden ser modificados por la presencia de vapor de agua sin alterar significativamente la cinética de oxidación.

Frecuentemente se observan capas de óxido porosas cuando hay vapor de agua, particularmente si hay grandes cambios en la cinética de oxidación. La oxidación del hierro puro, se recordará que la observación de la porosidad se relacionó con la geometría de la muestra para material de alta pureza, donde Tuck et al. [46] observaron capas de óxido compactas sobre superficies planas, pero óxidos porosos sobre superficies curvas no se observó tal distinción. Por lo tanto, parece que para el hierro al menos, la formación de poros en el óxido no es una consecuencia directa del vapor de agua en sí, sino más bien el resultado de las altas tasas de oxidación que son causadas por la presencia de vapor de agua. Sin embargo, para el caso del hierro y sus aleaciones, el hecho de que exista una estructura porosa da lugar al mecanismo de Rahmel y Tobolski [43] para la oxidación en el que el vapor es transportado a través del poro mediante una reacción de disociación.

Se forma óxido nuevo en la interface metal / óxido y el óxido se disocia en el lado óxido / gas de modo que el poro se desplaza hacia fuera a través de la capa. Como se discutió anteriormente, se requiere vapor de agua para penetrar en la escala para que funcione este mecanismo, y se cree que esto ocurre a través de micro-grietas o por el transporte de protones. Los poros se forman generalmente en la interfaz metal / óxido debido a la condensación de vacancias para las escalas que crecen por el transporte de cationes. La plasticidad de incrustación disminuye comunicada por Rahmel y Tobolski [43] y Tuck et al. [46] permite mantener el contacto con el sustrato y, por lo tanto, se mantiene el crecimiento de óxido, mientras que en ausencia de agua no se desarrolla porosidad sino que las pérdidas de escala se ponen en contacto con el sustrato.

Los huecos y los canales de óxido, los límites de grano formados sobre aleaciones diluidas de Fe-Si y Fe-Al en atmósferas que contienen agua fueron informados por Narita y colaboradores [52,53] y propusieron que éstos formados por el mecanismo de "penetración" de Mrowec, aunque esto ha sido descartado por Kofstad [45] que prefiere la plasticidad o la deformación inducida por la deformación como una explicación de los huecos y de los canales del límite del grano. Se recordará que

ambos Rahmel y Tobolski [43] y Tuck et al. [46] reportaron una mayor plasticidad de los óxidos de hierro, apoyando así el mecanismo inducido por plasticidad para la formación de poros y micro canales. [54]

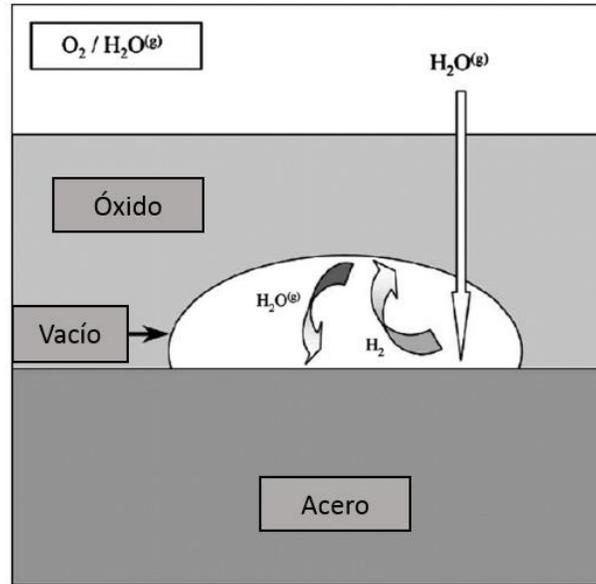


Figura 2.17 Modelo de oxidación en atmósfera de vapor de agua propuesto por Rahmel-Tobolski. [43]

2.17 Cuantificación de óxidos.

Para tener una mejor comprensión del proceso de oxidación, es necesario además del conocimiento de la termodinámica de formación de óxidos, entender la cinética de crecimiento de los óxidos.

La cinética de oxidación es de vital importancia en los estudios de oxidación a alta temperatura, la cual ayuda a comprender la velocidad de crecimiento de los óxidos y el comportamiento del material en diversas condiciones de trabajo, así como temperaturas y atmósferas que estará inmersa.

El método de la gravimetría, es el más utilizado para la medición de la cinética de oxidación, cuyo principio es la medición del cambio de masa con respecto al tiempo.

Existen diversas variantes de este método como lo es el análisis termogravimétrico, este realiza mediciones en tiempo real por medio de una termobalanza.

Una ventaja de este método es la medición simultánea del cambio en masa en varias muestras, así como la comparación del material con diferentes porcentajes o tratamientos térmicos en la aleación.

Las muestras se pueden estudiar a una misma temperatura variando el tiempo de exposición del material a la atmosfera oxidante. Otro estudio es el de realizar ciclos de oxidación, donde las muestras son sometidas a ciclos de calentamiento y enfriamiento por ciertos periodos de tiempo, la medición de la masa se realiza después de cada ciclo, para obtener información acerca de la estabilidad de las muestras en estas condiciones.

Existen otros métodos de medición que determinan el comportamiento de la oxidación a alta temperatura [12], los cuales se muestran a continuación:

1. Mediciones de consumo de oxígeno.
2. Mediciones manométricas.
3. Mediciones volumétricas.
4. Mediciones electrométricas.
5. Mediciones ópticas.
6. Mediciones de propiedades de los óxidos.

La caracterización de óxidos puede ser realizada por diversas técnicas, esto para obtener la información del crecimiento, características, composición y estructura de la capa de óxido.

Por lo tanto es necesario efectuar el análisis más común que es la sección transversal, ya que este da información sobre:

1. La formación de diferentes fases de óxido formado y la secuencia en que fueron formados.

2. La composición de las diferentes fases capas.
3. La adhesión entre varias capas de óxido y la porosidad.
4. La distribución de los elementos utilizando mapeos de rayos-X.
5. La concentración de elementos.

Las técnicas más comunes que pueden ser utilizadas para la caracterización de los óxidos son: el Microscopio Óptico, Difracción de Rayos-X (DRX), el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), Espectroscopia de Rayos-X (EDX) en el MEB, el Microscopio Electrónico de Transmisión (MET).

CAPÍTULO 3

PROCESO EXPERIMENTAL

3.1 Diseño Experimental.

Con el objetivo de determinar el comportamiento de la oxidación en alta temperatura de un acero de bajo carbono con alto contenido perlítico, se diseñó una secuencia de experimentación, para analizar este fenómeno en condiciones semejantes a las que se presentan en el proceso real.

El trabajo de investigación fue dividido en cuatro etapas, las cuales fueron:

- a) Caracterización microestructural del material.
- b) Estudio de cinética de oxidación a diferentes atmósferas.
- c) Estudio de la morfología de la capa de óxido.
- d) Determinación de la microestructura de la capa de óxido.

3.2 Plan de Experimentación.

En la Figura 3.1 se muestra, el diagrama de flujo de la experimentación.

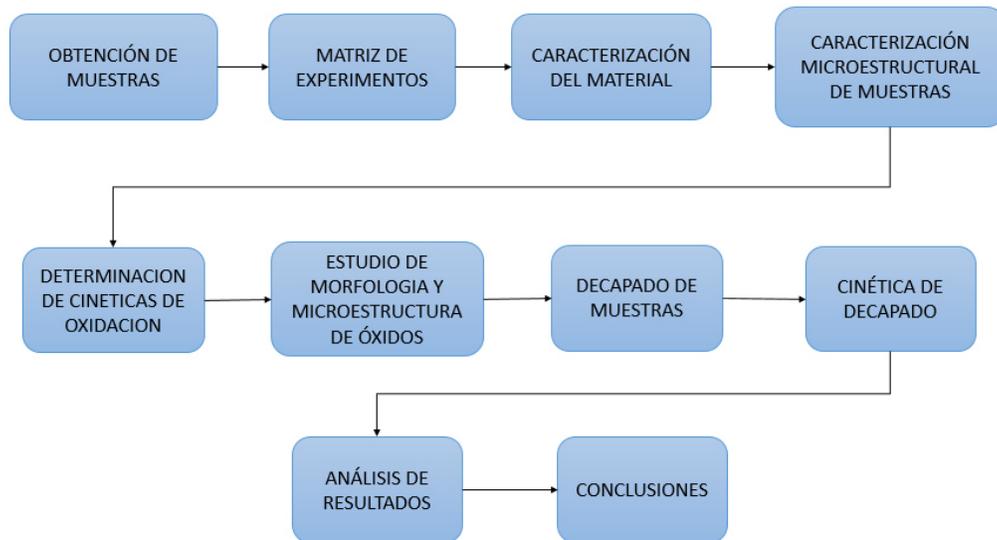


Figura 3.1 Diagrama de experimentación correspondiente a la investigación de este trabajo.

3.3 Obtención de muestras.

Las muestras del acero de alto contenido perlítico estabilizado con titanio y niobio se obtuvieron de una placa, la cual fue recolectada al término del proceso de laminación en caliente, conforme al programa de producción de una empresa local. En la Figura 3.2, se muestra la recepción de una placa típica del material antes mencionado.

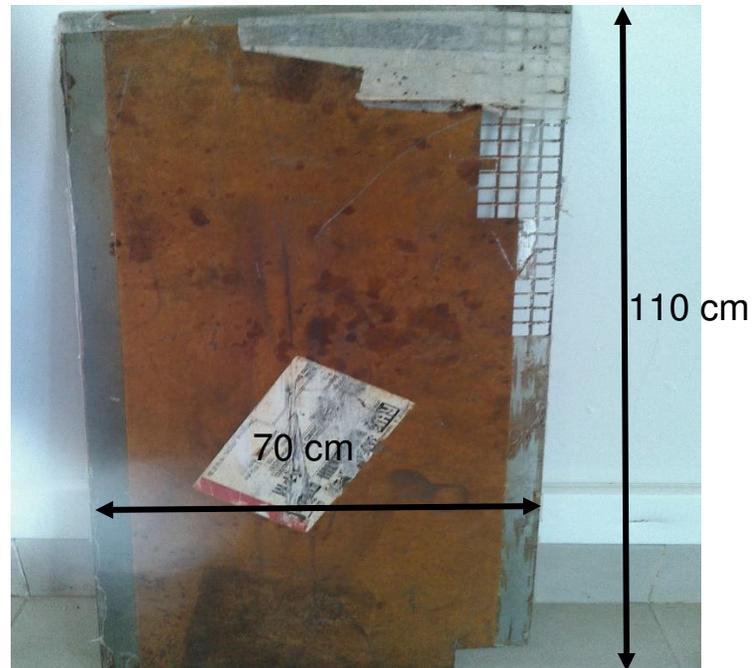


Figura 3.2 Obtención de muestras de una placa.

Para la caracterización microestructural y ensayos de oxidación, las muestras fueron cortadas con dimensiones de (10 x 10 x 2) mm; mediante la técnica de corte por chorro de agua.



Figura 3.3 Dimensión de los especímenes para las pruebas.

3.4 Análisis químico.

La composición química del acero se determinó por el método de espectrometría de arco, y los principales elementos se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Composición química del acero bajo carbono con alto contenido perlítico.

Elementos de aleación (% en peso)									
Material	C	Mn	P	Cu	Si	Nb	Al	Ti	Fe
Acero	0.245	1.185	0.012	0.007	0.213	0.001	0.035	0.024	Balance

3.5 Caracterización microestructural de muestras.

Una vez seccionadas las piezas, se caracterizaron por medio de microscopía óptica. Previo al análisis, las muestras fueron preparadas siguiendo procedimientos metalográficos convencionales, los cuales incluyeron desbaste del material con diferentes lijas de Carburo de Silicio (SiC) y etapas de pulido final utilizando suspensión de diamante de 6 y 1 μm , respectivamente. Las muestras fueron analizadas en un microscopio óptico marca Olympus modelo bx51, el cual cuenta con un analizador de imágenes el cual es mostrado en la Figura 3.4.

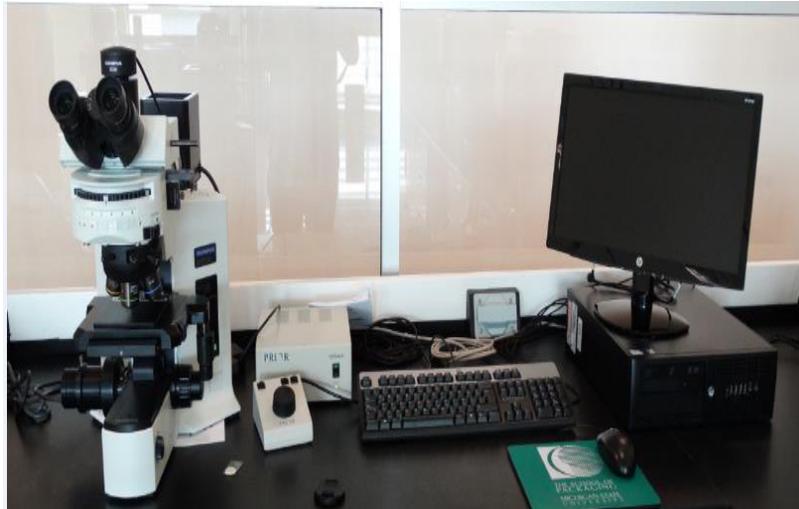


Figura 3.4 Microscopio óptico metalográfico.

3.6 Ensayo de dureza.

El ensayo de microdureza Vickers en el acero de alto contenido perlítico estabilizado con titanio y niobio, fue realizado utilizando un microdurómetro marca Shimadzu hmv-2 aplicando una carga 9.807 N durante 15 segundos. Se realizaron en total 15 indentaciones por muestra para obtener el promedio del material., cabe resaltar que los ensayos de microdureza Vickers se realizaron siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM E-384.

3.7 Cinéticas de Oxidación.

Para determinar la cinética del material de estudio bajo diferentes ambientes, fue necesario realizar una matriz de experimentos para las dos condiciones, las cuales se muestran en las figuras 3.5 y 3.6

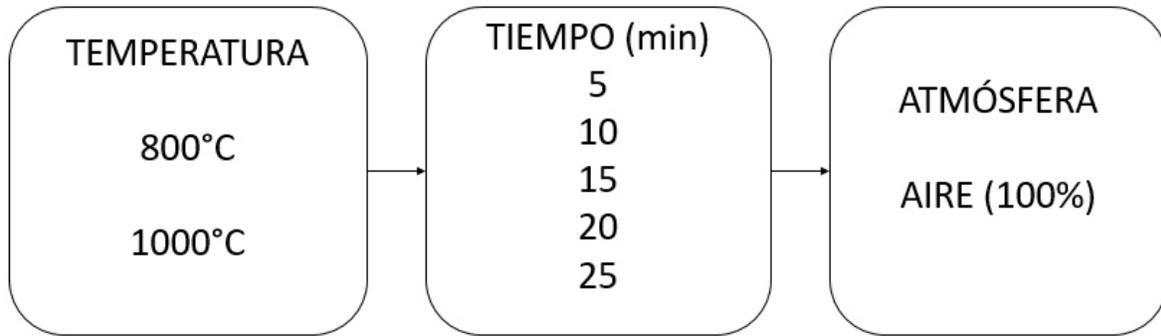


Figura 3.5 Matriz de experimentos para la cinética de oxidación en aire seco.

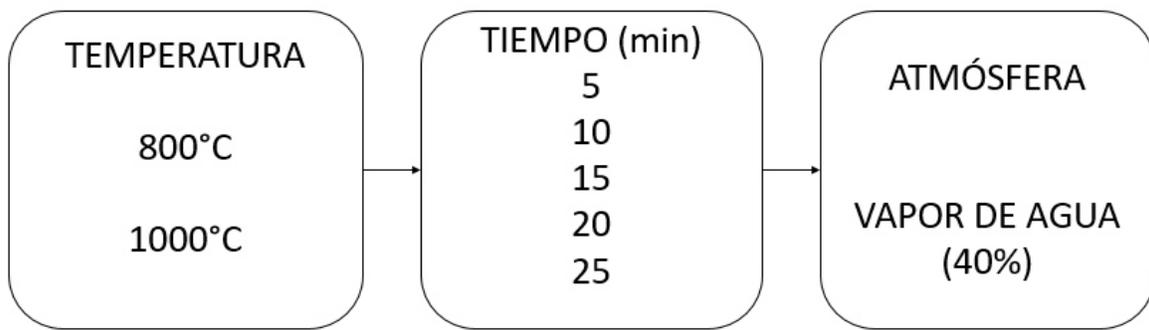


Figura 3.6 Matriz de experimentos para la cinética de oxidación en vapor de agua.

Se determinó la siguiente secuencia para la caracterización de óxidos del acero

- Preparación de las muestras (pulido)
- Registro de masa de las muestras previo a la oxidación.
- Exposición a alta temperatura (oxidación)
- Medición de masa final.
- Caracterización de los óxidos, XRD, superficie y sección transversal
- Pruebas de decapado

a) Preparación de las muestras (pulido).

Antes de las pruebas de oxidación, las muestras fueron pulidas con papel de carburo de silicio (SiC) de diferente granulometría (500, 800, 1200, 2400) μm hasta lograr un acabado espejo utilizando un paño suave y suspensión de diamante de

6 μ . Después, las muestras se limpiaron y desengrasaron usando acetona como solventa en un baño de ultrasonido.

b) Registro de masa de las muestras.

Tal como se menciona anteriormente, se midió la masa antes y después de cada prueba de oxidación. Dichas mediciones se realizaron en una báscula digital marca RADWAG® AS220/C/2, la cual cuenta con una precisión de 0,1 mg.

c) Introducción de las muestras y pruebas de oxidación.

Para las pruebas de oxidación, fue utilizado un horno tipo tubular de cuarzo marca Lindberg Blue HTF 55342C. Con la finalidad de evitar daño en el material durante la etapa de calentamiento, se empleó gas Argón. Las muestras fueron expuestas a temperaturas de 800 y 1000°C debido, a que en estos rangos de temperatura son comunes en las cuales se desarrolla el proceso de laminación en caliente. El fenómeno de oxidación de las muestras se estudió utilizando aire seco como atmosfera oxidante con un tiempo de exposición máximo a alta temperatura de 25 minutos.



Figura 3.7 Horno de tipo tubular utilizado para las pruebas de oxidación.

Para la atmosfera oxidante de vapor de agua, fue necesario hacer configuraciones en el equipo utilizado. Para crear la atmósfera oxidante se usó un matraz bola con capacidad para 1000 ml montado en una plancha de calentamiento marca Thermo Scientific® modelo SP131635; la temperatura del agua en el matraz fue tomada con termopar conectada a un termómetro de entrada tipo k marca Digi-Sense® y para trasladar el vapor hasta la cámara del horno, fue necesario el uso de un compresor de aire marca Toolcraft® con capacidad de 25 L, la cantidad de flujo fue controlada por medio de rotámetro. La temperatura del agua seleccionada para las pruebas fue de 40°C.



Figura 3.8 Configuración para las pruebas de oxidación en vapor de agua.

La rampa de calentamiento utilizada para la oxidación en el horno tipo tubular, se programó de tal manera que las muestras llegaran a la temperatura deseada de manera progresiva., Para asegurar la temperatura de trabajo correcta, fue necesario el uso de termopar conectado a un termómetro y las muestras se colocaron en las zonas de más alta temperatura dentro del horno. Después de que las muestras se expusieron a alta temperatura, estas se retiraron del horno para ser enfriadas por convección natural. Las rampas de calentamiento de todas las muestras de trabajo se encuentran en el **ÁPENDICE A**.

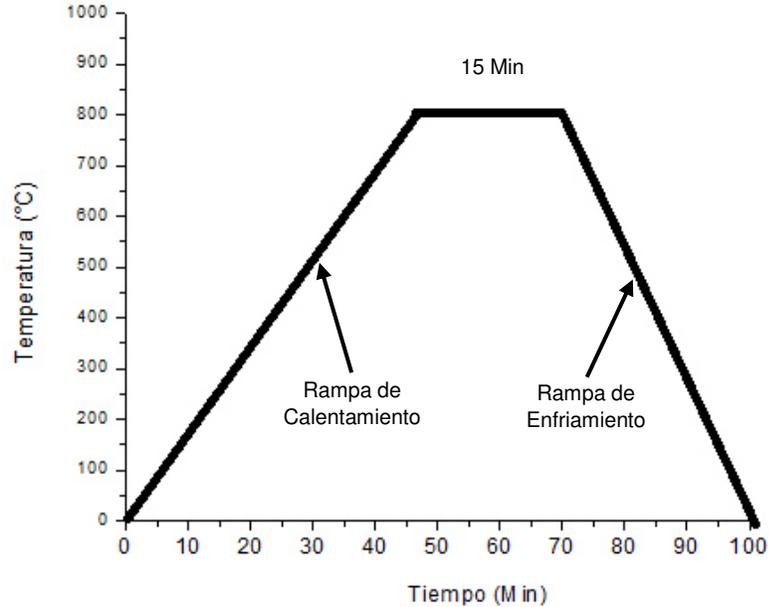


Figura 3.9 Ejemplo de rampa de calentamiento para muestra a 800°C por 15 minutos.

d) Medición de masa final.

Una vez que las muestras se enfriaron se registró el valor de la masa, m_f , con el fin de determinar el cambio en masa por unidad de área de la muestra $\frac{\Delta m}{A}$, con la balanza antes mencionada y que se expresa mediante la ecuación:

$$\frac{\Delta m}{A} = \frac{m_f - m_i}{A} \quad \text{Ec. (3.1)}$$

donde m_i representa el valor de masa medido antes de la prueba de oxidación, m_f el valor de masa medido después de la prueba de la prueba de oxidación y A el valor del área promedio de las muestras.

Para poder estudiar las fases de óxido en sección transversal, se desarrolló una técnica de preparación con el fin de evitar el desprendimiento de la capa de óxido, que consiste en cubrir la pieza en una charola hecha a la medida de cobre, una vez

introducida la pieza, estas fueron selladas con soldadura de cautín para evitar desprendimiento del óxido.

e) Caracterización de los óxidos, XRD, superficie y sección transversal

Después de registrar los valores de masa, las muestras fueron montadas en una resina epóxica de retención de borde. Con la finalidad de caracterizar la microestructura de los óxidos formados, los cortes transversales de las muestras se realizaron en una cortadora automática marca STRUERS ACCUTAN 5 equipada con disco de diamante y aplicando flujo constante de lubricante para evitar sobrecalentamiento de las muestras y daño a los óxidos.



Figura 3.10 Cortadora automática STRUERS® ACCUTAN 5 utilizada.

Después del corte, las muestras fueron preparadas para el análisis metalográfico mediante un desbaste con papeles abrasivos de Carburo de silicio (SiC) de diferentes grados (500, 800, 1200, 2400), seguido de un pulido fino hasta acabado espejo con suspensiones de diamante de 6 y 1 μm el cual se realizó sobre paños suaves.

3.8 Análisis de los óxidos por medio de difracción de Rayos-X.

Una vez que concluyeron las pruebas de oxidación, algunas fueron repetidas y separadas para ser analizadas por medio de difracción de Rayos-X. Para estos fines, fue utilizado un difractómetro marca Bruker modelo D8 Advanced. Análisis de alta definición se realizaron a lo largo de la longitud 2θ comprendida entre ángulos de 20 y $80^\circ 2\theta$ a una velocidad de $0.02^\circ/\text{min}$ utilizando una radiación ($\lambda = 1.54\text{\AA}$) de cobre la cual fue producida a 40kV y 30 mA .



Figura 3.11 Difractómetro utilizado marca Bruker D8 Advanced.

e) Análisis de las muestras en el MEB

Después del análisis por rayos X las secciones transversales así como las superficies de las muestras, fueron analizadas por medio de microscopía electrónica de barrido.

Las muestras también fueron preparadas para la caracterización en un microscopio marca Tescan® modelo Vega3SB. Previo al análisis en el MEB, las muestras fueron recubiertas en una capa delgada de oro en un evaporador marca DENTON

VACCUM LLC DESK II, durante un tiempo de 30 segundos, para asegurar la conducción de electrones al momento de realizar el análisis en el MEB. Diferentes voltajes de aceleración fueron seleccionados para dar la mejor calidad de imagen utilizando los detectores de electrones retrodispersados y secundarios. Análisis químicos fueron realizados en zonas de interés, esto, mediante el equipo de espectroscopía de rayos-X instalado en el equipo.

Algunas muestras fueron caracterizadas por microscopía óptica y la obtención de imágenes se realizó por medio de un analizador de imágenes el cual está adaptado al software del microscopio óptico.

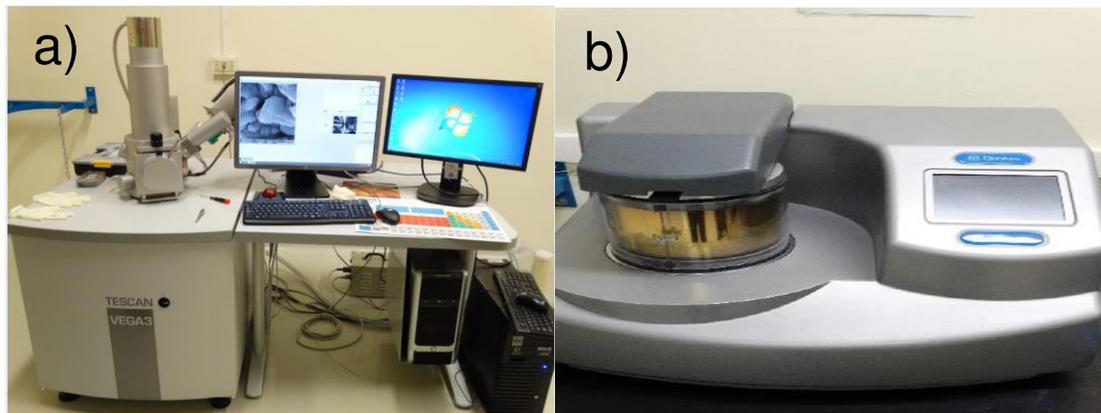


Figura 3.12 Imagen a) microscopio electrónico de barrido, b) evaporador.

3.9 Pruebas de decapado.

El decapado en aceros por ácido es un proceso utilizado para remover el óxido generado en la superficie del material durante la operación de laminación en caliente. [58]

Las muestras fueron oxidadas bajo atmosferas de trabajo aire seco y vapor de agua a temperaturas de 800°C y 1000°C, tomando en cuenta el tiempo mínimo y máximo del presente trabajo (5 y 25 minutos), fueron inmersas en una solución de ácido clorhídrico al 14% a una temperatura de 80°C por 5 minutos con agitación para evitar la evaporación del ácido bajo una campana de extracción.

Antes de la prueba de decapado, todas las muestras fueron pesadas para comprobar la ganancia de masa al término de la prueba de oxidación. Una vez iniciada la prueba de decapado, cada 10 segundos se registró la pérdida de masa de las piezas en una báscula digital marca RADWAG AS220/C/2.

El equipo utilizado para la prueba fue un imán de agitación, un vaso de precipitado con capacidad de 100ml montado en una plancha de calentamiento con agitación marca Thermo Scientific modelo SP131635, acoplando a una mordaza un termómetro de mercurio con rangos de temperatura de 0°C hasta 200°C, todo esto bajo una campana de extracción (Figura 3.13).



Figura 3.13 Equipo utilizado para el decapado.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS.

4.1 Caracterización microestructural del acero.

4.1.1 Microscopia óptica.

La Figura 4.1 muestra la microestructura del acero. Se observa una microestructura compuesta de grano poligonal de ferrita la cual se aprecia en un tono claro, así como una gran cantidad de islas de la fase perlita (tono oscuro en las micrografías). La ferrita es una fase que se obtiene por medio de la transformación de austenita durante el enfriamiento, y presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc). [55]

La saturación del carbono en el acero, promueve la formación del carburo de hierro o cementita (Fe_3C). Este compuesto al combinarse con ferrita, forma una estructura conocida como perlita, la cual aparece continuamente en forma de pequeñas láminas intercaladas de ferrita (α) y cementita (Fe_3C). [56]

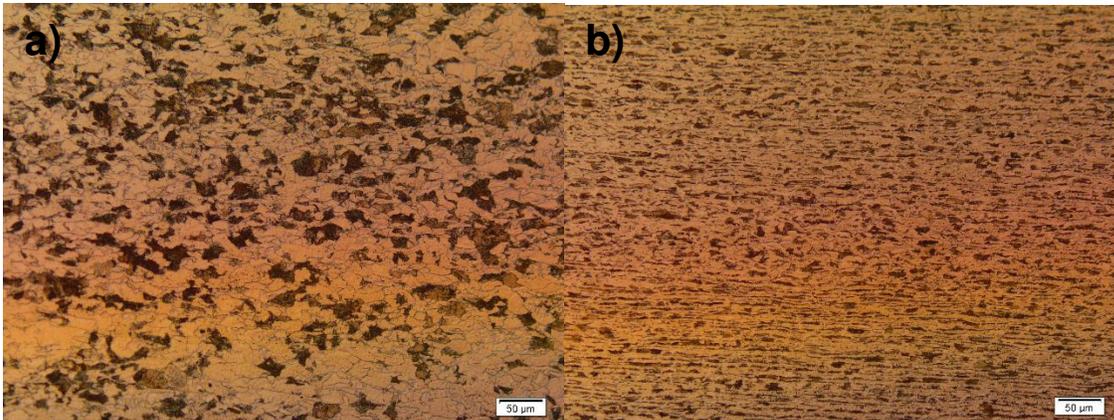


Figura 4.1 Micrografías del acero a) sección laminar y b) sección transversal, donde se aprecian las fases ferrita (tono claro) y perlita (tono oscuro).

4.2 Ensayo de Microdureza.

En la Tabla 4.1, se muestra el valor obtenido de la prueba de microdureza Vickers de la muestras del Acero, antes de ser sometidas al tratamiento de oxidación. Los resultados reflejan el valor promedio de 15 indentaciones.

Tabla 4.1 Dureza del material.

Material	Dureza (HV)
Acero	277

Como se puede observar, el acero obtuvo un valor de dureza, el cual no había sido medido por el productor de este acero, pero diferentes estudios muestran que este valor de microdureza del material corresponde a valores que se presentarían previo a un prácticas de tratamiento térmico.

4.3 Cinéticas de oxidación.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de la oxidación a alta temperatura de las muestras de acero expuestas a diferentes atmósferas, en aire

seco y vapor de agua, además de la morfología de los óxidos formados en la superficie de las mismas.

Como fue comentado en el capítulo anterior, se realizaron diferentes pruebas para estudiar dicho fenómeno, el cual se apoya en la termodinámica y la cinética; es decir, además de describir la rapidez de crecimiento de los óxidos en el material, se determinó la composición química de los óxidos que formaban la capa de óxido y como la atmósfera influía este proceso

4.3.1 Crecimiento de óxidos en diferentes atmósferas.

La cinética de crecimiento de los óxidos formados en el acero se determinó mediante la medición del cambio de masa que resultó de exponer a alta temperatura durante los tiempos descritos en el apartado 3.8 del capítulo 3.

Las Tablas 4.2 y 4.3 muestran los incrementos de masa obtenidos en cada una de las condiciones atmosféricas en función del tiempo y la temperatura del sistema.

Tabla 4.2 Incrementos de masa (gr) con respecto al tiempo del acero en atmósfera oxidante aire seco.

Tiempo (min)	Masa (gr)	
	800°C	1000°C
5	1.0000	3.7000
10	1.1000	4.1600
15	1.5000	6.0000
20	2.2000	6.9800
25	3.2000	84.7000

Tabla 4.3 Incrementos de masa (gr) con respecto al tiempo del acero en atmósfera oxidante vapor de agua.

Tiempo (min)	Masa (gr)	
	800°C	1000°C
5	1.4000	13.7000
10	4.2000	4.8000
15	5.8000	6.8000
20	8.2000	7.8300
25	10.2000	87.9000

Es importante dar una mención, durante los ensayos realizados, se observó el desprendimiento de la capa de óxido en el acero durante la etapa de enfriamiento. En la Figura 4.2 muestra gráficamente el incremento de masa obtenidos durante el estudio de oxidación a alta temperatura (800°C) del acero en el horno tubular, para determinar su cinética de crecimiento.

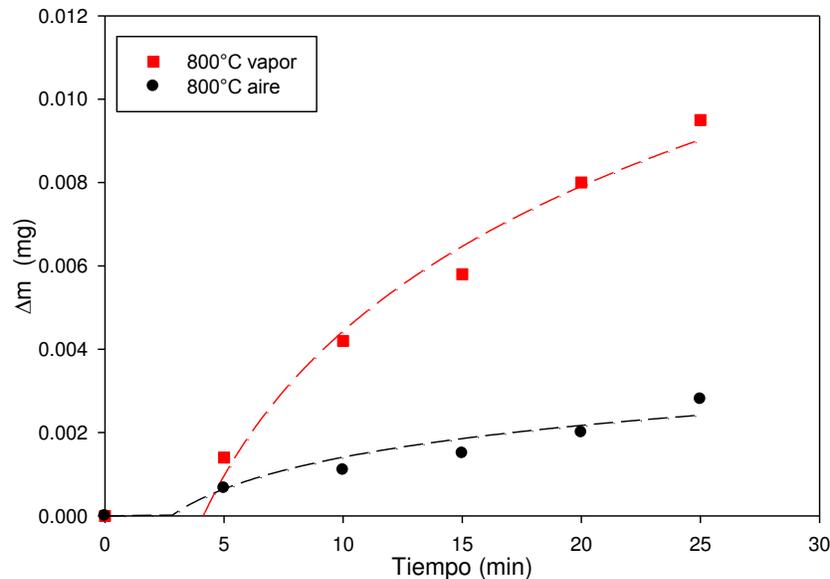


Figura 4.2 Cinética de crecimiento de óxidos en acero a temperatura de trabajo de 800°C.

De igual manera en la Figura 4.3 se presentan los valores de incremento en masa de las muestras oxidadas a 1000°C en ambas atmosferas. De esta grafica puede

apreciarse que las muestras que fueron oxidadas en vapor de agua resultan con mayores incrementos de ganancia en masa. Además si se comparan la figura 4.2 y 4.3 puede observarse que, como era esperado a 1000°C el incremento en masa es mucho mayor que a 800°C, para ambas condiciones de estudio.

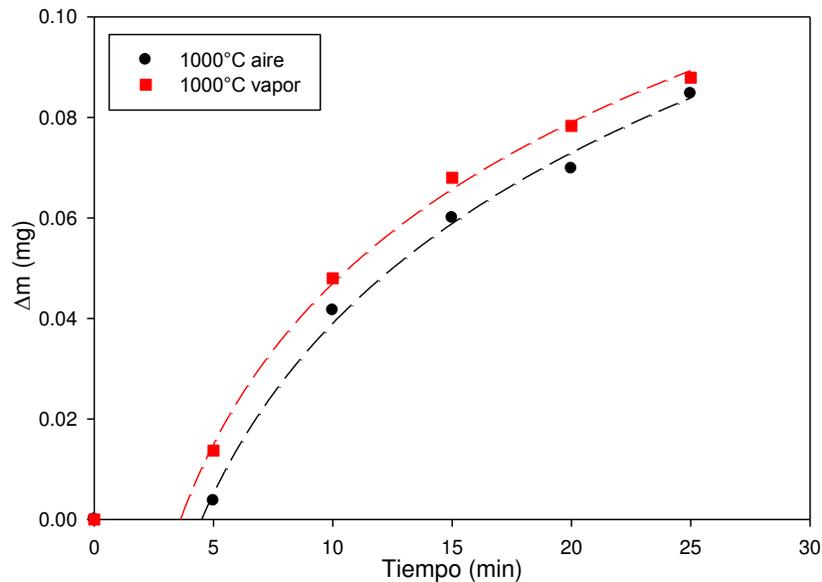


Figura 4.3 Cinética de crecimiento de óxidos en acero a temperatura de trabajo de 1000°C.

Del análisis de las gráficas, puede notarse, el cambio en masa de las muestras se incrementa con el tiempo de exposición, siguiendo un comportamiento parabólico, el cual se rige por la ley de Wagner [24] siguiendo una ecuación del tipo:

$$\Delta x = k_p t^n \quad \text{Ec. (4.1)}$$

Donde Δx representa el cambio de espesor de las muestras en μm , k_p es el coeficiente de oxidación parabólica en mg/cm^2 , t es el tiempo de oxidación en minutos y n el exponente de tiempo.

Los incrementos en masa sugieren un comportamiento de tipo parabólico, que, para el intervalo de temperaturas estudiado, la difusión de iones metálicos y no metálicos a través de la capa de óxido controla el crecimiento de la misma.

El requerimiento energético para desarrollar el fenómeno de oxidación en función de la atmósfera de trabajo, se presenta en la Tabla 4.4; La energía de activación se obtuvo al graficar el valor de $\log_{10}k_p$ de la ecuación (4.1) contra el inverso de la temperatura, a la cual se desarrolló el fenómeno de oxidación en unidades absolutas para el material.

Tabla 4.4 Coeficiente de oxidación parabólico k_p para el acero.

Condición	$k_p(\text{mg}/\text{cm}^2)$
800°C (Aire)	0.1091
1000°C (Aire)	3.4800
800°C (Vapor de Agua)	0.3066
1000°C (Vapor de Agua)	6.4482

La Figura 4.4 se muestra el valor de la energía de activación del acero de bajo carbono con alto contenido perlítico en rangos de temperatura de 800°C a 1000°C con diferentes atmósferas. El método para la obtención del valor de la energía de activación del fenómeno de oxidación consiste en graficar el $\log_{10}k_p$ contra el inverso de la temperatura en valor absoluto (°K). Ya teniendo graficados los datos se obtuvo una línea de tendencia para cada condición por medio de la ecuación de la línea recta

$$y = mx + b \quad \text{Ec. (4.2)}$$

Donde m es el valor utilizado para determinar la energía de activación Q

$$m = \frac{Q}{R} \quad \text{Ec. (4.3)}$$

Donde R es la constante universal de los gases (8.31447 kJ/mol·°K).

Despejando queda lo siguiente, utilizando los valores de las 2 condiciones mencionadas

$$Q = m * R \quad \text{Ec. (4.4)}$$

$$Q = (3.0754) (8.31447 \text{ kJ}/\text{mol}\cdot\text{°K}) \quad \text{Ec. (4.5)}$$

$$Q = (1.9230) (8.31447 \text{ kJ/mol}\cdot\text{°K})$$

Ec. (4.6)

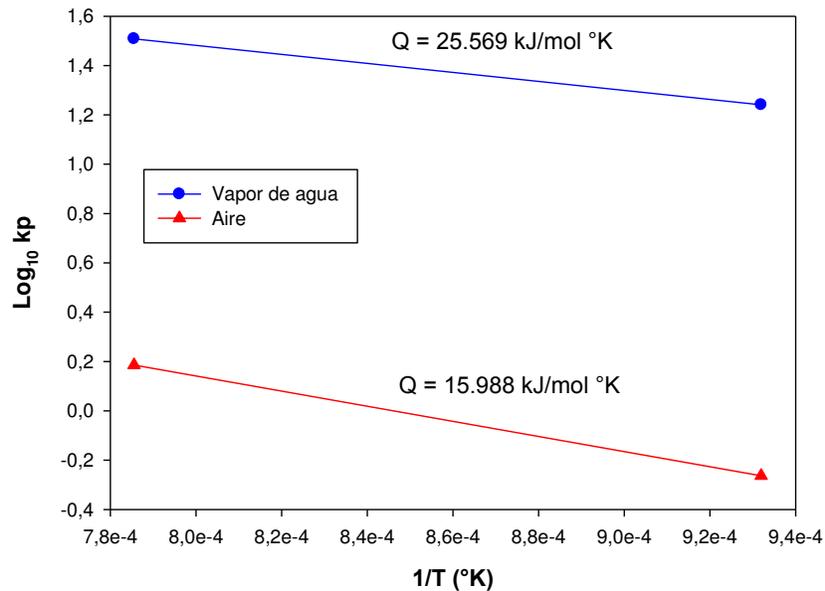


Figura 4.4. Determinación de la energía de activación de las condiciones de estudio.

4.3.1.1 Caracterización superficial de los óxidos formados.

Para este estudio, el conocer a detalle la composición química y espesor de la capa de óxido en función de la temperatura y de la atmósfera oxidante, es de vital importancia ya que la capa de óxido afecta considerablemente la calidad superficial del acero.

En procesos posteriores, como el de la laminación en frío, no es deseable tener una capa de óxido, ya que afectaría considerablemente las propiedades de superficie deseadas, para esto existe el decapado, en este proceso, se remueve el óxido

formado durante la laminación en caliente ya sea por medios químicos y físicos como la aplicación de esfuerzos antes del procesado químico.

En esta sección se presenta la caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos-X de los óxidos obtenidos al oxidar las muestras durante 5 y 25 minutos con temperatura de trabajo de 800°C y 1000°C bajo diferentes atmósferas. Se consideró el tiempo máximo de exposición con la finalidad de facilitar el análisis de la capa.

La caracterización de los óxidos presentes en las muestras, así como el análisis químico, se realizó por medio de MEB y espectroscopia de rayos-X (EDX). También se presenta en esta sección

4.3.1.2 Caracterización microestructural por difracción de rayos-X.

Para comprobar los resultados obtenidos mediante difracción de rayos-X, se analizaron las muestras de 5 y 25 minutos bajo diferentes atmosferas oxidantes.

De acuerdo con los resultados, los espectros obtenidos del acero a 800°C sugieren 2 fases; Magnetita (Fe_3O_4) y Hematita (Fe_2O_3), presentaron una menor intensidad de reflexión en comparación con el espectro de la misma temperatura a 25 minutos. El espectro del acero a 1000°C también presentó las 2 fases descritas en el espectro de 800°C, Magnetita (Fe_3O_4) y Hematita (Fe_2O_3), debido a la temperatura presentaron una mayor intensidad de reflexión. Sin embargo, hay que recalcar que en el estudio no hubo identificación de Wustita (FeO) ni de la Wustita, por lo que se sugiere, probablemente esta fase tiene un tamaño de grano muy fino y sus reflexiones se confunden con las de los demás óxidos

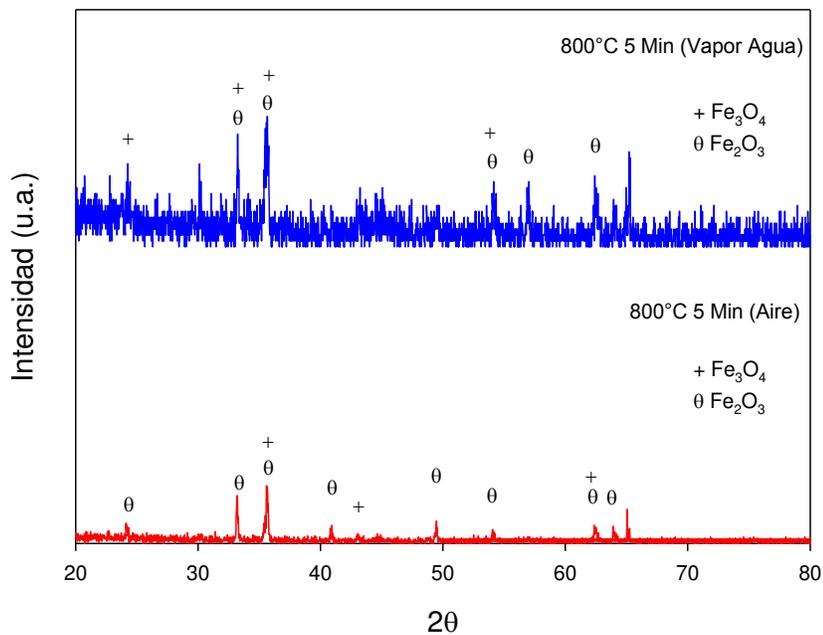


Figura 4.5 Espectro de Difracción de Rayos-X de las muestras de 800°C durante 5 minutos a diferentes atmósferas.

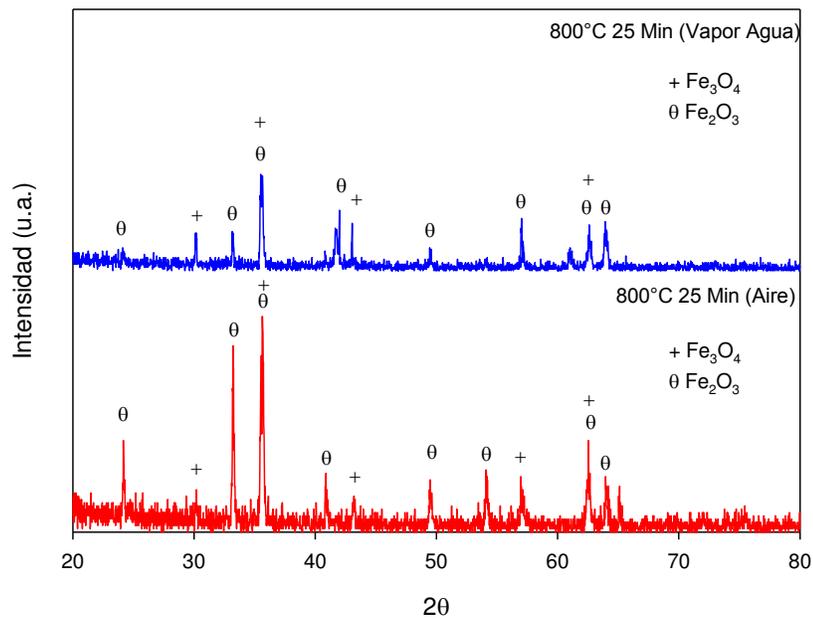


Figura 4.6 Espectro de Difracción de Rayos-X de las muestras de 800°C durante 25 minutos a diferentes atmósferas.

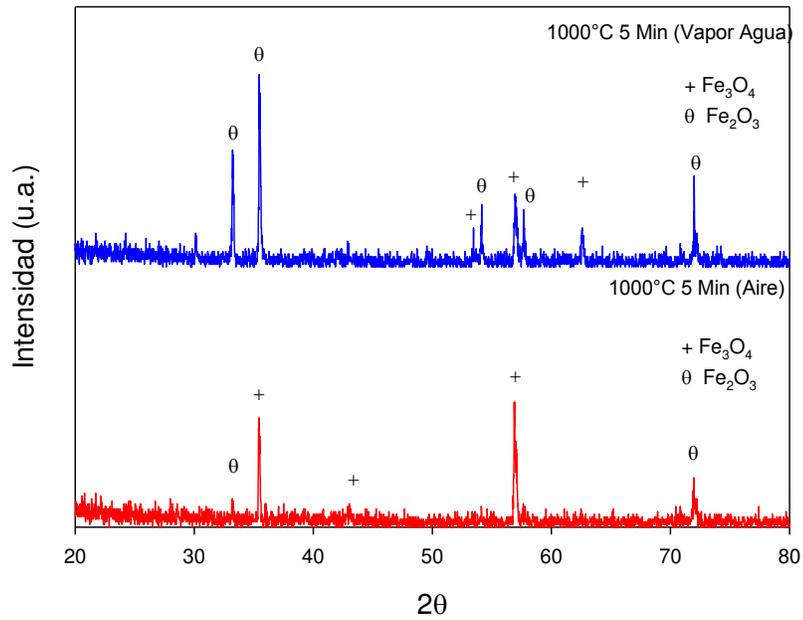


Figura 4.7 Espectro de Difracción de Rayos-X de las muestras de 1000°C durante 5 minutos a diferentes atmósferas.

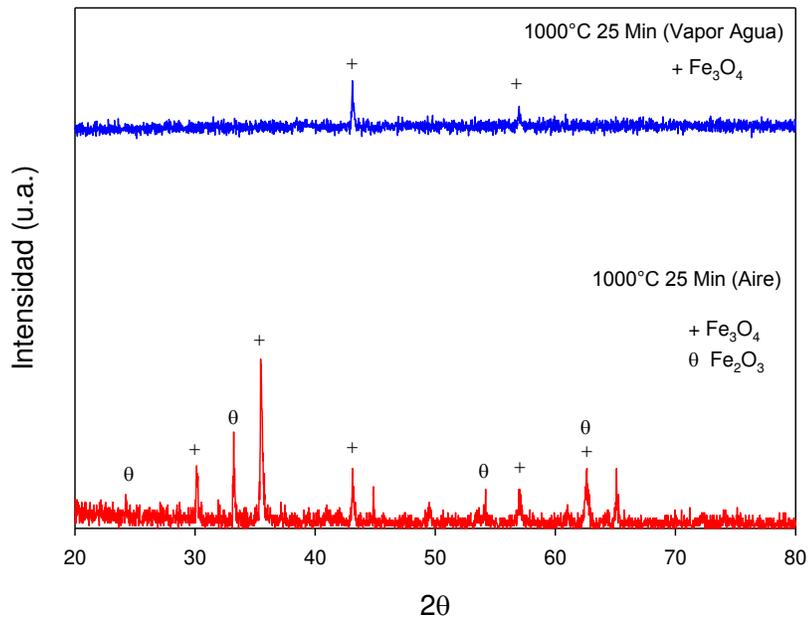


Figura 4.8 Espectro de Difracción de Rayos-X de las muestras de 1000°C durante 25 minutos a diferentes atmósferas.

4.3.1.3 Caracterización microestructural por microscopia electrónica de barrido (MEB).

4.3.1.3.1 Acero oxidado en atmosfera de aire seco.

Para el análisis de la formación de la capa de óxido y sus diferencias con respecto a la temperatura de exposición y la atmósfera oxidante, se seleccionaron las muestras oxidadas durante 5 y 25 minutos a temperatura de trabajo de 800°C y 1000°C. Se consideró apropiado presentar los resultados de los límites de temperatura máxima y mínima, de cualquier manera, los datos referentes a los demás tiempos se encuentran en el **Apéndice B**.

La Figura 4.9 muestra la micrografía de la sección transversal del óxido formado a 800°C durante 5 minutos en aire seco, en la cual, se utilizó microscopia electrónica de barrido (MEB) obtenida por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB) con el fin de observar las distintas microestructuras de la capa de óxido formadas bajo dicha condición así como la composición química de las diferentes zonas mediante espectroscopia de energía dispersa (EDX). Las Figuras 4.10, 4.11, 4.12 y 4.13 muestran el análisis por (EDX) de los puntos P1, P2, P3 y P4 respectivamente. De la Figura 4.8, los puntos P1 y P2 muestran una cantidad considerable de hierro, oxígeno, carbono y silicio, lo cual, debido al lugar donde se realiza el análisis, se sugiere la formación de silicato de hierro conocido como Fayalita (Fe_2SiO_4) en la interface oxido-metal. Los puntos P3 y P4 muestran una cantidad considerable de hierro, oxígeno, manganeso y silicio, debido a la cercanía de la zona de análisis de la fase Wustita (FeO) con Fayalita (Fe_2SiO_4). Dado una de las variables para esta investigación, el tiempo fue determinante para la formación de la capa de óxido, ya que no hay una formación definida del óxido como una capa continua.

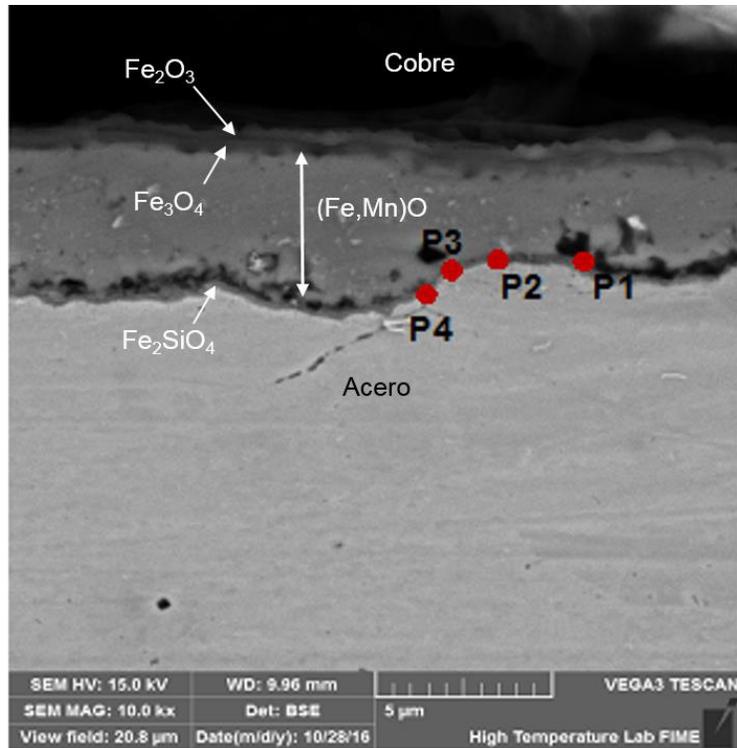


Figura 4.9 Micrografía de MEB obtenida del acero oxidado a 800°C durante 5 minutos.

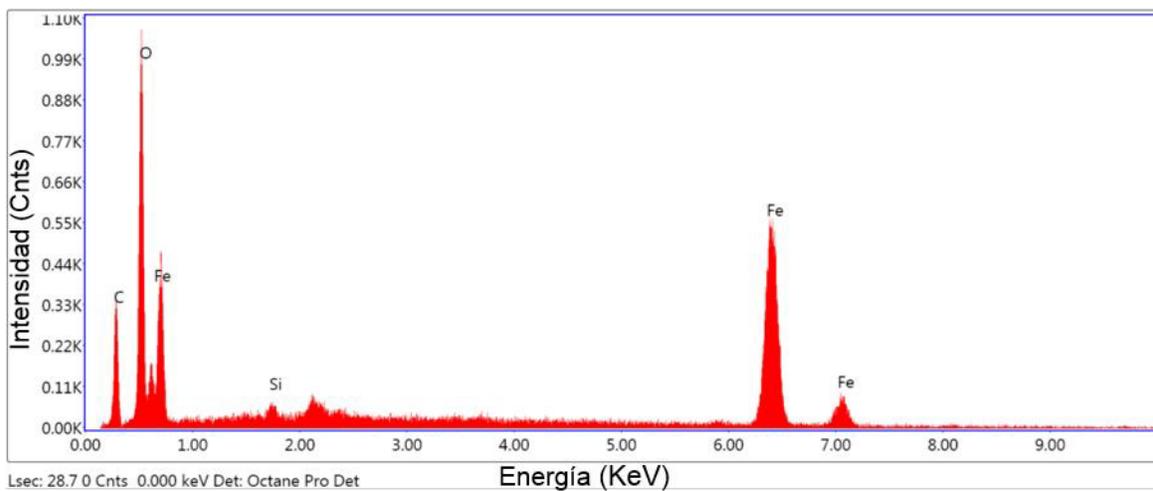


Figura 4.10 Espectro de análisis químico elemental (MEB-EDX) de la zona P1 de la Figura 4.9

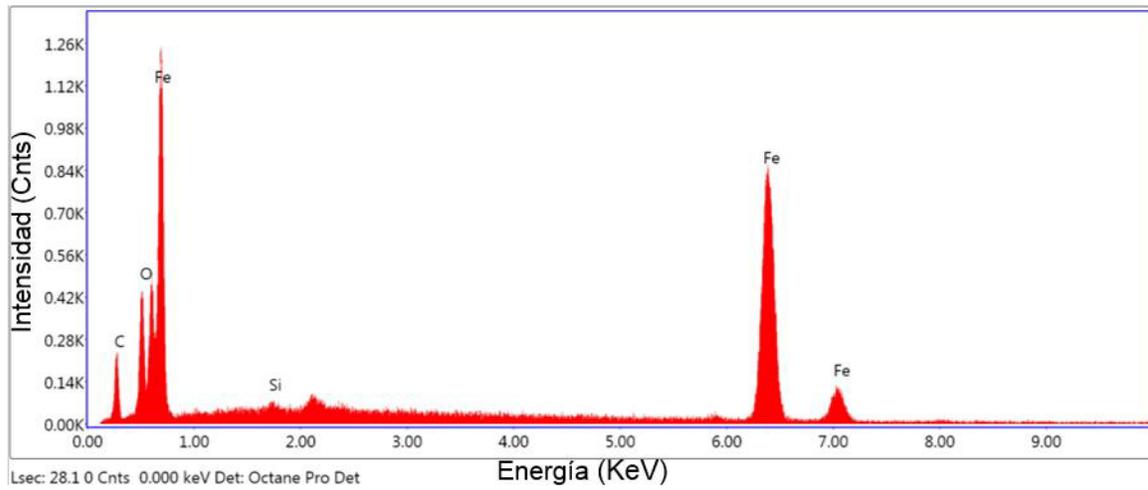


Figura 4.11 Espectro de análisis químico elemental (MEB-EDX) de la zona P2 de la Figura 4.9

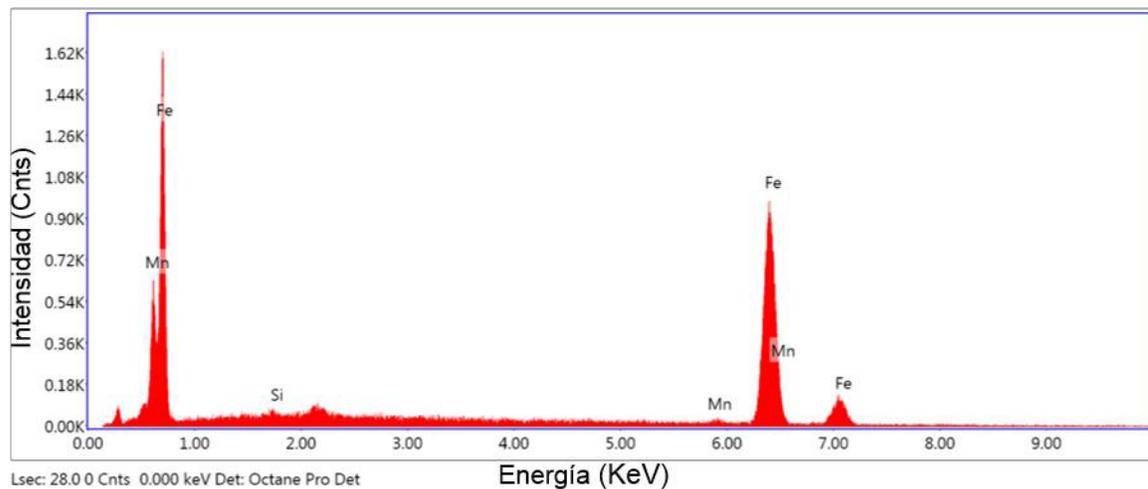


Figura 4.12 Espectro de análisis químico elemental (MEB-EDX) de la zona P3 de la Figura 4.9

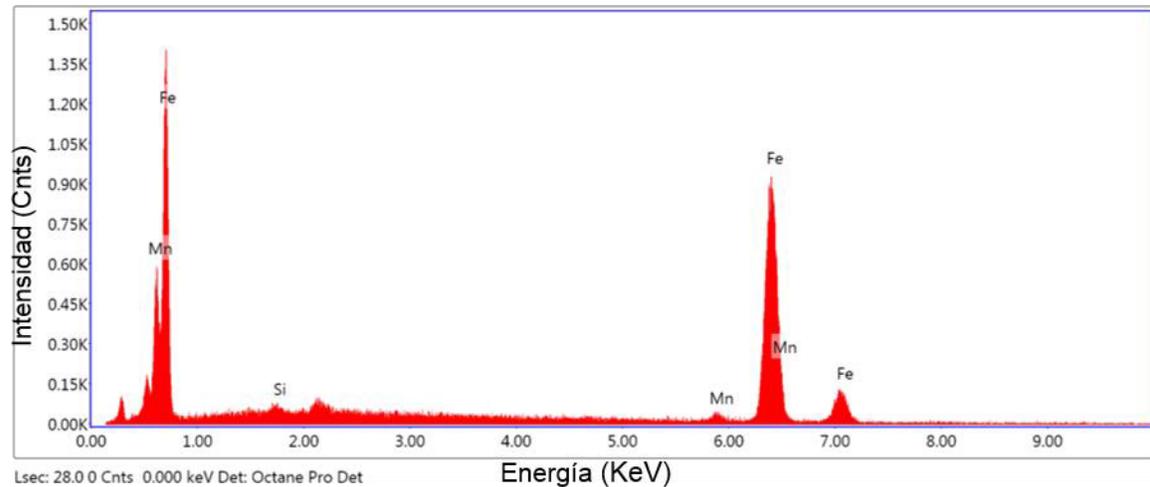


Figura 4.13 Espectro de análisis químico elemental (MEB-EDX) de la zona P4 de la Figura 4.9

La Figura 4.14 muestra la micrografía de la sección transversal del óxido formado a 800°C durante 25 minutos en la atmósfera de aire seco, en la cual, se utilizó microscopia electrónica de barrido (MEB) examinar las distintas zonas que conforman la microestructura de la capa de óxido formada bajo estas condiciones.

Las Figuras 4.15 y 4.16 muestran el análisis por (EDX) de los puntos P1 y P2. El punto P1 sugiere una cantidad considerable de oxígeno, hierro y silicio, debido a la zona de análisis, previamente se comentó que este punto es relativo a la formación de Fayalita (Fe_2SiO_4) en la interface oxido-metal, la cual aparece como una capa continua a lo largo de la superficie del óxido pero que también presenta ligeras fracturas en algunas zonas. El punto P2 sugiere una gran cantidad de hierro, oxígeno y no está presente el silicio, por lo que, dada la zona de análisis, la formación de Óxido de Hierro, llamado Wustita (FeO).

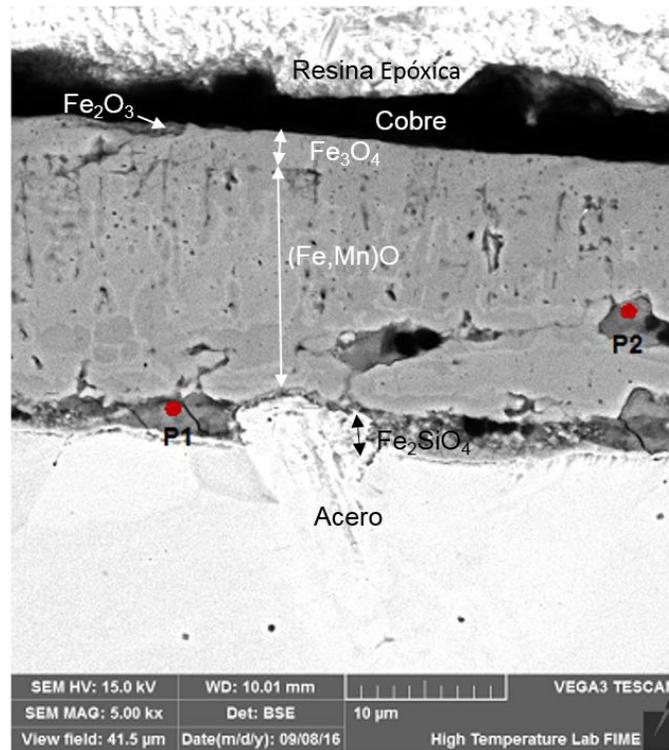


Figura 4.14 Micrografía de MEB obtenida del acero oxidado a 800°C durante 25 minutos.

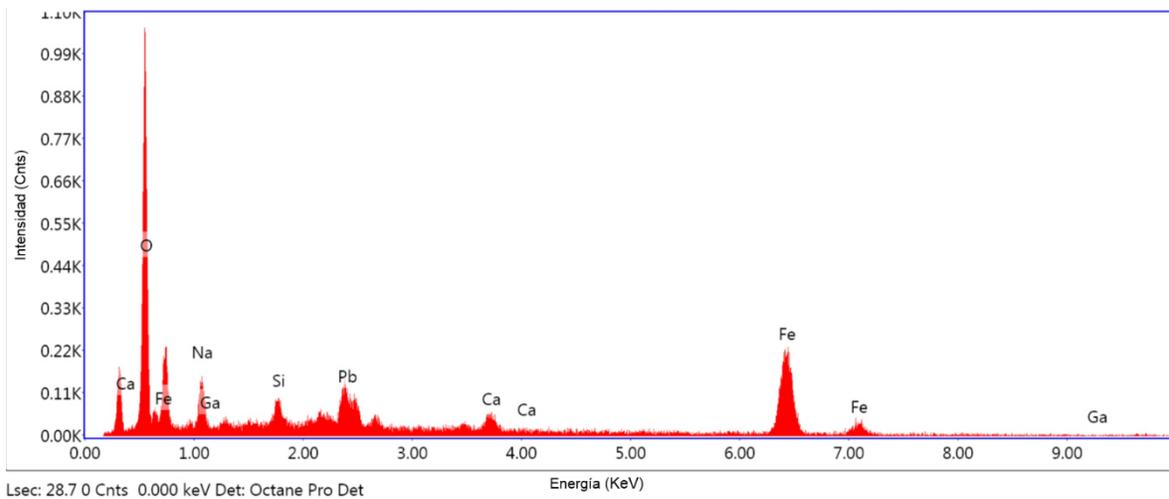


Figura 4.15 Espectro de análisis químico elemental (MEB-EDX) de la zona P1 de la Figura 4.14

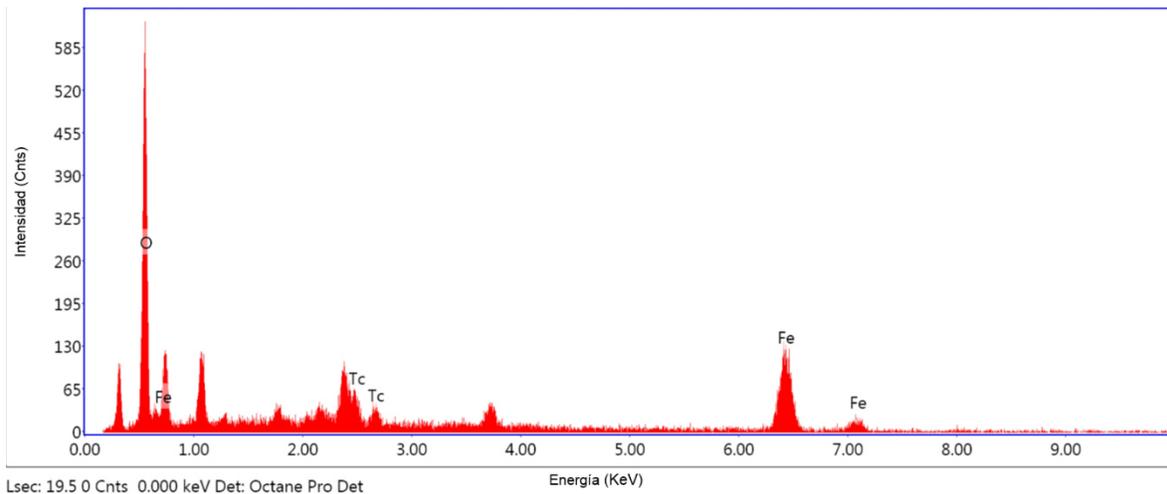


Figura 4.16 Espectro de análisis químico elemental (MEB-EDX) de la zona P2 de la Figura 4.14

La Figura 4.17 muestra la micrografía de la sección transversal del óxido formado a 1000°C durante 5 minutos en aire seco, en la cual, se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB) para determinar microestructura de la capa de óxido formadas y su correspondiente composición química por (EDX). La Figura 4.18 muestra el análisis por (EDX) del punto P1 de la Figura 4.17, El punto P1 muestra una cantidad considerable de hierro, oxígeno, manganeso y una menor cantidad de silicio. Hay que recordar que debido al tiempo de exposición, no hay una clara distinción de las fases de óxido presentes en estas condiciones. La capa tiene un aspecto no homogéneo y frágil.

La Figura 4.19 muestra el analisis de ciertas zonas presentes en la Figura 4.17 por medio de espectroscopia de rayos-X (EDX), la cual muestra que el manganeso esta distribuido de manera puntual por toda la capa de óxido, se observó la formación de la capa de óxido Fayalita (Fe_2SiO_4) además de la interacción del silicio distribuido en la capa. Es muy importante hacer notar que independientemente de la atmosfera de prueba, el manganeso se presentó de manera considerable en la capa de oxidos formados a 1000°C. Es tambien importante mencionar que debido a esto, la capa

de óxido luce frágil y presenta el desarrollo de grietas a esta temperatura como las que se aprecian en las figuras mencionadas.

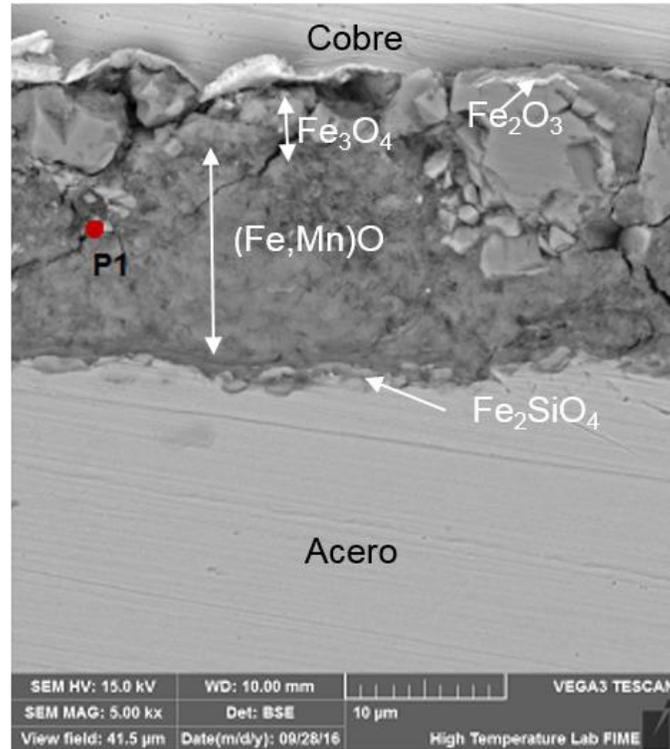


Figura 4.17 Micrografía de MEB obtenida del acero oxidado a 1000°C durante 5 minutos.

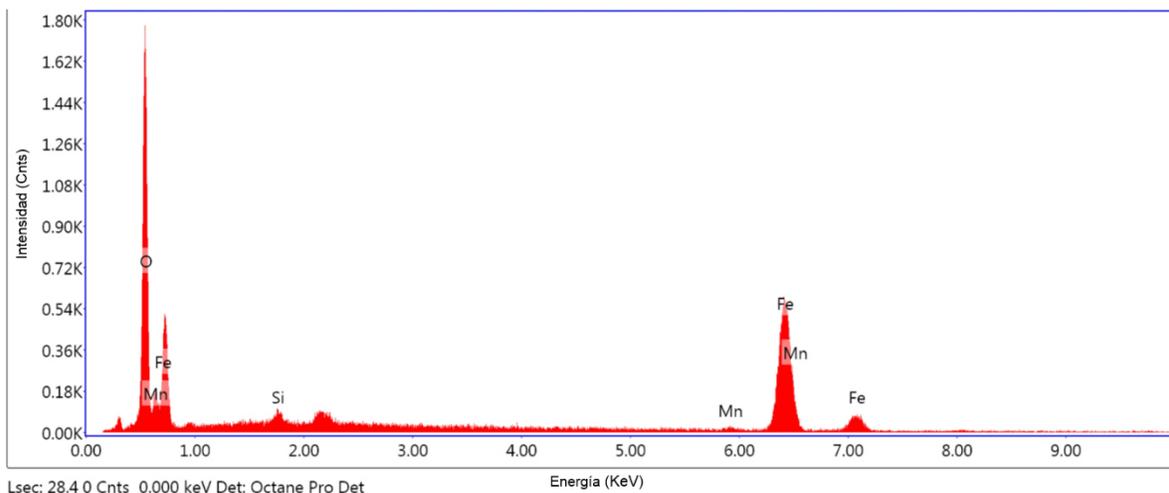


Figura 4.18 Análisis químico elemental (MEB-EDX) de la zona P1 de la Figura 4.17

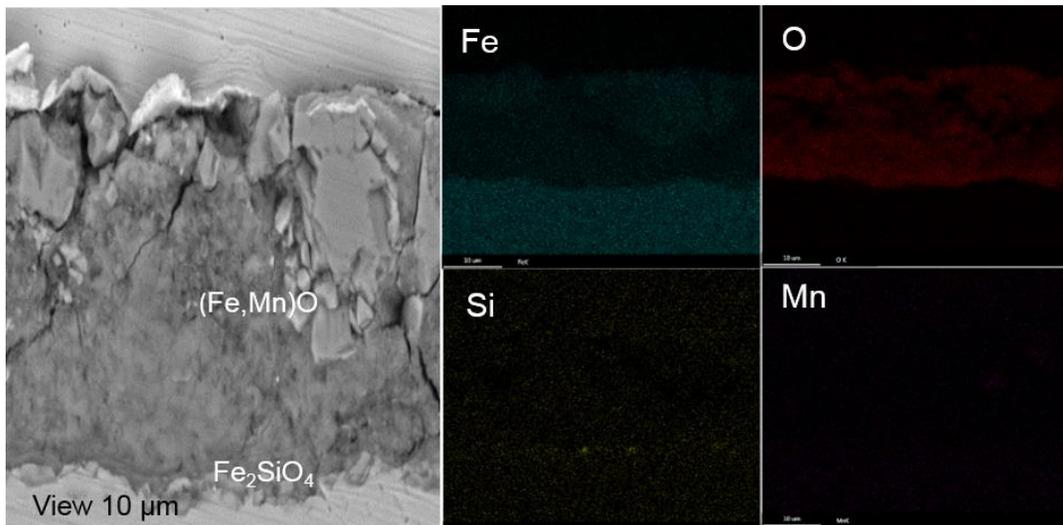


Figura 4.19 Mapeo de elementos de rayos-X de concentración de elementos mediante MEB-EDX a 1000°C durante 5 minutos.

Las Figuras 4.20 y 4.23 muestran la micrografía de la sección transversal del óxido formado a 1000°C durante 25 minutos en aire seco. Respecto a los análisis químicos elementales, estos se presentan en las Figuras 4.21 y 4.22. La primera muestra el análisis por (EDX) de los puntos P1 y P2 de la Figura 4.20; donde el punto P1 sugiere una gran cantidad de hierro y oxígeno, en la zona de análisis y por la ubicación de la capa se aleados se sugiere la fase de óxido Magnetita (Fe_3O_4). El punto P2 sugiere una gran cantidad de hierro, oxígeno, manganeso, sin la presencia de Silicio. Como en anteriores investigaciones, como la realizada por Biroasca et al. [57] encontraron que había una interface compuesta de precipitados de magnetita en wustita; sin embargo, se sugiere la presencia de la fase wustita (FeO) dopada con manganeso (Fe,MnO), lo cual es muy común en aceros que presentan este elemento. Este fenómeno se relaciona directamente con la gran afinidad que tiene el manganeso por el oxígeno [12]

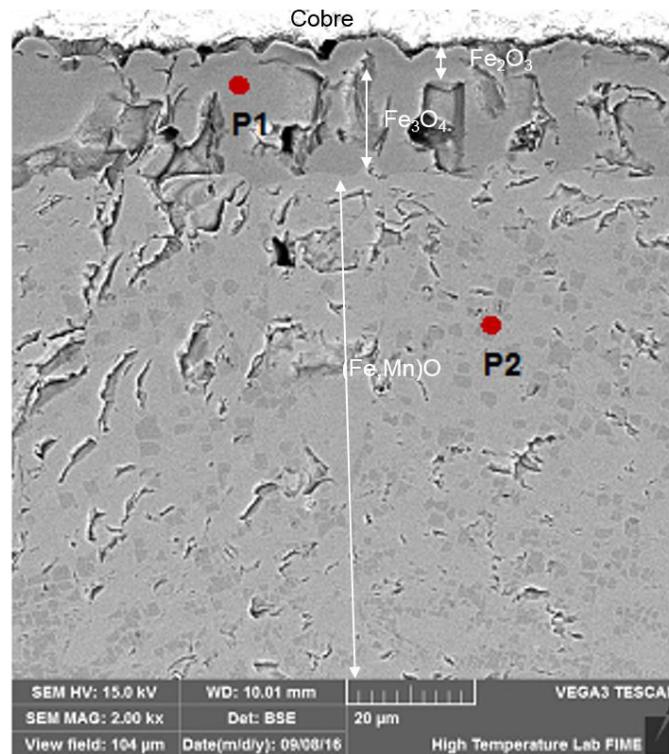


Figura 4.20 Micrografía de MEB obtenida del acero oxidado a 1000°C durante 25 minutos.

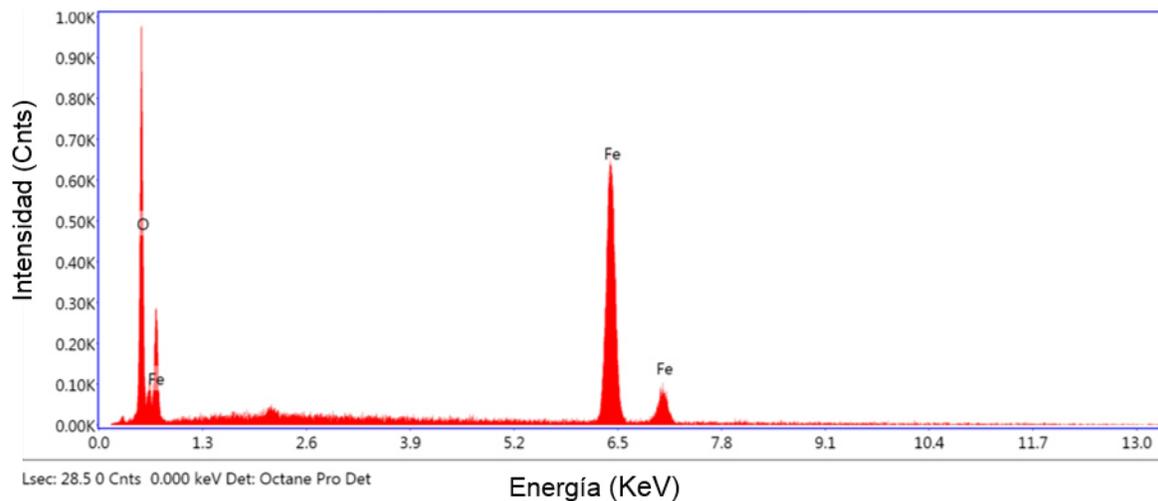


Figura 4.21 Análisis químico elemental (MEB-EDX) de la zona P1 de la Figura 4.20.

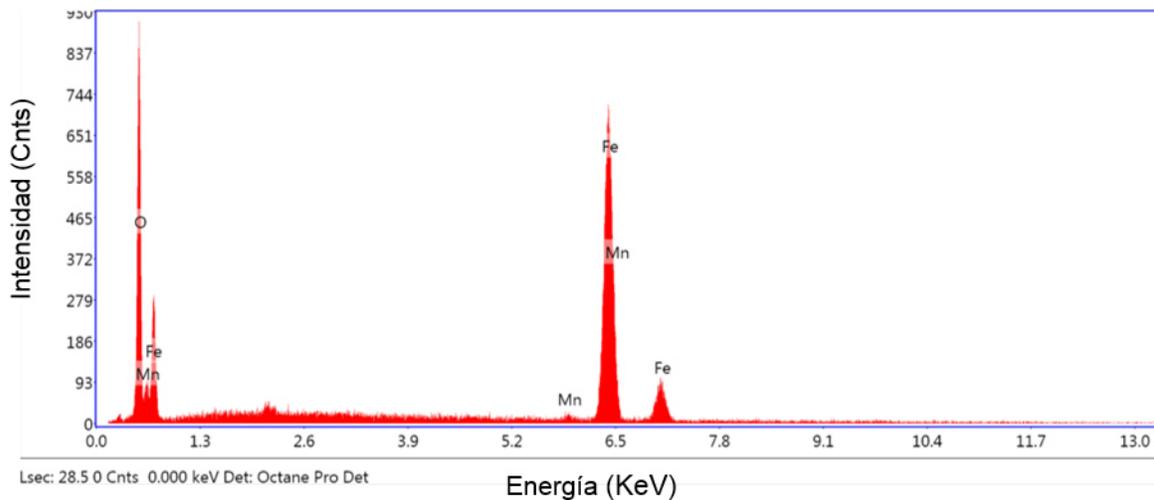


Figura 4.22 Análisis químico elemental (MEB-EDX) de la zona P2 de la Figura 4.20

Las Figuras 4.24, 4.25, 4.26 y 4.27 muestran el análisis por (EDX) de los puntos P1, P2, P3 y P4 de la Figura 4.23 (1000°C, 25 minutos en condición aire) El punto P1 de la Figura 4.23 sugiere una gran cantidad de hierro, oxígeno y manganeso, debido al crecimiento de la capa con respecto al tiempo ya señalado. El manganeso se presentó de manera puntual en la capa, es característico en aceros que contienen manganeso, como lo muestra la Figura 4.28; el punto P2 sugiere grandes cantidades de elementos mostrados (hierro, oxígeno, manganeso) en el punto P1, con la diferencia que se registró una pequeña cantidad de silicio. El punto P3 sugiere grandes cantidades de hierro, oxígeno y silicio, y una menor cantidad de manganeso, debido a la zona de análisis que sugiere la formación de Fayalita. El Punto P4 sugiere grandes cantidades de hierro, oxígeno, manganeso y silicio, lo cual se debe a un análisis puntual de la capa de óxido fayalita que presenta estos elementos.

La Figura 4.28 muestra el análisis por medio de espectroscopia de rayos X (EDX) para la composición química de la Figura 4.23 por medio de EDX de rayos-X, la cual muestra que el manganeso se presenta de manera puntual en la capa de óxido y parte de la matriz del metal, provocando una fragilización de la capa, también se

observó la presencia de oxidación interna, debido a la interacción de la capa de óxido con la atmósfera y el silicio presente en la capa de Fayalita.

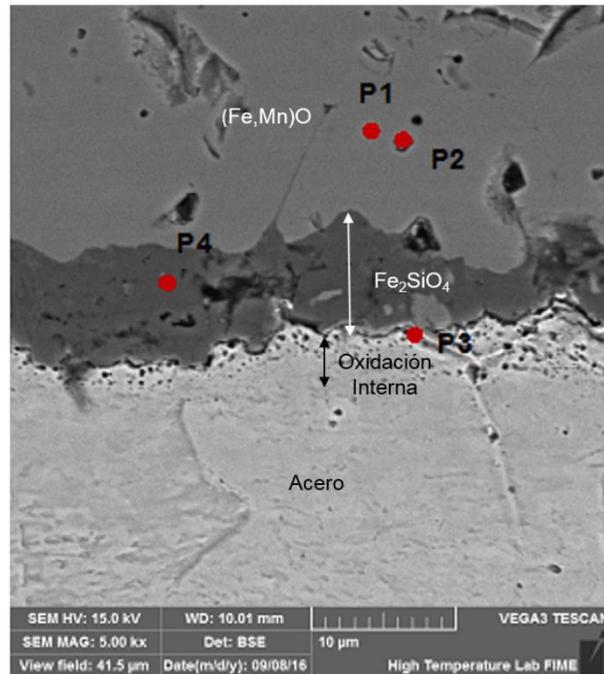


Figura 4.23 Micrografía de MEB obtenida del acero oxidado a 1000°C durante 25 minutos.

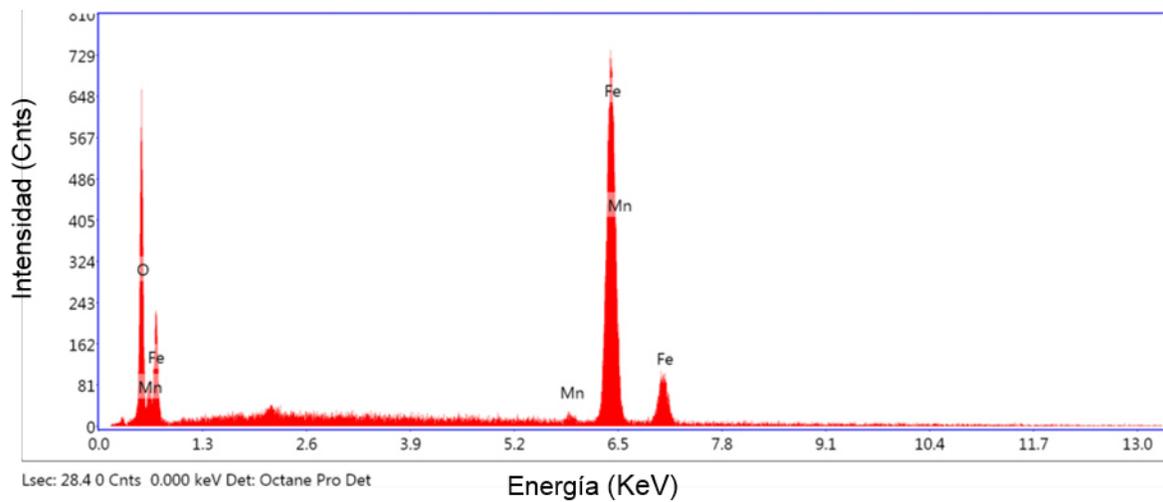


Figura 4.24 Análisis químico elemental (MEB-EDX) de la zona P1 de la Figura 4.23

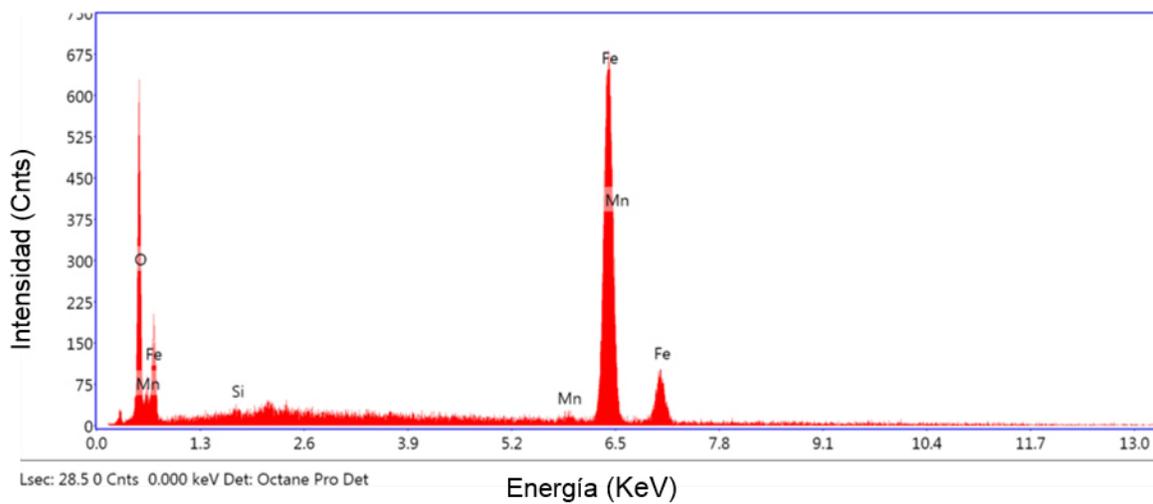


Figura 4.25 Análisis químico elemental (MEB-EDX) de la zona P2 de la Figura 4.23

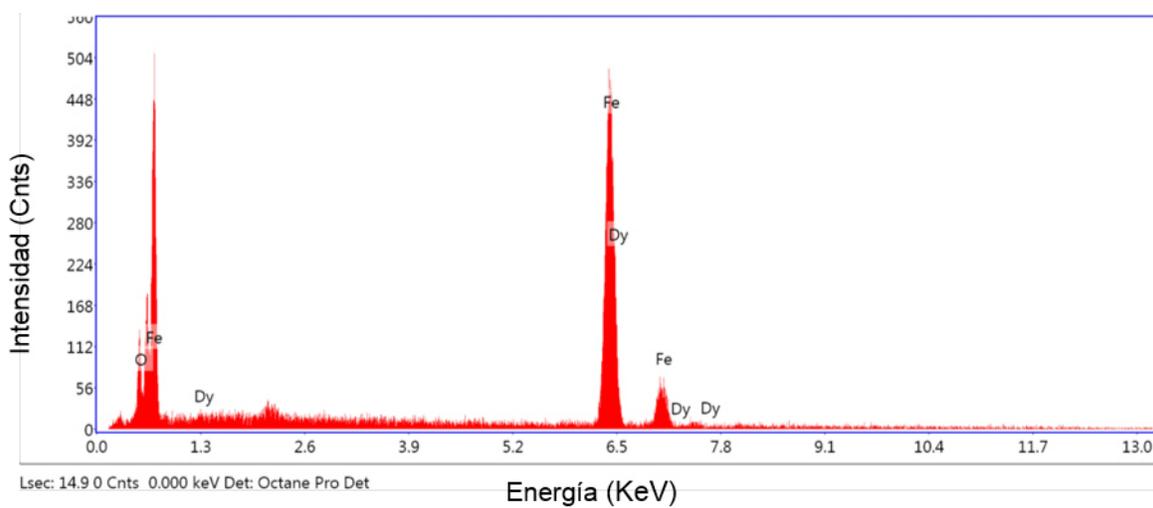


Figura 4.26 Análisis químico elemental (MEB-EDX) de la zona P3 de la Figura 4.23

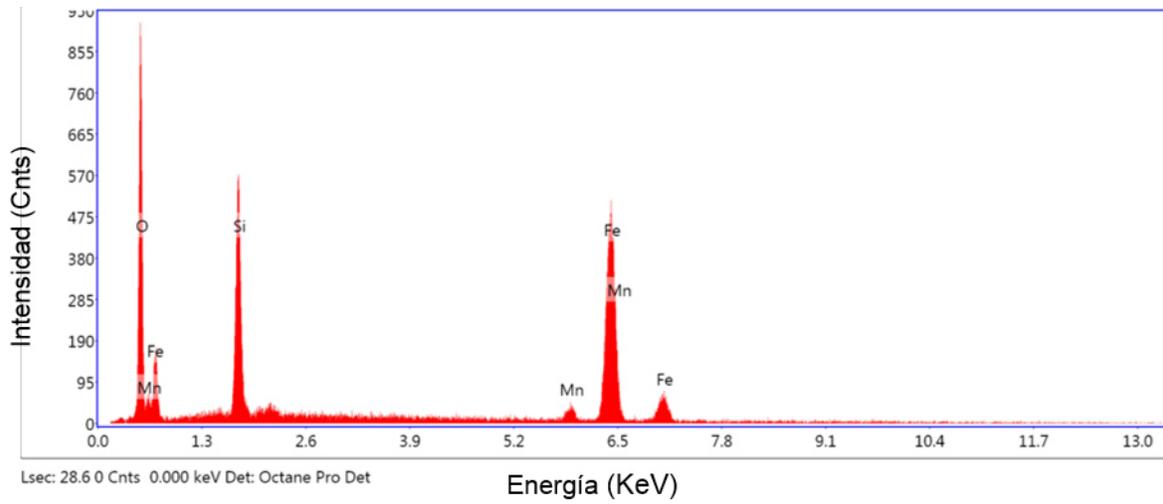


Figura 4.27 Análisis químico elemental (MEB-EDX) de la zona P4 de la Figura 4.23

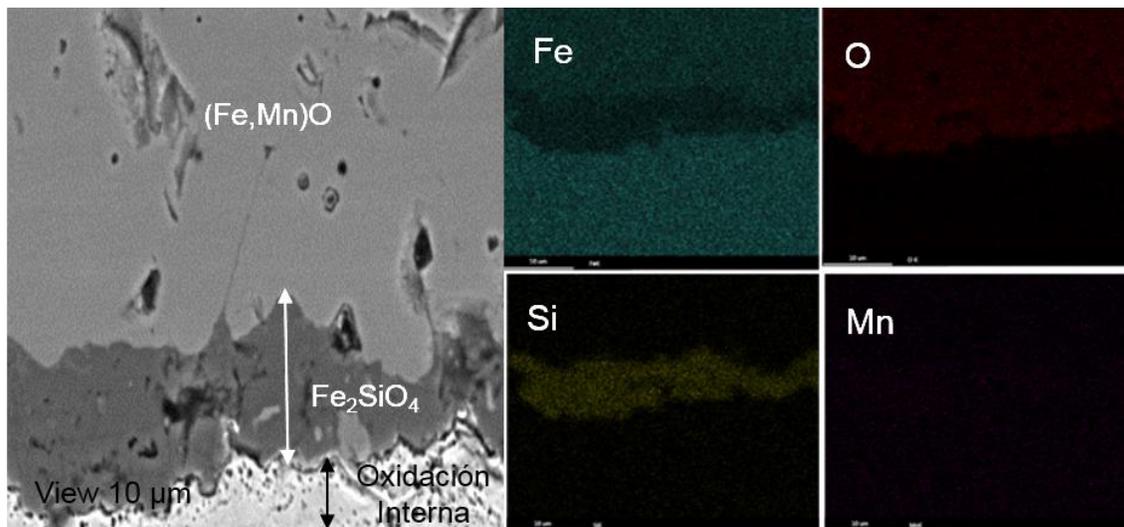


Figura 4.28 Mapeo de concentración de elementos mediante MEB-EDX del acero oxidado a 1000°C durante 25 minutos.

4.3.1.3.2 Acero oxidado en atmosfera de vapor de agua.

Para el análisis de la formación de la capa de óxido y sus diferencias con respecto a la temperatura de exposición y la atmósfera oxidante, se seleccionaron las muestras oxidadas durante 5 y 25 minutos a temperatura de trabajo de 800°C y 1000°C. Se consideró apropiado presentar los resultados de los límites de temperatura máxima y mínima, de cualquier manera, los datos referentes a los tiempos antes mencionados se encuentran en el **Apéndice C**. Se utilizó microscopia electrónica de barrido (MEB) para determinar la microestructura de la capa de óxido formado bajo dicha condición, así como la composición química de diferentes zonas mediante espectroscopia de energía dispersa (EDX).

Las Figuras 4.29 y 4.31 muestran la micrografía de la sección transversal del óxido formado a 800°C durante 5 minutos en vapor de agua, en la cual, se utilizó microscopia electrónica de barrido (MEB) para determinar la microestructura de la capa de óxido formadas. Se observó que la capa de óxido era más homogénea, aunque también hay que resaltar la formación de grietas por todo el óxido, además de la aceleración de la oxidación interna en el material base.

Las Figuras 4.30 y 4.32 muestran el análisis por (EDX) de los puntos P1 de las Figuras 4.29 y 4.31; sugieren una gran cantidad de hierro y oxígeno, además de la presencia de manganeso y silicio, dado la zona de análisis y por los elementos aleados, hablamos de la capa de óxido llamada Fayalita.

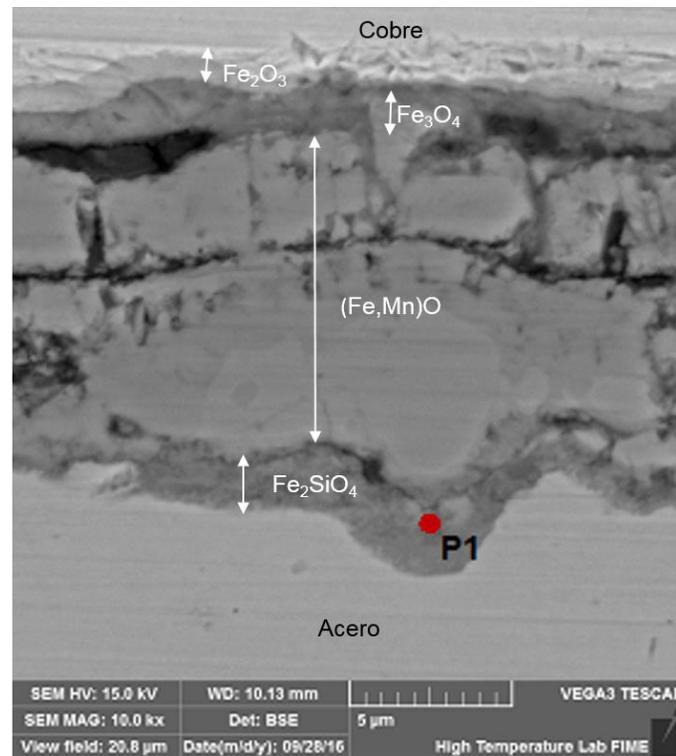


Figura 4.29 Micrografía de MEB obtenida del acero oxidado a 800°C durante 5 minutos.

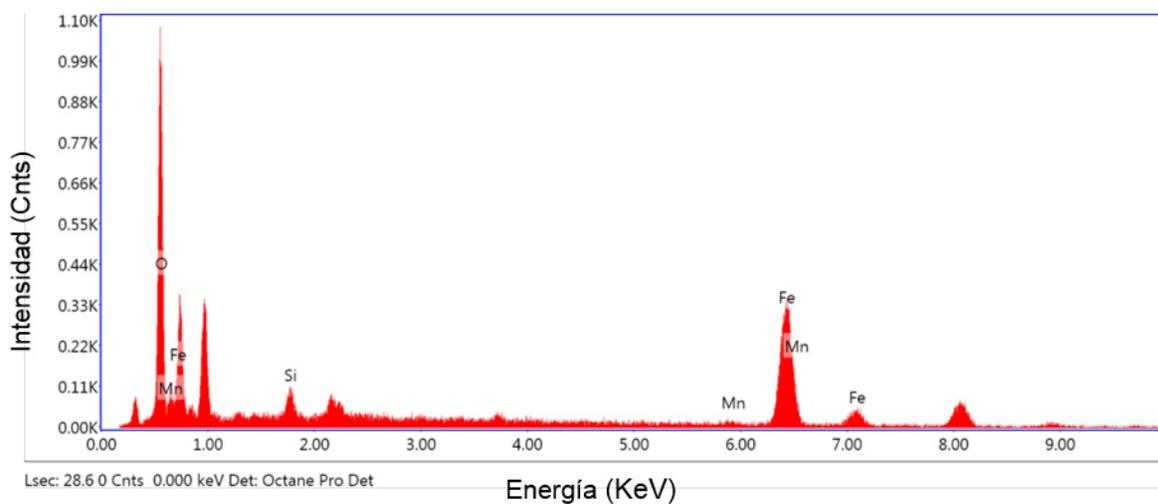


Figura 4.30 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX de la zona P1 de la Figura 4.29

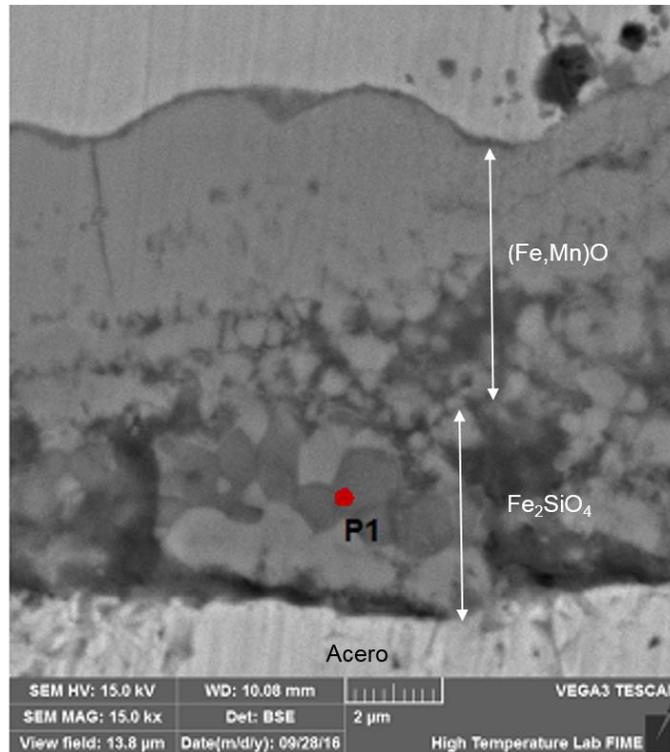


Figura 4.31 Micrografía de MEB obtenida del acero oxidado a 800°C durante 5 minutos.

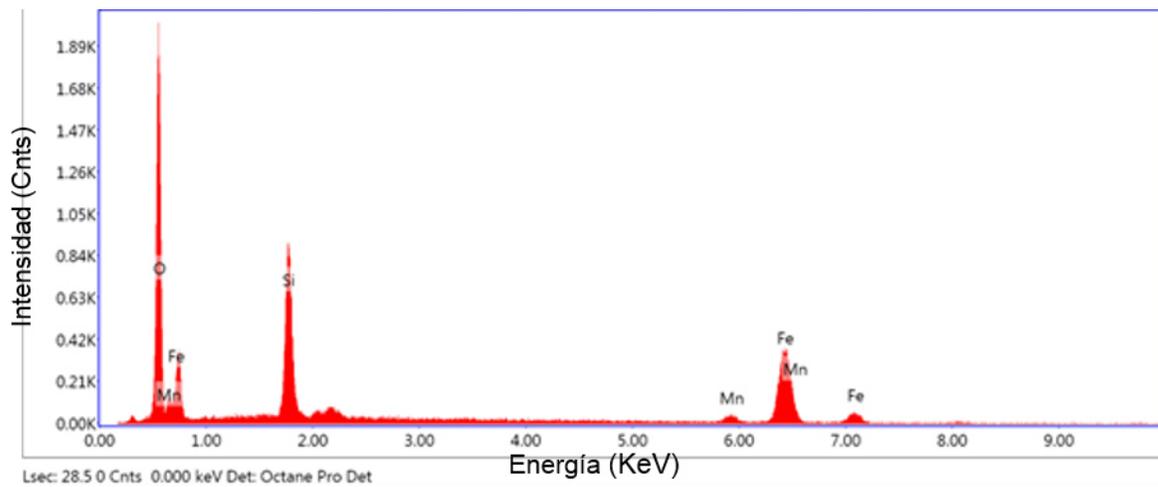


Figura 4.32 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX de la zona P1 de la Figura 4.31

La Figura 4.33 muestra la micrografía de la sección transversal del óxido formado a 800°C durante 25 minutos en vapor de agua, en la cual, se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB) para determinar la microestructura de la capa de óxido formada. En las Figuras 4.34, 4.35 y 4.36 muestran el análisis por – (EDX) de los puntos P1, P2 y P3 de la Figura 4.33; el punto P1 sugiere una gran cantidad de hierro, oxígeno y manganeso, sin presencia de silicio, dado la zona de análisis, la formación de la capa Wustita dopada con manganeso. Se observó la formación de nódulos en la fase de wustita dopada con manganeso. El punto P2 y P3 sugieren una gran cantidad de hierro, oxígeno y manganeso, con presencia de silicio, dado por la zona de análisis, la formación de la capa de óxido Fayalita.

De acuerdo a la teoría presentada en Capítulo II, la formación de nódulos en atmósfera de vapor de agua [54, 55, 56], esta fundamentada con base en lo presentado por Raynaud y Rapp [57] y propuesto por primera vez por Tallman y Gulbransen [58] lo cual sugiere la difusión superficial dentro de una estructura hueca que resulta de la presencia de una dislocación en el óxido. Se observó además la formación un óxido poroso que posiblemente se formó siguiendo el mecanismo propuesto por de Rahmel y Tobolski [50] para la oxidación de hierro vapor de agua en la cual, este elemento es transportado a través del poro mediante una reacción de disociación. En este mecanismo óxido nuevo es formado en la interfase metal / óxido y el óxido tiende a disociarse preferentemente en la interfase óxido / gas de modo que el poro se desplaza hacia fuera a través de la capa. Este óxido se forma generalmente en la interfaz metal / óxido debido a la condensación de vacancias para la capa que crecen por el transporte de cationes.

La Figura 4.37 muestra el análisis de la Figura 4.33 por medio de (EDX) espectroscopía de rayos-X, la cual muestra que el manganeso está presente de manera puntual por la capa de óxido y parte de la matriz del metal, se observó la presencia de oxidación interna, debido a la interacción de la capa de óxido con la atmósfera y el silicio presente en la capa de Fayalita.

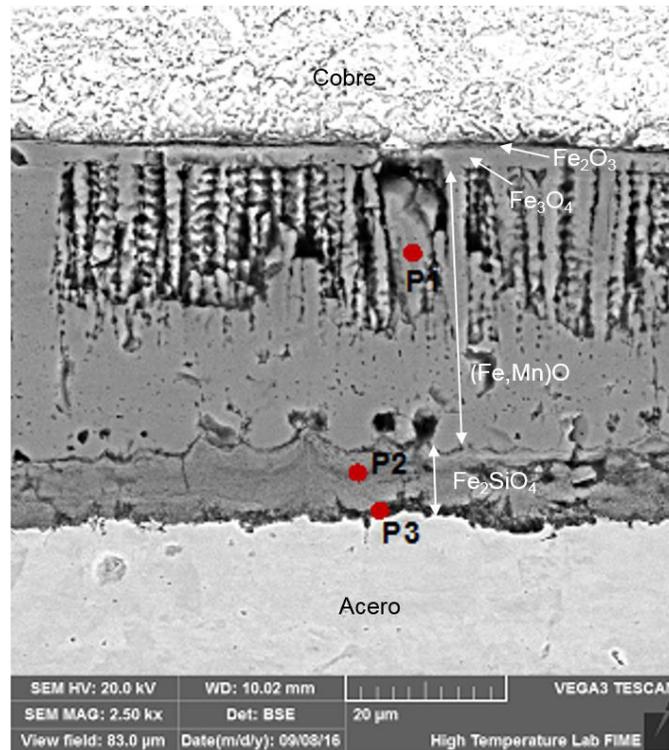


Figura 4.33 Micrografía de MEB obtenida del acero oxidado a 800°C durante 25 minutos.

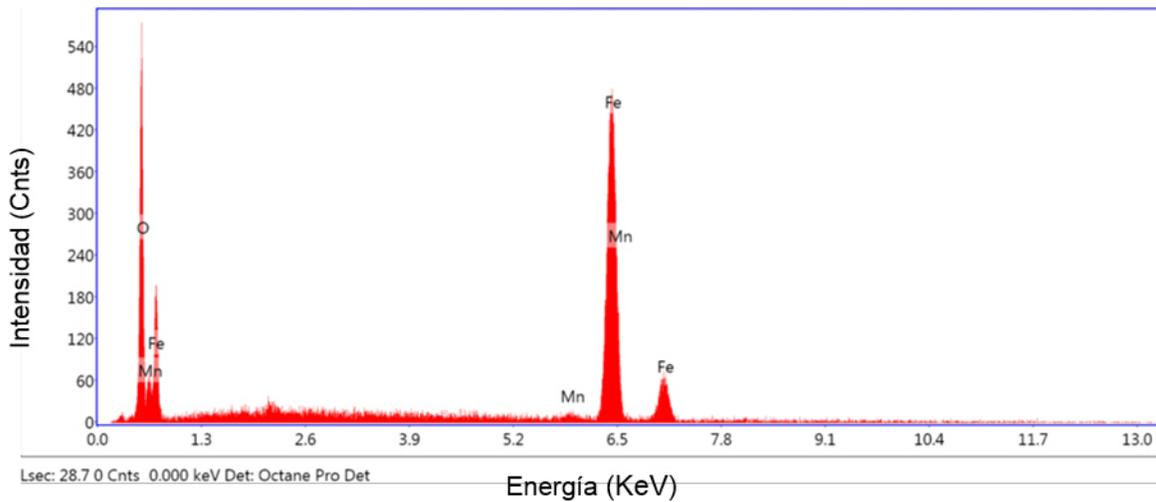


Figura 4.34 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX de la zona P1 de la Figura 4.33

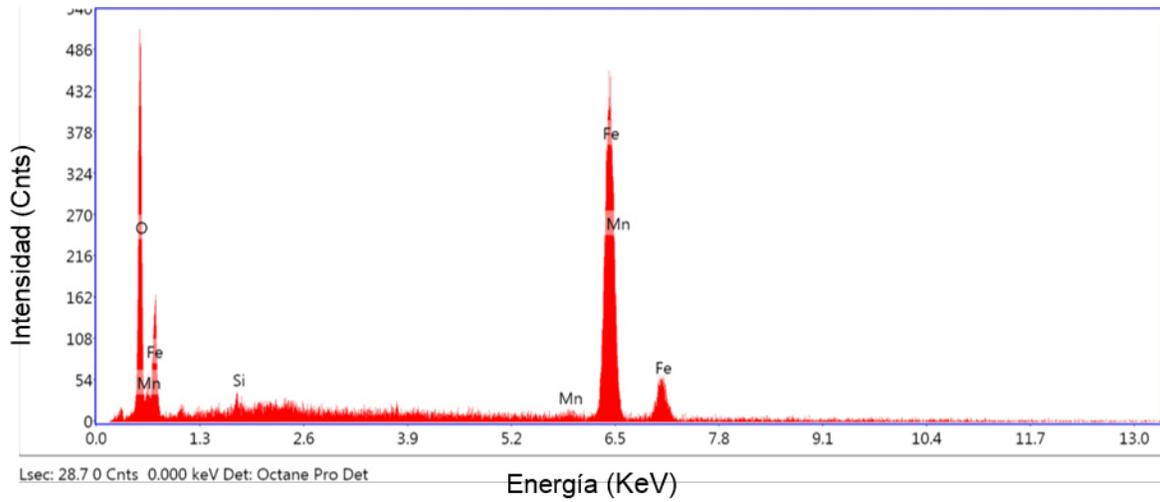


Figura 4.35 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX de la zona P2 de la Figura 4.33

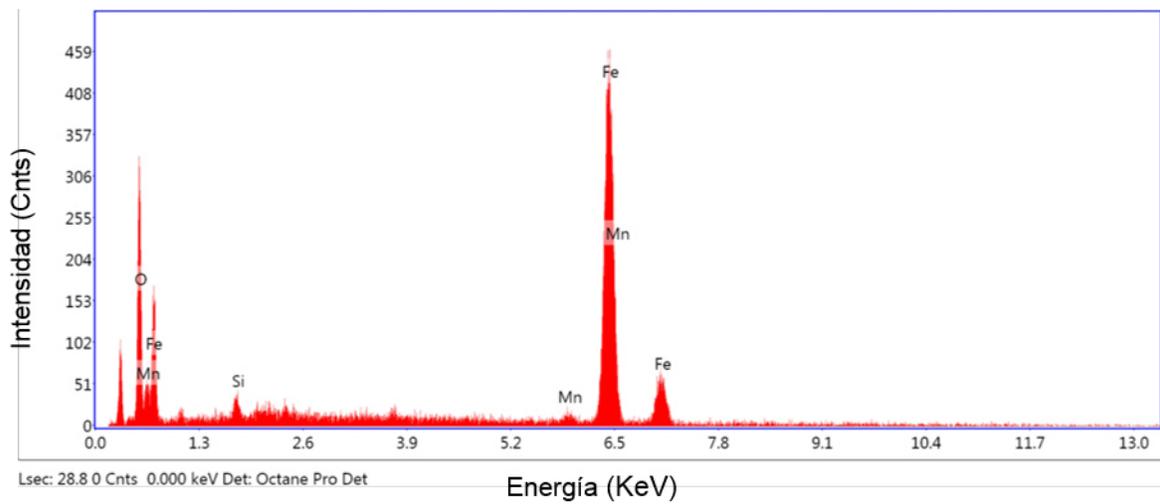


Figura 4.36 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX de la zona P3 de la Figura 4.33

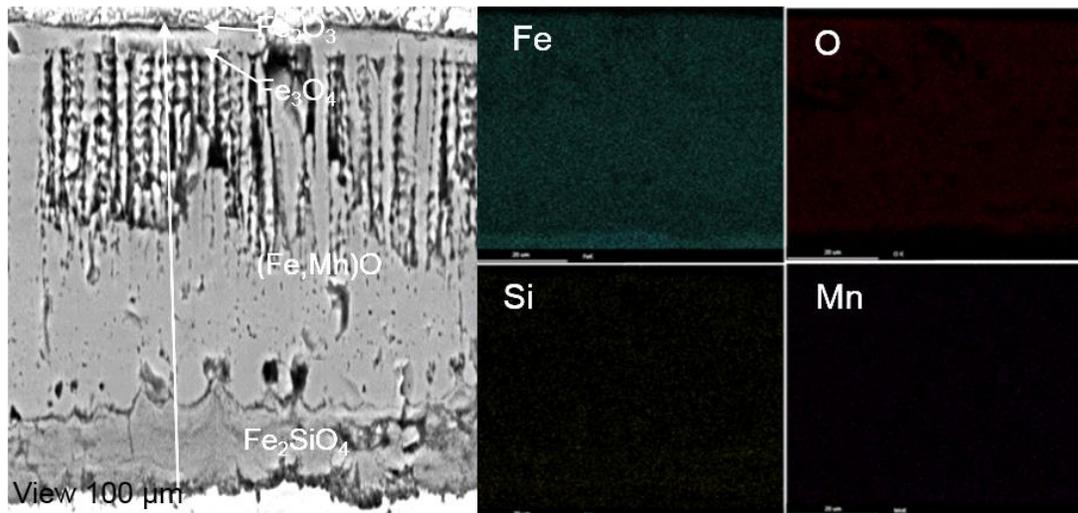


Figura 4.37 Mapeo de concentración elementos mediante MEB-EDX del acero oxidado a 800°C durante 25 minutos.

En la Figura 4.38 se muestra la micrografía de la sección transversal del óxido formado a 1000°C durante 5 minutos en vapor de agua, en la cual, se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB) para determinar la microestructura de la capa de óxido formada.

De acuerdo a la teoría presentada por Rahmel y Tobolski [50] para la oxidación en el que el vapor es transportado a través del poro mediante una reacción de disociación. Hay que resaltar que debido a la temperatura de trabajo, se presentó una gran adhesión del óxido a permanecer en la superficie del material base. Se sugiere que la formación de nódulos se deba a la gran cantidad de micro poros y micro grietas formados a través de la capa de óxido.

La Figura 4.39 muestra el análisis por (EDX) del punto P1 de la Figura 4.38; el punto P1 sugiere una gran cantidad de hierro y oxígeno, con presencia de silicio, lo cual demuestra por la zona de análisis, la formación de la capa de óxido Fayalita.

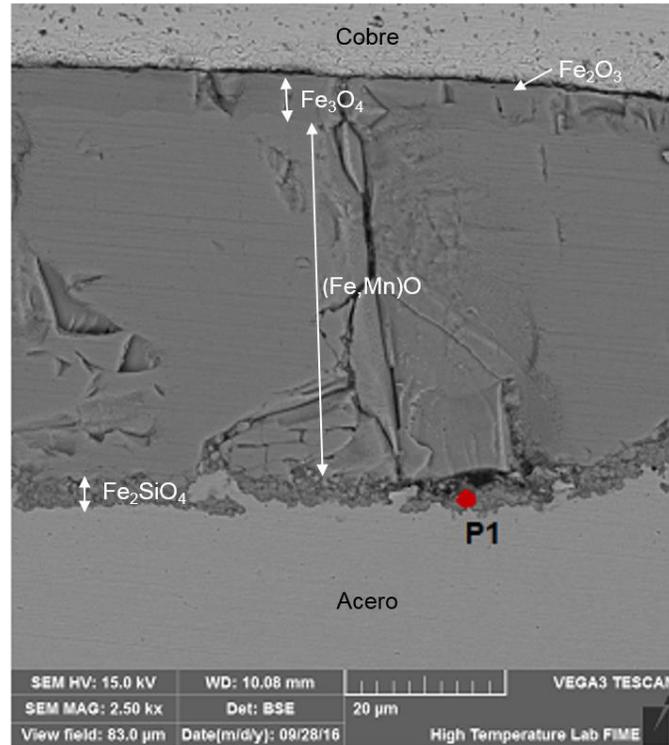


Figura 4.38 Micrografía de MEB obtenida del acero oxidado a 1000°C durante 5 minutos.

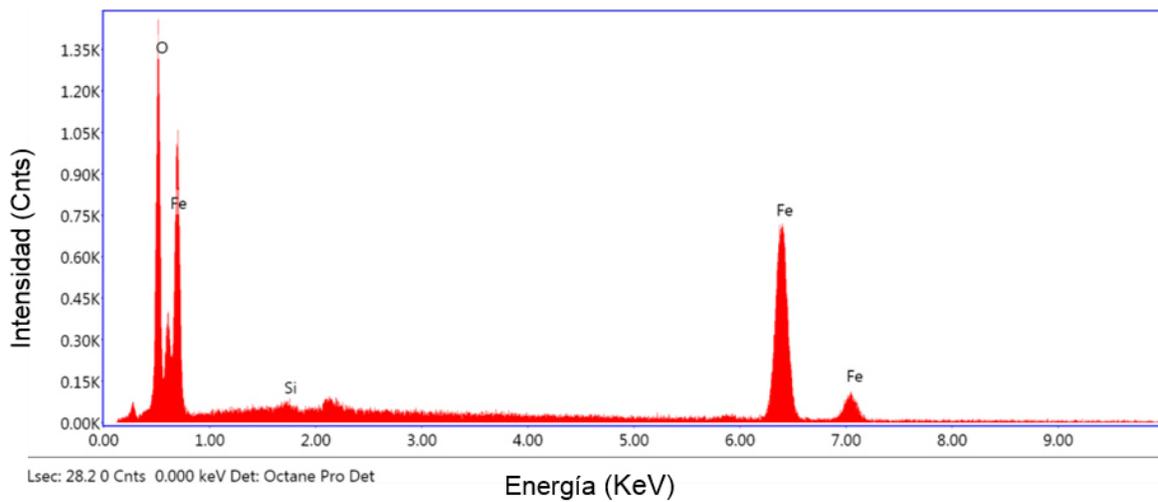


Figura 4.39 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX de la zona P1 de la Figura 4.38

En la Figura 4.40 se presenta la micrografía de la sección transversal del óxido formado a 1000°C durante 25 minutos en vapor de agua, en la cual, se utilizó microscopia electrónica de barrido (MEB) para determinar la microestructura de la capa de óxido formada. Respecto a los análisis químicos elementales mediante EDX de las zonas P1, P2 y P3 de la Figura 4.40, estos se muestran en las Figuras 4.41, 4.42 y 4.43. El punto P1 de la Figura 4.41 sugiere una gran cantidad de hierro y oxígeno, al igual que el punto P2 de la Figura 4.42 para la Figura 4.40, sugiere que la zona de análisis sea conocida como magnetita y hematita respectivamente; el punto P3 de la Figura 4.43 muestra una gran cantidad de hierro, oxígeno, manganeso, con alta presencia de silicio, donde se sugiere la zona de análisis la capa de óxido Fayalita.

Hasta el momento, no hay un antecedente del efecto del vapor de agua como atmosfera oxidante en este material, se observó una gran cantidad de vacancias debido al modelo propuesto por Rahmel y Tobolski [50] además de la plasticidad presentada a esta temperatura generada por la atmosfera, hay que destacar la oxidación interna que presenta el material debido al transporte de iones de la capa Fayalita hacia el material base.

La Figura 4.44 muestra el análisis de la Figura 4.40 por medio de (EDX) espectroscopia de rayos-X, la cual muestra que el manganeso está distribuido de manera puntual por la la capa de óxido, se observó la presencia de oxidación interna, debido a la interacción de la capa de óxido con la atmósfera y el silicio está presente en la capa de óxido Fayalita.

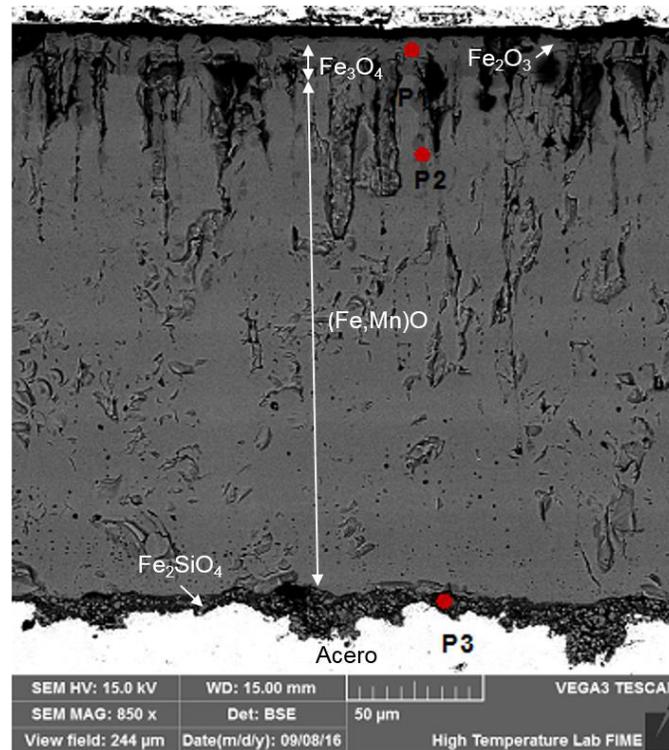


Figura 4.40 Micrografía de MEB obtenida del acero oxidado a 1000°C durante 25 minutos.

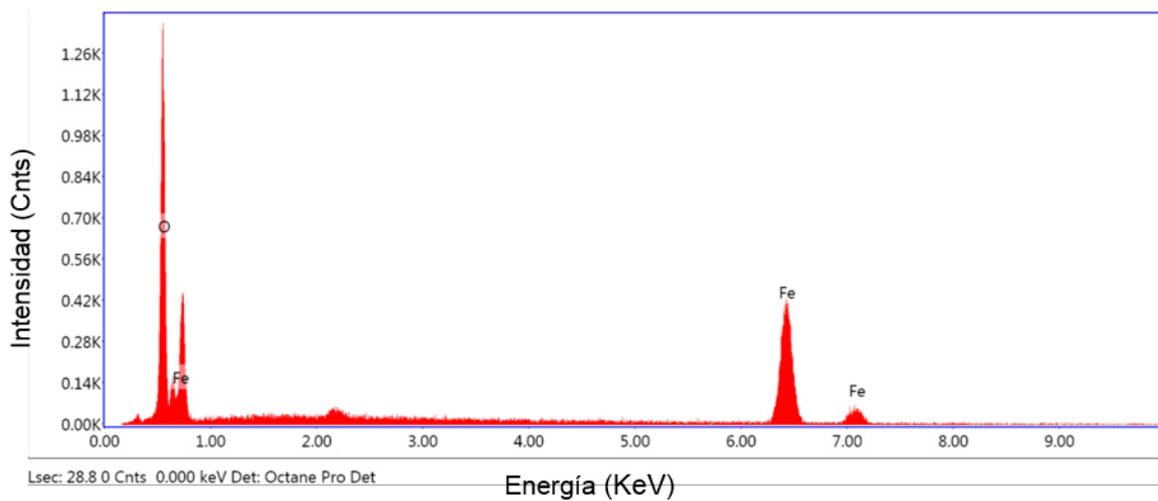


Figura 4.41 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX de la zona P1 de la Figura 4.40

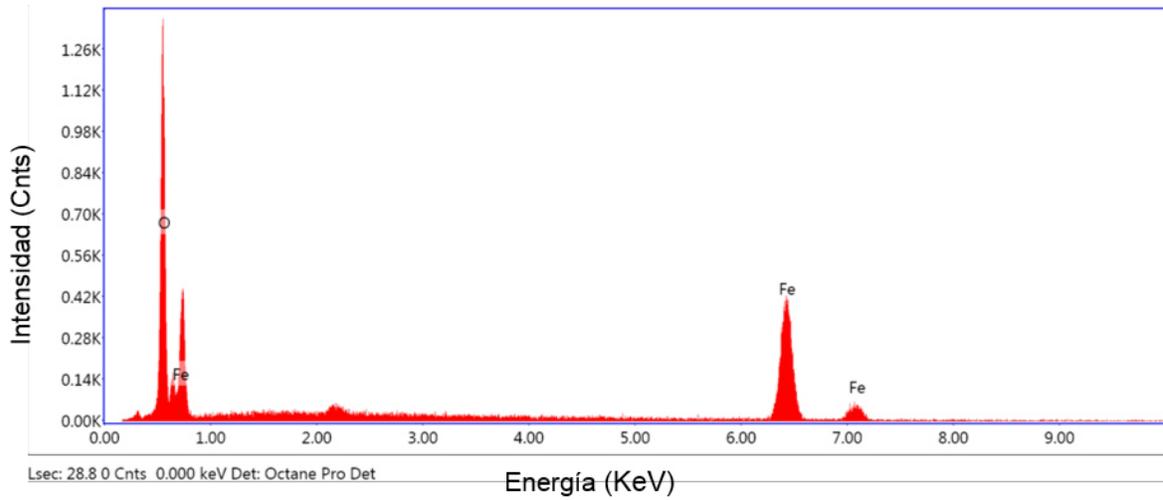


Figura 4.42 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX de la zona P2 de la Figura 4.40

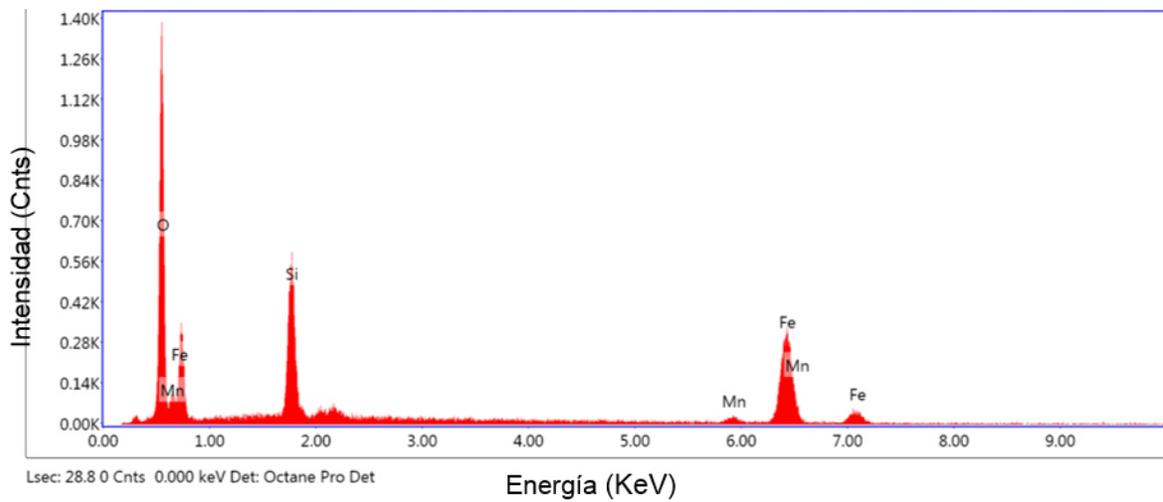


Figura 4.43 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX de la zona P3 de la Figura 4.40

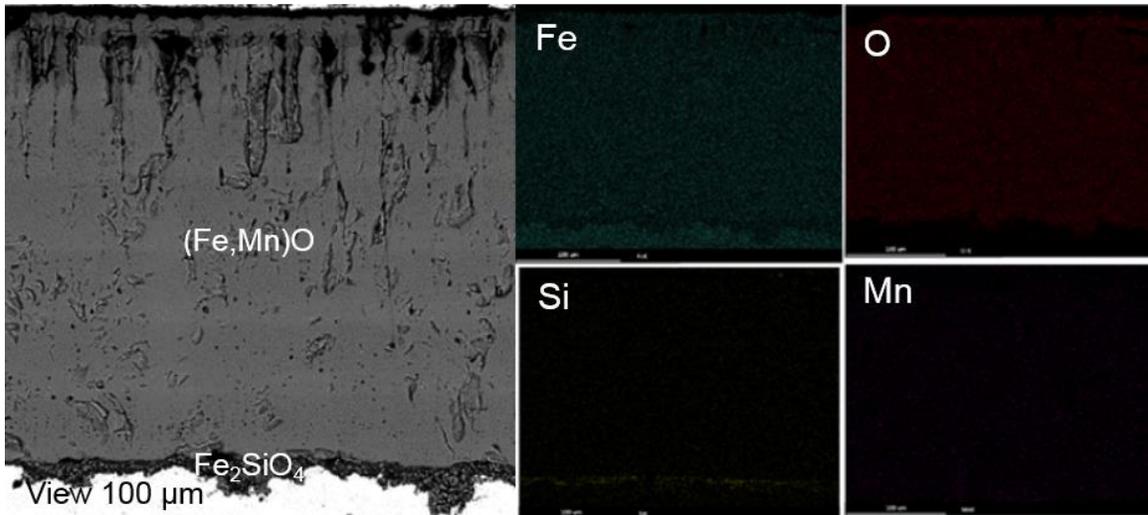


Figura 4.44 Mapeo de concentración de elementos mediante MEB-EDX del acero oxidado a 1000°C durante 25 minutos.

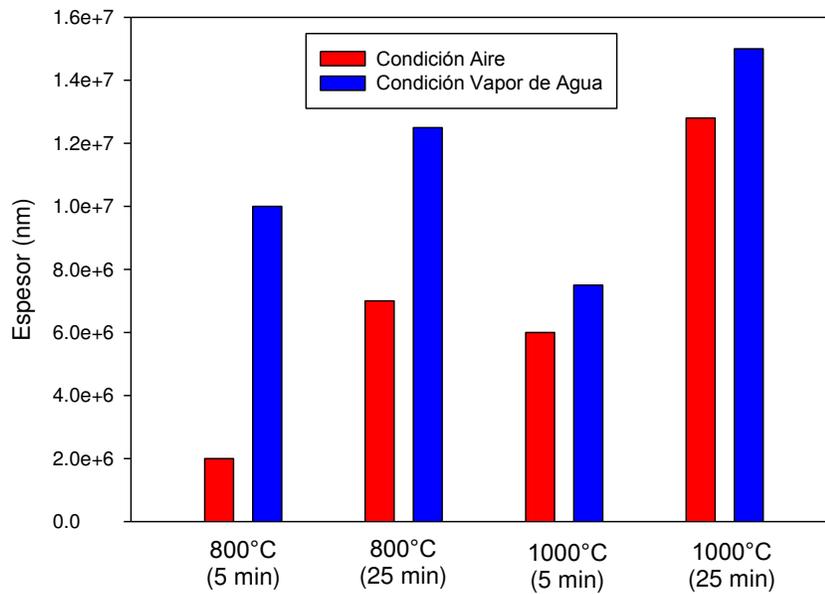


Figura 4.45. Espesor de Fayalita (Fe₂SiO₄) en diferentes atmósferas.

El uso de elementos microaleantes determinará la rapidez de crecimiento de la capa de óxido, sin embargo, hay que considerar la atmósfera en la cual son expuestos los metales, en este trabajo se encontró que la atmósfera de vapor de agua (H_2O)^(g) fue un factor determinante para el crecimiento del óxido superficial, de acuerdo a la teoría presentada, debido a la filtración de iones de vapor por micro grietas o por el límite de grano del óxido. Este a su vez genera vacancias por toda la capa de óxido, incrementando el espesor así como el removerlo del material base, como en operaciones posteriores, como el decapado, además de la generación de oxidación interna en el material base, provocan mala calidad superficial en este tipo de material.

4.4 Resultados de estudio de la Cinética de Decapado.

A continuación se presentan los resultados obtenidos del proceso de decapado del acero oxidados a $800^{\circ}C$ y $1000^{\circ}C$ bajo atmósfera de aire seco y vapor de agua durante tiempos de 5 y 25 minutos. Las muestras fueron oxidadas bajo las mismas condiciones que fueron expuestas a un tiempo de decapado de 5 minutos en una solución, llevando el proceso actual de decapado para el acero que realiza la empresa.

Las Figuras 4.46 a) y b) muestran el comportamiento de la cinética de decapado a una temperatura de $800^{\circ}C$, se observó la Figura 4.46 a) en condición de aire, al tener una cantidad mínima de la capa de óxido formado, el ácido ataca directamente la matriz en los dos tiempos de trabajo; en la Figura 4.46 b) al ser expuesto en vapor de agua, se observó que la capa de óxido demoró más de tiempo en ser removida, debido a la ganancia de espesor presentada, lo cual afecta para la remoción de la misma.

Las Figuras 4.47 a) y b) muestran el comportamiento de la cinética de decapado a una temperatura de 1000°C, donde se observa que en la Figura 4.47 a) en condición de aire, al haber un incremento en la capa de óxido, demoró tiempo en remover el óxido en comparación con la Figura 4.46 a); la Figura 4.47 b) en condición de vapor de agua, muestra que para dicha condición, muestra un incremento mucho mayor de la capa de óxido considerable ya que el tiempo para remover el óxido fue mayor en comparación con la Figura 4.46 b) además de afectar considerablemente el acabado superficial de la misma.

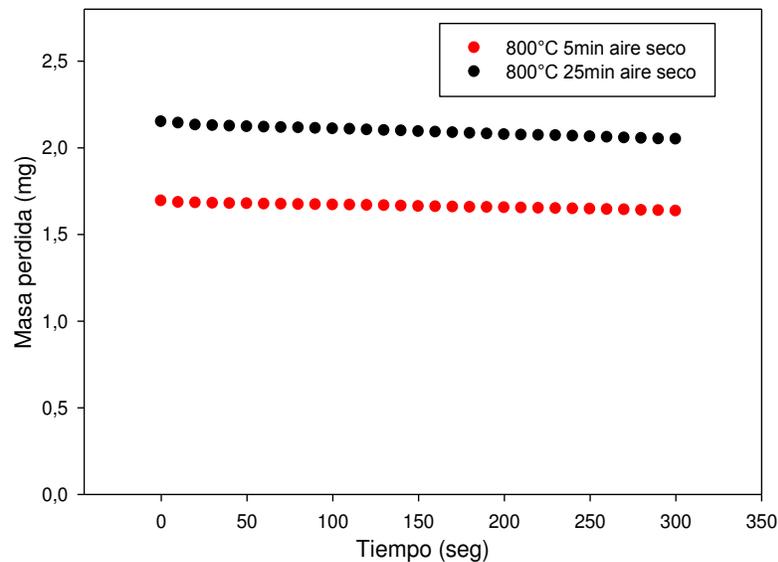


Figura 4.46 a) Curva de Cinética de Decapado del acero bajo atmósfera oxidante aire seco a temperatura de trabajo de 800°C.

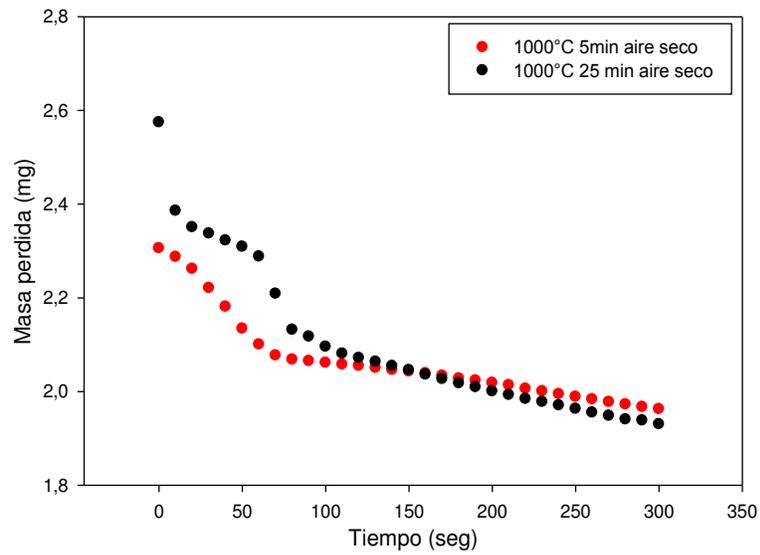


Figura 4.46 b) Curva de Cinética de Decapado del acero bajo atmosfera oxidante aire seco a temperatura de trabajo de 1000°C.

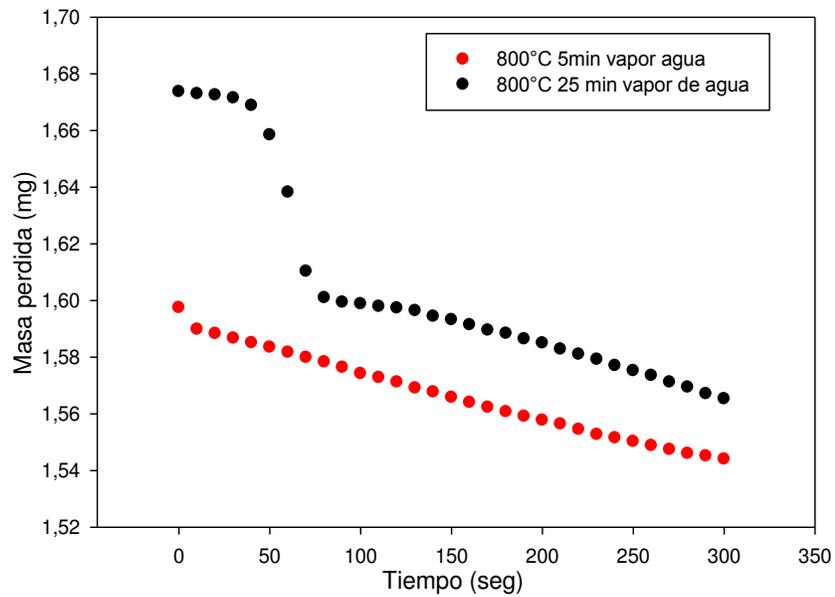


Figura 4.47 a) Curva de Cinética de Decapado del acero bajo atmosfera oxidante vapor de agua a temperatura de trabajo de 800°C.

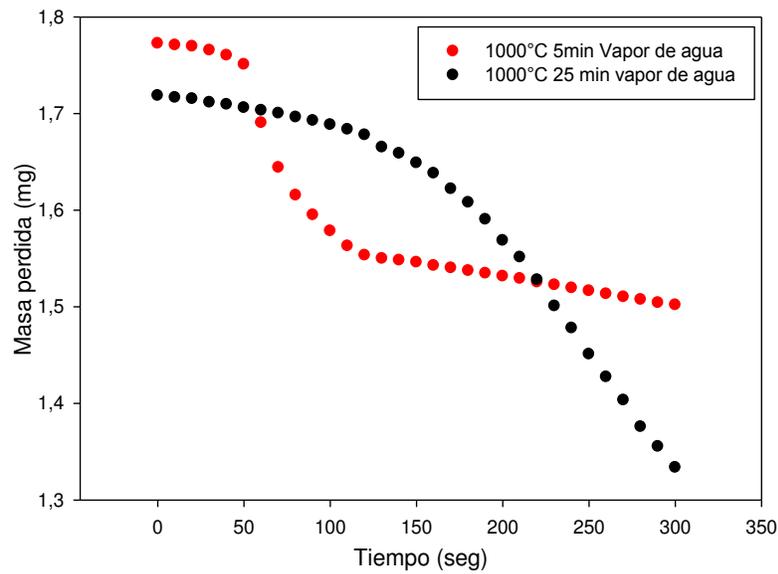


Figura 4.47 b) Curva de Cinética de Decapado del acero bajo atmosfera oxidante vapor de agua a temperatura de trabajo de 1000°C.

4.5 Topografía de la superficie de óxido.

Para determinar la topografía de la superficie, se utilizó un microscopio confocal en 3 puntos de las muestras decapadas, se observa el daño presentado en cada una de las muestras en función al tiempo del decapado y de la temperatura, se asocia a una degradación de la superficie. Las imágenes de topografía y muestras decapadas se pueden consultar en el **Apéndice D** y **Apéndice E**.

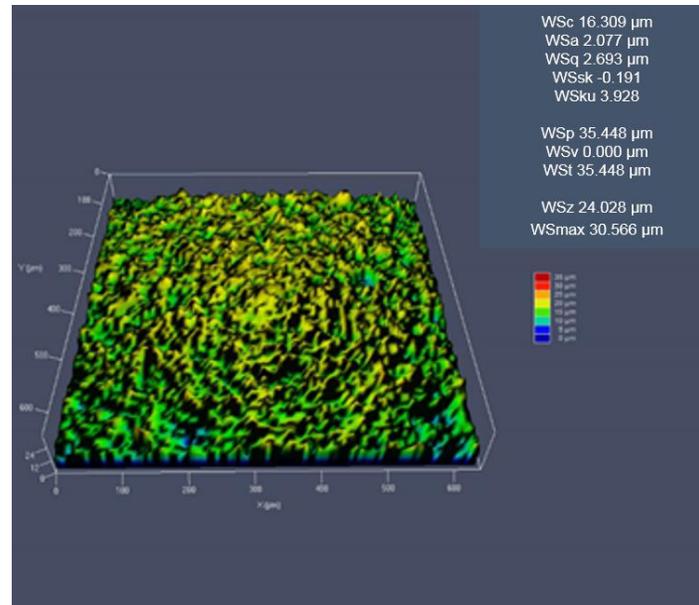


Figura 4.48 Topografía de la superficie en muestra de acero a 800°C en aire seco durante 5 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.

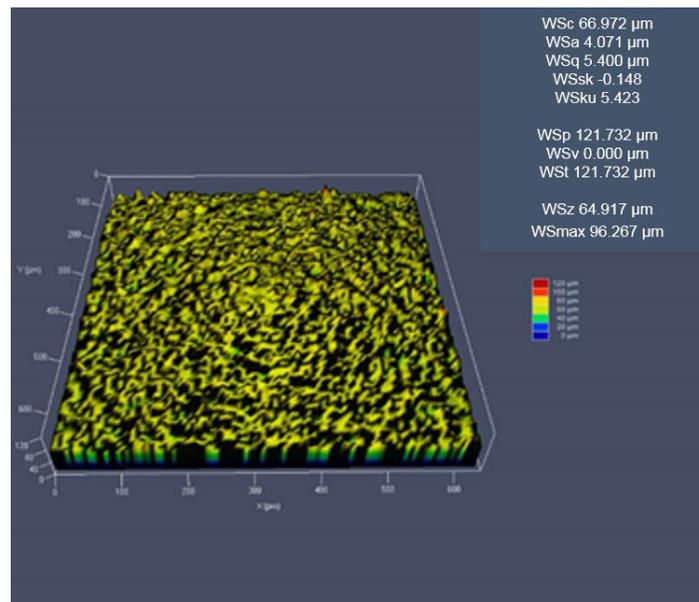


Figura 4.49 Topografía de la superficie en muestra de acero a 800°C en aire seco durante 25 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.

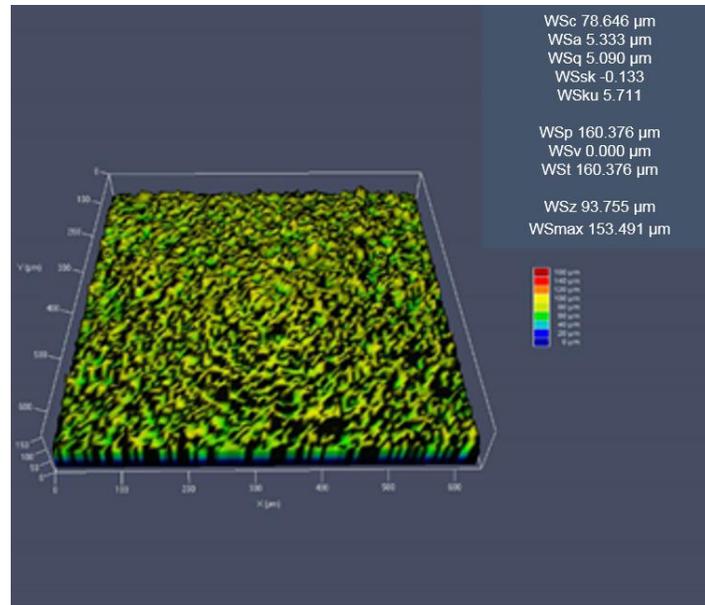


Figura 4.50 Topografía de la superficie en muestra de acero a 1000°C en aire seco durante 5 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.

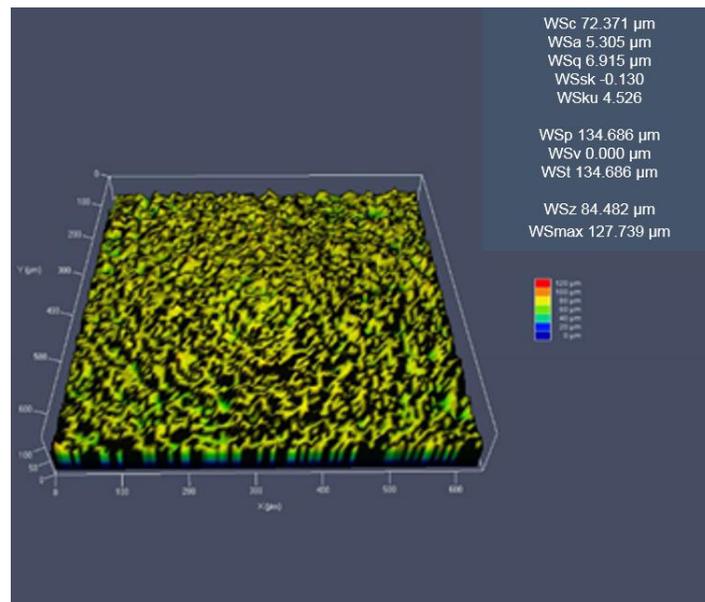


Figura 4.51 Topografía de la superficie en muestra de acero a 1000°C en aire seco durante 25 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.

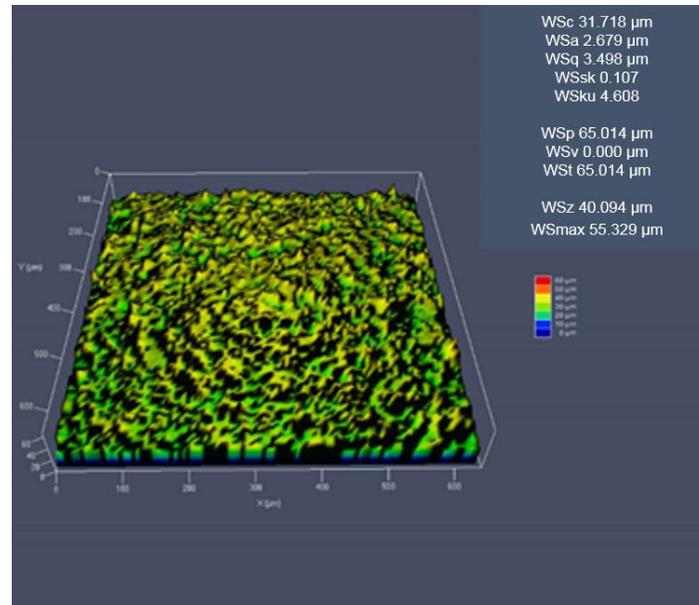


Figura 4.52 Topografía de la superficie en muestra de acero a 800°C en vapor de agua durante 5 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.

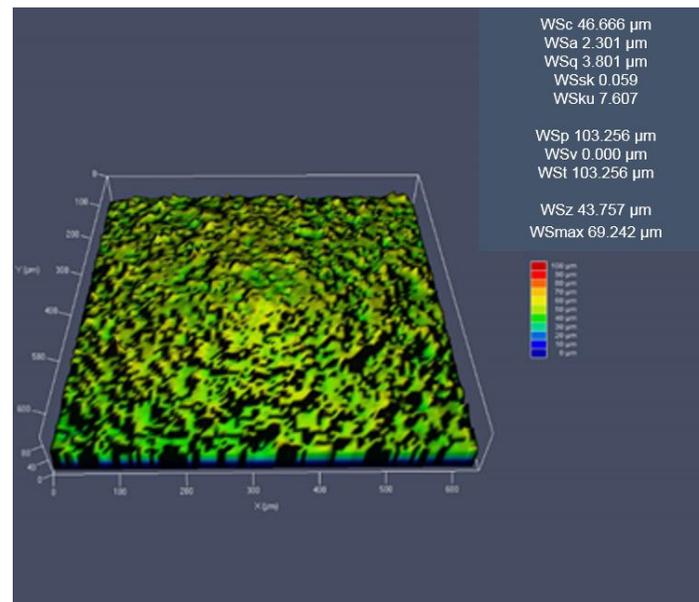


Figura 4.53 Topografía de la superficie en muestra de acero a 800°C en vapor de agua durante 25 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.

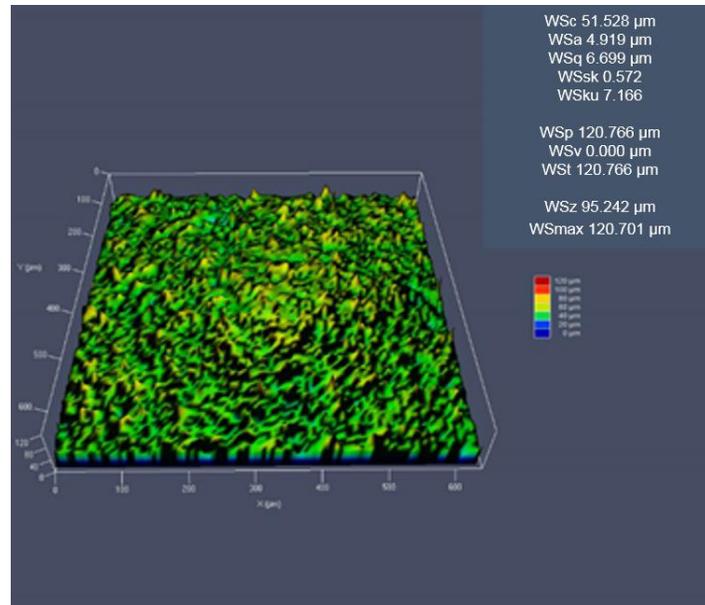


Figura 4.54 Topografía de la superficie en muestra de acero a 1000°C en vapor de agua durante 5 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.

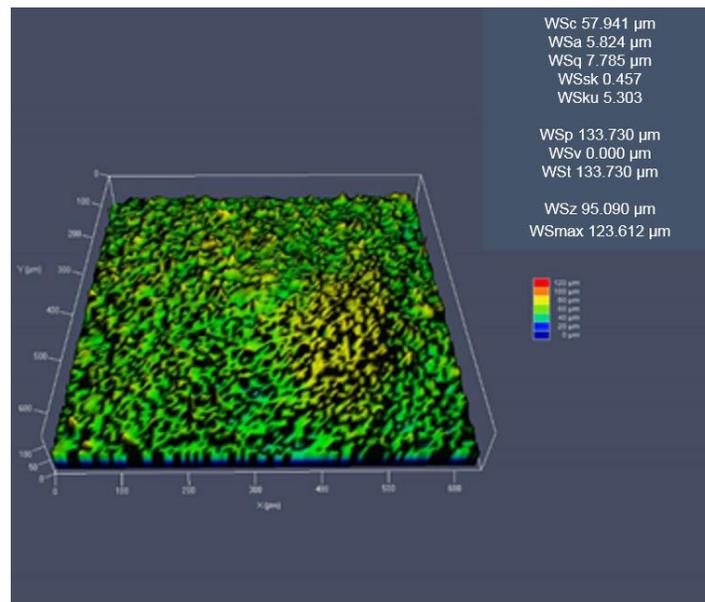


Figura 4.55 Topografía de la superficie en muestra de acero a 1000°C en vapor de agua durante 25 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.

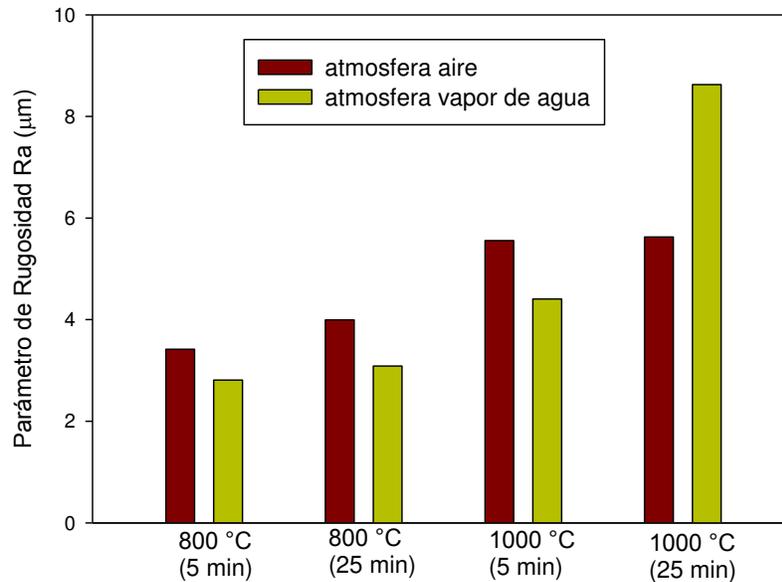


Figura 4.56 Valores del Parámetro de Rugosidad Ra en diferentes atmosferas.

En la Figura 4.56 se muestran los valores del coeficiente de rugosidad que fueron obtenidos mediante microscopia confocal en 3 puntos, se observó que para la condición de aire se presenta rugosidad considerable debido al proceso de decapado al que fueron sometidas las piezas, por lo tanto, el óxido fue removido de la superficie. Para la condición de vapor de agua, se observó una demora de tiempo en la remoción del óxido debido a la gran plasticidad presentada de la capa de óxido en la superficie, la cual favorece en una gran adhesión de la capa en la superficie del material y es perjudicial si se pretende que el acabado superficial no presente óxido.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO.

5.1 Conclusiones.

1. El fenómeno de oxidación a alta temperatura depende de variables muy importantes para que dicho proceso influya en una aceleración mayor o menor, las cuales son: la temperatura, la atmósfera y el tiempo de exposición, sin olvidar la composición química del material.
2. El acero de bajo carbono con alto contenido perlítico, presenta una tendencia de oxidación parabólica, de acuerdo con la ley propuesta por Wagner.
3. La rapidez de oxidación del acero bajo diferentes atmósferas sigue un comportamiento de tipo parabólico a las temperaturas típicas del proceso de laminación en caliente. Como era esperado, conforme se incrementa la temperatura y el tiempo de exposición, las muestras del acero se oxidan mayormente.
4. El efecto del vapor de agua como atmósfera oxidante se reflejó, de acuerdo con la teoría, en incremento de ganancia en peso y en una gran plasticidad presentada en dicha condición.
5. Las capas de óxido se componen de 3 óxidos diferentes: un óxido compuesto de Wustita con Manganeso (Fe, Mn)O, Magnetita (Fe_3O_4), Hematita (Fe_2O_3). Además, existe la formación de una capa de óxido Fayalita (Fe_2SiO_4) en la interface óxido-metal.

6. La oxidación interna es característica de aceros con contenido de Silicio, se observó que la rapidez de oxidación fue mayor en vapor de agua, debido al crecimiento de la capa Fayalita (Fe_2SiO_4) hacia el material base.

5.2 Trabajo a futuro.

El fenómeno de oxidación a alta temperatura comprende de variables muy importantes para que dicho proceso influya en una aceleración mayor o menor, las cuales son: la temperatura, la atmósfera y el tiempo de exposición, sin olvidar la composición química del material.

De este trabajo se sugiere realizar estudios de oxidación a temperaturas de 800°C, 900°C, 1000°C para tener un comparativo en el efecto que tienen, ya que son temperaturas típicas de proceso de laminación en caliente, e incluir el efecto que tiene la atmosfera oxidante de CO_2 con el vapor de agua y el oxígeno, también se incluirían pruebas de decapado para comparar el efecto que tienen con el coeficiente de rugosidad (Ra), además de hacer un prototipo para emular el proceso de descascarado que se lleva a cabo para remover el óxido que se presenta en la superficie del material.

Existen diferentes técnicas para revelar la microestructura de los óxidos presentados en diferentes materiales, se sugiere que la microscopia de electrones por retrodispersión (EBSD) para conocer el refinamiento de grano de la fase wustita, ya que en las pruebas de XRD no hubo difracción de dicha fase.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Miguel Fernando Delgado Pámanes, “Soldabilidad de Aceros IF y HSLA galvanizados para aplicaciones automotrices”, Tesis Maestría, UANL, 2014.
2. William F. Hosford, Physical Metallurgy, Volume 26 of Materials Engineering, ISSN 1075-8577, CRC PRESS, 2005.
3. World Auto Steel, “Advanced High Strength Steel AHSS Application Guidelines”, Version 4.0, Marzo 2009.
4. W. Bleck, R. Bode y F. J. Hahn: “Interstitial Free Steels Processing. Properties and Application”, Metallurgy of Vacuum degassed Steel Products; The Minerals, Metals & Materials Society, EUA, 1990.
5. G. Krauss, D. O. Wilshynsky, D. K., “Processing and Properties of Interstitial Free Steels”, International Symposium on Interstitial Free Sheet: Processing, Fabrication and Properties, Edit. CANMET, Canada, 1991.
6. Consulta de internet, <http://www.sinochem.cn/steel-tec.asp?Language=3&id=28>.
7. Sydney H. Avner; Introducción a la Metalurgia Física, ISBN 968-6046-01-1, Edit. Mc Graw-Hill, 2^{da} Edición, 1988.
8. J. Galán, L. Samek, P. Verleysen, K. Verbeken y Y. Houbaert, “Advanced High Strength Steels for Automotive Industry, Revista de Metalurgia 48, ISSN 0034-8570, 2012.
9. Donald R. Askeland y Pradeed P. Phulé, “Ciencia e Ingeniería de Materiales”, Edit. Thomson, 4th Edición, 2004.
10. Mikell P. Groover, “Fundamentos de Manufactura Moderna; Materiales, Procesos y Sistemas”, Edit. McGraw-Hill, 3th Edición, 2007.
11. Neil Birks, Gerald H. Meier y Fred S. Petit, Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals, Edit. Cambridge, 2nd Edition, 2006.
12. Jorge Gutiérrez Platas, “Oxidación a Alta Temperatura en Aceros que contienen Titanio y Boro para aplicaciones de Estampado en Caliente”, Tesis Maestría, UANL, Agosto 2015.

13. C. Wagner, "Theory of Ordered Mixture Phases III Appearances of Irregularity in Polar Compounds as a Basis for Ion Conduction and Electron Conduction", *Z. Phys. Chem. (B.)*, Vol. 22, 1933.
14. Malek Naderi, "Hot Stamping of Ultra High Strength Steel", Tesis Doctoral, Iran, Noviembre 2007.
15. W. J. Moore, "Parabolic Rate Constants and Diffusion Mechanisms in Oxides and Sulfides", *Z. Elektrochemie*, Vol. 63, 1959, pp 794-798.
16. S. A. Bradford, "Fundamental of Corrosion in Gases", Department of Mining Metallurgical and Petroleum Engineering, University of Alberta, *Metals Handbook*, 8th Edition, pp. 61 a 76.
17. D. Smigelskas y E. O. Kinkerdall, "Zinc Diffusion in Alpha Brass", *Transactions AIME*, Vol. 171, 1947, pp 130-142.
18. L. B. Pfeil, "The Oxidation of Iron and Steel at High Temperatures", *Journal of Iron and Steel Inst.*, Vol. 119, 1929, pp. 501-547, Vol. 123, 1931, pp. 237-255.
19. W. H. Vernon, E. I. Akeroyd y E. G. Stroud, "The Anomalous Effect Observed with Zinc", *Journal Institute of Metals*, Vol. 65, 1939, pp. 301-329.
20. W. J. Moore y J. K. Lee, "Kinetics of Formation of Oxide. Films on Zinc Foil", *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 47, 1951, pp. 501-508.
21. K. Shimizu, R. C. Furneaux, G. E. Thompson, G. C. Wood, A Gotch y K. Kobayashi, "On the Nature of "Easy Paths" for the Diffusion of Oxygen in Thermal Oxide Films on Aluminium", *Oxidation of Metals*, Vol. 35, Nos. 5/6, 1991, pp. 427-439.
22. O. Kubaschewski y B. E. Hopkins, "Oxidation of Metals and Alloys", 2nd Edition, Londres, 1962.
23. E. A. Gulbransen and K. F. Andrews, "Kinetics of the Oxidation of Chromium", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 104, 1957, pp. 334-338.
24. C. Wagner, "Theory of the Tranishing Process", *Z. Phys. Chem. (B.)*, Vol.21, 1933, pp. 25-41.

25. H.J. Engell, "Untersuchungen über Thermodynamik und Zusammensetzung des Wüstits, Archiv. Eisenhüttenwesen, Vol. 28, Num. 2, 1957, pp. 109-115.
26. W. Schwenk y A. Rahmel, "Theoretical Considerations on Phase Boundary Reactions and Mass Transfer During the Oxidation of Iron", Oxidation of Metals, Vol. 25, Nos. 5/6 1986, pp. 293-303.
27. M.H. Davies, M.T. Simnad y C.E. Birchenall, "on the Mechanism and Kinetics of the Scaling of Iron", Transactions AIME, Journal of Metals, Vol. 3, 1951, pp.889-896.
28. B. Winterbottom, "Optical Studies of Metal Surfaces", Journal of Iron and Steel Inst., Vol.165, 1950, pp.9-22.
29. K. Heindlhofer y B. M. Larsen, Trans. Amer. Soc. Steel Treat., Vol. 21, 1933, pp. 865-895.
30. N. B. Pilling y R. E. Bedworth, "The Oxidation of Metals at High Temperatures", Journal Institute of Metals, Vol. 29, 1923, pp. 529-591.
31. T. J. Law, "The High Temperature Oxidation of Silicon", J. Phys. Chem., Vol. 61, 1957, pp. 1200-1205.
32. L. S. Darken y R. W. Gurry, "The System Iron-Oxygen: I. The Wustite Field and Related Equilibria", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 67, 1954, pp. 1398-1412.
33. D. R. F. West y N. Saunders, "Ternary Phase Diagrams in Materials Science", 3rd Edition, London, 2002.
34. Gabriela Margarita Martínez Cazares, "Oxidación a Alta Temperatura de Aceros con Silicio y Cobre", Tesis Maestría, UANL, Julio de 2011.
35. M. Díez-Ercilla, T. Ros-Yáñez, R. Petrov, Y. Houbaert y R. Colás, "Oxidation of Silicon Steels", Corrosion Engineering, Science and Technology, Vol. 39, Num. 4, 2004, pp. 295-300.
36. W. Seith y T. Heumann, "Diffusion in Metallen", 2nd Edition, Springer, Berlin, 1955.

37. J. W. Evans y S. K. Chatterji, "Kinetics of the Oxidation and Nitridation of Silicon at High Temperatures", *J. Chem. Soc. Japan*, Vol. 62, 1958, pp. 1064-1067.
38. P. Y. Hou y J. Stringert, "Effect of Internal Oxidation Pretreatments and Si Contamination on Oxide-Scale Growth and Spalling", *Oxidation of Metals*, Vol. 33, Nos. 5/6, 1990, pp. 357-369.
39. M. A. A. Motin, J. Zhang, P. R. Munroe y D. J. Young, "Internal Oxidation and Metal Dusting of Fe-Si Alloys", *Corrosion Science*, Vol. 52, 2010, pp. 3280-3286.
40. Parezanovic y M. Spiegel, "Surface Modification of Various Fe-Si and Fe-Mn Alloys by Oxidation/Reduction Treatments", *Surface Engineering*, Vol. 20, Num. 4, 2004, pp. 285-291.
41. K. Kusabiraki, R. Watanabe, T. Ikehata, M. Takeda, T. Onishi y X. Guo, "High Temperature Oxidation Behavior and Scale Morphology of Si-Containing Steels", *ISIJ International*, Vol. 47, Num. 9, 2007, pp. 1329-1334.
42. Anžel, *Metalurgija*, "High Temperature Oxidation of Metals and Alloys", *Journal of Metallurgy*, Vol. 13, 2007, pp. 325-336.
43. Rahmel, J. Tobolski, Einfluss von Wasserdampf und Kohlendioxyd auf die Oxydation von Eisen in Sauerstoff bei Hohen Temperaturen. *Corrosion Sci*, 1965, Vol. 5, pp.333-346.
44. S. Mrowec, On the Mechanism of High Temperature Oxidation of Metals and Alloys. *Corrosion Sci*, 1967, Vol. 7, pp. 563-578.
45. P. Kofstad, In: *High Temperature Corrosion*. Elsevier Applied Science; 1988.
46. C. W. Tuck, M. Odgers y K. Sachs, "The Oxidation of Iron at 950°C in Oxygen/Water Vapour Mixtures", *Corrosion Sci*, 1969, Vol. 9, pp.271-285.
47. M. Hänsel, WJ Quadackers, DJ Young, Role of Water vapor in Chromia-Scale Growth at Low Oxygen Partial Pressure. *Oxid Met* 2003; 59(3/4); pp. 285-301.
48. B. Pieraggi, C. Rolland, and P. Bruckel, Morphological Characteristics of Oxide Scales Grown on H11 Steel Oxidised in Dry or Wet Air, *Mater High Temp* 205, Vol. 22, pp. 61-68.

49. XG Zeng, DJ Young, High-Temperature Corrosion of Cr₂O₃-forming Alloys in CO-CO₂-N₂ Atmospheres. *Oxid Met* 1994, Vol. 42, pp. 163-190.
50. GM Raynaud, RA Rapp, *In situ* Observation of Whiskers, Pyramids and Pits during High Temperature Oxidation of Metals, *Oxid Met* 1984; Vol. 21: pp. 89-102.
51. RL Tallman, EA Gulbransen. *J Electrochem Soc*, 1967; Vol. 114, pp. 1227-1230.
52. Hayashi Shigenari, Narita Toshio. Competitive effect of water vapor and oxygen on the oxidation of Fe-5 wt.% Al alloy at 1073 °K. *Oxid Met* 2001; 56(3/4):251-70.
53. Hayashi Shigenari, Narita Toshio. Transient oxidation behavior of Fe-5wt.%Al alloy at 1073 °K in atmospheres containing both oxygen and water vapor. *Oxid Met* 2002; 55(5/6): 401-22.
54. S.R.J. Saunders, M. Monteiro y F. Rizzo; *The Oxidation Behaviour of Metals and Alloys at High Temperatures in Atmospheres containing Water Vapour: A review*. *Progress in Materials Science* 53 (2008), Elsevier, pp. 775-837
55. M. Durand; "Microstructure of Steels and Cast Iron"; Springer; New York; 2004.
56. G. Krauss; "Steels, Processing, Structure and Performance"; ASM International; 2005.
57. S. Biroasca, D. Dingley & R. L. Higginson; Microstructural and Microtextural Characterization of Oxide Scale on Steel using Electron Backscatter Diffraction; *Journal of Microscopy*, Vol. 213, Pt 3, March 2004, pp. 235-240.
58. Lawrence K. Wang, Yung-Tse Hung, Nazih K. Shamma; *Handbook of Advanced Industrial and Hazardous Wastes Treatment*; CRC PRESS; 2010; 978-1-4200-7219-8; pp. 1191-92.

Lista de Tablas

<i>Tabla 3.1 Composición química del acero bajo carbono con alto contenido perlítico.....</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 4.1 Dureza del material.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 4.2 Incrementos de masa (gr) con respecto al tiempo del acero en atmósfera oxidante aire seco.....</i>	<i>55</i>
<i>Tabla 4.3 Incrementos de masa (gr) con respecto al tiempo del acero en atmósfera oxidante vapor de agua.....</i>	<i>56</i>
<i>Tabla 4.4 Coeficiente de oxidación parabólico K_p para el acero.....</i>	<i>58</i>

Lista de Figuras

<i>Figura 2.1 Comparativo de los diferentes tipos de aceros.....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2.2 Esquema de fabricación del acero bajo carbono.....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 2.3 Comparación de los aceros en función del esfuerzo de tensión y sus aplicaciones en la industria automotriz.....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 2.4 Esquema del proceso de laminación.....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 2.5 Formación de óxidos en alta temperatura.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 2.6 Diagrama Ellingham-Richardson.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 2.7 Ejemplo del óxido tipo “p” (NiO).....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 2.8 Ejemplo de óxido tipo “n” (ZnO).....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 2.9 Mecanismos de desplazamiento de difusión.....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 2.10 Efecto Kinkerdall presente en material.....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 2.11 Esquema de los diferentes tipos de crecimiento de óxido..</i>	<i>21</i>
<i>Figura 2.12 Diagrama de formación de óxido de acuerdo a la teoría de Wagner.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 2.13 Sección del diagrama de fases hierro-oxígeno.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 2.14 Mecanismo de oxidación del hierro al superar los 570°C... </i>	<i>28</i>
<i>Figura 2.15 Diagrama de fases FeO-SiO₂.....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 2.16 Mecanismo de oxidación interna.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 2.17 Modelo de oxidación en atmósfera de vapor de agua propuesto por Rahmel-Tobolski.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 3.1 Diagrama de experimentación.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 3.2 Fotografía del acero para obtención de muestras.....</i>	<i>41</i>

<i>Figura 3.3 Dimensión de los especímenes para las pruebas</i>	41
<i>Figura 3.4 Microscopio Óptico para estudio de las muestras</i>	43
<i>Figura 3.5 Matriz de experimentos para la cinética de oxidación en aire seco</i>	44
<i>Figura 3.6 Matriz de experimentos para la cinética de oxidación en vapor</i>	44
<i>Figura 3.7 Horno de tipo tubular</i>	45
<i>Figura 3.8 Configuración para las pruebas de oxidación en vapor de agua</i>	45
<i>Figura 3.9 Ejemplo de rampa de calentamiento para muestra a 800°C durante 15 minutos</i>	46
<i>Figura 3.10 Cortadora automática STRUERS ACCUTAN 5</i>	47
<i>Figura 3.11 Difractometro utilizado marca Bruker D8 Advanced</i>	50
<i>Figura 3.12 Imagen a) microscopio electrónico de barrido, b) evaporador</i>	51
<i>Figura 3.13 Equipo utilizado para el decapado</i>	52
<i>Figura 4.1 Imágenes de microscopía óptica del acero</i>	54
<i>Figura 4.2 Cinética de crecimiento de óxidos en acero a temperatura de trabajo de 800°C</i>	56
<i>Figura 4.3 Cinética de crecimiento de óxidos en acero a temperatura de trabajo de 1000°C</i>	57
<i>Figura 4.4 Determinación de la energía de activación en diferentes atmósferas</i>	59
<i>Figura 4.5 Espectro de Difracción de Rayos-X de las muestras de 800°C durante 5 minutos a diferentes atmósferas</i>	61
<i>Figura 4.6 Espectro de Difracción de Rayos-X de las muestras de 800°C durante 25 minutos a diferentes atmósferas</i>	61

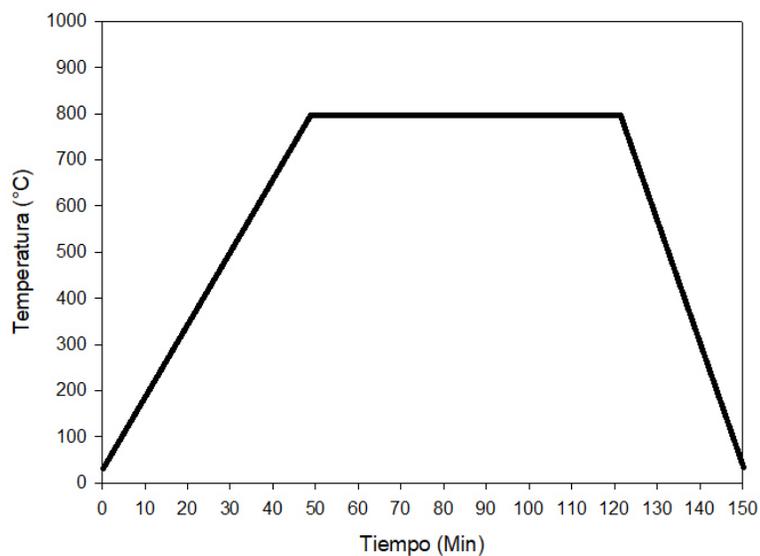
<i>Figura 4.7 Espectro de Difracción de Rayos-X de las muestras de 1000°C durante 5 minutos a diferentes atmósferas.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 4.8 Espectro de Difracción de Rayos-X de las muestras de 1000°C durante 25 minutos a diferentes atmósferas.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 4.9 Micrografía de MEB obtenida del acero oxidado a 800°C durante 5 minutos.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 4.10 Espectro de composición química zona P1 de la Figura 4.9</i>	<i>65</i>
<i>Figura 4.11 Espectro de composición química zona P2 de la Figura 4.9</i>	<i>65</i>
<i>Figura 4.12 Espectro de composición química zona P3 de la Figura 4.9</i>	<i>65</i>
<i>Figura 4.13 Espectro de composición química zona P4 de la Figura 4.9</i>	<i>66</i>
<i>Figura 4.14 Micrografía de MEB obtenida del acero oxidado a 800°C durante 25 minutos.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 4.15 Espectro de composición química zona P1 de la Figura 4.14</i>	<i>67</i>
<i>Figura 4.16 Espectro de composición química zona P2 de la Figura 4.14</i>	<i>68</i>
<i>Figura 4.17 Micrografía de MEB obtenida del acero oxidado a 1000°C durante 5 minutos.....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 4.18 Espectro de composición química zona P1 de la Figura 4.17</i>	<i>69</i>
<i>Figura 4.19 Mapeo de elementos de rayos-X de concentración de elementos del acero oxidado a 1000°C durante 5 minutos.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 4.20 Micrografía de MEB obtenida del acero oxidado a 1000°C durante 25 minutos.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 4.21 Espectro de composición química zona P1 de la Figura 4.20</i>	<i>71</i>

<i>Figura 4.22 Espectro de composición química zona P2 de la Figura 4.20</i>	<i>72</i>
<i>Figura 4.23 Micrografía de MEB obtenida del acero oxidado a 1000°C durante 25 minutos</i>	<i>73</i>
<i>Figura 4.24 Espectro de composición química zona P1 de la Figura 4.23</i>	<i>73</i>
<i>Figura 4.25 Espectro de composición química zona P2 de la Figura 4.23</i>	<i>74</i>
<i>Figura 4.26 Espectro de composición química zona P3 de la Figura 4.23</i>	<i>74</i>
<i>Figura 4.27 Espectro de composición química zona P4 de la Figura 4.23</i>	<i>75</i>
<i>Figura 4.28 Mapeo de elementos de rayos-X de concentración de elementos del acero oxidado a 1000°C durante 25 minutos</i>	<i>75</i>
<i>Figura 4.29 Micrografía de MEB obtenida del acero oxidado a 800°C durante 5 minutos</i>	<i>77</i>
<i>Figura 4.30 Espectro de composición química zona P1 de la Figura 4.29</i>	<i>77</i>
<i>Figura 4.31 Micrografía de MEB obtenida del acero oxidado a 800°C durante 5 minutos</i>	<i>78</i>
<i>Figura 4.32 Espectro de composición química zona P1 de la Figura 4.31</i>	<i>78</i>
<i>Figura 4.33 Micrografía de MEB obtenida del acero oxidado a 800°C durante 25 minutos</i>	<i>80</i>
<i>Figura 4.34 Espectro de composición química zona P1 de la Figura 4.33</i>	<i>80</i>
<i>Figura 4.35 Espectro de composición química zona P2 de la Figura 4.33</i>	<i>81</i>
<i>Figura 4.36 Espectro de composición química zona P3 de la Figura 4.33</i>	<i>81</i>

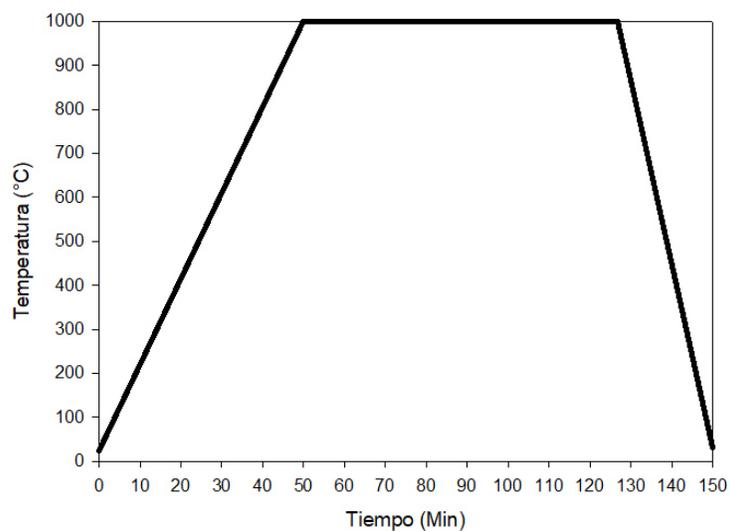
<i>Figura 4.37 Mapeo de elementos de rayos-X de concentracion de elementos del acero oxidado a 800°C durante 25 minutos.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 4.38 Micrografía de MEB obtenida del acero oxidado a 1000°C durante 5 minutos.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 4.39 Espectro de composición química zona P1 de la Figura 4.38</i>	<i>83</i>
<i>Figura 4.40 Micrografía de MEB obtenida del acero oxidado a 1000°C durante 25 minutos.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 4.41 Espectro de composición química zona P1 de la Figura 4.40</i>	<i>85</i>
<i>Figura 4.42 Espectro de composición química zona P2 de la Figura 4.40</i>	<i>86</i>
<i>Figura 4.43 Espectro de composición química zona P3 de la Figura 4.40</i>	<i>86</i>
<i>Figura 4.44 Mapeo de elementos de rayos-X de concentracion de elementos del acero oxidado a 1000°C durante 25 minutos.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 4.45 Espesor de Fayalita en diferentes atmosferas.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 4.46 a) Curva de Cinética de Decapado del acero bajo atmósfera oxidante aire seco a temperatura de trabajo de 800°C.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 4.46 b) Curva de Cinética de Decapado del acero bajo atmosfera oxidante aire seco a temperatura de trabajo de 1000°C.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 4.47 a) Curva de Cinética de Decapado del acero bajo atmosfera oxidante vapor de agua a temperatura de trabajo de 800°C.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 4.47 b) Curva de Cinética de Decapado del acero bajo atmosfera oxidante vapor de agua a temperatura de trabajo de 1000°C.....</i>	<i>91</i>
<i>Figura 4.48 Topografía de la superficie en muestra de acero a 800°C en aire seco durante 5 minutos de exposición y decapado a 5 minutos....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 4.49 Topografía de la superficie en muestra de acero a 800°C en aire seco durante 25 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.....</i>	<i>92</i>

<i>Figura 4.50 Topografía de la superficie en muestra de acero a 1000°C en aire seco durante 5 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 4.51 Topografía de la superficie en muestra de acero a 1000°C en aire seco durante 25 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 4.52 Topografía de la superficie en muestra de acero a 800°C en vapor de agua durante 5 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 4.53 Topografía de la superficie en muestra de acero a 800°C en vapor de agua durante 25 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 4.54 Topografía de la superficie en muestra de acero a 1000°C en vapor de agua durante 5 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 4.55 Topografía de la superficie en muestra de acero a 1000°C en vapor de agua durante 25 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 4.56 Parámetro de Rugosidad Ra en diferentes atmosferas.....</i>	<i>96</i>

APÉNDICE A

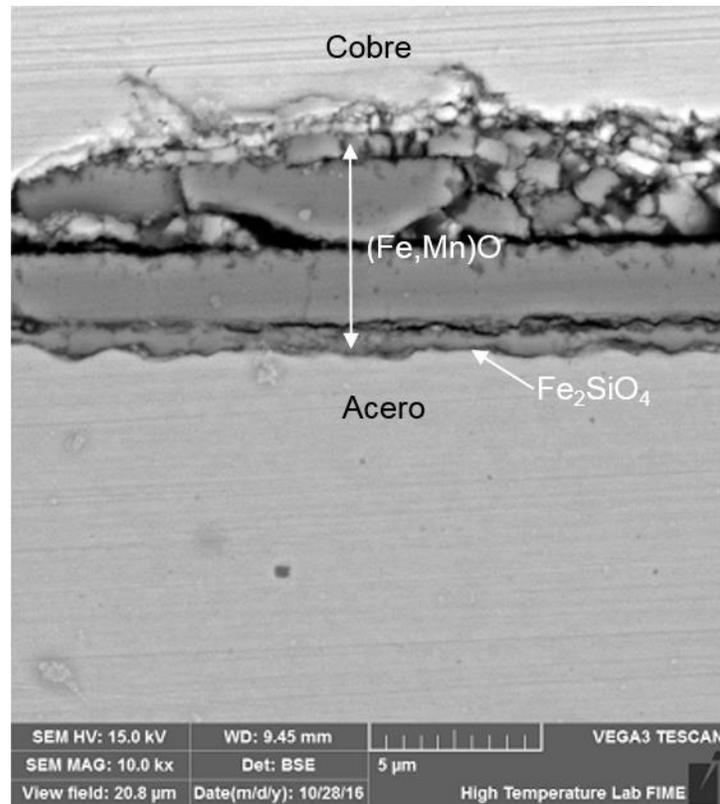


A.1 Rampa de calentamiento de los tiempos totales de trabajo a 800°C.

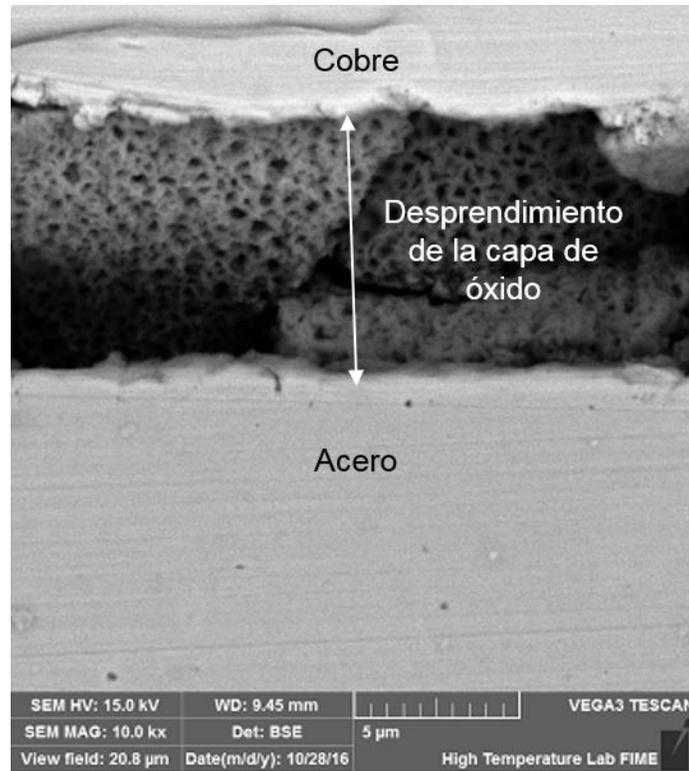


A.2 Rampa de calentamiento de los tiempos totales de trabajo a 1000°C.

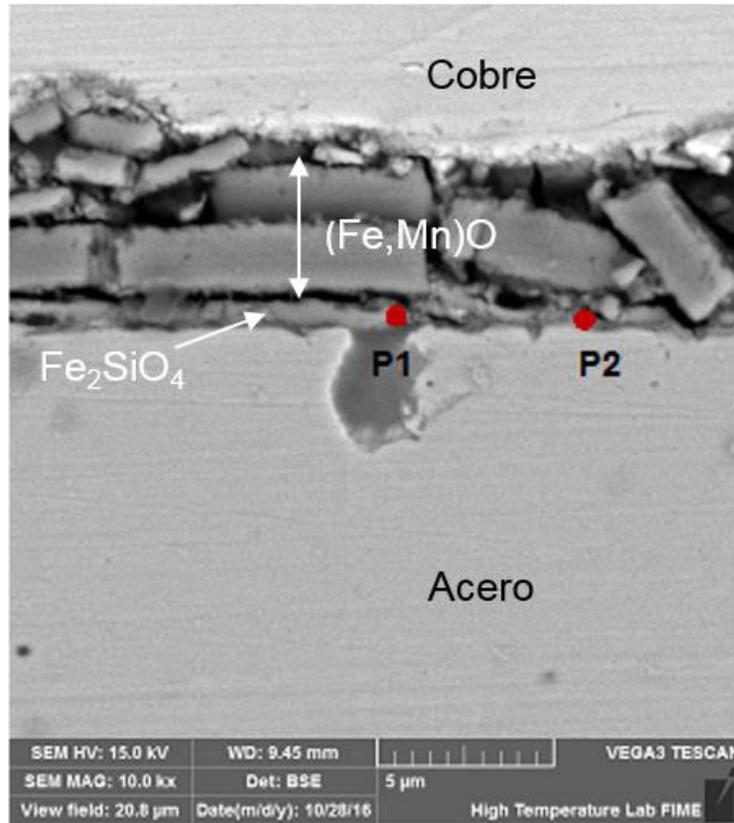
APÉNDICE B



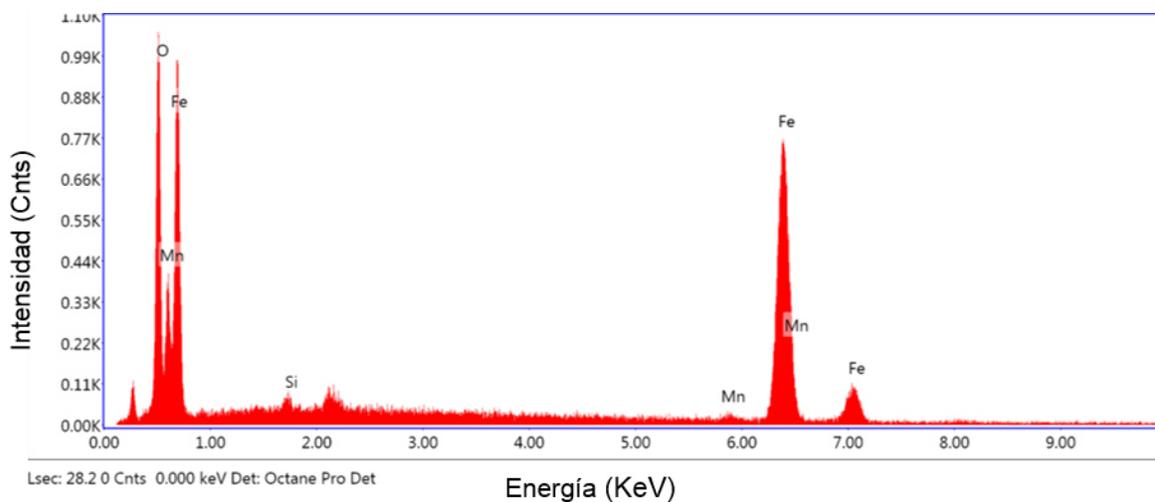
B.1 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera aire seco a 800°C durante 10 minutos.



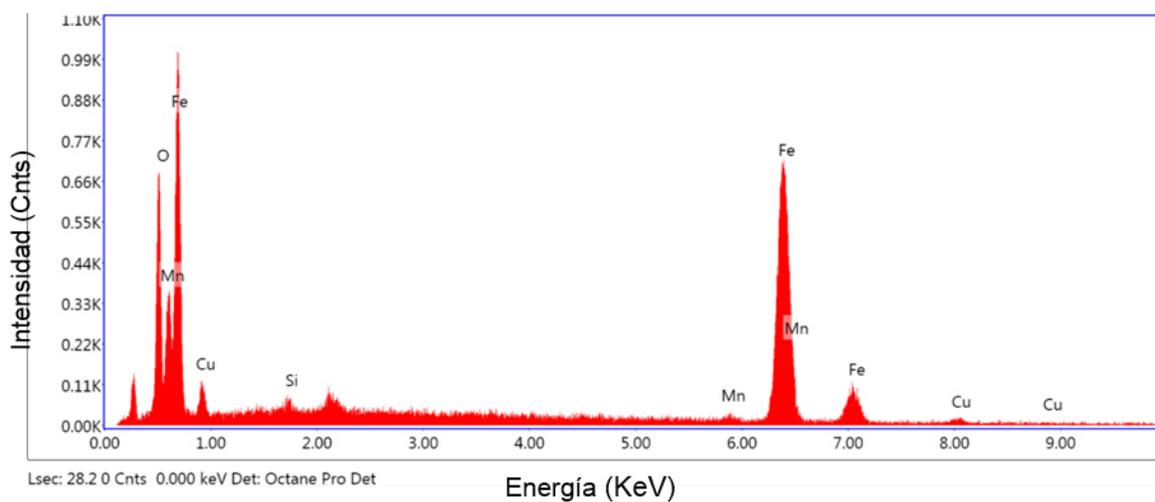
B.2 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera aire seco a 800°C durante 10 minutos.



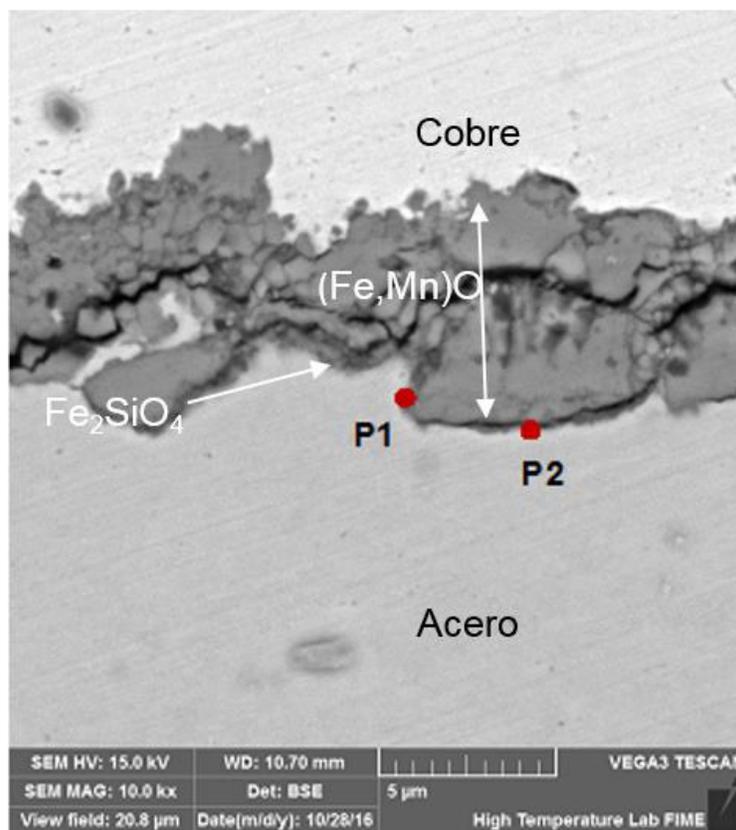
B.3 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera aire seco a 800°C durante 10 minutos.



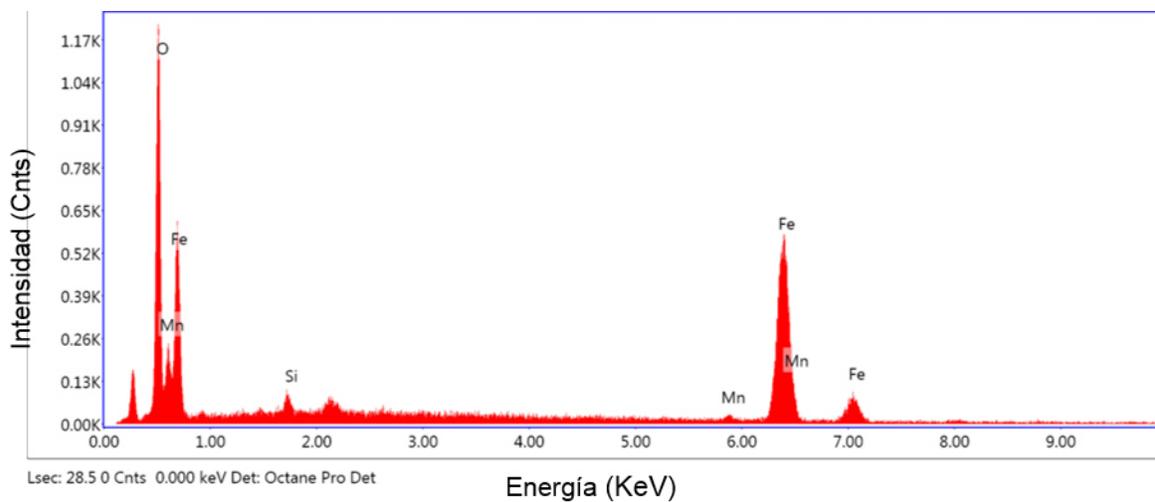
B.4 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del punto P1 de la Figura B.3



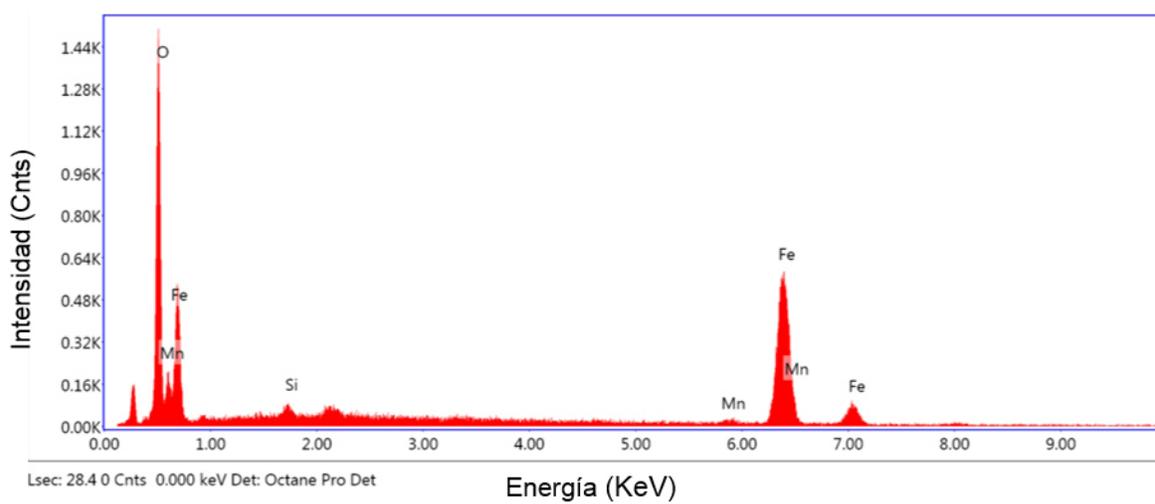
B.5 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del punto P2 de la Figura B.3



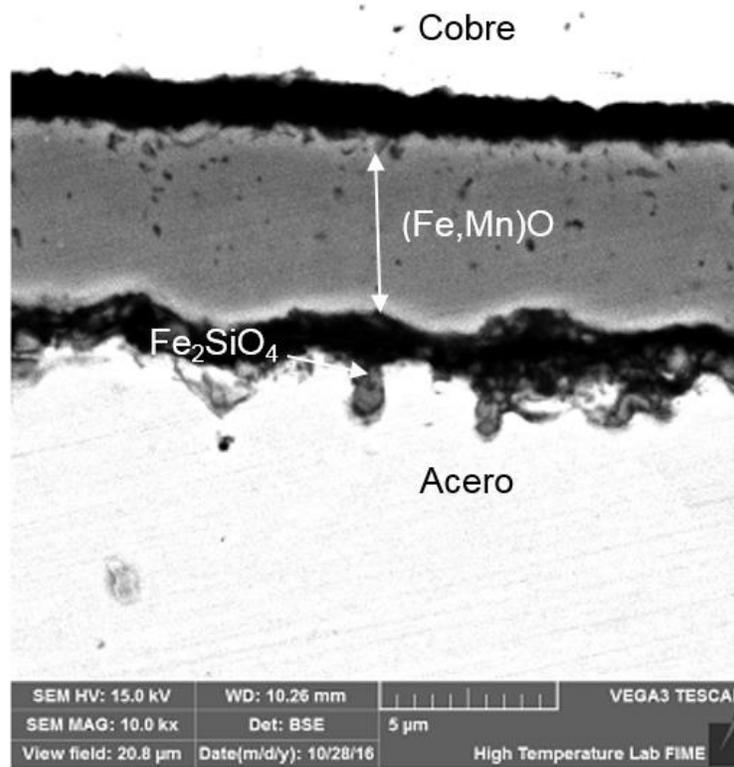
B.6 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera aire seco a 800°C durante 15 minutos.



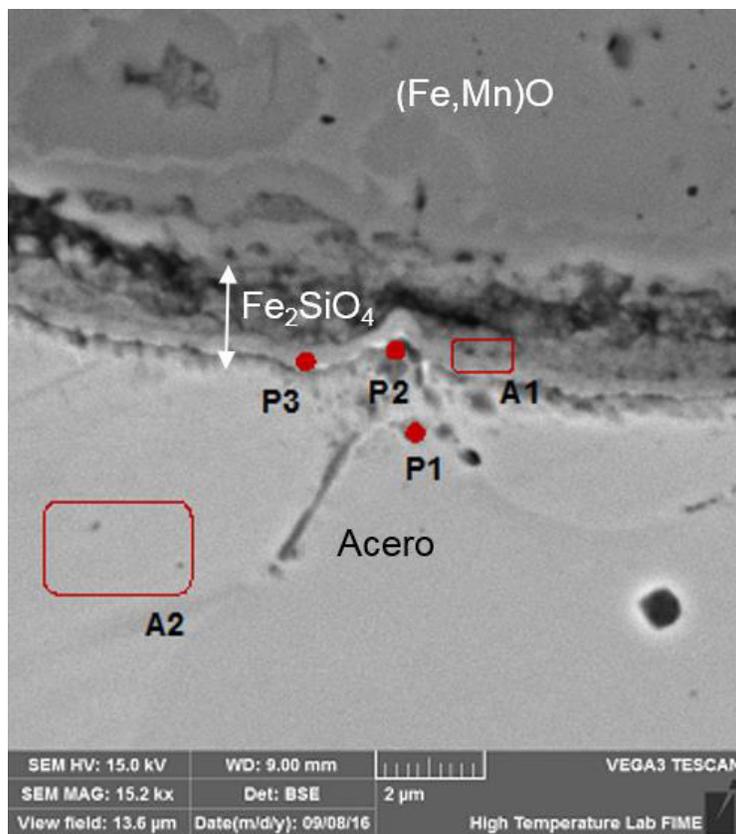
B.7 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del punto P1 de la Figura B.6



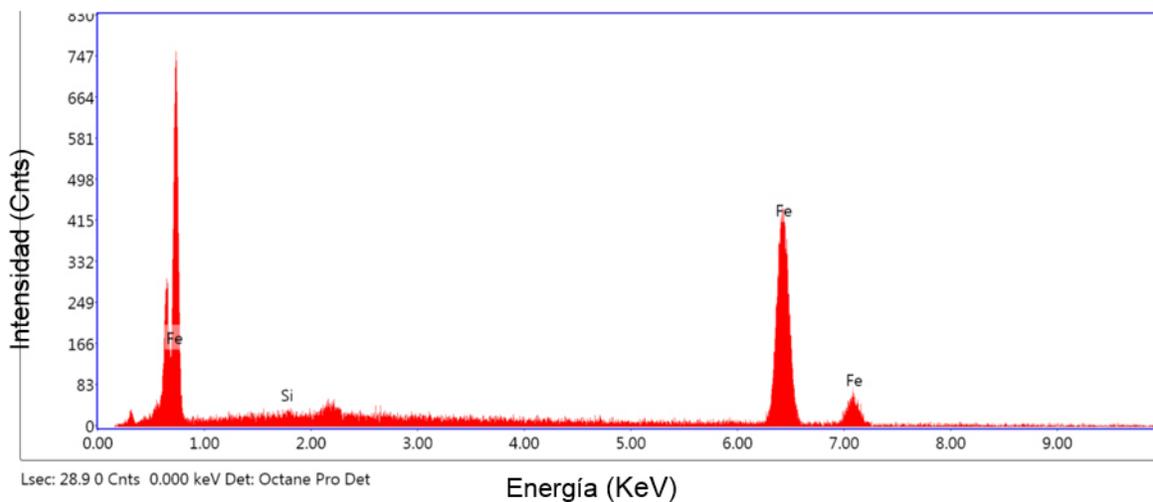
B.8 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del punto P2 de la Figura B.6



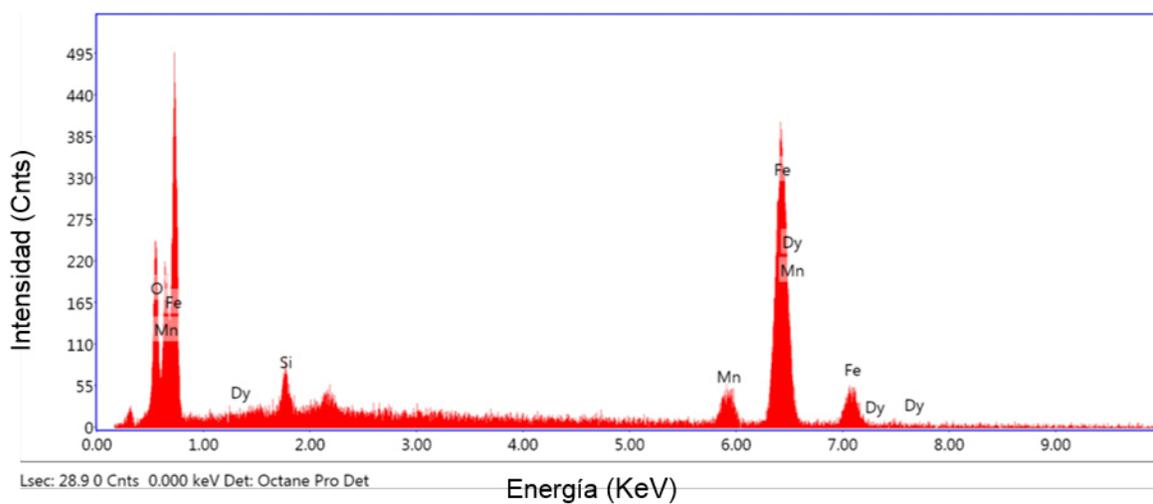
B.9 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera aire seco a 800°C durante 20 minutos.



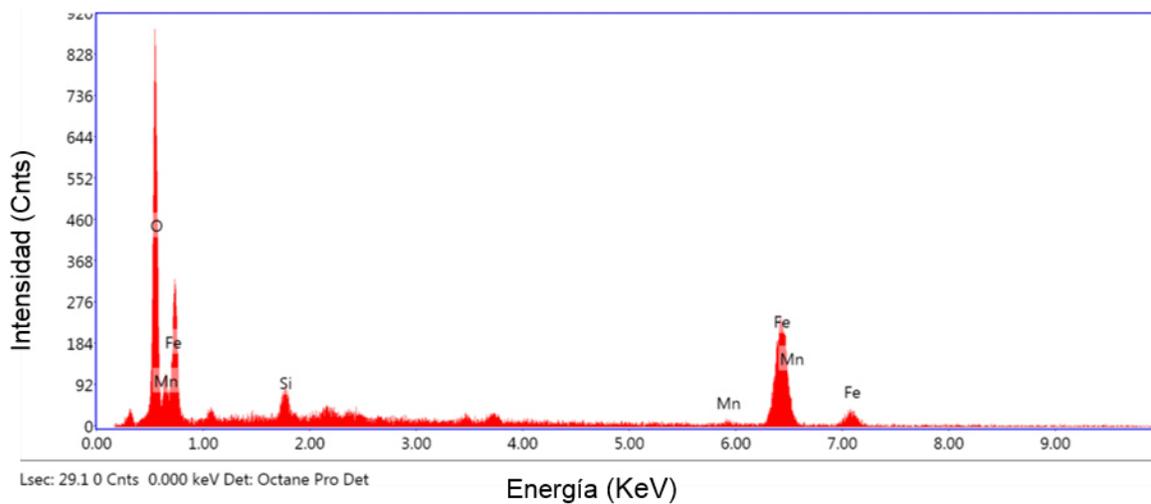
B.10 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera aire seco a 800°C durante 25 minutos.



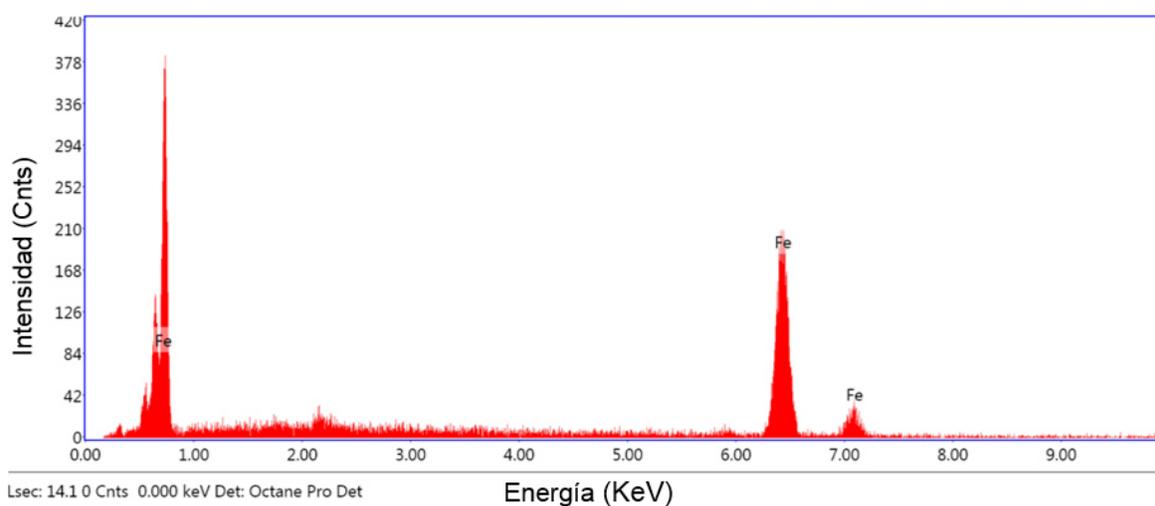
B.11 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del punto P1 de la Figura B.10



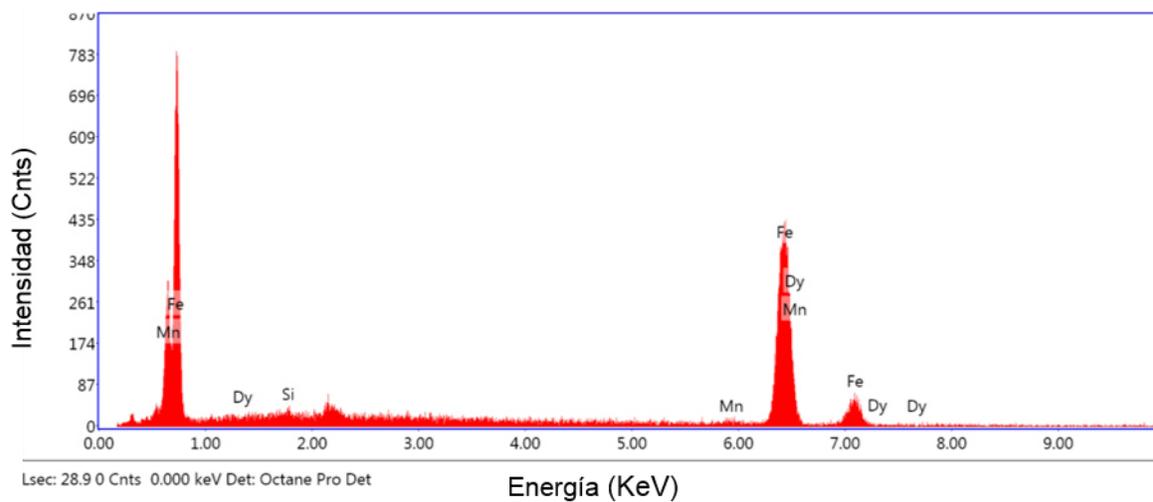
B.12 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del punto P2 de la Figura B.10



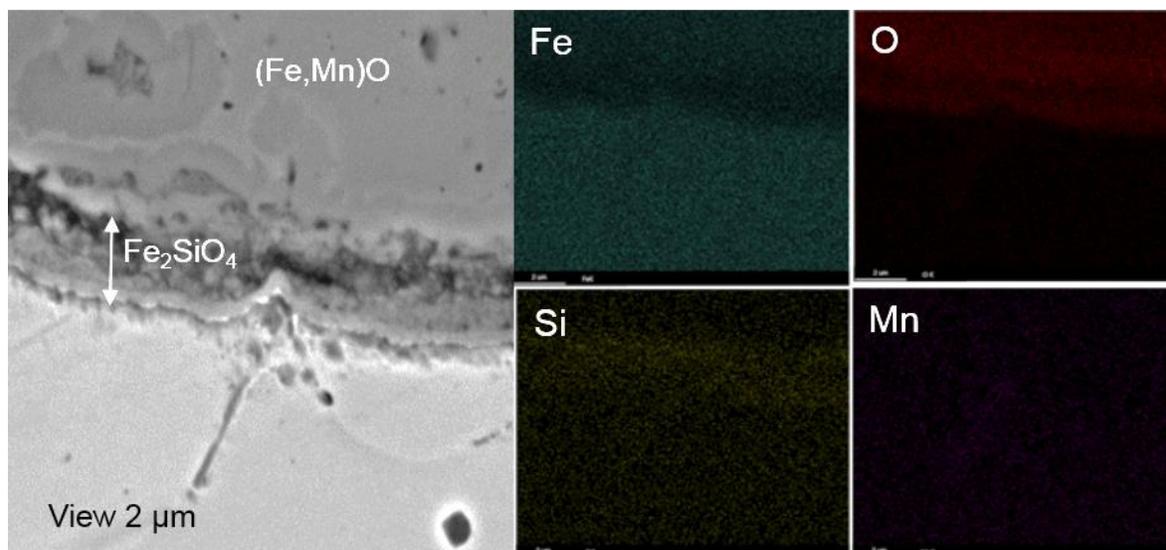
B.13 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del área A1 de la Figura B.10



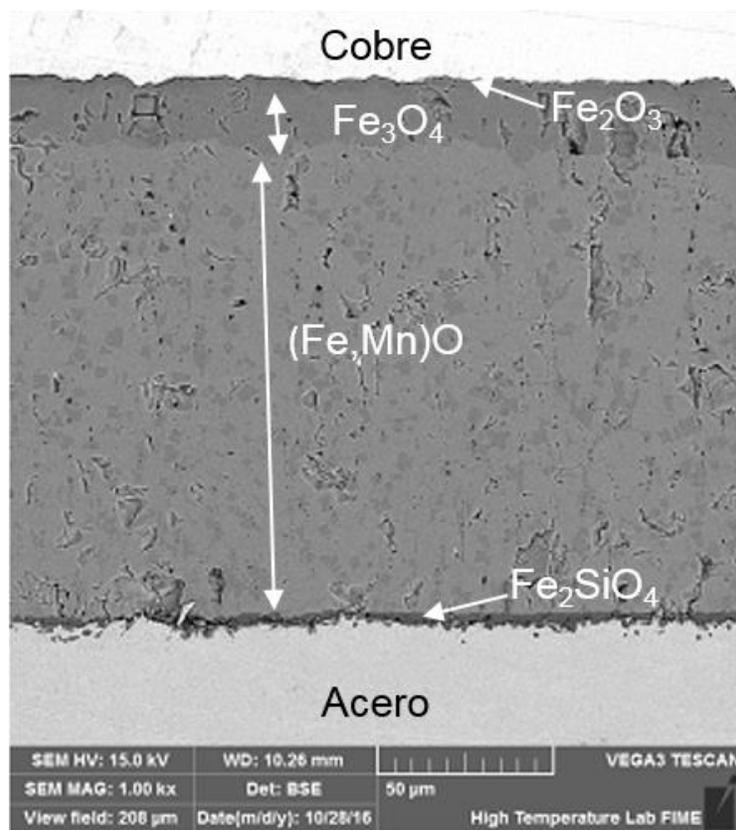
B.14 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del punto P3 de la Figura B.10



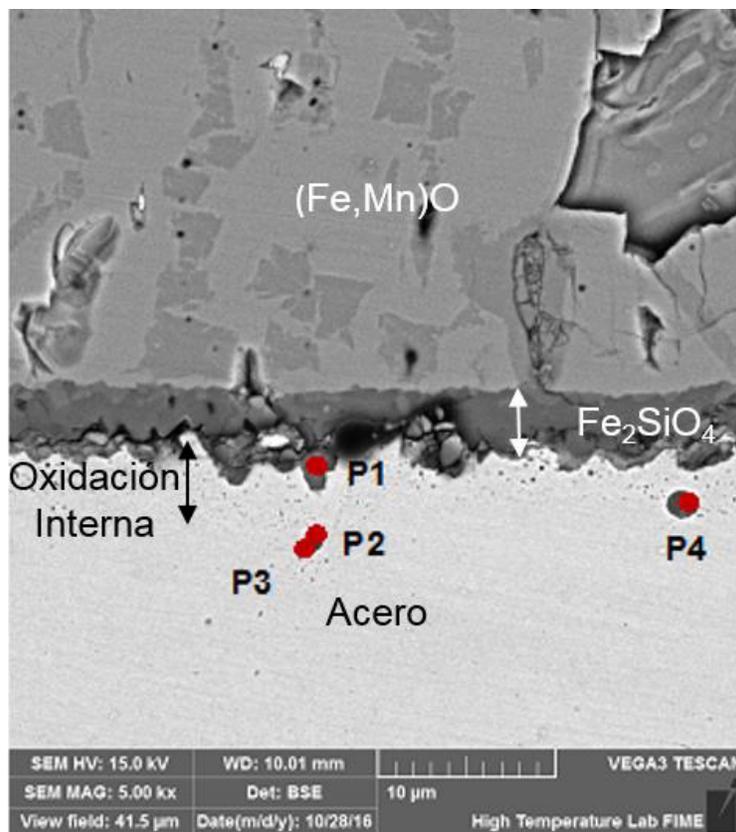
B.15 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del área A2 de la Figura B.10



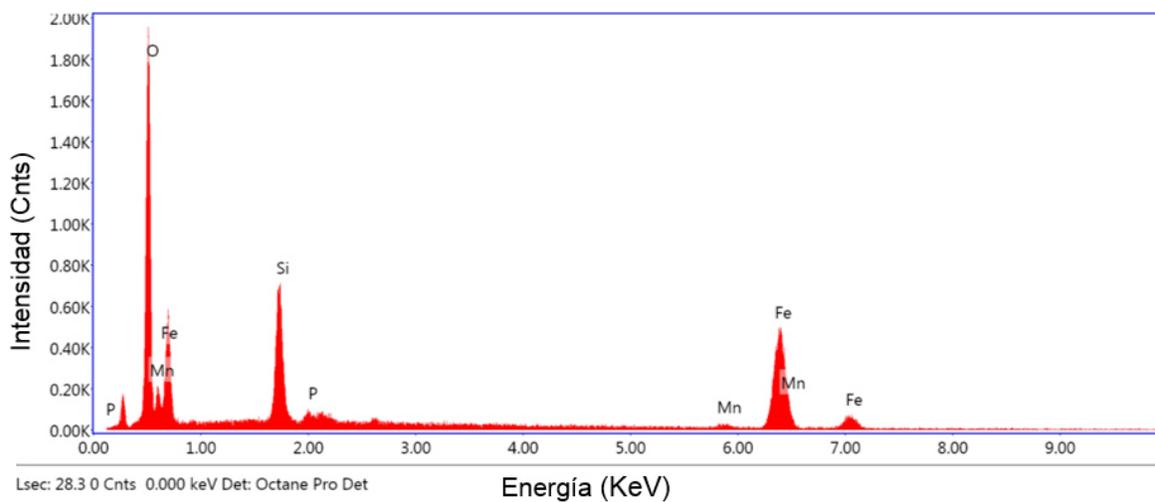
B.16 Mapeo de concentración de elementos mediante MEB-EDX de la Figura B.10



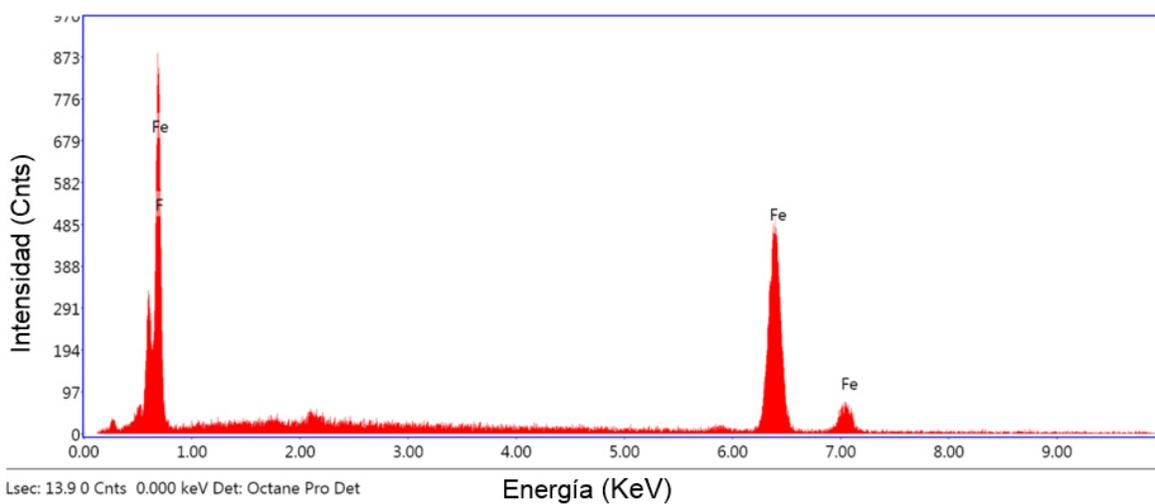
B. 17 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera aire seco a 1000°C durante 10 minutos.



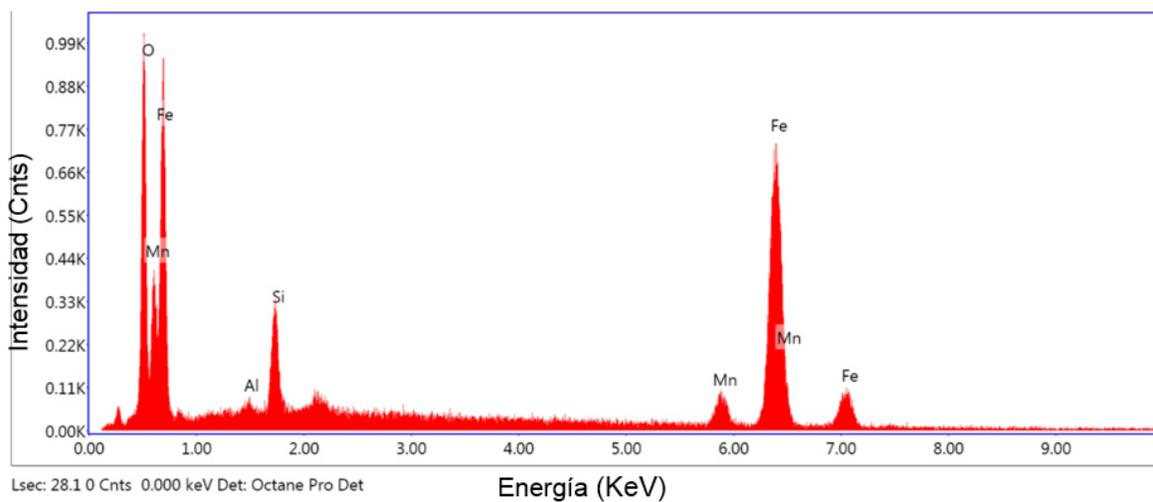
B. 18 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera aire seco a 1000°C durante 10 minutos.



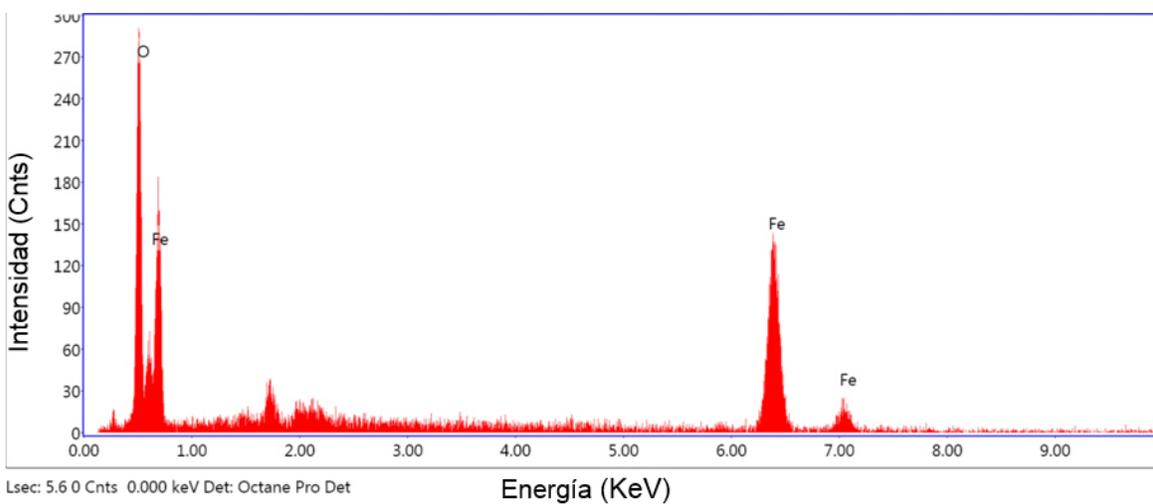
B.19 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del punto P1 de la Figura B.18



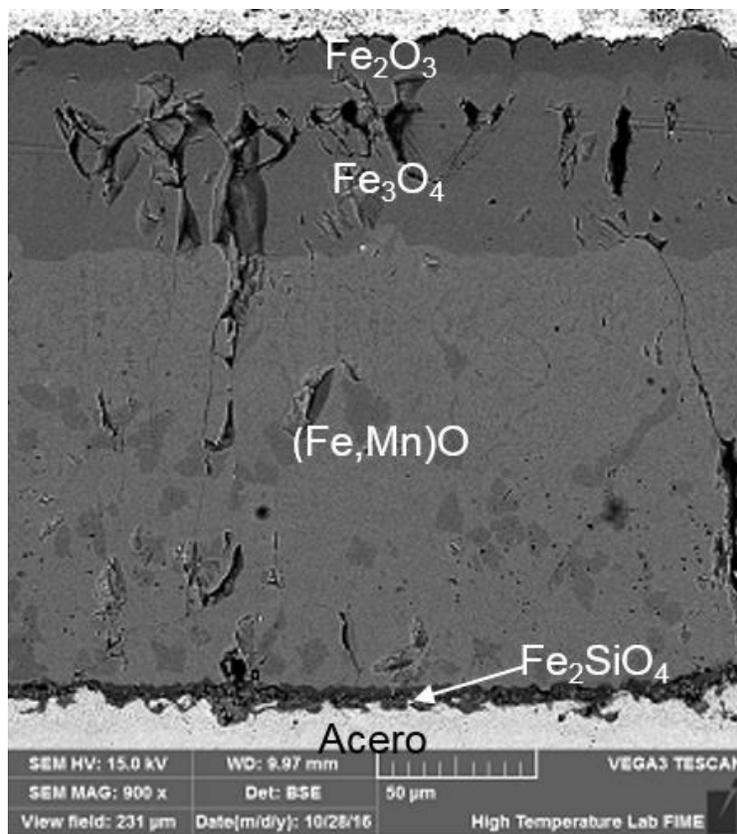
B.20 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del punto P2 de la Figura B.18



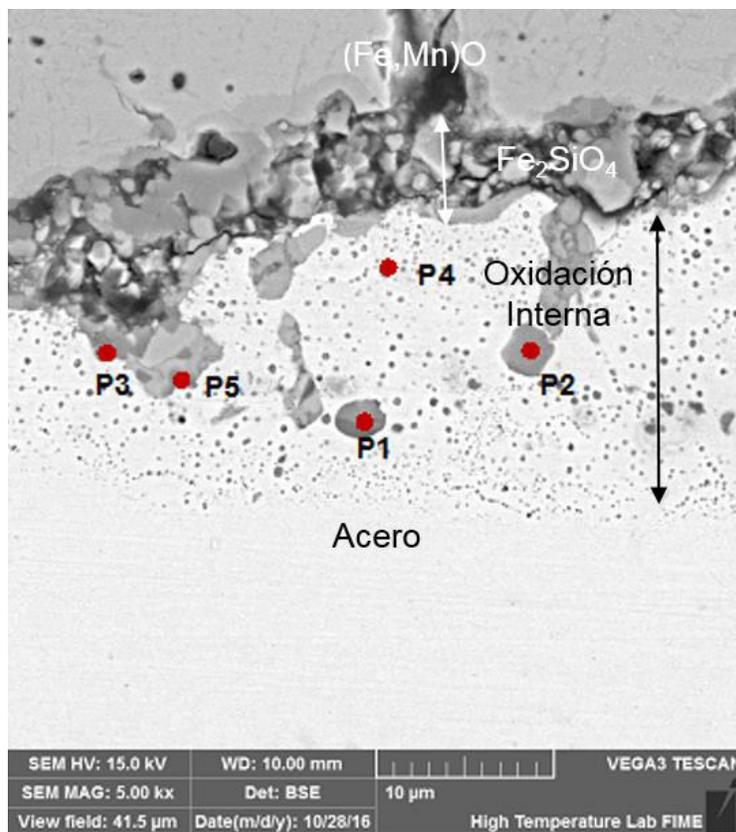
B.21 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del punto P3 de la Figura B.18



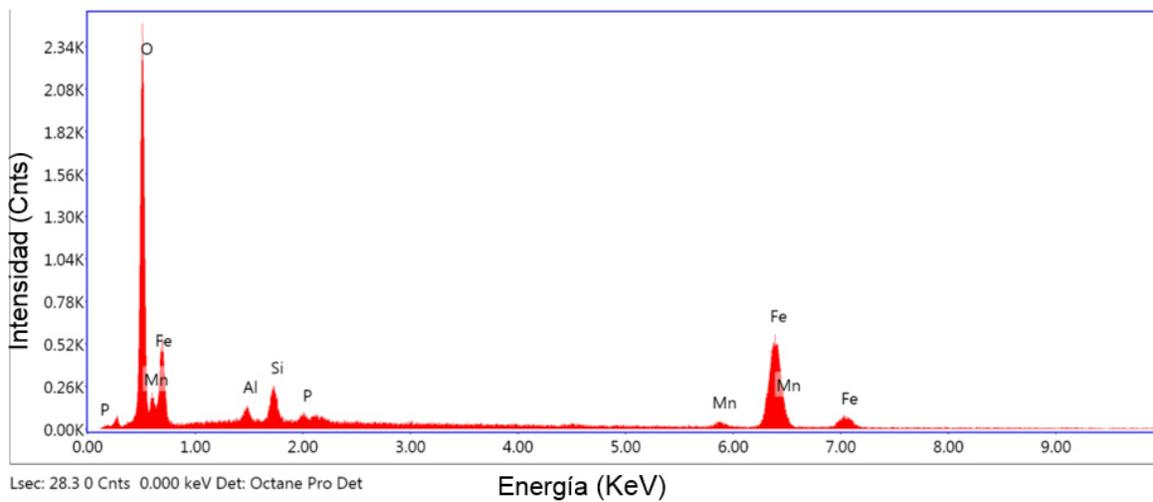
B.22 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del punto P4 de la Figura B.18



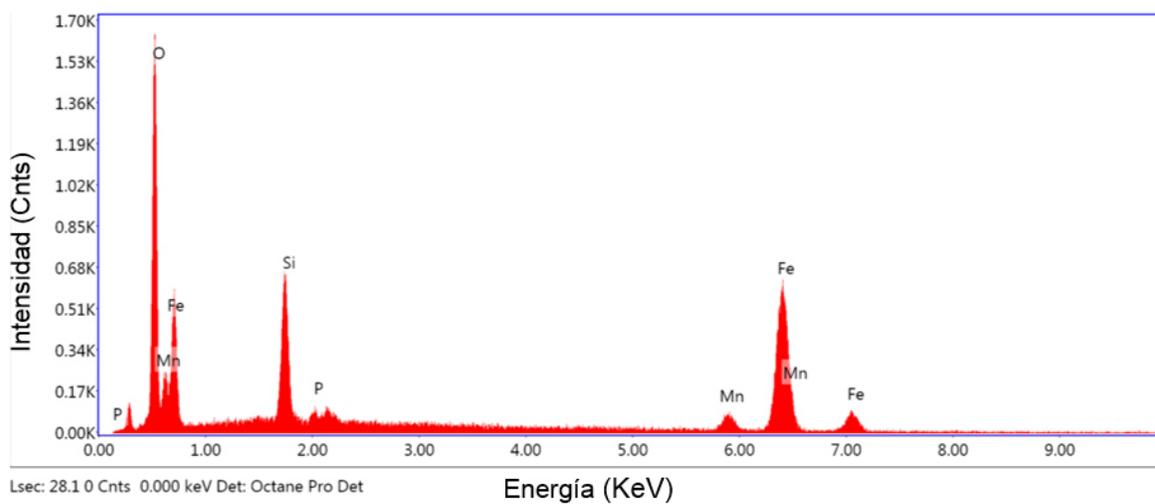
B. 23 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera aire seco a 1000°C durante 15 minutos.



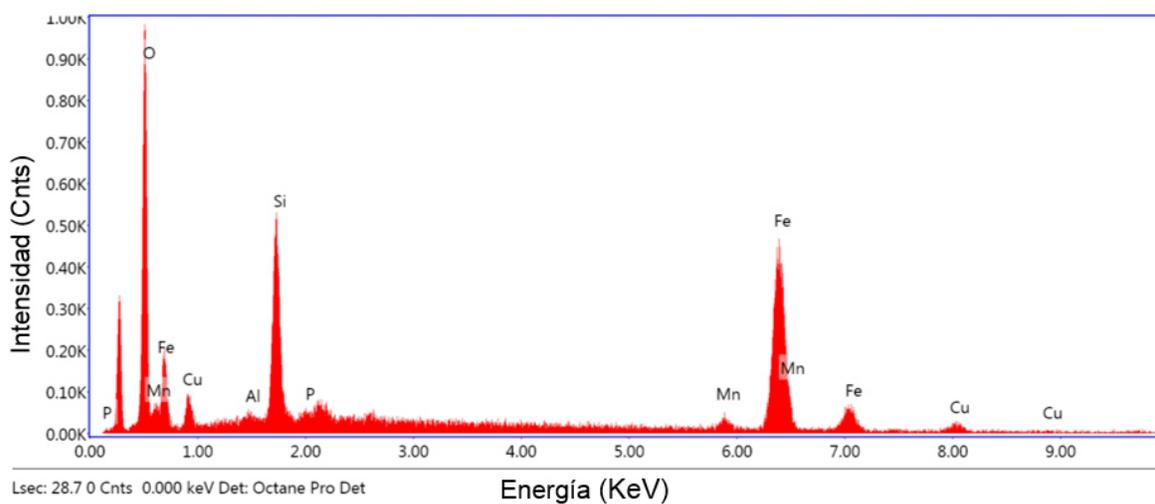
B. 24 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera aire seco a 1000°C durante 15 minutos.



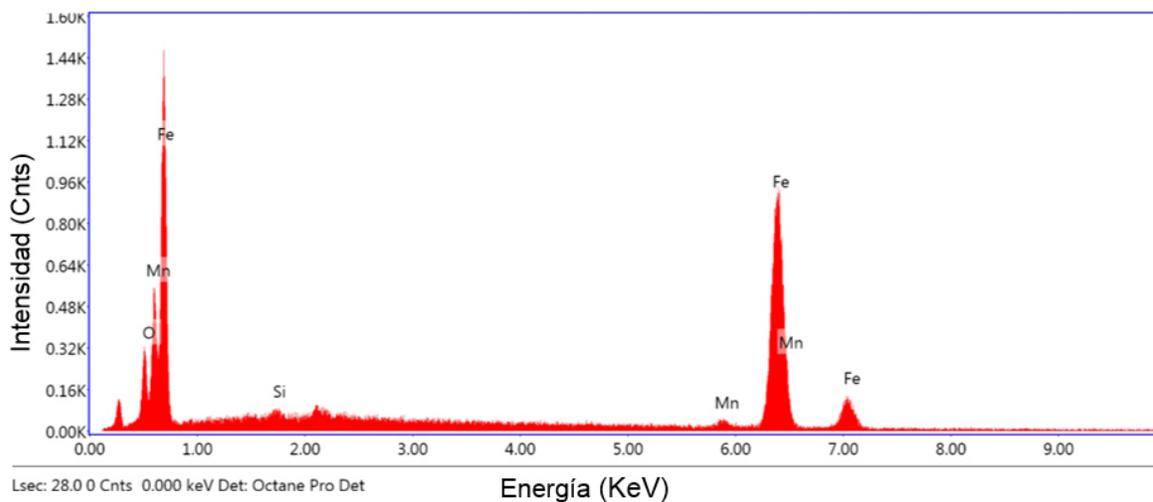
B.25 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del punto P1 de la Figura B.24



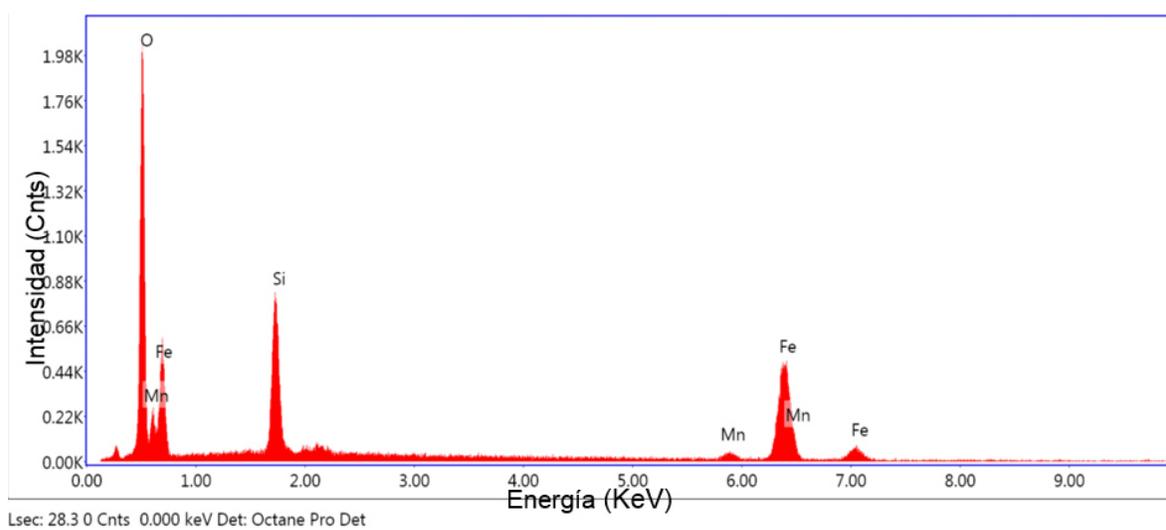
B.26 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del punto P2 de la Figura B.24



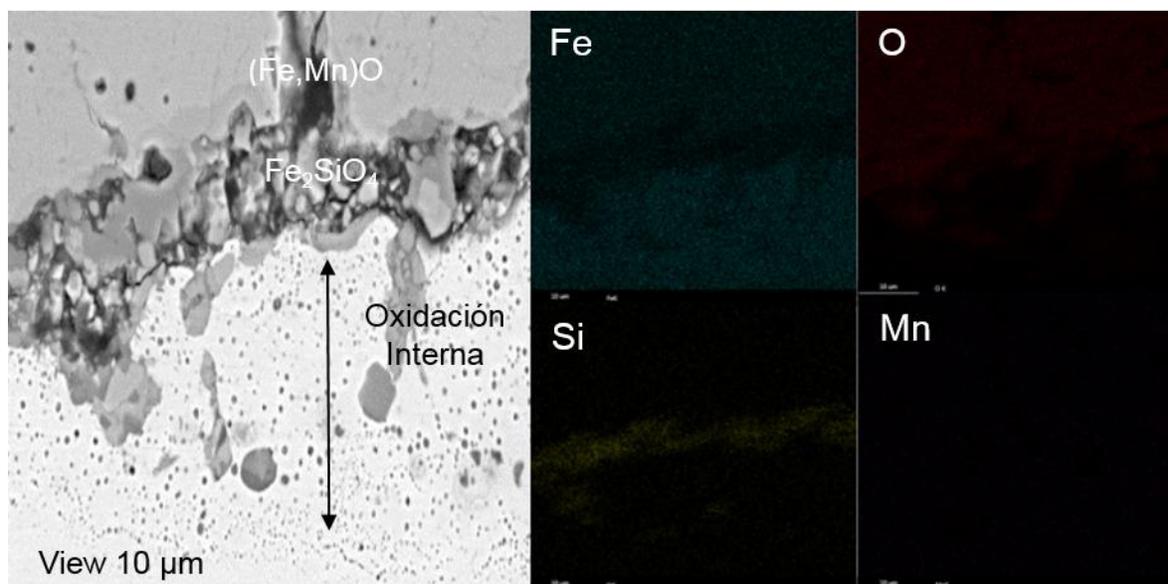
B.27 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del punto P3 de la Figura B.24



B.28 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del punto P4 de la Figura B.24

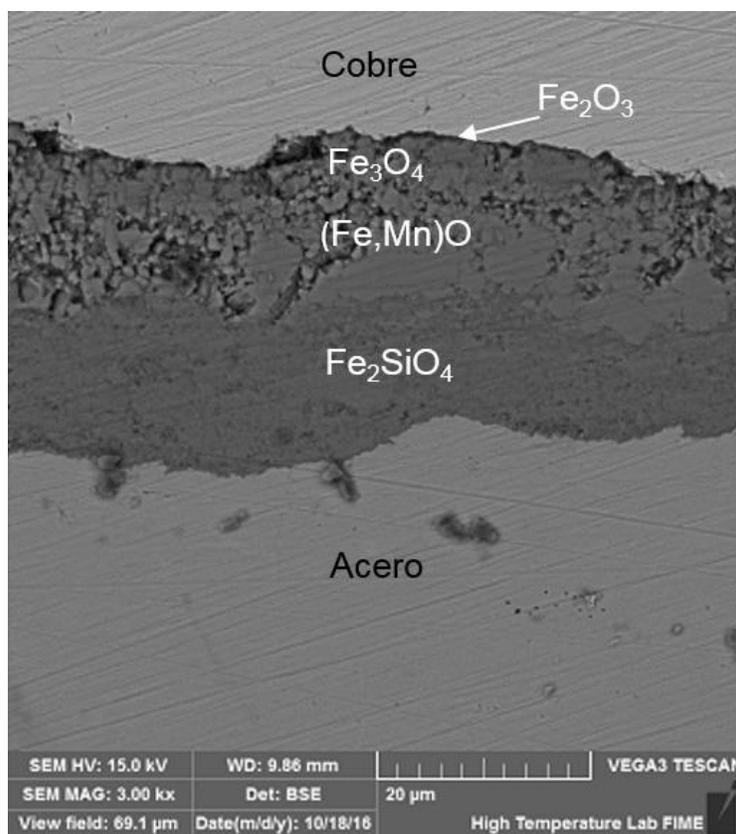


B.29 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del punto P5 de la Figura B.24

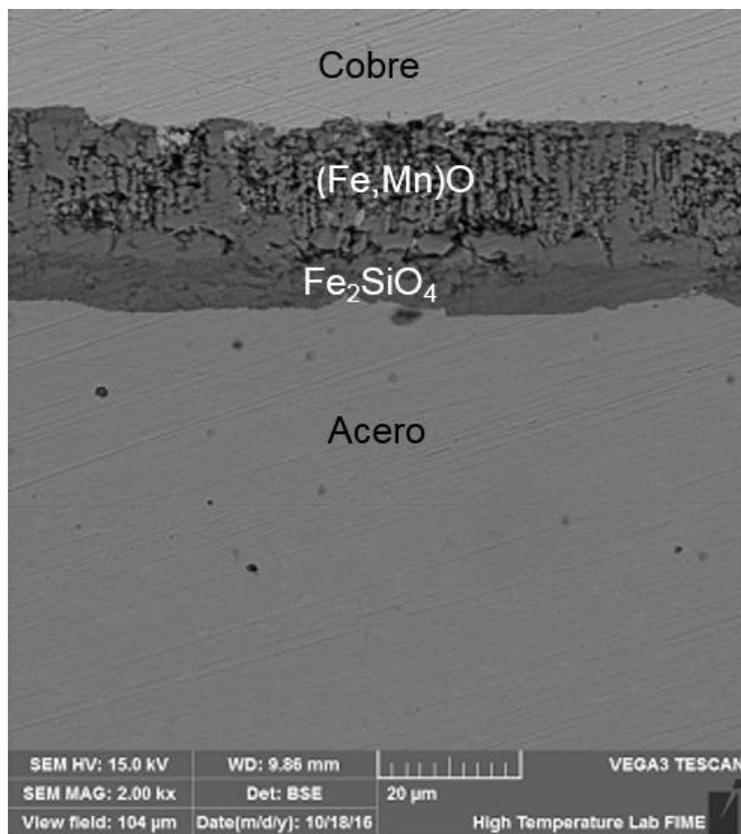


B.30 Mapeo de concentración de elementos mediante MEB-EDX de la Figura B.24

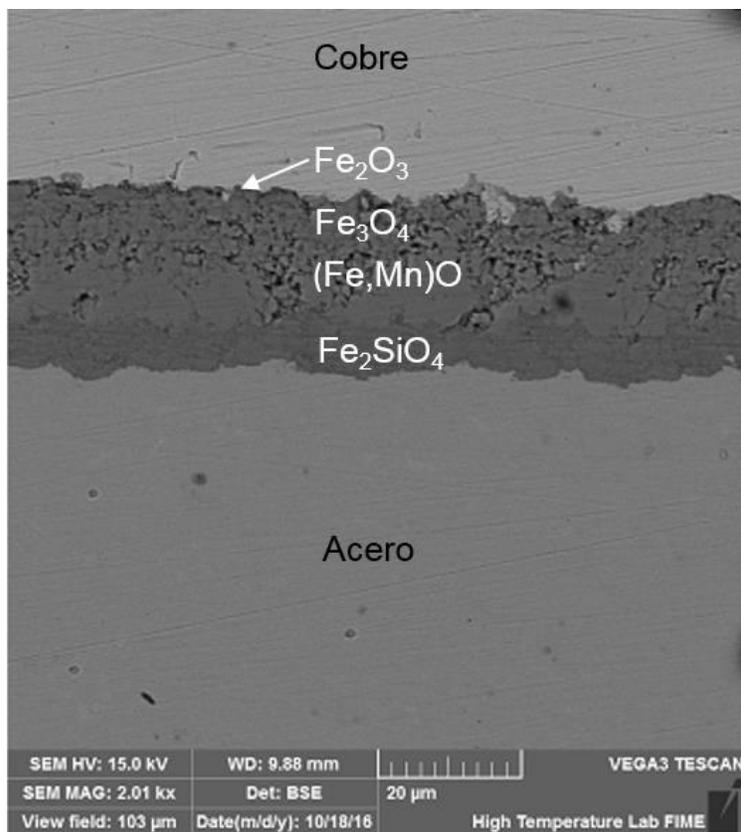
APÉNDICE C



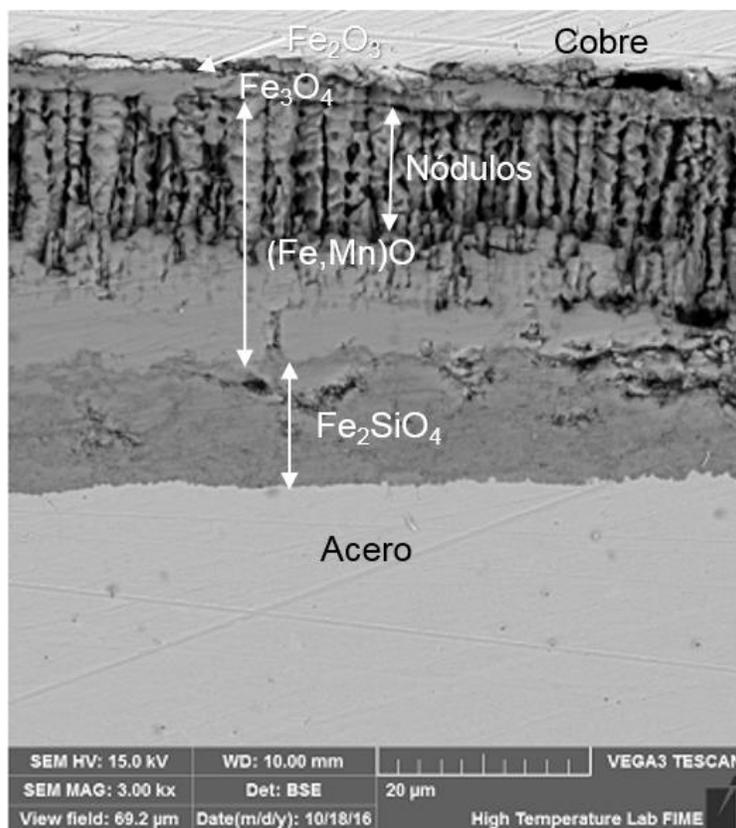
C.1 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera vapor de agua a 800°C durante 15 minutos.



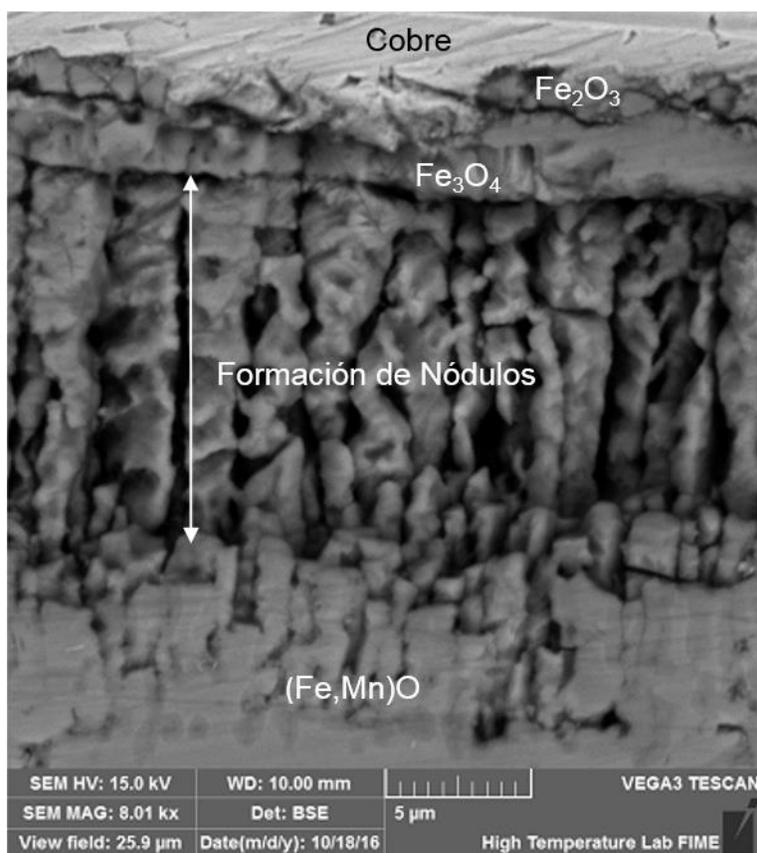
C.2 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera vapor de agua a 800°C durante 15 minutos.



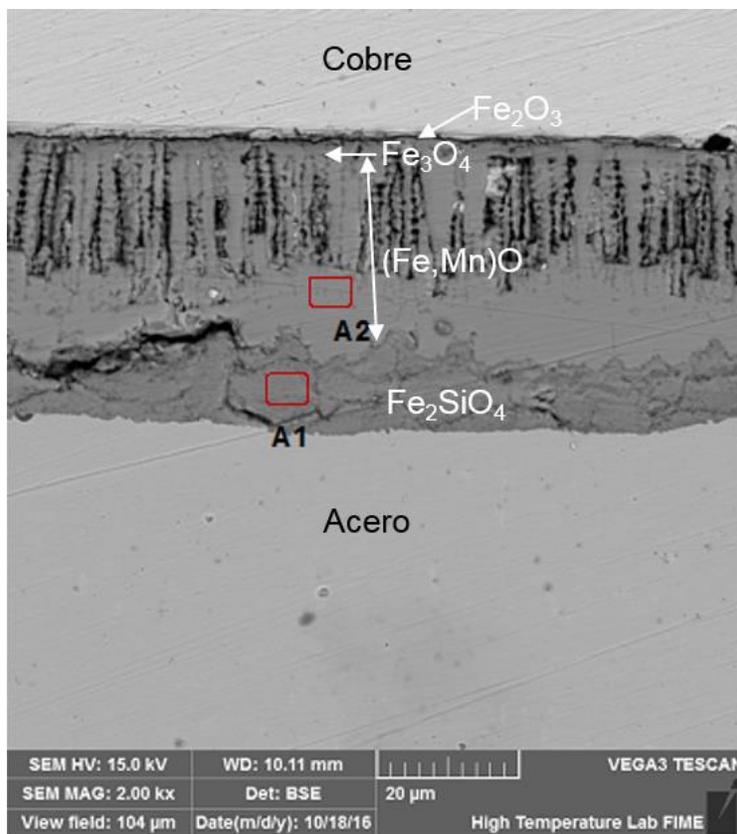
C.3 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera vapor de agua a 800°C durante 15 minutos.



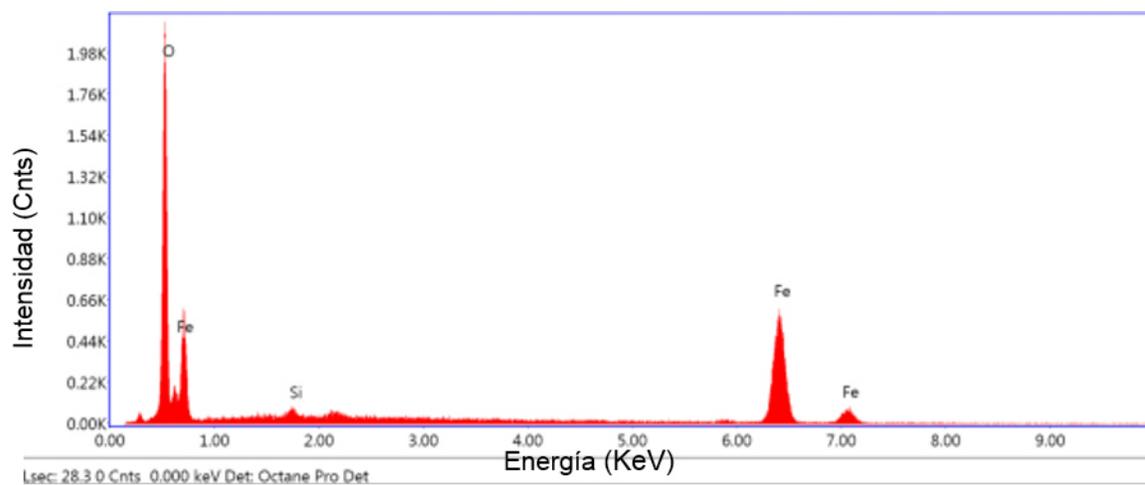
C.4 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera vapor de agua a 800°C durante 20 minutos.



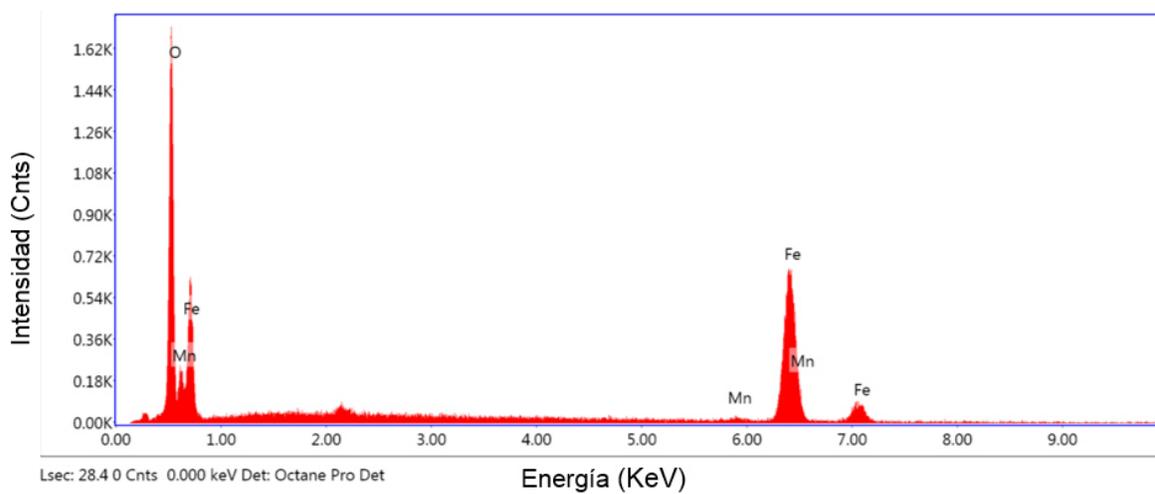
C.5 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera vapor de agua a 800°C durante 20 minutos.



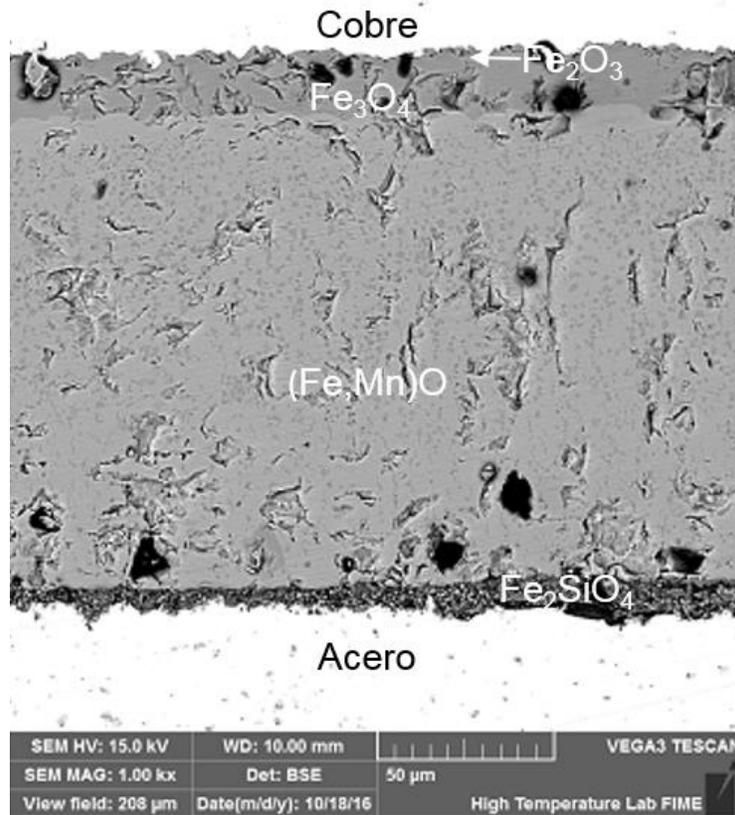
C.6 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera vapor de agua a 800°C durante 20 minutos.



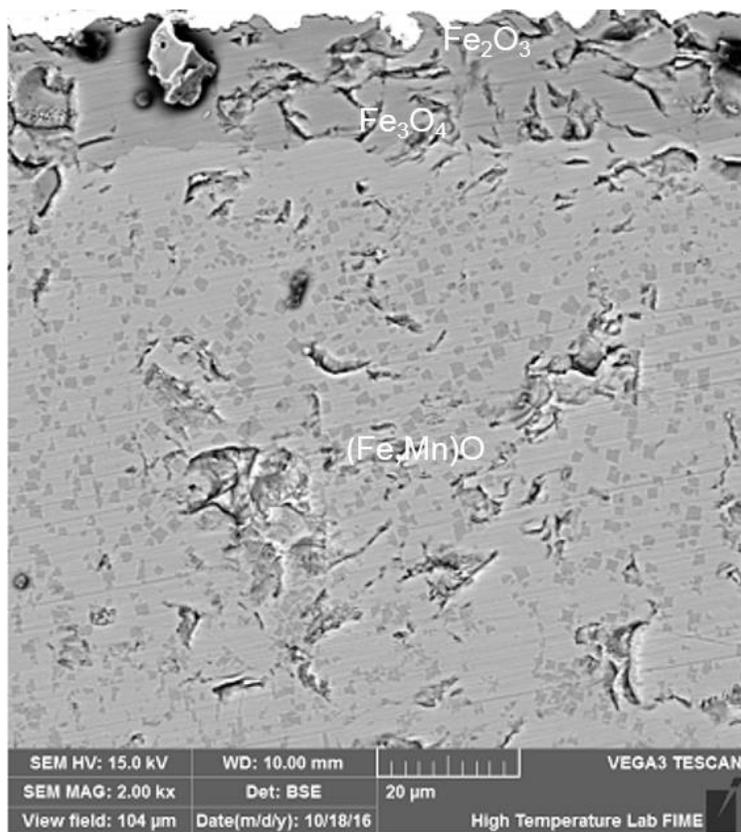
C.7 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del área A1 de la Figura C.6



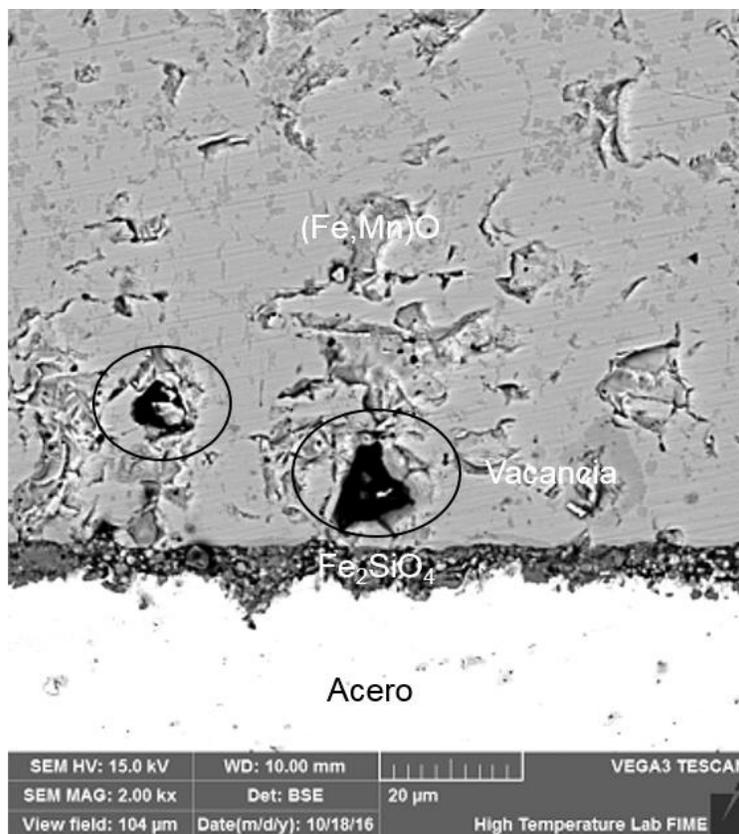
C.8 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del área A2 de la Figura C.6



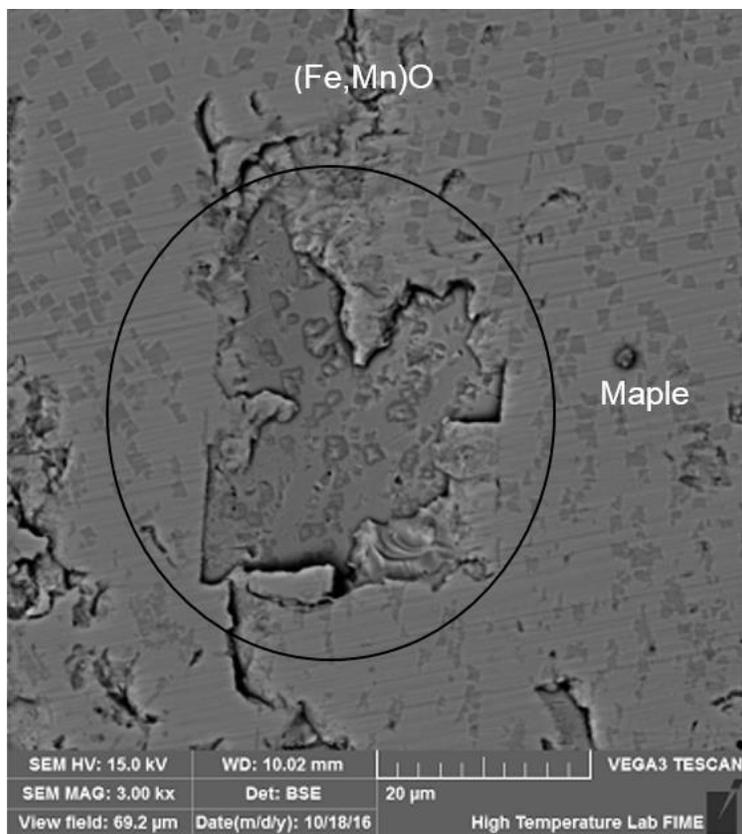
C.9 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera vapor de agua a 1000°C durante 10 minutos.



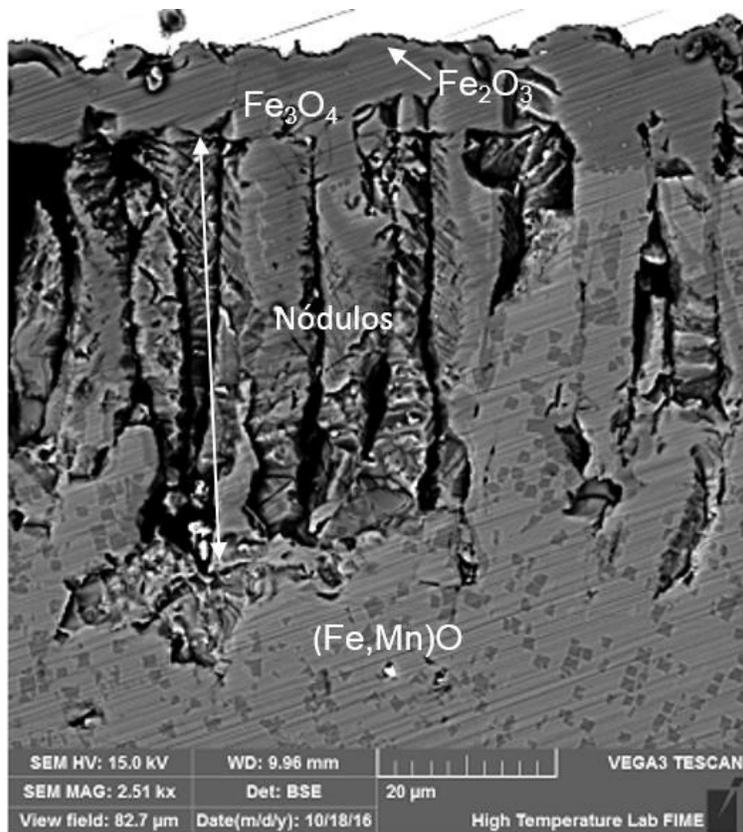
C.10 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera vapor de agua a 1000°C durante 10 minutos.



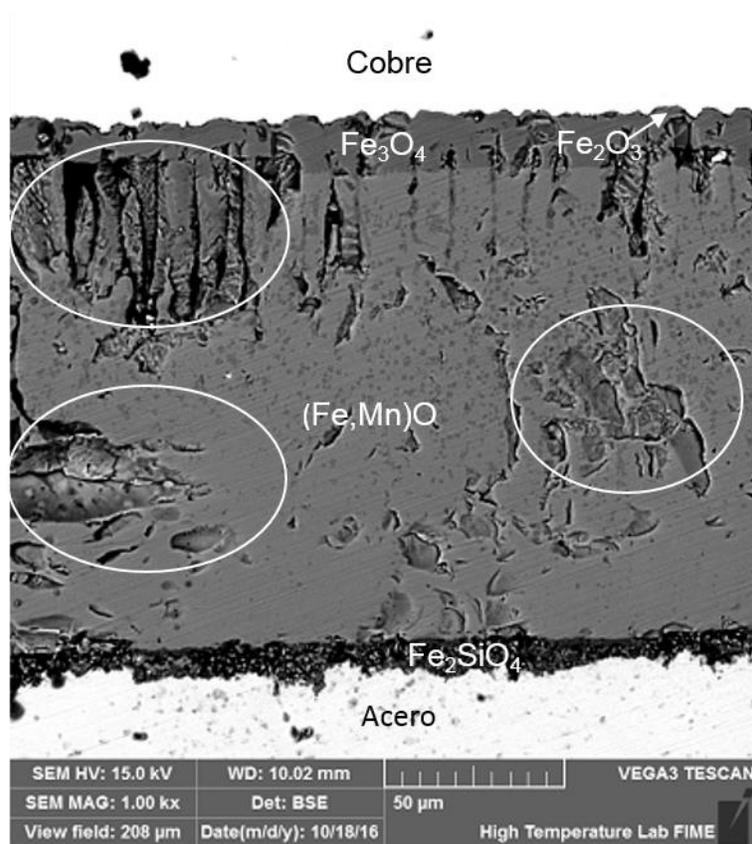
C.11 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera vapor de agua a 1000°C durante 10 minutos.



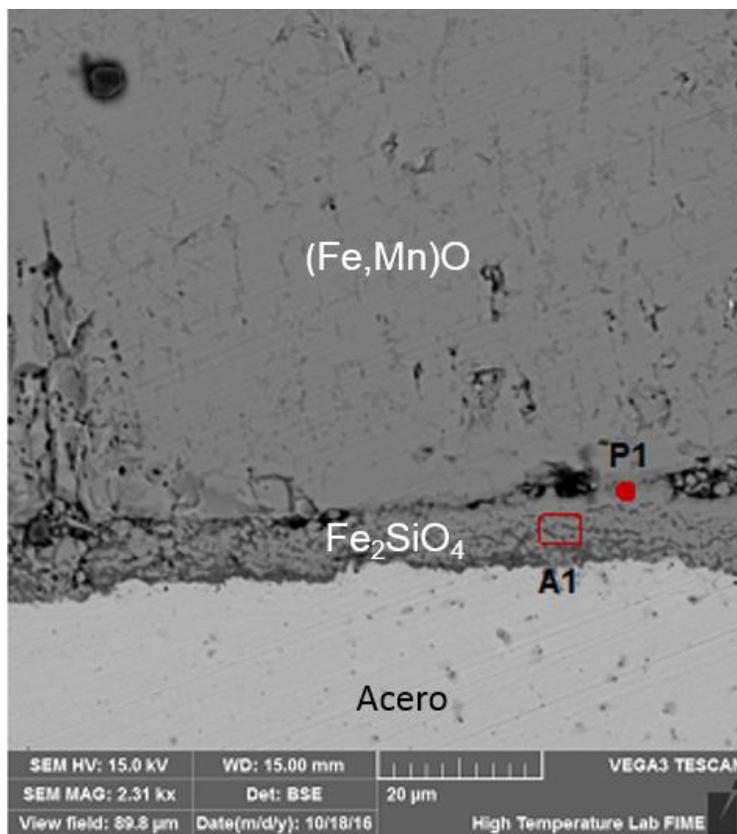
C.12 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera vapor de agua a 1000°C durante 10 minutos.



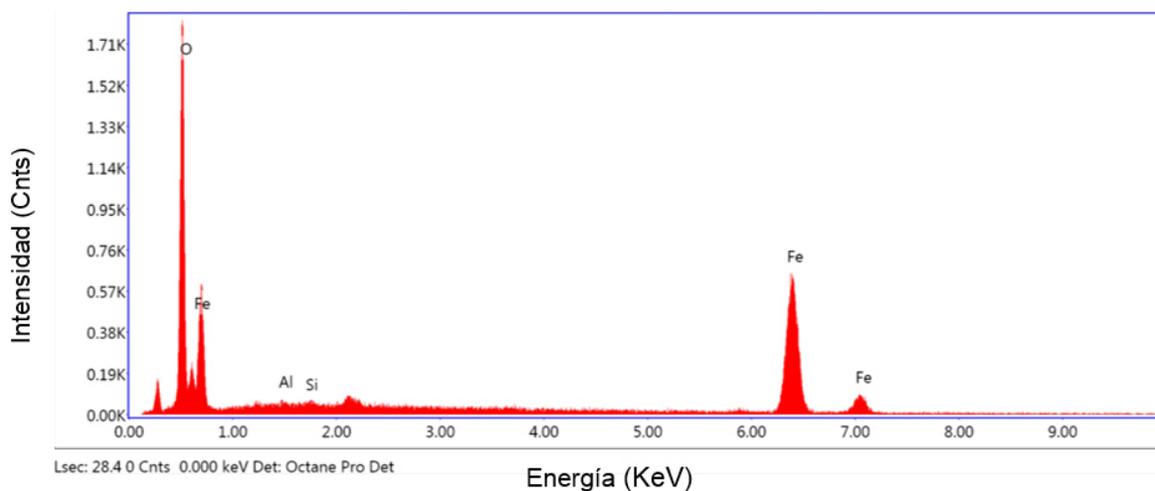
C.13 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera vapor de agua a 1000°C durante 10 minutos.



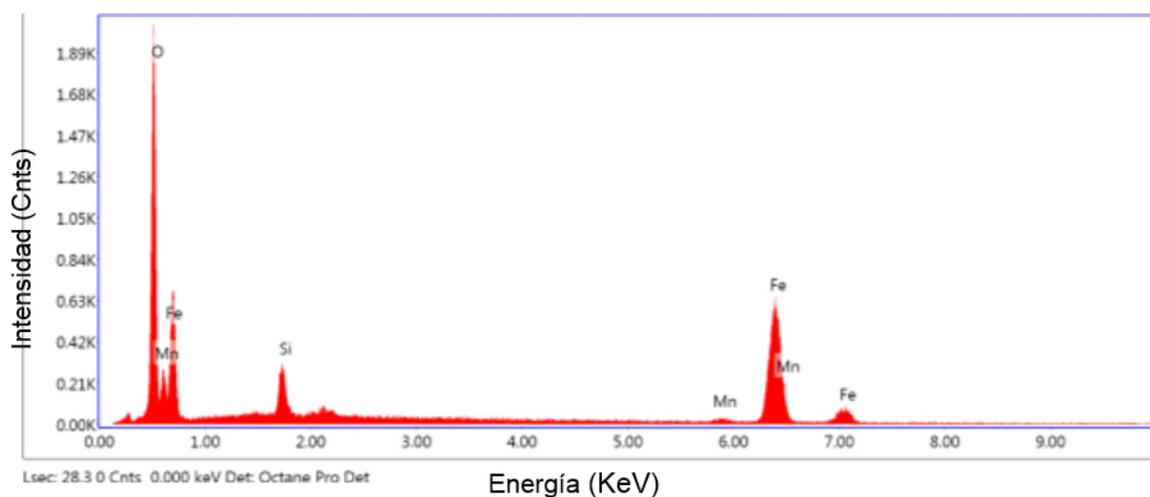
C.14 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera vapor de agua a 1000°C durante 10 minutos.



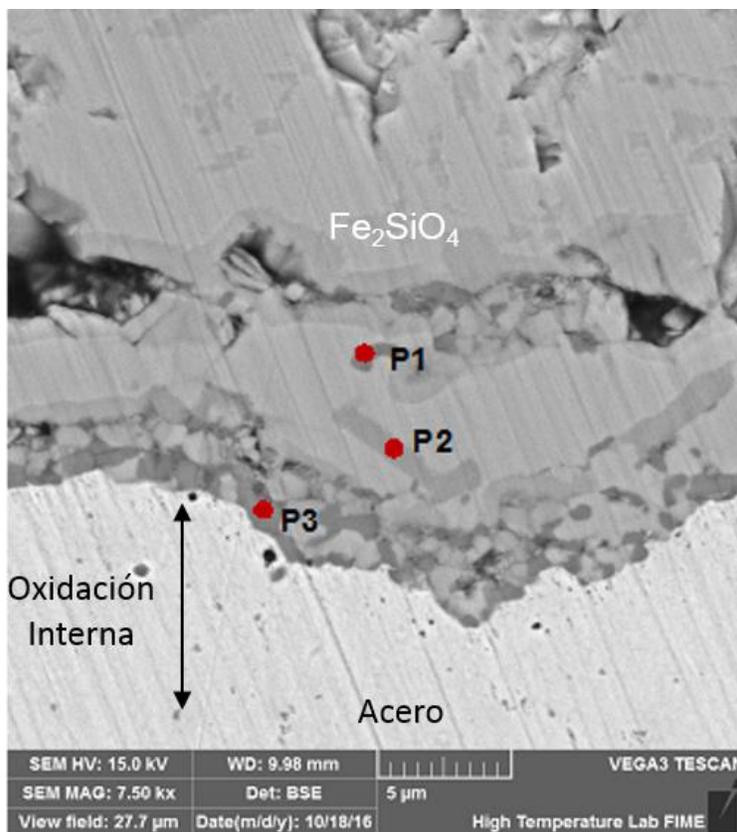
C.15 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmósfera vapor de agua a 1000°C durante 10 minutos.



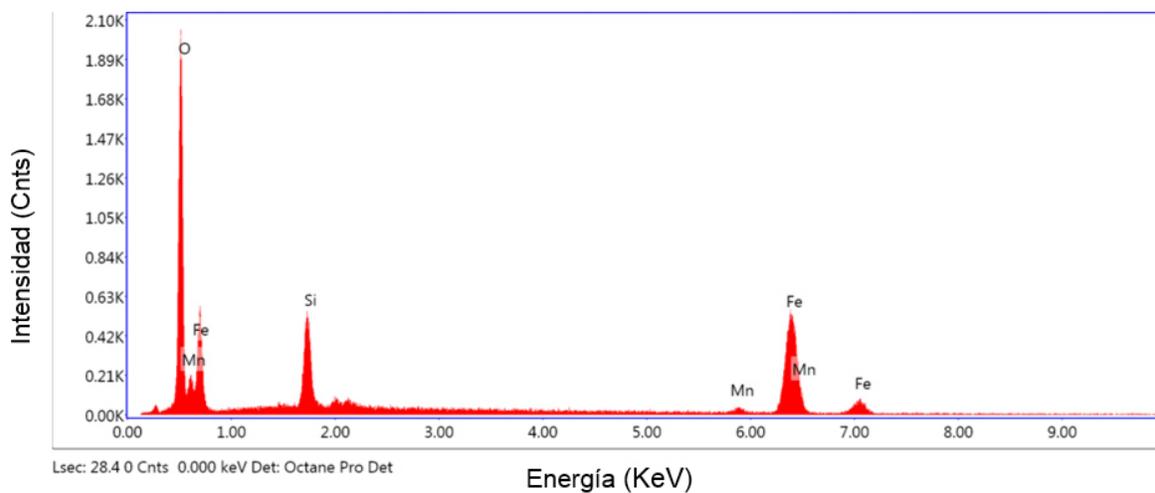
C.16 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del punto P1 de la Figura C.15



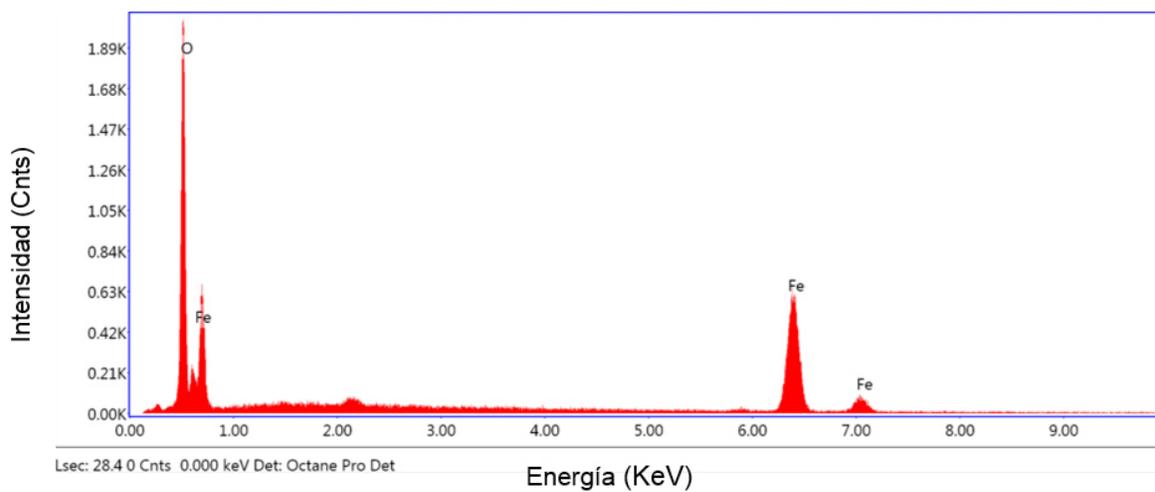
C.17 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del área A1 de la Figura C.15



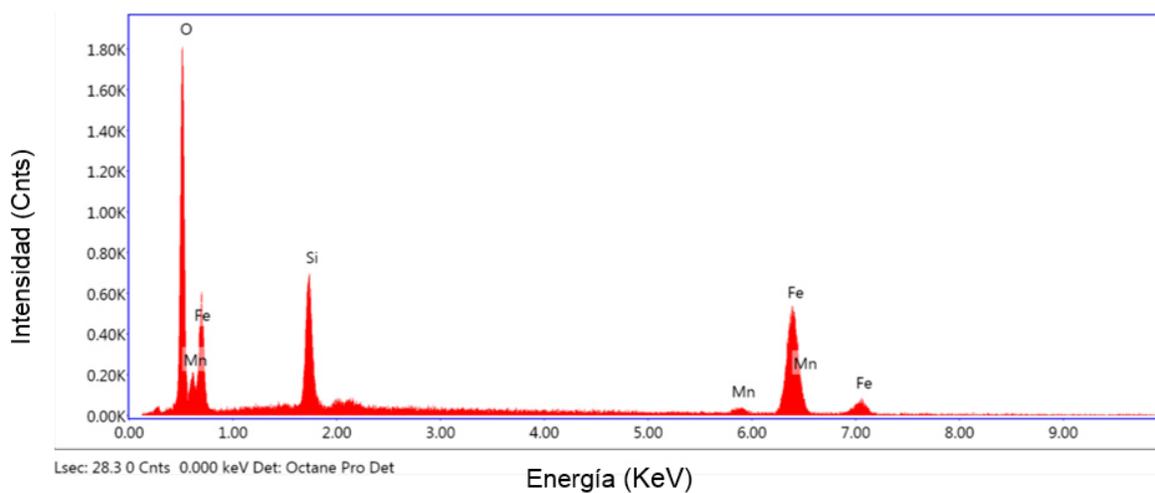
C.18 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera vapor de agua a 1000°C durante 10 minutos.



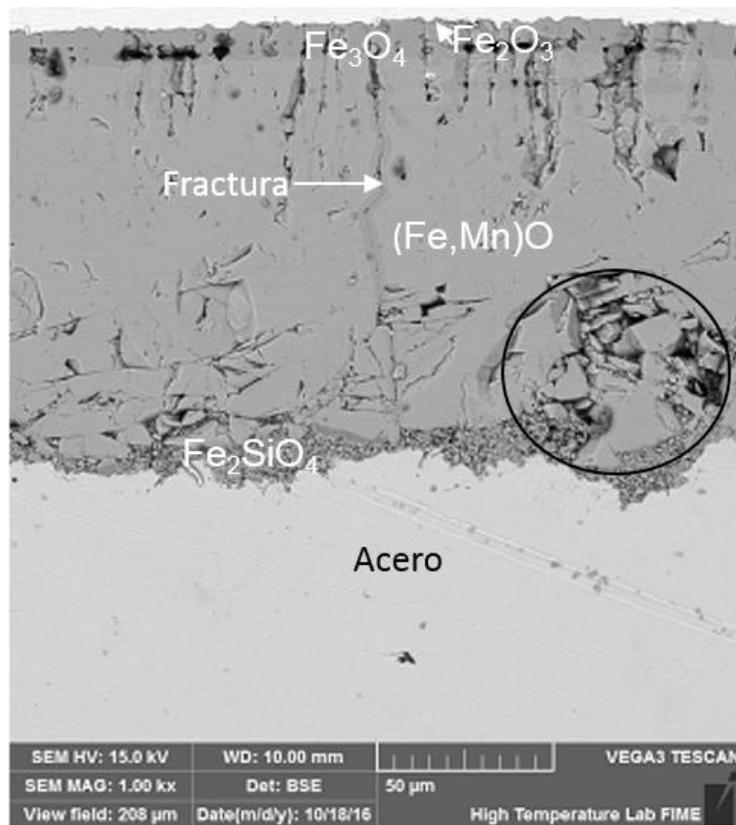
C.19 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del punto P1 de la Figura C.18



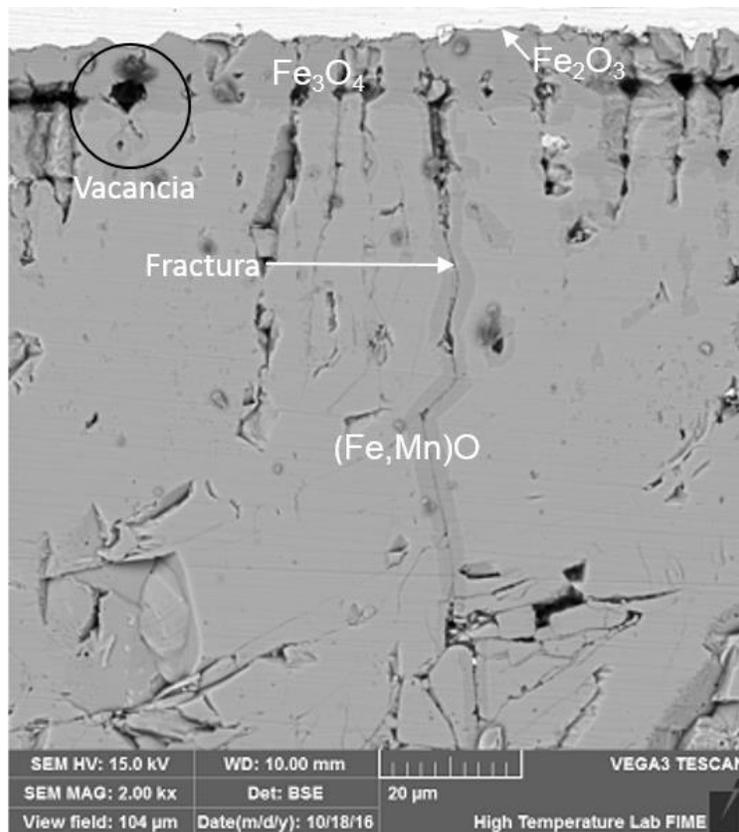
C.20 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del punto P2 de la Figura C.18



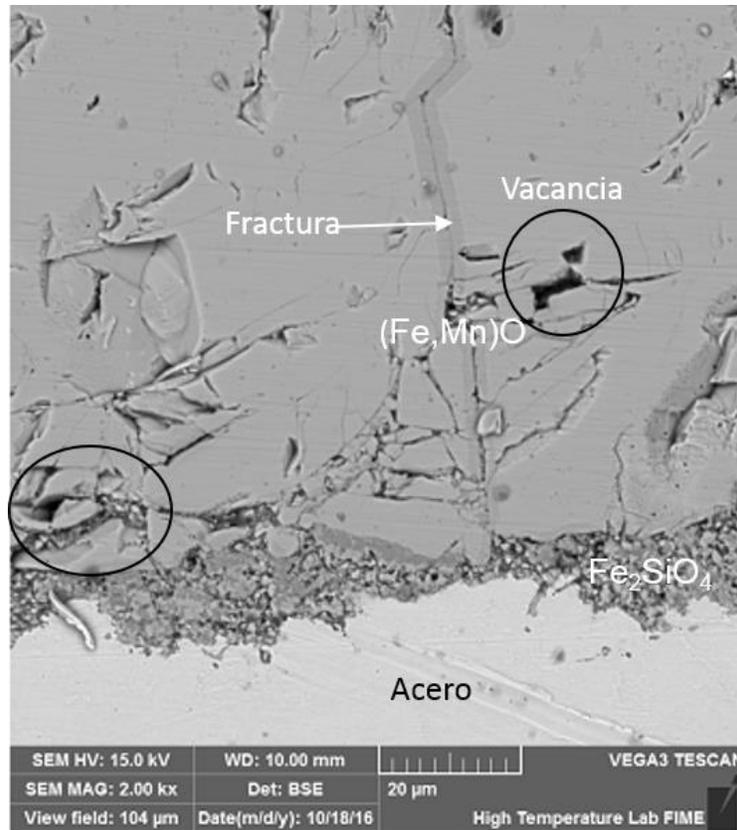
C.21 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del punto P3 de la Figura C.18



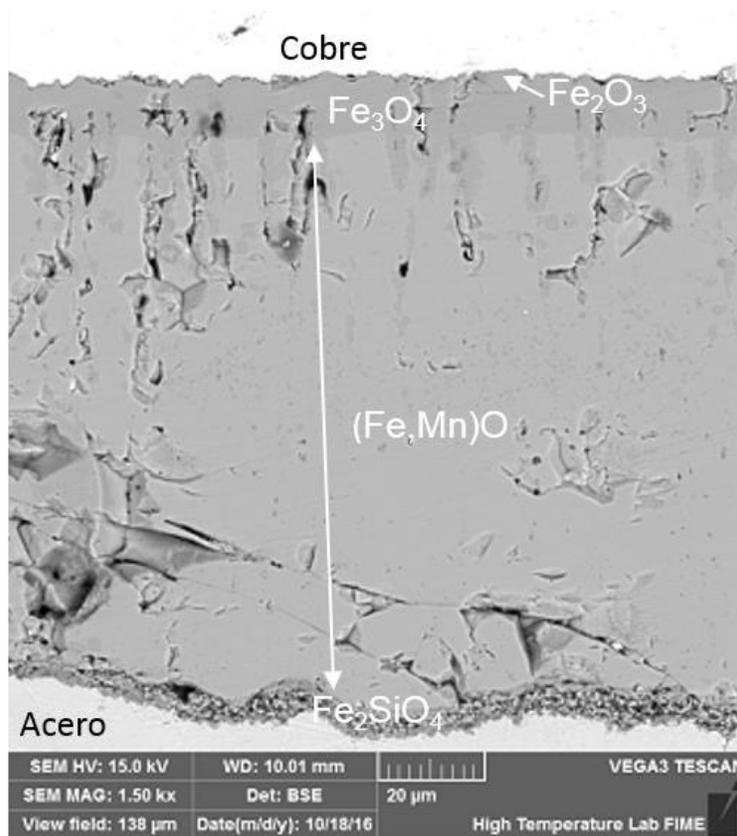
C.22 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera vapor de agua a 1000°C durante 15 minutos.



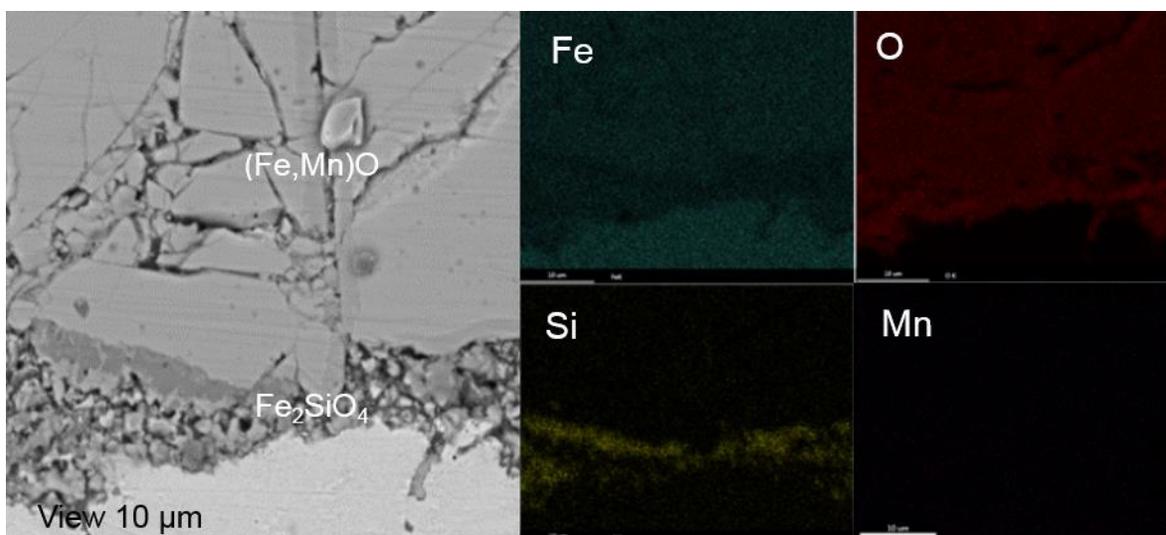
C.23 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera vapor de agua a 1000°C durante 15 minutos.



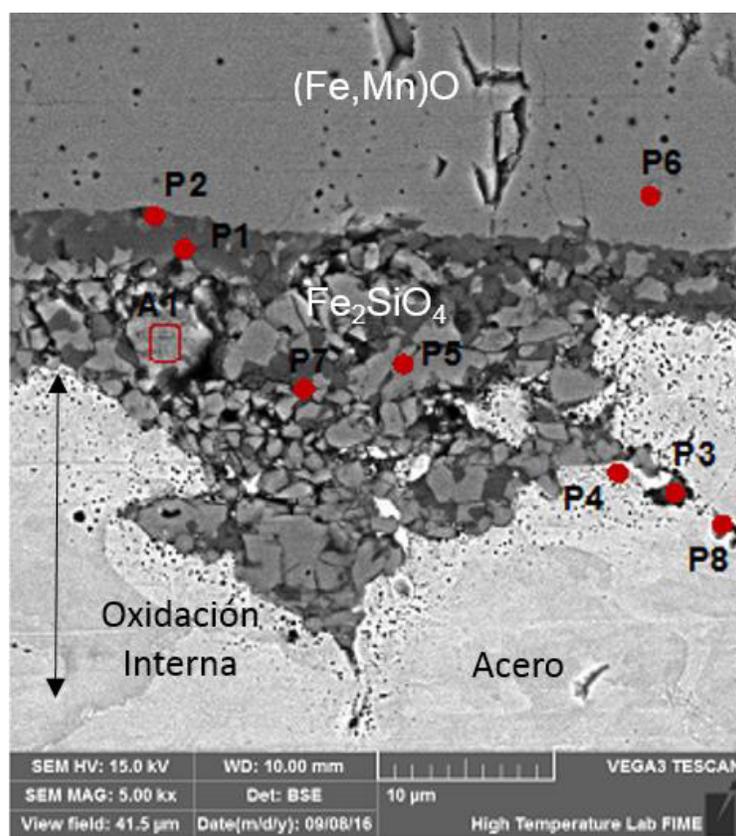
C.24 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera vapor de agua a 1000°C durante 15 minutos.



C.25 Micrografía de MEB del acero oxidado en atmosfera vapor de agua a 1000°C durante 15 minutos.



C.28 Mapeo de concentración de elementos mediante MEB-EDX de la Figura C.26



C.29 Micrografía de MEB obtenida del acero oxidado a 1000°C durante 25 minutos.

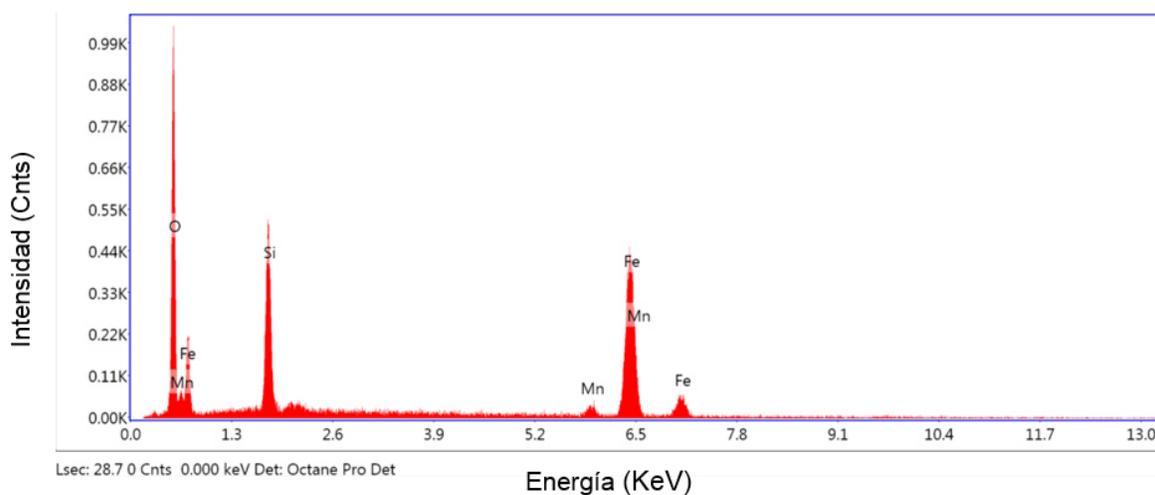


Figura C.30 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX de la zona P1 de la Figura C.29

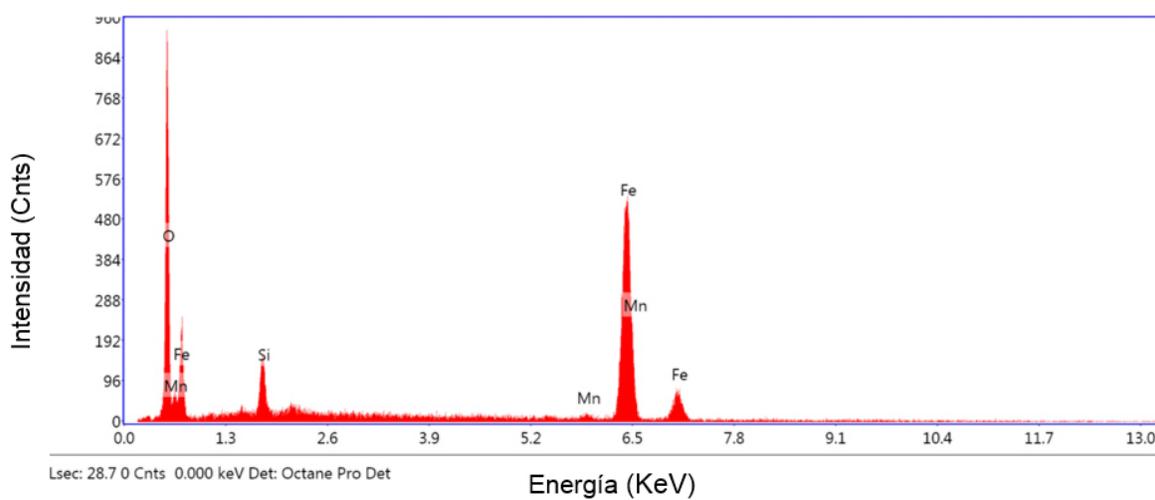


Figura C.31 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX de la zona P2 de la Figura C.29

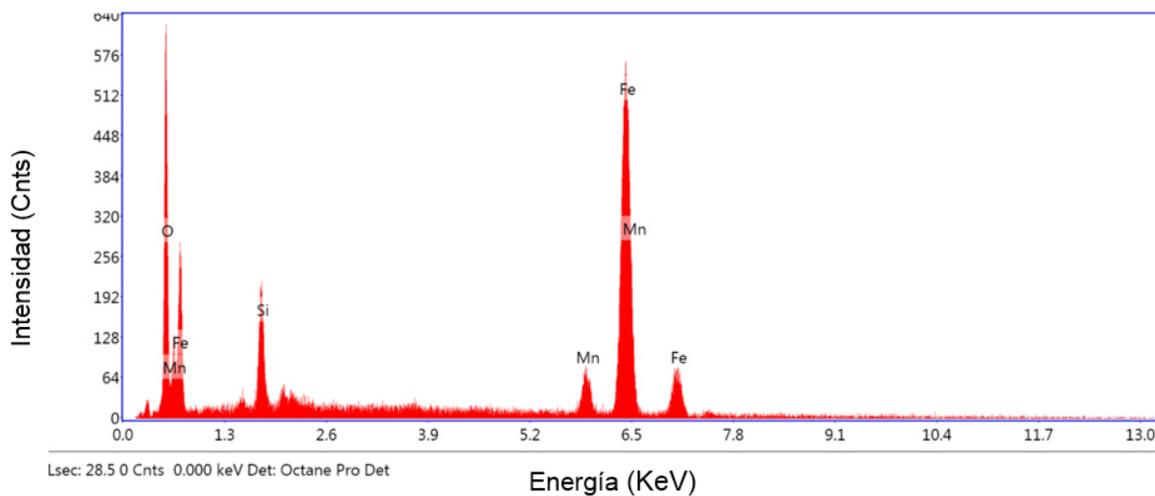


Figura C.32 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX de la zona P3 de la Figura C.29

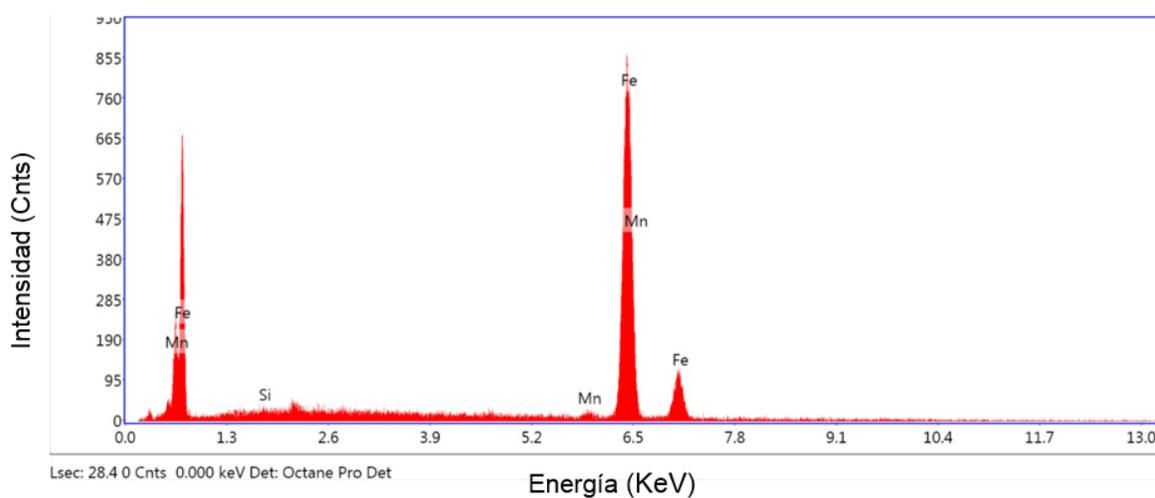


Figura C.33 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX de la zona P4 de la Figura C.29

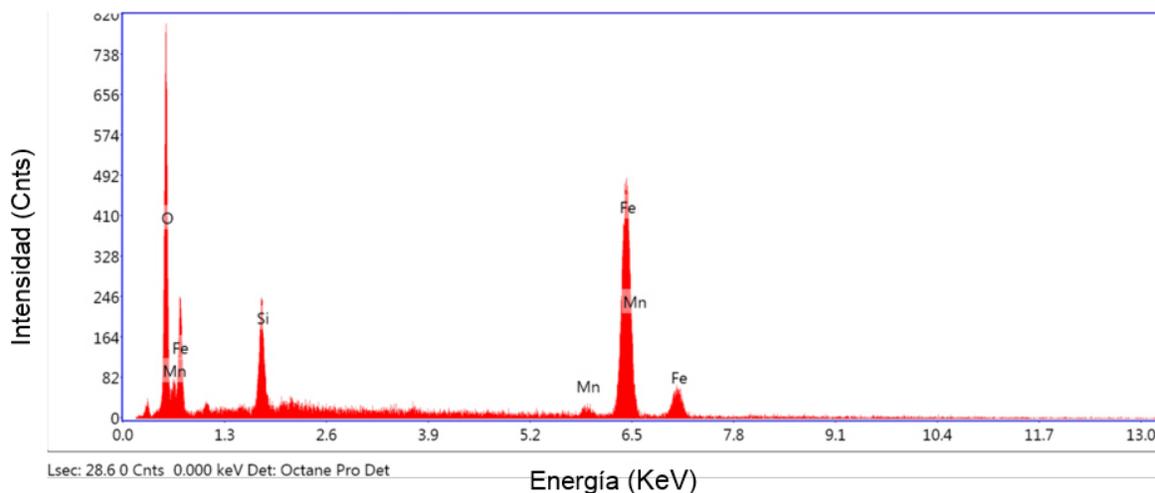


Figura C.34 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX de la zona P5 de la Figura C.29

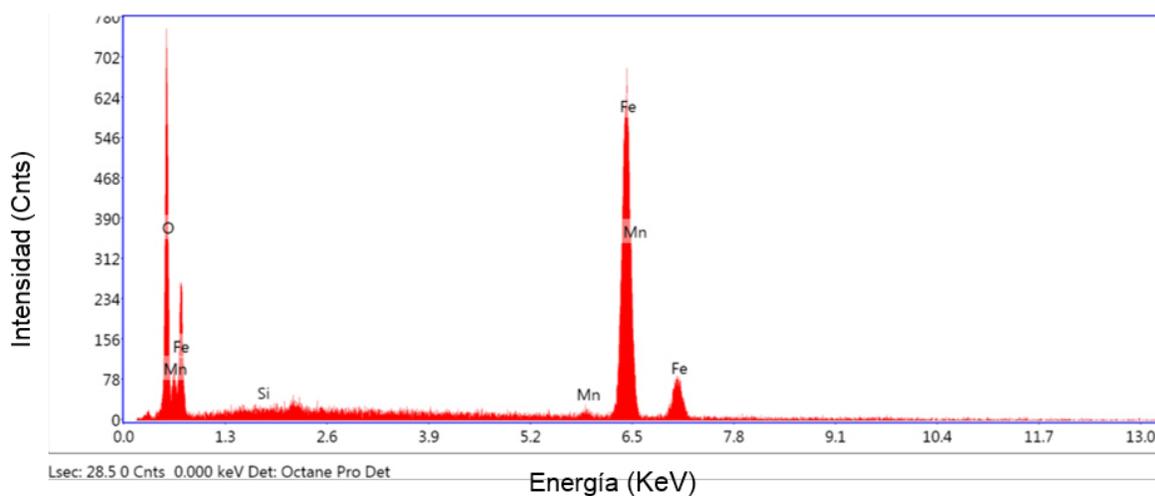


Figura C.35 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX de la zona P6 de la Figura C.29

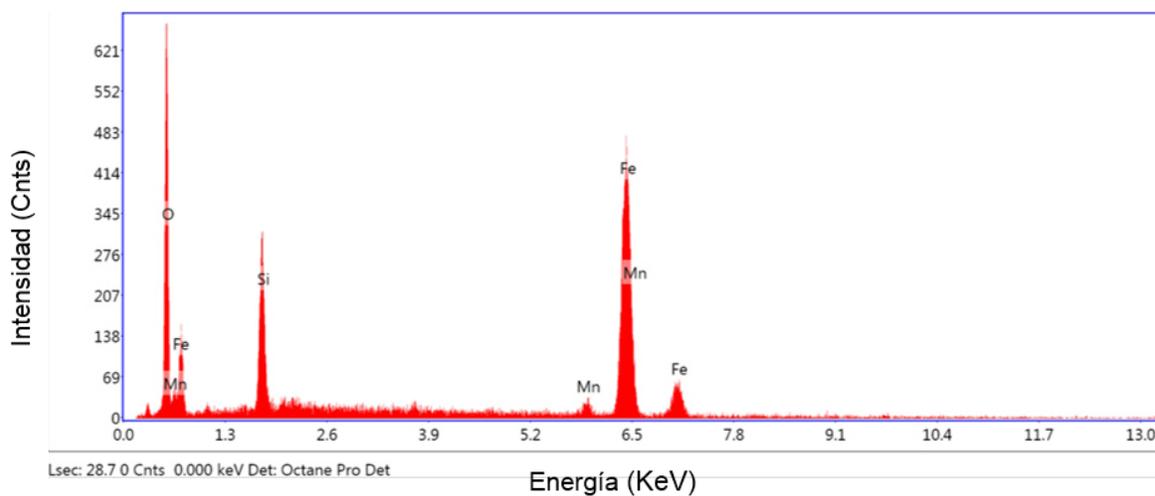


Figura C.36 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX de la zona P7 de la Figura C.29

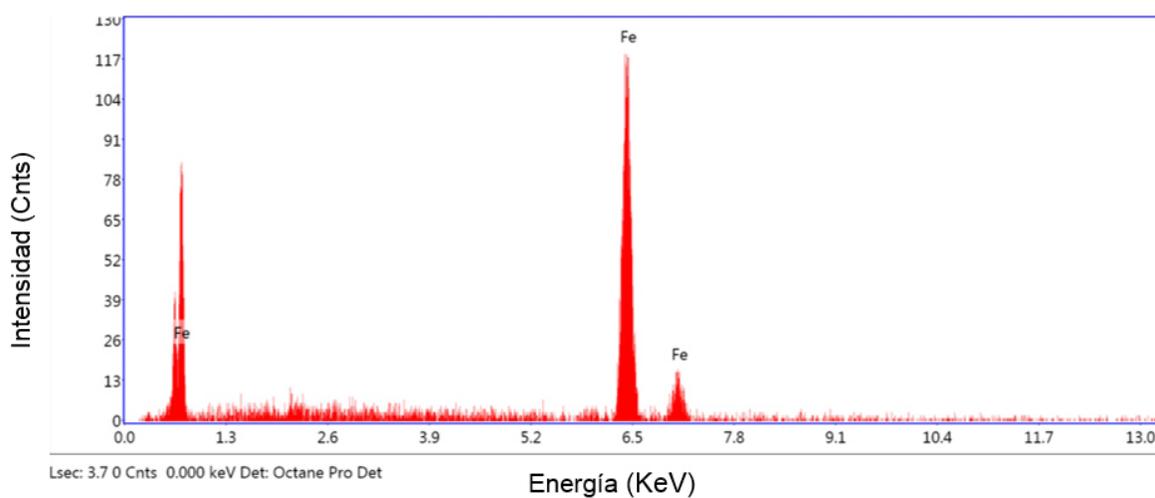


Figura C.37 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX de la zona P8 de la Figura C.29

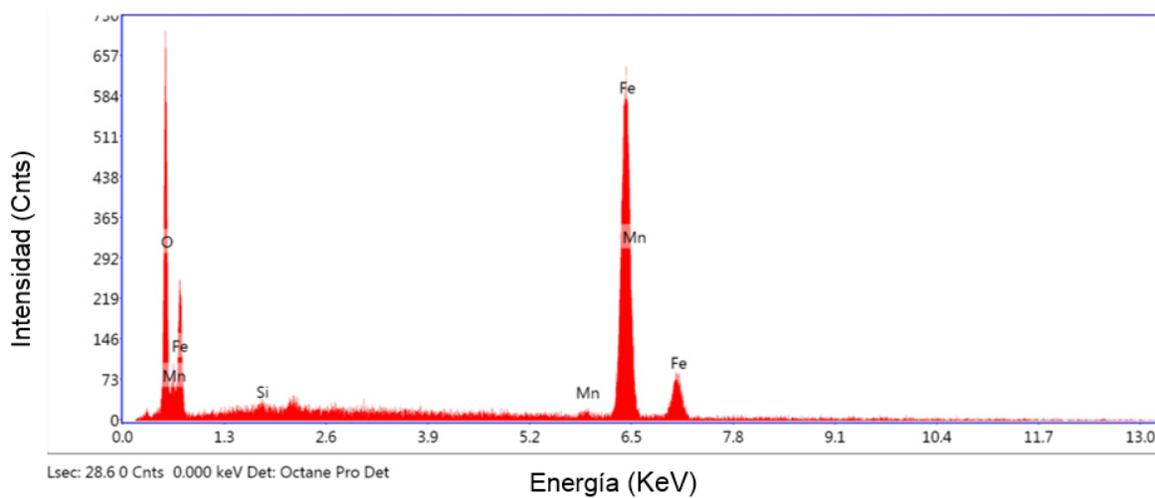
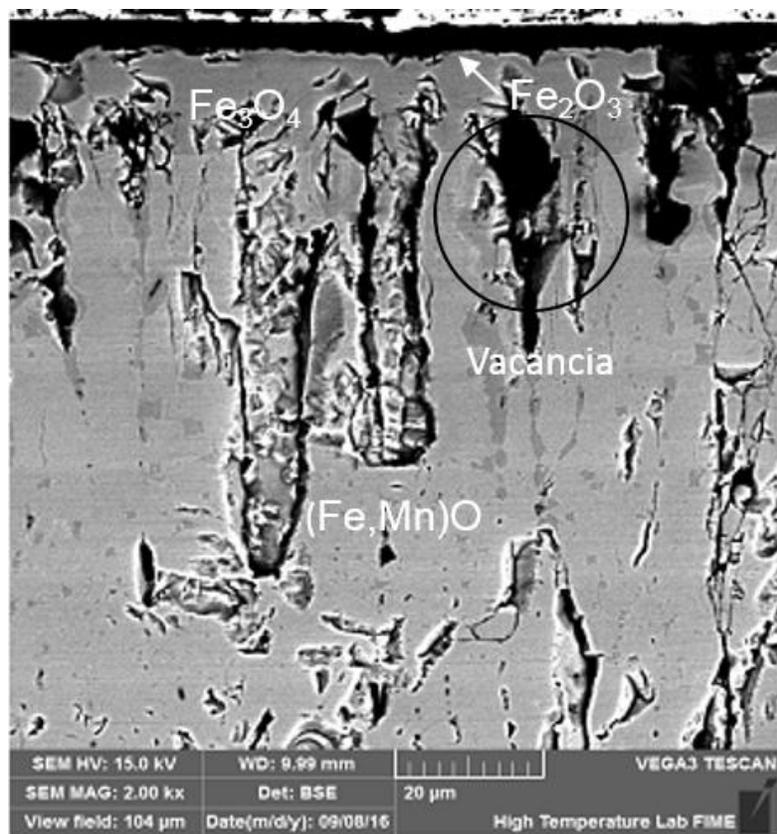
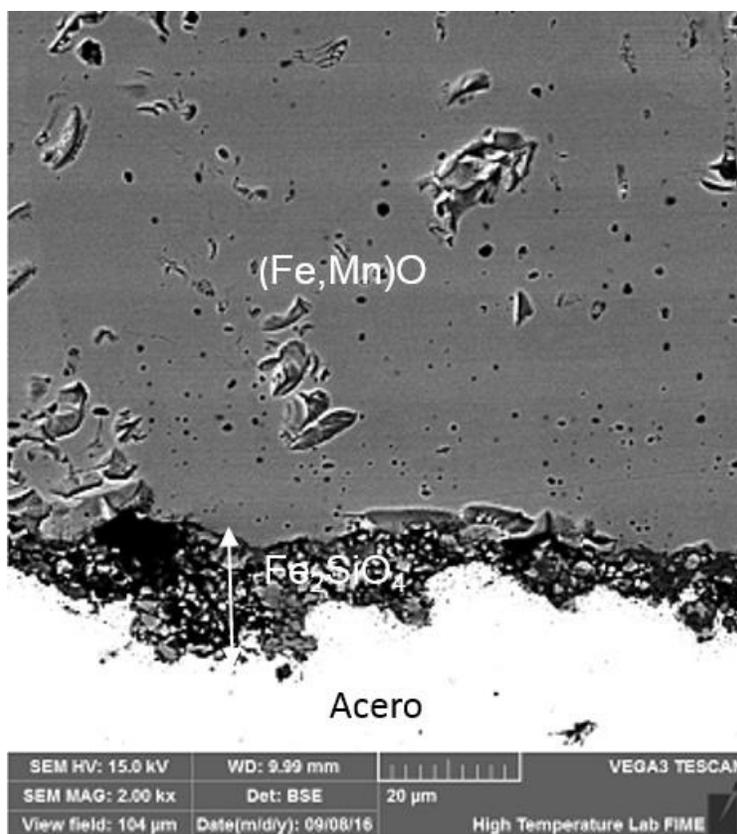


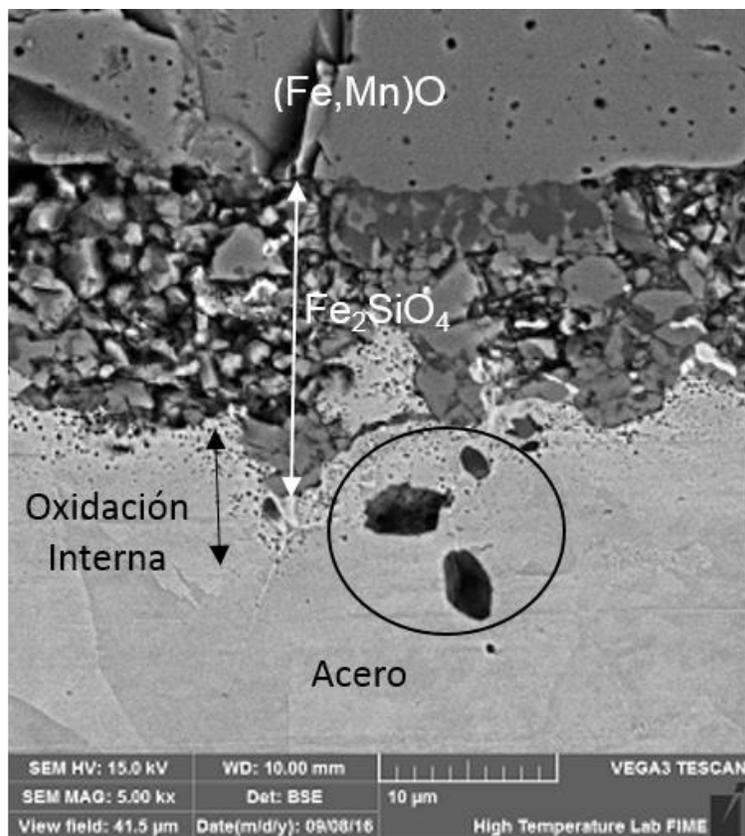
Figura C.38 Análisis químico elemental mediante MEB-EDX del área A1 de la Figura C.29



C.39 Micrografía de MEB obtenida del acero oxidado a 1000°C durante 25 minutos.

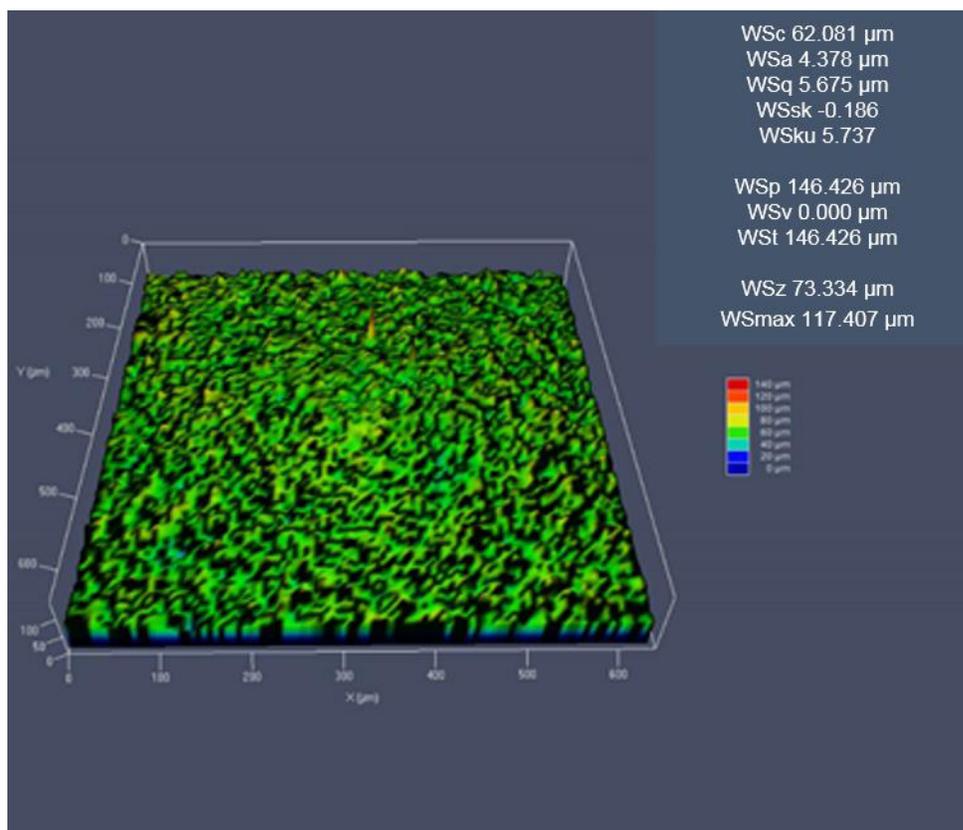


C.40 Micrografía de MEB obtenida del acero oxidado a 1000°C durante 25 minutos.

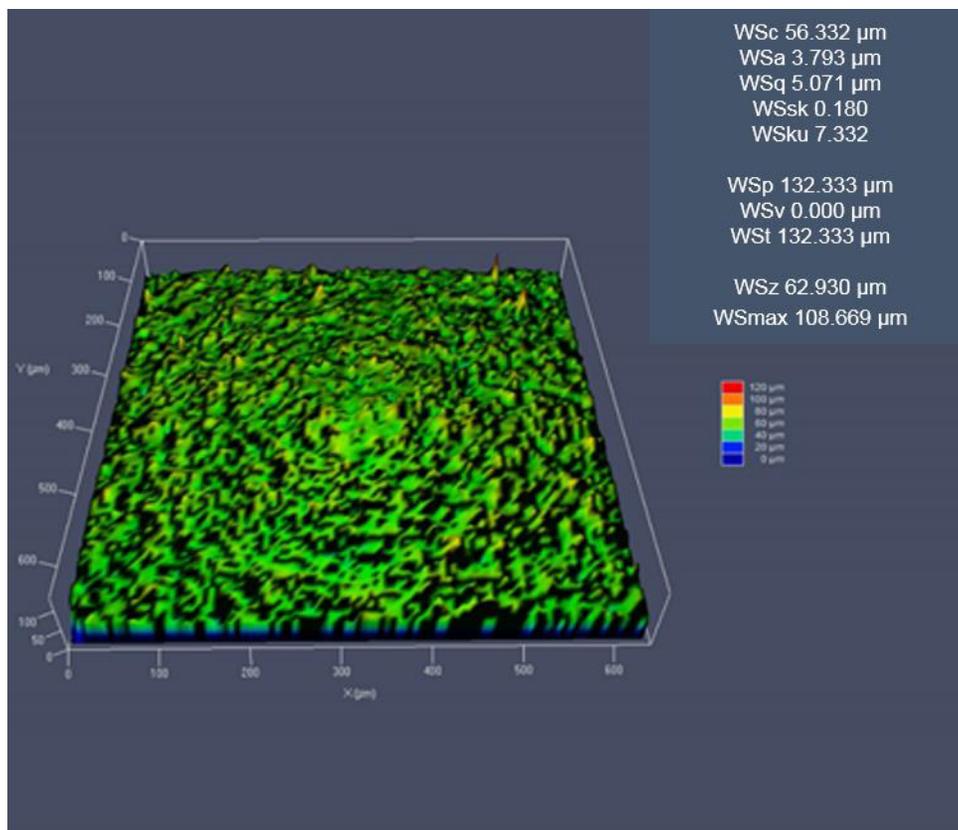


C. 41 Micrografía de MEB obtenida del acero oxidado a 1000°C durante 25 minutos.

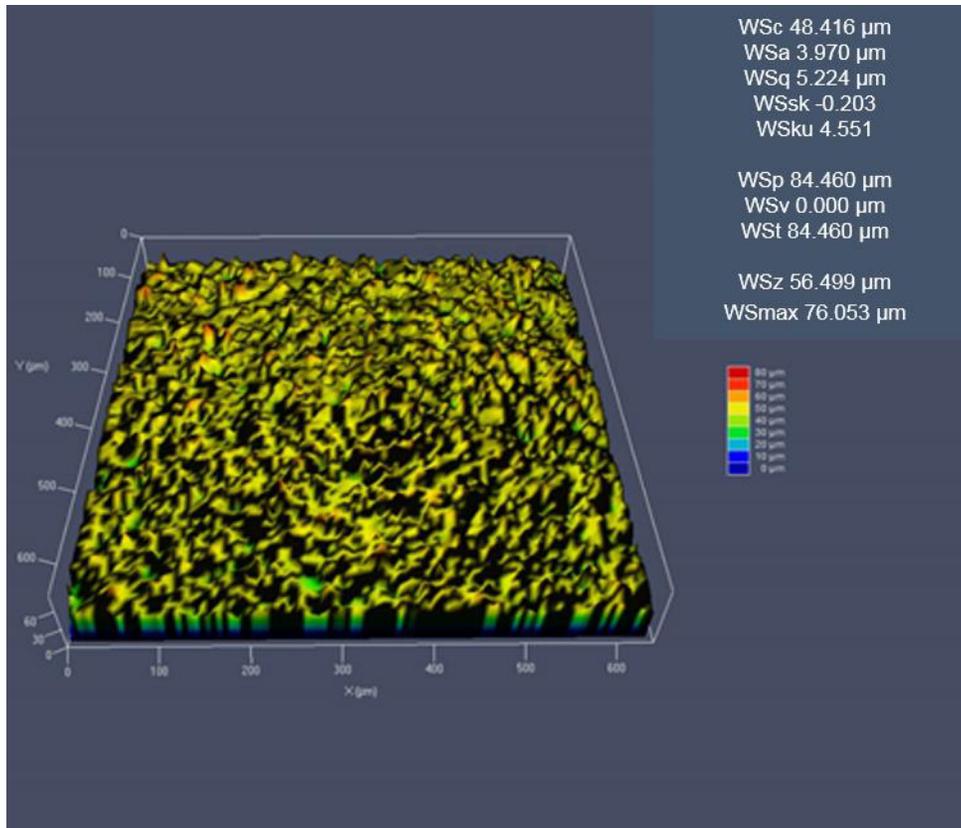
APÉNDICE D



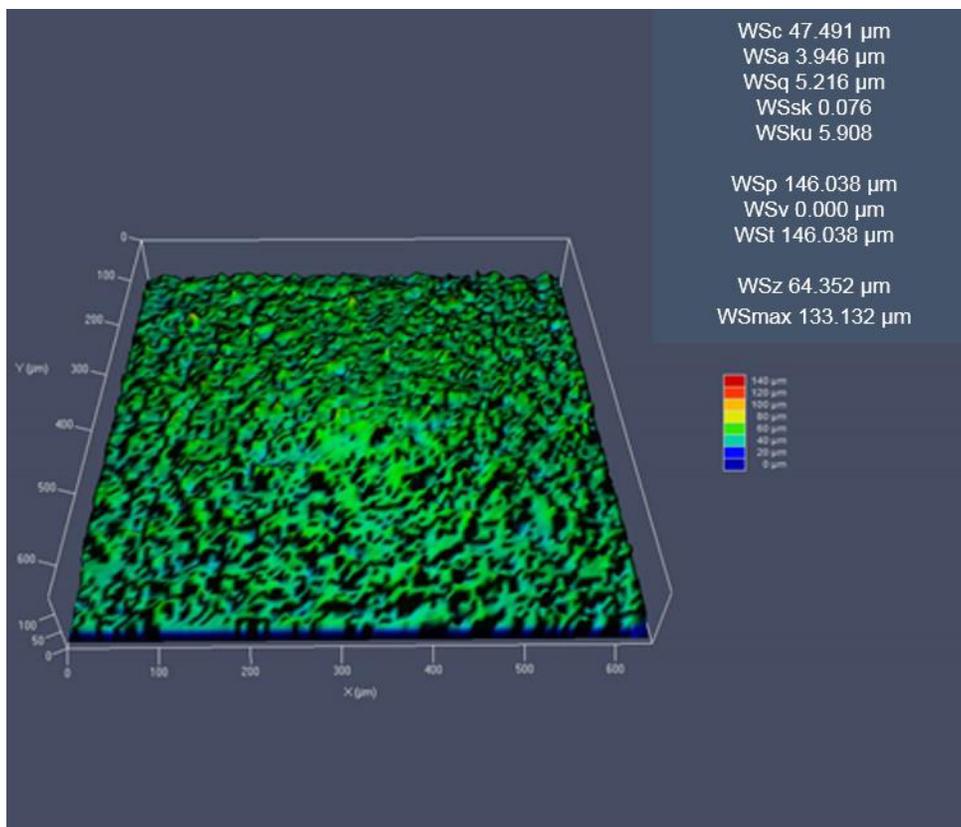
D.1 Topografía de la superficie en muestra de acero a 800°C en aire seco durante 5 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.



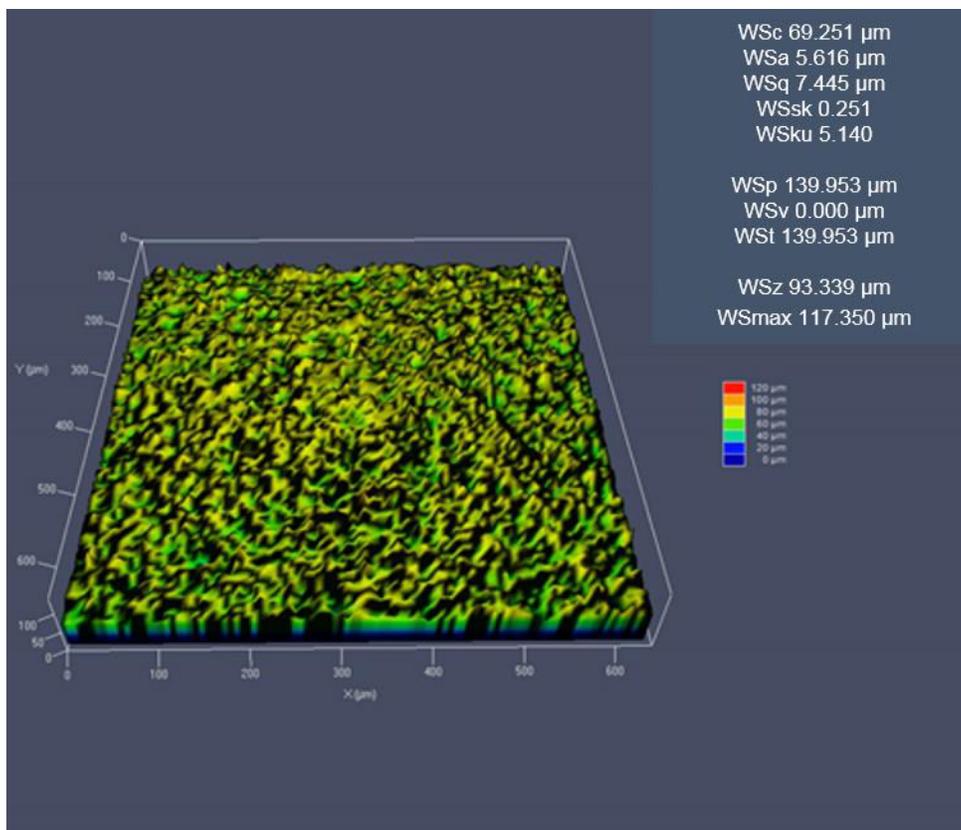
D.2 Topografía de la superficie en muestra de acero a 800°C en aire seco durante 5 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.



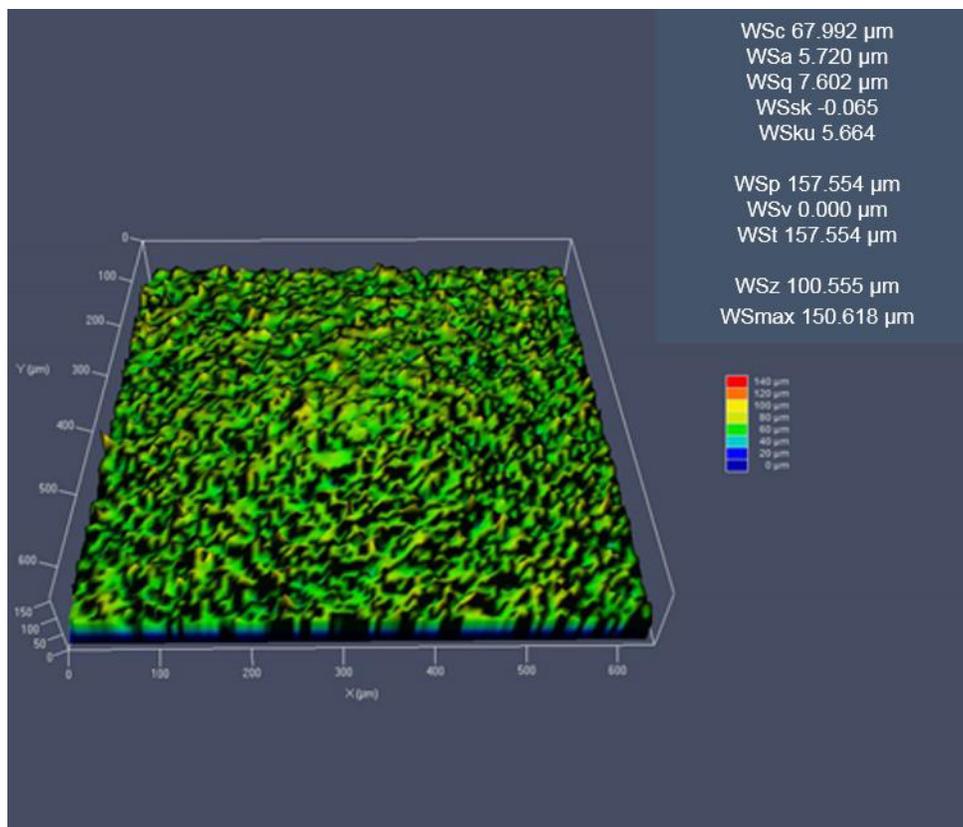
D.3 Topografía de la superficie en muestra de acero a 800°C en aire seco durante 25 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.



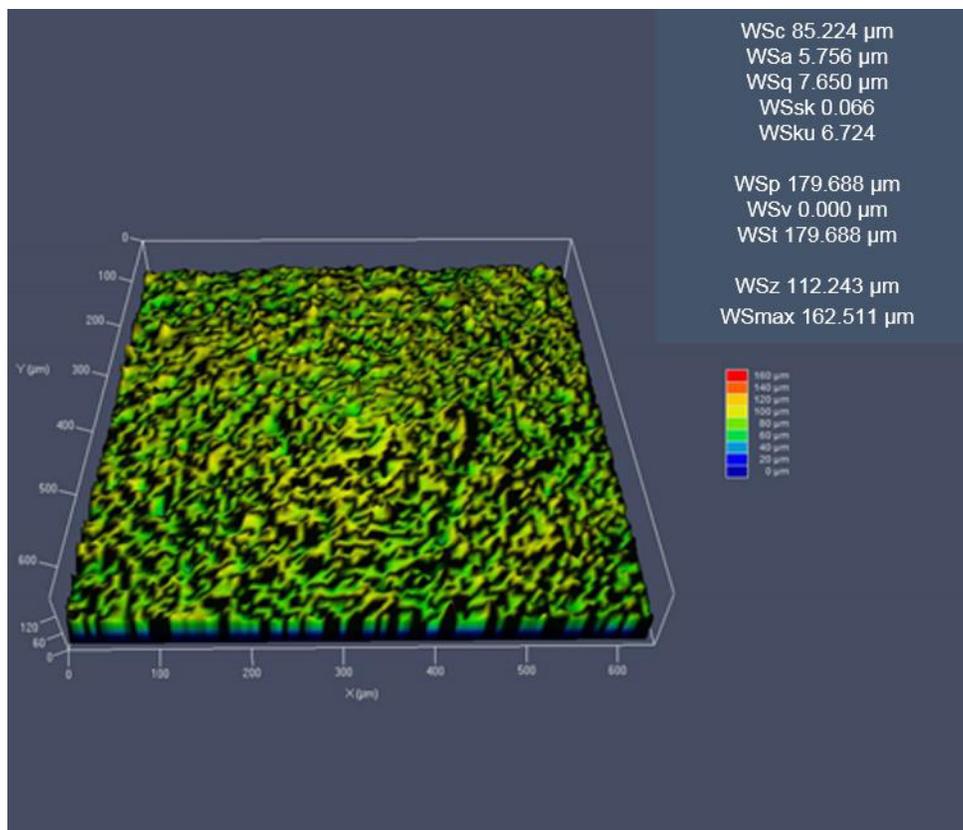
D.4 Topografía de la superficie en muestra de acero a 800°C en aire seco durante 25 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.



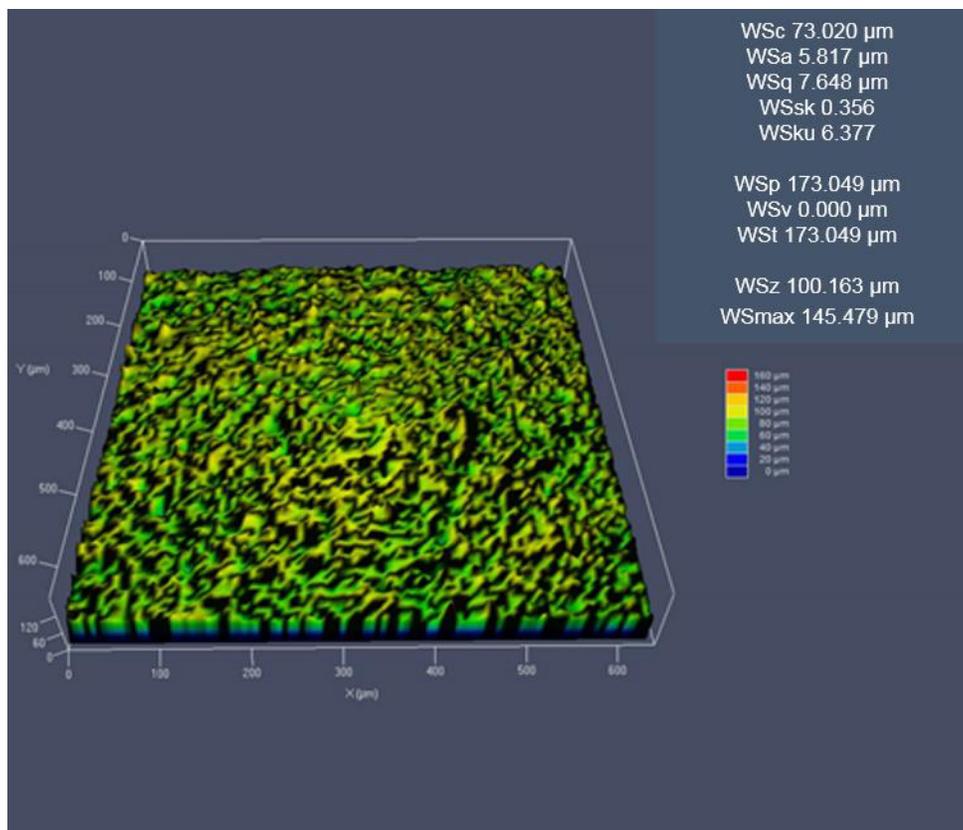
D.5 Topografía de la superficie en muestra de acero a 1000°C en aire seco durante 5 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.



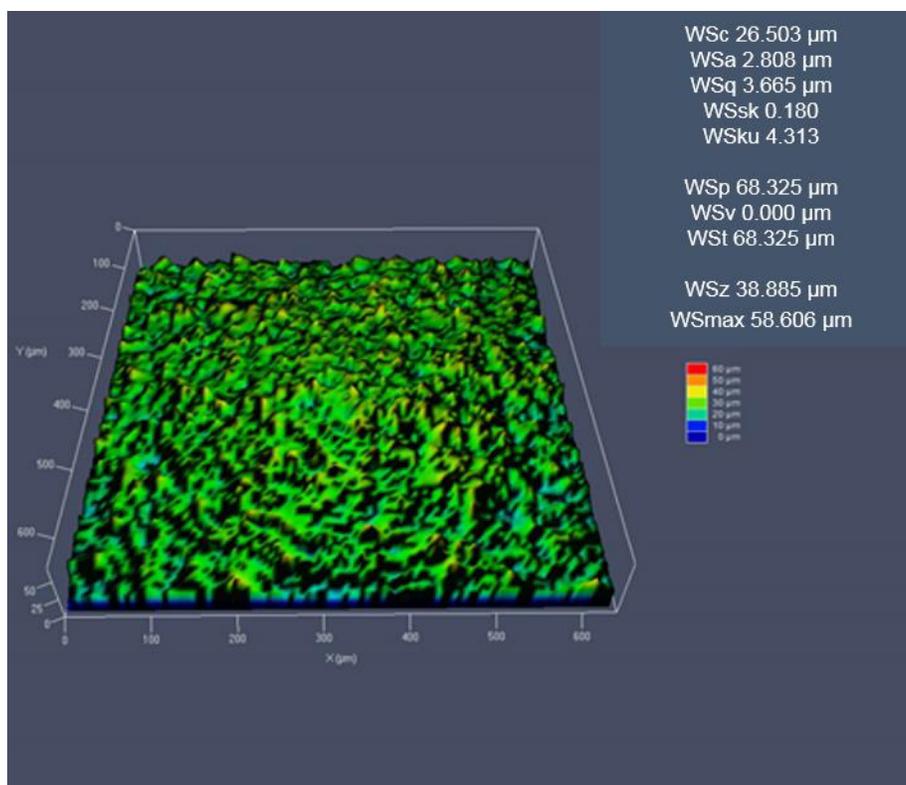
D.6 Topografía de la superficie en muestra de acero a 1000°C en aire seco durante 5 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.



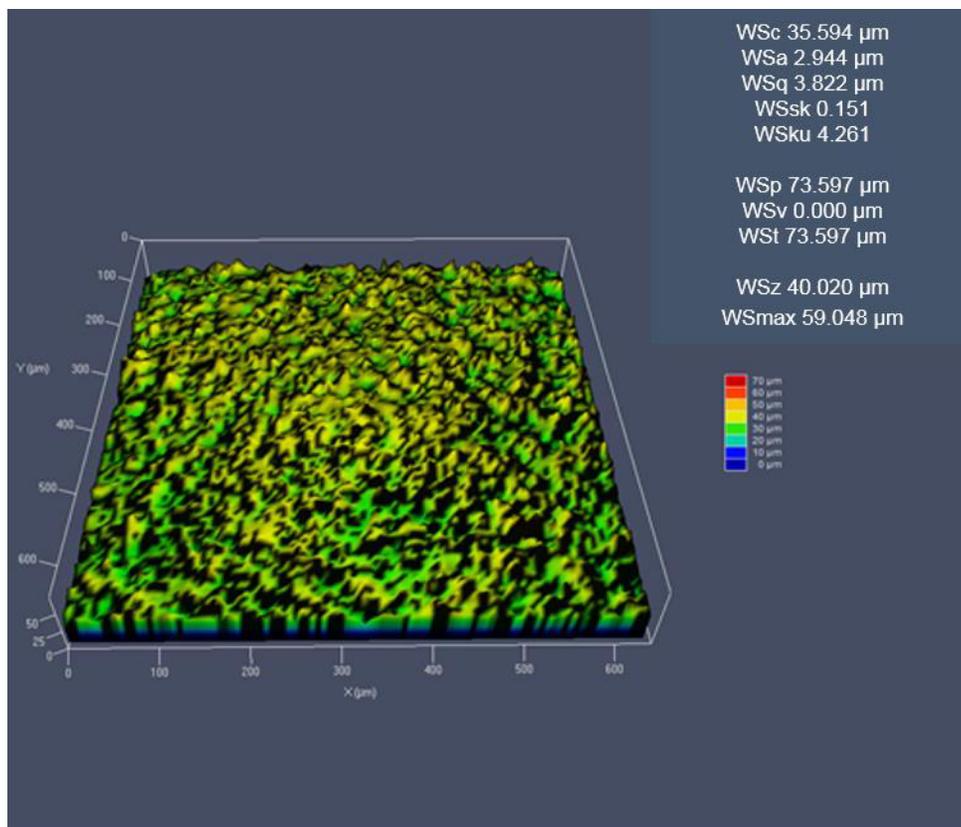
D.7 Topografía de la superficie en muestra de acero a 1000°C en aire seco durante 25 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.



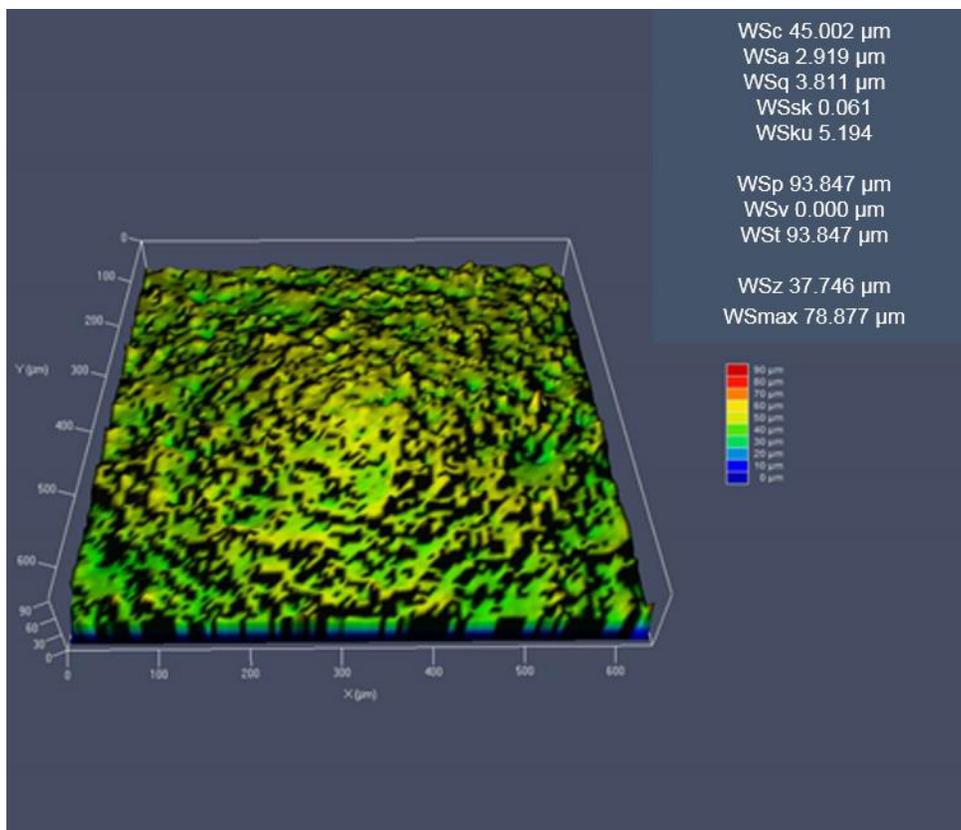
D.8 Topografía de la superficie en muestra de acero a 1000°C en aire seco durante 25 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.



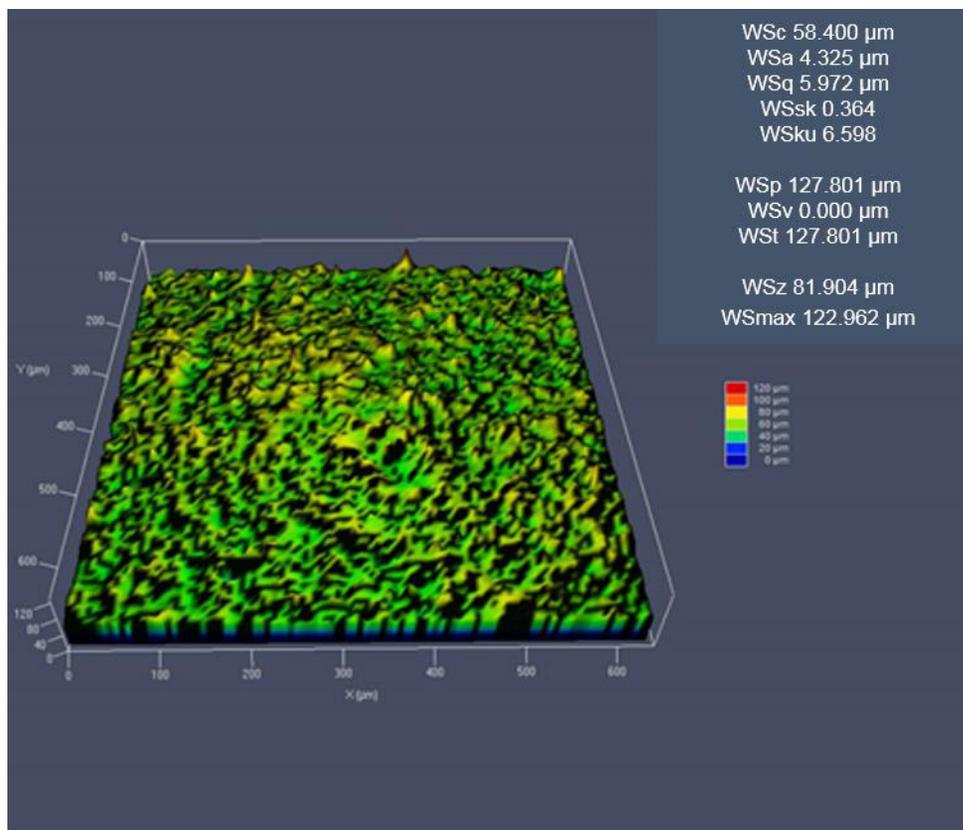
D.9 Topografía de la superficie en muestra de acero a 800°C en vapor de agua durante 5 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.



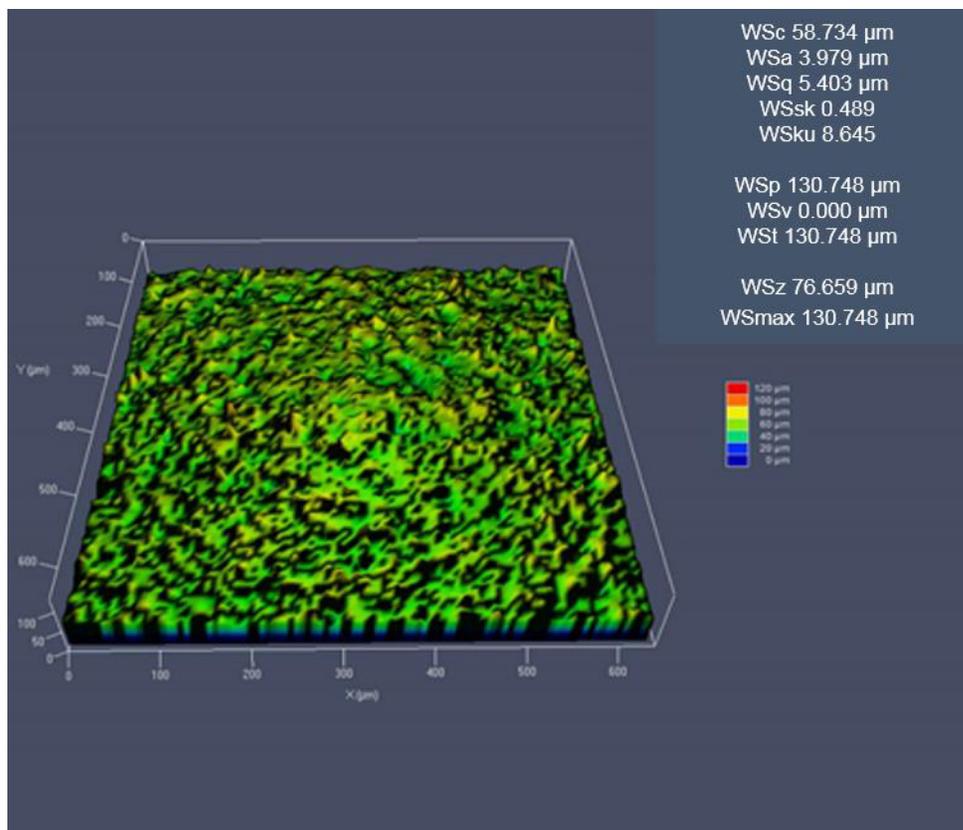
D.10 Topografía de la superficie en muestra de acero a 800°C en vapor de agua durante 5 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.



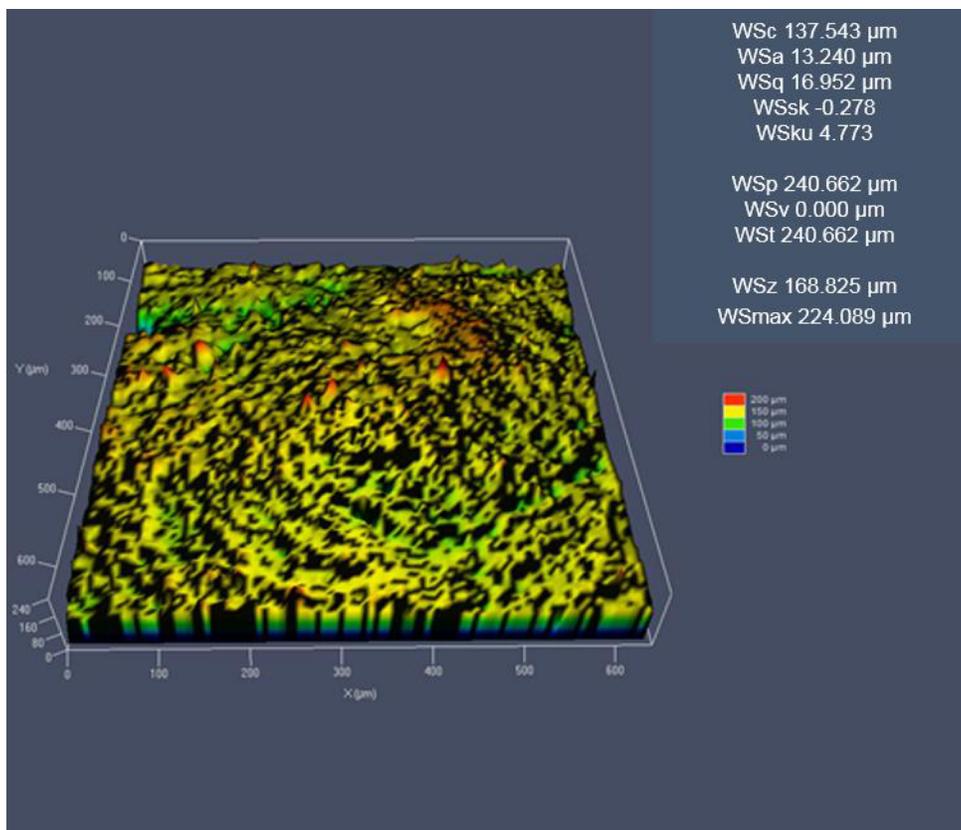
D.11 Topografía de la superficie en muestra de acero a 800°C en vapor de agua durante 25 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.



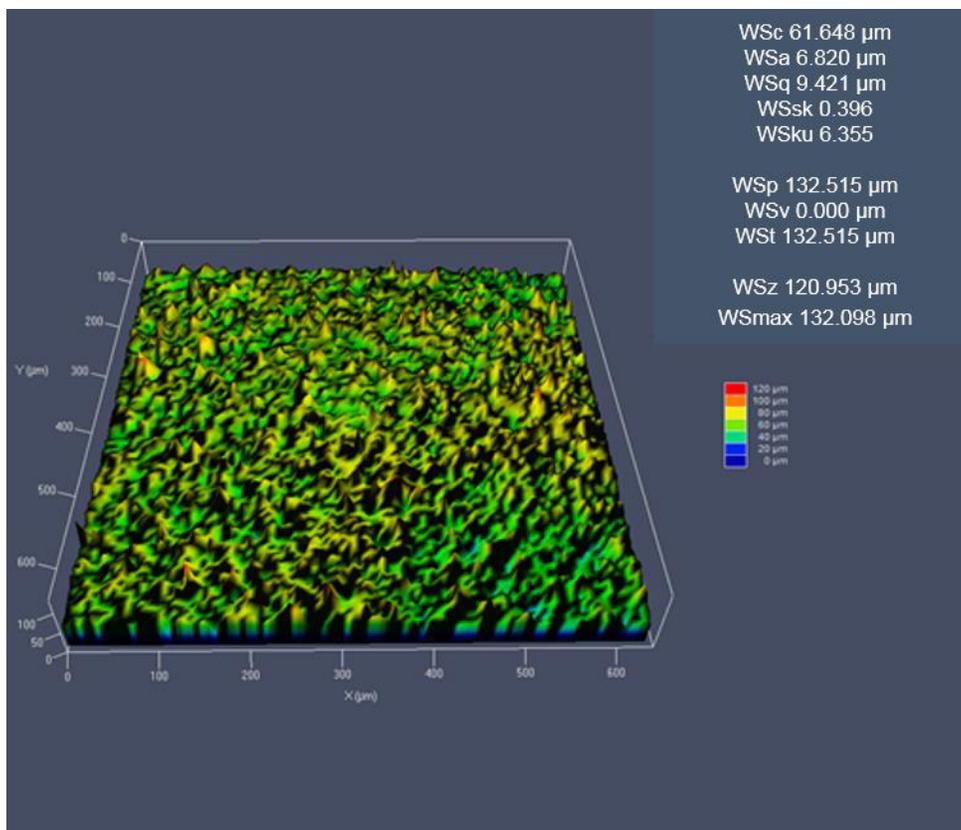
D.12 Topografía de la superficie en muestra de acero a 1000°C en vapor de agua durante 5 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.



D.13 Topografía de la superficie en muestra de acero a 1000°C en vapor de agua durante 5 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.



D.14 Topografía de la superficie en muestra de acero a 1000°C en vapor de agua durante 25 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.



D.15 Topografía de la superficie en muestra de acero a 1000°C en vapor de agua durante 25 minutos de exposición y decapado a 5 minutos.

APÉNDICE E



E.1 Muestra del acero a 800°C en aire seco durante 5 minutos de exposición después del decapado.



E.2 Muestra del acero a 800°C en aire seco durante 25 minutos de exposición después del decapado.



E.3 Muestra del acero a 1000°C en aire seco durante 5 minutos de exposición después del decapado.



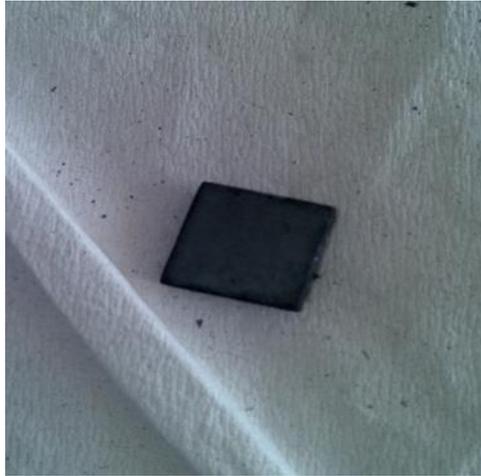
E.4 Muestra del acero a 1000°C en aire seco durante 25 minutos de exposición después del decapado.



E.5 Muestra del acero a 800°C en vapor de agua durante 5 minutos de exposición después del decapado.



E.6 Muestra del acero a 800°C en vapor de agua durante 25 minutos de exposición después del decapado.



E.7 Muestra del acero a 1000°C en vapor de agua durante 5 minutos de exposición después del decapado.



E.8 Muestra del acero a 1000°C en vapor de agua durante 25 minutos de exposición después del decapado.

RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Kevin Oviedo Cisneros

Candidato al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

Tesis: Oxidación a alta temperatura de un acero con alto contenido perlítico bajo diferentes atmósferas.

El Ing. Kevin Oviedo Cisneros nació el 28 de Febrero de 1990 en la ciudad de Tuxpan Veracruz, es hijo de la Profa. María Luisa Cisneros Escobedo, cursó sus estudios en la Facultad de Ingeniería Industrial y Mecánica del Instituto Tecnológico de Nuevo Laredo (ITNL)-(TecNM) obteniendo el grado de Ingeniero Mecánico en el año 2014.

El Ing. Kevin Oviedo Cisneros tiene experiencia en el área de Mantenimiento en Equipo Industrial, Mantenimiento en Equipo Clínico, Máquinas y Herramientas, Procesos de Manufactura, Soldadura Oxiacetilénica (OAW), Soldadura por arco Eléctrico (SMAW), Soldadura TIG (GTAW), Soldadura MIG (GMAW), Análisis Químico y en Oxidación a alta temperatura.