

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



EFFECTO DEL CONTENIDO DE SILICIO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE  
OXIDACIÓN Y DECAPADO EN CONDICIONES INDUSTRIALES DE  
PROCESAMIENTO DE ACEROS GRADO ELÉCTRICO

POR

PAULINA HERNÁNDEZ PALOMARES

T E S I S

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

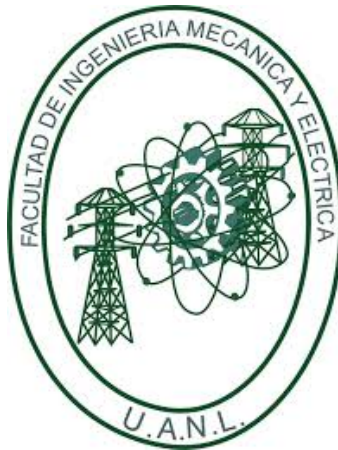
CIUDAD UNIVERSITARIA

JULIO 2020

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**EFFECTO DEL CONTENIDO DE SILICIO SOBRE LAS CARACTERISTICAS DE  
OXIDACION Y DECAPADO EN CONDICIONES INDUSTRIALES DE  
PROCESAMIENTO DE ACEROS GRADO ELECTRICO**

**POR**

**PAULINA HERNÁNDEZ PALOMARES**

**T E S I S**

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

**CIUDAD UNIVERSITARIA**

**JULIO 2020**



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

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

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "Efecto del contenido de silicio sobre las características de oxidación y decapado en condiciones industriales de procesamiento de aceros grado eléctrico" realizada por el alumno(a) Paulina Hernández Palomares, con número de matrícula 1451233, 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  
Director

Dr. Rafael Colás Ortiz  
Revisor

Dr. Francisco Aurelio Pérez González  
Revisor

Vo. Bo:

  
Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado

FIME

039

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, 28 de Julio de 2020

## **DEDICATORIA**

A Dios.

A mis padres José Ángel Hernández y Maricela Palomares, por haberme dado la vida, un hogar, una educación, por sus consejos y enseñanzas, por su apoyo incondicional siempre y por estar en cada momento importante en mi vida, mi admiración, respeto y cariño.

A mis hermanos.

A Francisco Campos por motivarme a lo largo de todo este tiempo.



## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado, para lograr este grado académico.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) por permitirme llegar a esta etapa de mi vida y poder desarrollarme profesionalmente.

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) por el acceso a sus instalaciones, por el uso de equipos y brindarme los recursos necesarios para la realización de este trabajo de investigación.

Al Dr. Nelson F. Garza Montes de Oca por ser un excelente maestro, por compartirme sus conocimientos a lo largo de este proceso, y principalmente por su dedicación, tiempo y paciencia.

Al Dr. Francisco A. Pérez González, por motivarme a seguir adelante a lo largo de este trabajo, y especialmente por su paciencia, consejos, enseñanzas, conocimientos y darme ánimo.

A mis compañeros del equipo de trabajo.

# ÍNDICE

## RESUMEN

<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Hipótesis .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Objetivo General de la Investigación.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1.1 Objetivos Específicos.....</b>	<b>3</b>
<b>CAPÍTULO 2.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Termodinámica de la formación de óxidos al someterse a alta temperatura.....</b>	<b>4</b>
<b>2.2 Diagramas de Ellingham-Richardson.....</b>	<b>6</b>
<b>2.3 Defectos estructurales en óxidos metálicos .....</b>	<b>6</b>
<b>2.3.1 Óxidos tipo “p” .....</b>	<b>8</b>
<b>2.3.2 Óxidos tipo “n” .....</b>	<b>9</b>
<b>2.4 Ley de Fick.....</b>	<b>10</b>
<b>2.4.1 Mecanismos de difusión .....</b>	<b>11</b>
<b>2.4.1.1 Mecanismos de intercambio.....</b>	<b>12</b>
<b>2.4.1.2 Mecanismos de anillo .....</b>	<b>12</b>
<b>2.4.1.3 Mecanismos de intersticial.....</b>	<b>13</b>
<b>2.4.1.4 Movimiento de átomo intersticial .....</b>	<b>13</b>
<b>2.4.1.5 Mecanismo de vacancia .....</b>	<b>13</b>
<b>2.5 Efecto Kirkendall .....</b>	<b>13</b>
<b>2.6 Cinética de oxidación .....</b>	<b>15</b>
<b>2.6.1 Crecimiento Lineal .....</b>	<b>16</b>
<b>2.6.2 Crecimiento Logarítmico.....</b>	<b>17</b>
<b>2.6.3 Crecimiento Parabólico .....</b>	<b>17</b>
<b>2.6.4 Crecimiento Paralineal.....</b>	<b>18</b>
<b>2.7 Teoría de oxidación de Wagner .....</b>	<b>18</b>
<b>2.8 Oxidación de metales puros.....</b>	<b>19</b>
<b>2.8.1 Oxidación del hierro.....</b>	<b>19</b>
<b>2.8.2 Oxidación del silicio. ....</b>	<b>21</b>
<b>2.9 Oxidación de aleaciones de hierro en diferentes atmósferas .....</b>	<b>23</b>
<b>2.9.1 Oxidación de hierro en atmósfera de aire seco.....</b>	<b>23</b>
<b>2.9.2 Oxidación en atmósfera de aire seco con presencia vapor de agua .....</b>	<b>24</b>

2.10 Oxidación interna y oxidación preferencial .....	25
2.11 Oxidación catastrófica .....	26
2.12 Métodos de medición óxidos formados a alta temperatura.....	27
2.13 Métodos de caracterización de óxidos.....	27
2.14 Laminación en caliente.....	29
2.15 Proceso de decapado en la industria .....	31
<b>CAPÍTULO 3.....</b>	<b>32</b>
3.1 Introducción .....	32
3.2 Material de estudio .....	34
3.2.1 Obtención de muestras .....	34
3.2.2 Análisis químico.....	35
3.2.3 Preparación de las muestras .....	35
3.3 Cinéticas de Oxidación.....	37
3.3.1 Oxidación en aire seco y vapor de agua.....	38
3.4 Estudio de cinética de decapado.....	40
3.5 Técnicas de caracterización.....	40
3.5.1 Microscopio óptico .....	40
3.5.2 Ensayos de dureza .....	41
3.5.3 Difracción de rayos-X.....	42
3.5.4 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) .....	43
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>45</b>
4.1 Caracterización microestructural del acero.....	45
4.1.1 Microscopia óptica.....	45
4.2 Resultados de cinéticas de oxidación y caracterización microestructural de las capas de óxido.....	47
4.2.1 Cinética de crecimiento de los óxidos.....	48
4.3 Caracterización superficial de los óxidos formados por medio de difracción de rayos-X.....	54
4.4 Caracterización microestructural de la superficie de los óxidos formados por microscopia electrónica de barrido (MEB). .....	58
4.5 Caracterización microestructural de los óxidos formados por microscopía electrónica de barrido (MEB).....	61
4.5.1 Caracterización microestructural por microscopia electrónica de barrido (MEB) del acero 1 oxidado a 1000 °C en aire seco.....	61

4.5.2 Caracterización microestructural por microscopia electrónica de barrido (MEB) del acero 1 oxidado a 1000 °C en aire seco y vapor de agua. ....	64
4.5.3 Caracterización microestructural por microscopia electrónica de barrido (MEB) del acero 2 oxidado a 1000 °C en aire seco.....	68
4.5.4 Caracterización microestructural por microscopia electrónica de barrido (MEB) del acero 2 oxidado a 1000 °C en aire seco y vapor de agua. ....	70
4.5.5 Caracterización microestructural por microscopia electrónica de barrido (MEB) del acero 3 oxidado a 1000 °C en aire seco.....	72
4.5.6 Caracterización microestructural por microscopia electrónica de barrido (MEB) del acero 3 oxidado a 1000 °C en aire seco y vapor de agua. ....	75
4.6 Resultados del estudio de la cinética de decapado de aceros. ....	78
4.7 Caracterización superficial de óxido por microscopia electrónica de barrido (MEB) después de las pruebas de decapado.....	783
CAPÍTULO 5.....	87
CONCLUSIONES .....	87
TRABAJO A FUTURO.....	89
BIBLIOGRAFÍA .....	90
LISTA DE TABLAS.....	96
LISTA DE FIGURAS .....	97
APÉNDICE A .....	100
APÉNDICE B .....	102
APÉNDICE C.....	105
APÉNDICE D .....	108
APÉNDICE E.....	111
RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO .....	113

# RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se estudia el proceso de oxidación de tres aceros con bajo contenido de carbono y contenidos de silicio de 0.319, 0.527 y 0.785 % wt Si. El fenómeno de oxidación se estudió en un rango de temperaturas de 800 y 1000 °C similares a las del proceso de laminación de acero en caliente, con la finalidad de estudiar dicho fenómeno a temperaturas cercanas a las de procesamiento y conocer los productos de oxidación durante el calentamiento y el efecto de estos durante el proceso de decapado. Las muestras fueron oxidadas en un horno tipo tubular a diferentes tiempos desde 5 hasta 25 minutos, utilizando dos atmósferas oxidantes, las cuales fueron: aire seco y vapor de agua, y después de su oxidación fueron enfriadas por convección natural, donde se determinó la cinética de oxidación de cada acero, la cual fue regida por un comportamiento parabólico para todas las condiciones de estudio. Las fases de óxido que se formaron durante el tiempo transcurrido en la prueba de oxidación se caracterizaron por medio de microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos-X (DRX). Dentro de los resultados encontrados respecto a los productos de oxidación, fue que se formaron cuatro tipos de óxido, los cuales son hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), wustita ( $\text{FeO}$ ) y fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). Se encontró que el grosor de cada capa de óxido depende de la temperatura, el tiempo de exposición y el contenido de silicio, los tres tipos de acero se comportan diferente para la formación de las capas de óxido. En las muestras que se oxidaron en vapor de agua la capa de óxido es mayor que las muestras que se oxidaron en la atmósfera de aire. La microestructura de los óxidos en la capa formados en los tres aceros es estudiado y discutido en este trabajo por las teorías de mecanismos de oxidación.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

A nivel global uno de los materiales más empleados para diversas aplicaciones son las aleaciones base hierro, las cuales siguen encabezando la lista del material más producido debido a que poseen buenas propiedades físicas, son hasta cierto punto fácil de procesar, entre otras virtudes. Dichas aleaciones están en constante desarrollo para nuevas aplicaciones, las cuales exigen un incremento en el desempeño, siendo las propiedades mecánicas tal como son los aceros de alta resistencia. Dentro de los elementos empleados para este tipo de aleaciones se encuentran aceros con adiciones de silicio, manganeso, níquel, titanio, etc.; los cuales son aleados con el Fe para incrementar el desempeño del material en cuestiones mecánicas, procesamiento, resistencia a la corrosión, entre otras.

Dentro de los aceros de alta resistencia empleados en la industria automotriz se encuentran los aceros HSLA (High Strength Low Alloys) los cuales cuentan con adiciones de silicio, manganeso, boro, titanio, carbono entre otros; con la finalidad de incrementar las propiedades mecánicas en comparación de un acero tradicional. Este tipo de aceros generalmente son procesados a alta temperatura mediante la laminación y estampado en caliente, donde surgen diversos fenómenos de degradación como son oxidación y desgaste, los cuales pueden afectar parámetros importantes como velocidad de deformación, temperatura, calidad superficial entre otros. Estos fenómenos de degradación se presentan como consecuencia de la interacción del material con el ambiente a alta temperatura, ya que dichos procesos se llevan cabo en un rango de temperaturas entre los 800 a 1200 °C.

La alta afinidad con el oxígeno de algunos elementos de aleación promueve o favorece el crecimiento de óxidos en la superficie o por debajo del material, lo cual representa un problema de gran interés para la industria, ya que representa una pérdida significativa de material. Otro aspecto importante que afecta a la tasa de crecimiento y la microestructura de los óxidos, es la composición de la atmósfera de los procesos. Muchas de las operaciones de trabajo de metales a alta temperatura sin duda se desarrollan bajo la presencia de aire, donde la humedad de este puede variar con el tiempo, por lo que condiciones de vapor de agua o aire con altos contenidos de humedad deben de contemplarse en un estudio de oxidación a alta temperatura. Un ejemplo de ello es la magnetita, que es un óxido mixto de hierro cuya composición corresponde a 27.6 % de oxígeno y 72,4 % de hierro. Se cristaliza en un sistema cúbico centrado en las caras FCC de oxígenos,  $a = 88,40 \text{ \AA}$  con estructura de espinela inversa [40]. La fase hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , es un semiconductor tipo “n” en el cual los aniones difunden. Además, presenta dos estructuras:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , la cual es romboédrica, y  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , que es cúbica. A temperatura por encima de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  solo se presenta  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , por lo cual solo esta es considerada [41].

En este trabajo se propone el estudio de la oxidación a alta temperatura en aceros con diferente contenidos de Si bajo condiciones de temperatura similares a las encontradas en los procesos de laminación en caliente las cuales son de  $800$  y  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  en presencia de diferentes atmósferas como son aire seco y vapor de agua, con la finalidad de observar y determinar, el efecto que tiene el silicio en la cinética de oxidación de los aceros estudiados y así conocer cuál es más susceptible al fenómeno de oxidación. Además, se estudiará el efecto de los productos de oxidación en el proceso de decapado.

## **1.1 Hipótesis**

El contenido de silicio, la temperatura de oxidación y la atmósfera del proceso, afecta la velocidad de oxidación, composición química de los productos de oxidación formados en la superficie, así como la calidad superficial post decapado.

## **2.1 Objetivo General de la Investigación**

Estudiar las características de oxidación a alta temperatura de aceros con diferentes contenidos de silicio en condiciones similares a las del proceso de laminación de acero en caliente y estudiar la relación que existe entre el crecimiento de óxido y su posterior remoción en el proceso de decapado.

### **2.1.1 Objetivos Específicos**

1. Estudiar el efecto del contenido de silicio sobre la rapidez de oxidación de acero.
2. Evaluar el efecto en conjunto de la atmósfera oxidante y contenido de silicio sobre la rapidez de oxidación de los aceros.
3. Determinar si la atmósfera oxidante tiene un efecto sobre la composición química y características microestructurales de los óxidos que crecen sobre los aceros.
4. Determinar la velocidad de decapado de los aceros como función de la temperatura de oxidación, la atmósfera oxidante y el contenido de silicio.



# CAPÍTULO 2

## ANTECEDENTES

### **2.1 Termodinámica de la formación de óxidos al someterse a alta temperatura**

Un óxido es el producto de la reacción entre un sistema metálico o cerámico y el oxígeno presente, de acuerdo con Cingara [1]. La mayoría de los metales se oxidan en una amplia gama de condiciones, unas de estas pueden ser su exposición a altas temperaturas, así como a atmósferas ricas en oxígeno u oxidantes, tales como vapor de agua, aire, o un gas de combustión como CO y CO<sub>2</sub>, entre otros según Maggi & Murgia [2].

Al utilizar temperaturas muy elevadas (mayores a los 500°C) las aleaciones deben estar diseñadas para resistir los efectos producidos por la reacción con el oxígeno. La velocidad a la que se producen las reacciones se rige por la naturaleza del material que se esté oxidando. Los metales expuestos a alta temperatura tienden a sufrir diferentes reacciones, debido a la absorción de moléculas de oxígeno provenientes de la

atmósfera, posteriormente empieza a crecer óxido sobre el metal, en forma de nódulos agrupados en una capa delgada o gruesa, que después se agrieta o se vuelve porosa.

La reacción de oxidación entre un metal (M) y el oxígeno (O<sub>2</sub>) en su forma más simple puede ser descrita como:



Donde los subíndices “s” y “g” presentan el estado físico de los elementos, sólido y gaseoso respectivamente. Termodinámicamente, un óxido está en equilibrio en la superficie del metal cuando la presión parcial del oxígeno en la atmósfera es mayor que la presente en el óxido formado [2].

La presión parcial en equilibrio del oxígeno también es nombrada como la presión de disociación del óxido en equilibrio con el metal y se calcula por medio de la energía libre de formación del óxido, y puede determinarse de la siguiente manera:

$$\Delta G^\circ = -RT \left( \frac{a_{MO_2}}{a_M p_{O_2}} \right) \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Donde  $\Delta G^\circ$  es la energía libre de Gibbs,  $a_{MO_2}$  y  $a_M$  son las actividades del óxido y del metal respectivamente,  $p_{O_2}$  la presión parcial de oxígeno del sistema, R y T son la constante universal de los gases y la temperatura en unidades absolutas respectivamente. La actividad en las aleaciones está dada por  $a_M = \gamma_M X_M$ , donde  $\gamma_M$  es el coeficiente de actividad del metal y  $X_M$  es la fracción molar del metal (M) en la aleación [1].

Se considera con un comportamiento ideal, la oxidación de la aleación,  $\gamma_M$  será igual que la unidad. Sustituyendo en la ecuación 2.2 se tiene:

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

o en:

$$p_{O_2} = \exp \left( \frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) \quad (\text{Ec. 2.4})$$

La ecuación 2.4, nos muestra la forma de cálculo de la presión parcial del oxígeno en equilibrio con el óxido, desde la energía libre de formación.

## 2.2 Diagramas de Ellingham-Richardson

Los diagramas de Ellingham-Richardson, ofrecen un método para presentar información termodinámica de compuestos, nos permiten conocer cuando se llevará a cabo una reacción de oxidación o reducción, por ejemplo, según Birks predecir la posibilidad de reducir un óxido por el desplazamiento con otro metal, sin necesidad de producir el calentamiento hasta que el óxido se vuelva inestable. En este caso, entre más negativo sea el valor de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), es decir, entre más abajo del diagrama se localice, se considera que la reacción de formación del óxido es más estable. Estos diagramas trazan la energía libre de formación ( $\Delta G^\circ$ ) en función de la temperatura y las presiones de varios gases como se muestra en la Figura 2.1. [3]

Se presentan cambios en las pendientes del diagrama, en los puntos donde se lleva a cabo un cambio de transformación de fase en el metal (punto de fusión, punto de ebullición). De acuerdo con Naderi los diagramas de Ellingham-Richardson pueden construirse para cualquier clase de compuestos, pero una de las limitantes de este diagrama es que no presenta información sobre la posibilidad de crecimiento de varios óxidos. [4]

## 2.3 Defectos estructurales en óxidos metálicos

Los compuestos no estequiométricos son aquellos que no presentan proporciones equilibradas de sus componentes, por el contrario, un compuesto estequiométrico

presenta una proporción equilibrada definida o carácter neutro y es considerado un compuesto semiconductor, como los óxidos.

Los compuestos iónicos no estequiométricos pueden mostrar un comportamiento negativo o positivo y según su comportamiento los óxidos se dividen en dos clasificaciones: semiconductores positivos (óxidos tipo “p”) y semiconductores negativos (óxidos tipo “n”).

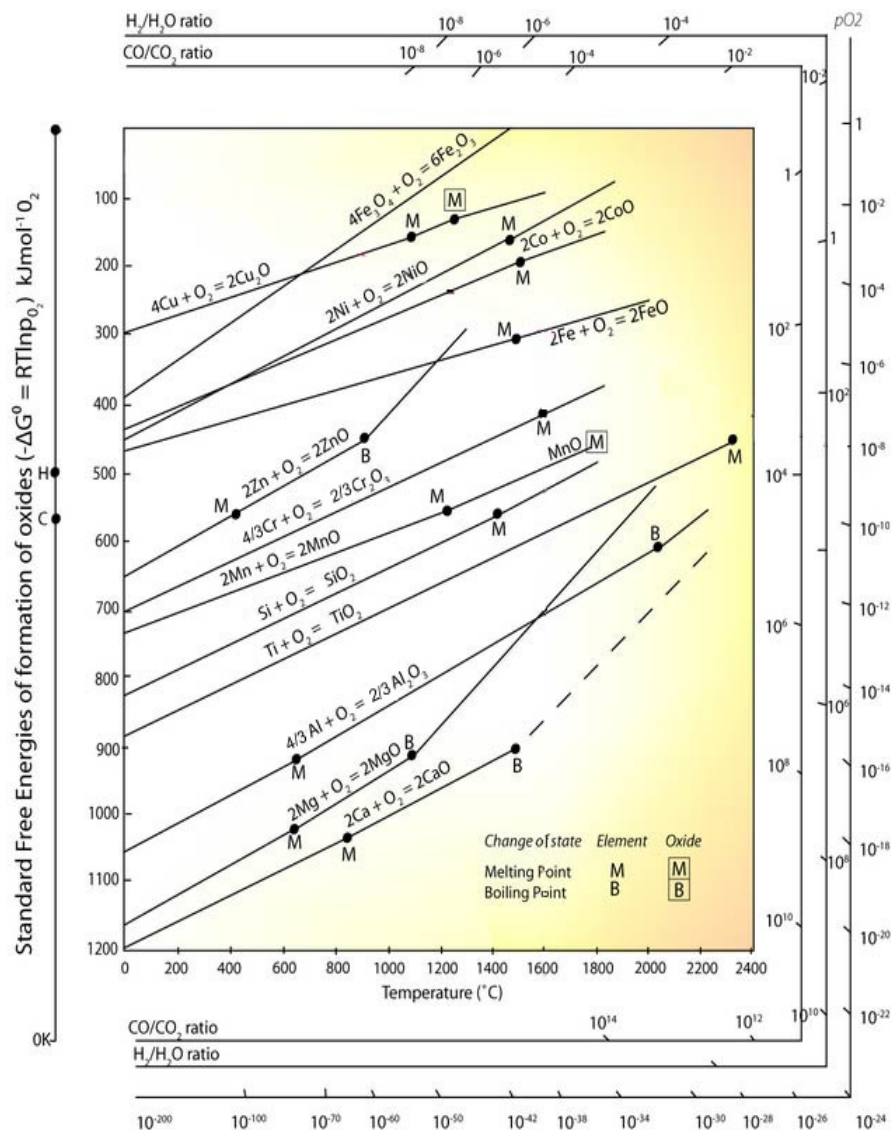


Figura 2.1 Energía libre de formación estándar de algunos óxidos en función de la temperatura. [3,4].

### 2.3.1 Óxidos tipo “p”

Los óxidos de tipo “p”, se refieren a la formación de sitios vacantes en los lugares donde se encuentran los cationes o así mismo, tener un exceso de oxígeno. Estos óxidos pueden presentar un carácter neutro debido a la posibilidad que tienen los cationes de cambiar su estado de valencia en términos de energía de ionización y favorecen la creación de vacancias positivas.

Cuanto más cerca están los diferentes estados de valencia, más fácilmente puede inducirse la formación de vacantes de cationes por el mecanismo tipo “p” de déficit de metal.

Cuando existe un exceso de iones oxígeno, se incrementa la conductividad eléctrica debido a que la posibilidad de generar iones positivos fuera de su lugar es mayor. Se espera que la conductividad eléctrica varíe con la presión parcial de oxígeno.

En la Figura 2.2 se muestra como ejemplo el comportamiento de NiO como óxido tipo “p”.

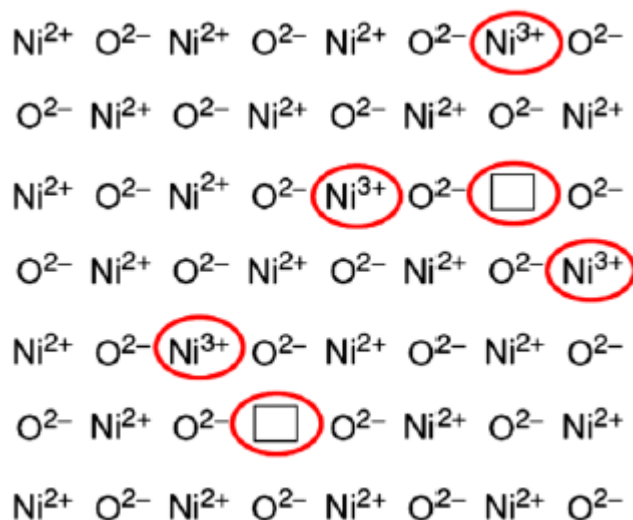


Figura 2.2 Semiconductor tipo “p”, Óxido de níquel [3].

### 2.3.2 Óxidos tipo “n”

Los óxidos tipo “n” se caracterizan por que la carga eléctrica es transferida por los portadores negativos, por tener un exceso de metal o un déficit de aniones. Los óxidos tipo “n” en los cuales se presentan exceso de metal, existen cationes intersticiales debido al tamaño pequeño y un ejemplo es sugerido por Moore, 1959. Como un ejemplo representativo de este comportamiento se puede considera a los iones de berilio en el BeO donde se presenta difusión preferentemente intersticial en el óxido. [3,5,6]

Los óxidos conducen carga eléctrica por medio del movimiento de electrones libres y vacancias aniónicas, por lo que presentan una disminución en la conductividad eléctrica al aumentar la presión del componente negativo (oxígeno) o al agregar cationes de valencia más baja y en cambio al agregar cationes de valencia más alta, se incrementa la conductividad eléctrica [4,6,7].

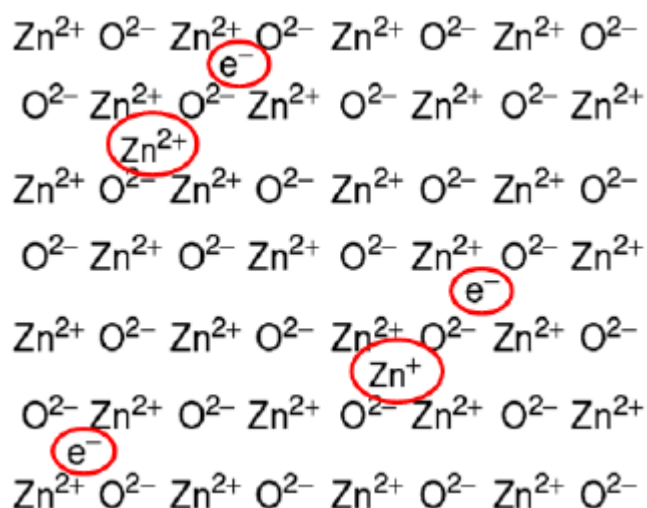


Figura 2.3 Semiconductor tipo “n”, Óxido de zinc [4]

## 2.4 Ley de Fick

La velocidad a la que los átomos, iones, partículas u otras especies se difunden en un material puede medirse por medio del flujo de materia. Esto va de la mano con la difusión de iones, el flujo  $J$  se define como el número de átomos que pasan a través de un plano de unidad de área por unidad de tiempo [5,8]. La primera ley que explica este flujo neto es la Ley de Fick la cual está dada por:

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

donde  $J$  es el flujo de materia por unidad de tiempo a través de un área dada ( $\text{g/cm}^2\text{-seg}$ ),  $D$  es el coeficiente de difusión el cual depende de la movilidad de los átomos ( $\text{g/cm}^3$ ) y  $\frac{\partial c}{\partial x}$  es el gradiente de concentración. Esta expresión puede expresarse como porcentaje atómico, porcentaje en peso, porcentaje molar etc. El crecimiento de óxidos está más relacionado con la segunda ley de Fick, la cual relaciona la variación de la concentración del oxígeno con respecto al tiempo como:

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

donde  $\frac{\partial}{\partial x}$  es el diferencial de distancia a la superficie. Si se supone al coeficiente de difusión  $D$  como una constante, se obtiene:

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

La ecuación expresa que el cambio de concentración de las especies metálicas y no metálicas es variable a través de las capas, quiere decir, que los gradientes de concentración se establecen a lo largo de la capa, lo cual controla su 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 o el espesor de la capa de óxido, “ $t$ ” indica el tiempo y “ $C$ ” es una constante de integración [5,8]. La ecuación 2.8 se conoce como la ley de Wagner de crecimiento parabólico.

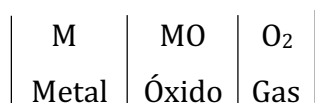
### 2.4.1 Mecanismos de difusión

Como fue comentado anteriormente, cuando se expone un material a alta temperatura y ocurre una reacción con el oxígeno, esto crea una capa de óxido debido a la difusión, de especies como iones, átomos, electrones etc., la cual no puede realizarse si no existieran defectos cristalinos en el material que permitan tal movimiento.

De la siguiente reacción:



Se puede mencionar que el producto MO (óxido) separa al metal del gas y, para que la reacción continúe, uno o ambos reactivos deben introducirse en la capa, es decir, cualquier ion de metal debe ser transportado a través del óxido hasta la interfaz óxido-gas y reaccionar ahí, o el oxígeno debe ser transportado a la interfaz óxido-metal y reaccionar en dicho lugar [8,9].



Forma esquemática de la reacción (2.10)



En la figura 2.4 se describen los mecanismos mediante los cuales los iones y electrones se transportan a través de una capa de óxido en crecimiento, en los cuales los átomos se mueven de un sitio en la red hacia otro por medio de un salto. Esto depende de la naturaleza del átomo y la estructura de la celda unitaria.

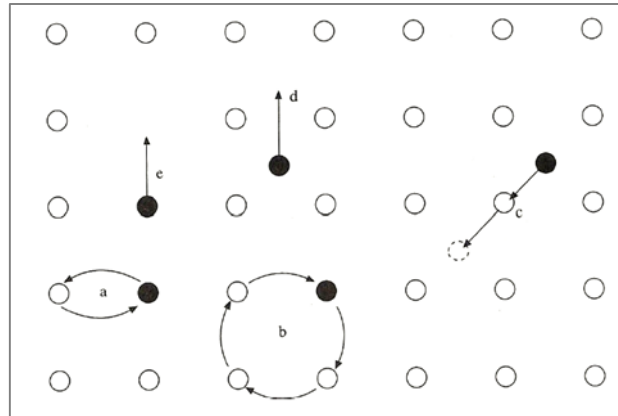


Figura 2.4 Mecanismos de desplazamiento de difusión. a) Mecanismos de intercambio, b) Mecanismo de anillo, c) Mecanismo intersticial d) Movimiento de átomo intersticial y e) Mecanismo de vacancia. [10].

#### 2.4.1.1 Mecanismos de intercambio

El mecanismo de intercambio se presenta cuando dos átomos intercambian su lugar dentro de la red. Para que este mecanismo se pueda efectuar se necesita una energía muy grande con respecto a un salto en una vacancia, por lo cual no es muy común entre metales.

#### 2.4.1.2 Mecanismos de anillo

El mecanismo de anillo se presenta con un intercambio entre cuatro átomos, y estos toman la forma de un círculo naturalmente en un cristal. Se puede efectuar

simplemente con el incremento en la frecuencia de vibración generada por la temperatura.

#### **2.4.1.3 Mecanismos de intersticial**

En este mecanismo un átomo intersticial se mueve a otro lugar dentro de la red, y el átomo que estaba en ese lugar se ve obligado a moverse al sitio intersticial que se encuentre más cercano.

#### **2.4.1.4 Movimiento de átomo intersticial**

El mecanismo de átomo intersticial se realiza el movimiento de un átomo intersticial hacia la siguiente posición, sin dejar de ocupar un lugar intersticial en la red. A diferencia del mecanismo intersticial, el mismo átomo antes y después toma un sitio intersticial.

#### **2.4.1.5 Mecanismo de vacancia**

El mecanismo de vacancia es el mecanismo más común por medio del cual los átomos más grandes se mueven en la red, haciéndose evidente cuando un átomo en su posición regular se mueve hacia la vacancia más cercana [8,10].

### **2.5 Efecto Kirkendall**

Entre componentes de la misma red surgen interacciones de difusión, pero que poseen diferentes movilidades. Su manifestación experimental se conoce como el efecto de Kirkendall, y su medición se utiliza para evaluar un coeficiente de difusión de la aleación compuesta.

Si se tienen dos metales con una gran diferencia en sus coeficientes de difusión, estos se mezclan, se genera una diferencia en cuanto al transporte de materia en el plano, comienza a separarlos dejando marcas en el material.

El efecto Kirkendall se presenta constantemente en aleaciones metálicas también en óxidos dobles. El cual se manifiesta como la formación de huecos que son una indicación de la difusión de material en estado sólido. Este efecto se presenta en los aceros a estudiar en este proyecto.

Este fenómeno se genera por un flujo de vacancias generadas por la diferencia de coeficientes de difusión, este flujo permite que se genere una gran concentración de vacancias en una zona específica. [8,11].

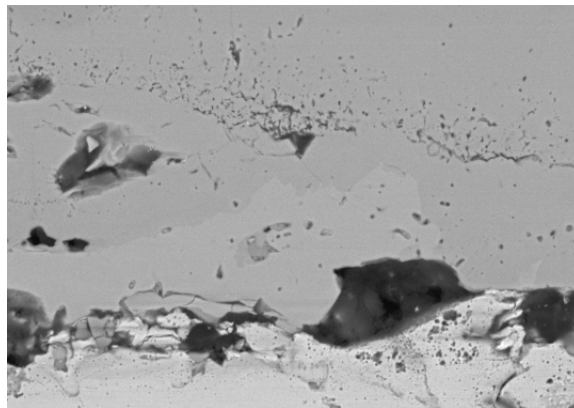


Figura 2.5 Ejemplo del efecto Kirkendall el cuál se presentan huecos a través de toda la capa en un acero Fe-Si.

Smigelskas y Kirkendall, demostraron que los átomos del zinc y el cobre se mueven a diferente velocidad en el latón a cierta concentración y temperatura [11]. Pfeil, demostró que marcas presentes en esta aleación, eran causadas por la diferencia de velocidades entre cationes y aniones en los óxidos que crecieron a alta temperatura sobre esta [12].

## 2.6 Cinética de oxidación

Los diagramas de Ellingham-Richardson pueden predecir que óxido se empezará a formar como producto de una reacción química, pero no toman en cuenta la rapidez de la formación de óxido y para estos casos hay experimentos que ayudan a determinar dicho comportamiento bajo condiciones oxidantes. La cinética de oxidación se utiliza para saber cómo se comporta un material de acuerdo con el tiempo de exposición a la atmósfera y normalmente se expresa como una gráfica de la ganancia en masa o el espesor ganado de la capa de óxido contra el tiempo de exposición, como resultado de esta práctica se obtiene la razón de crecimiento de una capa de óxido.

Un material puro, una aleación o un compuesto cerámico se oxidan a altas temperaturas por la absorción de oxígeno el cual puede provenir un componente gaseoso como aire, vapor de agua o productos de combustión.

En ocasiones se presentan el crecimiento de fases de óxidos o por lo cual, una desventaja de los estudios de cinética de oxidación es que no puede predecir la composición que se forma bajo ciertas condiciones y aquí es donde se pueden utilizar los diagramas termodinámicos para diferentes fases de óxido. Es importante mencionar que, con la ayuda de técnicas metalográficas, es posible estimar la rapidez de crecimiento de fases de óxido por separado.

Se puede decir que el estudio de la cinética de oxidación debe de ser muy usado en la industria ya que puede estimar el tiempo de vida útil de un material bajo las condiciones de tiempo, temperatura y atmósferas sometidos en procesos reales.

Existen tres tipos de comportamiento para la cinética de oxidación a alta temperatura y tres relaciones matemáticas para cada una de ellas, las cuales son: crecimiento lineal, crecimiento parabólico y crecimiento logarítmico.

Existe una cuarta clasificación considerada la combinación de 2 de las principales, la cual es denominada “*paralinear*”, que es la representación de dos fenómenos distintos. La Figura 2.6 muestra las 3 principales razones de crecimiento para la cinética de oxidación de metales y aleaciones.

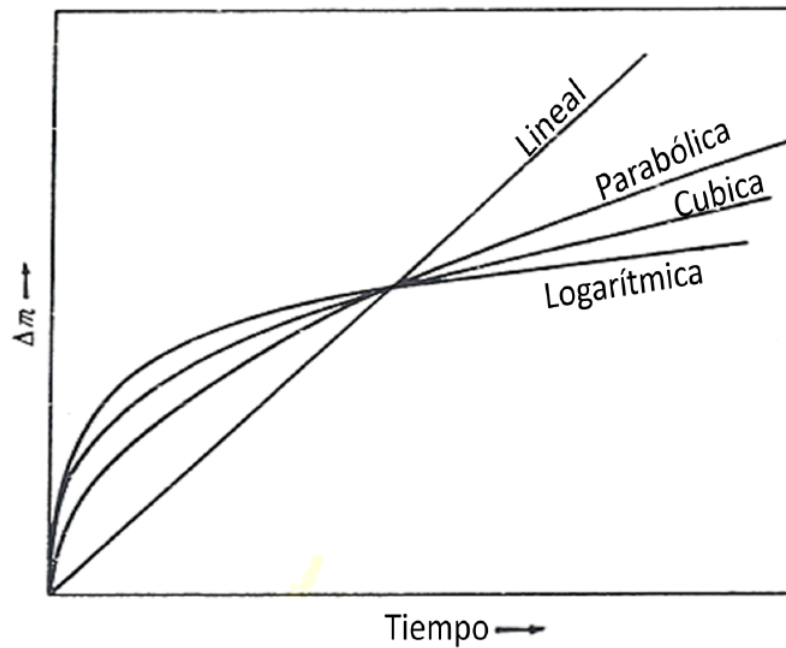


Figura 2.6 Se presenta gráficamente cómo se comportan las cinéticas de oxidación (tiempo vs ganancia en masa) [13]

### 2.6.1 Crecimiento Lineal

Si la superficie metálica no está protegida por una barrera de óxido, la velocidad de oxidación permanece constante con el tiempo, la reacción es controlada por la oxidación más que por un proceso de transporte, la oxidación se mantendrá lineal si:

- El óxido es volátil o se funde.
- Si el óxido se separa o rompe debido a esfuerzos internos.
- Si al momento de formarse, su estructura es porosa.

### 2.6.2 Crecimiento Logarítmico

El crecimiento logarítmico, se relaciona 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 comienza 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 2.11 y 2.12.

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

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

donde ( $x$ ) es el cambio en masa (g) o el cambio de espesor ( $\mu\text{m}$ ) de la capa del óxido, ( $t$ ) indica el tiempo al cual se llevó la oxidación  $K$  y  $K'$  son los coeficientes del comportamiento logarítmico directo e indirecto.

Este comportamiento está basado en el transporte tanto de iones como de electrones a través de la capa de óxidos el cual está descrito por una relación obtenida por estudios de mecánica cuántica y que no es el objeto de este estudio. El zinc en intervalos de temperatura 225 °C y 375 °C se oxida siguiendo un comportamiento logarítmico según datos obtenidos por Vernon y col. [64]. El aluminio a temperaturas inferiores a 350 °C presenta oxidación logarítmica inversa según Shimizu y col. [14].

### 2.6.3 Crecimiento Parabólico

Cuando el mecanismo de oxidación es por medio de la difusión de iones a través de una barrera compacta de óxido con el gradiente de potencial químico como la fuerza que lo

mueve, se observará un crecimiento parabólico como fue expresando anteriormente en este trabajo cuando se describió la ley de Wagner [7].

#### **2.6.4 Crecimiento Paralinear**

En algunos metales, la oxidación comienza como parabólica, pero el óxido protector cambia sus propiedades y gradualmente la capa exterior toma un carácter no protector [7]. Si al principio de la oxidación, la difusión controla el crecimiento de la capa y este por lo tanto es parabólico, pero conforme del paso del tiempo, existen factores externos como la existencia de esfuerzos térmicos, la capa puede sufrir daño que puede ser expresado principalmente como la formación de grietas. Estas grietas sirven como pasajes que facilitan la reacción entre el oxígeno y el metal promoviendo un aumento acelerado de la rapidez de oxidación la cual es normalmente expresada por una cinética del tipo lineal. Este comportamiento en la oxidación que es inicialmente parabólico, pero que se transforma gradualmente a lineal; se le denomina oxidación paralinear.

### **2.7 Teoría de oxidación de Wagner**

La teoría de Wagner se deriva de la ecuación para el crecimiento de la capa de óxido sobre un metal (Ec.2.8), considerando que la difusión de los iones o electrones son los que controlan la velocidad de oxidación.

En esta expresión se considera que, un metal puro se oxida y crece una capa de óxido por algún mecanismo sencillo de difusión, como puede ser la difusión de los cationes a través de un óxido tipo p, esto es por supuesto, considerando la velocidad de crecimiento como proporcional al flujo de iones metálicos como lo describe la ley de Fick.

El flujo de los iones metálicos  $J_i$ , en la dirección (x) generará un crecimiento del óxido, éste dependerá de la concentración de los iones y de la velocidad de arrastre  $u_i$  a la cual estos puedan moverse, el flujo de los iones  $J_i$  se puede expresar en  $\text{mol cm}^{-2} \text{ s}$  como:

$$J_i = c_i u_i \quad (\text{Ec. 2.13})$$

siendo  $c_i$ , la concentración molar por  $\text{cm}^3$  y  $u$  es el promedio de la velocidad de arrastre, que a su vez depende de la movilidad de los iones y de la fuerza que actúa sobre ellos [6,7,8, 15].

## 2.8 Oxidación de metales puros

La mayoría de los metales, a excepción de los metales nobles, forman capas de óxido incluso a temperatura ambiente. El comportamiento de la oxidación de los metales depende de sus propiedades, como estructura, punto de fusión, capacidad de disolver el oxígeno, entre otras. Es importante mencionar que la temperatura, la atmósfera y el tiempo al cual estarán expuestos los metales son variables importantes para la morfología de óxido y sus propiedades. [6]

### 2.8.1 Oxidación del hierro.

Cuando el hierro se somete a una temperatura mayor de  $570^\circ\text{C}$  se presentan en la capa tres óxidos que son, wüstita  $\text{FeO}$ , magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

De acuerdo con el diagrama de fases hierro-oxígeno que presenta en la figura 2.7 la fase wüstita no existe por debajo de  $570^\circ\text{C}$ . Por lo tanto, cuando el hierro oxida por debajo de esta temperatura, se presentan dos fases de óxido solamente, magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



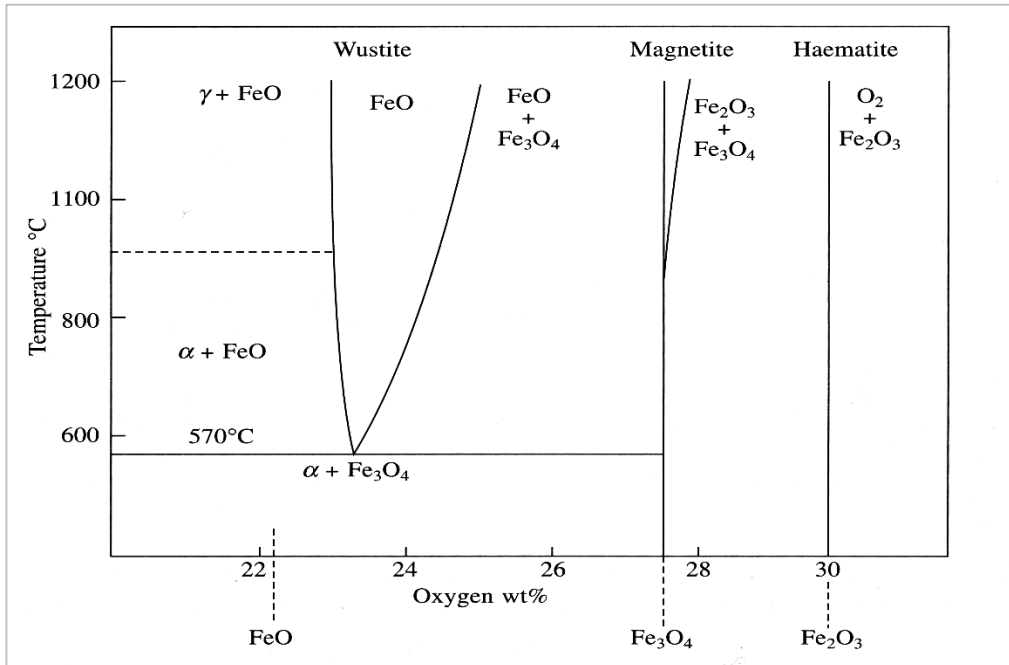


Figura 2.7 Diagrama de fases hierro-carbono [3].

La fase wustita, FeO, es un semiconductor tipo-p que presenta déficit de metal. Como tiene concentración de vacancias catiónicas, la movilidad de iones o electrones es muy grande [3,7] por lo cual favorece el desarrollo de procesos de oxidación que presenta la formación de una gran cantidad de óxido

La magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , además de ser un semiconductor tipo "p" con exceso de iones de oxígeno, presenta bivalencia,  $\text{Fe}^{2+}$  con estructura octaédrica y  $\text{Fe}^{3+}$  tetraédrica, en ambos casos los iones difunden por medio de las vacancias presentes en las estructuras. Por esta característica a este compuesto se le considera un espinel inverso.

Por su parte la hematita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presenta dos estructuras,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  la cual es romboédrica y  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  cúbica. La hematita es un semiconductor tipo "n" en el cual los aniones difunden. A temperaturas por encima de 400°C sólo se presenta  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  por lo cual sólo ésta es considerada.

La oxidación del hierro consiste principalmente en la difusión hacia afuera de iones de hierro y la difusión hacia adentro de iones de oxígeno. El principal efecto de los elementos de aleación menos nobles que el hierro, como el aluminio, el silicio, el cromo sobre la oxidación, es la formación de una capa protectora, enriquecida en elementos de aleación, en el metal base [6, 8,15].

El mecanismo de oxidación del hierro por encima de 570°C, la difusión, y las reacciones entre las superficies de contacto del óxido son mostradas en la Figura 2.8

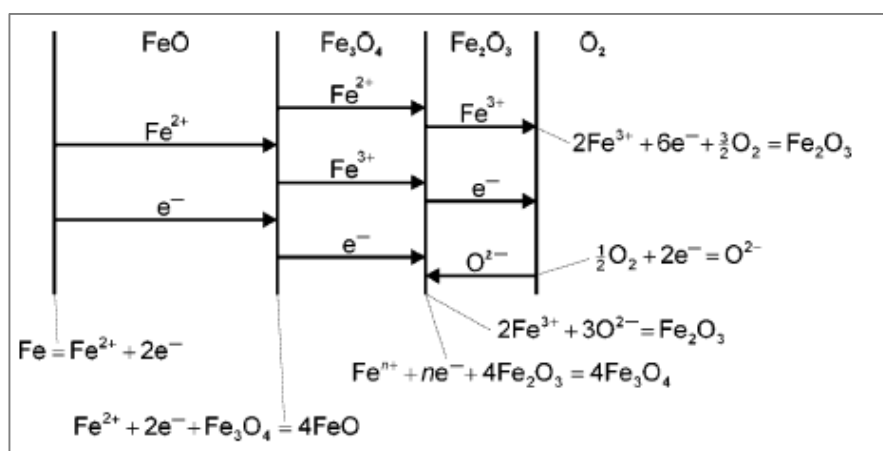


Figura 2.8 Mecanismo de oxidación del hierro por encima de 570 °C [3].

Se ha reportado que por encima de 250 °C el hierro tiene un comportamiento parabólico al exponerlo a atmósferas oxidantes de aire y oxígeno [7,8,16,19]. El crecimiento de la wustita es mucho más rápido que el de la magnetita y la hematita, por lo que se caracteriza por formar capas de óxido de espesor considerable [6,16].

## 2.8.2 Oxidación del silicio.

La formación de SiO<sub>2</sub> sobre silicio puro, aleaciones que contienen silicio y compuestos cerámicos a base de Si da como resultado tasas de oxidación muy bajas. En específico,

las aleaciones de Fe-Si, los óxidos involucrados en este sistema incluyen SiO<sub>2</sub> el cual forma un silicato, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (fayalita) y FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [16].



Reacción entre FeO y SiO<sub>2</sub>

Aunque esté presente un contenido bajo de silicio, se forma SiO<sub>2</sub> en la superficie de la aleación. Aparentemente se distribuye muy finamente ya que, en lugar de estar rodeado por la capa de óxido de hierro que avanza, se barre y se acumula en la superficie de la aleación. Simultáneamente, SiO<sub>2</sub> reacciona con FeO para formar fayalita (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). Es importante mencionar que Este tipo de aleaciones Fe-Si son muy importantes para la fabricación de dispositivos eléctricos, tales como transformadores y núcleos de motor, debido a sus buenas propiedades magnéticas [6,8,20].

Se ha reportado por A.R. Lashin que existe la presencia de tres óxidos, los cuales son wustita (FeO), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y fayalita (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) y esto es confirmado por medio de rayos X y microscopio electrónico (en donde existen estos, en aleaciones Fe-Si). También ha sido reportado que el silicio tiene un mayor grado de afinidad por el oxígeno que el hierro, y eso hace que el silicio reaccione con el oxígeno para formar el SiO<sub>2</sub> y por lo que el Fe que ahora está libre de silicio reaccionará con el oxígeno para formar óxido de hierro (FeO), y así poder tener presencia del óxido de fayalita mediante la reacción de estos dos óxidos [6,8].

Aleaciones laminadas en caliente de Fe-Si se oxidaron en una atmósfera de aire seco en un rango de temperaturas de 600 a 1200°C, dando como resultado una cinética de oxidación regida por la ley de oxidación parabólica [6,13].

Por debajo de 1150 °C, la resistencia a la oxidación de la aleación de Fe-Si se mejora al aumentar el contenido de Si, mientras que por encima de 1150°C al aumentar el contenido de Si, resulta un rango de oxidación muy alto porque se presenta una

formación de un eutéctico de fayalita y wustita. Díez-Ercilla y col. indican que a medida que la difusión se incrementa con la temperatura a la cual se lleva el tratamiento, se reduce el tiempo necesario para obtener el perfil de concentración dado. Desafortunadamente, el silicio tiende a la oxidación y, a bajas temperaturas, forma un eutéctico agregado conocido como fayalita, la cual reduce la cantidad de tratamientos de difusión que pueden realizarse. El trabajo de Gabriela Martínez explica en parte de sus resultados que la morfología del acero con silicio oxidado a 1150°C muestra que la nucleación y formación de fayalita líquida se da preferentemente por debajo del sustrato desplazando las zonas de acero no oxidado en la dirección de la interfase óxido-gas de la caracterización de la sección transversal del óxido [6,13, 50].

Se estudiaron aleaciones Fe-Si, en las temperaturas de 900 a 1200°C y se reporta que los óxidos de silicio se concentran en la interfase metal-óxido y su morfología depende de la temperatura de oxidación y el contenido de silicio [6, 14].

## **2.9 Oxidación de aleaciones de hierro en diferentes atmósferas**

Las principales atmósferas estudiadas en relación con la oxidación de hierro en diferentes aleaciones son la atmósfera oxidante en aire seco y aquellas donde predomina el vapor de agua debido a la naturaleza de los procesos de producción por los cuales se obtienen.

### **2.9.1 Oxidación de hierro en atmósfera de aire seco**

Los mecanismos de oxidación a temperatura elevada están regidos por la difusión gaseosa en los sólidos. El gas como oxígeno es el primero en ser absorbido en la superficie del metal, creciendo de forma lateral y formando una película delgada [21].

Cuando un metal se expone a un gas oxidante a altas temperaturas el proceso de oxidación puede ocurrir, la velocidad de ataque se incrementa sustancialmente con la

temperatura, la película superficial aumenta como un resultado de la reacción en las interfases óxido/gas u óxido/metal debido al transporte de cationes o aniones a través del óxido. La estabilidad termodinámica, la estructura con defectos iónicos, ciertos rasgos morfológicos de la capa formada son factores que determinan la resistencia de una aleación a un medio ambiente específico.

### **2.9.2 Oxidación en atmósfera de aire seco con presencia vapor de agua**

La presencia de vapor de agua en la atmósfera en las cuales las aleaciones de hierro son oxidadas afecta la rapidez de crecimiento y la composición de los óxidos formados, afectando la ductilidad de la capa de óxido. McCarron y Shulz en estudios de oxidación de aleaciones de Fe-Cr en vapor de agua propusieron que la plasticidad del óxido disminuye, y, por lo tanto, la habilidad para remover la capa de óxido aumenta [22]. Por otra parte, Tuck y col, proponen que la presencia de vapor de agua en la oxidación de aleaciones Fe-Cr favorece una disminución en la resistencia a la fractura en la superficie de contacto metal-óxido [23].

Nakai y Cols, refieren que el vapor de agua, además de modificar las propiedades mecánicas y de crecimiento de los óxidos de hierro, genera un aumento de la concentración de iones positivos ( $H^+$ ), lo cual influye en las propiedades de difusión en la oxidación a altas temperaturas [24].

La evaporación de algunos óxidos puede ser incrementada por el efecto del vapor de agua en la atmósfera oxidante. Maris-Sida y Cols. refieren que uno de los problemas más comunes encontrados en la oxidación de aleaciones Fe-Cr con alto contenido de cromo (mayor al 12%) en presencia de vapor de agua es la tendencia que tiende a aumentar el desprendimiento de la capa de óxido  $Cr_2O_3$  en condiciones de oxidación a alta temperatura [25].

En estudios realizados por Othman y Zhang en aleaciones de Fe-Cr en vapor de agua a 600, 700 y 950°C se observó la gran influencia que tiene la presencia o ausencia de vapor de agua en la atmósfera oxidante en la rapidez de oxidación. Mientras que en oxígeno seco crece una capa protectora a base de cromia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), esta capa no está presente en presencia de vapor de agua lo cual aumenta considerablemente la rapidez de oxidación [25].

## 2.10 Oxidación interna y oxidación preferencial

El proceso en el que el oxígeno difunde dentro de una aleación o metal y causa una precipitación de óxidos de una o más elementos es llamado “oxidación interna” [8].

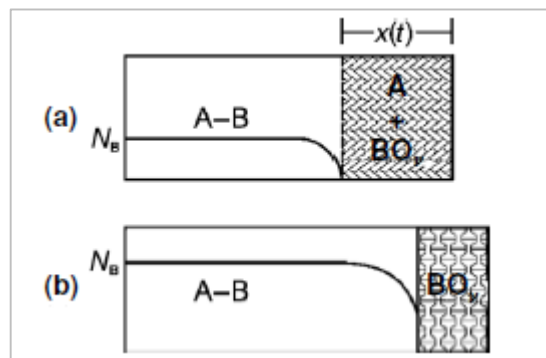


Figura 2.9 Diagrama de la transición de una oxidación interna de un soluto B a la formación de una capa externa de óxido recién formado ( $\text{BO}_v$ ), la aleación acontecida por la oxidación interna es presentada en (a) y una aleación más concentrada donde el óxido forma una capa externa es presentada en (b). [3,6]

La oxidación interna ocurre sí: [3,6]:

1. La energía libre de formación ( $\Delta G^\circ$ ) del metal base de la aleación es mayor a la energía de formación del óxido interno  $\text{BO}_v$ .

2. El material base debe tener la suficiente capacidad de permitir la difusión de la suficiente cantidad de oxígeno para provocar una reacción en el interior del material. Esto es  $B \text{ (dif)} + vO \text{ (dif)} = BO_v$ .
3. La concentración de elementos aleantes debe ser menor a la requerida para la transición de oxidación interna a externa.
4. La cinética de difusión del metal base es mayor a la presente en la capa de óxido, permitiendo una mayor difusión del oxígeno hacia el interior del material base.

Cuando se tiene en la suficiente cantidad de elementos aleantes y el crecimiento de  $BO_v$  es lo suficientemente rápido para crear una capa continua protectora que detenga la oxidación interna, este fenómeno se conoce como oxidación preferencial.

## **2.11 Oxidación catastrófica**

Se le llama oxidación catastrófica al proceso de los metales que presentan una cinética de oxidación lineal a altas temperaturas. Es asociada con la formación de una capa de óxido volátil o con la obtención de productos de oxidación con bajo punto de fusión. En relación con la oxidación catastrófica, Montes señala que es causada por la rápida reacción exotérmica que sucede en la superficie del metal [8,13,26]. Por otro lado, Marulanda y col., señala que la capacidad de soportar la oxidación se puede atribuir normalmente a la formación de una capa densa de óxido rico en cromo y de su lento crecimiento. Sin embargo, la presencia de vapor de agua en el aire u oxígeno puede tener un efecto dramático sobre el comportamiento a la oxidación del acero inoxidable, induciendo a la oxidación catastrófica, llevando a la formación de una capa no-protectora de óxido rico en hierro, reduciendo el desempeño y de la vida útil del acero. Adicionalmente, la velocidad de evaporación de los óxidos se incrementa de forma exponencial con la temperatura, ya que el vapor de agua favorece la formación de

hidróxidos que son menos protectores (y en muchos casos volátiles), debido a que producen capas de óxidos menos continuas y por lo tanto menos protectoras. [27]

## **2.12 Métodos de medición óxidos formados a alta temperatura**

Las principales mediciones para obtener la rapidez con el cual crece un óxido se llevan a cabo mediante la determinación del incremento de masa y mediante la medición del espesor de la capa formada en el metal.

El método más utilizado para la obtención de curvas del comportamiento de crecimiento de un óxido de forma continua es la medición termogravimétrica (TGA por sus siglas en ingles).

Este método requiere de una muestra pequeña de metal que se coloca dentro de un crisol en una balanza. La ganancia en masa se mide de manera continua a lo largo de la exposición del metal a la temperatura deseada, por lo que se obtienen curvas detalladas y precisas de la cinética de oxidación.

Se pueden obtener las curvas también a través de la medición del espesor de la capa del óxido contra el tiempo, las cuales al igual que con la ganancia de masa al ser unidos correctamente forman una curva que indica la tendencia de ley que rige el crecimiento. El espesor de la capa de un óxido se puede llevar a cabo en un microscopio óptico (MO) o microscopio electrónico de barrido (MEB), dependiendo del tamaño de la capa que crece. [3,6,13]

## **2.13 Métodos de caracterización de óxidos.**

Es necesario efectuar un análisis en la sección transversal, en la morfología superficial o solamente en el óxido desprendido del metal en el que se ha formado, porque el objetivo de un análisis del óxido es obtener información acerca del mecanismo de



formación, de la cinética que rige su crecimiento, las fases que lo conforman, las propiedades que posee, la estructura, etc. [3,6,13].

La caracterización de la sección transversal es el análisis más utilizado en un óxido ya que esta zona da el siguiente tipo de información:

- a) La concentración de varios elementos que componen el metal base y el óxido formado.
- b) El estado de la adhesión del óxido al sustrato y la porosidad, entre las capas de óxidos.
- c) Diferentes fases de óxidos formados y la secuencia en que fueron formados.
- d) La distribución de varios elementos a través de la capa del óxido usando mapeos de rayos-X.

Las técnicas más comunes para la caracterización de un óxido formado en un metal y sus ventajas son:

- a) Difracción de rayos-X: por medio de esta técnica se determina la composición de fases, dando resultados plenamente confiables, mediante la difracción de planos cristalográficos.
- b) Microscopio electrónico de transmisión (MET): Permite el estudio de capas de óxidos a alta resolución y favorece el estudio cristalográfico de regiones definidas por medio de la obtención de patrones de difracción. La preparación de óxidos para su estudio mediante el MET es un proceso por demás complicado y, en la actualidad, se usan equipos de microscopía que permiten la obtención de lamelas de análisis mediante el corte por haz de iones.
- c) Análisis de espectroscopia de rayos-X (EDX por sus siglas en inglés): Permite obtener espectros de composición química puntual, lineal o por zonas en una

muestra, además cuenta con elaboración de mapas de concentración de elementos lo que permite obtener datos previos a la difracción de rayos-X para la determinación de fases.

- d) Microscopio óptico (MO): Su simplicidad lo hace ser el método más usado para la caracterización de muestras oxidadas, ya que sólo requiere de preparación metalográfica previamente al análisis.
- e) Microscopio electrónico de barrido (MEB): La microscopía electrónica de barrido es actualmente la herramienta más utilizada para caracterizar las morfologías de oxidación. En esta técnica se rastrea un haz de electrones incidente sobre la superficie de la muestra mientras que los electrones secundarios o retrodispersados se capturan con un detector creando una señal eléctrica, esto produce una imagen que indica la topografía de la muestra. Gracias a que cuenta con diversos modos de operación y más aumentos que el MO, se obtienen imágenes de gran resolución que permiten llevar a cabo un mejor análisis de los resultados obtenidos.

## **2.14 Laminación en caliente.**

La laminación del acero consiste en la deformación plástica de metal cuando este pasa a través de cilindros. Según Askeland el proceso de laminado en caliente es aquel que se realiza por encima de la temperatura de recrystalización del material. La temperatura de recrystalización es la temperatura a la cual los granos de la microestructura comienzan a transformarse en nuevos granos sin dislocaciones [29].

Según Lange, durante el proceso de laminado en caliente (descrito como el proceso de conformar acero, aluminio y otros metales reduciendo la sección transversal ejerciendo presión en una o varias cajas de laminación), un planchón de acero se calienta hasta temperaturas entre los 900°C y los 1,200°C con el fin de proporcionar una mejor

ductilidad y maleabilidad para que el proceso de reducción del espesor a la cual será sometido sea más fácil [30]. El laminado en caliente aprovecha la ductilidad del metal a altas temperaturas para realizar grandes reducciones de sección.

Según Groover, el laminado en caliente se utiliza para deformar volúmenes grandes de material, con la intención de transformarlos en preformas que puedan ser procesadas de otro modo como el laminado en frío. Los primeros productos de laminado en caliente son la palanquilla y el planchón. La palanquilla se utiliza para la formación de vigas y otros productos largos y los planchones para la formación de placas y láminas [31].

Durante el proceso de laminado en caliente generalmente se encuentran desperfectos en la superficie y un acabado de mala calidad; en materiales cuya temperatura de recristalización corresponde a temperaturas elevadas como el acero, la superficie laminada reacciona con el medio (aire) y forma una capa llamada costra, este óxido debe ser removido en la mayoría de los casos por medios mecánicos o por ataque químicos (decapado) [21,32].

Durante el proceso de calentamiento se debe tener en cuenta:

- a. Una temperatura alta de calentamiento del acero puede originar un crecimiento excesivo de los granos y un defecto llamado “quemado” del acero que origina grietas que no son eliminables.
- b. Una temperatura baja de calentamiento origina la disminución de la plasticidad del acero, eleva la resistencia de deformación y puede originar grietas durante la laminación.

Por lo tanto, la temperatura óptima de trabajo no es un solo valor, sino que varía en cierto rango de temperatura entre un límite superior y un límite inferior.

## 2.15 Proceso de decapado en la industria

El decapado es en esencia la eliminación de la capa de óxidos formada sobre la superficie de aleaciones de metales ferrosos, cobre, y aluminio, entre otros. Este proceso se lleva a cabo por medio de la inmersión del material oxidado en una mezcla de ácidos fuertes por ejemplo en ácidos sulfúrico o clorhídrico [28], los cuales son utilizados en los aceros inoxidables, donde el objetivo primordial del proceso de decapado es remover de la superficie todos aquellos productos de oxidación formados en el material durante el proceso termomecánico o un tratamiento térmico. El proceso consiste en sumergir el material en una solución de ácido la cual contiene inhibidores de corrosión durante un lapso de tiempo con la finalidad de remover todos aquellos óxidos formados en la superficie del material metálico. [53]

Hay otros productos utilizados en el decapado, que no contienen ácidos, de igual forma hay procesos e incluso máquinas electrolíticas, para el decapado de material con cordones de soldadura. El decapado, por lo general es utilizado para limpiar aceros en varios procesos de fabricación de componentes mecánicos, antes de realizar otras operaciones tales como extrusión, soldadura y pintura.

Respecto a la concentración del ácido, ésta debe de ser tal que asegure la eliminación de la capa, a la vez que el inhibidor proteja al metal descubierto [54]. El requerimiento de decapado es un crítico factor de tiempo, temperatura y concentración de sus componentes, por ello es muy importante la incorporación de un inhibidor. El decapado de la superficie puede lograrse con un impacto mínimo en el metal base, a la vez que minimiza de forma considerable la fragilidad debido al hidrógeno [55].

La presentación de los productos de decapado comerciales para industria depende de la geometría, el tipo de pieza o las características generales del proceso, existiendo en presentación líquida, en pasta y en gel. [28]. Los más comúnmente utilizados en la industria del acero son mezclas de ácidos con la presencia de inhibidores de corrosión, los cuales evitan dañar la superficie del metal una vez que el óxido ha sido removido.

# CAPÍTULO 3

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 3.1 Introducción

En este Capítulo se presenta el desarrollo experimental que fue elaborado para cumplir con los objetivos de esta investigación en aceros con diferentes contenidos de silicio, donde se diseñó un programa de experimentos para poder analizar el fenómeno de oxidación en condiciones muy parecidas a las del proceso real, el cual se muestra en la Figura 3.1. Además, se determinó la cinética de decapado bajo diferentes escenarios, el cual es un proceso de gran impacto en la industria del acero, ya que dicho proceso es el que determina el acabo superficial del acero, y de este depende de que procesos como pintura o galvanizado tengan éxito.

La experimentación que se utilizó para el estudio de la cinética de oxidación a alta temperatura fue dividida en 5 etapas:

1. Caracterización del material en condición inicial.
2. Caracterización de la sección transversal del material sometido a las temperaturas y condiciones correspondientes.
3. Cinética de oxidación en dos diferentes atmósferas (aire y aire + vapor de agua).
4. Cinética del proceso de decapado.
5. Morfología superficial antes y después del decapado.

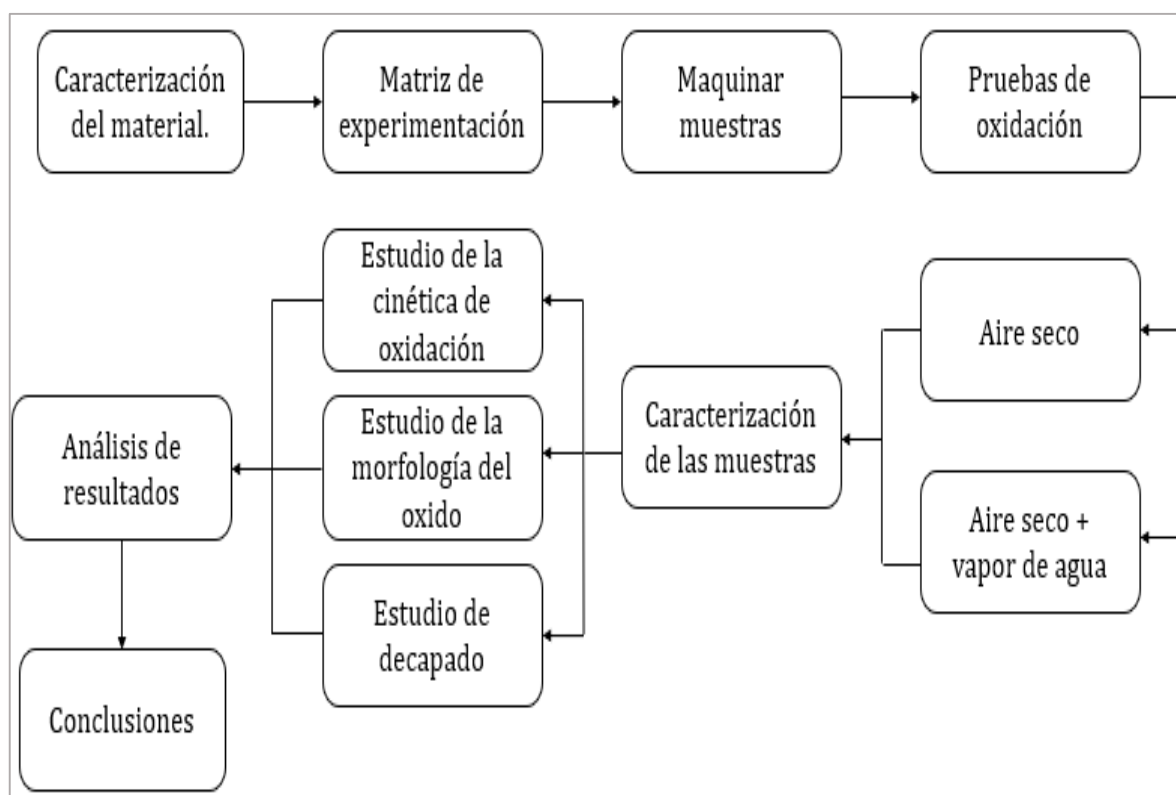


Figura 3.1 Diagrama esquemático del trabajo experimental

## 3.2 Material de estudio

El acero con altos contenidos de silicio se utiliza debido a las propiedades electromagnéticas aceptables que se pueden encontrar en los dispositivos utilizados para la generación de energía o de transmisión. Desafortunadamente, la presencia de diferentes cantidades de silicio en el acero ya sea un porcentaje alto o bajo, tiene un efecto sobre las características de oxidación a alta temperatura y de decapado, debido a esto, presenta un impacto en la topografía de la superficie.

### 3.2.1 Obtención de muestras

La geometría de las muestras es importante para que se lleve a cabo el fenómeno de oxidación deseado, debido a los esfuerzos que se generan durante el proceso de crecimiento de óxido a alta temperatura. Las muestras de acero con diferentes porcentajes de silicio se obtuvieron de placas de 75x75 mm y de espesor de 1 mm, provenientes de un acero estructural producidas por un fabricante de la ciudad, las cuales fueron laminadas en caliente, tal como se aprecia en la Figura 3.2.

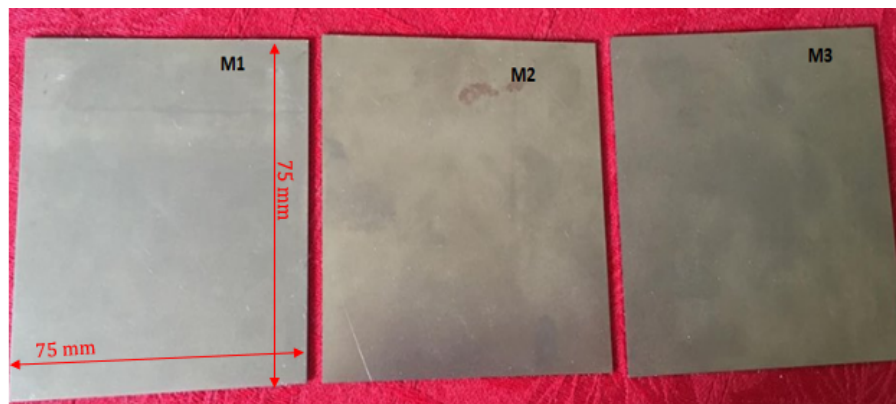


Figura 3.2 Los tres materiales de estudio M1: acero 1, M2: acero 2 y M3: acero 3.

Para la caracterización microestructural y los ensayos de oxidación, las placas fueron seccionadas en muestras con dimensiones de 10x10x1 mm, mediante la técnica de electro-erosión, con la finalidad de no desperdiciar material, y así obtener la mayor cantidad de muestras.

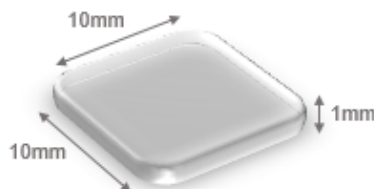


Figura 3.3 Geometría de muestras para experimentación.

### 3.2.2 Análisis químico

La composición química de los materiales de estudio, se obtuvo empleando un espectrómetro de chispa, el cual arrojó los resultados que se muestran en la Tabla 3.1, donde se aprecia principalmente la variación del porcentaje del Si en los diferentes aceros, el cual va desde un 0.319% hasta un 0.785%.

Tabla 3.1 Composición química de los aceros de estudio

Material	%C	%Mn	%Cu	%Ni	%Si	%Cr	%Al	%Ti	%B
Acero 1	0.0077	<b>0.514</b>	0.029	0.032	<b>0.319</b>	0.016	0.083	0.004	0.0032
Acero 2	0.0603	<b>0.628</b>	0.039	0.027	<b>0.527</b>	0.02	0.198	0.005	0.0002
Acero 3	0.0099	<b>0.562</b>	0.006	0.031	<b>0.785</b>	0.023	0.238	0.002	0.0043

### 3.2.3 Preparación de las muestras

Las muestras para las pruebas de oxidación fueron desbastadas con diferentes grados de papel de carburo de silicio, hasta terminar con un acabado superficial con lija grado 800, con la finalidad de simular un acabado superficial similar al empleado en el



proceso de producción. Una vez obtenido el acabado superficial deseado, las muestras fueron limpiadas con acetona en un baño de ultrasonido para eliminar cualquier tipo de impureza. Después de estas acciones se obtuvo el valor inicial de masa de las muestras mediante una micro balanza digital la cual se muestra en la Figura 3.4 marca “Denver Instrument TP-214” la cual cuenta con una precisión de 0.1mg.

Al momento de terminar las pruebas de oxidación, se utilizó una técnica de preparación especial para evitar el desprendimiento de la capa de óxido la cual consistía en colocar la muestra rápidamente en un recipiente para evitar dicho desprendimiento. Posteriormente de esta preparación las muestras fueron montadas en una resina epóxica y seccionadas empleando una cortadora automática equipada con disco de diamante y aplicando abundantes cantidades de lubricante para evitar sobrecalentamiento de las muestras y daño a los óxidos. Ver Figura 3.5.

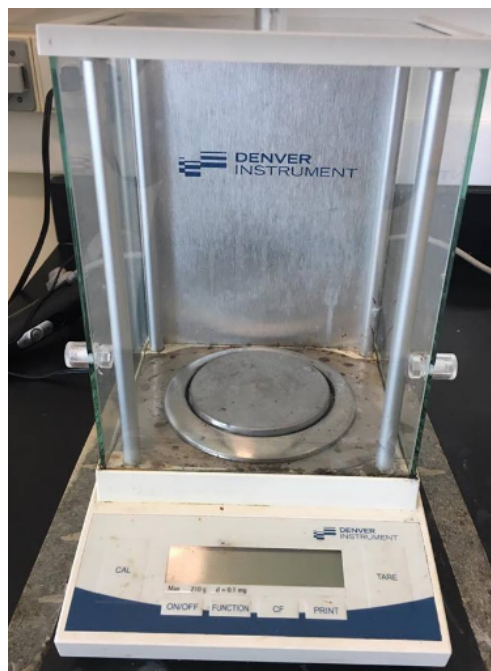


Figura 3.4 Báscula digital “Denver Instrument TP-214”



Figura 3.5 Cortadora automática STRUERS ACCUTAN.

Después del corte, las muestras fueron preparadas para el análisis metalográfico mediante un desbaste con papeles de carburo de silicio de diferentes grados (500, 800, 1200, 2400), seguido de un pulido fino con suspensión de diamante de 6 y 1  $\mu\text{m}$  el cual se realizó sobre paños, hasta obtener un acabado espejo.

### 3.3 Cinéticas de Oxidación.

Un aspecto importante que afecta a la tasa de crecimiento de los óxidos es la composición de la atmósfera de los procesos, ya que muchas de las operaciones de trabajo de metales se desarrollan bajo la presencia de aire atmosférico, pero existen diversas variables termodinámicas que intervienen en el proceso, dentro de las cuales se encuentran la presión parcial de oxígeno, el tiempo y la temperatura de exposición del material, estas, pueden ser consideradas como las que tienen mayor impacto sobre el fenómeno de oxidación.

Para determinar la cinética de oxidación de las diferentes condiciones de experimentación las muestras fueron pesadas antes y después de ser oxidadas, con la finalidad de obtener el cambio en masa respecto al tiempo de exposición.

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

Donde  $m_i$  y  $m_f$  representan los valores de masa antes y después de la prueba y  $A$  representa el área total de las muestras.

### 3.3.1 Oxidación en aire seco y vapor de agua.

Como parte de los objetivos planteados para esta investigación se analizará el efecto del de la temperatura y atmósfera en los diferentes materiales de estudio. Para esto, se realizó una matriz de experimentos de la Figura 3.6. El fenómeno de oxidación de las muestras se estudió en ambas atmósferas de aire seco (60 cc/min) y aire seco más vapor de agua (50°C) con un tiempo de exposición máximo a alta temperatura (800 y 1000 °C) de 25 minutos.

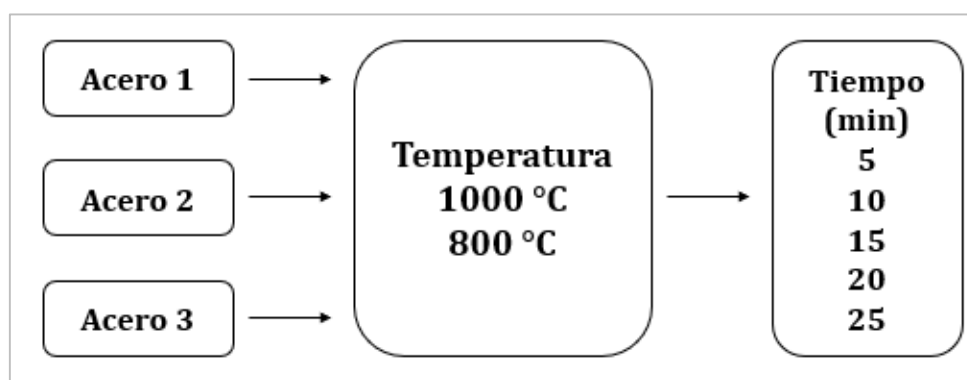


Figura 3.6 Matriz de experimentos para la cinética de oxidación

Para las pruebas se utilizó un horno tubular marca LINDBERG BLUE UP15 el cual se muestra en la Figura 3.7. El reactor fue adecuado para realizar pruebas bajo condiciones

de flujo de aire y aire seco más vapor de agua, las cuales son las dos atmósferas oxidantes que se utilizaron para este estudio. Para las pruebas se fabricaron tapas de acero inoxidable para ser colocadas en cada extremo del tubo como entrada y salida del gas. Además, el reactor incluye la presencia de un compresor de aire con capacidad de 100 litros marca “Toolcraft” y un sistema de evaporación de agua a base de una parrilla científica marca “Thermo Scientific”.

La temperatura del agua fue registrada con un termómetro “FLUKE 54 II” por medio de un termopar colocado en un matraz bola. Se utilizaron termopares tipo K con un rango de trabajo de -200 a +1200°C. Se utilizó gas argón para generar una atmósfera inerte, previo a las pruebas de oxidación.

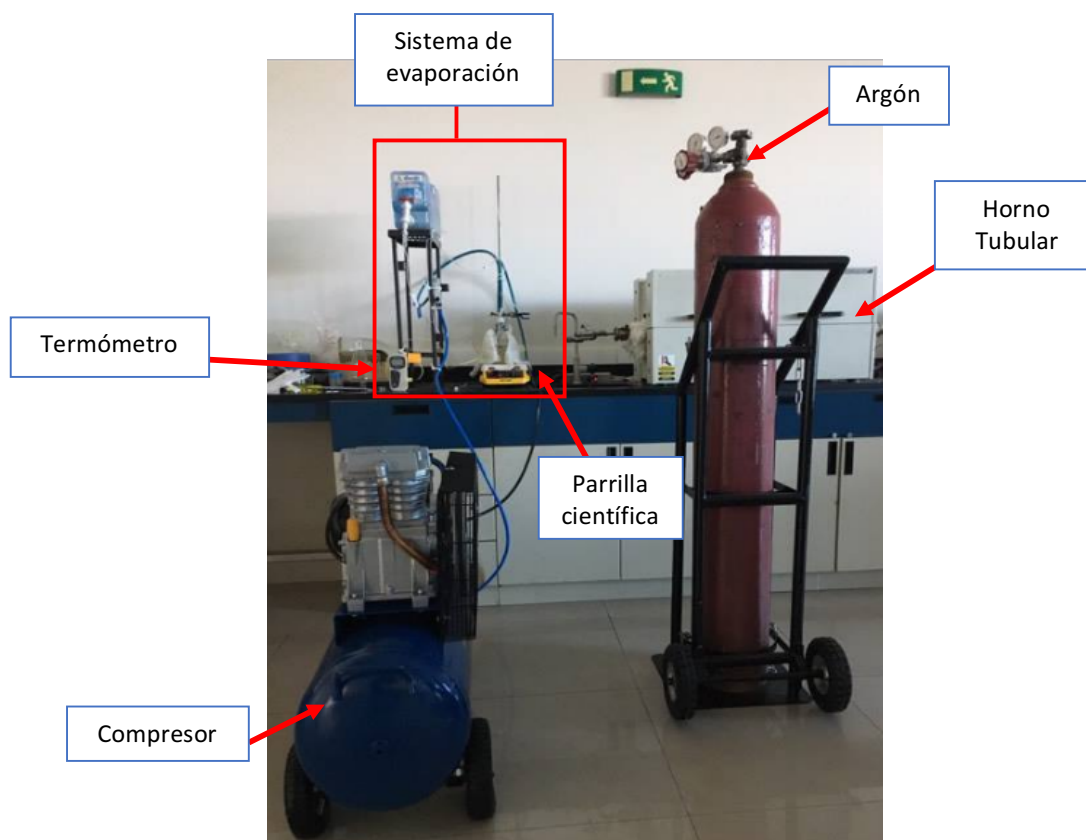


Figura 3.7 Reactor de alta temperatura

### **3.4 Estudio de cinética de decapado.**

Adicional al estudio de la cinética de oxidación, se prepararon otras muestras bajo las mismas condiciones anteriormente descritas (a una temperatura de 800 y 1000° C en atmósferas oxidantes de aire seco y aire seco más vapor de agua durante 25 minutos), las cuales se utilizaron para realizar el estudio de cinética de decapado y poder observar el comportamiento que tienen los tres materiales durante este proceso y analizar la calidad superficial, con este proceso se busca limpiar o remover el óxido generado en la exposición de temperatura en ambas atmósferas oxidantes.

El proceso de decapado empleado fue el siguiente. Se expusieron las muestras en un tiempo total de 5 minutos en una solución ácida con contenidos de ácido clorhídrico al 14%, dentro de un vaso precipitado junto con un agitador, la cual fue calentada a 80°C en una parrilla de calentamiento. La solución es monitoreada con un termómetro de mercurio, antes de comenzar la prueba se registró la masa inicial (muestra oxidada), después la muestra se sumergía en la solución y cada 10 segundos se registraba la masa de la muestra, hasta finalizar el tiempo total de la prueba.

### **3.5 Técnicas de caracterización.**

#### **3.5.1 Microscopio óptico**

La caracterización microestructural de las muestras se efectuó en el microscopio óptico “OLYMPUS BX51M” que se muestra en la Figura 3.8, la obtención de las imágenes se realizó por medio del analizador Olympus Stream Image Analysis que se encuentra acoplado al microscopio. Con la finalidad de observar la microestructura de los materiales de estudio, las muestras fueron atacadas con NITAL al 2%  $\text{HNO}_3$  en 98% alcohol etílico para revelar su microestructura. Las micrografías de los materiales de estudio son presentadas en el Capítulo 4.



Figura 3.8 Microscopio óptico OLYMPUS BX51M.

### 3.5.2 Ensayos de dureza

Para determinar la dureza del material se realizaron ensayos en escala Vickers utilizando un microdurometro marca SHIMADZU HMV – 2, (Ver Figura 3.9). Los aceros fueron sometidos a una carga de 4.9 N durante 10 segundos y los resultados que son el valor promedio de 10 indentaciones realizadas, son presentados en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Dureza de los materiales a estudiar en condiciones iniciales

Tipo de acero	Dureza (HV)
Acero 1	159
Acero 2	178
Acero 3	199



Figura 3.9. Microdurometro marca SHIMADZU HMV – 2

### 3.5.3 Difracción de rayos-X

Es importante mencionar que algunas de las muestras fueron preparadas y oxidadas bajo las mismas condiciones para ser analizadas mediante difracción de rayos-X y otras para analizar en MEB (microscopio electrónico de barrido), las primeras muestras se prepararon con el fin de determinar los óxidos presentes en la superficie. Este estudio se realizó en un difractómetro marca “Bruker D8 Advanced”, mostrado en la Figura 3.10, el cual cuenta con una lámpara de cobre ( $\lambda = 1.5\text{\AA}$ ). Los estudios se realizaron produciendo radiación a una potencia de 50kV y 40 mA en un rango de ángulo  $2\theta$  comprendida entre 20 y 80 a una velocidad de  $0.02^\circ/\text{min}$ .

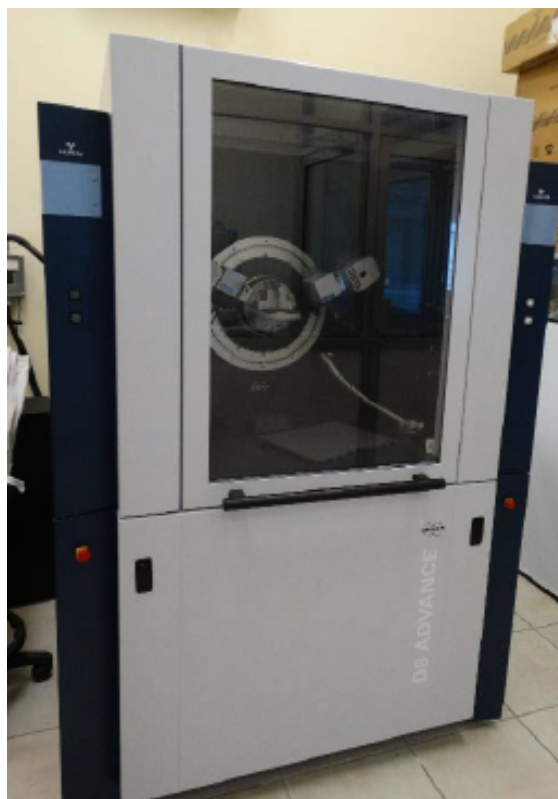


Figura 3.10 Difractómetro marca Bruker modelo D8 Advanced

### 3.5.4 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

Para los análisis en MEB tanto de superficie como de sección transversal, previo al análisis, las muestras fueron recubiertas con una capa delgada de oro en un evaporador marca “DENTON VACCUM LLC DESK II”, que se muestra en la Figura 3.11, la cual fue depositada por un tiempo de 30 segundos. Los análisis de las muestras tanto superficial como en sección transversal fueron realizados utilizando microscopio electrónico de barrido marca “Tescan modelo Vega3”, empleando diferentes detectores como lo son: Electrones Secundarios (ES), Electrones Retro-Dispersados (BSE) y Espectrómetro de dispersión de energía de rayos X marca EDS, este último con la finalidad de determinar la naturaleza química elemental de los productos de oxidación. Figura 3.12.



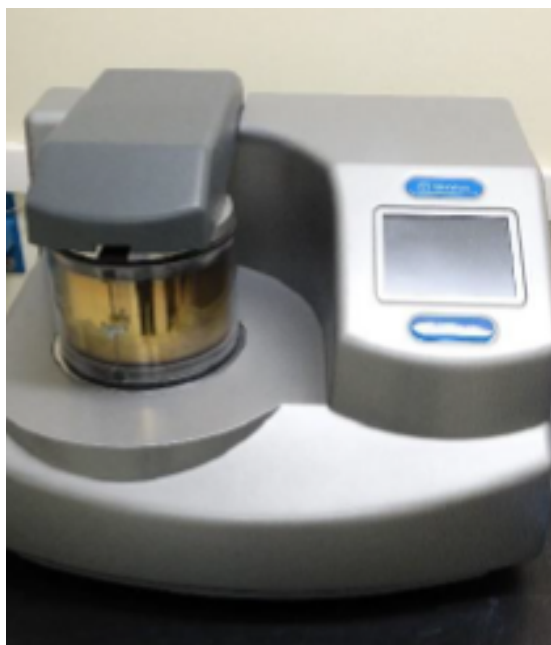


Figura 3.11 Evaporador de oro marca DENTON VACCUM LLC DESK II

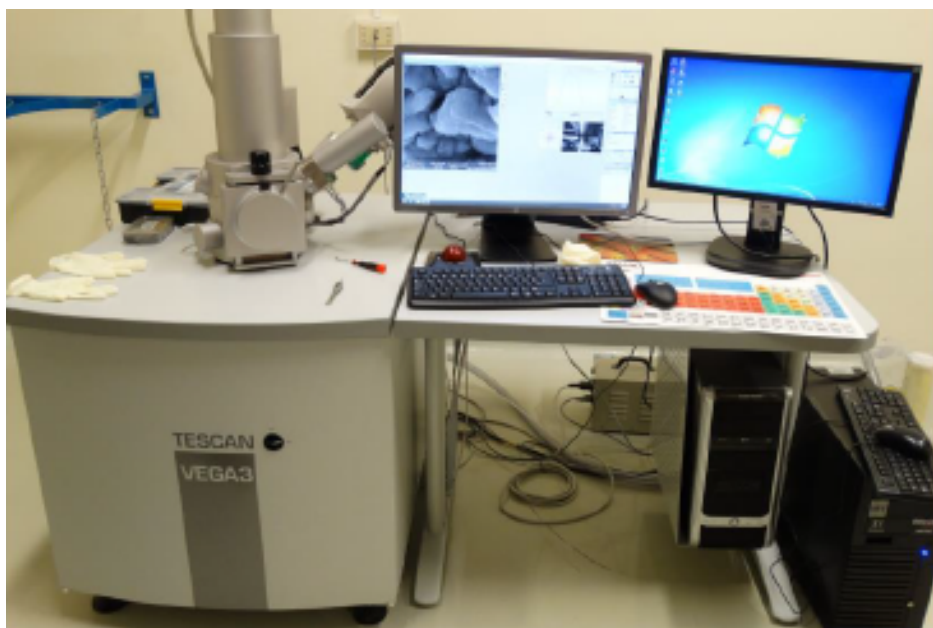


Figura 3.12 Microscopio electrónico de barrido, marca Tescan modelo Vega3

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### **4.1 Caracterización microestructural del acero.**

#### **4.1.1 Microscopia óptica.**

En la figura 4.1 se muestran las micrografías de los tres aceros utilizados en la investigación en función de su contenido de silicio; estos se clasificaron de la siguiente manera:

- a) Acero 1 0.32% de Silicio
- b) Acero 2 0.52% de Silicio
- c) Acero 3 0.79% de Silicio

Como ha sido propuesto por varios autores, se observa una microestructura compuesta principalmente por la fase ferrita, común en estos tipos de aceros y que se obtiene por medio de la transformación de austenita durante el enfriamiento y presenta estructura cúbica centrada en el cuerpo [32,33].

Los resultados del tamaño de grano de los aceros en estudio obtenidos mediante análisis de imágenes de microscopía óptica se presentan en la Tabla 4.1. El tamaño de grano es importante en el acero de silicio con respecto a pérdidas de núcleo y flujo bajo - densidad de permeabilidad. Sin embargo, para alto flujo permeabilidad de densidad, cristalográficamente la orientación es un mayor factor de control. [65]. De acuerdo con Smith, se explica que los aceros cuyo porcentaje de silicio sea superior a 2,5 % hace que el acero estudiado sea ferrítico. Esta circunstancia es favorable ya que estos aceros son de grano grosero con tendencia a que el grano aumente en los sucesivos calentamientos a que se somete el material, lo cual es una ventaja ya que con ello se reducen las pérdidas por histéresis [67]. En las muestras de los aceros 1, 2 y 3, al poseer un porcentaje inferior de 2.5 % de silicio, muestran un tamaño de grano menor y más pequeño.

Tabla 4.1 Tamaño de grano de los aceros estudiados.

Tipo de acero	Tamaño de grano
Acero 1	8.76
Acero 2	10.1
Acero 3	8.59

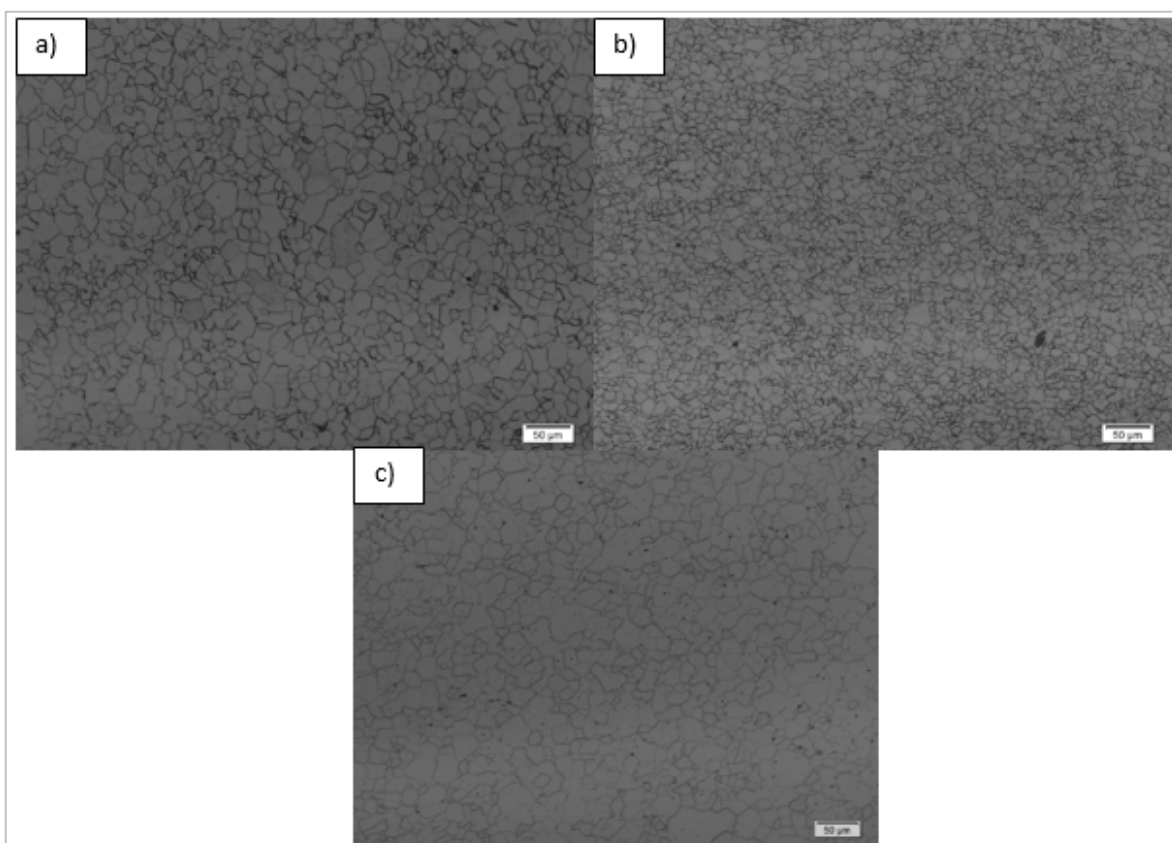


Figura 4.1 Imágenes de microscopía óptica de a) acero 1, b) acero 2 y c) acero 3, en condiciones iniciales; es decir, antes de las pruebas de oxidación.

## **4.2 Resultados de cinéticas de oxidación y caracterización microestructural de las capas de óxido.**

En esta sección se muestran y analizan los resultados obtenidos del estudio de cinética de oxidación de los tres diferentes aceros, además de la morfología de los óxidos formados en la superficie de las muestras.

Se realizaron diferentes pruebas para estudiar este fenómeno, principalmente y como fue explicado en el Capítulo de Procedimiento Experimental, se realizaron pruebas de exposición a diferentes temperaturas y tiempos para determinar el comportamiento cinético del crecimiento del óxido. También se realizó la correspondiente

caracterización química y microestructural de los óxidos para determinar la composición de la capa.

#### **4.2.1 Cinética de crecimiento de los óxidos**

Los resultados obtenidos del estudio de cinética de oxidación de los aceros con diferente contenido de silicio expuestos a ambas temperaturas y diferentes atmósferas oxidantes fueron determinados mediante la medición del cambio de masa ( $\Delta m/A$ ) en  $\text{mg}/\text{cm}^2$  resultante de la exposición a alta temperatura por varios minutos (min).

La capacidad de soportar la oxidación se puede atribuir normalmente a la formación de una capa densa de óxido protector que reduce su crecimiento, sin embargo, la presencia de vapor de agua en el aire u oxígeno puede tener un efecto negativo sobre el comportamiento protector de dicho óxido, induciendo la aceleración de la oxidación, ya que en muchas ocasiones las características de la capa de óxido se ven modificadas por la presencia de este gas [34].

En la figura 4.3 se muestra de manera gráfica los incrementos de masa obtenidos del estudio de oxidación a alta temperatura de los aceros con silicio en el horno tubular, para la determinación de su cinética de crecimiento. La Tabla 4.2 muestra los incrementos de masa obtenidos en cada una de las condiciones. Durante las pruebas de oxidación se presentó el desprendimiento del óxido en los tres aceros durante la etapa de enfriamiento. Este desprendimiento se debe a los esfuerzos de contracción del metal y el óxido durante esta etapa, lo que implica la generación de un campo de esfuerzos compresivos en el óxido que favorece este fenómeno [35]. Durante las mediciones se incluyeron las secciones de óxido que fueron desprendidas por lo que los resultados reflejan el óxido formado.

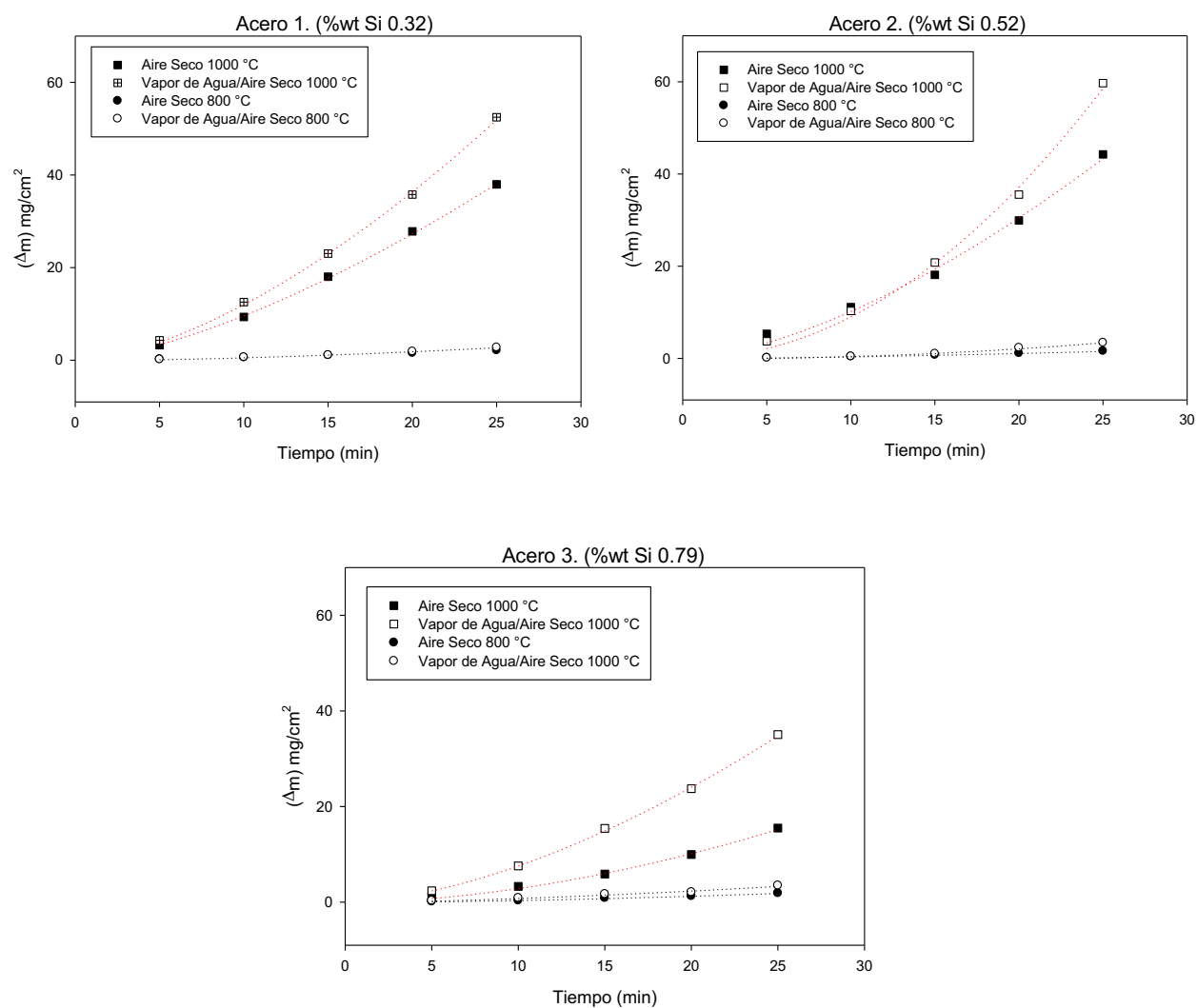


Figura 4.2 Cinéticas de crecimiento de óxido.

Tabla 4.2 Cambio en masa de las muestras después del proceso de oxidación

Acero 1. (%wt Si 0.32)

	1000°C		800°C	
	Cambio en masa $\Delta m$ (mg)		Cambio en masa $\Delta m$ (mg)	
Tiempo (min)	Aire seco	Aire seco+Vapor de agua	Aire seco	Aire seco+Vapor de agua
5	3.25	4.29	0.25	0.20
10	9.33	12.54	0.63	0.66
15	18.04	23.04	1.08	1.13
20	27.83	35.79	1.58	1.92
25	37.96	52.46	2.13	2.79

Acero 2. (%wt Si 0.52)

	1000 °C		800 °C	
	Cambio en masa $\Delta m$ (mg)		Cambio en masa $\Delta m$ (mg)	
Tiempo (min)	Aire seco	Aire seco+Vapor de agua	Aire seco	Aire seco+Vapor de agua
5	5.33	3.71	0.17	0.15
10	11.13	10.29	0.42	0.46
15	18.13	20.79	0.75	1.04
20	29.92	35.54	1.13	2.33
25	44.25	59.71	1.63	3.42

Acero 3. (%wt Si 0.79)

Temperatura				
	1000		800	
Tiempo (min)	Aire seco	Aire seco+Vapor de agua	Aire seco	Aire seco+Vapor de agua
5	1.13	2.38	0.33	0.32
10	3.29	7.58	0.71	0.68
15	5.88	15.42	1.13	1.24
20	9.96	23.75	1.75	1.88
25	15.50	35.04	2.46	2.60

De acuerdo con los datos obtenidos, el crecimiento de óxido en los tres aceros se incrementa cuando aumenta la temperatura de oxidación. La masa ganada sigue un comportamiento parabólico, en este intervalo de temperaturas, principalmente a la temperatura de 1000° C, esto significa que la difusión de los iones metálicos y no metálicos a través de la capa de óxido controla el crecimiento, el cual se rige por la ley de Wagner [37] siguiendo una ecuación del tipo:

$$\Delta x = k_p t^n \quad (4.1)$$

donde:  $\Delta x$  representa el cambio en masa de las muestras  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ,  $k_p$  es el coeficiente de oxidación parabólica en  $\text{mg}/\text{cm}^4\text{-min}$ ,  $t$  es el tiempo de oxidación en minutos y  $n$ , el exponente de tiempo.

De las gráficas puede observarse que, los Aceros 1 y 2 a pesar de tener un contenido distinto de silicio, presentan cinéticas de oxidación similares para ambas temperaturas y atmósferas oxidantes. Sin embargo, es posible observar que el Acero 3 el cual contiene el %wt más alto de silicio presenta una menor masa que los aceros al Acero 1 y Acero 2 al ser expuesto las temperaturas de prueba, fenómeno que se puede atribuir sin duda al contenido de silicio de esta aleación.

El silicio incrementa la resistencia a la oxidación del acero y presenta oxidación preferencial, esto significa que este elemento se oxida primero que el hierro, formando una capa protectora de  $\text{SiO}_2$  que restringe la tasa de difusión del hierro para la formación de óxidos [37].

La Tabla 4.4 muestra los coeficientes de oxidación parabólica ( $k_p$ ) obtenidos de los datos de la cinética de crecimiento del óxido para las diferentes condiciones, donde se puede observar la diferencia entre las velocidades de crecimiento de las condiciones. El acero 3 presenta la menor rapidez de crecimiento con respecto a los demás indicando su alta resistencia a la oxidación. De acuerdo con el trabajo de Martínez Villafane y col.,



respecto a la oxidación en alta temperatura, explica que cuando la oxidación de metales da como resultado la formación de una costra de óxido compacta y el suficiente oxígeno está disponible en la superficie, la velocidad de reacción está gobernada por la difusión en el estado sólido a través de la costra de óxido, el incremento del espesor del óxido incrementa la distancia de difusión, la velocidad de reacción decrece con el tiempo. Cuando la difusión es homogénea (las fronteras de grano y difusión de corto alcance pueden despreciarse), la velocidad de crecimiento del espesor del óxido es inversamente proporcional al espesor del mismo [66].

Aceros	kp (g <sup>2</sup> cm <sup>-4</sup> min <sup>-1</sup> ) Aire seco		kp (g <sup>2</sup> cm <sup>-4</sup> min <sup>-1</sup> ) Aire seco+Vapor de Agua	
	800 °C	1000 °C	800 °C	1000 °C
Acero 1 (0.319% wtSi)	0.029	0.311	0.013	0.311
Acero 2 (0.527% wtSi)	0.013	0.276	0.003	0.084
Acero 3 (0.785 % wtSi)	0.047	0.028	0.027	0.171

Tabla 4.3 Coeficiente de oxidación parabólico (kp) para los diferentes aceros estudiados en las dos atmósferas.

El requerimiento energético para desarrollar el fenómeno de oxidación en función al contenido de silicio de los aceros se presenta en la Tabla 4.5. La energía de activación se obtuvo al graficar el valor logarítmico de kp de la ecuación (4.1) contra el inverso de la temperatura a la cual se desarrolló el fenómeno de oxidación en unidades absolutas para cada acero.

Tabla 4.4 Energía de activación (Q) para los diferentes aceros estudiados en ambas atmósferas

Tipos de acero	Q (kJ/mol) Aire seco	Q (kJ/mol) Aire seco+Vapor de agua
Acero 1 (0.319% wtSi)	-75.3235	-82.1407
Acero 2 (0.527% wtSi)	-58.4878	-78.2638
Acero 3 (0.785 % wtSi)	-12.7658	-45.5006

En resumen, los coeficientes de oxidación parabólica ( $k_p$ ) para cada acero y su atmósfera oxidante, que fueron obtenidos de los datos de la cinética de oxidación, se puede observar la diferencia entre las velocidades de los aceros. El Acero 3 presenta menor velocidad en comparación de los dos aceros restantes. En relación con la cinética de oxidación a una temperatura de calor constante, se reporta a menudo que la masa obtenida y el tiempo de incremento de la temperatura siguen un comportamiento parabólico [39]. También es posible proponer que, conforme se aumenta el contenido de silicio, aumenta el valor de energía de activación necesaria para realizar el proceso. Esto confirma el comportamiento de la cinética del Acero 3 (0.785 % wtSi), el cual se oxidó en menor cantidad si lo comparamos con el Acero 1 y Acero 2. El requerimiento energético indica que conforme se aumenta el contenido de silicio en los aceros será más difícil que el proceso de oxidación se lleve a cabo y éste se desarrollará con mayor facilidad cuando el vapor de agua está presente como parte de la atmósfera oxidante simplemente porque el agua, sirve como una fuente adicional de oxígeno disponible para desarrollar la oxidación.

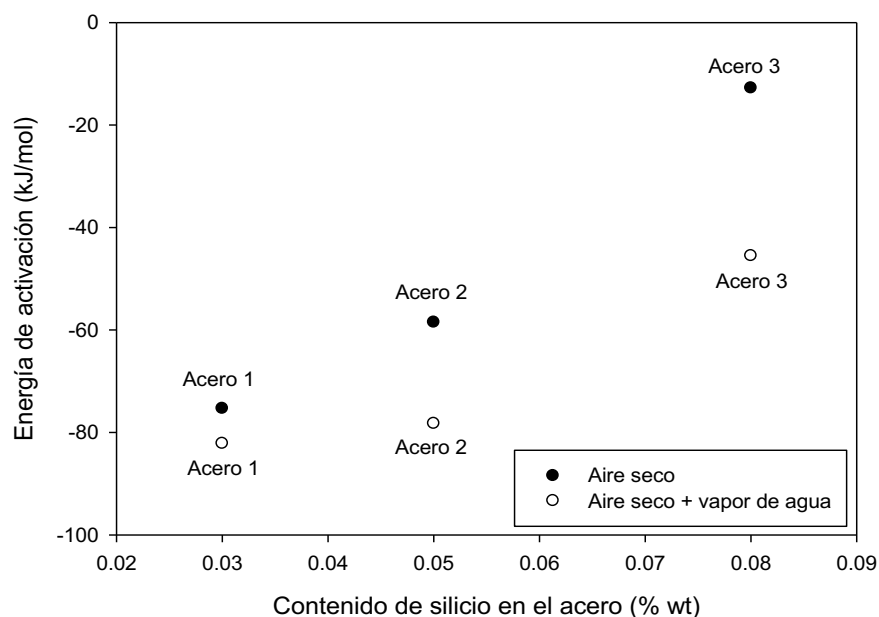


Figura 4.3 Porcentaje en peso de silicio presente en el acero vs energía de activación.

### 4.3 Caracterización superficial de los óxidos formados.

A continuación, se presentan los resultados del análisis de difracción de rayos-X para los tres diferentes aceros (Acero 1: 0.319 %wt Si., Acero 2: 0.527 %wt Si. y Acero 3: 0.785 % wt Si.) en condición de 800°C y 1000°C expuestos durante 25 minutos en las dos atmósferas oxidantes. Los espectros de difracción de los aceros estudiados en las condiciones propuestas sugieren la formación de solo dos fases importantes de óxido las cuales son magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

La única diferencia que fue encontrada mediante este análisis es la intensidad de las reflexiones que se presentan para cada uno de los aceros. Añadiendo, que la fase wustita  $\text{FeO}$  no fue identificada en este estudio en ningún acero, aún y cuando para este intervalo de temperaturas esta fase se encuentra presente, esto se puede atribuir a la posibilidad de que los rayos-X no penetraron hasta la zona en la cual se encuentra dicha

fase por que la capa es de un espesor considerable o bien contiene un tamaño de grano muy pequeño.

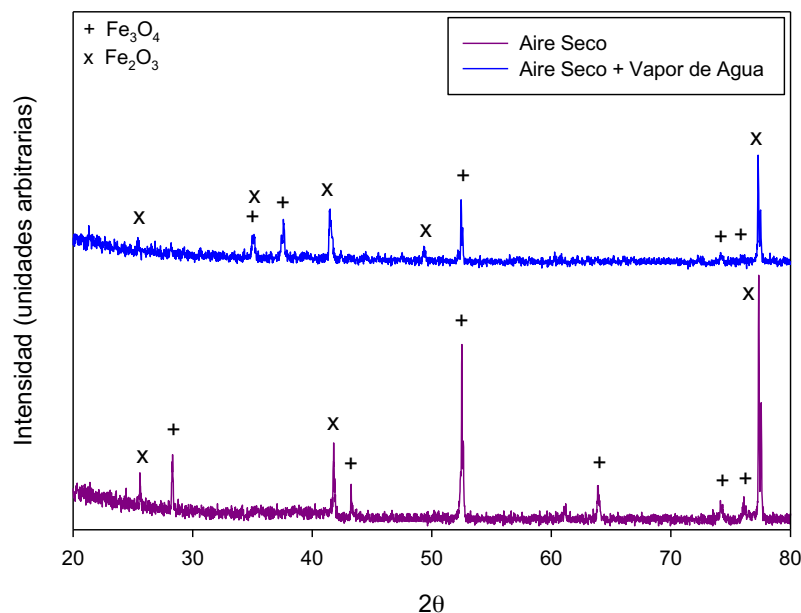


Figura 4.4 Espectro de difracción de rayos-X de las muestras de 800°C durante 25 minutos en atmósfera de aire seco y aire seco + agua del Acero 1.

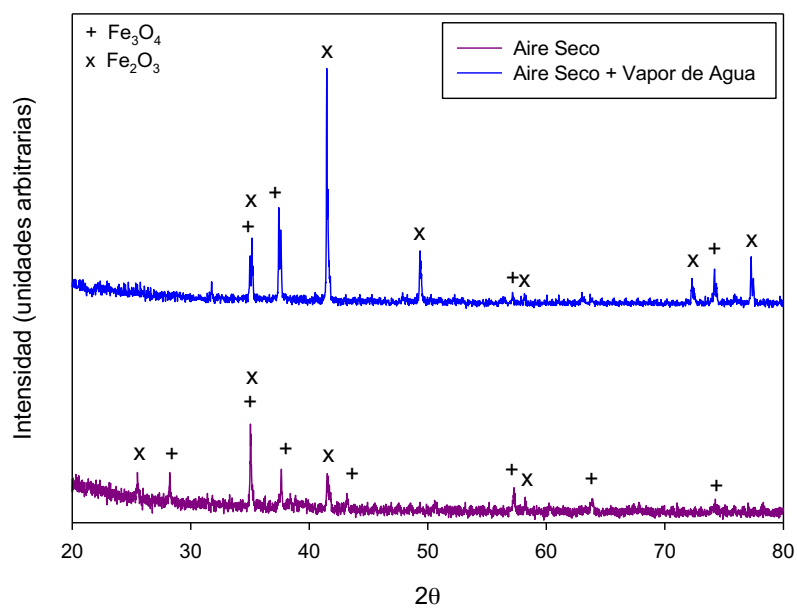


Figura 4.5 Espectro de difracción de rayos-X de las muestras de 800°C durante 25 minutos en atmósfera de aire seco y aire seco+agua del Acero 2.

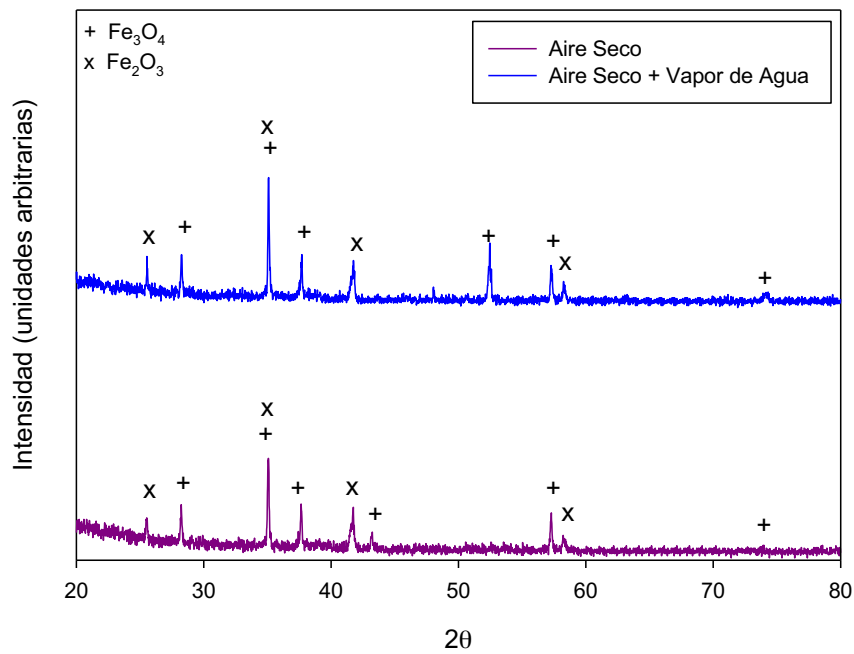


Figura 4.6 Espectro de difracción de rayos-X de las muestras de 800°C durante 25 minutos en atmósfera de aire seco y aire seco+agua del Acero 3.

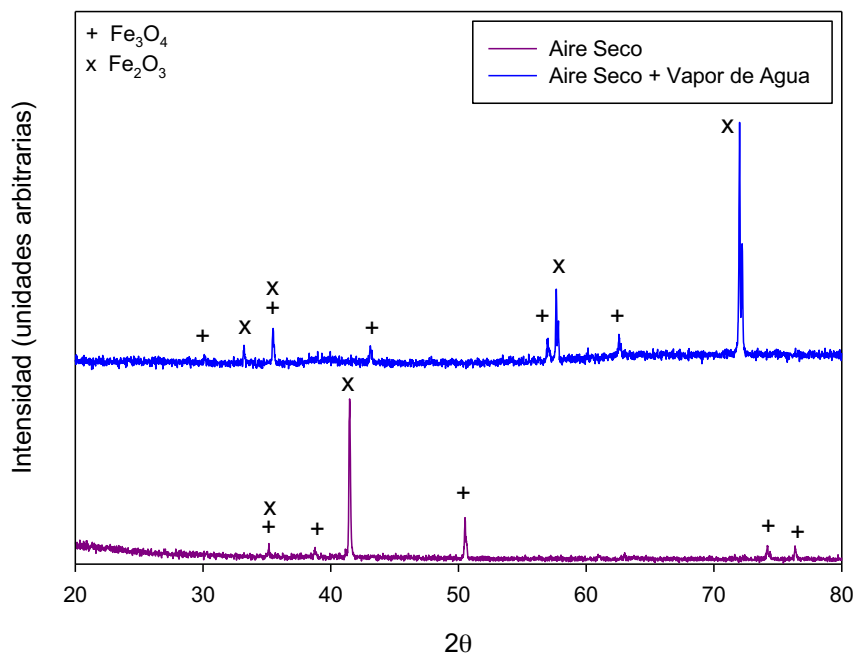


Figura 4.7 Espectro de difracción de rayos-X de las muestras de 1000°C durante 25 minutos en atmósfera de aire seco y aire seco+agua del Acero 1.

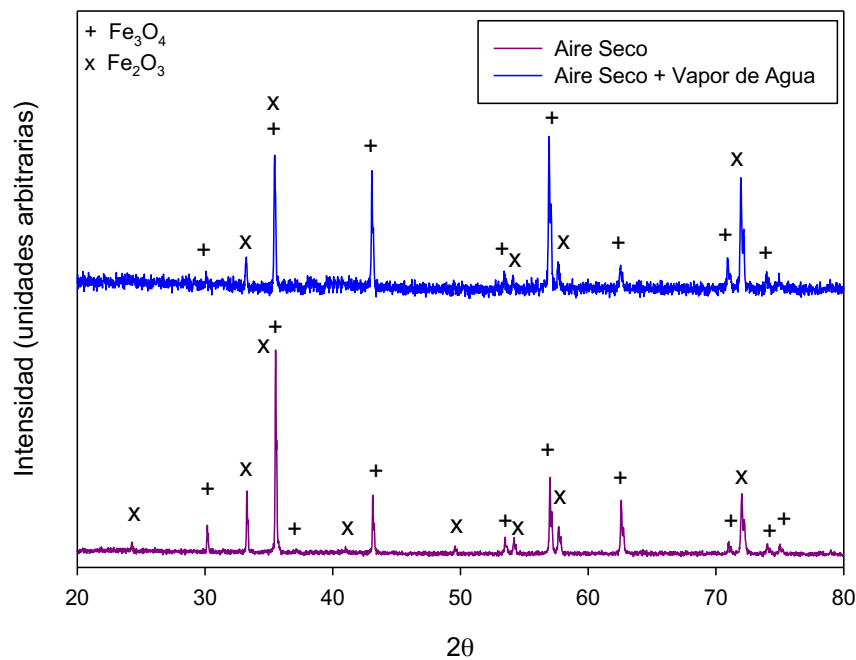


Figura 4.8 Espectro de difracción de rayos-X de las muestras de 1000°C durante 25 minutos en atmósfera de aire seco y aire seco+agua del Acero 2.

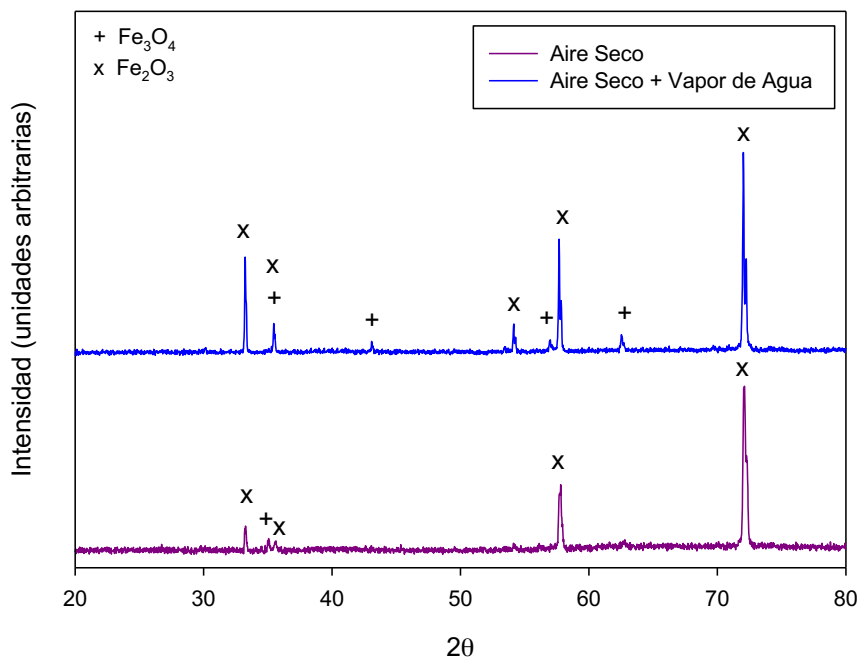


Figura 4.9 Espectro de difracción de rayos-X de las muestras de 1000°C durante 25 minutos en atmósfera de aire seco y aire seco+agua del Acero 3.

#### 4.4 Caracterización microestructural de la superficie.

Después de someter las muestras a las pruebas de oxidación, se caracterizó la superficie solamente a una temperatura de 1000 °C (la que presentó mayor formación de óxido), se reflejan los cambios en cada una de las muestras en función al tiempo de exposición y del contenido de silicio. A continuación, se muestran los resultados mediante espectroscopia de energía dispersa (EDX). Todas las muestras en ambas atmósferas oxidantes coincidieron con que la capa que cubre al metal es óxido de hierro, de acuerdo con la literatura debe de ser la fase hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

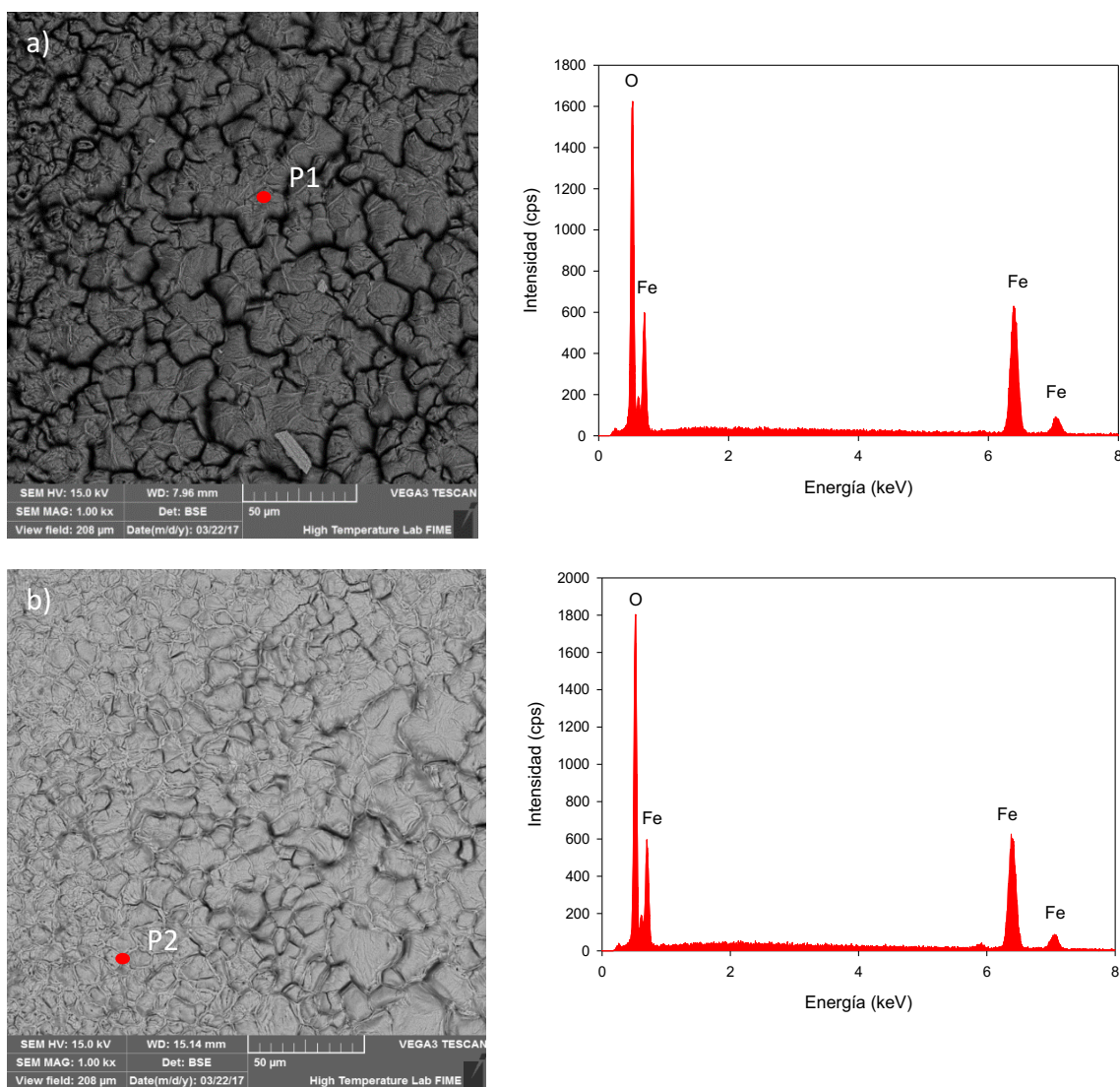


Figura 4.10 Análisis de superficie mediante MEB- EDX del acero 1 oxidada durante 25 minutos a 1000°C en atmósfera oxidante de a) aire seco y b) aire seco+vapor de agua.

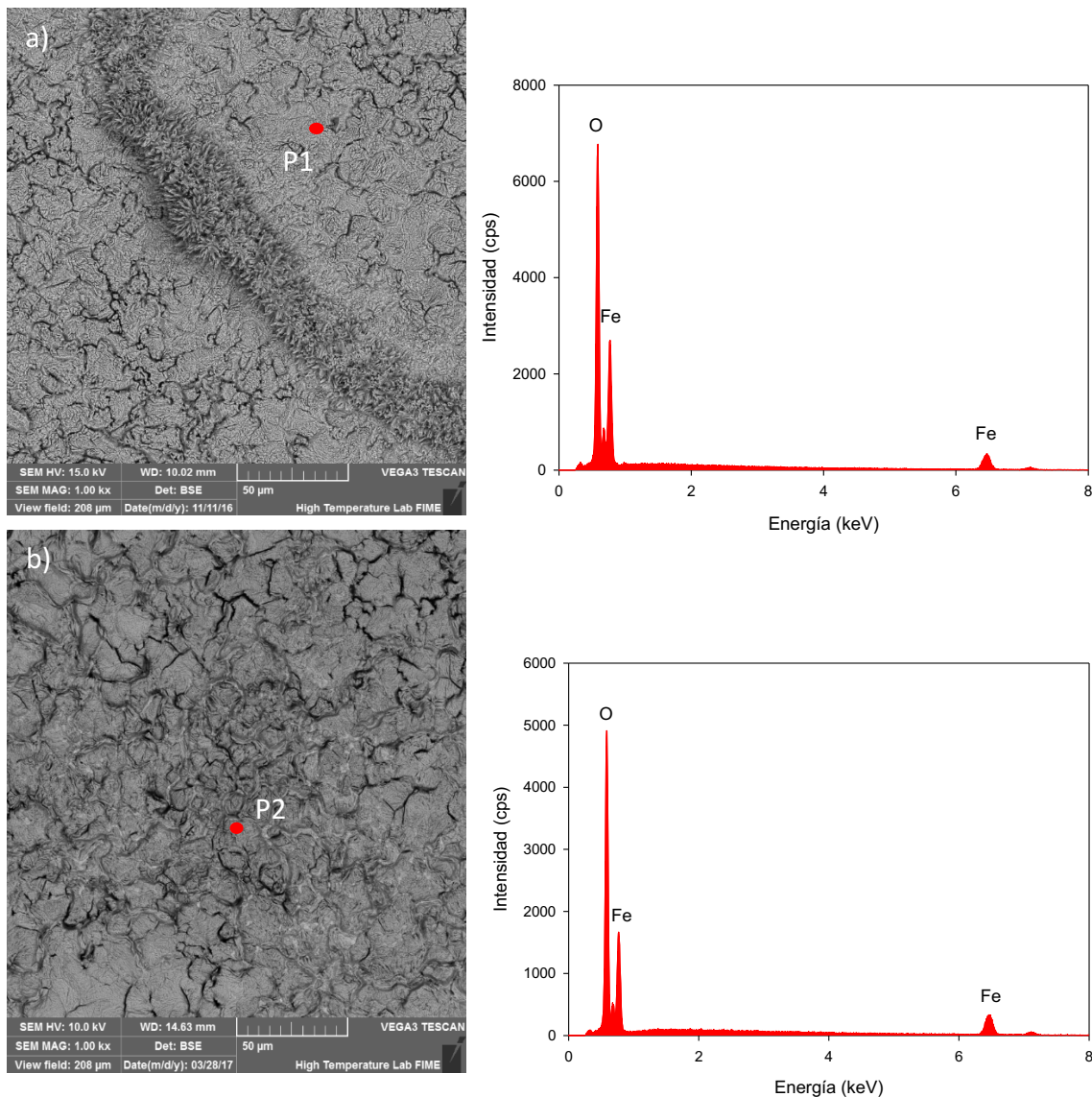


Figura 4.11 Análisis de superficie mediante MEB- EDX del acero 2 oxidada durante 25 minutos a 1000°C en atmósfera oxidante de a) aire seco y b) aire seco+vapor de agua.

En términos generales, cuando los aceros se expusieron a una atmósfera oxidante a alta temperatura se esperaba que estos formaran una capa de óxido; como medio de protección que evite que cualquier degradación por oxidación futura [43]. Una característica visualmente interesante es que las muestras de los aceros en la superficie muestran cierto parecido tienen una superficie homogénea, y en cantidades pequeñas, presentan algunas islas o bultos de óxido. Sin embargo, los óxidos que fueron formados bajo la presencia de vapor de agua muestran un crecimiento no tan ordenado y un



aglutinamiento de nódulos de óxido en la superficie lo cual sugiere que en estas regiones la difusión de oxígeno atómico fue de tal manera que el óxido crece de manera rápida. Las señales de análisis químico por medio de espectroscopia de electrones de energía dispersa (EDX) para todos los casos, sugiere solo la presencia de los elementos Fe y O lo cual es esperado por que son los únicos elementos que se esperan en esta interfase oxido-gas. La morfología del óxido formado en esta región, puede considerarse que está algo influenciada por el contenido de silicio.

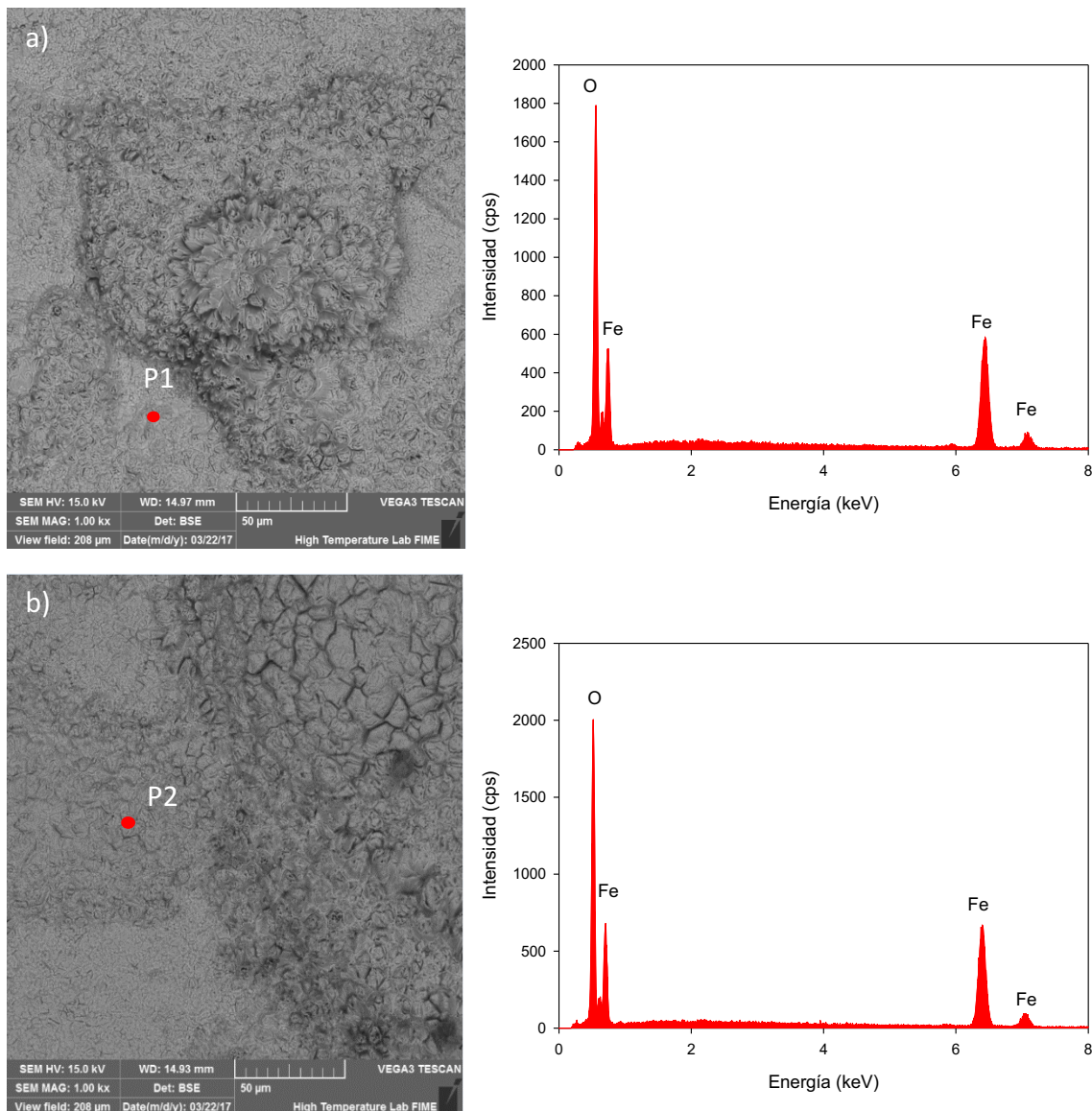


Figura 4.12 Análisis de superficie mediante MEB- EDX del acero 3 oxidada durante 25 minutos a 1000°C en atmósfera oxidante de a) aire seco y b) aire seco + vapor de agua.

## **4.5 Caracterización microestructural de los óxidos formados.**

Para el análisis de formación de la capa de óxido y sus diferencias con respecto a la temperatura de exposición se analizaron las muestras oxidadas durante 25 minutos en el horno tubular a 800 °C y 1000°C en atmósferas de aire seco y vapor de agua + aire seco. Debido a que en las demás muestras no se presentan variaciones o composiciones químicas importantes o que impactaran al resultado, se considera apropiado presentar la temperatura máxima. Los resultados de temperatura de 800°C a 25 minutos son presentados en el Apéndices (B-C-D).

Se utilizó microscopia electrónica de barrido (MEB) para determinar la composición química y las microestructuras de la capa de óxido formadas en los diversos aceros después de la preparación de secciones metalográficas transversales.

### **4.5.1 Caracterización microestructural por microscopia electrónica de barrido (MEB) del Acero 1 oxidado a 1000 °C en aire seco.**

En la Figura 4.13 se muestra una micrografía de la sección transversal del óxido formada a 1000 °C en aire seco. Las Figuras 4.14 y 4.15 muestran el análisis químico por espectroscopia de energía dispersa (EDX) de los puntos P1 y P2.

El punto P1 incluye la presencia de oxígeno y hierro como es normalmente esperado; sin embargo, adicional a estos elementos se encuentra el elemento silicio, de acuerdo con el lugar donde se realizó el análisis se sugiere la formación de silicato de hierro conocido como fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), como una fase que dificulta el movimiento de iones de hierro desde el metal y oxígeno desde la atmósfera a través de la capa, lo que impide un crecimiento de óxido más acelerado; ésta se forma en la interfase óxido-metal. En este estudio no se encontró esta capa como continua de óxido, es decir, es irregular y se puede apreciar que en algunas regiones muestra estructuras en forma de nódulos bien definidos. La dependencia del crecimiento de la capa de óxido con respecto al contenido

de silicio está más bien influenciada por temperaturas que se encuentran debajo del eutéctico de wustita y fayalita  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (1177 °C) y donde se esperarían capas continuas, ya que, el óxido formado por encima de esta temperatura puede afectar la calidad superficial del acero porque es líquido, favoreciendo el ataque del acero y del mismo óxido. Sin duda, esto afectaría la calidad superficial del acero, al propiciar que procesos como el decapado no sean realizados de manera uniforme [44].

El punto P2 sugiere una mayor cantidad hierro y oxígeno; a diferencia del punto anterior, no está presente el elemento silicio. Como ha sido ya estudiado a detalle, en este lugar se sugiere la presencia de la fase magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . El tiempo y la temperatura son determinantes para la formación de la capa de óxido y se observa una capa definida en tonalidad y en espesor.

Se puede observar en la micrografía que existe el crecimiento de óxidos característicos para estos aceros cuando son expuestos a estas temperaturas en atmósferas oxidantes de aire seco o con vapor de agua, con la diferencia de la cantidad de óxido que se presenta en las dos atmósferas, al igual que el tiempo de exposición.

Del mismo modo en que se explicó anteriormente, la caracterización del Acero 1 en los 5 tiempos de oxidación para esta temperatura es muy similar en cuanto a composición de fases y morfologías de los óxidos, tomando en cuenta la variación en el espesor de la capa.

En un estudio previo realizado por Sheasby y col., donde se analizaron tres tipos diferentes de aceros (de alta resistencia, tratamientos de dureza y de bajo carbono), los cuales fueron expuestos a temperaturas de oxidación entre 1100°C y 1250°C, mostraron un comportamiento lineal que se transformó en uno parabólico de manera gradual durante el proceso de oxidación; además, se demuestra una formación rápida de capas gruesas, porosas y no adherentes debido a la oxidación a temperatura alta [45].

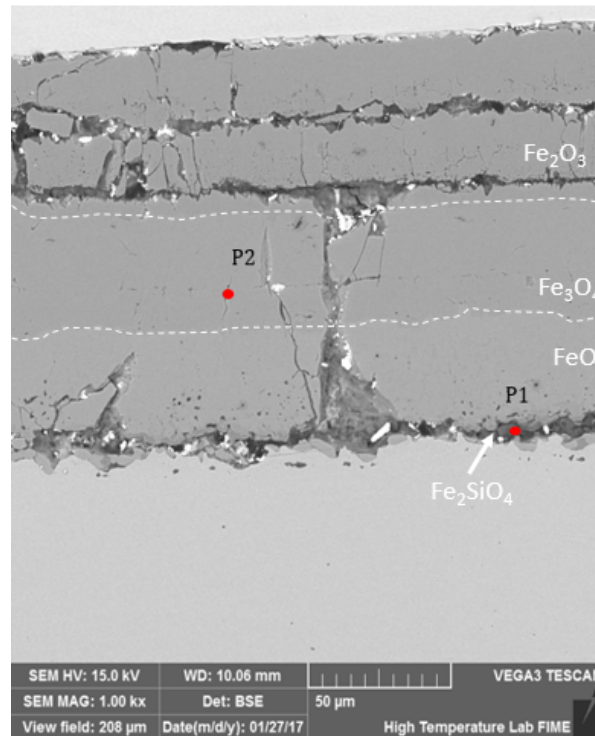


Figura 4.13 Micrografía mediante MEB obtenida del Acero 1 oxidada a 1000°C durante 25 minutos en aire seco.

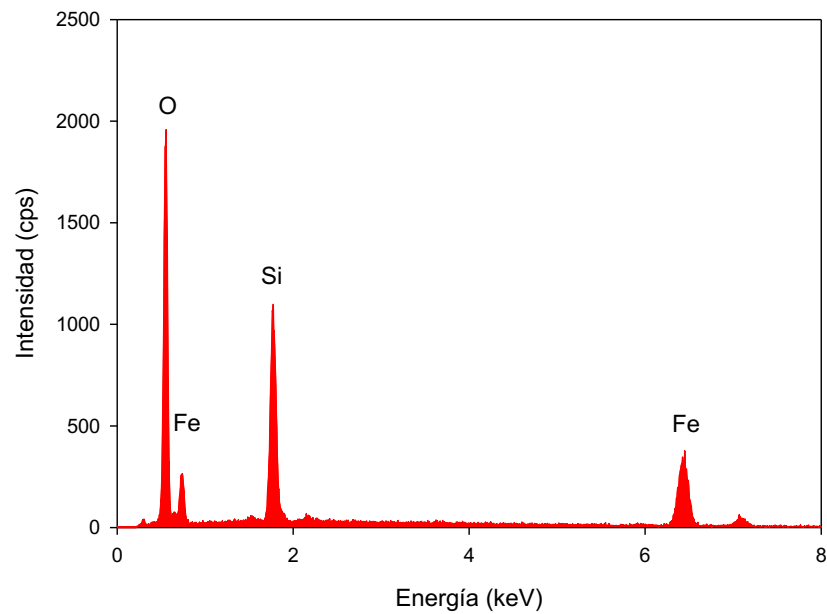


Figura 4.14 Espectro de composición química elemental de zona P1 de la Figura 4.13.

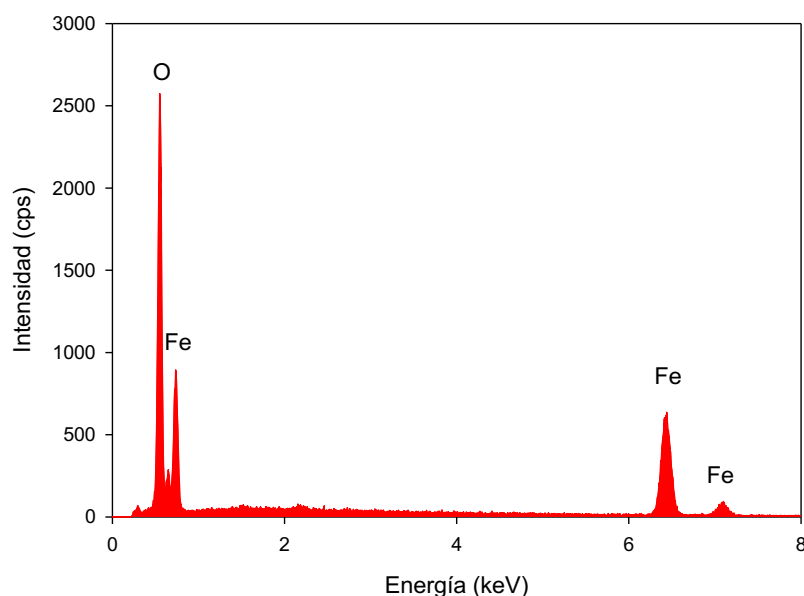


Figura 4.15 Espectro de composición química elemental de zona P2 de la Figura 4.13.

#### **4.5.2 Caracterización microestructural del Acero 1 oxidado a 1000 °C en aire seco y vapor de agua.**

En la Figura 4.16 se muestra la micrografía obtenida mediante MEB del óxido formado al exponerse durante 25 minutos a 1000 °C en una atmósfera de aire seco y vapor de agua, donde se observa la capa de óxido, los cambios de tonalidad son debido a que se trata de diferentes fases de óxido. Respecto a las zonas de interés (P1, P2 y P3), estas fueron analizadas mediante EDX, tal como se muestra en las figuras 4.17, 4.18 y 4.19.

Basabe y Szpunar [46] describieron que esta transición o cambio de tonalidad en los mecanismos de oxidación fue relacionada con la porosidad de la capa de óxido. La composición de las fases en las capas de oxidación cambió con la temperatura y el tiempo. Al iniciar la exposición, wustita fue la etapa predominante en un rango de temperatura de 800 a 1200 °C y, a medida que la oxidación continuaba, los porcentajes de magnetita y hematita se incrementaron. La homogeneidad del óxido disminuía a medida que la temperatura se elevaba.

En la Figura 4.17 se tiene como resultado la presencia de hierro, oxígeno y, de acuerdo con la literatura, se sugiere wustita,  $\text{FeO}$ , por su tonalidad y la zona donde se encuentra. La Figura 4.18 presenta el análisis mediante MEB-EDX de la zona denominada como P2, la cual se localiza en la interface óxido-metal, donde se encuentran los elementos hierro, oxígeno y silicio. Por lo tanto, el óxido que se sugiere es fayalita,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ; donde cabe señalar que dicho óxido formó una capa delgada en el material de estudio.

Chattopadhyay y Chanda explican que el crecimiento de la capa de óxido depende del tratamiento, la temperatura y de la cantidad de silicio en el acero. Este reduce la tasa de difusión, ya que  $\text{SiO}_2$  y  $\text{FeO}$  forman  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . Esta capa actúa como una barrera más extensa contra la difusión [47].

En términos generales es importante mencionar las diferencias microestructurales para uno y otro caso, hablando de las atmósferas de oxidación. Es decir, en la atmósfera de aire seco la capa de óxido, se presentó como una capa muy fracturada con zonas irregulares de fayalita,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , una zona muy reducida de la fase wustita y un crecimiento hasta cierto punto anormal de las fases  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figura 4.13).

Contrariamente, bajo la presencia de vapor de agua, la capa de óxido cambia y ahora se tiene una capa más gruesa y definida de la fase fayalita  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , una capa de espesor considerable de la fase wustita  $\text{FeO}$ , así como capas pequeñas de las fases  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figura 4.16).

La capa no presenta fracturas considerables probablemente porque el hidrógeno contenido en el vapor de agua favorece un incremento en la ductilidad del óxido como fue propuesto por Garza Montes de Oca y col. [62].

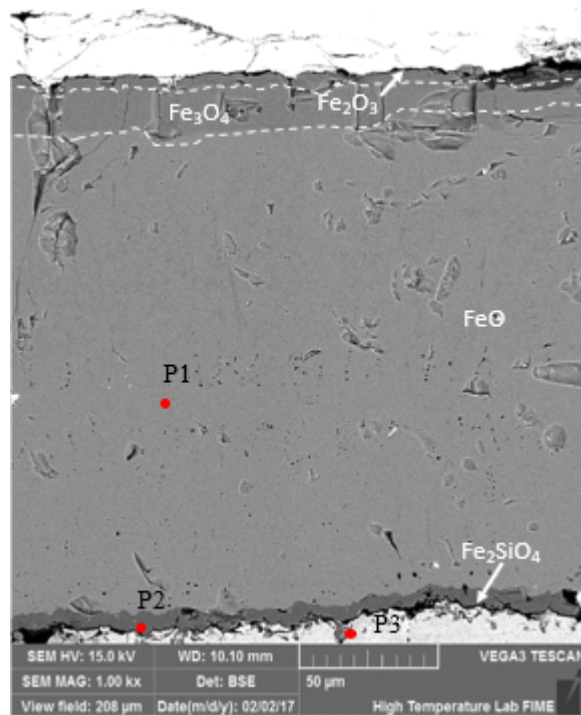


Figura 4.16 Micrografía de MEB obtenida del acero 1 oxidada a 1000 °C durante 25 minutos en aire seco + vapor de agua.

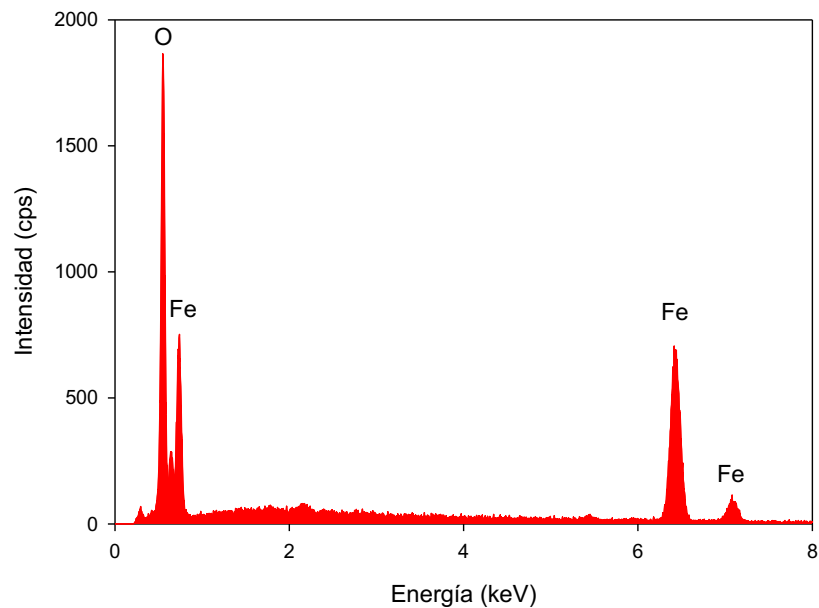


Figura 4.17 Espectro de composición química elemental de la zona P1 de la Figura 4.16.

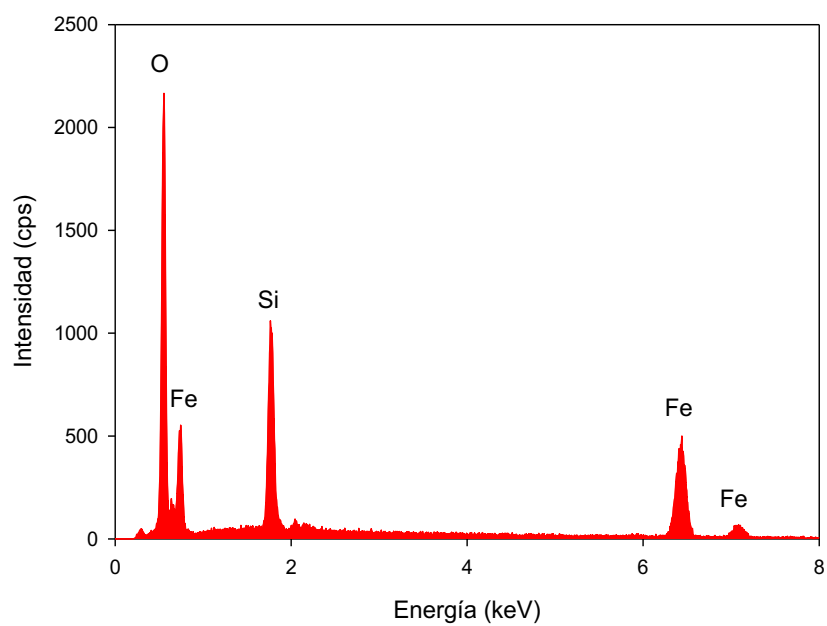


Figura 4.18 Espectro de composición química elemental de la zona P2 de la Figura 4.16.

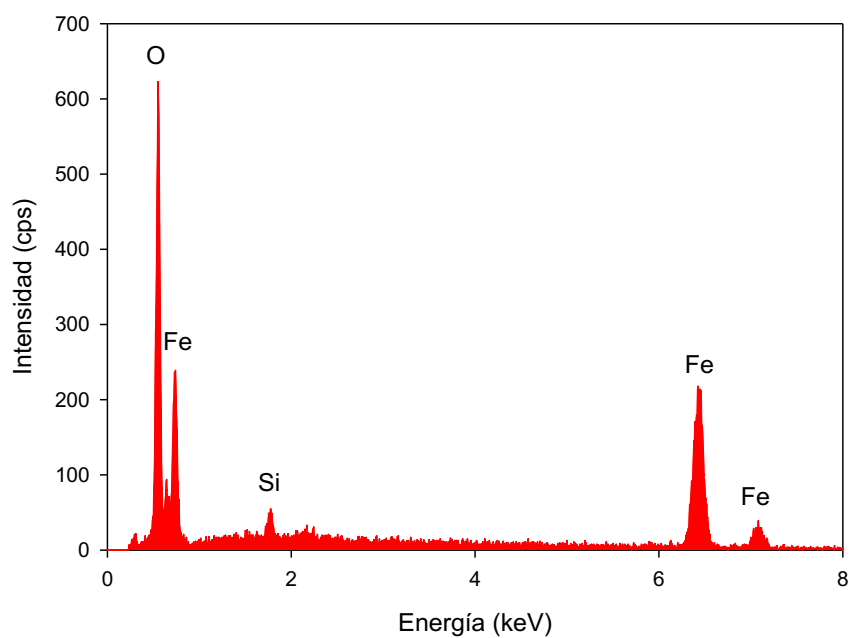


Figura 4.19 Espectro de composición química elemental de la zona P3 de la Figura 4.16.



Se realizó un tercer análisis ya que se observó dentro de la capa de óxido fayalita  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  una tonalidad diferente, en el cual se confirman los elementos oxígeno, hierro y silicio; este último en menor cantidad debido a que reacciona wustita  $\text{FeO}$  con óxido de silicio  $\text{SiO}_2$  para formar el óxido fayalita  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , y de esa manera tener una capa de óxido homogénea. La publicación hecha por Bei He y otros explica que en aceros que contienen silicio se logra formar una capa con tonalidad rojiza, la cual se encuentra relacionada con la presencia de fayalita  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , que a su vez enlaza firmemente el sustrato de acero y la capa de hierro [48].

El Acero 1 es afectado de una forma más impactante en la condición de aire seco y vapor de agua, de acuerdo con la masa ganada; también es importante mencionar que presenta mayor crecimiento de wustita  $\text{FeO}$ , en esa condición.

#### **4.5.3 Caracterización microestructural del Acero 2 oxidado a 1000 °C en aire seco.**

Para este caso, la capa de óxido es de un espesor menor que la capa de óxido formada bajo las mismas condiciones en el Acero 1; de cualquier manera incluye una gran cantidad de fracturas y está formada mayormente por la fase  $\text{FeO}$  como es indicado en la Figura 4.20 y sugerido por el análisis de composición química elemental (EDX) de la Figura 4.21 (el cual solo indica la presencia de los elementos hierro y oxígeno). En estas condiciones contiene una capa más gruesa y continua de fayalita en la interfase metal-óxido (Figura 4.20) y como lo indica el análisis mediante EDX de la Figura 4.22. Sin lugar a duda el desarrollo y características de esta capa redujo el flujo de iones metálicos a través del óxido y promovió el desarrollo de una capa de espesor menor, lo cual concuerda con los estudios cinéticos en donde se observa que independientemente de la temperatura, bajo esta condición, la rapidez de crecimiento de este acero se disminuye simplemente porque se incrementó el contenido de silicio.

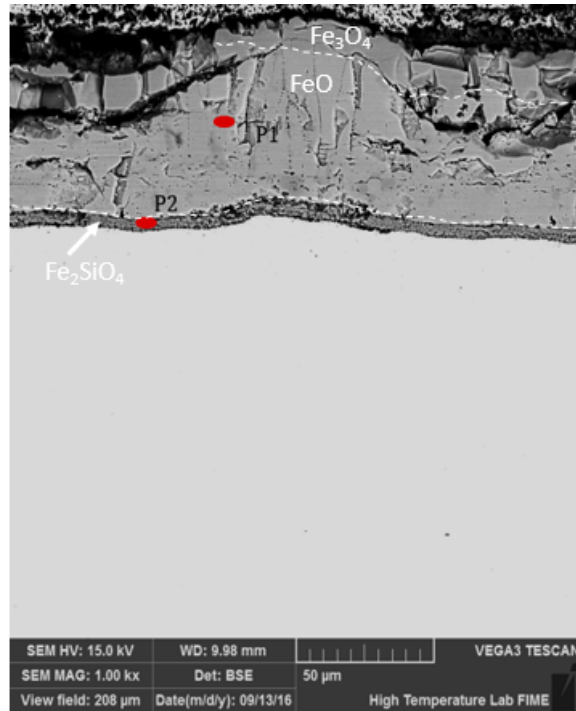


Figura 4.20 Micrografía de MEB obtenida del acero 2 oxidada a 1000 °C durante 25 minutos en aire seco.

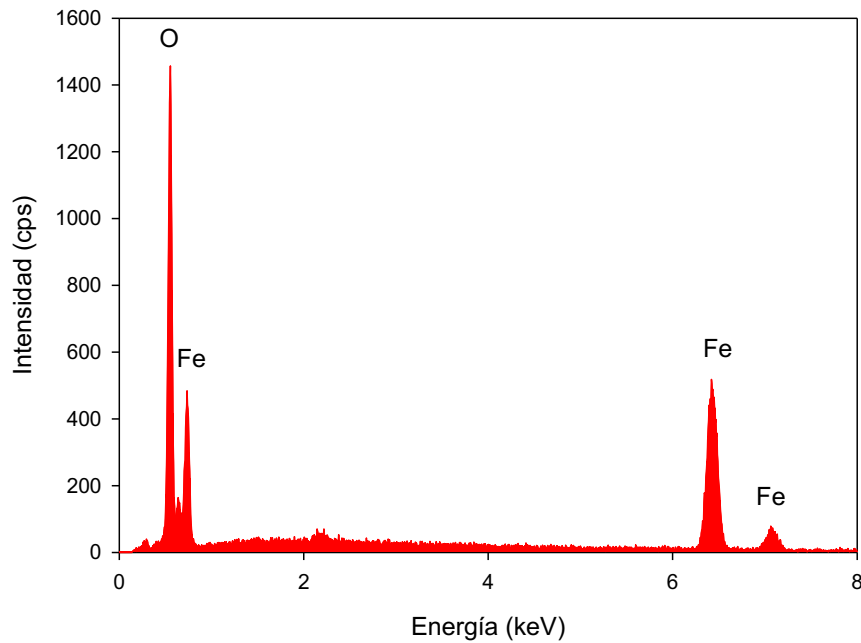


Figura 4.21 Espectro de composición química elemental de la zona P1 de la Figura 4.20.

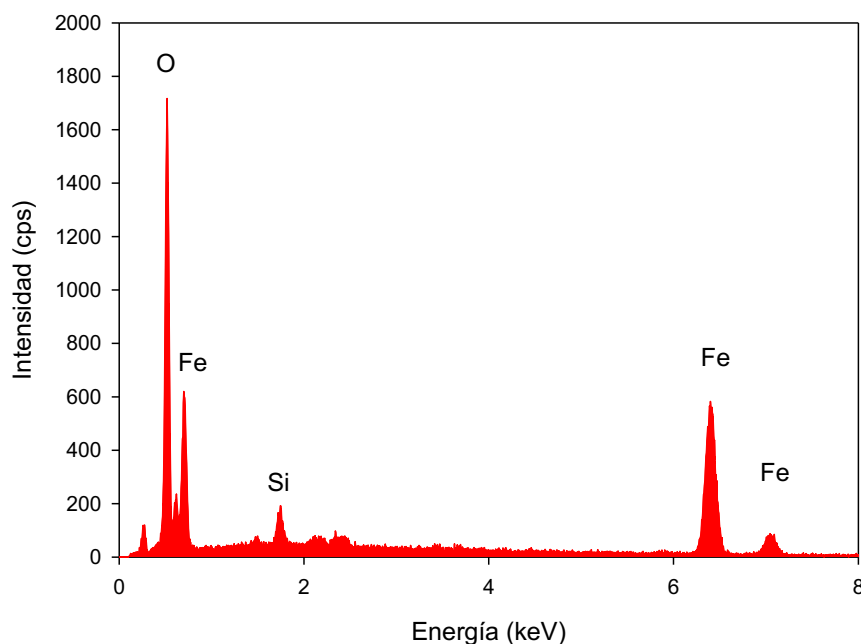


Figura 4.22 Espectro de composición química elemental de la zona P2 de la Figura 4.20.

#### 4.5.4 Caracterización microestructural del Acero 2 oxidado a 1000 °C en aire seco y vapor de agua.

El análisis químico por espectroscopia de energía dispersa (EDX) del punto P1 se muestra en la figura 4.24; en este se presenta los elementos oxígeno, hierro y silicio. Al igual que en el caso anterior, se hace notar la diferencia de tonalidad que se registra en el análisis: se presenta una capa aún mayor de la fase de óxido fayalita  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  más definida.

Una comparación importante es que en el Acero 1 y en el Acero 2, en esta misma condición, se presenta la capa de wustita  $\text{FeO}$  de un gran tamaño, predominando en la capa de óxido.

Diéz-ErcillaIt y col. realizaron un estudio en el que se encontró que el crecimiento de la capa dependía de la temperatura a la que se sometía y de la cantidad de silicio en el

acero, al igual que la difusión del silicio para formar fayalita  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  reducía la tasa de crecimiento. Se ha verificado que el grosor de la capa de óxido depende de la cantidad de silicio que se encontraba en el acero: una capa continua de fayalita se forma cuando hay más silicio; con esto, la dispersión del acero es ineficiente. La presencia de esta capa explica por qué se encontraron capas más gruesas en estas muestras. [50].

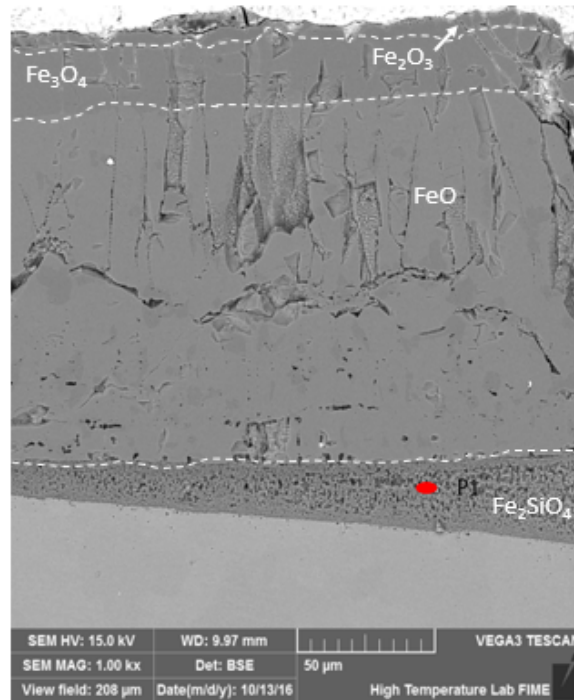


Figura 4.23 Micrografía de MEB obtenida del acero 2 oxidada a 1000 °C durante 25 minutos en aire seco y vapor de agua.

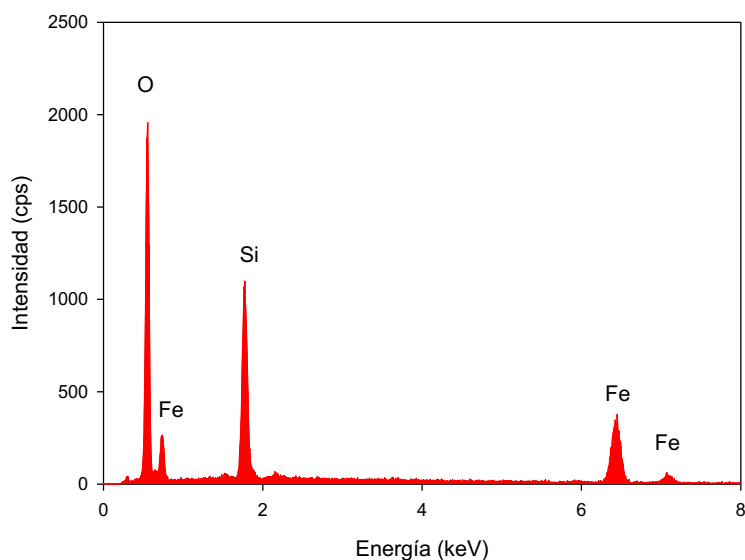


Figura 4.24 Espectro de composición química elemental de la zona P1 en la Figura 4.23.

#### 4.5.5 Caracterización microestructural del Acero 3 oxidado a 1000°C en aire seco.

En la Figura 4.26 se aprecia la micrografía en sección transversal que fue obtenida por medio del MEB perteneciente al Acero 3 oxidada a 1000 °C durante 25 minutos en aire seco y las figuras 4.27 y 4.28, muestran el espectro de composición química elemental obtenido de los puntos P1 y P2.

El acero 3 para ambas atmósferas fue el que presentó mayor diferencia en su comportamiento, cada capa de óxido de hierro se muestra irregular pero se puede asumir cada fase por su tonalidad y ubicación de acuerdo a la literatura, y la zona donde comúnmente se encuentra la fase fayalita  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , se encuentra totalmente fracturada, se pudo haber desprendido al momento de la preparación pero se realizaron estudios de espectro de composición química como lo muestra la Figura 4.28 y se puso localizar.

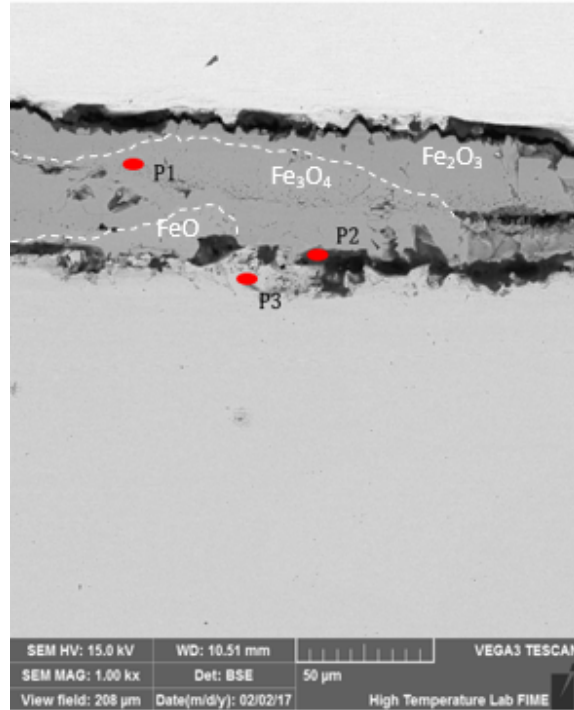


Figura 4.25 Micrografía de MEB obtenida del Acero 3 oxidado a 1000 °C durante 25 minutos en aire seco.

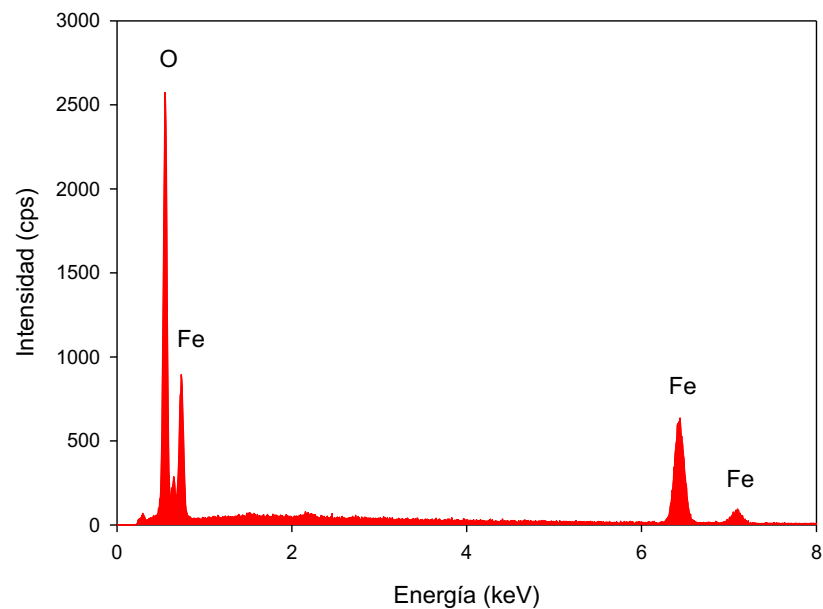


Figura 4.26 Espectro de composición química elemental de la zona P1 de la Figura 4.25.

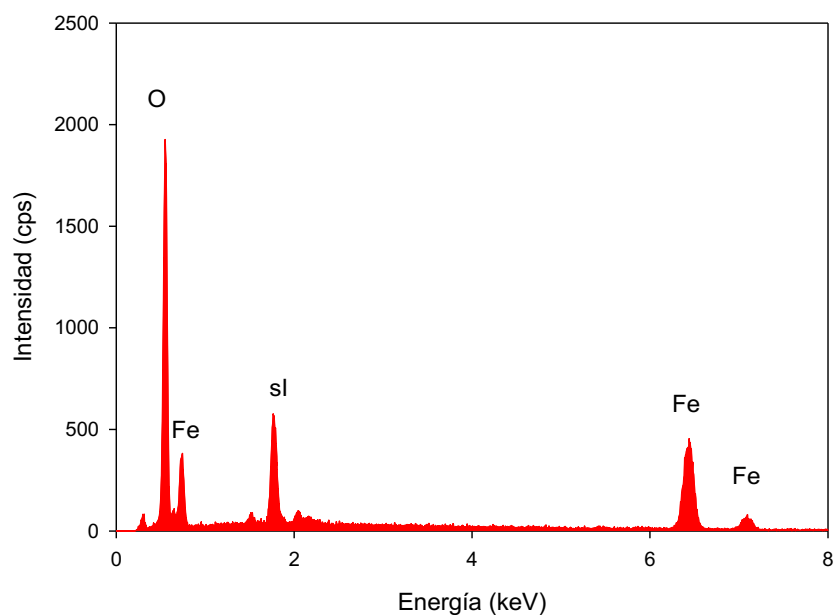


Figura 4.27 Espectro de composición química elemental de la zona P3 de la Figura 4.25.

Matsuno estudió la formación de poros durante la oxidación isotérmica en aceros de carbono bajo y concluyó que, al estar expuestos a temperaturas superiores a 850°C, estos poros se formaban debido a la tensión de oxidación. Por lo tanto, la pérdida de la homogeneidad observada a temperatura mayor a los 850°C puede atribuirse a la tensión inducida durante el crecimiento del óxido [51].

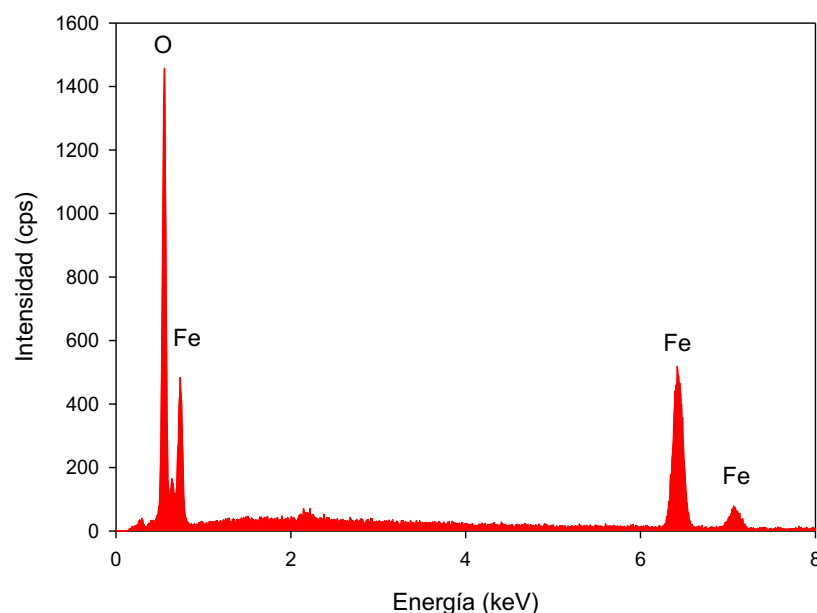


Figura 4.28 Espectro de composición química elemental de la zona P2 de la Figura 4.25.

#### 4.5.6 Caracterización microestructural del Acero 3 oxidado a 1000°C en aire seco y vapor de agua.

En la Figura 4.29 se presenta la micrografía mediante MEB de la sección transversal de la muestra denominada como Acero 3, la cual fue oxidada a 1000°C durante 25 minutos en aire seco y vapor de agua. En dicha micrografía se observa una gran irregularidad en la capa de óxido de hierro, mostrando principalmente las fases FeO y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Los resultados obtenidos de las muestras por espectro de composición química obtenido del análisis de rayos-X en el MEB de los puntos P1, P2 y P3 se muestran en las figuras 4.30, 4.31 y 4.32. Al igual que en el estudio anterior, se hace notar la diferencia en la formación de la capa, se observa más gruesa, con un poco de mayor uniformidad y con fases más definidas. En la parte superior del metal interface oxido-metal se aprecian unos cristales de óxido, los cuales se puede predecir que son cristales de wustita FeO y SiO<sub>2</sub>, para los cuales que al momento de reaccionar se pueden transformar en fayalita y después apreciar una fase uniforme.



La investigación publicada por Martínez-Cázares y col. describía la oxidación de aceros con aleaciones de silicio tras ser sometidos a temperaturas altas. Se descubrió que en una muestra de acero con silicio cuya exposición a una temperatura de 950°C por 20 minutos formó una capa de óxido compuesta principalmente por wustita. La misma muestra fue expuesta ahora a 1180°C, en donde la capa formada de óxido se compuso de fayalita  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  como elemento principal en esa ocasión. La muestra de acero con cobre, al ser expuesta a la temperatura más baja, formó una capa de óxido que contenía wustita y magnetita; sin embargo, la composición química del óxido cambió al ser expuesto el material a una temperatura de 1180°C, siendo ahora wustita y óxido de cobre los principales componentes de la capa [52].

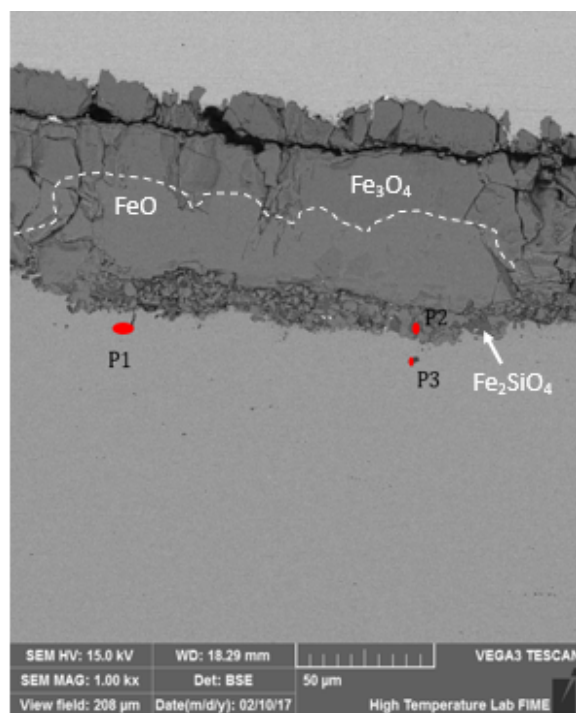


Figura 4.29 Micrografía de MEB obtenida del Acero 3 oxidado a 1000°C durante 25 minutos en aire seco y vapor de agua.

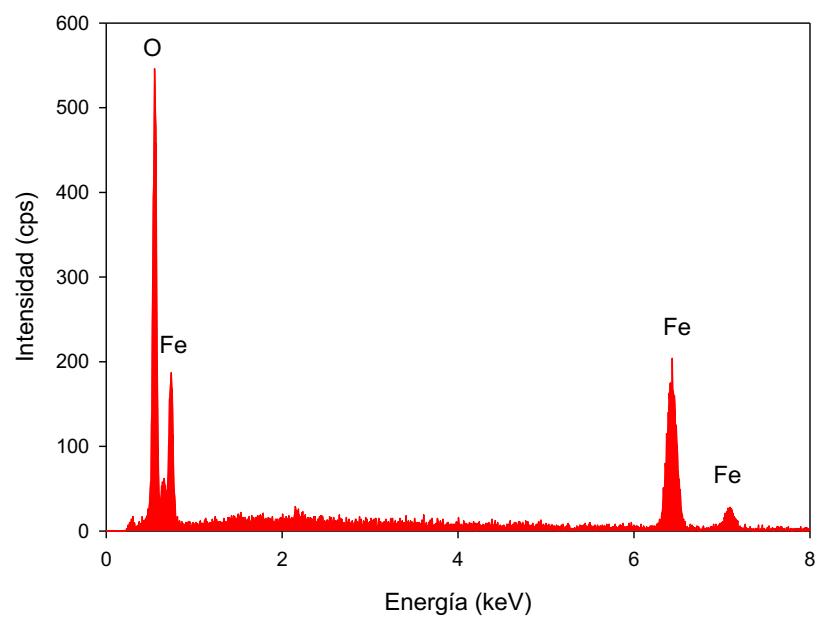


Figura 4.30 Espectro de composición química elemental en la zona P1 de la Figura 4.29.

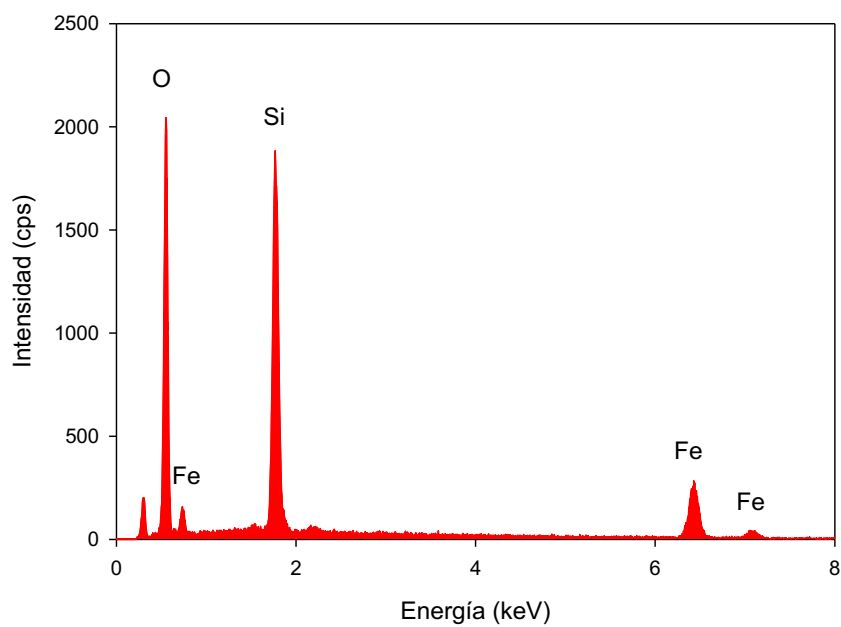


Figura 4.31 Espectro de composición química elemental en la zona P2 de la Figura 4.29.

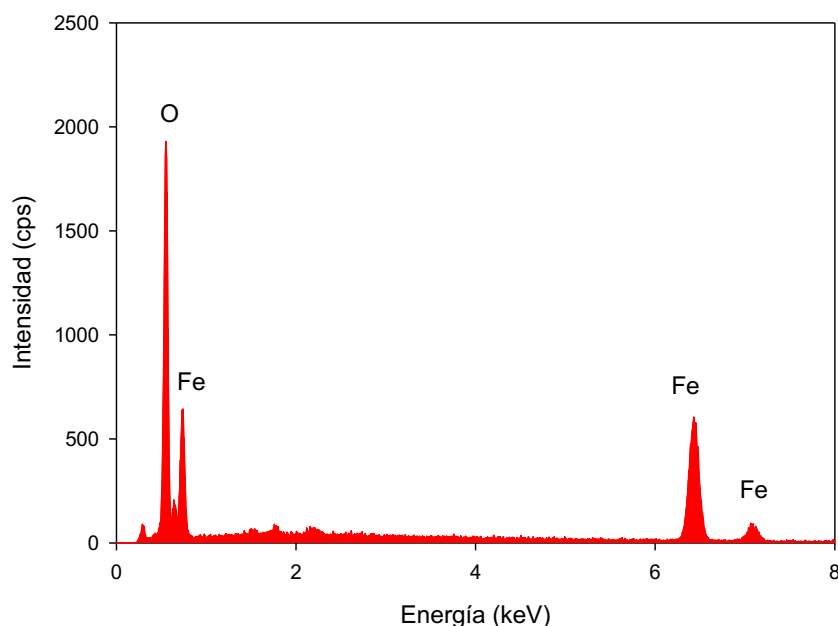


Figura 4.32 Espectro de composición química elemental en la zona P3 de la Figura 4.29.

#### 4.6 Resultados del estudio de la cinética de decapado de aceros.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos del proceso de decapado de los tres aceros oxidados a 800 y 1000°C durante un tiempo de 25 minutos. Todos los aceros fueron oxidados bajo las mismas condiciones y fueron expuestos a un tiempo total de decapado de 5 minutos en una solución de ácido clorhídrico al 14 % a 80°C simulando el proceso de decapado de aceros.

En las figuras 4.33 y 4.34 se observan las curvas de decapado de los tres aceros oxidados a 800°C en las atmósferas de aire seco y aire seco con vapor de agua respectivamente, donde se observa que el Acero 2 (línea roja) es el que pierde menos material respecto a los otros dos aceros (líneas verde y azul). El Acero 2 de acuerdo a ambas gráficas debe de tener una mejor adhesión al sustrato que el Acero 3 ya que este contenía más porcentaje de silicio; por lo tanto, la remoción de la capa de óxido tiende a retrasar la

degradación debido a que el ácido clorhídrico tiene que atacar a la capa de fayalita  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , que presenta alta resistencia.

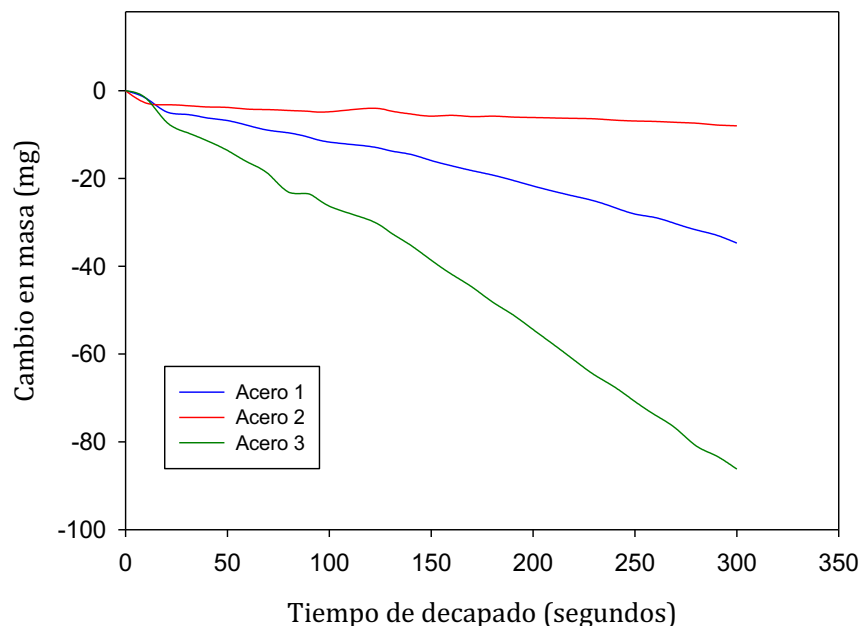


Figura 4.33 Curva de decapado de los aceros oxidados a 800 °C durante 25 minutos a un tiempo de decapado de 5 minutos en atmósfera de aire.

Debido a lo mencionado es que se ve o aprecia poca variación en las curvas mencionadas de cambio en masa con respecto al tiempo en segundos. De esta manera el desprendimiento de la capa es más lento y otro punto que se puede observar es que el comportamiento de las curvas tiende a ser semejante en ambas condiciones.

Se distingue en la Figura 4.33 que las tres muestras de acero presentan un cambio gradual, sin alteraciones considerables en la curva de cambio de masa con respecto al tiempo, caso contrario a la Figura 4.34, donde el cambio en la curva en los Aceros 1 y 2 en los primeros segundos es muy drástico, es decir, tiene una caída de masa inmediata al ser expuestos a la solución de ácido clorhídrico, posterior a eso, la curva se regulariza y logra mantenerse en una evolución constante, sin quiebres notorios.

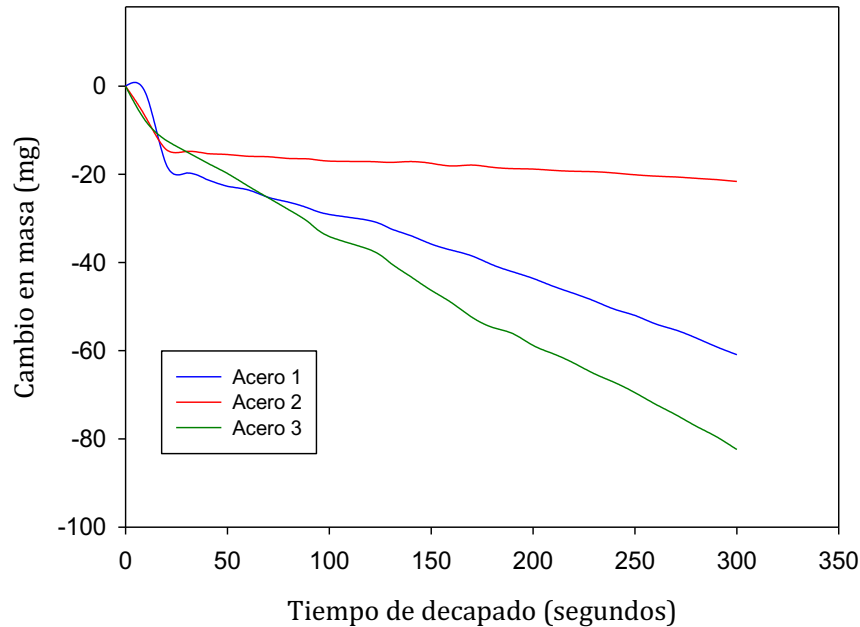


Figura 4.34 Curva de decapado de los aceros oxidados a 800 °C durante 25 minutos a un tiempo de decapado de 5 minutos en atmósfera de aire seco y vapor de agua.

El Acero 1 contiene un 0.32 % de silicio, mismo que va incrementando en el Acero 2, que posee 0.52 % y el Acero 3, con 0.79 %, por lo que se relaciona que, a menor cantidad de silicio, el cambio de masa con relación al tiempo es mucho más variable. Francis y Jutson concluyeron en su estudio que una reducción en el contenido de silicio en el acero provoca la aparición de una fase de óxido rica en hierro, resultando en un índice de difusión de cationes enlazados, mientras que un incremento en el contenido de silicio reduce la adhesión de la capa superficial de óxido de cromo. Dentro de sus conclusiones, explican también que la formación de una capa delgada de óxido que contenga silicio durante la fase metal/óxido es esencial para mantener una película más protectora en el acero a altas temperaturas [56].

En las figuras 4.35 y 4.36, que representan las curvas a los aceros decapados a 1000°C, se observa que la remoción de la capa de óxido tiende a ser mayor a poco tiempo de estar en contacto con la solución ácida. En la Figura 4.35, podemos apreciar que el Acero 1 fue el que presentó una mayor variación en la curva, cambiando de forma

considerable al pasar de los 150 segundos en la solución de ácido clorhídrico, expuesta en atmósfera de aire seco. Esta misma reacción también se presenta, aunque no de una forma tan variable, al ser expuesto a la atmósfera de aire seco y vapor de agua. Tal comportamiento pudiera deberse al bajo contenido de silicio que se encuentra en el Acero 1, a diferencia de los Aceros 2 y 3 donde se va incrementando.

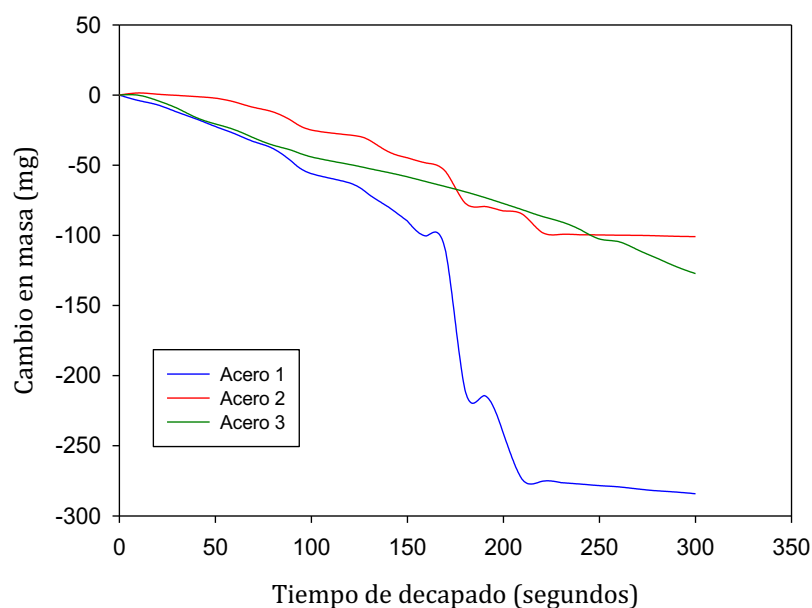


Figura 4.35 Curva de decapado a 1000 °C durante 25 minutos de oxidación en un tiempo de decapado de 5 minutos en atmósfera de aire seco.

Ramírez Cuéllar hace referencia a este tipo de fenómeno en un estudio comparativo de tres diferentes aceros de bajo carbono se observaron los efectos relativos de agregar aluminio, silicio y titanio sobre la formación del óxido. Explica que en este estudio los aceros Al-K y Ti-S mostraron una ganancia en peso muy similar, en cambio, el acero Si-S fue consistentemente más bajo y resistente a la oxidación que los otros dos a temperaturas menores a 1200 °C [61]. Las curvas de decapado de los aceros oxidados a 800°C tienen a un comportamiento lineal caracterizadas por una sola etapa, mientras que a 1000°C todas presentan la misma tendencia matemática; es decir, empiezan lentos, después, se aprecia un quiebre y de forma posterior la remoción, tienen un comportamiento parabólico. La investigación de Gabriela Martínez realiza un comparativo en el que, al exponer el acero con cobre a 950 °C, para los 3 tiempos de

oxidación, se observó un comportamiento similar, donde se presentaron los tres óxidos de hierro más fayalita, pero en el estudio de oxidación a esta temperatura no se presentó enriquecimiento de cobre probablemente debido a que no se supera su punto de fusión ( $1083\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y su difusión en hierro es muy lenta a esta temperatura. Debido a esto permanece en el acero y no se muestran zonas de concentración de este si no que se encuentra disperso en la microestructura [58]. El artículo de Sherwood y Shatynski describe los efectos de la temperatura en la adherencia del óxido en muestras de acero 1018 que fueron oxidadas a temperaturas ( $900$ ,  $1000$  y  $1100^{\circ}\text{C}$ ) y posteriormente sometidas al decapado por presión de agua y aire frío. El cambio de masa entre las muestras permite observar un comportamiento radicalmente diferente. Las muestras revelan que el agua rociada removi6 la mayor parte de la capa de 6xido para muestras oxidadas a  $900$  y  $1100^{\circ}$ , pero en las muestras expuestas a  $1000^{\circ}\text{C}$  la cantidad de 6xido removido fue menor. Si dichas muestras son expuestas a la oxidaci6n por altas temperaturas en un periodo m6s largo, se logra un decapado menor. La remoci6n del acero 1018 depende de la temperatura del ciclo de oxidaci6n y el tiempo de este antes del proceso de decapado con agua a roc6o [59].

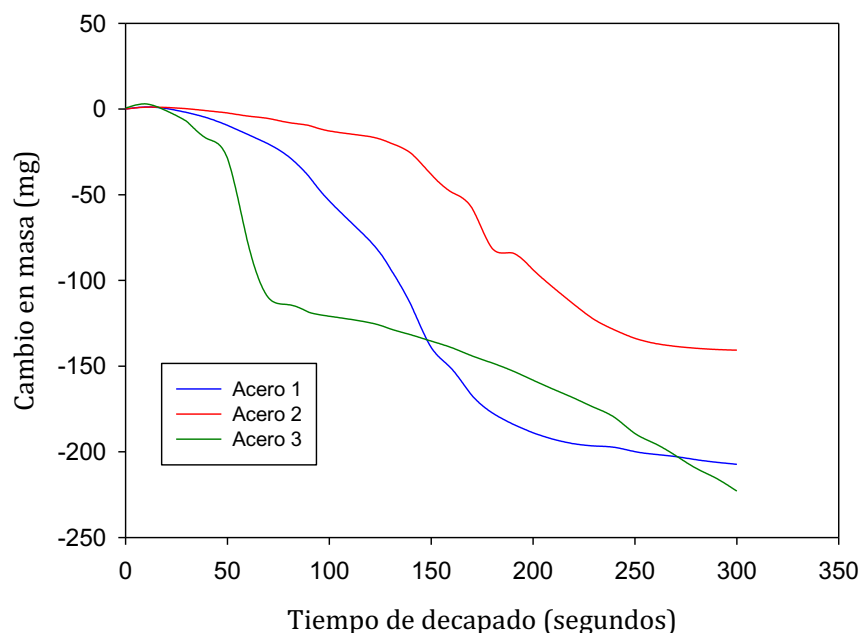


Figura 4.36 Curva de decapado a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 25 minutos de oxidaci6n en un tiempo de decapado de 5 minutos en atm6sfera de aire seco y vapor de agua.

#### 4.7 Caracterización superficial después de las pruebas de decapado.

Después de las pruebas de decapado las superficies de las muestras oxidadas a 1000°C y decapadas fueron analizadas mediante MED-EDX, donde se pudo observar el daño presentado en cada una de las muestras en función al tiempo de exposición en la solución para realizar el decapado y del contenido de silicio, tal como se muestra en la Figura 4.39.

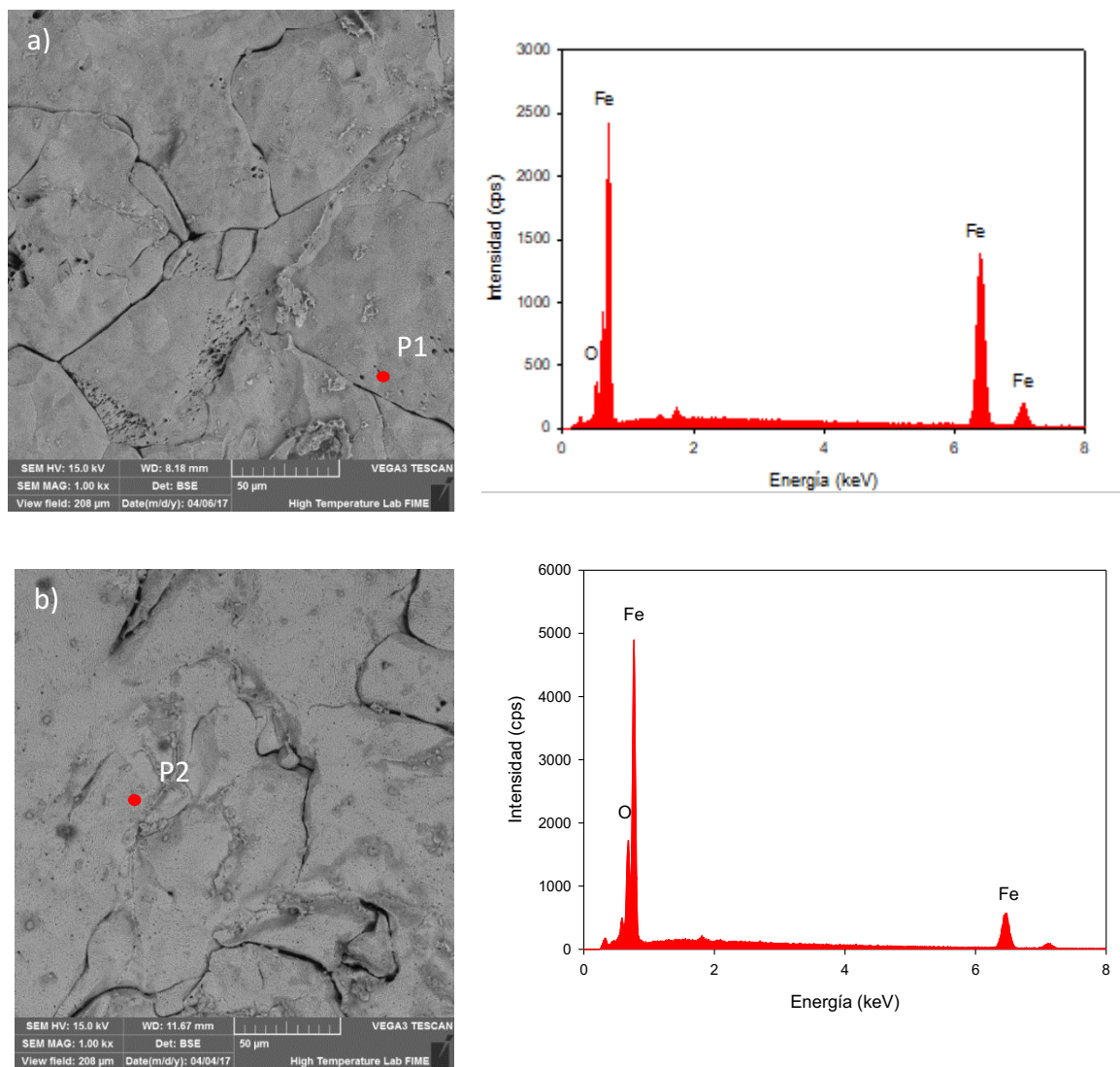


Figura 4.37 Muestra del Acero 1 decapado después de ser oxidada durante 25 minutos a 1000°C en atmósfera de a) aire seco y b) aire seco + vapor de agua.



Se presenta una mayor degradación en el Acero 1, seguido del Acero 2 y por último el Acero 3, ya que el ácido ataca la capa de óxido y entre mayor sea ésta es más difícil removerla; cuando se logra esto se deja el metal al descubierto y genera un ataque directo. Esto puede variar de acuerdo con el espesor de la muestra estudiada.

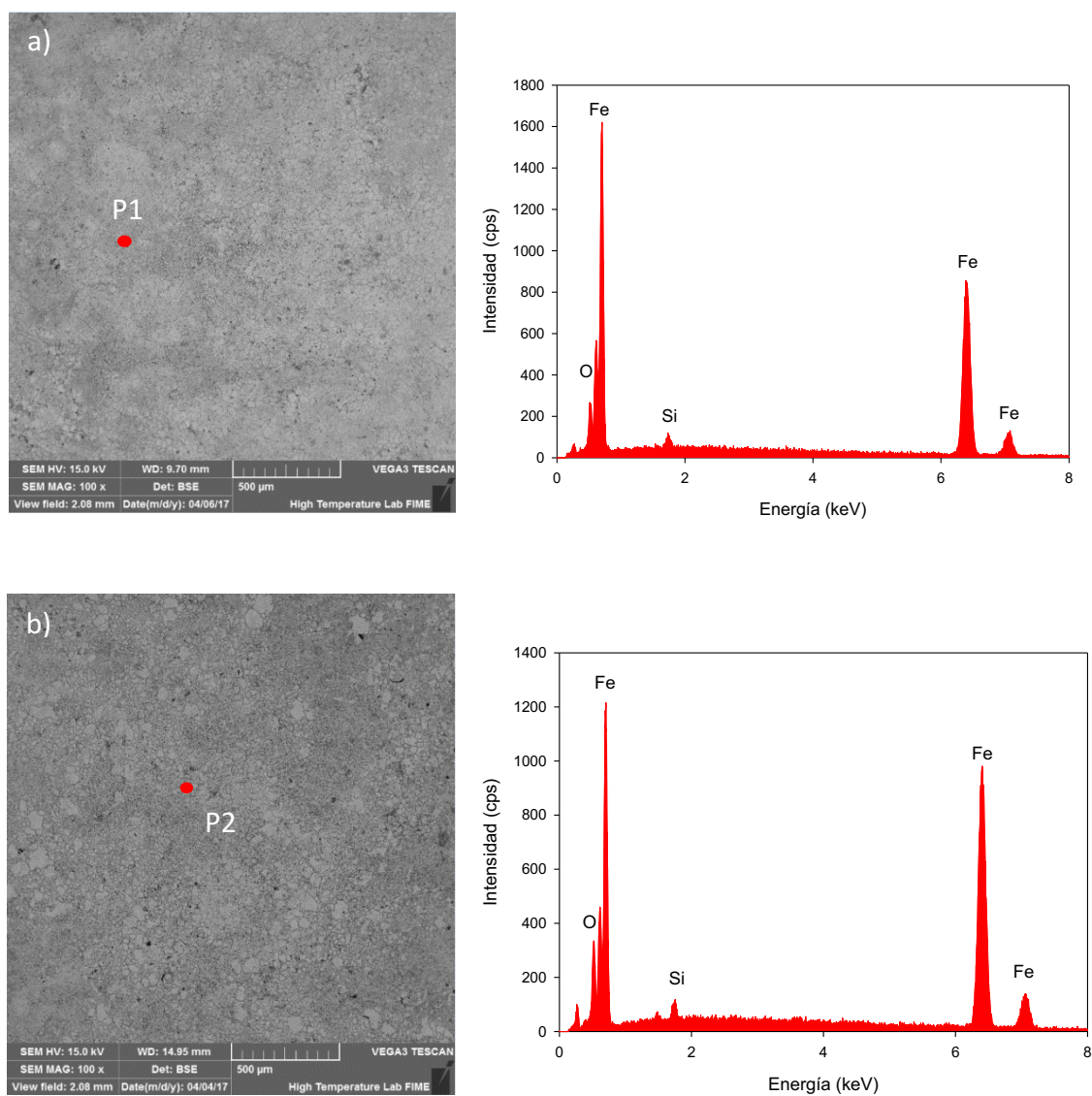


Figura 4.38 Muestra del Acero 2 decapado después de ser oxidada durante 25 minutos a 1000 °C en atmósfera de a) aire seco y b) aire seco + vapor de agua.

La eficiencia del proceso de decapado depende principalmente de la naturaleza del óxido presente en la superficie del acero. [58]. Un estudio dirigido por Chen y col, señaló que la capa compuesta de una cobertura de magnetita interfacial y una mezcla eutectoide  $\alpha$ -acero/magnetita necesitaron mayor tiempo de decapado a comparación de la capa que contiene una larga porción de wustita [57].

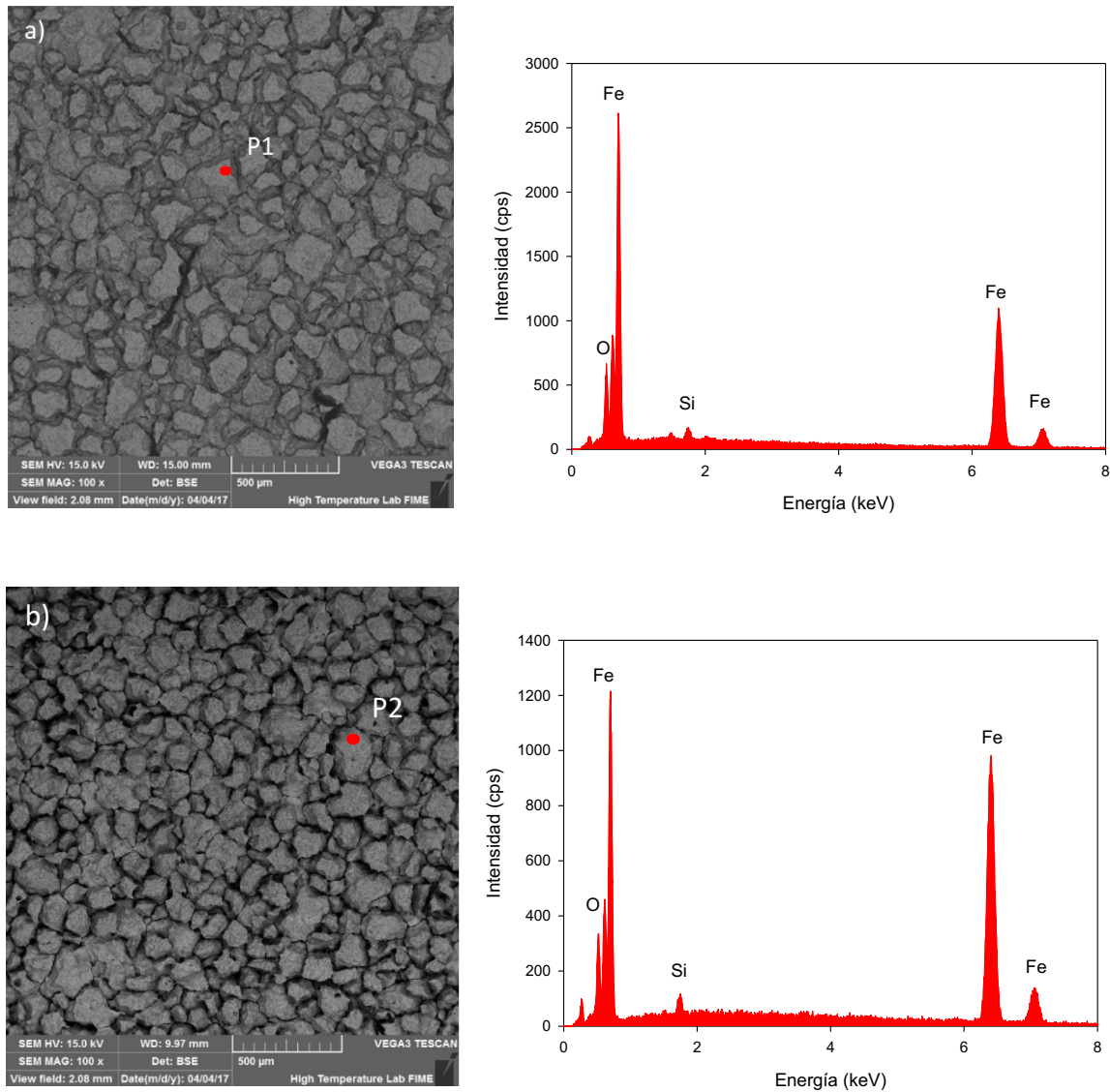


Figura 4.39 Muestra del Acero 3 decapado después de ser oxidada durante 25 minutos a 1000 °C en atmósfera de a) aire seco y b) aire seco + vapor de agua.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  es responsable de la formación del óxido adherente al metal, debido a que este tipo de óxido causa problemas al someter al acero en el proceso de remoción mecánica, y de acuerdo con Tominaga y colaboradores, el tamaño del grosor de la capa de óxido es de acuerdo a la temperatura de oxidación [60], esto quiere decir que a mayor temperatura mayor presencia de oxidación.

La investigación realizada por Martínez Cázares explica que para lograr que el proceso de decapado sea eficiente es necesario que: a) la formación de la capa de óxido sea de un espesor uniforme durante la laminación, con el fin de que el decapado lo remueva de manera pareja o b) que no exista ninguna capa que obstruya el óxido, lo cual es imposible. Para que el decapado sea eficiente se requiere de: 1) la formación de una capa de óxido de espesor uniforme durante la laminación, para que el decapado lo remueva uniformemente o 2) que no exista capa alguna lo cual es prácticamente imposible. En casos donde el óxido presenta una adhesión fuerte como con la fayalita, estos óxidos son difíciles de remover y causan que el óxido sea laminado en el acero, lo cual representa una pérdida del material [52].

Ramírez Cuéllar coincide con que la remoción del óxido es compleja por lo que una serie de mecanismos adicionales deben de ocurrir para removerlo de forma efectiva, uno de éstos es la generación de esfuerzos térmicos y de corte suficiente para remover el óxido, estos están íntimamente relacionados con la diferencia de temperatura al descascarar. Es de considerar el hecho que algunos estudios refieren la importancia en los espesores de óxido secundario al momento de decapado. Se ha encontrado que espesores gruesos dificultan en algunos casos una buena remoción del óxido por el decapado [61].

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSIONES

1. Las variables más importantes a considerar durante los experimentos de oxidación a alta temperatura de los aceros estudiados fueron la temperatura, atmósfera y el tiempo de exposición, los cuales afectan considerablemente el crecimiento, composición y características de la capa de óxido formado.
2. Para los aceros de estudio se encontró que conforme se incrementa el tiempo de exposición y la temperatura los aceros presentan mayor oxidación, esto debido a que al incrementar la temperatura se incrementa la difusión de los iones del metal que reaccionan con los aniones del oxígeno, expresado como un incremento en masa en el acero expuesto en ambas atmósferas estudiadas.
3. Para esta investigación, se encontró que los contenidos silicio en los aceros, modifican su comportamiento a la oxidación al ser expuestos a altas temperaturas y por lo tanto afectarían el desarrollo y la mecánica de los procesos de trabajado de estos materiales a alta temperatura y su calidad superficial siempre y cuando no sean removidos adecuadamente en procesos como el decapado.

4. Los resultados de las cinéticas de oxidación para los aceros en estudio, presentan una tendencia de oxidación parabólica de acuerdo a la ley propuesta por Wagner y su velocidad expresada como coeficiente de oxidación parabólico y tendencia a oxidación expresada como energía de activación depende de la atmósfera oxidante
5. Las capas de óxido formadas en este estudio no son diferentes a los de proceso de oxidación normal y se componen principalmente por wustita ( $\text{FeO}$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Además, existe la formación de una capa delgada fayalita  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  cuyo espesor depende del contenido de silicio en los aceros y en la atmósfera oxidante. Se presenta mayor oxidación en una atmósfera rica en aire seco y vapor de agua debido a que se dispone mayor cantidad de oxígeno para provocar reacciones en el metal.
6. En estos aceros la fase de óxido fayalita se adhiere perfectamente al acero provocando que al ser removido el óxido afecte la calidad superficial y que tarde más tiempo en ser revido.
7. El silicio impacta directamente en el crecimiento general de la capa de los aceros estudiados aún en estos bajos porcentajes, al promover la formación de la fase fayalita  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . Este óxido es responsable de reducir la difusión de iones hierro a través de la capa y por lo tanto reduce su crecimiento de todo el óxido en conjunto.

# TRABAJO A FUTURO

Se planea continuar la investigación de este proyecto mediante el estudio de la cinética de oxidación en estos materiales en diferentes temperaturas (1100 y 1150 °C), con tiempos de oxidación (10, 20, 30, 40 y 50 min), condiciones representativas de aire seco y vapor de agua.

De esta manera se tendría la representación completa del fenómeno de oxidación a alta temperatura que se presenta en todas las etapas de procesos de manufactura que involucran estas variables, desde los 800 a 1150 °C.

Además, el conocer el comportamiento mecánico de la formación de los óxidos, ayudaría a reducir, manipular y evitar la presencia de estos en el acero, por lo que reduciría directamente las pérdidas de material, y sabríamos el comportamiento del decapado a temperaturas nuevas por estudiar.

# BIBLIOGRAFÍA

- [1] CINGARA, A., et al. Processing, Microstructure and Properties of HSLA Steels. Met. Soc. AIME, Warrendale, PA, 1988, p. 91-114.
- [2] MAGGI, S.; MURGIA, M. Introduction to the metallurgic characteristics of advanced high-strength steels for automobile applications. Welding International, 2008, vol. 22, no 9, p. 610-618.
- [3] BIRKS, Neil; MEIER, Gerald H.; PETTIT, Frederick S. Introduction to the high temperature oxidation of metals. Cambridge University Press, 2006.
- [4] NADERI, Malek, et al. Semi-hot stamping as an improved process of hot stamping. Journal of Materials Science & Technology, 2011, vol. 27, no 4, p. 369-376.
- [5] MOORE, Walter J. Parabolic rate constants and diffusion mechanisms in oxides and sulfides. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1959, vol. 63, no 7, p. 794-798.
- [6] MARTÍNEZ, G. Oxidación a alta temperatura de aceros con silicio y cobre. Tesis Maestría, UANL, México, 2011.
- [7] WAGNER, Carl. Theorie der geordneten Mischphasen. III. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1933, vol. 22, no 1, p. 181-194.
- [8] GUTIÉRREZ, J. Oxidación a alta temperatura en aceros que contienen titanio y boro para aplicaciones de estampado en caliente. Tesis Maestría. UANL, México, 2015.
- [9] BRADFORD, S. A. Fundamental of corrosion in gases, corrosion 13. ASM, Materials park, 2001, p. 62-76.
- [10] KHANNA, Ashish S. Introduction to high temperature oxidation and corrosion. ASM international, 2002.

- [11] SMIGELSKAS, A. D.; KIRKENDALL, E. O. Zinc diffusion in alpha brass. Trans. Aime, 1947, vol. 171, no 1947, p. 130-142.
- [12] PFEIL, L. B. The oxidation of iron and steel at high temperatures. J. Iron Steel Inst., London, 1929, vol. 119, p. 501-547.
- [13] KUBASCHEWSKI, O.; HOPKINS, B. Oxidation of Metals and Alloys [Russian translation], Metallurgiya, Moscow, 1965. Google Scholar, p. 26.
- [14] SHIMIZU, K., et al. On the nature of “easy paths” for the diffusion of oxygen in thermal oxide films on aluminum. Oxidation of metals, 1991, vol. 35, no 5, p. 427-439.
- [15] Hirai E et al. In: Cold Rolling: Technology and Products Symposium, February 2000, Jamshedpur, vol. 1. p. 11-9.
- [16] LAW, J. T. The high temperature oxidation of silicon. The Journal of Physical Chemistry, 1957, vol. 61, no 9, p. 1200-1205.
- [17] BEDWORTH, R. E.; PILLING, N. B. The oxidation of metals at high temperatures. J Inst Met, 1923, vol. 29, no 3, p. 529-582.
- [18] DAVIES, M. H.; SIMNAD, M. T.; BIRCHENALL, C. E. On the Mechanism and Kinetics of the Scaling of Iron. JOM, 1951, vol. 3, no 10, p. 889-896.
- [19] MACKEY, Erin D., et al. Guidelines for Using Stainless Steel in the Water and Desalination Industries. Journal-American Water Works Association, 2017, vol. 109, no 5, p. E158-E169.
- [20] DIÉZ-ERCILLA, M., et al. Oxidation of silicon steels. Corrosion engineering, science and technology, 2004, vol. 39, no 4, p. 295-300.
- [21] VILLAFañE, A. Martínez, et al. Oxidación en Alta Temperatura. Notas de Clase, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 2004.
- [22] MCCARRON R.L. & SHULZ J.W. The effects of water vapour on the oxidation behavior of some heat resistant alloys. Proceeding Symposium on high Temperature Gas-Metal Reactions in Mixed Environments, New York, AIME, 1973, pp.360.



- [23] TUCK C.W., ODGERS M. & SACHS K., Corrosion Science, Vol. 9, 1969, pp. 271.
- [24] Nakai M. et al. Correlation of high-temperature steam oxidation with hydrogen dissolution in pure iron and ternary high-chromium ferritic steel. *ISIJ International*, Vol. 45, 2005, pp. 1066-1072.
- [25] MARIS-SIDA M.C., MEIER G.H. y PETTIT F.S. *Metallurgical and Materials Transactions A*. Vol. 34A, 2003, pp. 2609.
- [26] MONTES-RODRÍGUEZ M.L. Estudio teórico termodinámico y cinético de la oxidación a altas temperaturas de aleaciones binarias, Tesis doctoral, 2010, Instituto Politécnico Nacional, México.
- [27] MARULANDA, A.J.L ; REMOLINA M.A.; BARÓN, J.A. Oxidación en vapor de agua del acero inoxidable AISI 317 A 700 Y 750°C. *Dyna*, 2013, vol. 80, no 179.
- [28] EAGLESON, M. *Concise encyclopedia chemistry* (revised edition), Walter de Gruyter, 1994, p. 834.
- [29] ASKELAND, Donal R., "Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Thomson Editores. México, 1998.
- [30] LANGE, Kurt. *Hanbook of metal forming*. United States of de America. McGraw-Hill. 1976.
- [31] GROOVER, Mikell P. *Fundamentos de manufactura moderna*, McGraw Hill, 3ra edición, México, 2007.
- [32] ASTM A380-13 Standard practice for cleaning, descaling, and passivation of stainless steel parts, equipment, and systems. ASTM International, 2015, West Conshohocken, PA, USA.
- [33] M. Durand. *Microstructure of Steels and Cast Iron*. Springer. New York, 2004.
- [34] Castañeda S, Bolívar F, Pérez F. Study of oxyhydroxides formation on ferritic steel and CVD-FBR coated by Al in contact with Ar + 40 % H<sub>2</sub>O at 650 °C by TG-Mass Spectrometry. *Oxid. met.* 2010; 74:61-78.

- [35] TORRES, Martín. Crecimiento y deformación del óxido durante la laminación en caliente de aceros de bajo carbono. Tesis de grado maestría. U.A.N.L., 1992.
- [36] C. Wagner, "Theory of the Tranishing Process", Z. Phys. Chem. (B.), Vol. 21, 1933, pp.25-41.
- [37] E. J. Janitsky and M. Baeyertz, "Metals Handbook", American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1939, pp. 515-518.
- [38] MARTÍNEZ, Cázares. Oxidación a alta temperatura de aceros con silicio y cobre. Tesis de grado maestría. U.A.N.L., 2011.
- [39] Mouayd, A.A.; Koltsov, A.; Sutter, E.; Tribollet, B. Effect of silicon content in steel and oxidation temperature on scale growth and morphology. Mater. Chem. Phys. 2014, 143, 996–1004.
- [40] Noval, V. E.; Ochoa-Puentes, C.; Carriazo, J. G. Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea Rev. Colomb. Quim. 2017, 46 (1), 42-59. DOI: <http://dx.doi.org/10.1544/rev.colomb.quim.vlnl.62831>
- [41] 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.
- [42] T. Amano, K. Yamada, M. Okazaki, M. Takeda y T. Onishi, Materials, "High Temperature Oxidation of Fe-3Si Alloy", Science Forum, Vols. 461-464, 2004, pp. 169-174.
- [43] A.M. Limarga, D.S. Wilkinson, G.C. Weatherly. Modeling of oxidation-induced growth stresses. Scripta Materialia 50, (2004), pp. 1475–1479.
- [44] BALBOA, García. Daño superficial en aceros con silicio por óxido líquido. Tesis de grado maestría. U.A.N.L., 2012.
- [45] J. S. Sheasby, W. E. Boggs, and E. T. Turdogan. Metal Science 18. 1984. p. 127.

- [46] Basabe, V. S. & Szpunar, J. A. Growth Rate and Phase Composition of Oxide Scales during Hot Rolling of Low Carbon Steel. *ISIJ International*, Vol. 44 (2004), No. 9, p. 1554.
- [47] Chattopadhyay, A., & Chanda, T. Role of silicon on oxide morphology and pickling behaviour of automotive steels. *Scripta Materialia* 58 (2008), pp. 882–885.
- [48] Bei He, Guang Xu, Mingxing Zhou and Qing Yuan. Effect of Oxidation Temperature on the Oxidation Process of Silicon-Containing Steel. *Metals*. 2016. p. 2.
- [49] Suarez, L.; Schneider, J.; Houbaert, Y. High-Temperature oxidation of Fe-Si alloys in the temperature range 900–1250 C. *Defect. Diffus. Forum*. 2008, 273–276, 661–666
- [50] M. Díez-Ercilla, T. Ros-Yáñez, R. Petrov, Y. Houbaert and R. Colás. Oxidation of silicon steels. *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 2004. Vol. 39, No. 4. p. 295.
- [51] Matsuno, F. *Trans. Iron Steel Inst. Japan*, 20 (1980), p. 413.
- [52] G. M. Martínez-Cázares, R. D. Mercado-Solís, R. Colás and N. F. Garza-Montes-de-Oca. High temperature oxidation of silicon and copper-silicon containing steels. *Ironmaking and Steelmaking*. 2012. VOL 000. NO 000. p. 3.
- [53] U. R. Evans, *The Corrosion and Oxidation of Metals: Scientific Principles and Practical Applications*, Edward Arnold, London, 1961, p. 405.
- [54] A. M. Shams El Din, A. A. E. Hosary, R. M. Salch and M. Abd El Kader, *Werkst. Korros.*, (1977). p. 26.
- [55] Rudy, S.F. *Pickling and acid dipping*. Enequist Chemical Co., Brooklyn, N. Y., p. 183.
- [56] Francis, J. M. & Jutson, J. A. (1968). *The Role of Silicon in Determining the Oxidation Resistance of an Austenitic Steel*. Central Electricity Generating Board, Berkeley Nuclear Laboratories, Berkeley, Glos. Gt. Britain
- [57] R. Y. Chen, W. Y. D. Yuen, and R. Hull, *SEAIQ Quarterly* July 68, (2000).
- [58] L. Suárez, P. Rodríguez-Calvillo, Y. Houbaert y R. Colás. “Oxidation of Ultra Low Carbon and Silicon Bearing Steels”. *Corrosion Science*. Vol. 52. 2010. pp.2044–2049.

- [59] Sherwood, W. & Shatynski, S. R., THE EFFECT OF TEMPERATURE ON OXIDE SCALE ADHERENCE DURING DESCALING OPERATIONS. Materials Engineering Department, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY 12181 (1984).
- [60] J. Tominaga, K. Wakimoto, T. Mori, M. Murakami, T. Yoshimura, Manufacture of wire rods with good descaling properties, Trans. ISIJ 22, pg. 646–656. (1982)
- [61] Ramírez Cuéllar, J., Cinética de crecimiento, mecanismos de remoción y morfología del óxido de hierro en aceros laminados en una planta compacta de productos planos. Tesis de doctorado. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. UANL (2005).
- [62] N.F. Garza-Montes-de-Oca y col., High temperature oxidation of iron and steels. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. UANL (2015).
- [63] Huan Li, Jianqiang Zhang, David J. Young, “Oxidation of Fe–Si, Fe–Al and Fe–Si–Al alloys in CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O gas at 800 °C”. Corrosion Science. Vol. 54. 2012. pp. 127–138.
- [64] W. H. J. Vernon, F. Wormwell & T. J. Nurse, J. Iron Steel Inst., 150 (1944), 81P.
- [65] Al Omar A., Chenaoui A., Dkiouak R., Cabrera J.M y Prado J.M., Rev. Metal. Madrid 42 (2006) 103-113.
- [66] Martínez Villafane, A., Chacón Nava, J. G., Gaona Tiburcio, C., Almeraya Calderón, F. M. y González Rodríguez, J. G. (2011). Oxidación en alta temperatura.
- [67] Smith, W. “Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales”. 3era Edición, España, 1998. Editorial Mc Graw Hill.

# LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1 Composición química de los aceros de estudio	35
Tabla 3.2 Dureza de los materiales a estudiar en condiciones iniciales	41
Tabla 4.1 Tamaño de grano de los aceros estudiados	46
Tabla 4.2 Cambio en masa de las muestras después del proceso de oxidación	50
Tabla 4.3 Coeficiente de oxidación parabólico ( $k_p$ ) para los diferentes aceros estudiados en las dos atmósferas	52
Tabla 4.4 Energía de activación ( $Q$ ) para los diferentes aceros estudiados en ambas atmósferas	53

# LISTA DE FIGURAS

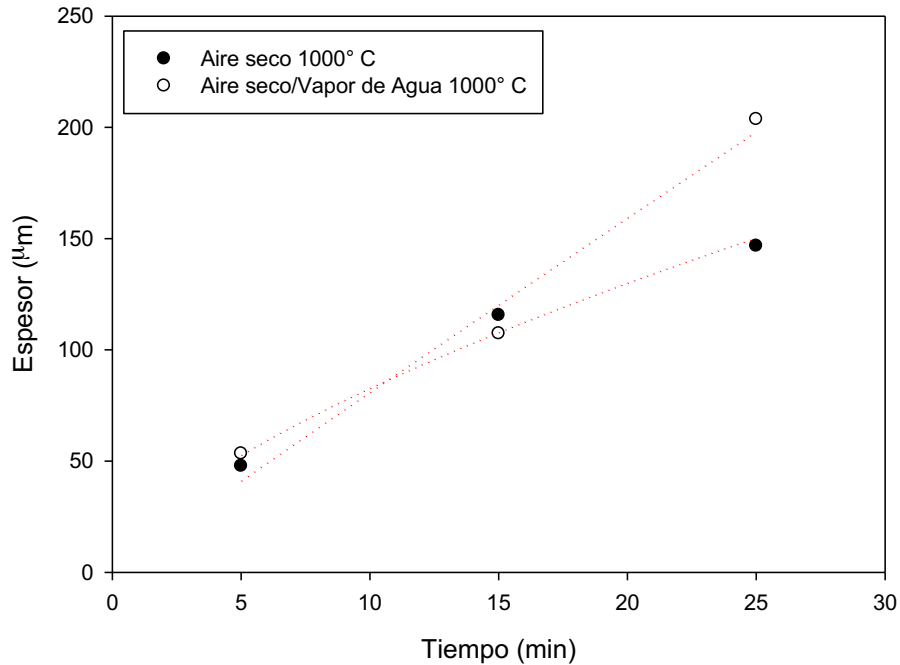
Figura 2.1 Energía libre de formación estándar de algunos óxidos en función de la temperatura	7
Figura 2.2 Semiconductor tipo “p”, Óxido de níquel	8
Figura 2.3 Semiconductor tipo “n”, Óxido de zinc	9
Figura 2.4 Mecanismos de desplazamiento de difusión	12
Figura 2.5 Ejemplo del efecto Kirkendall el cuál se presentan huecos a través de toda la capa en un acero Fe-Si	14
Figura 2.6 Se presenta gráficamente cómo se comportan las cinéticas de oxidación (tiempo vs ganancia en masa)	16
Figura 2.7 Diagrama de fases hierro-carbono	20
Figura 2.8 Mecanismo de oxidación del hierro por encima de 570 °C	21
Figura 2.9 Diagrama de la transición de una oxidación interna de un soluto B a la formación de una capa externa de óxido recién formado (BOv)	25
Figura 3.1 Diagrama esquemático del trabajo experimental	33
Figura 3.2 Los tres materiales de estudio M1: acero 1, M2: acero 2 y M3: acero 3	34
Figura 3.3 Geometría de muestras para experimentación	35
Figura 3.4 Báscula digital “Denver Instrument TP-214”	36
Figura 3.5 Cortadora automática STRUERS ACCUTAN	37
Figura 3.6 Matriz de experimentos para la cinética de oxidación	38
Figura 3.7 Reactor de alta temperatura	39
Figura 3.8 Microscopio óptico OLYMPUS BX51M	41
Figura 3.9. Microdurometro marca SHIMADZU HMV – 2	42
Figura 3.10 Difractómetro marca Bruker modelo D8 Advanced	43
Figura 3.11 Evaporador de oro marca DENTON VACCUM LLC DESK II	44
Figura 3.12 Microscopio electrónico de barrido, marca Tescan modelo Vega3	44
Figura 4.1 Imágenes de microscopía óptica de a) acero 1, b) acero 2 y c) acero 3, en condiciones iniciales; es decir, antes de las pruebas de oxidación	47
Figura 4.2 Cinéticas de crecimiento de óxido	49
Figura 4.3 Porcentaje en peso de silicio presente en el acero vs energía de activación	54

Figura 4.4 Espectro de difracción de rayos-X de las muestras de 800°C durante 25 minutos en atmósfera de aire seco y aire seco + agua del acero 1	55
Figura 4.5 Espectro de difracción de rayos-X de las muestras de 800°C durante 25 minutos en atmósfera de aire seco y aire seco+agua del acero 2	55
Figura 4.6 Espectro de difracción de rayos-X de las muestras de 800°C durante 25 minutos en atmósfera de aire seco y aire seco+agua del acero 3	56
Figura 4.7 Espectro de difracción de rayos-X de las muestras de 1000°C durante 25 minutos en atmósfera de aire seco y aire seco+agua del acero 1	56
Figura 4.8 Espectro de difracción de rayos-X de las muestras de 1000°C durante 25 minutos en atmósfera de aire seco y aire seco+agua del acero 2	57
Figura 4.9 Espectro de difracción de rayos-X de las muestras de 1000°C durante 25 minutos en atmósfera de aire seco y aire seco+agua del acero 3	57
Figura 4.10 Muestra del acero 1 oxidada durante 25 minutos a 1000°C en atmósfera oxidante de a) aire seco y b) aire seco+vapor de agua	58
Figura 4.11 Muestra del acero 2 oxidada durante 25 minutos a 1000°C en atmósfera oxidante de a) aire seco y b) aire seco+vapor de agua	59
Figura 4.12 Muestra del acero 3 oxidada durante 25 minutos a 1000°C en atmósfera oxidante de a) aire seco y b) aire seco+vapor de agua	60
Figura 4.13 Micrografía de MEB obtenida del acero 1 oxidada a 1000 °C durante 25 minutos en aire seco	63
Figura 4.14 Espectro de composición química zona P1 en la Figura 4.13	63
Figura 4.15 Espectro de composición química zona P2 en la Figura 4.13	64
Figura 4.16 Micrografía de MEB obtenida del acero 1 oxidada a 1000 °C durante 25 minutos en aire seco + vapor de agua	66
Figura 4.17 Espectro de composición química zona P1 en la Figura 4.16	66
Figura 4.18 Espectro de composición química zona P2 en la Figura 4.16	67
Figura 4.19 Espectro de composición química zona P3 en la Figura 4.16	67
Figura 4.20 Micrografía de MEB obtenida del acero 2 oxidada a 1000 °C durante 25 minutos en aire seco	69
Figura 4.21 Espectro de composición química zona P1 en la Figura 4.20	69
Figura 4.22 Espectro de composición química zona P2 en la Figura 4.20	70
Figura 4.23 Micrografía de MEB obtenida del acero 2 oxidada a 1000 °C durante 25 minutos en aire seco y vapor de agua	71

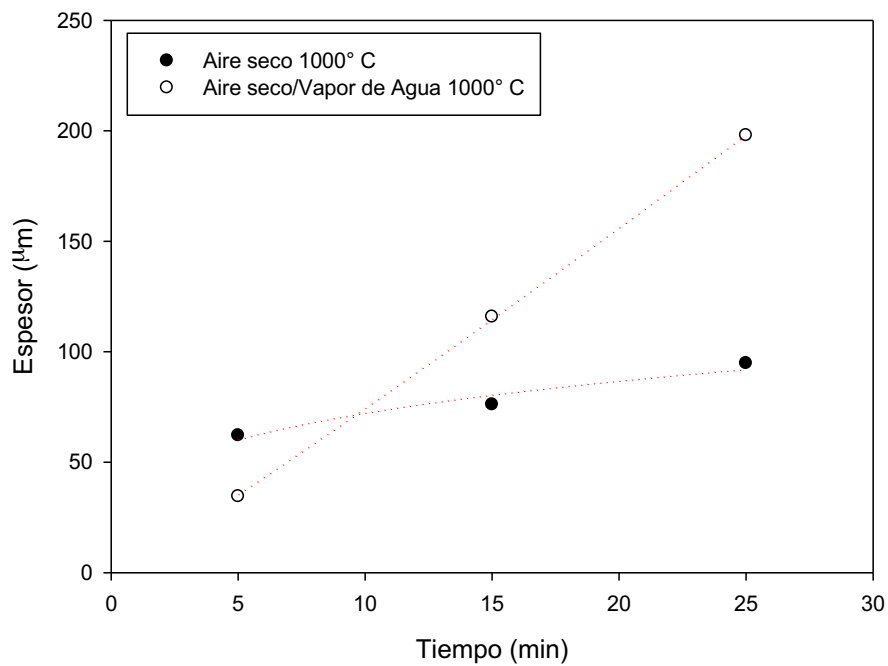
Figura 4.24 Espectro de composición química zona P1 en la Figura 4.23	72
Figura 4.25 Espectro de composición química zona P1 en la Figura 4.23	73
Figura 4.26 Micrografía de MEB obtenida del acero 3 oxidada a 1000 °C durante 25 minutos en aire seco	73
Figura 4.27 Espectro de composición química zona P1 en la Figura 4.26	74
Figura 4.28 Espectro de composición química zona P2 en la Figura 4.26	75
Figura 4.29 Micrografía de MEB obtenida del acero 3 oxidada a 1000 °C durante 25 minutos en aire seco y vapor de agua	76
Figura 4.30 Espectro de composición química zona P1 en la Figura 4.29	77
Figura 4.31 Espectro de composición química zona P2 en la Figura 4.29	77
Figura 4.32 Espectro de composición química zona P3 en la Figura 4.29	78
Figura 4.33 Curva de decapado a 800 °C durante 25 minutos de oxidación en un tiempo de decapado de 5 minutos en atmósfera de aire	79
Figura 4.34 Curva de decapado a 800 °C durante 25 minutos de oxidación en un tiempo de decapado de 5 minutos en atmósfera de aire seco y vapor de agua	80
Figura 4.35 Curva de decapado a 1000 °C durante 25 minutos de oxidación en un tiempo de decapado de 5 minutos en atmósfera de aire seco	81
Figura 4.36 Curva de decapado a 1000 °C durante 25 minutos de oxidación en un tiempo de decapado de 5 minutos en atmósfera de aire seco y vapor de agua	82
Figura 4.37 Muestra del acero 1 oxidada durante 25 minutos a 1000 °C en atmósfera oxidante de a) aire seco y b) aire seco + vapor de agua	83
Figura 4.38 Muestra del acero 2 oxidada durante 25 minutos a 1000 °C en atmósfera oxidante de a) aire seco y b) aire seco + vapor de agua	84
Figura 4.39 Muestra del acero 3 oxidada durante 25 minutos a 1000 °C en atmósfera oxidante de a) aire seco y b) aire seco + vapor de agua	85



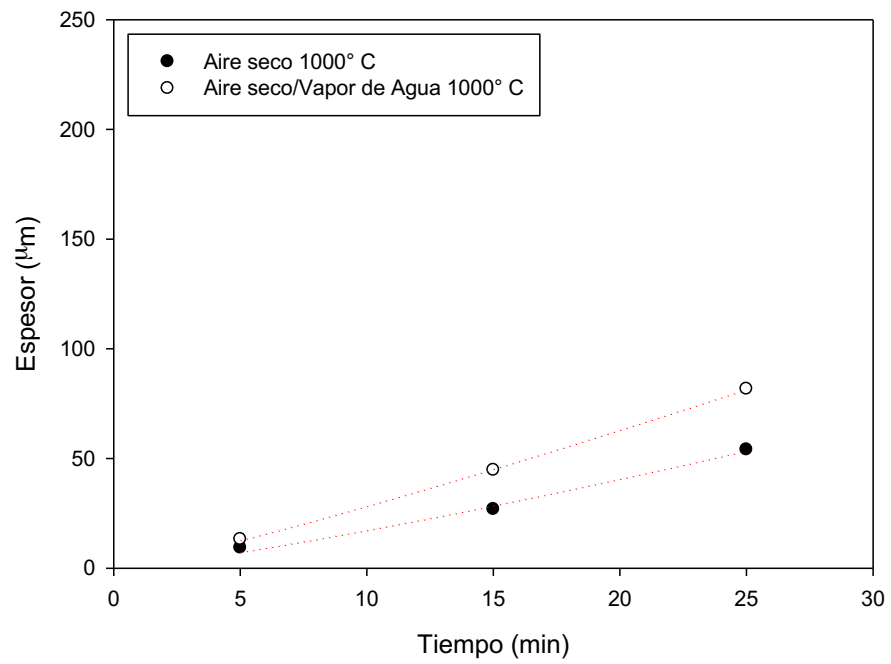
# APÉNDICE A



A1. Incremento en el espesor en el acero 1 a  $1000^\circ\text{C}$ .

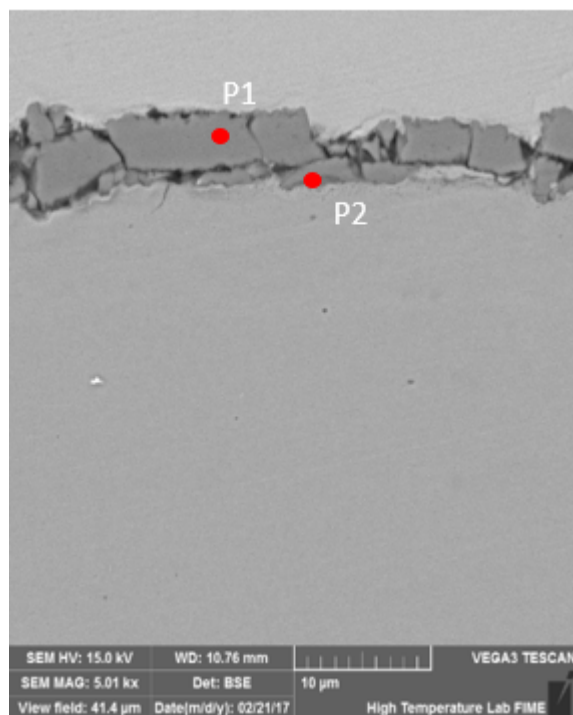


A2. Incremento en el espesor en el acero 2 a  $1000^\circ\text{C}$ .

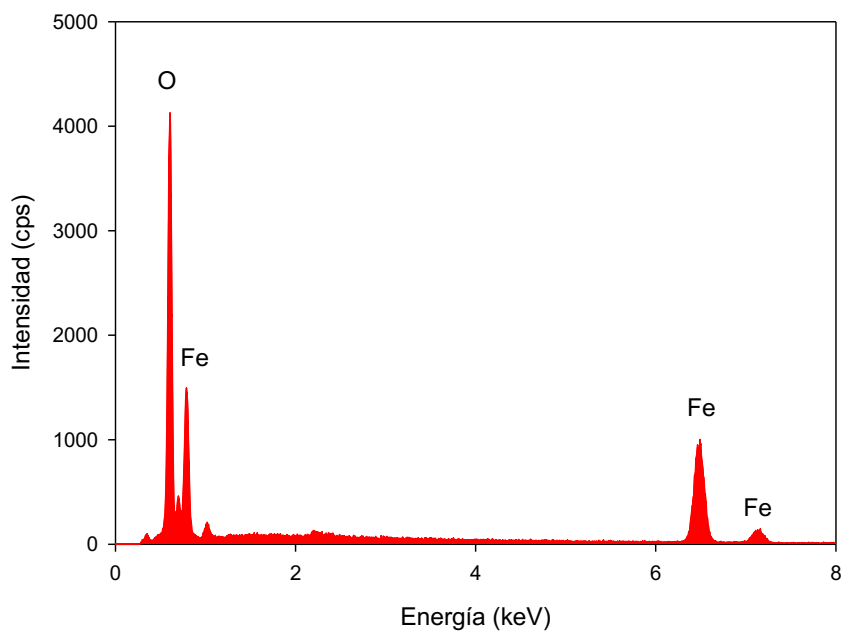


A3. Incremento en el espesor en el acero 3 a 1000° C.

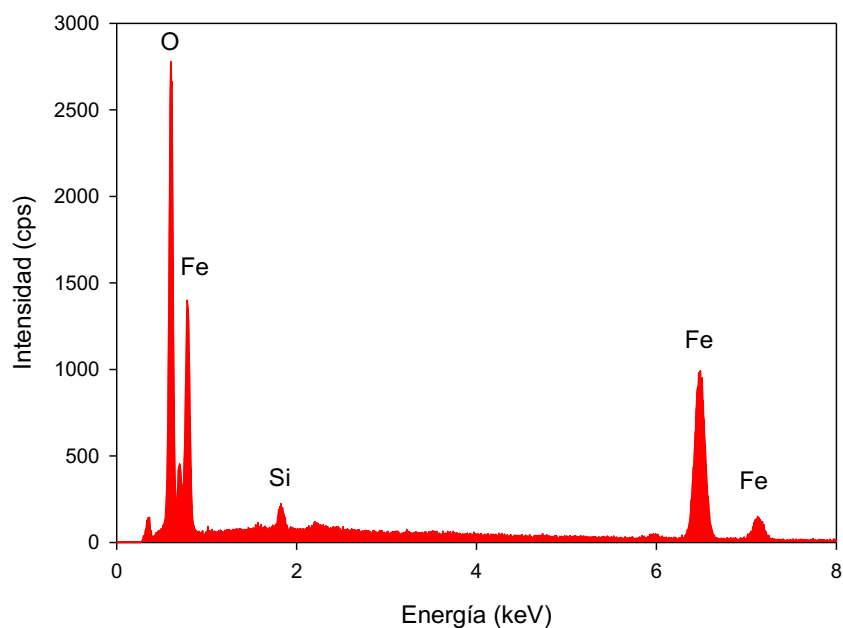
## APÉNDICE B



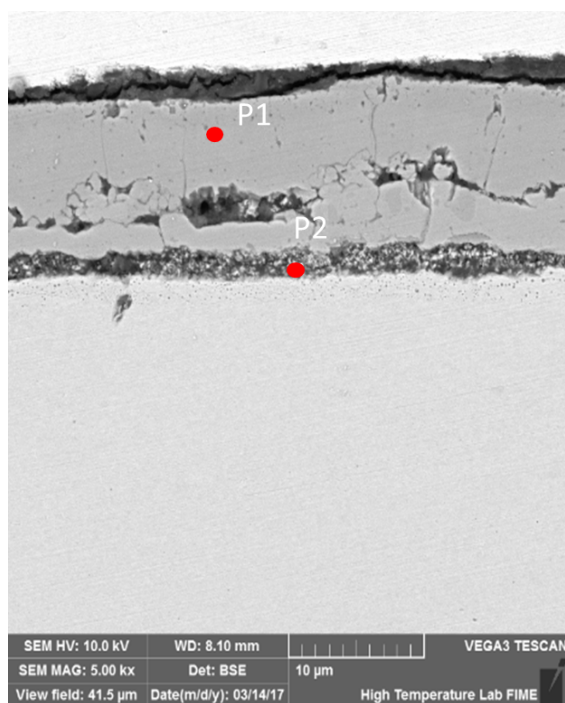
B1. Micrografía en MEB obtenida de la muestra acero 1 con un tiempo de exposición de 25 minutos en condición de aire seco a 800 °C.



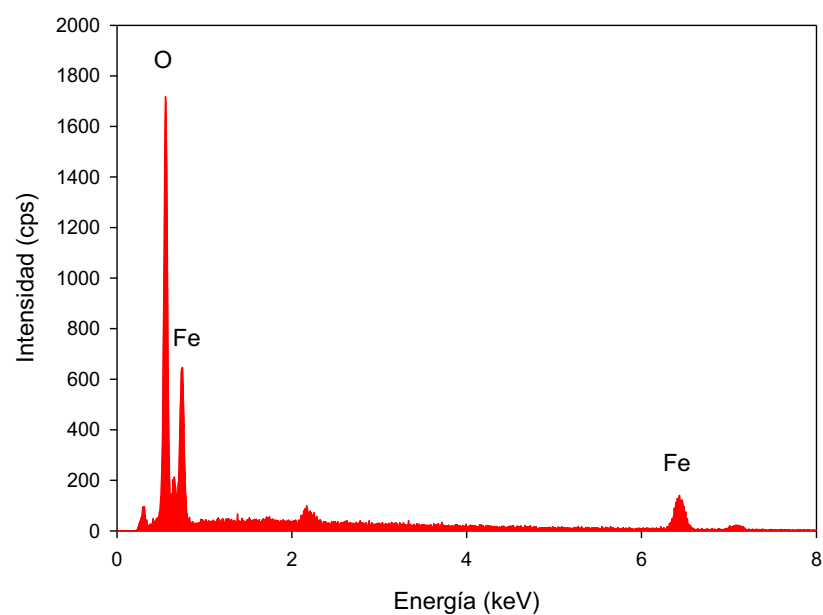
B2. Espectro de composición química elemental en la zona P1 de la figura B1.



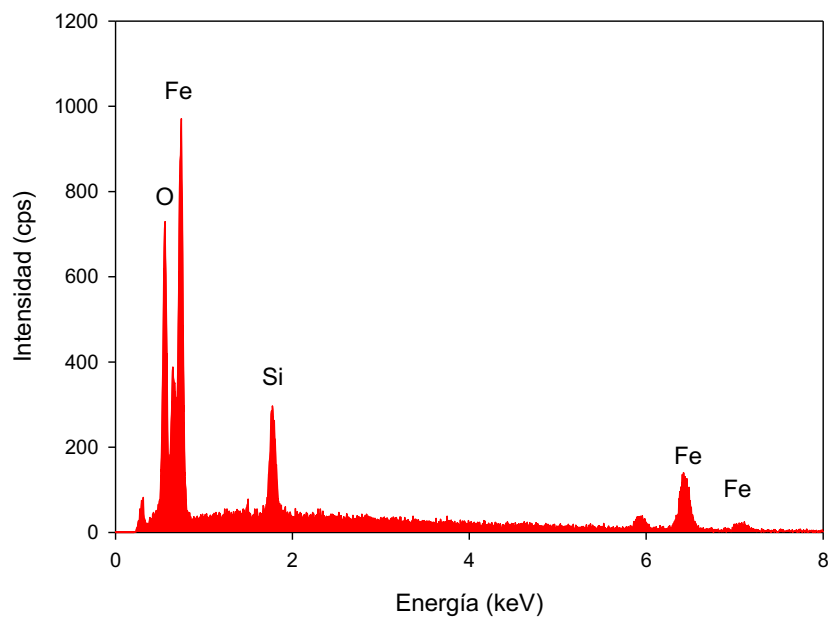
B3. Espectro de composición química elemental en la zona P2 de la figura B1.



B4. Micrografía en MEB obtenida de la muestra acero 1 con un tiempo de exposición de 25 minutos en condición de aire seco y vapor de agua a 800 °C.

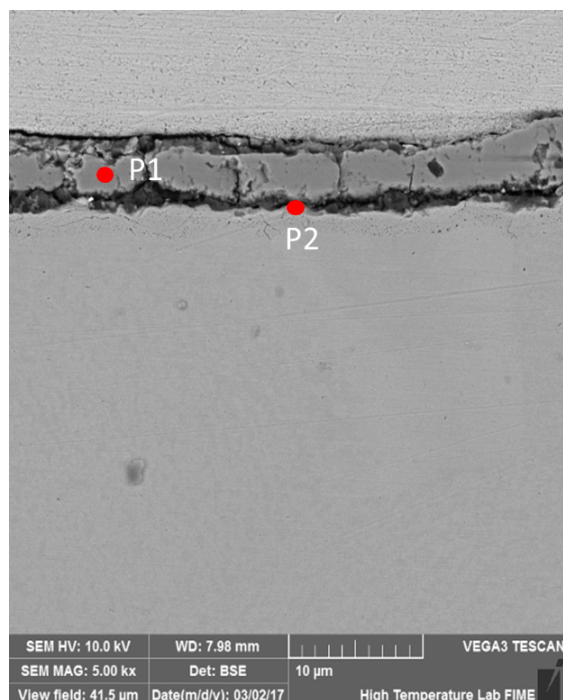


B5. Espectro de composición química elemental en la zona P1 de la figura B4.

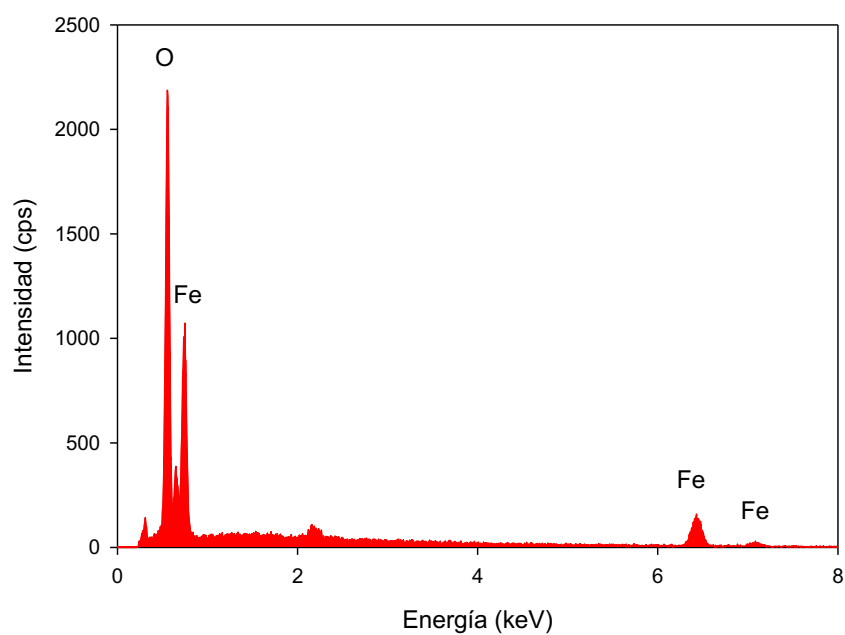


B6. Espectro de composición química elemental en la zona P2 de la figura B4.

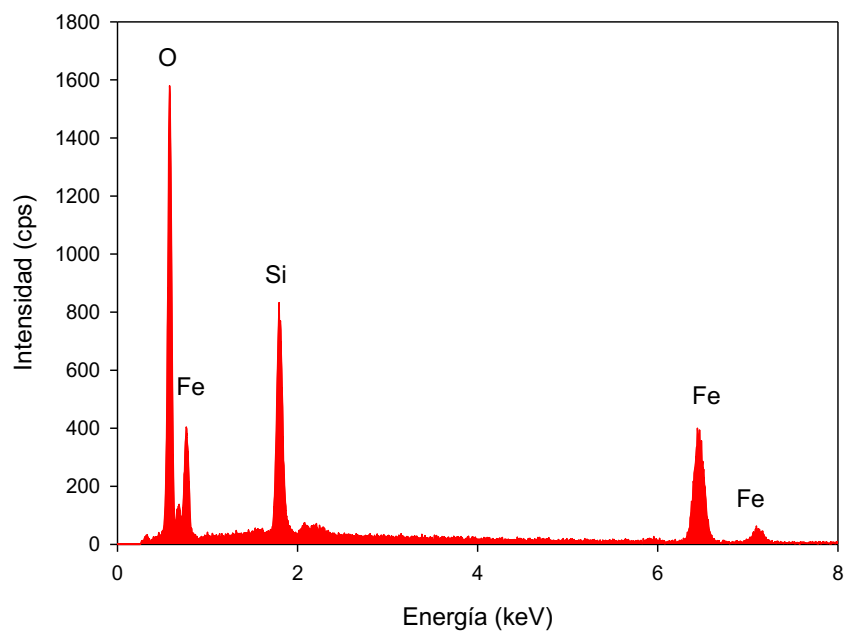
## APÉNDICE C



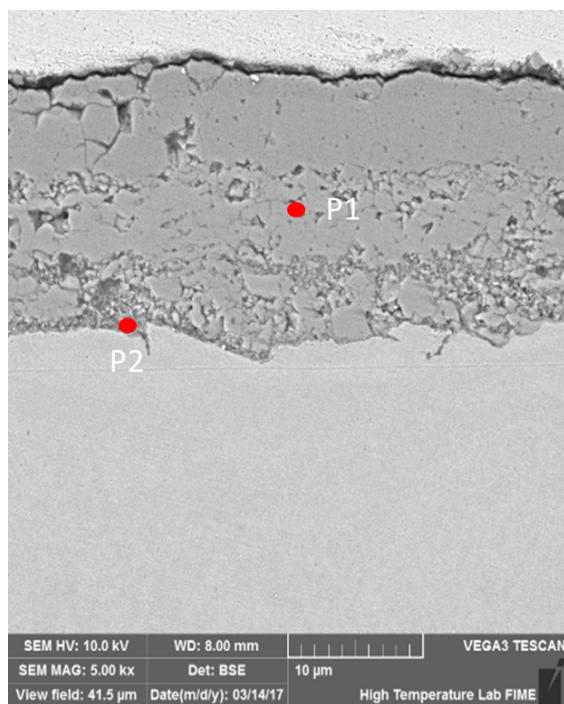
C1. Micrografía en MEB obtenida de la muestra acero 2 con un tiempo de exposición de 25 minutos en condición de aire seco a 800 °C.



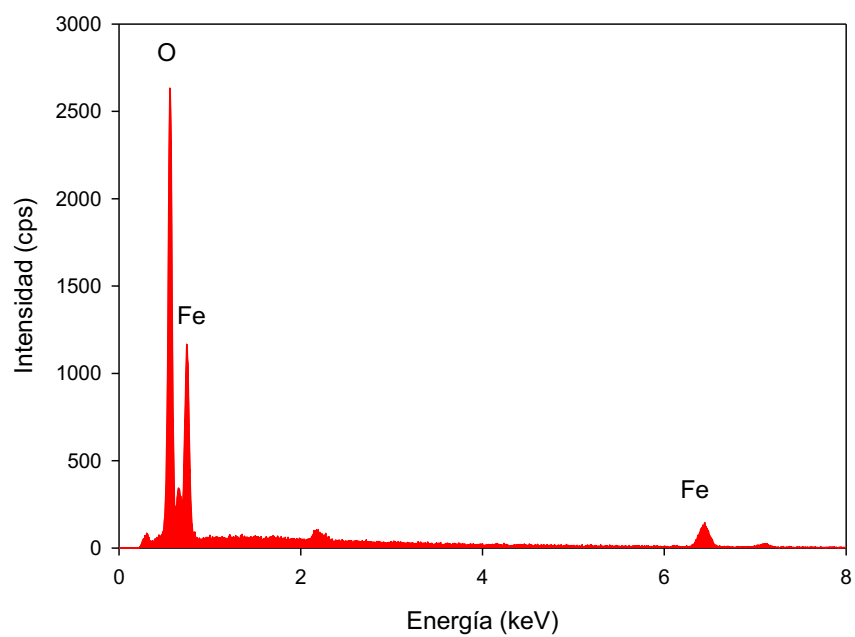
C2. Espectro de composición química elemental en la zona P1 de la figura C1.



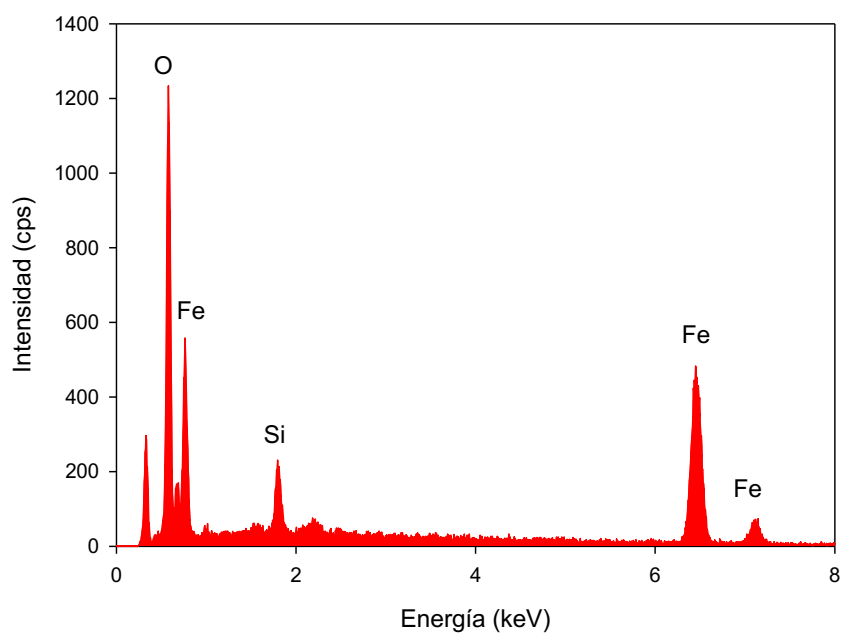
C3. Espectro de composición química elemental en la zona P2 de la figura C1.



C4. Micrografía en MEB obtenida de la muestra acero 2 con un tiempo de exposición de 25 minutos en condición de aire seco y vapor de agua a 800 °C.



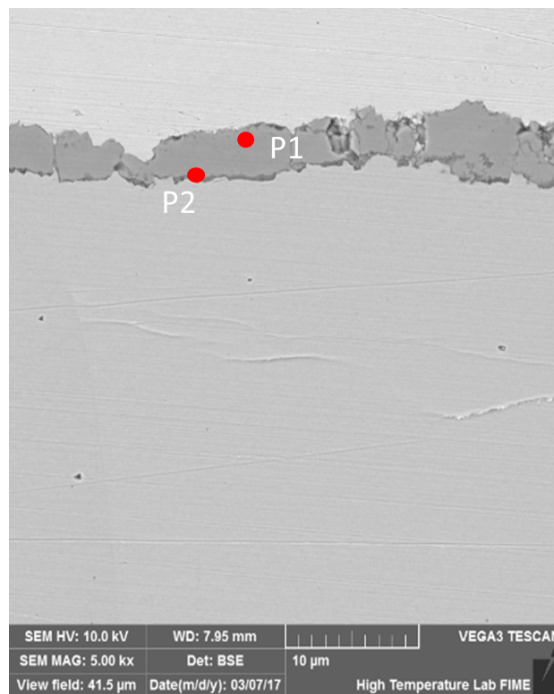
C5. Espectro de composición química elemental en la zona P1 de la figura C4.



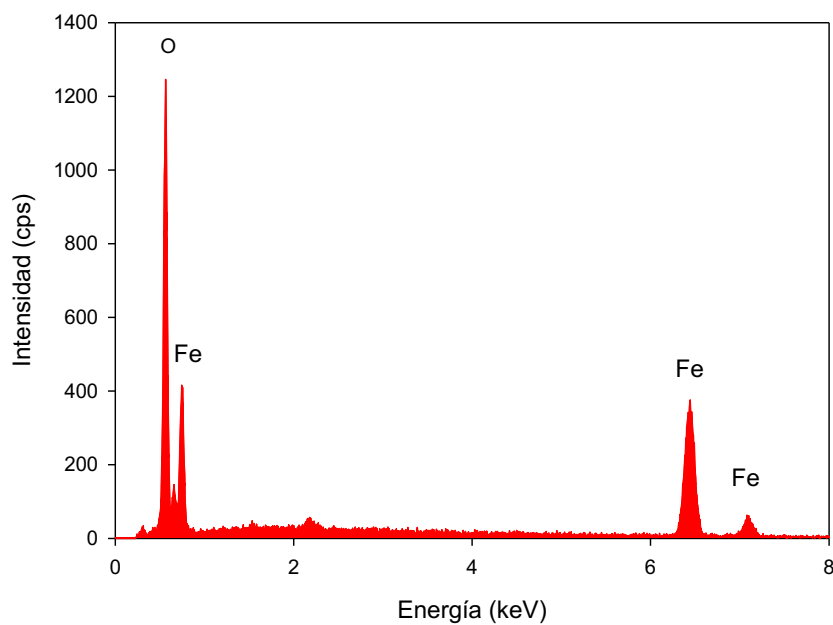
C6. Espectro de composición química elemental en la zona P2 de la figura C4.



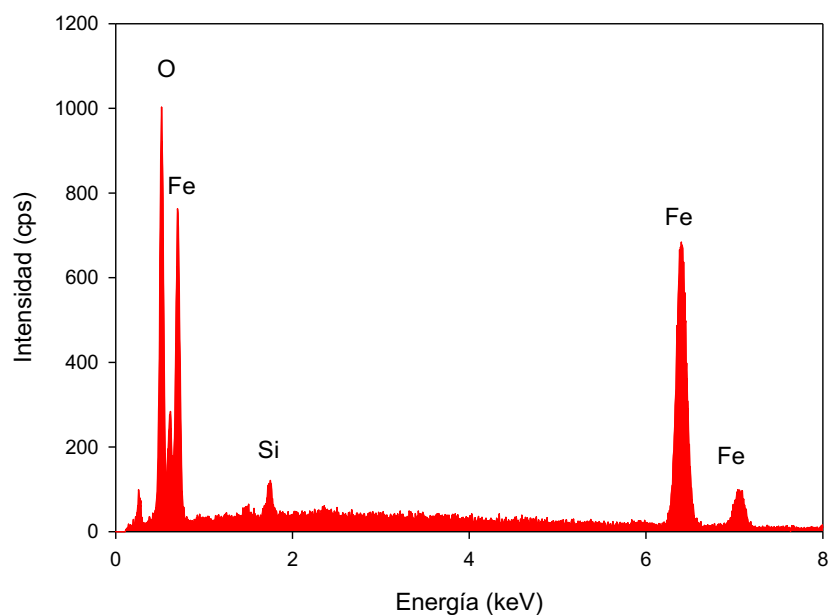
## APÉNDICE D



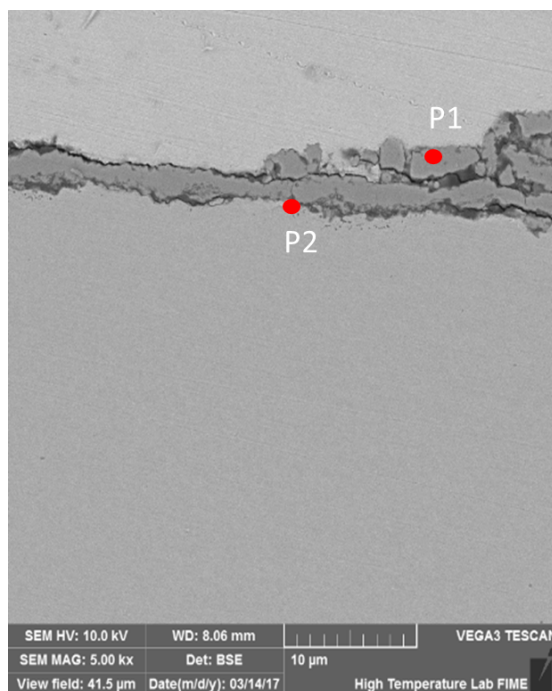
D1. Micrografía en MEB obtenida de la muestra acero 3 con un tiempo de exposición de 25 minutos en condición de aire seco a 800 °C.



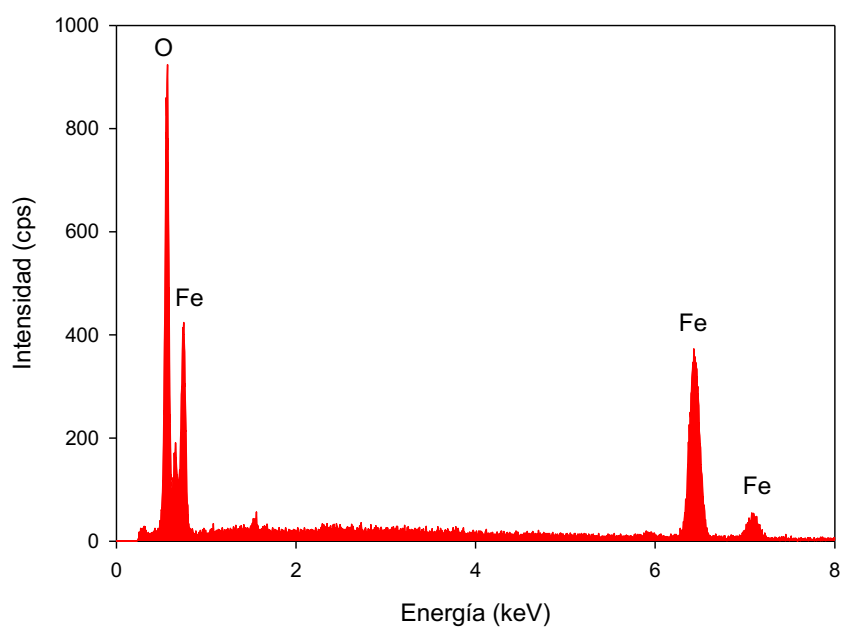
D2. Espectro de composición química elemental en la zona P1 de la figura D1.



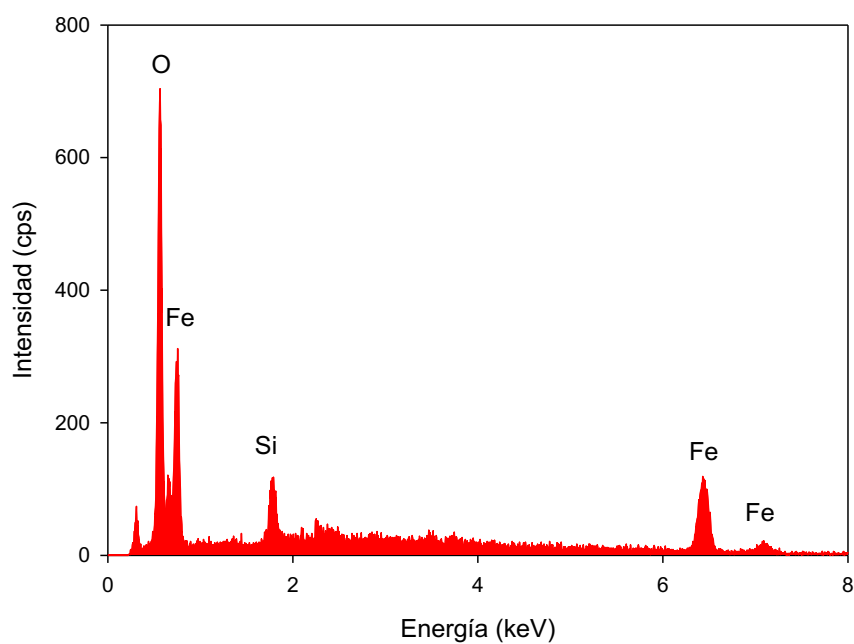
D3. Espectro de composición química elemental en la zona P2 de la figura D1.



D4. Micrografía en MEB obtenida de la muestra acero 3 con un tiempo de exposición de 25 minutos en condición de aire seco y vapor de agua a 800 °C.

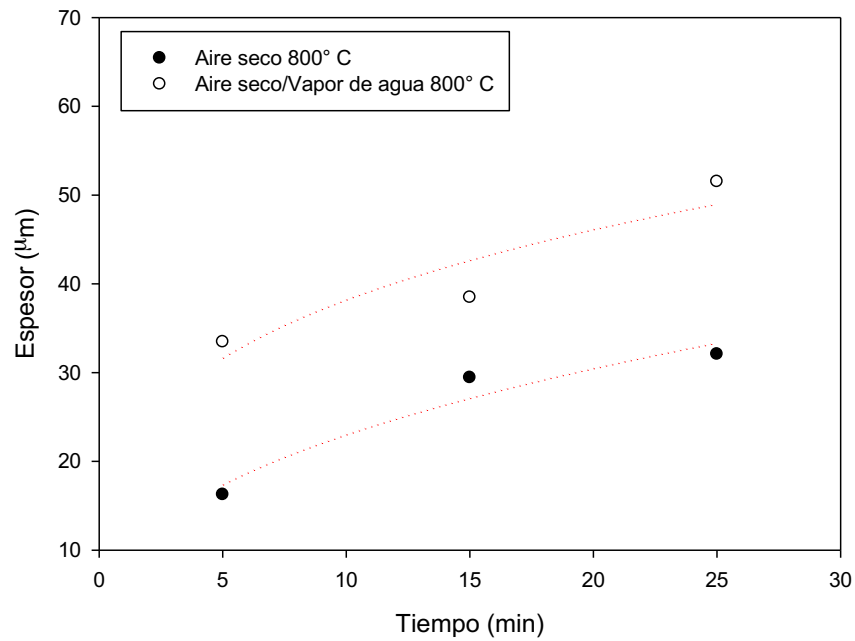


D5. Espectro de composición química elemental en la zona P1 de la figura D4.

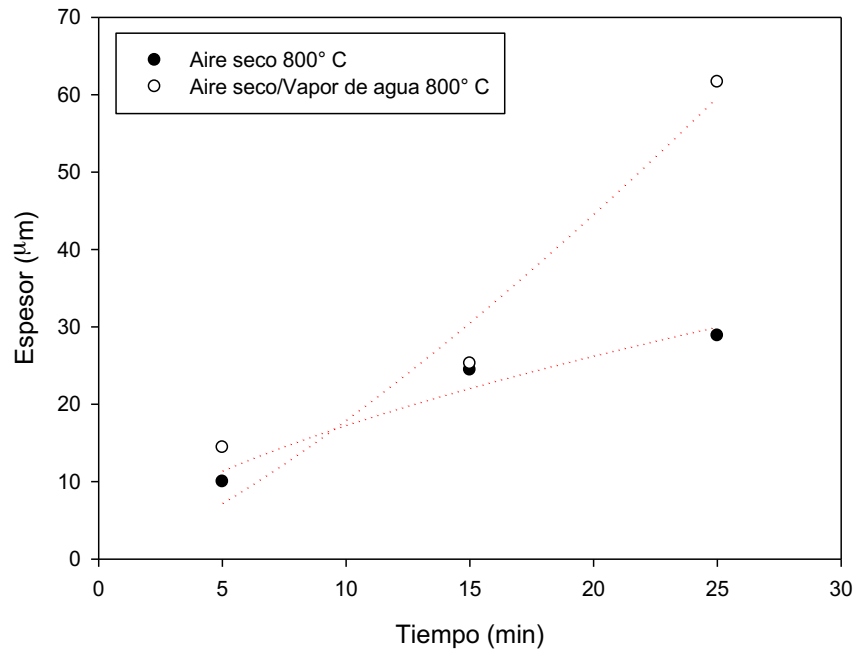


D6. Espectro de composición química elemental en la zona P2 de la figura D4.

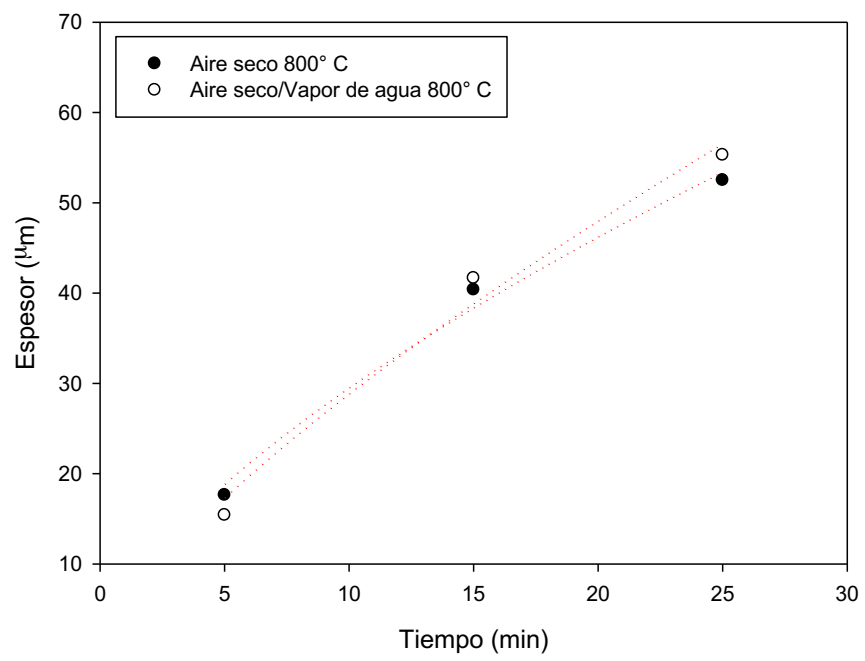
# APÉNDICE E



E1. Incremento en el espesor en el acero 1 a 800° C



E2. Incremento en el espesor en el acero 2 a 800° C.



E3. Incremento en el espesor en el acero 3 a 800° C.

# RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

**Paulina Hernández Palomares**

Candidata al Grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en  
Materiales

Tesis: “Efecto del contenido de silicio sobre las características de oxidación y decapado en  
condiciones industriales de procesamiento de aceros grado eléctrico”.

La Ing. Paulina Hernández Palomares nació el 08 de Octubre de 1992, es hija del Sr. José Ángel Hernández Gómez y la Sra. Maricela Palomares García. Cursó sus estudios de Licenciatura en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León y obtuvo el grado de Ingeniero en Mecatrónica, en Junio 2014. Laboró en la industria y comienza la Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales en Agosto del 2015, y empieza a trabajar en el área de investigación de oxidación a alta temperatura.

Paulina Hernández tiene experiencia en el área de calidad, manufactura, mejora continua, interpretación de dibujos, oxidación a alta temperatura e investigaciones metalúrgicas.