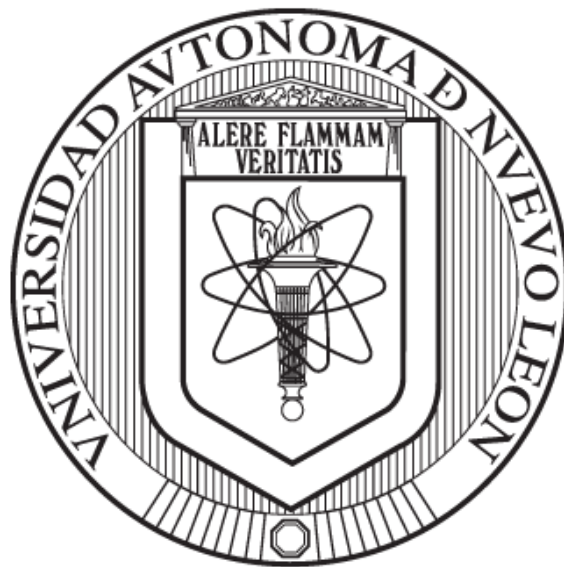


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA DURANTE EL  
PRECALENTAMIENTO DE PLANCHONES HSLA**

POR

**JORGE LUIS GUTIERREZ PLATAS**

TESIS

EN OPCION AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERIA DE MATERIALES

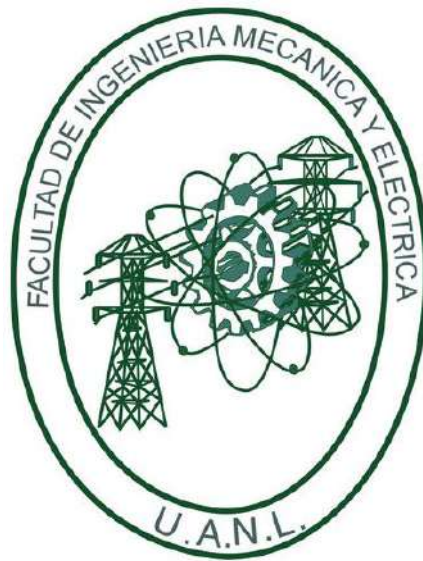
CIUDAD UNIVERSITARIA

ABRIL 2026

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA DURANTE EL  
PRECALENTAMIENTO DE PLANCHONES HSLA**

**POR**

**JORGE LUIS GUTIERREZ PLATAS**

**TESIS**

**EN OPCION AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERIA DE MATERIALES**

**CIUDAD UNIVERSITARIA**

**ABRIL 2026**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica**  
**Posgrado**

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la tesis "Oxidación a alta temperatura durante el precalentamiento de planchones HSLA", realizada por el estudiante Jorge Luis Gutiérrez Platas, con número de matrícula 1272392, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Doctorado en Ingeniería de Materiales.

**El Comité de Evaluación de Tesis**

Dr. Nelson Federico Garza Montes de Oca  
Director

Dr. Rafael Colás Ortiz  
Revisor

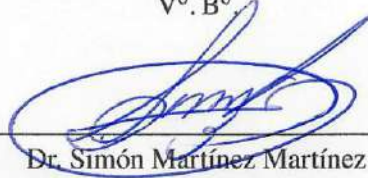
Dr. Alberto Javier Pérez Unzueta  
Revisor

Dr. Javier Humberto Ramírez Ramírez  
Revisor

Dr. Francisco Aurelio Pérez González  
Revisor

Dr. José Roberto Benavides Treviño  
Revisor

Vº. Bº



Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado



Institución 190001  
Programa 122608  
Acta núm. 377

Ciudad Universitaria, a 17 de abril de 2026.

## ***DEDICATORIA***

De manera muy especial, expreso mi más profundo cariño, admiración y respeto a mis padres, Jorge Luis Gutiérrez y Olga Lidia Platas, quienes han sido un apoyo incondicional a lo largo de mi vida y durante la realización de este trabajo, constituyendo además un ejemplo invaluable a seguir.

A mi esposa, Lluvia Esmeralda Rivera, el amor de mi vida, por su apoyo incondicional en todo momento y por haberme brindado dos de las mayores bendiciones en mi vida.

A mis hijos, Rodrigo Gutiérrez Rivera y Fabricio Gutiérrez Rivera, quienes constituyen el principal motor de mi vida.

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, por brindarme la oportunidad de alcanzar esta etapa de mi formación académica y por contribuir a mi desarrollo profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico otorgado, el cual representa un estímulo fundamental para el desarrollo de la investigación en México.

Asimismo, al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología, por el respaldo proporcionado durante mi formación y la realización de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico otorgado, el cual constituye un estímulo fundamental para el desarrollo de la investigación en México.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), así como al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología, por brindarme la oportunidad de alcanzar esta etapa de mi formación académica y por contribuir significativamente a mi desarrollo profesional.

Al Dr. Nelson F. Garza Montes de Oca, por su invaluable labor como docente al compartir sus conocimientos, así como por su dedicación, tiempo y paciencia. Agradezco profundamente sus enseñanzas, consejos y constante motivación para seguir adelante, además de brindarme su amistad, por lo cual le expreso mi más sincero respeto.

Al Dr. Rafael Colás Ortiz, por su destacada labor como docente al compartir sus conocimientos, así como por su tiempo, paciencia y dedicación. Agradezco profundamente sus valiosos consejos y el apoyo brindado en los momentos necesarios, así como su amistad, por lo cual le expreso mi más sincera admiración.

Al Dr. Omar García Rincón y al Dr. Luis Leduc Lezama, por el apoyo brindado durante el desarrollo de este proyecto, así como por sus valiosos consejos y paciencia.

Al Dr. Francisco Aurelio Pérez González, por su apoyo en la realización de este trabajo, así como por su tiempo, paciencia y acertados consejos; además de su amistad y compañerismo.

Al Dr. Javier Humberto Ramírez Ramírez, por su apoyo en el desarrollo de este proyecto, así como por sus consejos, tiempo y paciencia; además de su amistad y compañerismo.

Al Dr. José Roberto Benavides Treviño, por su apoyo durante la realización de este proyecto, así como por su paciencia, consejos y valiosa amistad.  
A los compañeros del equipo de trabajo gracias por su compañerismo.

A todos los involucrados en la realización de este proyecto, muchas gracias.

## Contenido

<b>RESUMEN</b> .....	10
<b>CAPITULO 1</b> .....	12
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	12
<b>1.2 Hipótesis</b> .....	14
<b>1.1 Objetivo general</b> .....	14
<b>Objetivos específicos</b> .....	14
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	17
<b>ACEROS MICROALEDOS</b> .....	17
<b>2.1 ANTECEDENTES</b> .....	17
<b>2.2 Clasificación de aceros HSLA</b> .....	18
<b>2.2.1 Aceros microaleados ferríticos-perlíticos</b> , .....	19
<b>2.2.2 Aceros perlíticos en condición de laminado</b> .....	19
<b>2.2.3 Aceros de ferrita acicular</b> .....	19
<b>2.2.4 Aceros doble fase</b> , .....	19
<b>2.2.5 Aceros con inclusión de forma controlada</b> ,.....	20
<b>2.2.6 Aceros resistentes a agrietamiento inducido por hidrogeno</b> .....	20
<b>2.3 Laminación en caliente de aceros HSLA</b> .....	21
<b>2.4 OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA</b> .....	23
<b>2.4.1 Formación de óxidos a alta temperatura</b> .....	23
<b>2.4.2 Atmósferas formadas por mezcla de gases</b> .....	25
<b>2.5 Termodinámica de la oxidación a alta temperatura</b> .....	26
<b>2.6 Diagrama Ellingham–Richardson</b> .....	27
<b>2.12.2 Óxido tipo “p”</b> .....	33
<b>2.9 Difusión iónica</b> . .....	34
<b>2.10 Ley de Fick</b> . .....	35
<b>2.11 Comportamiento de los óxidos</b> .....	36
<b>2.12 Cinética de la oxidación a alta temperatura</b> .....	39
<b>2.12.1 Crecimiento logarítmico</b> .....	40
<b>2.12.2 Crecimiento parabólico</b> . .....	41
<b>2.12.3 Crecimiento lineal</b> . .....	42
<b>2.12.4 Crecimiento cúbico</b> . .....	43
<b>2.13 Defectos estructurales en óxidos metálicos</b> .....	43

<b>2.14 Modelos cinéticos de oxidación</b> .....	44
<b>2.14.1 Teoría de oxidación de Wagner.</b> .....	44
<b>2.14.2 Modelo de oxidación de Rhines</b> .....	47
<b>2.15 Difusión en óxidos y mecanismos de difusión</b> .....	48
<b>2.15.1 Mecanismo de intercambio.</b> .....	Error! Bookmark not defined.49
<b>2.15.2 Mecanismo de anillo.</b> .....	Error! Bookmark not defined.49
<b>2.15.3 Mecanismo intersticial.</b> .....	49
<b>2.15.4 Movimiento de átomo intersticial.</b> .....	Error! Bookmark not defined.49
<b>2.15.5 Mecanismo de vacancia.</b> .....	Error! Bookmark not defined.49
<b>2.16 Efecto Kirkendall</b> .....	50
<b>2.17 Oxidación del hierro</b> .....	52
<b>2.18 Oxidación del silicio</b> .....	54
<b>2.19 Oxidación Interna</b> .....	57
<b>2.20 Métodos de medición y caracterización de los óxidos</b> .....	58
<b>CAPITULO 3</b> .....	68
<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	68
<b>3.1 Introducción.</b> .....	68
<b>3.2 Procedimiento experimental.</b> .....	68
<b>3.3 Horno túnel.</b> .....	70
<b>3.4 Construcción de reactor.</b> .....	71
<b>3.5 Preparación de las muestras.</b> .....	73
<b>3.7 Caracterización microestructural inicial.</b> .....	75
<b>3.8 Ensayos de microdureza</b> .....	75
<b>3.9 Ensayos de oxidación</b> .....	76
<b>3.10 Caracterización de los óxidos por medio de microscopía</b> .....	77
<b>3.11 Microscopía óptica</b> .....	78
<b>3.12 Difracción de rayos-X.</b> .....	78
<b>3.13 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB).</b> .....	80
<b>4.7.4 Acero 1 (0.20%wt Si) oxidado en condición de aire seco a una temperatura de 1250° C.</b> .....	102
<b>4.7.5 Acero 1 (0.20%wt Si) oxidado en condición de vapor 50 °C a una temperatura de 1250 °C</b> .....	104
<b>4.7.6 Acero 1 (0.20%wt Si) oxidado en condición de aire +CO<sub>2</sub> a una temperatura de 1250° C.</b> .....	108

<b>4.7.7 Acero 1 (0.20%wt Si) oxidado en condición de aire+CO<sub>2</sub> y vapor de agua 50°C a una temperatura de 1250° C.....</b>	<b>111</b>
<b>4.7.12 Acero 2 (0.22%w Si) oxidado en condición de aire, CO<sub>2</sub> y vapor de agua 50°C a una temperatura de 1250° C.....</b>	<b>126</b>
<b>Trabajo Futuro.....</b>	<b>141</b>

## **RESUMEN**

El presente estudio analiza el comportamiento frente a la oxidación de dos aceros de grado automotriz sometidos a altas temperaturas, los cuales presentan distintas composiciones porcentuales de elementos de aleación, donde, destacan el silicio, manganeso, cromo, aluminio, níquel, molibdeno, vanadio, entre otros. Ambas aleaciones fueron sometidas a condiciones similares a las presentes en la operación de horno tipo túnel para recalentamiento de planchones de acero. El estudio se realizó, como ya fue mencionado, mediante la exposición a diferentes atmósferas oxidantes, de un solo gas (aire, CO<sub>2</sub> o vapor de agua) y mezclas (aire + CO<sub>2</sub> y aire + CO<sub>2</sub> + vapor de agua a 50°C) a temperaturas de 1150, 1200, 1250°C, por tiempos de 1, 2, 2.5, 3 y 4 horas, con el propósito de determinar la cinética de oxidación de los aceros, así como la formación y evolución de los óxidos tanto en la superficie como en regiones subsuperficiales.

Asimismo, la caracterización microestructural de ambos aceros y las fases de óxido resultantes se obtuvieron mediante diversas técnicas, las cuales son: microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de rayos-X por energía dispersiva (EDXS) y análisis de rayos-X (DRX). Los resultados revelan que la cinética de oxidación, para ambos aceros, es de tipo parabólica, donde la rapidez de crecimiento de la capa de óxido está relacionada a diversos factores como: atmósfera oxidante, elementos de aleación, temperatura y tiempo de exposición.

Por otro lado, la capa de óxido se encuentra constituida por cuatro fases distintas, hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), wustita dopada con manganeso (Fe,Mn)O y fayalita (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), asimismo, se presentó oxidación interna compuesta por fayalita (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y wustita (FeO). Los resultados confirmaron que el crecimiento del espesor de la capa de óxido es directamente proporcional al tiempo de exposición y a la temperatura. Esta relación se observó

en ambos materiales bajo estudio. La condición más agresiva, que produjo la tasa de oxidación más elevada, se registró en una atmósfera de  $\text{CO}_2$  a  $1.250\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas, tanto para el Acero 1 como para el Acero 2. Cabe destacar que, bajo este mismo ambiente, no solo se midió el máximo crecimiento de la capa de óxido, sino también los niveles más severos de daño microestructural y de oxidación interna, lo que consolida al  $\text{CO}_2$  como el medio más corrosivo dentro de los parámetros evaluados en esta investigación.

# ***CAPITULO 1***

## ***INTRODUCCIÓN***

Los sistemas metálicos pueden presentar una disminución en el desempeño mecánico cuando son expuestos a condiciones reales de operación en plantas industriales, por ejemplo, atmósferas oxidantes y elevadas temperaturas. En caso en particular de los aceros microaleados, estos son expuestos a altas temperaturas para incrementar ciertas propiedades mecánicas, como ductilidad y maleabilidad, esto con la finalidad de aumentar la formabilidad de la aleación, permitiendo el procesamiento termomecánico. Las altas temperaturas representan un factor crucial en el procesamiento de los metales, siendo los aceros microaleados un caso que no escapa a esta influencia. Se conoce como aceros microaleados, o HSLA (High Strength Low Alloy, en inglés), a aquellos aceros cuyo contenido de aleación se basa principalmente en los siguientes elementos: niobio, vanadio y titanio, con porcentajes máximos de 0.05% en peso, Asimismo, es posible la incorporación de elementos en cantidades reducidas, como silicio (entre 0.10 % y 0.50 %) y manganeso (máximo 2 %).

Los distintos elementos de aleación presentes en los aceros HSLA desempeñan un papel fundamental en sus propiedades mecánicas, en la microestructura y en el comportamiento a altas temperaturas. Elementos como Si, Mn, Ti presentan una gran afinidad con el oxígeno, lo que puede favorecer la formación y el crecimiento de óxidos tanto en la superficie como en las regiones subsuperficiales, migrando de la aleación para formar estos compuestos y disminuyendo las propiedades mecánicas de ésta.

El proceso para homogenizar este tipo de aleaciones es colocar planchones en hornos tipo empuje, donde las temperaturas son cercanas a 1250 °C. La alta

temperatura aunado a una atmósfera oxidante promueve reacciones químicas en el material formando tres diferentes tipos de óxido en la superficie, los cuales son: wustita ( $\text{FeO}$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), además, tiende a crecer una capa de óxido que limitando la difusión de iones de hierro del metal base y oxígeno procedente de la atmósfera conocida como fayalita ( $\text{Fe}_3\text{SiO}_4$ ) [10].

La adición del elemento químico silicio es importante en los aceros HSLA debido al aumento de la templabilidad, resistencia a la corrosión y aumento en resistencia a la tensión en la aleación. Sin embargo, presenta gran afinidad con el oxígeno formando la fase fayalita ( $\text{Fe}_3\text{SiO}_4$ ), esta fase se forma por encima de los  $1177^\circ\text{C}$ , donde el silicio tiende a cambiar de estado sólido a líquido, de acuerdo con el diagrama hierro-silicio. La formación de este eutectoide no solo depende de la temperatura, existen otros factores que modifican el comportamiento a la oxidación de este compuesto, por ejemplo, composición química de la aleación (cantidad de elementos), atmósfera oxidante (presión parcial de oxígeno, velocidad de flujo, mezcla de gases), entre otros. La fayalita incrementa la resistencia a la oxidación debido a que promueve la formación de una capa impermeable entre matriz y atmósfera, disminuyendo las reacciones sólido-gas, normalmente tiende a anclarse en los límites de grano en la superficie del acero durante los procesos a elevada temperatura, lo cual puede dificultar la remoción de este compuesto en procesos posteriores, como lo es, el descascarado en el planchón.

El acero HSLA se produce a partir del proceso de colada continua, obteniéndose en forma de planchones o tochos. Posteriormente, estos son calentados en hornos de tipo empuje, donde alcanzan temperaturas que oscilan entre  $1150^\circ\text{C}$  y  $1250^\circ\text{C}$ , con el propósito de proporcionar al material la maleabilidad y ductilidad necesarias para soportar la reducción de área a la que será sometido durante el proceso posterior. En el proceso de laminación en caliente, uno de los factores más importantes a controlar es la temperatura de calentamiento del acero. Cuando el calentamiento no se realiza de manera homogénea, el material se vuelve más difícil de trabajar debido a la disminución de su ductilidad y maleabilidad,

propiedades mecánicas que se desarrollan adecuadamente cuando el acero se calienta a la temperatura óptima.

## **1.2 Hipótesis**

Las variaciones en la presión parcial de las atmosferas de aire, CO<sub>2</sub>, vapor de agua y mezcla (aire + CO<sub>2</sub>, aire +CO<sub>2</sub> + vapor de agua a 50°C) modificará el comportamiento de oxidación a alta temperatura durante el proceso de calentamiento de planchones de acero HSLA modificando la velocidad de crecimiento del óxido y la distribución química de la capa que se genera en la superficie y por debajo de ella.

## **1.1 Objetivo general**

Estudiar el comportamiento de oxidación a alta temperatura de planchones de aceros HSLA simulando el proceso de calentamiento, exponiendo a diferentes atmósferas y tiempos, para determinar la cinética proceso oxidación, fases de óxidos formadas, así como la energía de activación en el acero para estas condiciones.

### **Objetivos específicos**

1. Determinar las cinéticas de oxidación en aceros microaleados en diferentes atmósferas, incluyendo la presencia de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, aire y mezcla de estos se realizó en un rango de temperaturas 1100, 1200 y 1250°C.
  
2. Analizar mediante MEB-EDX la formación de los diferentes óxidos en la superficie y sección transversal de las probetas descritas en el objetivo 1.

3. Determinar las fases presentes en los diferentes aceros por medio de DRX, así como la composición química de cada fase de óxido presentes en estos.
  
4. Evaluar las diferencias en la formación de los óxidos en la superficie y por debajo de esta con respecto a la atmósfera y temperatura.
  
5. Determinar la energía de activación de la aleación para cada condición estudiada.

## Referencias

- 1.- Abuluwefa, H., Guthrie, R.I.L. & Ajersch, F. The effect of oxygen concentration on the oxidation of low-carbon steel in the temperature range 1000 to 1250°C. *Oxid Met* 46, 423–440 (1996).
- 2.- Chengyu Yan and Franz Oeters, *Steel Res.* 65, 355–361 (1994).
- 3.- H. Abuluwefa, R. I. L. Guthrie, and F. Mucciardi, *Steel Reheat Furnace Proceedings (CIM, The Iron and Steel Society of AIME, 1992)*, pp. 243–267
- 4.- Abuluwefa, H.T., Guthrie, R.I.L. & Ajersch, F. Oxidation of low carbon steel in multicomponent gases: Part I. Reaction mechanisms during isothermal oxidation. *Metall and Mat Trans A* **28**, 1633–1641 (1997). <https://doi.org/10.1007/s11661-997-0255-7>
- 5.- N. Birks, G.H. Meier y F.S. Pettit, “Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals”, Segunda edición, Cambridge, 2006.
- 6.- S. Khanna, “Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion”, Segunda edición, ASM International, 2004
- 7.- O. Kubashewski y B.E. Hopkins, “Oxidation of Metals and Alloys”, Segunda edición, Butterworths, 1962.
- 8.- Callister, William D., “Materials Science and Engineering: An introduction”, Séptima edición, Editorial John. Wiley & Sons, 2007.
- 9.- A. S. Khanna, “Introuction to High Temperature Oxidation and Corrosion”, ASM International, 2002.
- 10.- M. Díez-Ercilla, T. Ros-Yáñez, T.; R. Petrov, Y. Houbaert y R. Colás, “Oxidation of Silicon Steels”, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, Vol. 39, Num. 4, 2004, pp. 295-300.

## **CAPÍTULO 2**

### **ACEROS MICROALEDOS**

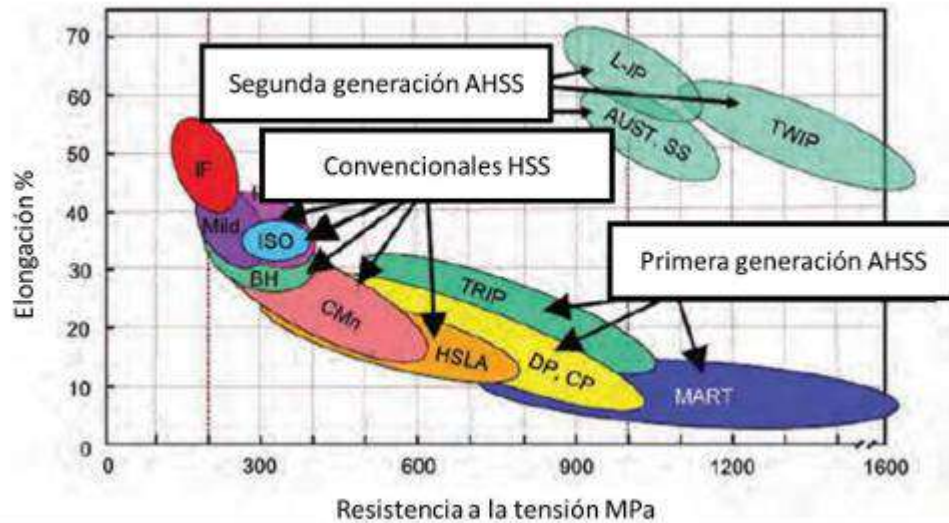
#### **2.1 ANTECEDENTES**

Actualmente, la industria automotriz demanda aleaciones con elevada formabilidad, resistencia al impacto y baja densidad, además de propiedades mecánicas adecuadas para su aplicación estructural. Esta necesidad surge principalmente del objetivo de reducir el peso de la estructura interna de los automóviles, lo que permite mejorar el rendimiento del combustible sin comprometer la resistencia mecánica del vehículo.

Los aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA) se desarrollaron con el propósito de ofrecer mejores propiedades mecánicas en comparación con los aceros al carbono convencionales. Estos materiales están diseñados para proporcionar propiedades mecánicas específicas a partir de su composición química, la cual puede variar según el espesor del material. Esto se realiza con el objetivo de cumplir con requerimientos de alta resistencia mecánica, dureza y capacidad de deformación (elongación) adecuados para diversas aplicaciones [1].

Los aceros de alta resistencia avanzados (AHSS, por su denominación en inglés, Advanced High-Strength Steels) se utilizan ampliamente en la industria metalmeccánica debido a que pueden alcanzar resistencias a la tensión superiores a 550 MPa. Dentro de esta categoría se incluyen los aceros doble fase (DP, *Dual Phase*), los aceros de plasticidad inducida por transformación (TRIP, *Transformation Induced Plasticity*), así como los aceros de alta resistencia y baja

aleación (HSLA). La categorización de estos materiales se realiza en función de las variaciones de sus propiedades mecánicas. La Figura 2.1 muestra cómo se relacionan la resistencia a la tracción y el porcentaje de elongación [2,3]. Este gráfico también permite visualizar la amplia gama de aceros desarrollados para la industria automotriz, así como los criterios empleados para su clasificación, los cuales consideran el comportamiento mecánico, la composición química y la microestructura predominante de cada acero [3].



*Figura 2.1. Gráfica de los aceros de alta resistencia y aceros avanzados, porcentaje de elongación con respecto a la resistencia a la tensión MPa [3].*

## **2.2 Clasificación de aceros HSLA.**

Dentro de los aceros HSLA (High-Strength Low-Alloy) engloban distintos grados estándar, entre los que se incluyen 42, 50, 55, 60 y 65, numerados según su límite de cedencia en Ksi. Este tipo de aceros se distingue por sus propiedades mecánicas superiores, que abarcan una elevada resistencia, buena tenacidad, capacidad de conformado y aptitud para la soldadura. Pertenecientes a una categoría de aceros de baja aleación, sus propiedades se obtienen mediante la

adición de pequeñas cantidades de elementos como silicio (Si), vanadio (V), manganeso (Mn), níquel (Ni) y cobre (Cu), así como mediante técnicas de procesamiento especiales, entre las que se destacan el laminado controlado y los métodos de enfriamiento controlados. Entre los aceros HSLA de uso común se incluyen. [3]

**2.2.1 Aceros microaleados ferríticos-perlíticos**, estos aceros presentan adiciones muy reducidas de elementos que forman carburos o carbonitruros, generalmente inferiores al 0,10%. Entre los más destacados se encuentran el niobio, el vanadio y el titanio, los cuales contribuyen al endurecimiento por precipitación, al refinamiento del tamaño de grano y, en algunos casos, al control de la temperatura de transformación.

**2.2.2 Aceros perlíticos en condición de laminado**, entre estos materiales se encuentran los aceros al carbono-manganeso, que además pueden incorporar pequeñas cantidades de elementos de aleación como cromo, níquel, molibdeno y vanadio, entre otros, con el objetivo de mejorar sus propiedades mecánicas, incluyendo la resistencia, la tenacidad, la formabilidad y la capacidad de soldadura

**2.2.3 Aceros de ferrita acicular**, estos aceros, con bajo contenido de carbono (menos del 0,05 %C), se caracterizan por ofrecer un límite de cedencia elevado (690 MPa), así como una combinación favorable de soldabilidad, formabilidad y tenacidad.

**2.2.4 Aceros doble fase**, su microestructura consiste en martensita distribuida de manera dispersa dentro de una matriz de ferrita, lo que proporciona un equilibrio favorable entre ductilidad y alta resistencia a la tracción.

**2.2.5 Aceros con inclusiones de forma controlada**, estos aceros presentan una ductilidad y tenacidad notables, logradas mediante la incorporación de pequeñas cantidades de calcio, zirconio, titanio o elementos de tierras raras, los cuales modifican la morfología de las inclusiones de azufre, transformándolas de formas alargadas a esféricas.

**2.2.6 Aceros resistentes a agrietamiento inducido por hidrógeno**, estos aceros presentan bajo contenido de carbono y azufre, con una segregación controlada de manganeso y un contenido de cobre superior al 0,26 % en peso, características que los hacen adecuados para reducir el riesgo de fallas por hidrógeno en ambientes con ácido sulfídrico ( $H_2S$ ) [5,6].

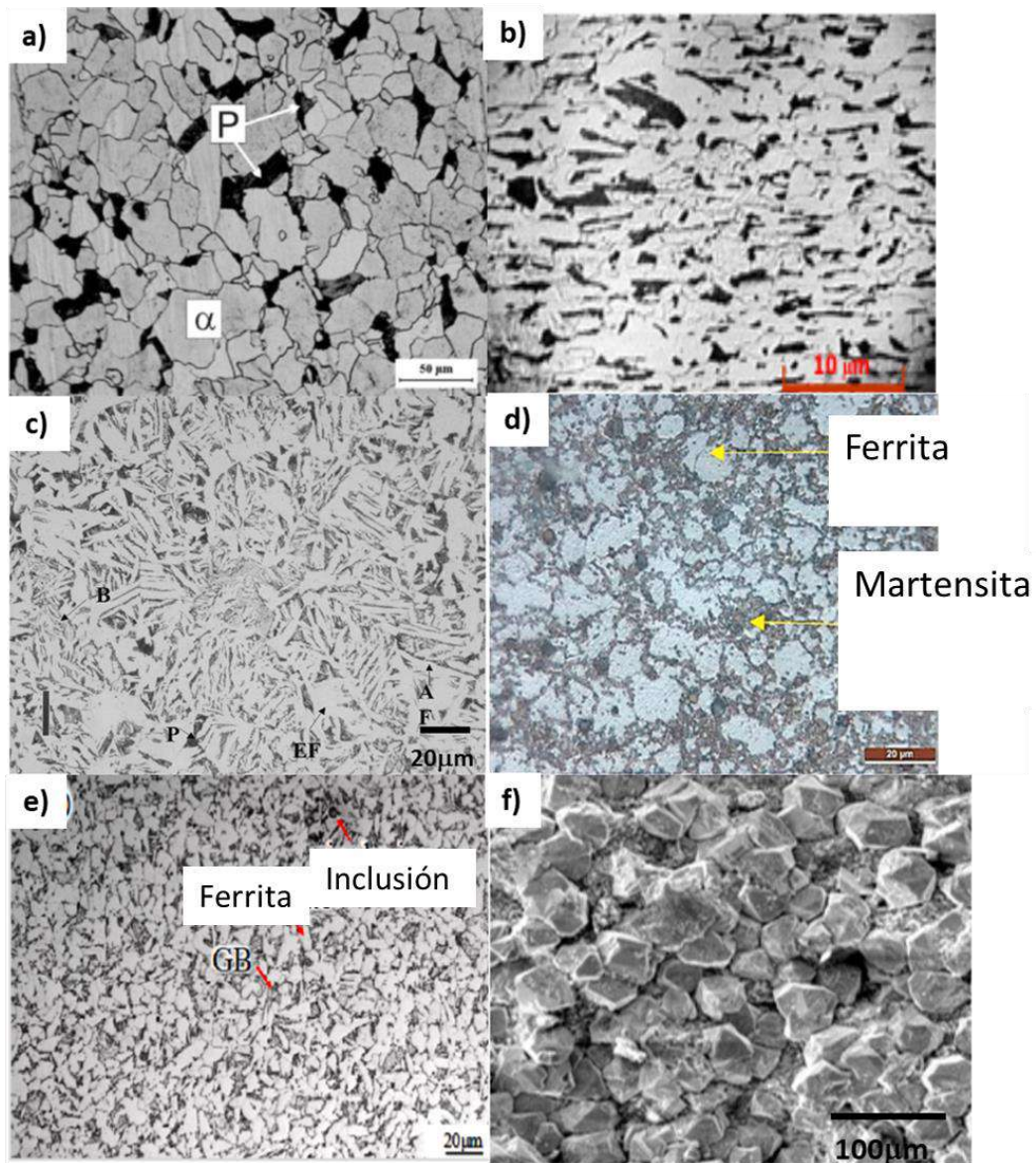
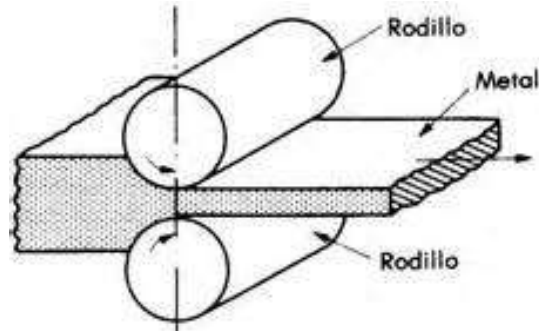


Figura 2.2 Micrografías de los aceros HSLA a) microaleados ferríticos-perlíticos, b) perlíticos en condición de laminado, c) ferrita acicular, d) doble fase, e) inclusiones de forma controlada, f) resistentes a agrietamiento inducido por hidrógeno [5-6].

### 2.3 Laminación en caliente de aceros HSLA

La laminación consiste en un proceso de deformación volumétrica en el que el metal es forzado a pasar entre dos rodillos. Durante este paso, las fuerzas de compresión aplicadas por los rodillos provocan la reducción del espesor del material, como se ilustra en la Figura 2.3. Los rodillos giran en direcciones opuestas,

lo que permite que el metal fluya entre ellos, generando tanto fuerzas de compresión como de cizallamiento, originadas por el rozamiento entre el material y los rodillos. Debido a la elevada inversión requerida para instalar y mantener los molinos de laminación, estos procesos se emplean principalmente en la producción de grandes volúmenes de productos estándar, tales como láminas, barras, placas y perfiles.



*Figura 2.3 Esquema del proceso de laminación [7].*

La mayoría de los procesos de laminado se realizan a caliente, debido a la elevada deformación que se aplica al material durante la operación. Este método implica calentar el material por encima de su temperatura de recristalización, aproximadamente 1250 °C, lo que permite que los productos laminados adquieran propiedades mecánicas isotrópicas y se liberen de tensiones residuales. La laminación en caliente posibilita una reducción significativa de área, por lo que se emplea ampliamente para la producción de barras rectangulares, redondas o con secciones transversales más complejas. El objetivo principal de esta operación es descomponer la estructura dendrítica de lingotes, barras o placas, preparando el material para su transformación posterior en láminas, perfiles y otros productos no planos. Entre las principales limitaciones de este proceso se encuentran la dificultad de mantener las piezas dentro de tolerancias precisas y la formación de una capa de óxido superficial, propia de la aleación, que requiere un tratamiento posterior conocido como descascarado [8].

La Figura 2.4 presenta un esquema del horno túnel, que además de facilitar la transferencia del planchón desde la colada continua hacia el tren de laminación, funciona como un reservorio de tiempo para compensar posibles retrasos en el molino, como cambios de rodillos o reparaciones, los cuales pueden durar hasta 120 minutos. Asimismo, el horno contribuye a homogenizar la temperatura del planchón, aspecto crítico durante el laminado, dado que las propiedades metalúrgicas y la resistencia a la deformación en caliente son altamente sensibles a variaciones térmicas. Una temperatura no uniforme afectaría tanto las fuerzas aplicadas durante el laminado como la calidad dimensional y la planicidad del producto final. El uso del horno túnel permite mantener la temperatura del planchón dentro de una variación máxima de  $\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  a lo largo, ancho y espesor. Dependiendo del tipo de producto a fabricar, la temperatura del planchón a la salida del horno puede ser de 1050, 1085 o 1150  $^{\circ}\text{C}$  [9,10].

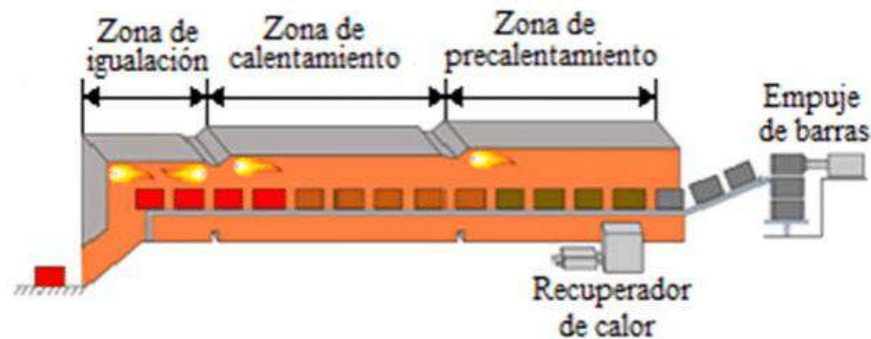


Figura 2.4. Diagrama de recalentamiento de acero en un horno tipo túnel [11].

## 2.4 OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA

### 2.4.1 Formación de óxidos a alta temperatura

Algunos procesos industriales se llevan a cabo elevando la temperatura del metal puro o aleación, lo cual es uno de los principales problemas, debido a que reaccionan con la atmósfera que puede contener oxígeno, vapor de agua, dióxido

de carbono u otros elementos de naturaleza oxidante entre los que predominan el azufre, carbono, nitrógeno, entre otros.

El proceso de degradación de un metal cuando se somete a alta temperatura se puede presentar de dos formas, la primera donde se genera la formación de una película líquida conductora sobre la superficie generando un mecanismo de corrosión electroquímica. En el segundo caso, e lleva a cabo una reacción química directa entre el sólido y los gases de la atmósfera, generalmente oxígeno, fenómeno que se conoce como oxidación a alta temperatura. Durante el recalentado de planchones se presenta el segundo, la oxidación a alta temperatura [12,13].

Las particularidades de este mecanismo en comparación con la corrosión electroquímica incluyen los siguientes aspectos:

1. No se requiere la presencia de un electrólito en el medio de reacción.
2. Solo se manifiesta a temperaturas elevadas, generalmente superiores a 100 °C.
3. Implica la degradación directa del metal.
4. El producto inicial de la corrosión es un óxido metálico.
5. La formación del óxido ocurre directamente sobre la superficie del metal, permitiendo la circulación de electrones e iones a través de la capa de óxido [14,15].

La formación de óxidos desde un enfoque termodinámico se refiere a la reacción espontánea de un metal con oxígeno para generar un óxido, proceso impulsado por una disminución en la energía libre de Gibbs, como se analiza en las secciones 2.5 y 2.6. Este fenómeno puede representarse de manera general como la combinación del metal con oxígeno, y la estabilidad del óxido resultante depende

de factores como la temperatura, la presión y la capacidad de difusión de los elementos presentes en la aleación.

La velocidad de formación del óxido se reduce cuando la conducción de electrones a través de la capa es limitada, es decir, cuando la película presenta baja conductividad electrónica, y también cuando la movilidad de los iones dentro de la misma está restringida, reflejando baja conductividad iónica. Por esta razón, al seleccionar materiales para aplicaciones a alta temperatura con resistencia a la corrosión, es fundamental considerar que la eficacia de las capas protectoras depende de mantener bajas conductividades tanto electrónicas como iónicas [16,17].

#### ***2.4.2 Atmósferas formadas por mezcla de gases.***

La oxidación de los aceros a altas temperaturas se vuelve más compleja cuando estos se encuentran en atmósferas que contienen mezclas de distintos gases, en lugar de estar expuestos únicamente a oxígeno. Según las propiedades de la mezcla, su comportamiento se analiza considerando las presiones parciales de oxígeno y azufre en atmósferas sulfuros-oxidantes, así como la presencia de carbono en ambientes carburantes [18]. Como se observa en la Figura 2.5, la presencia de gases como  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  acelera y agrava la degradación de los aceros, mostrando una cinética de oxidación particularmente rápida en atmósferas con  $\text{CO}_2$ .

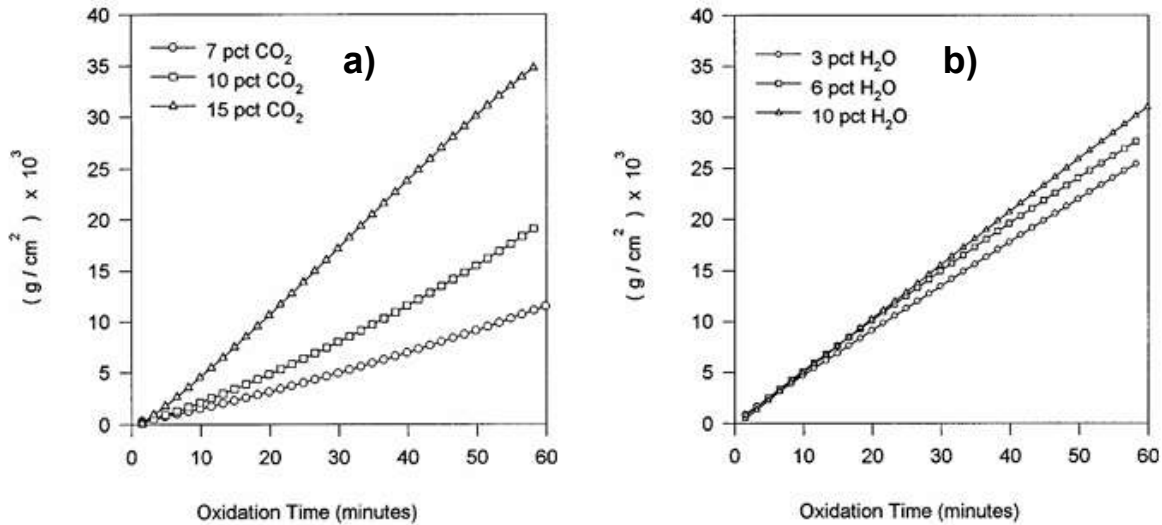


Figura 2.5 Curvas de aumento de peso para la oxidación de acero de bajo carbono en atmósferas de(a)  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  y (b)  $\text{H}_2\text{O}$  a  $1,100\text{ }^\circ\text{C}$ . [18]

### 2.5 Termodinámica de la oxidación a altas temperaturas

Desde una perspectiva termodinámica, la formación de óxido sobre la superficie de un metal (M) se produce cuando la presión del oxígeno ( $\text{O}_2$ ) en el ambiente supera la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido, como se expresa en la ecuación 2.1:

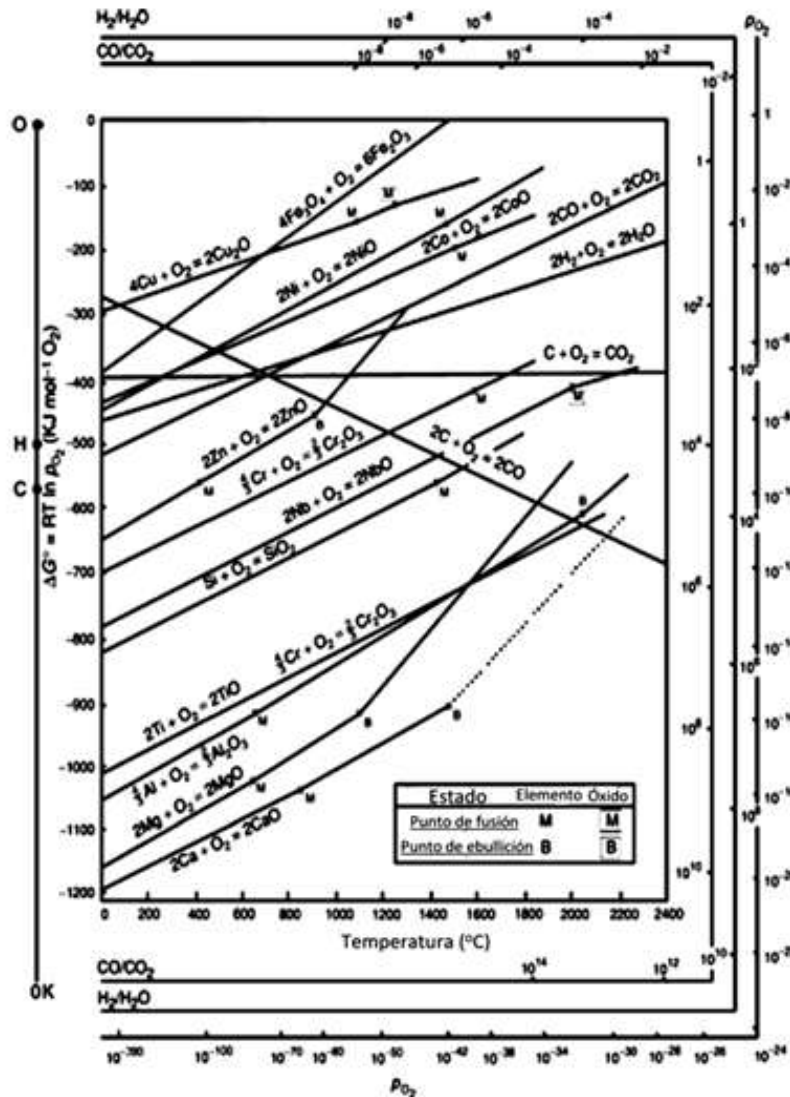


Estas reacciones de oxidación de metales poseen relevancia tanto científica como industrial. Están termodinámicamente favorecidas y se consideran espontáneas, ya que se desarrollan con variaciones negativas de la energía libre estándar de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) a cualquier temperatura, tal como se analiza en la sección siguiente, dedicada al diagrama de Ellingham-Richardson.

## **2.6 Diagrama Ellingham–Richardson**

El diagrama de Ellingham-Richardson permite determinar la formación de compuestos en metales puros o aleaciones, como se ilustra en la Figura 2.6. Este gráfico muestra cómo varía la energía libre de Gibbs de formación estándar ( $\Delta G^\circ$ ) de un compuesto —ya sea óxido, sulfuro o nitruro— en función de la temperatura de formación y de la presión parcial del gas en la atmósfera (oxígeno, azufre o nitrógeno) donde ocurre la reacción. Su principal utilidad radica en comparar la estabilidad relativa de los óxidos para distintos compuestos [13].

El diagrama indica las condiciones de temperatura y presión parcial de oxígeno bajo las cuales puede formarse un óxido. Sin embargo, presenta una limitación importante: no considera la cinética de crecimiento del óxido, por lo que solo refleja la tendencia termodinámica y no la velocidad con que se produce la formación del recubrimiento [13].



**Figura 2.6** – Representación del diagrama de Ellingham-Richardson mostrando la variación de la energía libre de Gibbs para distintos óxidos en función de la temperatura [13].

Los diagramas de Ellingham, posteriormente modificados por Richardson, muestran experimentalmente la variación de la energía libre estándar ( $\Delta G^\circ$ ) en función de la temperatura ( $T$ ) para procesos como la oxidación, sulfuración o nitruración de metales. La ecuación 2.2 representa la relación entre  $\Delta G^\circ$ , la entalpía estándar ( $\Delta H^\circ$ ) y la entropía estándar ( $\Delta S^\circ$ ) asociadas a la formación del óxido:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{ec. 2.2})$$

En esta expresión,  $\Delta H^0$  y  $\Delta S^0$  corresponden a los cambios de entalpía y entropía estándar, respectivamente, derivados de la reacción del metal con un mol de oxígeno. La pendiente positiva del diagrama se explica por la disminución de la entropía al formarse el óxido, dado que la entropía del oxígeno gaseoso es significativamente mayor que la del metal y su óxido [13].

Uno de los usos más relevantes del diagrama de Ellingham-Richardson es determinar la presión de disociación de equilibrio de distintos óxidos a diversas temperaturas. La presión de disociación de un óxido corresponde a la presión parcial de oxígeno que mantiene en equilibrio una mezcla de metal puro y óxido, es decir, la presión parcial de oxígeno compatible con la estabilidad del óxido [13]. La constante de equilibrio de la reacción,  $K_p$ , se expresa como la relación entre las concentraciones del óxido, el metal y el oxígeno involucrado (ecuación 2.3):

$$K_p = \frac{(MO_2)}{(M) \cdot (O_2)} \quad (\text{ec. 2.3})$$

Si se consideran las actividades de los sólidos constantes, la constante se simplifica a:

$$K_p = \frac{1}{P_{O_2}} \quad (\text{ec. 2.4})$$

De este modo, la relación entre la energía libre estándar y la presión parcial de oxígeno se describe mediante:

$$\Delta G^0 = -RT \ln (P_{O_2}) \quad (\text{ec. 2.5})$$

y despejando  $P_{O_2}$ , se obtiene la presión parcial mínima de oxígeno necesaria para evitar la oxidación del metal:

$$P_{O_2} = e^{\left(\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)} \quad (\text{ec. 2.6})$$

El proceso de oxidación básica de un metal o aleación ocurre en varias etapas: primero, el oxígeno se adsorbe sobre la superficie limpia del sustrato, formando una capa inicial de óxido. Esta capa actúa como barrera física entre el metal y la atmósfera reactiva. A medida que los electrones se difunden a través del óxido, el oxígeno migra en forma de aniones desde la interfase gas-óxido y la interfase óxido-metal hasta reaccionar con los cationes metálicos, generando nuevas moléculas de óxido y aumentando el espesor de la capa protectora.

En este contexto, la formación de óxido será más lenta cuando la conductividad electrónica e iónica de la capa sea baja. Por esta razón, el diseño de aleaciones resistentes a la oxidación, como los aceros inoxidable, debe priorizar la creación de óxidos de baja conductividad, que actúen como barreras efectivas frente a la degradación [13].

### **2.7 Mecanismos de oxidación.**

Cuando un metal es expuesto a temperaturas elevadas, ocurre una reacción con el oxígeno del ambiente, lo que conduce a la formación de una capa de óxido sobre su superficie. El proceso de oxidación se desarrolla principalmente mediante el transporte iónico del metal a través de dicha capa, fenómeno que tiene lugar por difusión en estado sólido. Este movimiento solo es posible debido a la presencia de defectos en la red cristalina, los cuales facilitan la migración de las especies involucradas.

En un sólido cristalino ideal, los átomos, cationes o aniones se encuentran organizados de manera ordenada dentro de la celda unitaria. No obstante, un cristal completamente perfecto únicamente puede existir a temperaturas cercanas al cero absoluto. Por ello, en condiciones reales, incluso a temperatura ambiente, los materiales presentan distintos tipos de defectos puntuales, entre los que destacan las vacancias y los átomos ubicados en posiciones intersticiales.

De manera general, los óxidos se consideran materiales semiconductores, ya que permiten la conducción tanto electrónica como iónica; es decir, el desplazamiento de electrones e iones a través de su estructura, lo cual favorece el crecimiento de la capa de óxido. En este contexto, la clasificación de los óxidos como semiconductores se fundamenta principalmente en el tipo de defecto iónico predominante en su estructura cristalina.

### ***2.8 Tipos de óxidos según sus defectos.***

Los compuestos no estequiométricos se caracterizan por no presentar una proporción fija entre los elementos que los constituyen, a diferencia de los compuestos estequiométricos, en los cuales existe una relación definida entre sus componentes que mantiene la neutralidad química. En este contexto, muchos semiconductores, como es el caso de diversos óxidos, pueden considerarse compuestos no estequiométricos.

De acuerdo con su comportamiento eléctrico, los óxidos pueden clasificarse en dos tipos principales: semiconductores de tipo p, también conocidos como semiconductores positivos, y semiconductores de tipo n, denominados semiconductores negativos. Esta clasificación se basa en el tipo de portadores de carga predominantes presentes en su estructura.

### 2.8.1 Óxido tipo “n”

Los óxidos que se comportan como semiconductores de tipo  $n$  (negativos) pueden generarse principalmente mediante dos mecanismos estructurales. El primero se relaciona con un exceso de metal en la red cristalina, asociado a la presencia de vacancias aniónicas; el segundo se debe a la incorporación de cationes adicionales en posiciones intersticiales dentro de la estructura cristalina.

En el caso donde existe un exceso de metal, el transporte iónico ocurre mediante el desplazamiento de cationes a través de los sitios intersticiales de la red. De manera simultánea, la conducción eléctrica se produce por la presencia de electrones excedentes que se encuentran excitados en la banda de conducción. Bajo estas condiciones, un incremento en la presión parcial de oxígeno provoca una disminución en la conductividad del óxido [12].

Por otra parte, cuando el material presenta un exceso de cationes, los electrones asociados a estas especies se ubican en posiciones intersticiales generadas por defectos en la red cristalina. La presencia de estos espacios facilita el movimiento de electrones a través del material. No obstante, de forma similar al caso anterior, el aumento de la presión parcial de oxígeno ocasiona una reducción en la conductividad del sistema [12].

Moore señaló al óxido de berilio ( $\text{BeO}$ ) como un ejemplo representativo de este tipo de comportamiento, ya que el tamaño del ion berilio es menor que el del oxígeno, lo que favorece los mecanismos de difusión intersticial dentro del óxido [13]. Otro ejemplo característico de semiconductor tipo  $n$  es el óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ); en la Figura 2.7 se ilustran los electrones libres y los cationes intersticiales de  $\text{Zn}^{2+}$  presentes en su estructura [14].



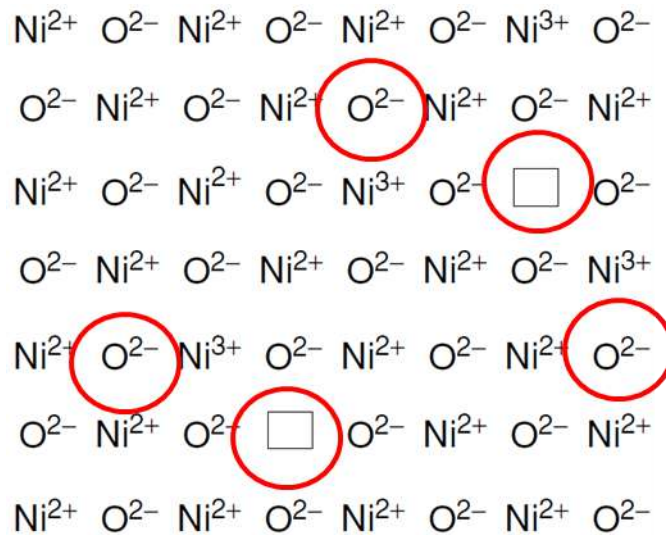


Figura 2.8 Óxido semiconductor tipo “p”, óxido de níquel (NiO) [15].

### 2.9 Difusión iónica.

En los sólidos cristalinos, las vacancias no permanecen estáticas, sino que se desplazan continuamente a través de la red cristalina. Cuando una vacancia adquiere la energía suficiente, puede trasladarse hacia un sitio adyacente dentro de la estructura. Este desplazamiento aleatorio de vacancias dentro del sólido se denomina difusión.

La presencia de gradientes de concentración en un material sólido favorece el transporte de átomos o iones, el cual puede ocurrir mediante mecanismos de vacancias o a través de posiciones intersticiales. Aunque estos desplazamientos se producen a escalas muy pequeñas, la velocidad de difusión aumenta significativamente con la temperatura. Por esta razón, la difusión desempeña un papel fundamental en diversos procesos que ocurren en estado sólido, tales como el crecimiento de capas de óxido, la sinterización de materiales cerámicos y los fenómenos de deformación, deslizamiento o flujo de materiales sometidos a altas temperaturas [15,16].

## 2.10 Ley de Fick.

La ley de Fick describe el transporte de materia en estado sólido como consecuencia de los procesos de difusión. De acuerdo con la Primera Ley de Fick, la difusión que ocurre en una capa de óxido formada sobre un metal puro puede representarse generalmente como el desplazamiento unidireccional de átomos dentro de un sistema binario, bajo condiciones constantes de temperatura y presión [16].

Esta ley establece que el flujo de masa es proporcional al gradiente de concentración presente en el sistema, es decir, a la variación de concentración por unidad de distancia. En otras palabras, la cantidad de materia que se transporta a través de una superficie determinada por unidad de tiempo depende directamente del cambio de concentración entre dos puntos del material. Matemáticamente, esta relación puede expresarse de la siguiente manera:

$$J = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (\text{ec. 2.7})$$

En esta expresión, **J** corresponde al flujo de difusión, es decir, a la cantidad de masa que se desplaza a través de una superficie determinada por unidad de tiempo, normalmente expresada en g/cm<sup>2</sup>·s. Por su parte, **D** representa el coeficiente de difusión, un parámetro que depende de la movilidad de los átomos y de las características del medio a través del cual se produce el transporte de materia, generalmente expresado en g/cm<sup>3</sup>.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (\text{ec. 2.8})$$

El crecimiento de las capas de óxido se describe de manera más precisa mediante la Segunda Ley de Fick, la cual relaciona los cambios temporales en la concentración de oxígeno, **c**, con la variación espacial a lo largo de la distancia hacia la superficie, representada por el término diferencial  $\left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)$ . Si se considera

que el coeficiente de difusión,  $D$ , permanece constante, la ecuación resultante puede expresarse de la siguiente manera (ec. 2.9):

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} D = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (\text{ec. 2.9})$$

En este modelo, la concentración de las especies metálicas y no metálicas dentro de la capa de óxido varía a lo largo de su espesor, generando un gradiente de concentración que controla la velocidad de crecimiento de la película.

Wagner propuso que la conductividad electrónica en óxidos tipo  $p$  está directamente influenciada por la presión parcial de oxígeno. Un exceso de oxígeno en la interfase óxido–gas provoca la formación de vacancias adicionales en la red cristalina, lo que facilita la migración de iones metálicos y electrones a través de la capa. Este proceso genera nuevos defectos, los cuales continúan promoviendo el transporte iónico y aumentan la conductividad electrónica del óxido. Por lo tanto, la conductividad eléctrica puede considerarse proporcional al número de huecos positivos presentes en la estructura del material.

Sin embargo, la incorporación de otros compuestos puede reducir la conductividad eléctrica al disminuir la cantidad de vacancias catiónicas en la red. Por ejemplo, al adicionar  $Cr_2O_3$  al  $NiO$ , los iones  $Cr^{3+}$  generan defectos catiónicos que reducen la concentración de  $Ni^{3+}$  en la red. Esto provoca una disminución de los electrones libres y, en consecuencia, de la conductividad electrónica del óxido [17].

### **2.11 Comportamiento de los óxidos**

Los diagramas de Ellingham–Richardson no proporcionan información sobre la velocidad de formación de los óxidos. Para determinar este aspecto, es necesario recurrir a cálculos y métodos de medición de carácter físico o químico que permitan analizar el comportamiento de sistemas metálicos o cerámicos cuando son sometidos a altas temperaturas en ambientes oxidantes [18].

Entre los métodos más utilizados para estudiar la cinética de crecimiento de un óxido se incluyen la determinación de la ganancia de masa y la medición del espesor de la capa de óxido formada. La representación de estas variables frente al tiempo permite establecer la tasa de crecimiento de la película de óxido.

En ciertos escenarios, puede desarrollarse más de un tipo de óxido; en tales casos, la cinética por sí sola no permite predecir la composición química resultante. Por ello, es necesario complementar el análisis con diagramas termodinámicos de formación de los diferentes óxidos. La integración de información termodinámica con la cinética de formación ofrece un panorama más completo del comportamiento del óxido, facilitando un entendimiento más profundo de sus características.

El proceso mediante el cual un metal puro o una aleación se oxida a altas temperaturas puede describirse mediante las siguientes etapas:

- Quimisorción del gas oxidante.
- Disociación de la molécula gaseosa y transferencia de electrones.
- Nucleación y crecimiento de los cristales de óxido.
- Difusión y transporte de cationes, aniones y electrones a través de la capa de óxido.

Las mediciones de la velocidad de oxidación muestran pendientes más pronunciadas en función de la etapa que controla el proceso. Desde la perspectiva ingenieril, el parámetro más relevante es la velocidad de reacción. Esta y sus ecuaciones asociadas dependen de factores como la temperatura, la presión parcial de oxígeno, el tiempo de reacción transcurrido, la preparación superficial y los tratamientos previos del metal. Se ha evidenciado que la constante de velocidad y el coeficiente de difusión aumentan exponencialmente con la temperatura, por lo que se espera que la velocidad de oxidación siga un comportamiento análogo. La relación entre la temperatura absoluta ( $T$ ) y la

velocidad de oxidación ( $k$ ) en condiciones de presión de oxígeno constante se describe mediante la ecuación de Arrhenius ( $A$ ), como se indica en la ecuación 2.10:

$$k = A * \exp\left(-\frac{Ea}{R*T}\right) \quad (\text{ec. 2.10})$$

Dado que los productos de la oxidación permanecen sobre la superficie del metal, la velocidad de oxidación se expresa generalmente como masa por unidad de área en función del tiempo.

La velocidad de oxidación de una aleación puede reducirse si la película de óxido posee ciertas características físicas:

- Buena adherencia, para evitar desprendimientos.
- Elevado punto de fusión del óxido.
- Baja presión de vapor, que minimice la evaporación.
- Coeficientes de expansión térmica similares entre la capa de óxido y el metal, evitando el desprendimiento.
- Plasticidad a altas temperaturas, para acomodar diferencias volumétricas entre el metal y el óxido, reduciendo tensiones por expansión térmica.
- Baja conductividad eléctrica y coeficiente de difusión reducido para los iones metálicos y el oxígeno, limitando las reacciones sólido–gas.

La oxidación de metales a altas temperaturas comienza con la adsorción de moléculas de oxígeno atmosférico, seguida por la nucleación del óxido, la formación de una capa inicial delgada y su posterior crecimiento hasta alcanzar una película más gruesa, la cual puede presentar grietas y poros, como se observa en la Figura 2.9 [19,20].

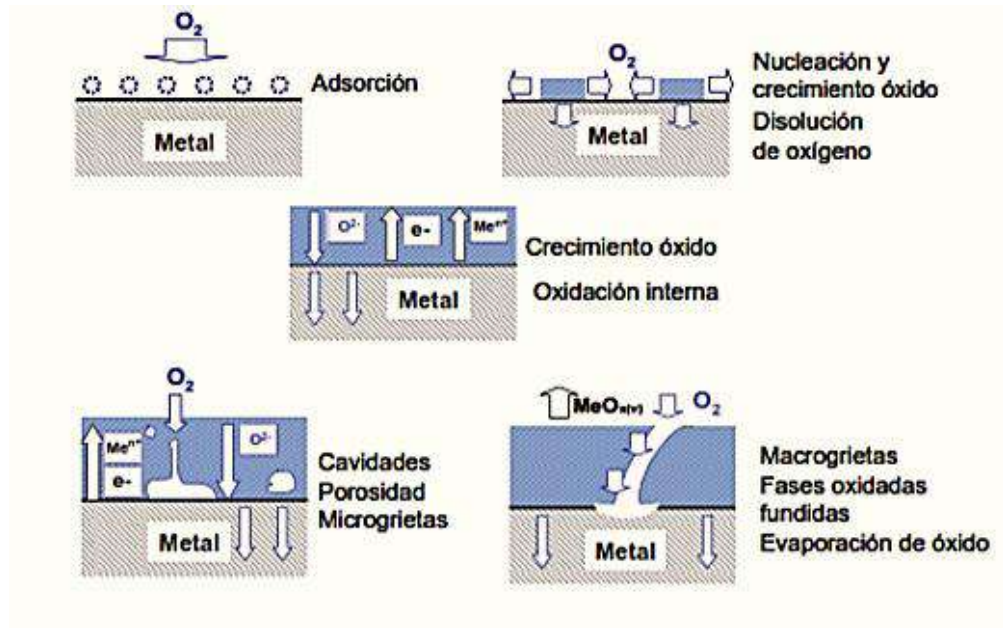


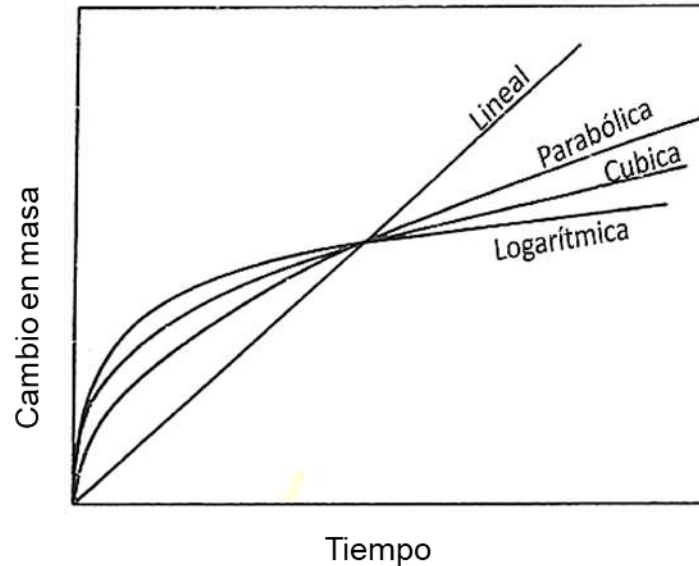
Figura 2.9. Formación de óxidos a alta temperatura [19, 20].

### 2.12 Cinética de la oxidación a alta temperatura

Una reacción puede ser termodinámicamente favorable, pero desarrollarse a una velocidad tan baja que resulte prácticamente inapreciable y no represente un problema desde el punto de vista práctico. Por esta razón, resulta fundamental analizar la cinética de la reacción de oxidación. Asimismo, en casos donde se forme más de un tipo de óxido, los diagramas de Ellingham–Richardson indican la posibilidad de formación de esos óxidos, pero no proporcionan información sobre cuál se desarrollará con mayor rapidez. Por ello, el estudio de la cinética de formación de los diferentes óxidos es esencial para comprender el mecanismo de la reacción. En el ámbito del diseño mecánico y la ingeniería de materiales, conocer la cinética de oxidación resulta crucial, ya que permite predecir el comportamiento de la aleación bajo condiciones específicas de temperatura y ambiente operativo.

El análisis cinético de los procesos de oxidación a alta temperatura se centra en la ley matemática que describe el crecimiento de la capa de óxido ( $x$ ), la cual puede expresarse como variación de masa, espesor de la película de óxido, cantidad de oxígeno consumido por unidad de superficie o proporción de metal

convertido en óxido, en función del tiempo transcurrido (t). La mayoría de los fenómenos de oxidación se ajustan a alguna de las leyes representadas en la Figura 2.10.



**Figura 2.10.** Representación de los distintos modos de crecimiento de la capa de óxido en función del tiempo y de la variación en su espesor [13].

### 2.12.1 Crecimiento logarítmico.

El crecimiento logarítmico del óxido se observa principalmente en capas delgadas, típicamente producidas a bajas temperaturas, con espesores en el orden de películas finas (aproximadamente 1000 Å). Inicialmente, la velocidad de reacción es elevada, disminuyendo posteriormente hasta alcanzar un régimen de crecimiento más lento o moderado.

Se distinguen dos modalidades de crecimiento logarítmico: directo e inverso, las cuales se representan matemáticamente mediante las ecuaciones 2.11 y 2.12:

**Crecimiento logarítmico directo:**

$$x = K \log(t) + A \quad (\text{ec.2.11})$$

### **Crecimiento logarítmico inverso:**

$$\frac{1}{x} = B + K' \log(t) \quad (\text{ec.2.12})$$

En estas expresiones,  $x$  representa el cambio en masa (g) o el espesor de la capa de óxido,  $t$  es el tiempo de exposición a la oxidación, y  $K$  y  $K'$  son los coeficientes característicos del comportamiento logarítmico directo e inverso, respectivamente.

Este tipo de comportamiento está determinado por el transporte de iones y electrones a través de la película de óxido, un fenómeno que puede explicarse mediante relaciones derivadas de la mecánica cuántica. Por ejemplo, se ha observado que el zinc, a temperaturas comprendidas entre 225 y 375 °C, se oxida siguiendo un patrón logarítmico, según los estudios de Vernon y colaboradores [19] y Moore y colaboradores [20]. De manera similar, el aluminio expuesto a temperaturas inferiores a 350 °C presenta un crecimiento logarítmico inverso, conforme a lo reportado por Shimizu y colaboradores [21].

#### **2.12.2 Crecimiento parabólico.**

En este tipo de comportamiento cinético, la capa de óxido se desarrolla como una película compacta sobre la superficie del metal. Esta característica limita el acceso del oxígeno a la interfaz metal-óxido, de modo que su transporte hacia el metal ocurre principalmente mediante difusión a través de la película formada. Como consecuencia, la velocidad de crecimiento del óxido resulta inversamente proporcional al espesor de la capa.

A temperaturas superiores a 500 °C, el crecimiento de una película de óxido con espesor  $x$  está generalmente gobernado por procesos difusivos, por lo que puede describirse mediante la ecuación 2.13:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{kp}{x} \quad (\text{ec. 2.13})$$

La integración de esta expresión conduce a la siguiente relación:

$$x^2 = 2K_p t + C \quad (\text{ec. 2.14})$$

donde  $x$  representa el cambio de masa asociado a la oxidación o el espesor de la capa de óxido formada,  $K_p$  corresponde a la constante de crecimiento parabólico y  $t$  al tiempo de exposición.

En la mayoría de los metales y aleaciones sometidos a temperaturas elevadas se observa un comportamiento cinético de tipo parabólico. Este régimen está controlado fundamentalmente por la difusión de especies iónicas o electrónicas a través de la capa inicial de óxido.

Como ejemplo representativo, el hierro puro expuesto a temperaturas comprendidas entre 600 y 900 °C en atmósfera de aire seco presenta un comportamiento parabólico ideal durante el proceso de oxidación.

### **2.12.3 Crecimiento lineal.**

El crecimiento lineal de una capa de óxido se caracteriza por un incremento constante de su espesor con el transcurso del tiempo, independientemente de la cantidad de oxígeno consumida durante la reacción con el metal. Este comportamiento cinético puede describirse mediante la ecuación 2.15:

$$x = K_1 t + D \quad (\text{ec. 2.15})$$

donde  $K_1$  corresponde a la constante de crecimiento lineal,  $t$  representa el tiempo de exposición,  $x$  indica el cambio de masa o el espesor de la capa de óxido formada y  $D$  es una constante de integración.

La cinética lineal suele asociarse con la formación de películas de óxido no protectoras, las cuales presentan una mayor tendencia a desarrollar grietas, poros u otros defectos estructurales. Estas discontinuidades favorecen el contacto directo entre el metal y el oxígeno, lo que mantiene constante la velocidad de reacción.

Algunos metales presentan este tipo de comportamiento durante su oxidación. Por ejemplo, el manganeso muestra un crecimiento lineal cuando se expone a temperaturas entre 475 y 574 °C en atmósfera de oxígeno puro, según lo reportado por Leontis y Rhines [12]. De manera similar, el niobio exhibe cinética lineal de oxidación a 1000 °C, de acuerdo con los resultados obtenidos por Roberson y Rapp [21].

#### ***2.12.4 Crecimiento cúbico.***

En ciertos casos, la cinética de crecimiento del óxido en un metal no se ajusta estrictamente a ninguno de los tres comportamientos previamente descritos. En estas situaciones puede observarse un comportamiento combinado, conocido como crecimiento cúbico. Este tipo de cinética surge como resultado de la interacción entre distintos mecanismos de crecimiento.

Algunos metales, particularmente cuando se encuentran a bajas temperaturas, presentan oxidación con un comportamiento cúbico. Desde el punto de vista matemático, este régimen puede interpretarse como una combinación de las cinéticas de crecimiento lineal y logarítmica [23].

#### ***2.13 Defectos estructurales en óxidos metálicos.***

Los compuestos no estequiométricos, como es el caso de numerosos óxidos, se caracterizan por no presentar proporciones exactas entre los elementos que los constituyen, tal como se explicó en apartados anteriores. El crecimiento de la capa de óxido se relaciona con el desplazamiento de especies iónicas entre el

metal y el oxígeno presente en la atmósfera, proceso que ocurre a través de la película inicial de óxido una vez que esta alcanza estabilidad.

De acuerdo con las propiedades de conducción que presentan, los óxidos pueden clasificarse en dos categorías principales: semiconductores de tipo positivo (tipo  $p$ ) y semiconductores de tipo negativo (tipo  $n$ ), clasificación que fue mencionada previamente.

### ***2.14 Modelos cinéticos de oxidación***

En términos generales, un modelo puede entenderse como una representación conceptual o matemática de un sistema objeto de estudio. Este tipo de representación tiene como propósito facilitar la comprensión de su funcionamiento, así como predecir los posibles efectos derivados de modificaciones en sus condiciones de operación. Asimismo, los modelos permiten proponer estrategias o métodos orientados al control de dichos efectos dentro del sistema analizado.

En el caso de los procesos de oxidación, los modelos cinéticos suelen desarrollarse inicialmente a partir de sistemas relativamente simples, como la oxidación de metales puros. Sin embargo, al aplicar estos modelos a sistemas de mayor complejidad, como las aleaciones, pueden presentarse discrepancias en su capacidad de ajuste. A esto se suma la influencia de la temperatura durante el proceso de oxidación, ya que el comportamiento cinético puede variar significativamente entre condiciones de baja y alta temperatura.

#### ***2.14.1 Teoría de oxidación de Wagner.***

La teoría de oxidación desarrollada por Wagner [23] explica el proceso de crecimiento de una capa de óxido sobre la superficie de un metal, el cual generalmente sigue una cinética de tipo parabólico. Este modelo se fundamenta en

una serie de supuestos que describen las condiciones bajo las cuales se forma y evoluciona la película de óxido.

Los principios básicos de la teoría de Wagner pueden resumirse de la siguiente manera:

1. En las etapas iniciales, la capa de óxido formada es delgada, compacta y presenta una fuerte adherencia al sustrato metálico.
2. La velocidad de crecimiento de la película está determinada por el transporte de especies cargadas, ya sea iones o electrones, a través de la capa de óxido.
3. Se asume que existe equilibrio termodinámico en ambas interfaces del sistema, correspondientes a las regiones metal-óxido y óxido-gas.
4. La capa de óxido presenta únicamente pequeñas desviaciones respecto a su composición estequiométrica ideal; por ello, el flujo de iones puede considerarse independiente de la posición dentro de la película.
5. Se mantiene el equilibrio termodinámico a lo largo de toda la capa de óxido.
6. El espesor de la película de óxido es considerablemente mayor que las distancias características asociadas a los efectos de carga espacial, correspondientes a la formación de la doble capa eléctrica.
7. La solubilidad del oxígeno en el metal se considera despreciable.

Bajo estas condiciones, se establece un gradiente de actividad química entre las interfaces metal-óxido y óxido-gas a lo largo de la capa de óxido. Este gradiente se origina debido al desplazamiento de especies iónicas metálicas y no metálicas a través de la película en direcciones opuestas.

La migración de estas especies cargadas favorece el transporte de iones metálicos desde la superficie del metal a través de la capa de óxido hacia la atmósfera. En la Figura 2.11 se representa este proceso de migración iónica, en el cual intervienen especies con carga positiva (+eV) y negativa (-eV), como consecuencia de la transferencia de carga asociada al movimiento de cationes, aniones y electrones dentro de la película de óxido.

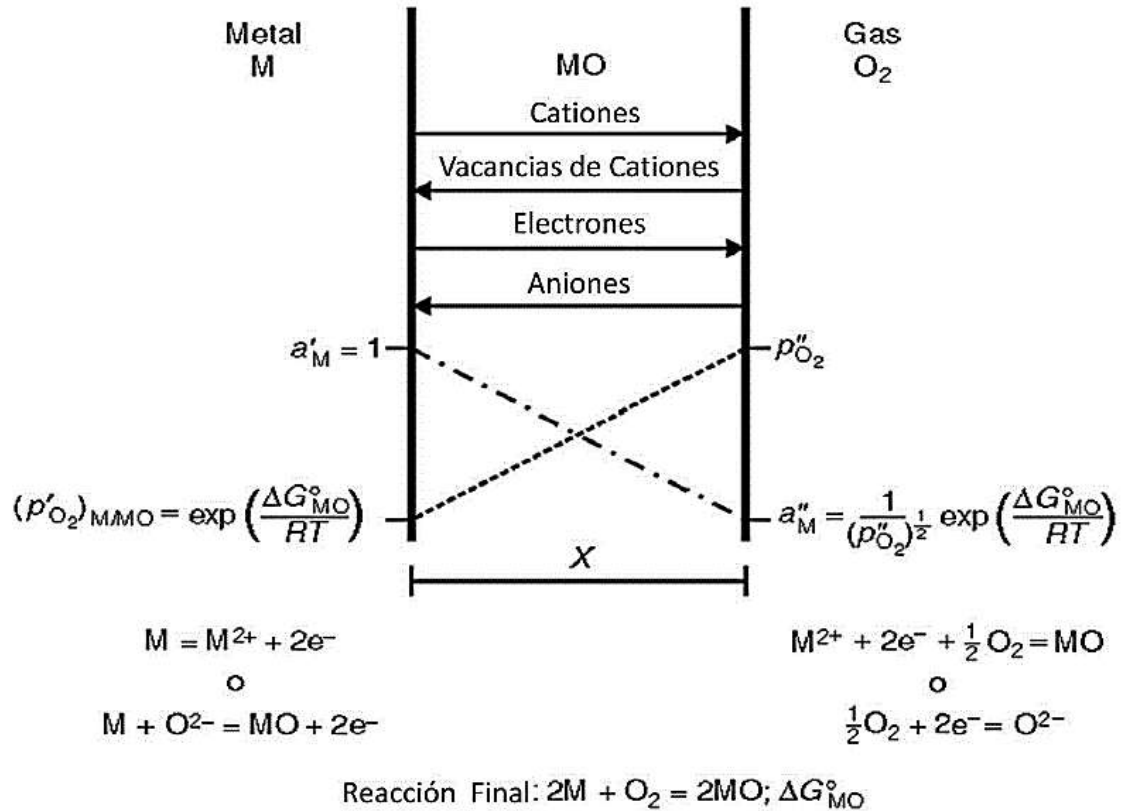


Figura 2.11 Diagrama de formación de óxido de acuerdo con la teoría de Wagner [23].

La formación y el crecimiento de la capa de óxido están asociados al flujo de especies iónicas a través de la película. Dicho flujo de partículas  $J_i$  puede describirse mediante la ecuación 2.16:

$$J_i = C_i V_i \quad (\text{ec. 2.16})$$

donde  $J_i$  representa el flujo de partículas en la dirección  $x$ ,  $C_i$  corresponde a la concentración de iones presentes y  $V_i$  es la velocidad de desplazamiento de dichas partículas. La interacción de estos parámetros determina el desarrollo y crecimiento de la capa de óxido [23].

La velocidad de crecimiento de la película de óxido se encuentra gobernada por el transporte de aniones y cationes a través de la capa formada. Este proceso puede expresarse mediante las ecuaciones 2.17 y 2.18, que describen el flujo de las especies iónicas involucradas:

$$\frac{dx}{dy} = \left( \frac{-1}{RT} \int_{\mu_{Mi}}^{\mu_{M^0}} D_C d\mu_M \right) \frac{1}{x} \quad (\text{ec. 2.17})$$

$$\frac{dx}{dy} = \left( \frac{-1}{RT} \int_{\mu_{Mi}}^{\mu_{M^0}} D_C d\mu_M \right) \frac{1}{x} \quad (\text{ec. 2.18})$$

donde  $D_A$  y  $D_M$  representan los coeficientes de difusión correspondientes al anión (especie no metálica) y al catión metálico, respectivamente. Por su parte,  $\mu_A$  y  $\mu_M$  corresponden a los potenciales químicos evaluados en las interfaces metal-óxido ( $\mu^0$ ) y óxido-gas. Estos parámetros determinan finalmente el crecimiento y el espesor alcanzado por la capa de óxido.

### **2.14.2 Modelo de oxidación de Rhines**

El modelo desarrollado por Rhines se centra en la zona de oxidación interna de una aleación y contempla dos escenarios distintos. En el primero, se analiza la formación de la zona interna de oxidación en ausencia de una capa de óxido externa; en el segundo, se estudia la formación simultánea de la capa interna y del óxido externo [24-25]. La velocidad de crecimiento tanto del óxido interno como del externo fue evaluada mediante ensayos de oxidación de aleaciones de cobre, utilizando soluciones aproximadas basadas en la segunda ley de Fick.

Este modelo asume que el oxígeno se disuelve en la superficie de la aleación y difunde hacia el interior sin que su velocidad se vea afectada por la presencia de otros elementos de la aleación. Asimismo, la formación de la película de óxido se explica mediante la contra-difusión del oxígeno y la difusión externa del segundo elemento presente en la aleación. Rhines consideró que los gradientes de concentración del oxígeno y del metal aleante en la subcapa interna eran lineales, lo que permitió desarrollar un conjunto de ecuaciones empíricas para describir la

velocidad de crecimiento de la capa de oxidación interna (ecuación 2.19) y externa (ecuación 2.20).

Estas relaciones se expresan como:

$$\frac{X^2}{t} = \frac{2 \cdot N_o^{(s)} D_o}{\alpha} \quad (\text{ec. 2.19})$$

$$\frac{y^2}{t} = \frac{2 (C_1 - C_2) D_{Me}}{\beta} \quad (\text{ec. 2.20})$$

donde  $X$  y  $y$  representan los espesores de las capas de oxidación interna y externa, respectivamente (cm);  $t$  es el tiempo de exposición;  $N_o^{(s)}$  indica la concentración de oxígeno en el metal base a la temperatura de ensayo;  $D_o$  corresponde al coeficiente de difusión del oxígeno en cobre (cm<sup>2</sup>/s);  $(C_1 - C_2)$  es el gradiente de concentración en la capa de oxidación externa (% en peso);  $D_{Me}$  es el coeficiente de difusión del metal en su óxido ( $Me_2O$ ); y  $\alpha$  y  $\beta$  son parámetros determinados experimentalmente.

### **2.15 Difusión en óxidos y mecanismos de difusión**

El crecimiento de la capa de óxido sobre la superficie de un metal se produce principalmente mediante la difusión de cationes y aniones a lo largo de la interfase metal-atmósfera. La velocidad y extensión de este crecimiento dependen de diversas variables, entre las cuales destacan la presión parcial de oxígeno y la presencia de defectos en la red cristalina del material.

En sólidos cristalinos, las vacancias pueden desplazarse de una posición a otra, y este movimiento puede explicarse a través de distintos mecanismos relacionados con los defectos de la estructura. La Figura 2.12 ilustra los principales tipos de mecanismos que facilitan la difusión iónica:

### **2.15.1 Mecanismo de intercambio**

Este mecanismo implica el intercambio de posiciones entre átomos dentro de la red cristalina. Debido a que requiere una energía significativa para que un átomo realice un salto hacia una vacancia, su ocurrencia en metales es relativamente poco frecuente, como se muestra en la Figura 2.12a.

### **2.15.2 Mecanismo de anillo**

Se refiere al desplazamiento coordinado de cuatro átomos que forman un círculo dentro del cristal. Este mecanismo se activa por el incremento de la energía térmica, que provoca un aumento en las vibraciones de los átomos, como se observa en la Figura 2.12b.

### **2.15.3 Mecanismo intersticial**

En este caso, un átomo intersticial se desplaza hacia un sitio vacío en la red, forzando al átomo que ocupaba esa posición a trasladarse al siguiente sitio intersticial disponible, generando el mecanismo descrito en la Figura 2.12c.

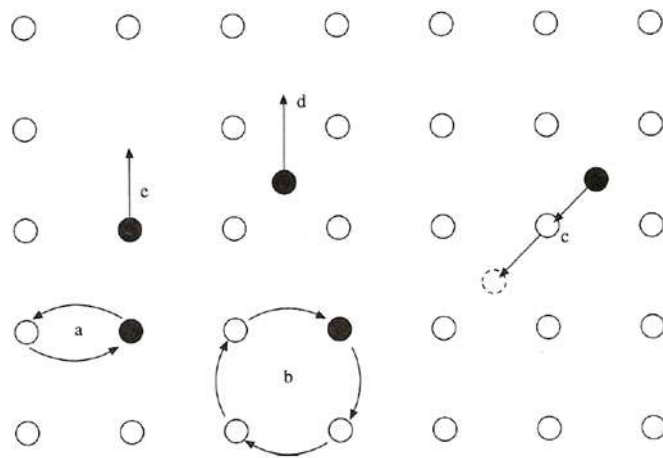
### **2.15.4 Movimiento de átomo intersticial**

Este proceso ocurre cuando un átomo intersticial se desplaza de un sitio intersticial a otro dentro de la red, manteniéndose dentro de estas posiciones a lo largo de la estructura cristalina, como se muestra en la Figura 2.12d.

### **2.15.5 Mecanismo de vacancia**

Es uno de los mecanismos más comunes y se presenta cuando un átomo se desplaza desde su posición regular hacia la vacancia más cercana, tal como se ilustra en la Figura 2.12e.

En general, los mecanismos de intercambio y de anillo se observan en cristales relativamente perfectos, donde existen espacios libres que permiten el movimiento coordinado de los átomos. Por otro lado, los mecanismos basados en vacancias, intersticiales y el movimiento de átomos intersticiales son más frecuentes en cristales con defectos estructurales, fenómenos típicos en procesos como la oxidación de metales.



**Figura 2.12.** Esquema de los principales mecanismos de difusión en sólidos cristalinos: (a) mecanismo de intercambio, (b) mecanismo de anillo, (c) mecanismo intersticial, (d) movimiento de átomo intersticial y (e) mecanismo de vacancia [23].

### 2.16 Efecto Kirkendall

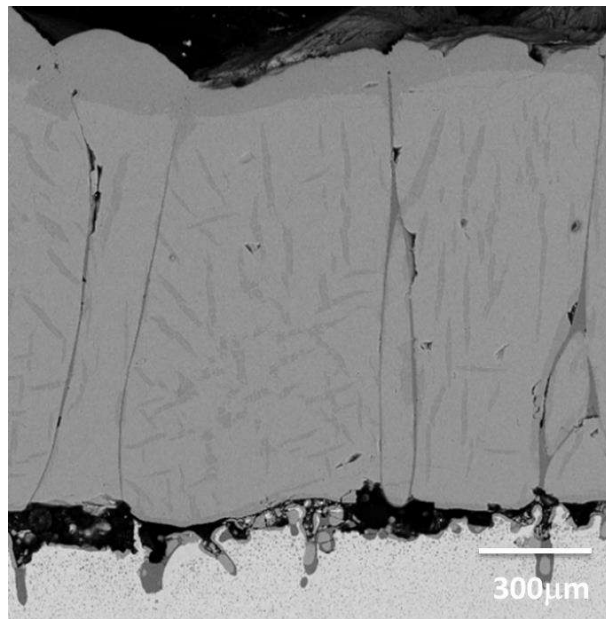
Cuando se combinan dos metales con diferencias significativas en sus coeficientes de difusión, se genera un desajuste en la transferencia de átomos dentro de la red cristalina de cada componente, fenómeno conocido como efecto Kirkendall [25].

Este efecto surge debido al desplazamiento de átomos a través de vacancias, las cuales interactúan de distintas formas para mantener el equilibrio interno del material, provocando la acumulación de vacancias en ciertas regiones.

Cuando la concentración de vacancias supera el nivel de equilibrio, estas pueden transformarse en dislocaciones, límites de grano u otros defectos cristalinos; por el contrario, si la concentración es inferior al equilibrio, las vacancias se localizan en áreas de discontinuidad. Como resultado de este proceso, se genera porosidad que facilita la aparición de huecos en la estructura del material.

Smigelskas y Kirkendall [25] demostraron que los átomos de zinc y cobre se mueven a diferentes velocidades dentro del latón bajo determinadas condiciones de concentración y temperatura. De manera complementaria, Pfiel [26] evidenció que las marcas observadas en las capas de óxido se deben a la diferencia en la velocidad de difusión entre cationes y aniones dentro del óxido.

El efecto Kirkendall se presenta de manera recurrente tanto en aleaciones como en óxidos dobles [26], manifestándose mediante la formación de huecos, grietas y otros defectos en la capa, lo que constituye un indicio del transporte de materia en estado sólido. Este fenómeno se representa gráficamente en la Figura 2.13.



*Figura 2.13. Detalle del acero 2 mostrando las fases presentes en la capa de óxido, así como la aparición de defectos, grietas y capilaridades a temperaturas superiores a 1177 °C.*

## 2.17 Oxidación del hierro

Cuando el hierro se somete a oxidación a temperaturas elevadas superiores a 575 °C, se desarrolla la formación de tres óxidos distintos: wustita (FeO), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

El diagrama de fases hierro–oxígeno, presentado en la Figura 2.14, muestra que la wustita no se forma a temperaturas por debajo de 570 °C. Por lo tanto, en condiciones de oxidación inferiores a este umbral, únicamente se generan las capas de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En cambio, cuando la temperatura excede los 570 °C, se produce la formación de la wustita (FeO), agregándose a la estructura de óxido existente [27].

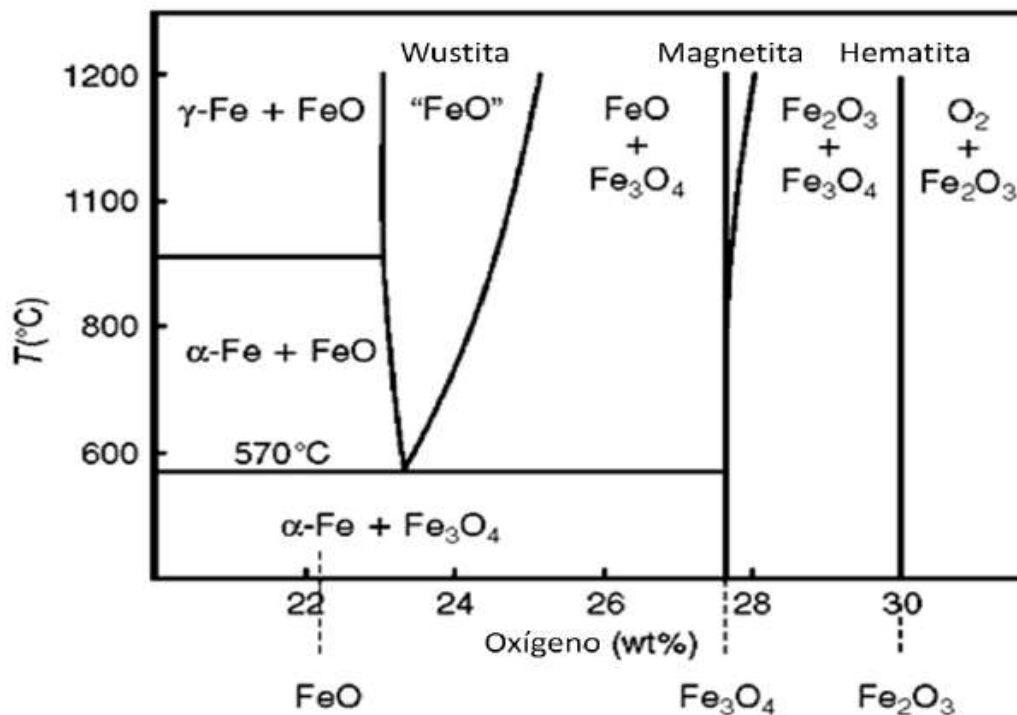


Figura 2.14. Diagrama de fases hierro–carbono [27].

La wustita ( $\text{FeO}$ ) se comporta como un semiconductor de tipo  $p$ , caracterizado por un déficit de cationes metálicos. Esta condición genera una elevada concentración de vacancias catiónicas, lo que favorece una alta movilidad tanto de iones como de electrones dentro de la estructura. Engell [27] reportó un amplio intervalo de estequiometría para este óxido, comprendido entre  $\text{Fe}_{0.88}\text{O}$  y  $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$  a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . No obstante, por debajo de  $570\text{ }^\circ\text{C}$  la wustita no es estable y, por lo tanto, no se forma. En dichas condiciones, las capas de óxido presentes están compuestas principalmente por magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [27].

La magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) también se comporta como un semiconductor de tipo  $p$ , presentando un exceso de iones de oxígeno y cationes con estados de valencia mixtos. Su estructura cristalina incluye sitios tetraédricos y octaédricos, a través de los cuales los iones pueden desplazarse mediante vacancias estructurales. Debido a estas características, la magnetita es clasificada como un espinel inverso [28].

Por su parte, la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) se caracteriza como un semiconductor de tipo  $n$ , en el que la difusión ocurre principalmente a través de los aniones. Este compuesto puede presentarse en dos estructuras cristalinas:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , de estructura romboédrica, y  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , de estructura cúbica. Sin embargo, a temperaturas superiores a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  predomina únicamente la fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , razón por la cual esta es la forma más relevante en estudios de oxidación a alta temperatura [28].

La wustita presenta una elevada densidad de defectos cristalinos, lo que favorece una mayor velocidad de crecimiento en comparación con las otras capas de óxido, magnetita y hematita. Como resultado, el espesor relativo de las capas suele presentar una proporción aproximada de 95:4:1, respectivamente, fenómeno observado en el intervalo de temperatura comprendido entre  $800$  y  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  [29].

En condiciones de oxidación del hierro a temperaturas superiores a 570 °C, el mecanismo dominante es la difusión, lo que conduce a la formación simultánea de los tres productos de oxidación en las interfaces de contacto con el ambiente, tal como se muestra en la Figura 2.15 [30].

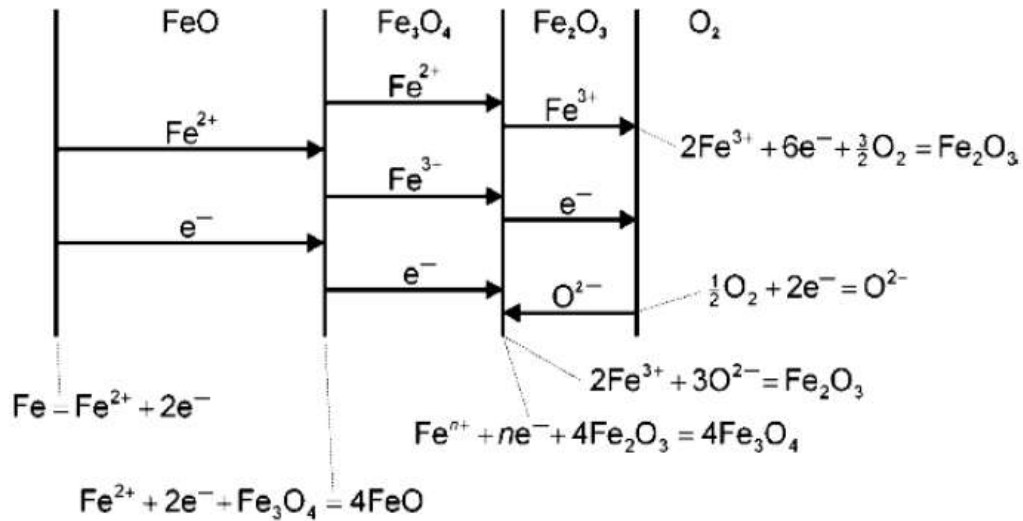


Figura 2.15. Representación esquemática del mecanismo de oxidación del hierro a temperaturas superiores a 570 °C [30].

Se ha reportado que, cuando el hierro es expuesto a atmósferas oxidantes de aire u oxígeno a temperaturas superiores a 250 °C, el crecimiento de la capa de óxido sigue un comportamiento cinético de tipo parabólico [30].

### 2.18 Oxidación del silicio

El óxido de silicio presente en aleaciones de acero puede desempeñar un papel protector durante los procesos de oxidación, como lo señalaron los estudios realizados por Takeda y colaboradores [31]. Este efecto depende en gran medida de la concentración de silicio presente en la aleación [32,33]. La presencia de este elemento puede disminuir la velocidad de difusión debido a la formación de fayalita (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), producto de la interacción entre SiO<sub>2</sub> y FeO [34,35]. Asimismo, el óxido

de silicio influye de manera significativa tanto en la cinética de oxidación como en la morfología y estructura de las capas de óxido formadas [32].

No obstante, cuando estas aleaciones son sometidas a temperaturas muy elevadas, como las empleadas en procesos de laminación en caliente, puede presentarse el fenómeno de oxidación interna. Este proceso genera dificultades durante el decapado del material, situación reportada por Fukugawa y colaboradores [36].

La oxidación a alta temperatura en aceros que contienen silicio ha sido ampliamente investigada en el intervalo de 700 °C a 1200 °C, tema que ha recibido considerable atención en la literatura científica reciente. Diversos estudios han aportado resultados relevantes en este campo.

Por ejemplo, Hou y Stringer [37] analizaron la oxidación de aceros con contenido de silicio a 1100 °C durante periodos comprendidos entre 20 y 50 horas. Los resultados obtenidos evidenciaron una marcada oxidación interna, atribuida directamente a la presencia de silicio en la composición del acero.

De manera similar, se han investigado los mecanismos de formación de óxidos en aceros con silicio bajo condiciones típicas de laminación en caliente. M. Díez-Ercilla, T. Ros-Yáñez, R. Petrov, Y. Houbaert y R. Colás observaron que la adherencia y resistencia de la capa de óxido se relacionaban con la presencia de compuestos laminares de morfología irregular formados por  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . Estos compuestos se localizan entre el acero base y la capa superior de  $\text{FeO}$ , actuando como estructuras de anclaje. Asimismo, cuando la temperatura supera el punto eutéctico de 1177 °C, puede generarse una fase de óxido en estado líquido [38].

Por otro lado, Okita y colaboradores [39] reportaron que los límites de grano asociados al compuesto eutéctico dificultan el proceso de decapado debido al denominado efecto ancla, mediante el cual la capa de óxido permanece fuertemente

adherida al sustrato metálico. De forma complementaria, Tuck y Barlow [40] señalaron que la penetración de este compuesto eutéctico en los límites de grano de FeO incrementa la dificultad del decapado. Además, el silicio puede formar una capa de SiO<sub>2</sub> amorfo en la superficie del material. Finalmente, se ha observado que el crecimiento de la capa de óxido se acelera cuando se presenta una fase líquida durante el proceso de oxidación [41].

En la Figura 2.16 se presenta el diagrama de fases correspondiente al sistema hierro-silicio-oxígeno, el cual describe el comportamiento de la oxidación del silicio a altas temperaturas en presencia de hierro.

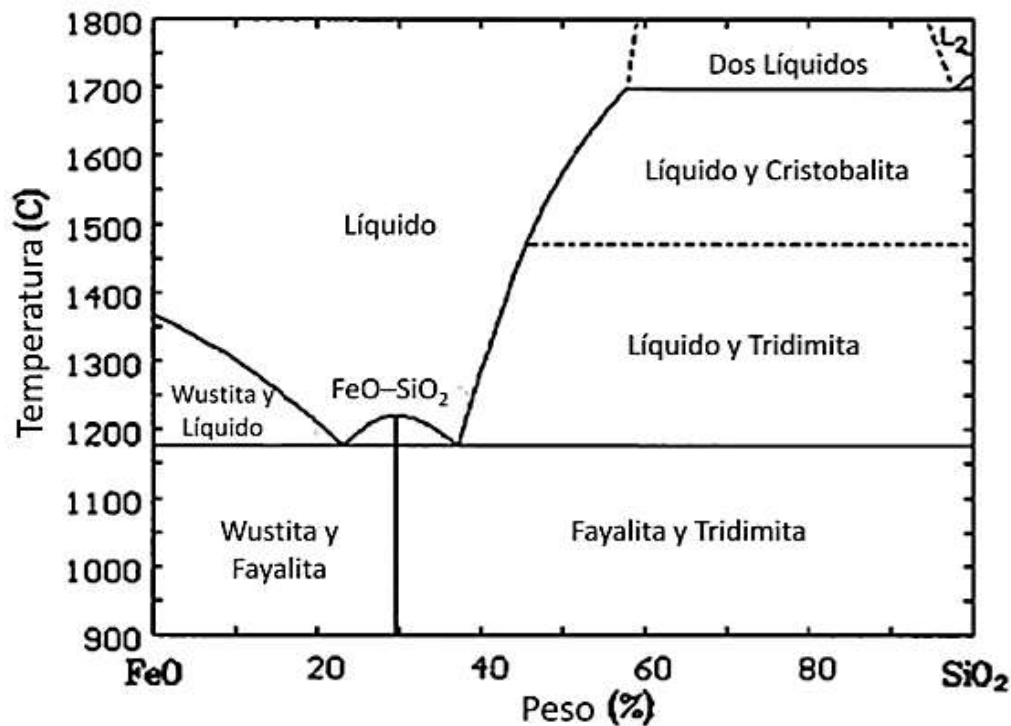


Figura 2.16. Diagrama de fases que describe el comportamiento de la oxidación del silicio en presencia de hierro [42].

La oxidación a alta temperatura de aceros que contienen silicio, particularmente en el intervalo de 700 a 1200 °C, ha sido objeto de estudio por diversos investigadores en años recientes. Entre estos trabajos destaca el realizado por Hou y Stringer [43], quienes analizaron la oxidación de aceros con silicio a

1100°C durante periodos comprendidos entre 20 y 50 horas. Sus resultados evidenciaron una notable presencia de oxidación interna, fenómeno que fue atribuido directamente al contenido de silicio presente en el material.

### 2.19 Oxidación Interna

La oxidación interna es un fenómeno caracterizado por la formación y crecimiento de precipitados de óxido en el interior del material. Este proceso tiene lugar cuando el oxígeno logra disolverse en el metal después de atravesar la capa superficial de óxido, lo cual ocurre debido a la diferencia de presión parcial de oxígeno existente entre la capa de óxido y el sustrato metálico.

Posteriormente, el oxígeno difundido en el interior del metal reacciona con uno o más de los elementos aleantes presentes, dando lugar a la formación de zonas oxidadas situadas por debajo de la superficie del material, como se ilustra en la Figura 2.17.

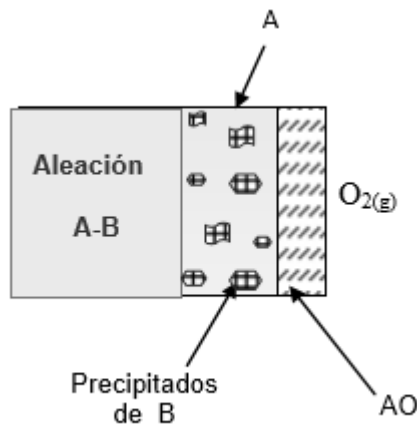


Figura 2.17. Representación esquemática del proceso de formación de la oxidación interna [44].

Para que se produzca la oxidación interna es necesario que se cumplan ciertas condiciones fundamentales:

1. La energía libre de formación ( $\Delta G^\circ$ ) del óxido correspondiente al metal base de la aleación debe ser mayor que la energía libre de formación del óxido interno  $BO_v$ .
2. El material base debe permitir la difusión de una cantidad suficiente de oxígeno hacia su interior, de modo que pueda ocurrir una reacción química interna, representada por la ecuación  $B + vO = BO_v$ .
3. La concentración de los elementos de aleación debe ser menor que la requerida para que se produzca la transición entre oxidación interna y oxidación externa.
4. La velocidad de difusión del oxígeno en el metal debe ser mayor que la velocidad de crecimiento de la capa de óxido superficial, lo que facilita la penetración del oxígeno hacia el interior del material.

Cuando la concentración de elementos aleantes es suficientemente alta y el crecimiento del compuesto  $BO_v$  ocurre con la rapidez necesaria para formar una capa continua y protectora que impida el avance de la oxidación interna, se produce un fenómeno denominado oxidación preferencial. Este proceso consiste en la oxidación selectiva de un elemento de aleación, lo que conduce a la formación de una película protectora sobre el material base. Este principio es ampliamente utilizado para mejorar la resistencia a la oxidación en aleaciones y recubrimientos destinados a aplicaciones a altas temperaturas [45].

## **2.20 Métodos de medición y caracterización de los óxidos**

Como se mencionó previamente, para comprender de manera integral el proceso de oxidación es necesario considerar no solo los aspectos termodinámicos asociados a la formación de óxidos, sino también la cinética de crecimiento de estas

capas. En este contexto, existen diversos métodos experimentales que permiten evaluar y analizar dichos fenómenos.

El estudio cinético resulta fundamental en la investigación de la oxidación a altas temperaturas, ya que permite determinar la velocidad de crecimiento de los óxidos y evaluar el comportamiento del material bajo diferentes condiciones de operación, como variaciones de temperatura y tipo de atmósfera.

Uno de los métodos más utilizados para evaluar la cinética de oxidación es la gravimetría, técnica que se basa en la medición del cambio de masa del material en función del tiempo. Dentro de sus variantes se encuentra el análisis termogravimétrico (TGA), el cual permite realizar mediciones continuas mediante el uso de una termobalanza. Entre las principales ventajas de esta técnica se encuentra la posibilidad de registrar simultáneamente la variación de masa durante el proceso y comparar el comportamiento de materiales con diferentes composiciones o tratamientos térmicos.

Las pruebas experimentales pueden llevarse a cabo manteniendo las probetas a una temperatura constante mientras se varía el tiempo de exposición del material a la atmósfera oxidante; este procedimiento se conoce como oxidación isotérmica. Otra metodología consiste en aplicar ciclos de oxidación, en los cuales las muestras son sometidas alternadamente a etapas de oxidación y enfriamiento durante intervalos de tiempo definidos. En este caso, la masa se mide al finalizar cada ciclo, lo que permite evaluar la estabilidad del material bajo condiciones térmicas repetitivas.

Además de la gravimetría, existen otros métodos que permiten analizar el comportamiento de la oxidación a altas temperaturas, entre los que se encuentran [46]:

1. Mediciones del consumo de oxígeno.
2. Mediciones manométricas.
3. Mediciones volumétricas.
4. Mediciones electrométricas.
5. Técnicas ópticas de análisis.
6. Evaluación de propiedades físicas de las capas de óxido.

La caracterización de los óxidos formados puede realizarse mediante diversas técnicas experimentales con el objetivo de obtener información relacionada con el crecimiento, la morfología, la composición química y la estructura de las capas generadas. Para ello, resulta fundamental analizar la sección transversal de la capa de óxido, ya que esta región proporciona información relevante acerca de:

1. La formación de las diferentes fases de óxido y la secuencia en la que se desarrollaron.
2. La composición química de las distintas capas presentes.
3. Las características estructurales de la capa de óxido, tales como adherencia, porosidad y presencia de grietas.
4. La distribución de los elementos químicos a lo largo de la capa mediante análisis elemental por mapeo de rayos X.
5. La concentración de los elementos presentes en la sección transversal de la capa a partir de técnicas de análisis químico por rayos X.

Entre las técnicas comúnmente empleadas para la caracterización de los óxidos se encuentran el microscopio óptico, la difracción de rayos X (DRX), el

microscopio electrónico de barrido (MEB), la espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX o EDS) acoplada al MEB, así como el microscopio electrónico de transmisión (MET). Estas herramientas permiten obtener información detallada sobre la microestructura, composición y evolución de las capas de óxido formadas durante los procesos de oxidación a alta temperatura.

## **Referencias**

- [1]. - SPERLE, J -O and K. Olsson, High strength automotive sheet steel for weight reduction and safety applications. In Proceedings of the symposium on high strength sheet steels for the automotive industry, Baltimore, MD, October 16-19, 1994. Iron and Steel Society
- [2]. - Ultra High Strength Steel:Development of mechanical properties through controlled cooling. R.Kawalla, S.K.Maity
- [3]. - International Iron & Steel Institute Committee on automotive applications. Advanced high strength steel (AHSS) application guideline version 3. septiembre 2006.
- [4]. - Haduch Z., Et al., Aceros de Construcción de Propiedades Especiales, 2007
- [5].-David San Martín, T. de Cock, Andrea García-Junceda, Carlos García de Andrés. Effect of heating rate on re-austenitisation of low carbon niobium microalloyed steel
- [6]. - D.C. ROMO MENDOZA; E. HURTADO DELGADO; A. REYES VALDÉS  
Análisis del efecto microestructural en el agrietamiento por hidrógeno en uniones soldadas por SAW de acero API 5L-X70.
- [7]. - Perez-Zuñiga C.G., Rivas-Pérez R. & Sotomayor J. (2009). Control predictivo generalizado de la temperatura de laminación de un horno siderúrgico. Electro-Electrónica, 32(1), 46-54, Perú. Skalova L., Divisova R., Jandova D., Thermo mechanical processing of low-alloy TRIP-steel, J Mater Process Tech, 175 (2006), 387-392.
- [8]. - Geoffrey, W. Rowe. "Principles of Industrial Metalworking Process". s.l. : CBS Publication, 1977
- [9]. - M.Maurizio Mini2002. AHSS Advanced High Strength Steels GED
- [10]. - M.D. Tumuluru; 2006.Resistances pot welding of coated high-strength dualphasesteels,WeldingJournall, Augustt2006,31.

- [11]. - Skalova L., Divisova R., Jandova D., Thermo mechanical processing of low-alloy TRIP-steel, J Mater Process Tech, 175 (2006), 387-392.
- [12]. - O. Kubashewski y B.E. Hopkins, "Oxidation of Metals and Alloys", Segunda edición, Butterworths, 1962.
- [13]. - N. Birks, G.H. Meier y F.S. Pettit, "Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals", Segunda edición, Cambridge, 2006.
- [14]. - Callister, William D., "Materials Science and Engineering: An introduction", Séptima edición, Editorial John. Wiley & Sons, 2007.
- [15]. - A. S. Khanna, "Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion", ASM International, 2002.
- [16]. - Wagner C., Theory of Ordered Mixture Phases III Appearances of Irregularity in Polar Compounds as a Basis for Ion Conduction and Electron Conduction, Z. Phys. Chem. (B.), Vol.22, 1933, pp.181-194.
- [17]. - A.S.Khanna. Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion, ASM International, 2002.
- [18]. - A. B. Winterbottom, "Optical Studies of Metal Surfaces", Journal of Iron and Steel Inst., Vol.165,1950, pp.9-22.
- [19]. - Dünwald H. y Wagner C., Test on the Appearances of Irregularities in Copper Oxidule and its Influence on Electrical Characteristics, Z. Phys. Chem. (B.), Vol.22, 1933, pp.212225.
- [20]. - S.A. Bradford, Fundamentals of Corrosion in Gases, in ASM Handbook, ASM Editor. 1994.
- [21]. -
- [22]. - S.A. Bradford, Hanbook in high temperature corrosion, pp. 62-76, 1994.
- [23]. - Wagner C., Theory of the Tarnishing Process, Z. Phys. Chem. (B.), Vol. 21, 1933, pp.2541.
- [24]. - K. Heindlhofer y B. M. Larsen, Trans. Amer. Soc. Steel Treat., Vol. 21, 1933, pp.865-895.
- [25]. - Montes Ma. Tesis Estudio teórico termodinámico y cinético a altas temperaturas en aleaciones binarias. 2007.

- [26]. - A. D. Smigelskas y E. O. Kirkendall, "Zinc Diffusion in Alpha Brass", Transactions AIME, Vol. 171, 1947, pp.130-142.
- [27]. - 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.
- [28]. - M. H. Davies, M. T. Simnad y C. E. Birchenall, "On the Mechanism and Kinetics of The Scaling of Iron", Transactions AIME, Journal of Metals, Vol. 3, 1951, pp.889-896.
- [29]. - Moore W. J., Parabolic Rate Constants and Diffusion Mechanisms in Oxides and Sulfides, Z. Elektrochemie, Vol. 63, 1959, pp.794-798
- [30]. - Garza, Nelson. "Caracterización Microestructural y Superficial de Aceros Laminados en Caliente y en Frío". Tesis de maestría. UANL-FIME, México: s.n., 2006
- [31]. - M. Takeda, T. Ohnishi, Y. Mukai, CAMP-ISIJ 16 (2003) 1360.
- [32]. - Yu-Ling Yang, Cheng-Hsien Yang, Szu-Ning Lin, Chih-Hsiung Chen, Wen-Ta Tsai, "Effects of Si and its content on the scale formation on hot-rolled steel strips", Materials Chemistry and Physics, Vol. 112, 2008, pp. 566–571
- [33]. - T. Adachi and G. H. Meier, *Oxid. Met.*, 27 (1987), 347.
- [34]. - T. Fukagawa, H. Okada, Y. Maehara, ISIJ Int. 34 (1994) 906–911.
- [35]. - H. Odashima, M. Kitayama, ISIJ Int. 30 (3) (1990) 55–64.
- [36]. - J. T. Law, "The High Temperature Oxidation of Silicon", J. phys. Chem., Vol.61, 1957, pp.1200-1205.
- [37]. - L. S. Darken y R. W. Gurry, "The System Iron-Oxygen: I. The Wustite Field and Related Equilibria", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 67, 1954, pp.1398-1412.
- [38]. - M. Díez-Ercilla, T. Ros-Yáñez, T.; R. Petrov, Y. Houbaert y R. Colás, "Oxidation of Silicon Steels", Corrosion Engineering, Science and Technology, Vol. 39, Num. 4, 2004, pp. 295-300.
- [39]. - M. Okita, A. Nagai, I. Sinagawa, K. Horinouchi, CAMPISIJ 2 (1989) 1509.
- [40]. - C.W. Tuck, J. Barlow, Iron Steel 45 (1972) 31. (1994) 906–911.

- [41]. - A. Chattopadhyay y T. Chanda, "Role of silicon on oxide morphology and pickling behavior of automotive steels", *Scripta Materials* 58 (2008) 882–885.
- [42]. - J. W. Evans y S. K. Chatterji, "Kinetics of the Oxidation and Nitridation of Silicon at High Temperatures", *J. Chem. Soc. Japan*, Vol. 62, 1958, pp.1064-1067.
- [43]. - I. Anžel, *Metalurgija*, "High Temperature Oxidation of Metals and Alloys" *Journal of Metallurgy*, Vol. 13, 2007, pp.325-336.
- [44]. -E.A. Gulbransen and K.F. Andrews, "Kinetics of the oxidation of chromium", *Journal of the electrochemical Society*, Vol. 104, 1957, pp. 334-338.
- [45]. - W. H. Vernon, E. I. Akeroyd y E. G. Stroud, "The Anomalous Effect Observed with Zinc", *Journal Institute of Metals*, Vol. 65, 1939, pp.301-329.
- [46]. - W. J. Moore y J. K. Lee, "Kinetics of Formation of Oxide. Films on Zinc Foil", *Trans. Faraday Soc.*, Vol.47, 1951, pp.501-508.
- [47].- K. Shimizu, R. C. Furneaux, G. E. Thompson, G. C. Wood, A Gotch y K. Kobayashi, "On the Nature of "Easy Paths" for the Diffusion of Oxygen in Thermal Oxide Films on Aluminum", *Oxidation of Metals*, Vol.35, Nos. 5/6, 1991, pp. 427-439.
- [48]. - M.J.Cristóbal Ortega. Efecto de la adición de itrio en la oxidación a alta temperatura del cromo. Tesis Doctoral,1995.
- [49]. - Sun, J. and Guo, Y. (2010). Research on combustion control scheme optimization of steel rolling heating furnace. In: *Proceedings of International Conference on Computer and Communication Technologies in Agriculture Engineering*, Cheng-du, China.
- [50]. - S. A. Bradford. "Fundamental of Corrosion in Gases". Department of Mining Metallurgical and Petroleum Engineering, University of Alberta. *Metals Handbook*, Octava edición, pp. 61 a 76.
- [51]. - L. B. Pfeil, "The Oxidation of Iron and Steel at High Temperatures", *Journal of Iron and Steel Inst.*, Vol. 119, 1929, pp.501-547, Vol. 123, 1931, pp.237-255.

- [52]. - Ramírez J. Tesis Efecto de la Temperatura de Revenido en la Resistencia a la Oxidación a Alta Temperatura de un Hierro Blanco al Alto Cromo para Rodillos de Laminación, 2012.
- [53]. - Avner, Sydey H. "Introducción a la Metalurgia Física". 2a Edición. s.l. : Mc Graw Hill, 1988.
- [54]. - Colás, Rafael. "Laminación de productos planos". Doctorado en Ingeniería de Materiales FIME-UANL, México: s.n., 1997 Oxidation del silicio
- [55]. - D. R. F. West y N. Saunders, "Ternary Phase Diagrams in Materials Science", Tercera edition; London, 2002.
- [56]. - J. W. Evans y S. K. Chatterji, "Kinetics of the Oxidation and Nitridation of Silicon at High Temperatures", J. Chem. Soc. Japan, Vol. 62, 1958, pp.1064-1067
- [57]. - Borsetto, F., Ghiotti, A., Bruschi, S. Investigation of the high strength steel Al-Si coating during hot stamping operations. s.l.: Key Engineering Materials, 2009. 410-411,
- [58]. - Dieter Senk, S. Sridhar, M. Safi, N.J. McDonald, M.Krings, Steel Res. Int. 75 (10) (2004) 680-685.
- [58]. - Rodríguez-Vázquez, R., Rivas-Pérez, R. and Sotomayor Moriano, J. (2008). Advanced control system of the steam pressure in a fire-tube boiler. In: Proceedings of 17th IFAC World Congress, Seoul, Korea.
- [59]. - Gundermann J., Hauffe K. y Wagner C., Z. Phys. Chem. (B.), Vol.37, 1937, pp.148154.
- [60]. - Hauffe K. y Vierk A. L., Electrical Conductivity of Zinc Oxide with Added.
- [61]. - Khanna S., Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion, Segunda edition, ASM International, 2004.
- [62]. - Foreign Oxides, Phys. Chem. Vol.196, 1950, pp.160-180.

[63]. -Evaluación del comportamiento mecánico de un acero microaleado X-60 laminado en frío y sometido a un tratamiento térmico de recocido César Angarita , Philippe Moewis, Laura Sáenz.

[64].-Qian Wu, Anfeng Yu, Yi Qin, Yuchen Wang, Weimin Zhao, Wenchen Wang Effect of microstructure on hydrogen embrittlement sensitivity and failure mechanism of X52 pipeline Steel.

[65].-Indhu Ramdas, Divya Sigilipelli, Manish Tak, Soundarapandian Santhanakrishnan, Microstructure development in Pulsed Laser Welding of Dual Phase Steel to Aluminium Alloy.

[66].-Zhihui Wang, Xian Zhang, Lin Cheng, Jing Liu, Kaiming Wu Role of inclusion and microstructure on corrosion initiation and propagation of weathering steels in marine environment

# **CAPITULO 3**

## **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### ***3.1 Introducción.***

En el presente capítulo se describe el desarrollo experimental implementado con el propósito de alcanzar los objetivos de esta investigación. Se incluyen aspectos relacionados con el diseño y la construcción de un reactor de oxidación con atmósfera controlada, así como las técnicas experimentales empleadas para la caracterización del material, tanto antes como después de la exposición a procesos de oxidación bajo diferentes condiciones atmosféricas.

### ***3.2 Procedimiento experimental.***

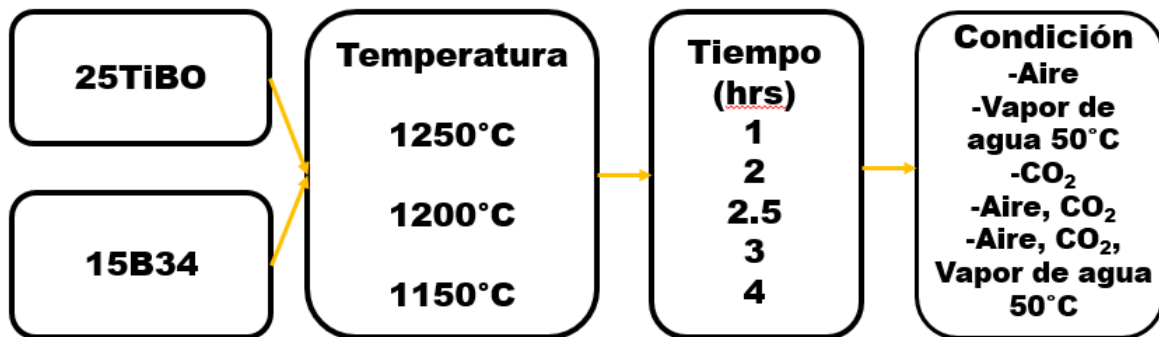
Con el objetivo de evaluar el comportamiento de la oxidación a altas temperaturas en aceros HSLA, se diseñó un plan experimental que permitiera estudiar este fenómeno bajo condiciones similares a las presentes en procesos industriales, específicamente durante el recalentamiento de planchones en hornos tipo túnel.

La estrategia experimental implementada en esta investigación se estructuró en seis etapas principales, que incluyeron:

- a) La caracterización microestructural de los aceros estudiados.
  
- b) El diseño y construcción de un reactor de oxidación con atmósfera controlada.

- c) La determinación de las cinéticas de oxidación para los distintos aceros.
- d) El análisis de la morfología superficial de los óxidos formados.
- e) El estudio de la microestructura de la capa de óxido.
- f) La identificación de los mecanismos de oxidación presentes.

Finalmente, el procedimiento experimental completo seguido en esta investigación se sintetiza en el diagrama presentado en la Figura 3.1.



*Figura 3.1 Procedimiento experimental de este proyecto de investigación.*

*La secuencia experimental de la presente investigación se presenta en la Figura 3.2.*

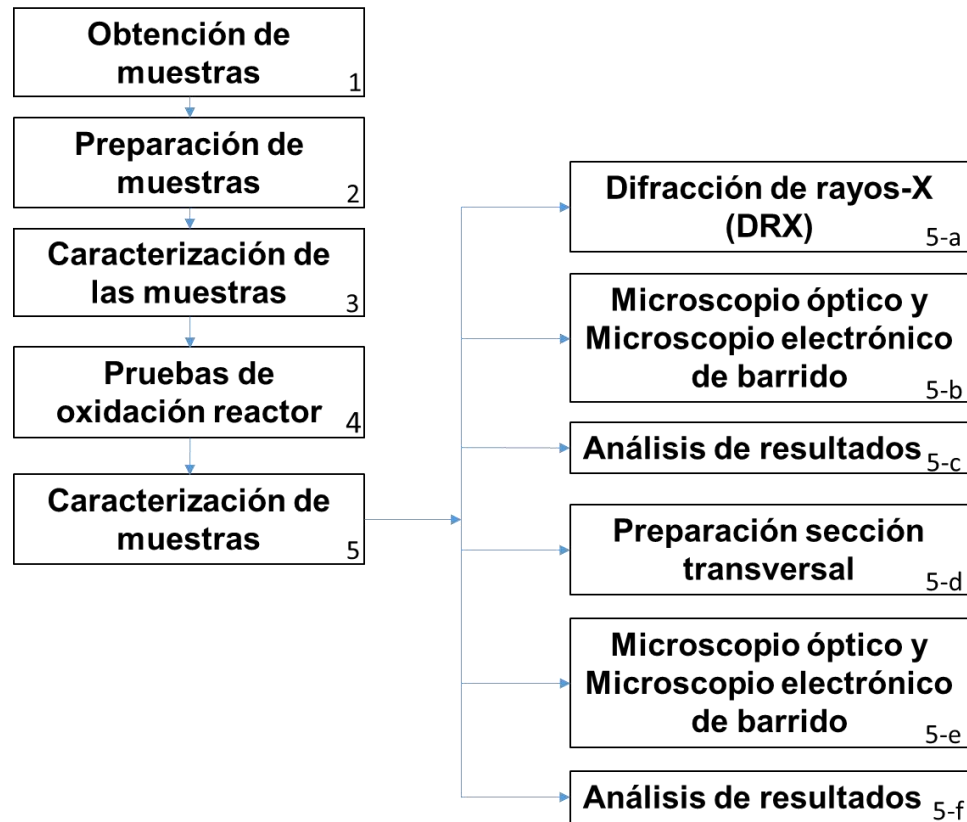


Figura 3.2 Secuencia de experimentos de este trabajo.

### 3.3 Horno túnel

Los hornos de recalentamiento son componentes esenciales en los trenes de laminación en caliente. Su función principal es elevar la temperatura del material de acero (ya sea en forma de palanquillas, tochos o planchones) hasta aproximadamente 1200 °C. Esta temperatura es óptima para inducir la deformación plástica del acero, facilitando así su procesamiento en el tren de laminación.

El proceso de calentamiento en estos hornos se desarrolla de manera continua: el acero se introduce por la entrada del horno, se somete al calentamiento progresivo en su interior y, finalmente, se descarga por la salida. La transferencia de calor hacia el material ocurre principalmente a través de los mecanismos de radiación y convección, los cuales son proporcionados tanto por los gases producidos por los quemadores como por las paredes del horno.

Los hornos de calentamiento continuo presentan diversas problemáticas operativas. Específicamente, los hornos con configuración monozona se caracterizan por incurrir en mayores pérdidas de calor. Adicionalmente, estos sistemas de una sola zona demuestran una mayor propensión a inducir la descarburación en aceros con alto contenido de carbono, en comparación con los hornos equipados con calentamiento superior e inferior. Esto se atribuye a una exposición prolongada del acero a los gases del horno, los cuales contienen combinaciones de hidrógeno y vapor de agua presentando una formación considerable de cascarilla superficial.

### 3.4 Construcción de reactor.

Con la finalidad de simular el horno industrial tipo túnel a nivel laboratorio, se decidió construir un reactor capaz de introducir diferentes gases exponiendo al acero HSLA a las atmósferas similares a las que son sometidas en el horno de recalentamiento para diversos tiempos.

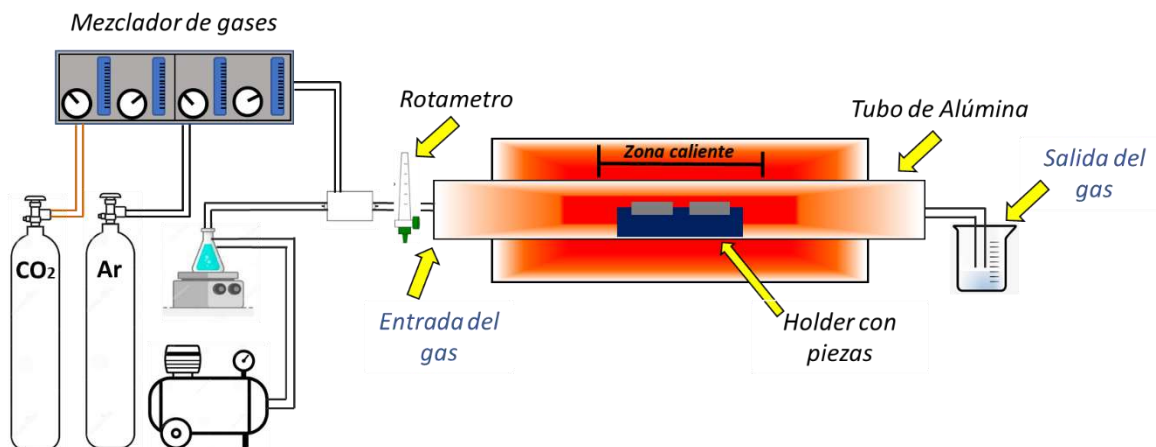
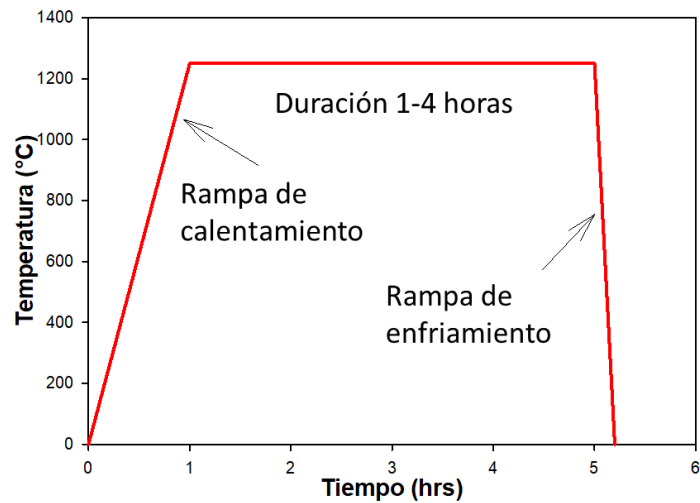


Figura: 3.3 Esquema del reactor utilizado para simular diferentes tipos de ambientes.



*Figura 3.4 Reactor utilizado un horno tubular.*

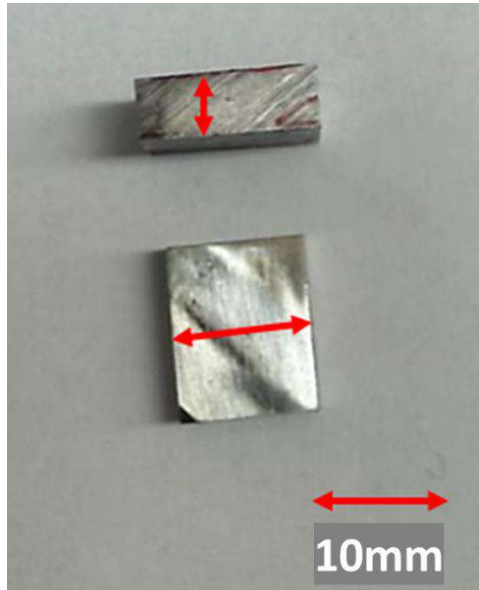
El reactor de oxidación incluye con un horno de radiación tipo tubular marca MTI modelo GSL-1500-50X. La temperatura máxima de trabajo es de  $1500 \pm 25^{\circ}\text{C}$ . El horno cuenta con un tubo de material refractario alúmina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el cual actúa como cámara de calentamiento a la que se introducen los gases de atmósfera de manera individual para generar una mezcla dentro de ella durante las pruebas de oxidación a alta temperatura. Es importante mencionar que, la temperatura de las pruebas puede ser controlada a través de la retroalimentación de un termopar del tipo k aislado con mineral. En las Figuras 3.3 y 3.4 se muestra el diagrama esquemático y el reactor de oxidación real, respectivamente. Así mismo, en la Figura 3.5 se muestra la rampa de calentamiento para la temperatura de prueba que se seleccionó en  $1250^{\circ}\text{C}$  para diferentes tiempos de residencia de las muestras de prueba, las dos rampas restantes se pueden observar en el Apéndice A. Es importante mencionar que, la atmósfera de las pruebas consistió en una mezcla de (aire,  $\text{CO}_2$ , vapor de agua a  $50^{\circ}\text{C}$ , aire +  $\text{CO}_2$  y aire +  $\text{CO}_2$  + vapor de agua a  $50^{\circ}\text{C}$ ) los cuales se introdujeron al reactor a una razón de  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ .



*Figura 3.5 Ejemplo de rampa de calentamiento del Acero 1*

### **3.5 Preparación de las muestras.**

Las probetas de acero HSLA se obtuvieron a partir de un planchón suministrado por un fabricante local mediante el proceso de colada continua. Posteriormente, el planchón fue seccionado en piezas más pequeñas con dimensiones de  $10 \times 10 \times 6$  mm, como se ilustra en la Figura 3.6. El corte de las muestras se llevó a cabo utilizando la técnica de chorro de agua a alta presión, garantizando la integridad del material. Estas probetas fueron empleadas tanto para la caracterización microestructural de los aceros como para la realización de las pruebas de oxidación a alta temperatura.



*Figura 3.6. Dimensiones de los especímenes preparados para las pruebas experimentales.*

La composición química de los aceros empleados en las pruebas se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica, cuyos resultados se presentan en la Tabla 3.1. Es importante destacar que las designaciones utilizadas corresponden a la nomenclatura interna de la empresa; no obstante, para simplificar la interpretación y análisis de los resultados, las muestras serán referidas en este estudio como Acero 1 y Acero 2.

*Tabla 3.1 Presenta la composición química detallada de los aceros HSLA analizados en el presente estudio.*

Materia	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	Ti	B	Cu	Fe
Acero 1	0.342	0.20	1.30	0.013	0.033	0.032	0.033	0.0020	0.008	Balance
Acero 2	0.27	0.22	1.20	0.017	0.007	0.035	0.033	0.0040	0.014	Balance

### **3.7 Caracterización microestructural inicial.**

Después de recibir los aceros HSLA provenientes de proceso de corte por agua, se realizó la caracterización microestructural por las técnicas difracción de rayos-X (DRX), microscopía óptica (OM) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Para todos los casos, las muestras fueron preparadas por técnicas de metalografía convencional. El procedimiento metalográfico consistió en tres etapas: la etapa número 1 en un desbaste burdo de las muestras realizado con lijas de carburo de silicio SiC de diferentes granulometrías incluyendo los números 80, 120, 220, 320. En la etapa número 2 incluyó un desbaste fino de las muestras utilizando lijas de los grados 500, 800, 1200 y 2400. Para la última etapa, se realizó un pulido fino con suspensiones de diamante de 6 y 1  $\mu\text{m}$  en paños suaves hasta lograr un acabado espejo. La microestructura de las muestras fue revelada con un ataque químico utilizando una solución de alcohol etílico (98 %vol.) con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) (2%vol) aplicado a las muestras durante 15 segundos.

### **3.8 Ensayos de microdureza**

Los ensayos de microdureza Vickers se utilizan para determinar la dureza de materiales en regiones específicas de su microestructura. En este estudio, las pruebas sobre los aceros se llevaron a cabo con un microdurómetro SHIMADZU modelo HMV-2, equipado con un indentador piramidal recubierto de diamante.

Cada medición se realizó aplicando una carga de 4,90 N durante 15 s. El equipo posee un sistema automático que mide las diagonales de la huella producida por el indentador y calcula, a partir de estas, el valor de dureza correspondiente. Para cada muestra se efectuaron 15 indentaciones, obteniéndose el promedio como representación de la dureza del material. Todo el procedimiento se ejecutó conforme a los lineamientos de la norma ASTM E-384.

### 3.9 Ensayos de oxidación

Para evaluar la cinética de oxidación de los aceros, se empleó el método gravimétrico, el cual permite monitorear el cambio de masa durante la exposición a altas temperaturas de manera discontinua, es decir, utilizando muestras distintas para cada tiempo de ensayo. La variación de masa observada antes y después de la prueba se expresa como cambio de masa por unidad de área y puede representarse mediante la ecuación 3.1 como sigue:

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

En esta ecuación,  $\Delta m$  representa el cambio de masa por unidad de área, expresado en  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , mientras que  $m_i$  y  $m_f$  corresponden a la masa inicial y final de la muestra, respectivamente, y  $A$  es el área total de exposición de la muestra.

La cinética de oxidación se determinó graficando el cambio de masa de las muestras en función del tiempo de permanencia en el horno. Para este estudio, se seleccionaron tiempos de exposición de 1, 2, 2.5, 3 y 4 horas, con el objetivo de caracterizar el comportamiento de oxidación y estimar la energía de activación en cada ambiente de trabajo, la cual indica la cantidad mínima de energía necesaria para que la reacción de oxidación ocurra.

Para reducir al mínimo los errores en las mediciones, cada muestra fue individualmente identificada mediante un código único y se eliminó cualquier tipo de impureza antes de registrar la masa inicial. La limpieza de las muestras se llevó a cabo utilizando alcohol en un baño de ultrasonido, y la medición de la masa se realizó en una balanza digital RADWAG AS220/C/2, con una precisión de 0,1 mg.

Posteriormente, una vez determinados los cambios de masa, las muestras fueron recubiertas con una capa de oro mediante un equipo de evaporación iónica DENTON VACUUM LLC DESK II, con el fin de garantizar una adecuada conducción de electrones durante el análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

Para reducir al mínimo los errores en las mediciones, cada muestra fue individualmente identificada mediante un código único y se eliminó cualquier tipo de impureza antes de registrar la masa inicial. La limpieza de las muestras se llevó a cabo utilizando alcohol en un baño de ultrasonido, y la medición de la masa se realizó en una balanza digital RADWAG AS220/C/2, con una precisión de 0,1 mg.

Posteriormente, una vez determinados los cambios de masa, las muestras fueron recubiertas con una capa de oro mediante un equipo de evaporación iónica DENTON VACUUM LLC DESK II, con el fin de garantizar una adecuada conducción de electrones durante el análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

### ***3.10 Caracterización de los óxidos por medio de microscopía***

La caracterización de las muestras sometidas a oxidación, tanto en superficie como en sección transversal, para cada condición experimental, se llevó a cabo empleando las siguientes técnicas:

- Microscopía óptica (OM): utilizada para observar la morfología general y la estructura superficial de las capas de óxido.
- Microscopía electrónica de barrido (MEB): aplicada mediante electrones secundarios (SE) y electrones retrodispersados (BSE), complementada con análisis semicuantitativo de composición química mediante espectroscopía de rayos X de energía dispersa (EDX), permitiendo la identificación de fases y distribución de elementos en la capa de óxido.

### **3.11 Microscopía óptica (OM).**

La microscopía óptica se empleó para realizar un estudio preliminar de la superficie y de la sección transversal de todas las muestras oxidadas bajo las distintas condiciones experimentales. Esta técnica permitió analizar la microestructura del material, la morfología de los óxidos presentes en la superficie, así como determinar el espesor de la capa de óxido formada.

Para estos análisis se utilizó un microscopio metalográfico Olympus, modelo BX51RF, equipado con un sistema de análisis de imágenes, que ofrece aumentos de 50x, 200x, 500x y 1000x. El equipo permite observar las muestras mediante diferentes técnicas de iluminación, tales como campo claro, campo oscuro y luz polarizada. Asimismo, está conectado a una computadora que, mediante software especializado, posibilita la obtención de imágenes y la realización de mediciones precisas de espesor de capas, tamaño de partículas y tamaño de grano, entre otros parámetros.



*Figura 3.7. Microscopio óptico Olympus empleado para el análisis microestructural de las muestras.*

### **3.12 Difracción de rayos-X (DRX).**

Con el propósito de identificar los constituyentes microestructurales de los aceros y las fases presentes en las muestras sometidas a oxidación, se realizaron

análisis mediante difracción de rayos X (DRX) empleando un difractómetro Bruker, modelo D8 Advance. El equipo está equipado con una fuente de radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) y operó bajo condiciones de 50 kV de voltaje y 40 mA de corriente durante todos los análisis.

Los patrones de difracción se registraron en un rango angular de  $2\theta$  entre  $20^\circ$  y  $80^\circ$ , utilizando un incremento de barrido de  $0.02^\circ$ . Posteriormente, los picos obtenidos en los difractogramas fueron procesados e identificados mediante el software Diffrac EVA, incluido en el sistema del equipo. Este programa cuenta con una base de datos que integra la mayoría de las cartas cristalográficas del International Centre for Diffraction Data (ICDD), lo que permitió determinar las fases cristalinas presentes en las muestras analizadas.



*Figura 3.8. Difractómetro de rayos X Bruker, modelo D8 Advance, utilizado para la identificación de las fases cristalinas presentes en las muestras analizadas*

### 3.13 Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

La Figura 3.9 presenta un esquema general de la interacción entre el haz de electrones y la muestra, así como el volumen de interacción generado según el tipo de detector empleado. El detector de electrones secundarios (SE) se utiliza principalmente para el análisis de la topografía superficial de la muestra, mientras que el detector de electrones retrodispersados (BSE) permite obtener imágenes relacionadas con la composición química del material. En este último caso, el contraste de la imagen se asocia con el número atómico de los elementos presentes: las regiones más oscuras indican la presencia de elementos con bajo número atómico, mientras que las zonas más brillantes corresponden a elementos con mayor número atómico.

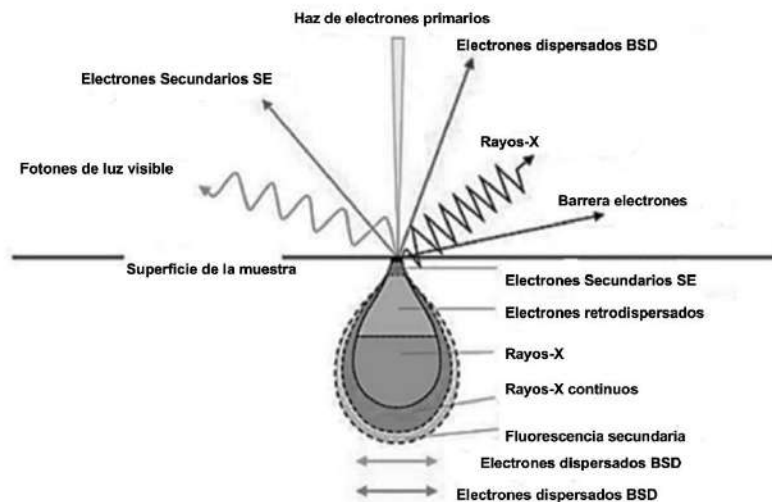
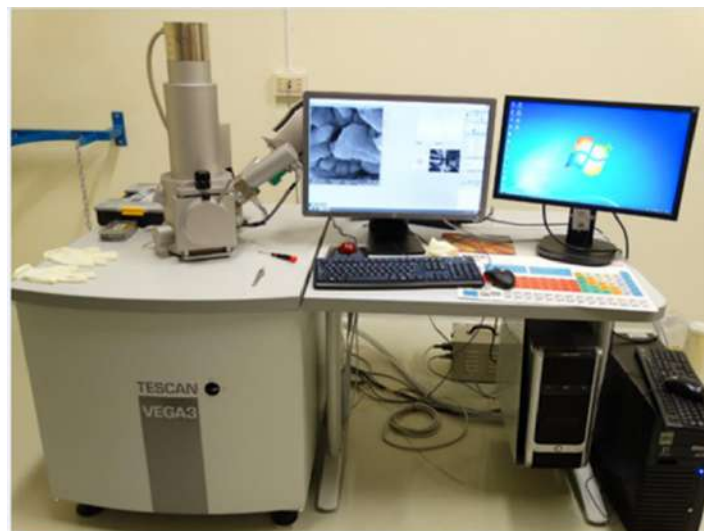


Figura 3.9 Diagrama de señales generadas en el MEB [30].

Para este estudio se analizaron tanto las superficies como las secciones transversales de las muestras, las cuales fueron preparadas previamente mediante los procedimientos metalográficos descritos anteriormente. Los análisis se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca TESCAN, modelo VEGA 3 SBH, mostrado en la Figura 3.10. Durante las observaciones se

emplearon detectores de electrones secundarios y retrodispersados, trabajando con distintos voltajes de aceleración y distancias de trabajo, con el fin de obtener información detallada sobre la morfología y composición de las muestras analizadas.

Cabe destacar que, previo a su análisis mediante MEB, las muestras fueron recubiertas con una delgada capa de oro mediante un proceso de evaporación por plasma. Este recubrimiento se aplicó con el propósito de mejorar la conductividad eléctrica de la superficie, ya que las capas de óxido formadas presentan comportamiento semiconductor, lo que puede limitar el flujo de electrones durante la observación en el microscopio electrónico.



*Figura 3.10. Microscopio electrónico de barrido TESCAN, modelo VEGA 3, utilizado para el análisis microestructural y morfológico de las muestras.*

El análisis semicuantitativo de la composición elemental (EDXS) tanto en superficie como en sección transversal se llevó a cabo utilizando un detector EDAX OCTANE SU acoplado al MEB TESCAN VEGA 3 SBH. Las mediciones se efectuaron bajo un voltaje de aceleración comprendido entre 18 y 25 kV, con una corriente de 15 a 17, a una distancia de trabajo de 23 mm y un ángulo de inclinación de 70° respecto al haz de electrones.

Antes de realizar el procedimiento de análisis para el análisis de la sección transversal de las muestras, se recubrieron con un compuesto adhesivo, conocido como cianocrilato, que fluye a través de las grietas, poros y cavidades de las muestras, llenando así los huecos de la capa formada y evitando la fragilización de la misma, al ser expuesto al siguiente procedimiento que es el proceso de corte y evitando el desprendimiento de pequeñas secciones de la capa, debido a este proceso.

Una vez aplicado el cianocrilato, las muestras fueron cubiertas uniformemente con tintura de plata sobre toda su superficie, con el fin de proporcionar protección adicional y mejorar la conductividad eléctrica durante el análisis en el microscopio electrónico de barrido. Posteriormente, se procedió a montar y encapsular las muestras utilizando resina epóxica de retención de borde, asegurando la integridad de la muestra para su preparación final. Se obtuvo el corte de sección transversal de las probetas por medio de de una cortadora automática marca STRUERS ACCUTAN 5 con disco de diamante con una velocidad de avance de 0.005 mm/s, la cual se presenta en la Figura 3.11.



*Figura 3.11. Cortadora marca STRUERS ACCUTAN utilizada para la preparación de las muestras.*

Posterior al corte, las muestras fueron sometidas al procedimiento metalográfico detallado en la sección 3.7 de este capítulo, seguido de una limpieza con acetona en baño de ultrasonido durante 10 minutos para eliminar cualquier residuo superficial. Posteriormente, se aplicó una capa delgada de oro mediante evaporación por plasma, con el objetivo de garantizar una adecuada conducción de electrones durante el análisis por MEB. El estudio de la capa de óxido en la sección transversal de las probetas se llevó a cabo utilizando los mismos parámetros empleados en el análisis de superficie.

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se detallan los resultados derivados del análisis del comportamiento de oxidación de ambos aceros a una temperatura de 1250 °C, bajo las distintas atmósferas consideradas en esta investigación. Los hallazgos correspondientes a las temperaturas de 1150 °C y 1200 °C se presentan en los Anexos B, C, D y E

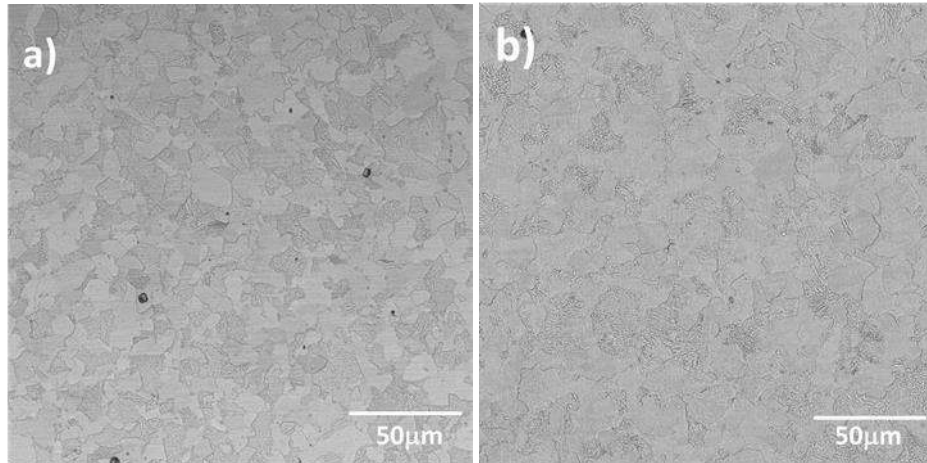
### 4.1 Caracterización microestructural de los aceros

#### 4.1.1 Material de estudio

Los aceros HSLA, como ya fue mencionado en el Capítulo anterior, se obtuvieron de una placa mediante corte por agua a presión para obtener las dimensiones mostradas en la Figura 3.4. Tras el corte de las muestras, se procedió a la caracterización de la microestructura y a la determinación de la composición química del material en su estado inicial. Asimismo, la Figura 4.1 muestra las micrografías correspondientes a cada tipo de acero, evidenciando una microestructura constituida por ferrita y perlita.

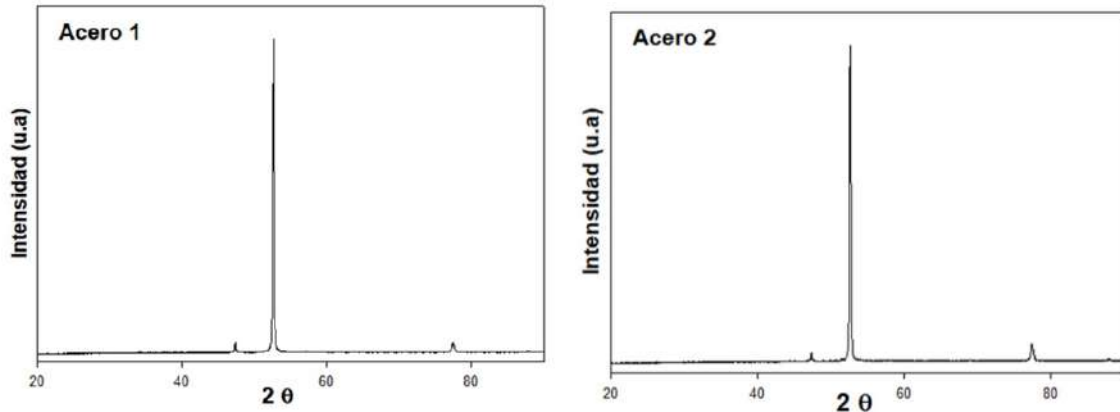
La ferrita se genera a partir de la transformación de la austenita durante el proceso de enfriamiento, adoptando una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (BCC, por sus siglas en inglés). La presencia de carbono en el acero favorece la formación del carburo de hierro, conocido como cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Cuando la ferrita se combina con el cementita, se origina un eutectoide estructurado

denominado perlita, caracterizado por la disposición continua de finas láminas alternadas de ferrita y cementita. Estas microestructuras se ilustran en las Figuras 4.1a (Acero 1) y 4.1b (Acero 2).



*Figura 4.1. Micrografías obtenidas mediante microscopía óptica (MO) que muestran la presencia de ferrita (áreas de tono claro) y perlita (áreas de tono oscuro) en los distintos aceros: a) Acero 1 y b) Acero 2, ambos en estado recibido.*

Se llevó a cabo un análisis del material mediante difracción de rayos X (DRX), obteniéndose picos de máxima intensidad correspondientes a la ferrita en los ángulos de  $52^\circ$  y  $77^\circ$ , y a la perlita en  $47^\circ$ , los cuales reflejan los principales componentes microestructurales del material base. Estos resultados se presentan en la Figura 4.2. El análisis se realizó en un rango angular de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ , tal como se detalló en el capítulo correspondiente al procedimiento experimental.



**Figura 4.2.** Espectros de difracción de rayos X (DRX) obtenidos en el estado recibido para: a) Acero 1 y b) Acero 2.

#### 4.1.2 Resultados de los ensayos de dureza Vickers

La Tabla 4.1 muestra los valores de microdureza Vickers obtenidos en las probetas de acero HSLA en su estado inicial, antes de someterlas al proceso de oxidación. Los resultados corresponden al valor promedio derivado de quince indentaciones realizadas en cada muestra analizada. La realización de un número considerable de mediciones por muestra busca garantizar la representatividad estadística de los datos y reducir la influencia de posibles variaciones locales en la microdureza.

**Tabla 4.1.** Valores de microdureza Vickers de los diferentes aceros en su estado inicial.

<b>Acero</b>	<b>Dureza (HV)</b>
<b>1</b>	<b>195 HV</b>
<b>2</b>	<b>191 HV</b>

Se aprecia que ambos aceros exhiben valores de dureza comparables, lo cual se atribuye a la condición térmica asociada al proceso de laminación en caliente.

## **4.2 Cinéticas de crecimiento de los óxidos formados**

En la presente sección se exponen y discuten los resultados correspondientes a la oxidación a alta temperatura de las muestras de aceros HSLA, realizadas en distintas atmósferas: aire seco, CO<sub>2</sub>, vapor de agua a 50 °C, y una mezcla de aire con CO<sub>2</sub>, a una temperatura de 1250 °C.

Tal como se indicó en el capítulo correspondiente al procedimiento experimental, se llevaron a cabo diversas pruebas para investigar el fenómeno de oxidación, considerando tanto aspectos termodinámicos como cinéticos. Estas pruebas no solo permiten describir la velocidad de crecimiento de las capas de óxido en los aceros, sino también determinar la composición química de los óxidos que constituyen dichas capas. De esta manera, y en conjunto con los datos empleados para elaborar los gráficos de cinética del crecimiento, se procedió a la caracterización de las capas de óxido mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX).

### **4.2.1 Crecimiento de oxidación del Acero 1.**

La cinética de crecimiento de los óxidos en los aceros se evaluó mediante la medición del incremento de masa de las muestras. Este aumento se atribuye a la exposición del material a altas temperaturas durante distintos intervalos de tiempo, en los ambientes de ensayo descritos en el Capítulo 3.

Se observa que la exposición al ambiente de CO<sub>2</sub> produjo un mayor incremento de masa, lo cual se atribuye a la elevada energía de activación necesaria para que el proceso de oxidación ocurra. Los resultados obtenidos para el Acero 1 se muestran en la Tabla 4.2, donde se evidencian las variaciones derivadas de la exposición a los distintos ambientes evaluados a la temperatura

máxima de 1,250 °C. Las tablas correspondientes al incremento de masa para las demás temperaturas se presentan en el Apéndice B.

**Tabla 4.2.** Incremento de masa (gr) en función del tiempo para el Acero 1.

<b>Acero 1</b>					
<b>Temperatura 1250°C</b>					
<b>Tiempo (hrs)</b>	<b>Aire (gr)</b>	<b>CO<sub>2</sub> (gr)</b>	<b>Aire+CO<sub>2</sub> (gr)</b>	<b>Vapor 50°C (gr)</b>	<b>Mezcla (gr)</b>
<b>1</b>	<b>0.24</b>	<b>0.46</b>	<b>0.41</b>	<b>0.37</b>	<b>0.45</b>
<b>2</b>	<b>0.36</b>	<b>0.76</b>	<b>0.62</b>	<b>0.53</b>	<b>0.48</b>
<b>2.5</b>	<b>0.43</b>	<b>0.85</b>	<b>0.71</b>	<b>0.56</b>	<b>0.68</b>
<b>3</b>	<b>0.49</b>	<b>0.94</b>	<b>0.8</b>	<b>0.61</b>	<b>0.73</b>
<b>4</b>	<b>0.64</b>	<b>1.26</b>	<b>1.02</b>	<b>0.76</b>	<b>1.03</b>

En la Figura 4.3 se muestran las curvas de cinética de oxidación del Acero 1 a 1250 °C, representadas como la variación de masa de las probetas por unidad de área en función del tiempo de exposición. Los resultados correspondientes a cuatro de las cinco condiciones estudiadas (aire, CO<sub>2</sub>, vapor de agua a 50 °C y mezcla de aire con CO<sub>2</sub>) se ajustan satisfactoriamente a la curva de tendencia. No obstante, bajo la condición de aire + CO<sub>2</sub> + vapor de agua a 50 °C, se evidencia que algunos puntos presentan desviaciones significativas respecto a la línea de ajuste, lo que podría indicar una pérdida de masa de la muestra, posiblemente atribuible al desprendimiento parcial de la capa de óxido durante el enfriamiento.

Asimismo, las gráficas de cinéticas de oxidación para las temperaturas 1150°C y 1200°C en cada ambiente estudiado se presentan en el Apéndice C.

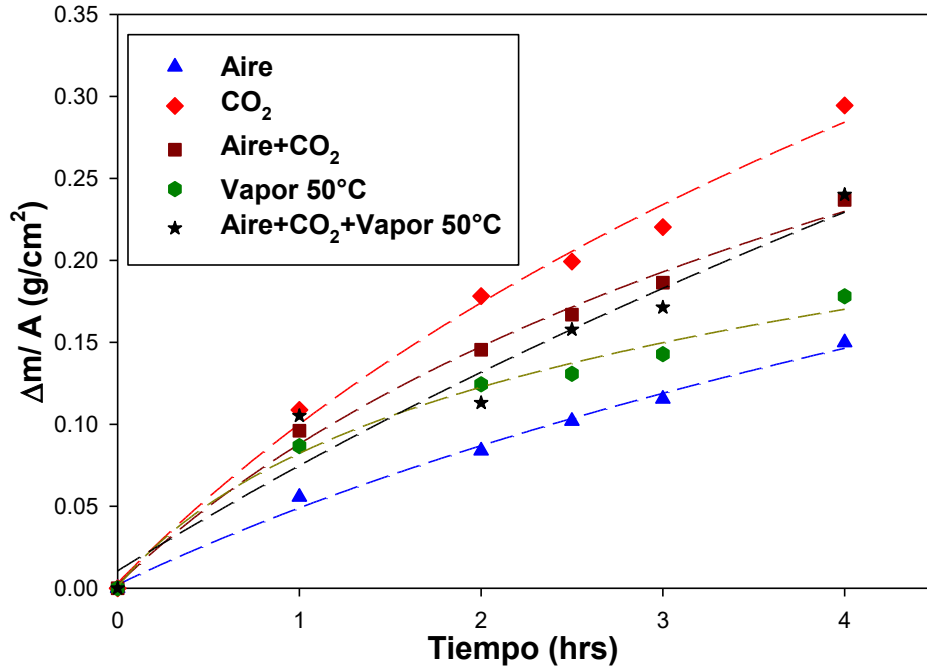


Figura 4.3 Cinéticas de oxidación del acero 1 en los 5 ambientes expuestos.

Se puede observar en la Figura 4.3, así como en las figuras del Apéndice C para el Acero 1, que el comportamiento de todos los casos es de tipo parabólico, presentado el CO<sub>2</sub> la mayor ganancia en masa del estudio, en contraste con la atmósfera de aire, en la cual se presentaron las menores ganancias de masa.

El análisis de los datos presentados en la Tabla 4.3 evidencia que el incremento de masa de las muestras está directamente relacionado con el tiempo de exposición. Además, se observa que, como era de esperar, los mayores aumentos en la ganancia de masa se producen a 1250 °C. Asimismo, el crecimiento de la capa de óxido en ambos aceros aumenta al elevar la temperatura de oxidación, lo que se traduce en una mayor velocidad del proceso de difusión debido a la mayor movilidad de los electrones. Este comportamiento sigue una tendencia parabólica, conforme a la ley de Wagner [26], y se describe mediante la siguiente ecuación:

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

En esta ecuación,  $\Delta x$  denota la variación de masa de las muestras expresada en  $\text{g/cm}^2$ ,  $k_p$  corresponde al coeficiente de oxidación parabólica en  $\text{g/cm}^4 \cdot \text{h}$ ,  $t$  representa el tiempo de oxidación en horas, y  $n$  es el exponente de tiempo que caracteriza la cinética del proceso.

*Tabla 4.3. Coeficiente de oxidación parabólica ( $k_p$ ) del Acero 1 en los distintos ambientes evaluados.*

<b>Acero 1</b>					
	<i>Aire</i>	<i>CO<sub>2</sub></i>	<i>Vapor 50°C</i>	<i>Aire+CO<sub>2</sub></i>	<i>Mezcla</i>
<b><i>Kp 1250°C</i></b>	<b><i>0.4014</i></b>	<b><i>0.7678</i></b>	<b><i>0.3743</i></b>	<b><i>0.5945</i></b>	<b><i>0.5762</i></b>
<b><i>Kp1200°C</i></b>	<b><i>0.2701</i></b>	<b><i>0.5985</i></b>	<b><i>0.2235</i></b>	<b><i>0.6123</i></b>	<b><i>0.4897</i></b>
<b><i>Kp1150°C</i></b>	<b><i>0.2675</i></b>	<b><i>0.4647</i></b>	<b><i>0.2335</i></b>	<b><i>0.427</i></b>	<b><i>0.4258</i></b>

La energía de activación se calculó a partir de los datos de la Tabla 4.3, graficando los valores de  $\log_{10} k_p$  de la ecuación (4.1) frente al inverso de la temperatura absoluta a la que se llevó a cabo el proceso de oxidación del acero. La Tabla 4.4 presenta un resumen de los resultados obtenidos para la energía de activación, determinados en el rango de temperaturas comprendido entre 1150 y 1250 °C.

*Tabla 4.4 Energía de activación para el Acero 1 para los diferentes ambientes estudiados.*

<b>Acero 1</b>			
<b>Condiciones de trabajo</b>	<b>Energía de activación</b>		
<i>Aire</i>	<i>Q =</i>	<b><i>-31.388597</i></b>	<b><i>KJ/mol</i></b>
<i>CO<sub>2</sub></i>	<i>Q =</i>	<b><i>-39.263072</i></b>	<b><i>KJ/mol</i></b>
<i>Vapor de agua 50°C</i>	<i>Q =</i>	<b><i>-36.398698</i></b>	<b><i>KJ/mol</i></b>
<i>Aire + CO<sub>2</sub></i>	<i>Q =</i>	<b><i>-26.219241</i></b>	<b><i>KJ/mol</i></b>
<i>Aire+CO<sub>2</sub>+Vapor de agua 50°C</i>	<i>Q =</i>	<b><i>-23.629587</i></b>	<b><i>KJ/mol</i></b>

Estos valores confirman que, para ambos aceros, en un ambiente rico en CO<sub>2</sub> se presentará un mayor crecimiento de óxido debido a los valores obtenidos, Q = -39.2630 kJ/mol.

La Figura 4.4 muestra la gráfica utilizada para obtener la energía de activación del Acero 1, en un rango de temperaturas de 1150, 1200 y 1250 °C. El valor de la energía de activación del proceso de oxidación se determinó graficando el logaritmo de la constante de velocidad de oxidación (log k<sub>p</sub>) en función del inverso de la temperatura absoluta (1/T en K). En este caso, el análisis presenta un buen ajuste estadístico a un modelo lineal, lo cual valida que los comportamientos de oxidación parabólicos propuestos son correctos. A partir de la ecuación de la línea de tendencia (y = mx + b), la pendiente "m" se utilizó para calcular el valor de la energía de activación (Q).

$$m = \frac{Q}{R} \quad \text{ec. (4.2)}$$

Donde R es la constante universal de los gases. Adicionalmente, en la condición con CO<sub>2</sub>, se obtuvo una energía de activación menor, lo cual coincide con los principios de la cinética de oxidación y explica el resultado de una mayor ganancia en peso observada.

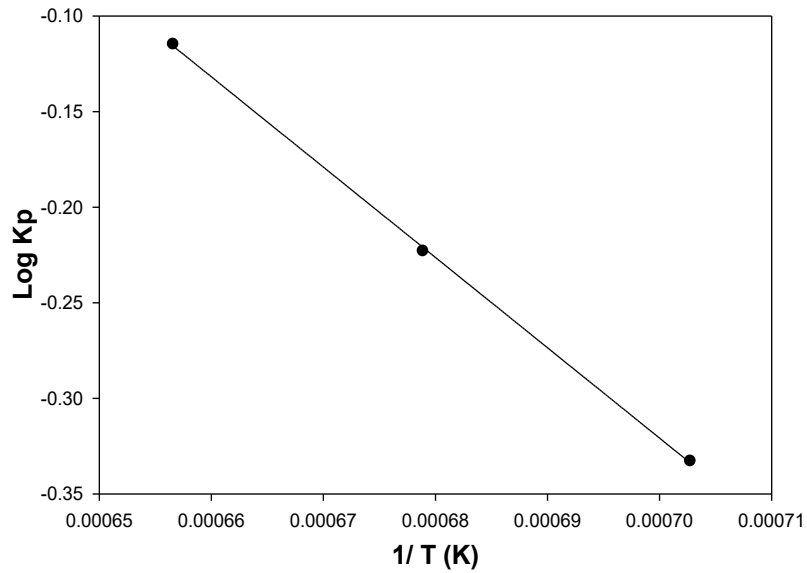


Figura 4.4 Grafica de la energia de activacion en condicion CO<sub>2</sub> del Acero 1.

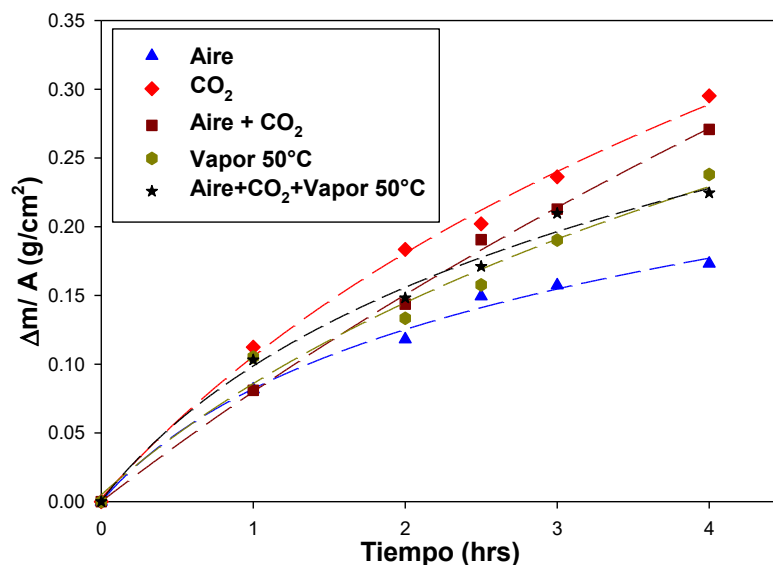
#### 4.2.2 Crecimiento de oxidación del Acero 2.

De los resultados de la Tabla 4.5, se puede observar que, similar al comportamiento del acero 1, en ambiente de CO<sub>2</sub> se presentó una mayor ganancia de masa en comparación a los otros ambientes. Estos valores obtenidos de la Tabla 4.5 se utilizaron para calcular la cinética de oxidación.

Tabla 4.5 Incrementos de ganancia en masa medidos en gramos respecto al tiempo del Acero 2.

<b>Acero 2</b>					
<b>Temperatura 1250°C</b>					
<b>Tiempo (hrs)</b>	<b>Aire (gr)</b>	<b>CO<sub>2</sub> (gr)</b>	<b>Aire+CO<sub>2</sub> (gr)</b>	<b>Vapor 50°C (gr)</b>	<b>Mezcla (gr)</b>
<b>1</b>	<b>0.31</b>	<b>0.42</b>	<b>0.39</b>	<b>0.3</b>	<b>0.39</b>
<b>2</b>	<b>0.44</b>	<b>0.69</b>	<b>0.5</b>	<b>0.54</b>	<b>0.56</b>
<b>2.5</b>	<b>0.56</b>	<b>0.76</b>	<b>0.59</b>	<b>0.72</b>	<b>0.65</b>
<b>3</b>	<b>0.59</b>	<b>0.89</b>	<b>0.72</b>	<b>0.8</b>	<b>0.79</b>
<b>4</b>	<b>0.65</b>	<b>1.12</b>	<b>0.9</b>	<b>1.02</b>	<b>0.85</b>

En la Figura 4.4 se observan las cinéticas de oxidación para el Acero 2 presentando un comportamiento parabólico en los 5 ambientes, cabe mencionar que, durante los ensayos realizados, se observó desprendimiento de la capa de óxido en el acero durante la etapa de la preparación en sección transversal.



*Figura 4.4 Cinética de crecimiento de óxidos en Acero 2 en los 5 ambientes expuestos.*

En el Apéndice C se encuentran las cinéticas de crecimiento de óxido restantes, donde se observa un comportamiento parabólico. Dicho comportamiento se presentó en los dos aceros, a las temperaturas de 1150 y 1200 °C, en las mismas condiciones de estudio.

Además, puede apreciarse que, como en el Acero 1 se presentó la mayor ganancia en peso en la condición de CO<sub>2</sub>, a la misma temperatura, los mayores incrementos de ganancia en masa se presentan a la temperatura de 1250 °C. En la Tabla 4.3 se presentan los coeficientes de crecimiento parabólico obtenidos para el

Acero 1, mientras que en la Tabla 4.6, se muestran los coeficientes obtenidos para el Acero 2.

*Tabla 4.6. Coeficiente de oxidación parabólica ( $k_p$ ) del Acero 2 en los distintos ambientes evaluados.*

<b>Acero 2</b>					
	<b>Aire</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>Vapor 50°C</b>	<b>Aire+CO<sub>2</sub></b>	<b>Mezcla</b>
<b><i>K<sub>p</sub> 1250°C</i></b>	<b><i>0.3638</i></b>	<b><i>0.6822</i></b>	<b><i>0.5006</i></b>	<b><i>0.5075</i></b>	<b><i>0.4881</i></b>
<b><i>K<sub>p</sub>1200°C</i></b>	<b><i>0.4123</i></b>	<b><i>0.5634</i></b>	<b><i>0.2506</i></b>	<b><i>0.5036</i></b>	<b><i>0.5034</i></b>
<b><i>K<sub>p</sub>1150°C</i></b>	<b><i>0.1852</i></b>	<b><i>0.3135</i></b>	<b><i>0.2438</i></b>	<b><i>0.2897</i></b>	<b><i>0.3663</i></b>

Asimismo, se observó que, para el Acero 2, la cinética de crecimiento es más lenta comparada con el acero 1 bajo las mismas condiciones, lo cual se atribuye a que se ha reportado que, entre mayor contenido del Si, se presenta una capa impermeable entre la interfase-metal, lo cual dificulta el transporte de iones [ 9].

En la Tabla 4.7 se presentan las energías de activación para este acero, el cual presentó un mayor valor en el ambiente CO<sub>2</sub>, Q = -61.1399 kJ/mol, donde, si se comparan las Tablas 4.4 y 4.7, la mayor ganancia se obtuvo en el Acero 2, esto debido al silicio, como se explicó anteriormente. Por otra parte, en la condición de aire sucede un fenómeno similar para ambos aceros, valores menos negativos lo cual se relaciona con menor oxidación.

Tabla 4.7 Energía de activación para el Acero 2 para los diferentes ambientes estudiados.

<b>Acero 2</b>			
<b>Condiciones de trabajo</b>	<b>Energía de activación</b>		
<i>Aire</i>	Q =	<b>-53.606703</b>	<i>KJ/mol</i>
<i>CO<sub>2</sub></i>	Q =	<b>-61.139949</b>	<i>KJ/mol</i>
<i>Vapor de agua 50°C</i>	Q =	<b>-55.663112</b>	<i>KJ/mol</i>
<i>Aire+CO<sub>2</sub></i>	Q =	<b>-44.316805</b>	<i>KJ/mol</i>
<i>Aire+CO<sub>2</sub>+Vapor 50°C</i>	Q =	<b>-22.752941</b>	<i>KJ/mol</i>

#### 4.6. Caracterización superficial de las capas de óxido mediante difracción de rayos X.

El análisis mediante difracción de rayos X (DRX) se realizó con el objetivo de identificar y corroborar las fases de óxidos presentes en los aceros estudiados. Con base en el diagrama de Ellingham-Richardson, fue posible determinar los óxidos formados durante el proceso de oxidación. Los resultados corresponden a las probetas expuestas de ambos aceros durante 1 y 4 horas en los distintos ambientes.

Se presentan a continuación los espectros de DRX obtenidos para el Acero 1 (Figura 4.5) y el Acero 2 (Figura 4.6), bajo las condiciones establecidas en el Capítulo 3 del procedimiento experimental. Los resultados correspondientes a las temperaturas de 1150 y 1200 °C para ambos aceros se encuentran disponibles en el Apéndice D.

Los espectros de difracción obtenidos para ambos aceros tras 4 horas de exposición, como se observa en las Figuras 4.5 y 4.6, indican la presencia de diversas fases de óxido, incluyendo wustita dopada con manganeso ((Fe,Mn)O), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y fayalita (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). La identificación de estas fases se realizó utilizando el software del equipo, que permitió reconocer los picos principales correspondientes a la matriz de Fe.

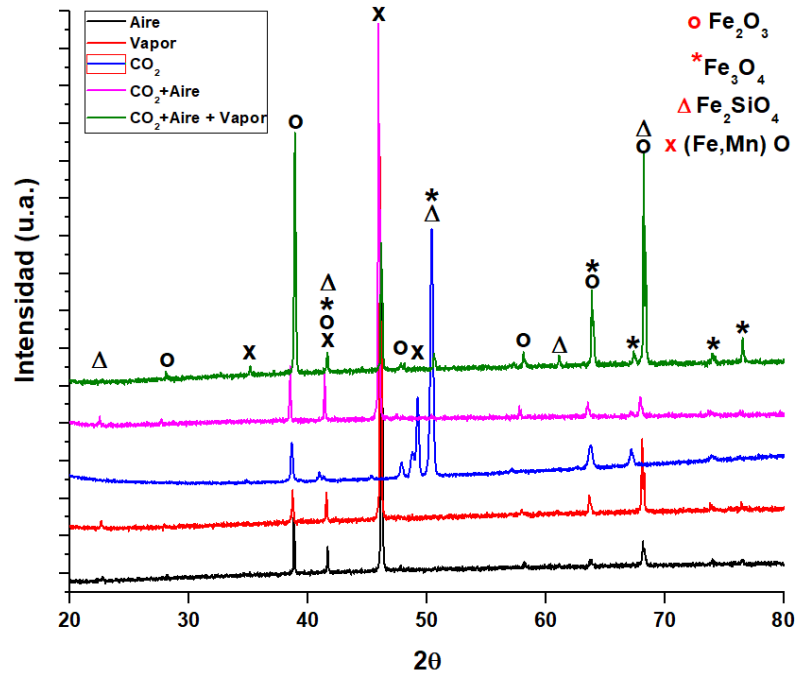


Figura 4.5. Espectros de difracción de rayos X obtenidos para el Acero 1 en las cinco condiciones de ensayo, a 1250 °C durante 4 horas.

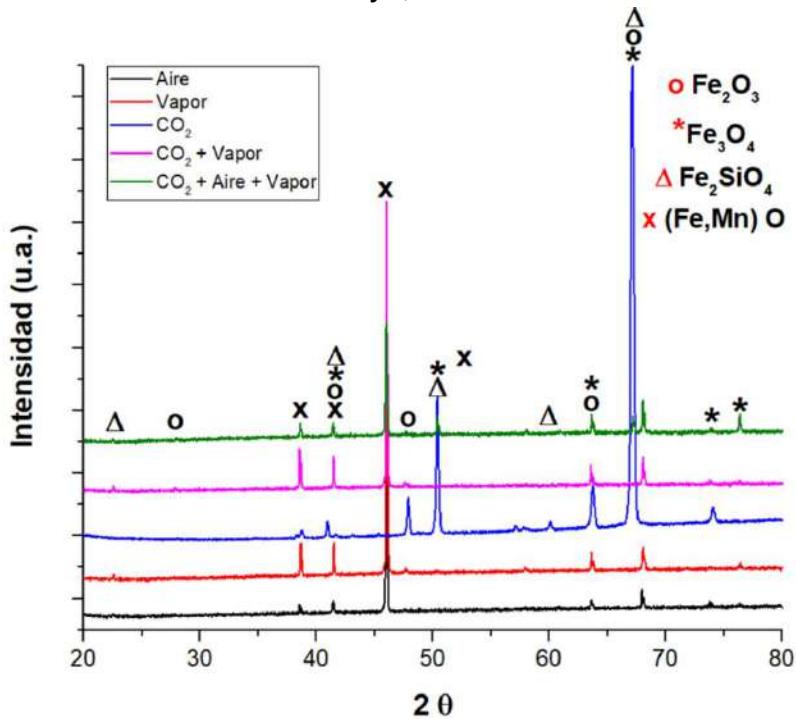


Figura 4.6. Espectros de difracción de rayos X obtenidos para el Acero 2 en las cinco condiciones de ensayo, a 1250 °C durante 4 horas.

En el Acero 1 (Figura 4.5), los espectros de difracción presentan picos claramente definidos en los ángulos de 39°, 48°, 50° y 68°, correspondientes a las fases de óxido hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), wustita dopada con manganeso ( $(\text{Fe},\text{Mn})\text{O}$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). En contraste, para el Acero 2 (Figura 4.6) bajo atmósfera de  $\text{CO}_2$ , se observan picos predominantes en los ángulos de 50° y 65°, lo que indica una mayor proporción de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y wustita dopada con manganeso ( $(\text{Fe},\text{Mn})\text{O}$ ), mientras que la fase de fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) se identifica en los ángulos de 24°, 43°, 50°, 62° y 69°.

La principal diferencia observada durante este análisis radica en la intensidad de las reflexiones registradas para cada acero, lo que podría estar asociado con variaciones en el espesor de la capa de óxido. En particular, las reflexiones de los aceros expuestos a 1150 °C presentan menor intensidad en comparación con aquellas de los aceros oxidados a 1200 °C. El aumento de temperatura favorece una mayor difusión dentro del material, incrementando su reactividad y la interacción con los gases del entorno, lo que se traduce en una velocidad de oxidación más elevada. A medida que la temperatura se incrementa, la energía cinética de las moléculas aumenta, lo que eleva tanto la frecuencia como la magnitud de las colisiones. Este incremento en la actividad molecular contribuye a acelerar la reacción entre el metal y el gas del ambiente, hallazgo que se corrobora con los resultados obtenidos en los análisis de cinética de oxidación.

#### **4.7. Caracterización microestructural mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)**

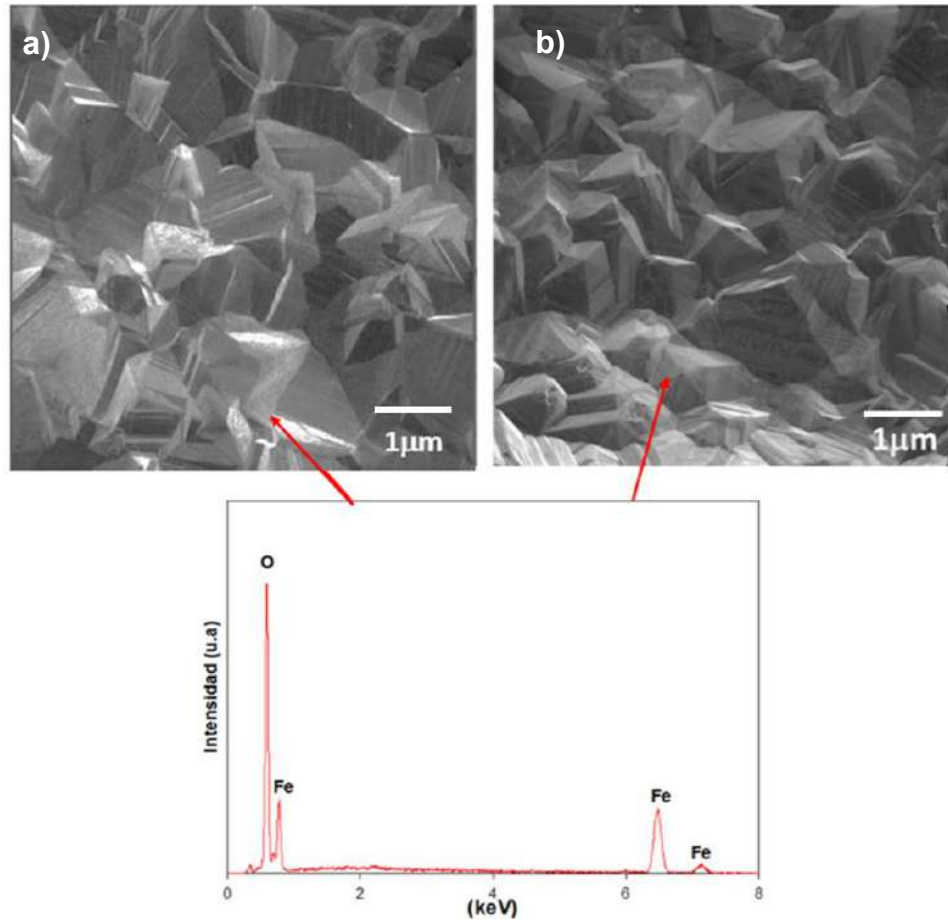
Tras la caracterización realizada mediante microscopía óptica y difracción de rayos X, se llevó a cabo un análisis de la superficie y de la sección transversal de los óxidos formados mediante microscopía electrónica de barrido con análisis de energía dispersiva de rayos X (MEB-EDXS), con el objetivo de determinar tanto su composición química como el espesor de las fases presentes sobre la superficie.

Cabe destacar que la mayoría de las muestras presentan porosidad y algunas grietas en la zona transversal de la capa de óxido, lo cual se atribuye a los efectos de difusión asociados al fenómeno de Kirkendall [9]. Asimismo, la aparición de grietas podría relacionarse con los esfuerzos térmicos generados durante el enfriamiento del material.

#### **4.7.1 Caracterización microestructural de los óxidos formados en la interfase**

En la Figura 4.7 se presentan micrografías de la superficie de los Aceros 1 y 2, obtenidas a 1250 °C, considerando distintos tiempos de exposición en aire. En estas imágenes, se aprecia la formación de una capa de óxido de hierro sobre la superficie. La Figura 4.7(b) muestra al Acero 2 a alta magnificación, lo que permite observar con mayor detalle la morfología de tipo hojuelas o piramidal en ambos aceros.

Además, se logró observar poros y grietas en la superficie del óxido, lo cual sugiere que el crecimiento fue rápido debido a esto, la difusión del oxígeno continúa provocando el proceso de oxidación [9], lo cual corrobora la diferencia en la cinética de oxidación presentada al inicio de este capítulo.

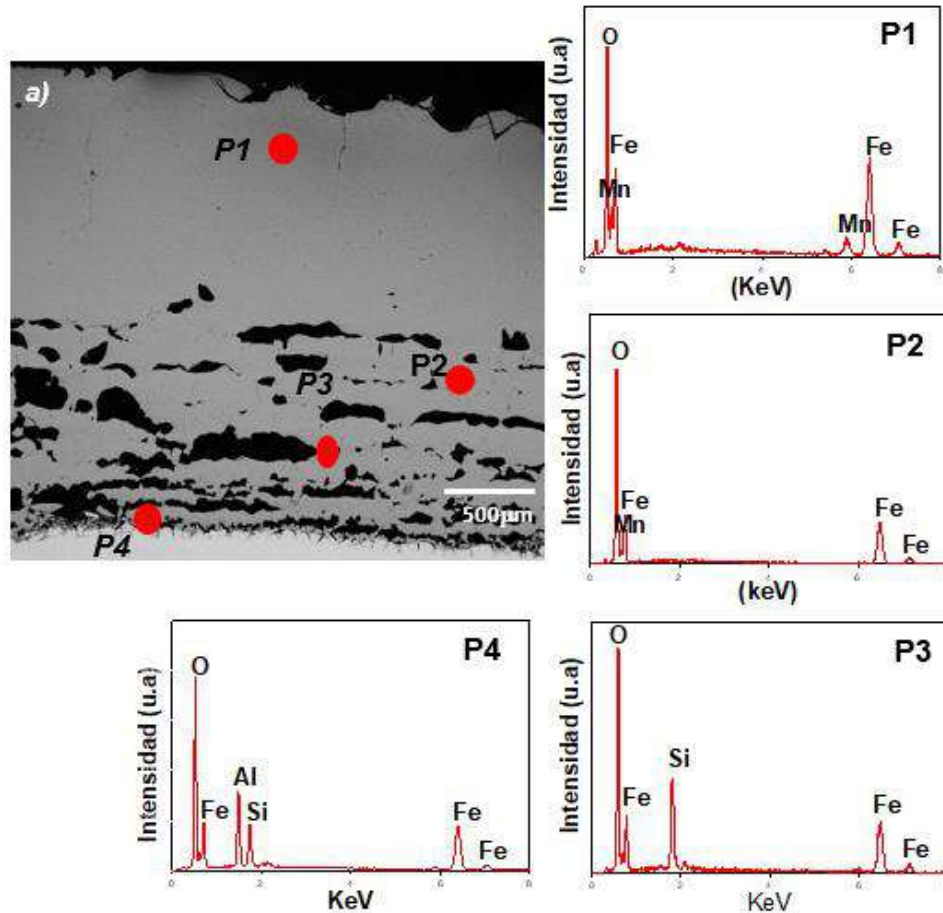


*Figura 4.7. Micrografías de la superficie de los Aceros 1 (a) y 2 (b) a 1250 °C en atmósfera de aire, tras 4 horas de exposición.*

#### **4.7.3 Acero 1 expuesto a CO<sub>2</sub> y 1250 °C.**

La Figura 4.8 muestra los resultados obtenidos al analizar la zona transversal de la probeta mediante microscopía electrónica de barrido, considerando el tiempo y las condiciones previamente descritas. La Figura 4.8(a) presenta la micrografía general de la muestra. Las imágenes complementarias (P1–P4) permiten detallar la presencia de los elementos que constituyen la capa de óxido, mientras que los espectros asociados indican tanto la intensidad como la composición química de dichos elementos. Como se observa en la micrografía del inciso (a), la capa de óxido está conformada por tres fases de óxidos: wustita dopada con manganeso ((Fe,Mn)O), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Además, se presenta una capa de fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) en la interfaz óxido-metal, actuando como una capa impermeable y dificultando la difusión del ion de hierro.

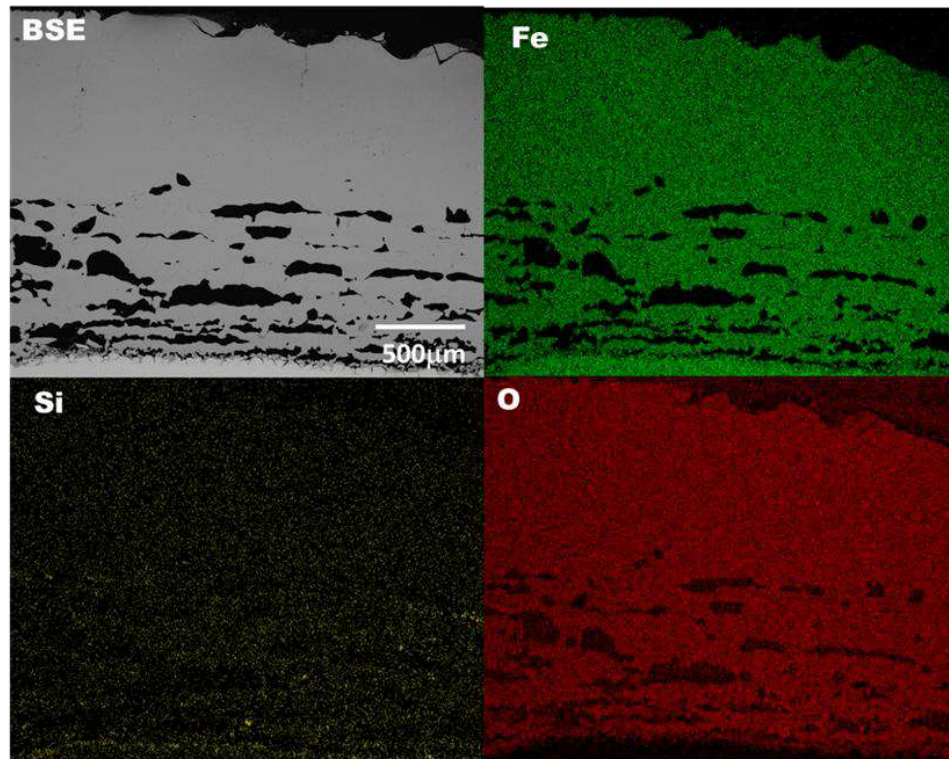


**Figura 4.8.** Análisis de la sección transversal de las probetas de Acero 1 mediante MEB-EDXS, tras oxidación a 1250 °C durante 4 horas en atmósfera de  $\text{CO}_2$ .

Los puntos P1 y P2 muestran una alta concentración de hierro, oxígeno y manganeso, sin detectarse otros elementos como silicio o aluminio. En estas zonas se identifican las fases de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), respectivamente. Además de la presencia de hierro y oxígeno, que es esperable, la detección de manganeso indica que la fase de wustita está dopada con este elemento, pudiéndose representar su fórmula como  $(\text{Fe},\text{Mn})\text{O}$ .

Por otro lado, el punto P3 se encuentra en una región claramente identificable como correspondiente a la fase de fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). De manera similar, el espectro puntual P4 (Figura 4.9) evidencia la presencia de aluminio, asociado a la formación de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La detección de esta fase podría explicarse por la ausencia de elementos con mayor afinidad a la oxidación, como el silicio, que ya habría sido consumido en reacciones previas, dejando al aluminio como el elemento con mayor capacidad de oxidación, de acuerdo con lo establecido en el diagrama de Ellingham-Richardson.

Con el objetivo de caracterizar la composición química elemental de la capa de óxido, se llevaron a cabo análisis de mapeo elemental mediante difracción de energía dispersiva acoplada a microscopía electrónica de barrido (MEB-EDXS). La Figura 4.9 muestra la micrografía obtenida de la capa de óxido formada tras calentar la muestra durante 4 horas en un ambiente con exceso de  $\text{CO}_2$ .



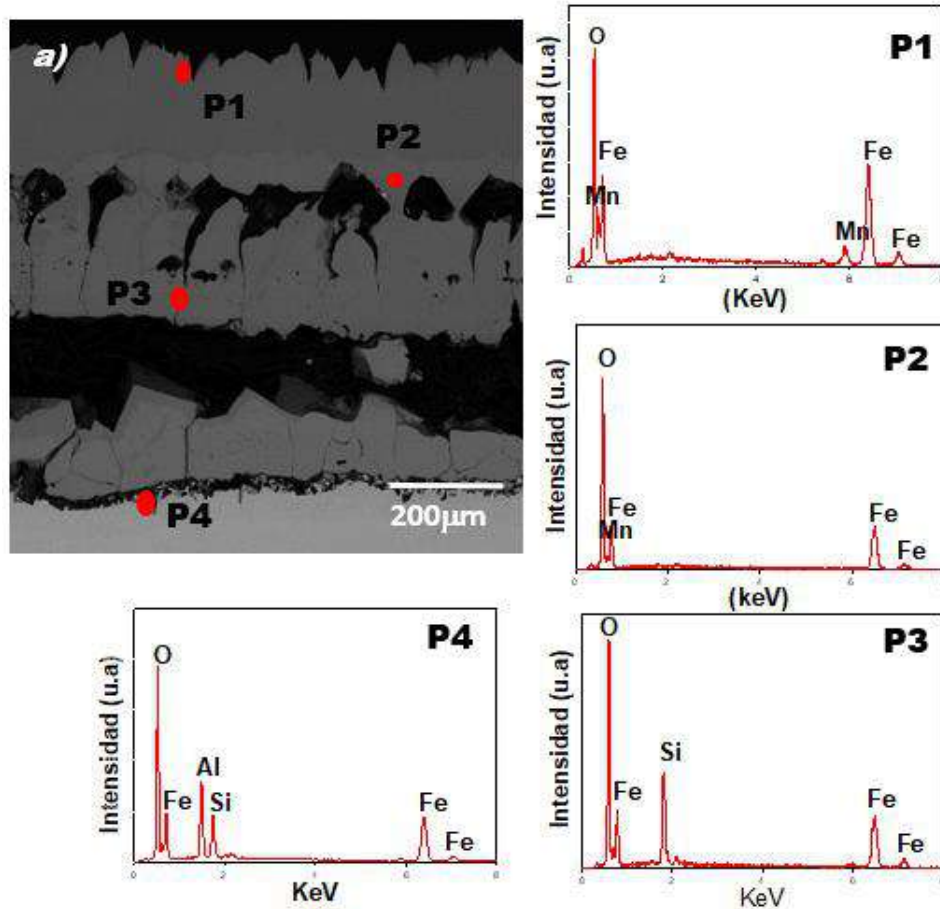
*Figura 4.9. Análisis de la sección transversal de las probetas de Acero 1 mediante MEB-EDXS, tras oxidación a 1250 °C durante 4 horas en atmósfera de  $\text{CO}_2$ .*

Se observa en la Figura 4.9 una línea discontinua en la señal de Si (color amarillo), localizada en la región inferior de la imagen, lo cual sugiere la presencia de la fase fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). Este resultado coincide con reportes previos en investigaciones con contenidos similares de silicio.

#### **4.7.4 Acero 1 oxidado en condición de aire seco a una temperatura de 1250° C.**

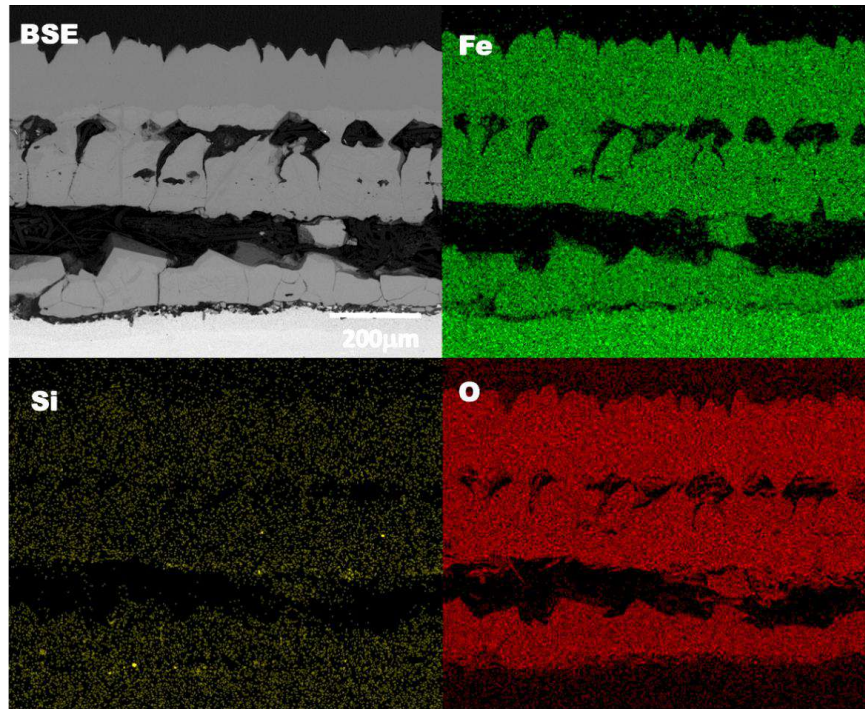
La Figura 4.10 muestra los resultados del análisis transversal realizado mediante MEB en la probeta de Acero 1, expuesta a aire seco a 1250 °C. En la micrografía se observa claramente la separación entre la capa de óxido y el sustrato, así como una pérdida significativa del óxido y la presencia de huecos de gran tamaño. Cabe señalar que estas características podrían derivarse del proceso de preparación metalográfica, dado que dicho procedimiento puede inducir alteraciones en la microestructura observada

En los puntos P1 y P2 se evidencia una mayor concentración de hierro y oxígeno. En estas regiones de óxido no se detectó silicio, ya que este elemento se encuentra principalmente depositado en la zona de interfase entre el metal y el óxido. Por su parte, en el punto P3, ubicado cercano al sustrato, se identificó un óxido enriquecido en silicio, lo que indica la presencia de fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) en dicha región. La porción de la capa de óxido que se ha desprendido del metal contiene una elevada cantidad de silicio, wustita ( $\text{FeO}$ ) y partículas dispersas de hierro alfa. Asimismo, se observa la nucleación de wustita dentro de la fase de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), así como la manifestación de fenómenos de capilaridad en la fase de wustita, un fenómeno previamente reportado en la literatura. Finalmente, el análisis puntual P4 evidencia la presencia de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a través de las señales de aluminio y oxígeno, además de la detección de fayalita.



*Figura 4.10. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 1 oxidada a 1,250°C durante 4 horas en un ambiente de aire.*

La Figura 4.11 muestra la distribución de los elementos oxígeno, hierro y silicio en la zona analizada de la muestra. Se observa una alta concentración de silicio en la región cercana al sustrato, así como en la fase de fayalita. Este hallazgo es consistente con los resultados obtenidos en muestras previamente analizadas bajo diferentes condiciones de oxidación, lo que confirma de manera coherente la formación de fayalita en estas interfaces.



*Figura 4.11. Resultados del análisis de mapeo elemental mediante EDX en la sección transversal de las muestras de Acero 1. expuestas a aire seco a 1250 °C durante 4 horas, mostrando la distribución de silicio, hierro y oxígeno.*

#### **4.7.5 Acero 1 oxidado en condición de vapor 50 °C a una temperatura de 1250 °C**

La Figura 4.12 muestra la micrografía obtenida bajo las condiciones de análisis correspondientes condiciones previamente mencionadas, donde se revela una estructura de óxido compuesta por tres capas principales. Los análisis por EDS en los puntos P1 y P2 detectan hierro y oxígeno como elementos de mayor abundancia, identificándose hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en P1 y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) en P2, respectivamente.

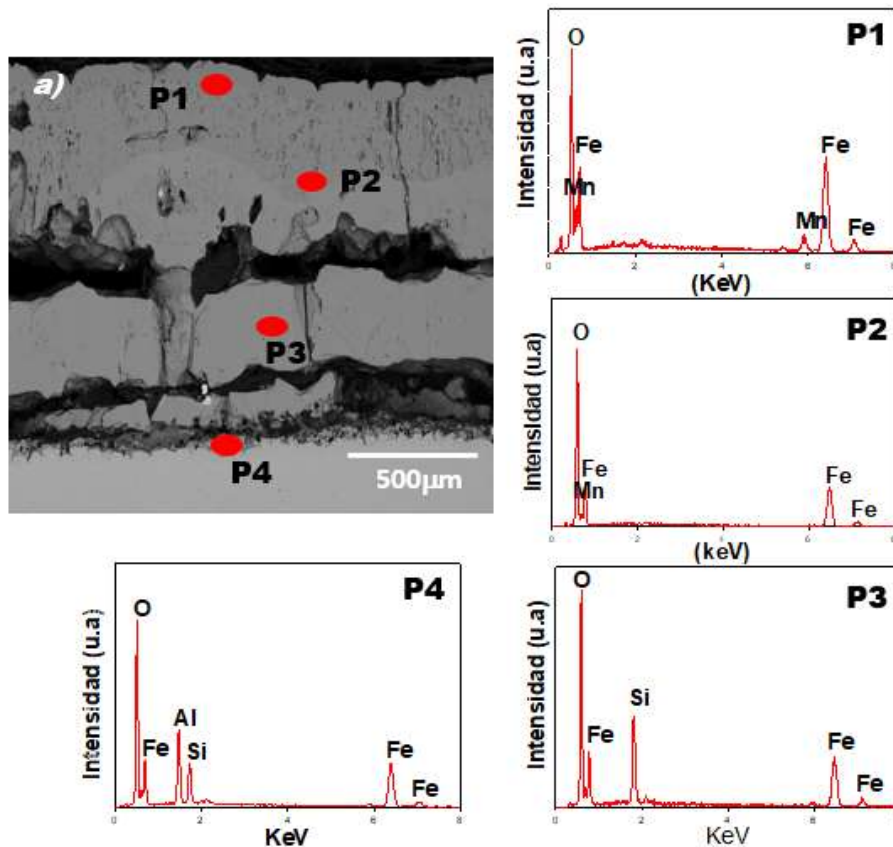
En el punto P3 se identifica la presencia de una fase formada en dicha región. distinta en la zona intermetálica, caracterizada por una concentración significativa de silicio junto con hierro y oxígeno, lo que sugiere la presencia de fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) o silicio ( $\text{SiO}_2$ ) integrada en la matriz de óxido de hierro.

Finalmente, en el punto P4, ubicado en la región de oxidación interna, se detecta aluminio como elemento de mayor concentración, indicando la posible formación de óxidos de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) asociados a fenómenos de oxidación interna preferencial. Este hallazgo sugiere que el aluminio actúa como elemento formador de óxidos internos bajo estas condiciones agresivas

El análisis identificó la presencia de oxidación interna en la muestra, así como la formación de grietas, fenómenos de nucleación y un marcado efecto de capilaridad. Este último fenómeno resulta particularmente notable, ya que en las zonas afectadas por capilaridad se observa una concentración significativa de elementos abundantes, como el silicio, lo que sugiere un transporte preferencial de especies hacia regiones de alta energía superficial.

En la interfaz metal-óxido, se detecta un comportamiento de oxidación interna similar al reportado previamente bajo otras condiciones, confirmando la tendencia del material a sufrir degradación subsuperficial en entornos agresivos.

Cabe señalar que el desprendimiento parcial de la capa de óxido visible en la micrografía podría atribuirse a los procesos de preparación de la muestra (corte y pulido), los cuales pueden introducir partículas de estos procesos, No obstante, también se considera la posibilidad de que este fenómeno esté asociado a la fragilidad de la capa de óxido generada bajo las condiciones experimentales, posiblemente originada por la presencia de esfuerzos térmicos o mecánicos durante el proceso.



*Figura 4.12. Micrografía y análisis MEB-EDXS de la sección transversal de las muestras de Acero 1 oxidadas a 1250 °C durante 4 horas en un ambiente con vapor de agua a 50 °C.*

La Figura 4.13 muestra con mayor detalle los fenómenos microestructurales mediante el análisis de la distribución de los elementos silicio, hierro y oxígeno, determinado a partir de los resultados generados a partir del análisis efectuado mediante microscopía electrónica de barrido.

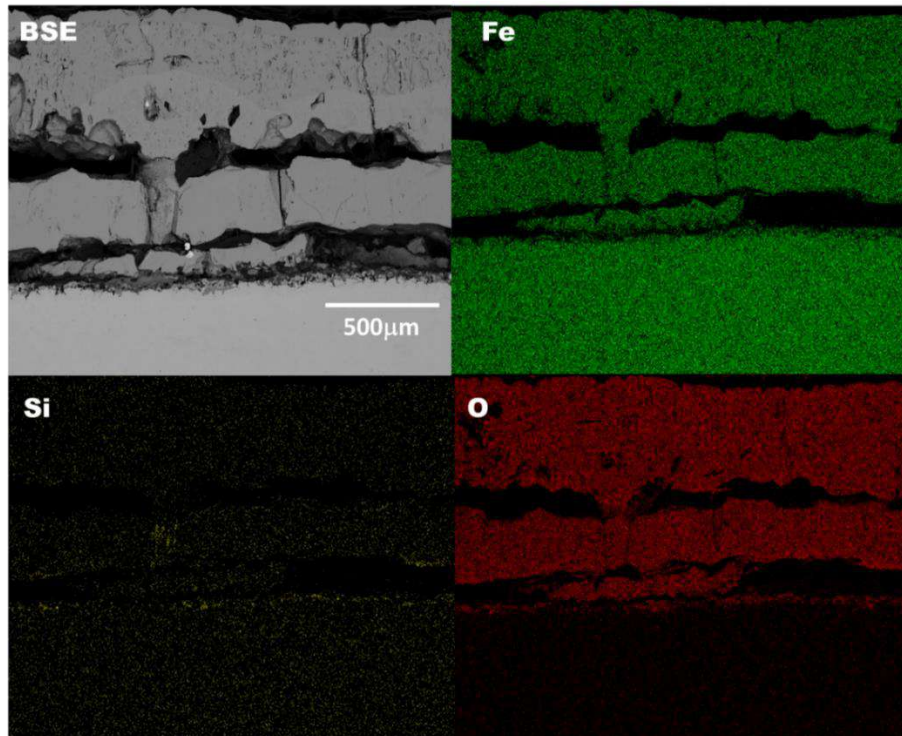
Se observa claramente que el oxígeno predomina en la región superior de la capa de óxido, lo que indica una concentración significativa en la superficie externa. Asimismo, la figura muestra de forma evidente la presencia del silicio se presenta una mayor concentración en la zona de interfase entre el metal y el óxido.

Dicha distribución valida la existencia de los óxidos reportados anteriormente y proporciona mayor entendimiento sobre la adherencia de la capa

de óxido al sustrato. A través de la Figura 4.13, es posible observar en detalle los fenómenos microestructurales mediante la distribución de Fe, O y Si, determinada mediante análisis por MEB y EDS.

Se evidencia una mayor concentración de oxígeno en la región superficial de la capa de óxido, lo que indica una oxidación intensa en la zona exterior. Simultáneamente, el silicio se localiza predominantemente en la interfaz metal-óxido, confirmando su papel clave en la formación de fases como la fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) o silicio ( $\text{SiO}_2$ ), tal como se observó en análisis previos.

Esta distribución elemental corrobora la presencia de los óxidos identificados anteriormente (hematita, magnetita y fayalita) y refuerza la comprensión de los mecanismos de adhesión y desprendimiento de la capa de óxido. La acumulación de silicio en la interfaz sugiere su participación en la estabilización o fragilización de la escala, dependiendo de las condiciones termodinámicas y cinéticas del proceso.



*Figura 4.13. Resultados del mapeo elemental por rayos X obtenidos en el análisis transversal de las muestras de Acero 1, oxidadas a 1250 °C durante 4 horas en un ambiente con vapor de agua a 50 °C.*

#### **4.7.6 Acero 1 oxidado en condición de aire +CO<sub>2</sub> a una temperatura de 1250° C.**

La Figura 4.14 muestra los resultados obtenidos bajo las condiciones previamente descritas, donde se observa un desprendimiento significativo de la capa de óxido durante el proceso de preparación metalográfica para el análisis microestructural en sección transversal. A pesar de esta pérdida parcial del óxido, los análisis realizados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) evidencian un comportamiento similar al observado en muestras analizadas anteriormente. En particular, se identifica que el silicio se concentra preferentemente en la interfaz entre el metal y la capa de óxido, mientras que la fase predominante en el resto de la capa corresponde a wustita.

La micrografía también permite identificar la presencia de fracturas de considerable espesor, así como microgrietas, lo que sugiere una elevada fragilidad en los óxidos formados en esta muestra. Asimismo, se observa la nucleación de la fase magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) dentro de la fase wustita ( $\text{FeO}$ ).

Debido a que la capa de óxido se encuentra parcialmente separada del sustrato, la difusión de iones metálicos desde la matriz hacia la capa oxidada queda limitada a ciertas regiones específicas. En consecuencia, el crecimiento posterior de la fase magnetita se produce principalmente mediante la oxidación de la wustita previamente formada, en lugar de depender de un suministro continuo de iones metálicos provenientes del sustrato.

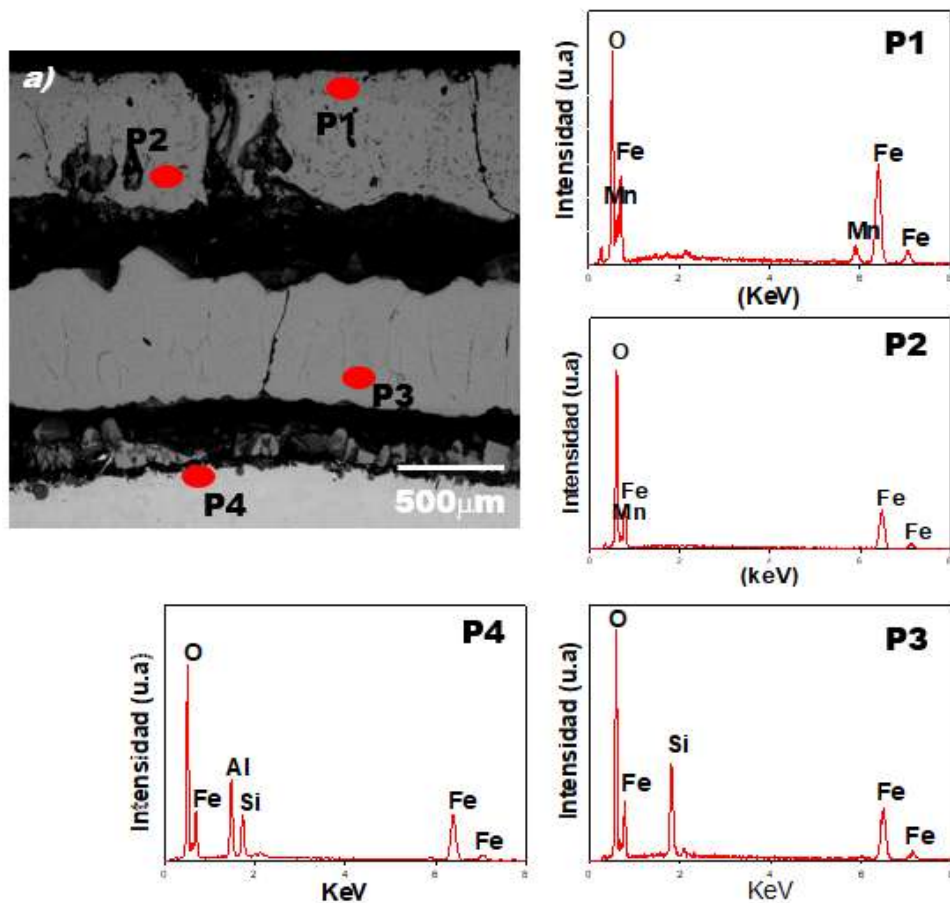
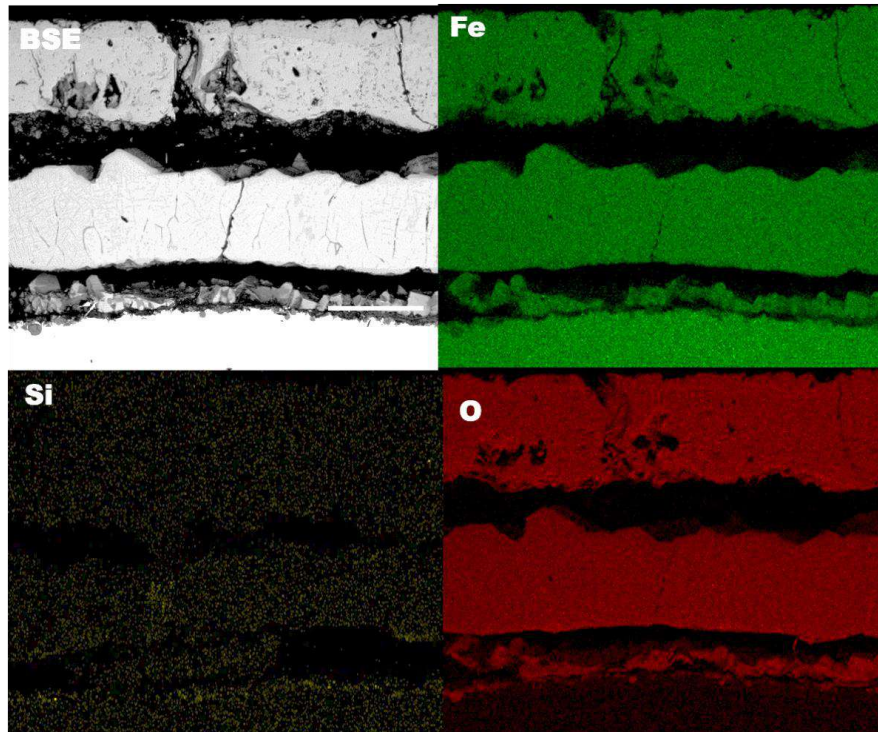


Figura 4.14. Micrografía y análisis MEB-EDXS de la sección transversal de las muestras de Acero 1 oxidadas a 1250 °C durante 4 horas en una atmósfera de aire +  $\text{CO}_2$ .

La Figura 4.15 muestra la distribución de los elementos hierro (Fe), oxígeno (O) y silicio (Si) en la región analizada de la muestra, determinada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) acoplada a espectroscopía de energía dispersiva (EDS). La imagen evidencia un desprendimiento considerable de la capa de óxido con respecto al sustrato metálico, lo que sugiere una baja adherencia de dicha capa, posiblemente asociada a las condiciones de oxidación empleadas.

La distribución elemental revela que el silicio se localiza predominantemente en la interfaz metal-óxido, confirmando su participación en la formación de fases como la fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), las cuales pueden afectar la cohesión de la escala oxidada. Asimismo, la alta concentración de oxígeno en la región externa sugiere la presencia de una capa de óxido heterogénea, caracterizada por porosidad y microgrietas que facilitan la difusión de especies corrosivas y contribuyen al desprendimiento de la capa protectora.

Estos hallazgos concuerdan con los mecanismos previamente reportados: la acumulación de silicio en la interfaz y la fragilidad de la escala de óxido promueven la pérdida de adherencia, especialmente bajo ciclos térmicos o esfuerzos mecánicos.



*Figura 4.15. Mapas elementales obtenidos por análisis de rayos X en la sección transversal de las muestras de Acero 1, sometidas a oxidación a 1250 °C durante 4 horas en un ambiente de aire + CO<sub>2</sub>.*

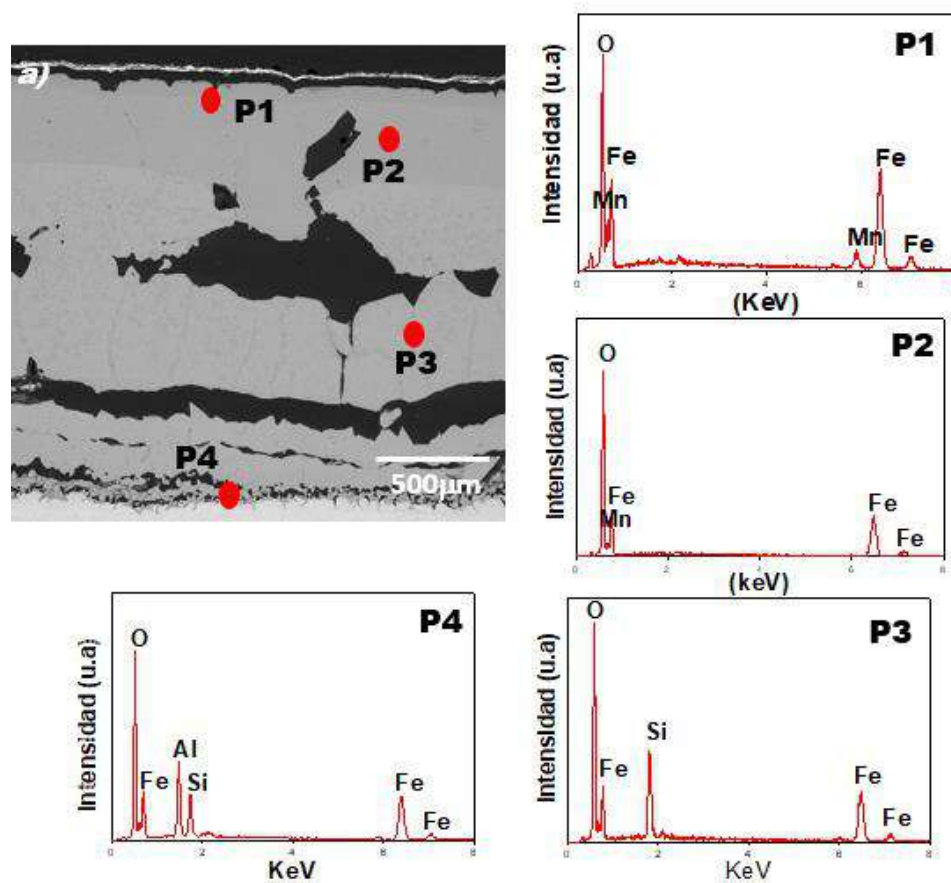
#### **4.7.7 Acero 1 oxidado en condición de aire+CO<sub>2</sub> y vapor de agua 50°C a una temperatura de 1250° C.**

Los resultados obtenidos de la muestra expuesta a una mezcla de los tres gases mencionados durante 4 horas se presentan en la Figura 4.16. En esta figura, es posible observar las diferencias en la capa de óxido a través de los análisis puntuales realizados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

En las regiones correspondientes a los puntos P1 y P2 se observan capas de óxido formadas mayoritariamente por óxidos de hierro, destacándose la nucleación de la fase magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) dentro de la fase wustita (FeO).

En el punto P3 se observa una concentración significativa de silicio, oxígeno, hierro y manganeso, evidenciando la formación de la fase fayalita

( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) en la interfase anteriormente mencionada. Bajo esta condición específica, se destaca la adhesión de esta capa de fayalita, lo cual es un hallazgo importante para entender la estabilidad del óxido. Por otra parte, en el punto P4 se presenta la formación del elemento de aluminio con gran cantidad el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  forma precipitados finos y dispersos en la zona subsuperficial del metal, típicamente en forma de partículas discontinuas a lo largo de fronteras de grano o defectos cristalinos. [31].

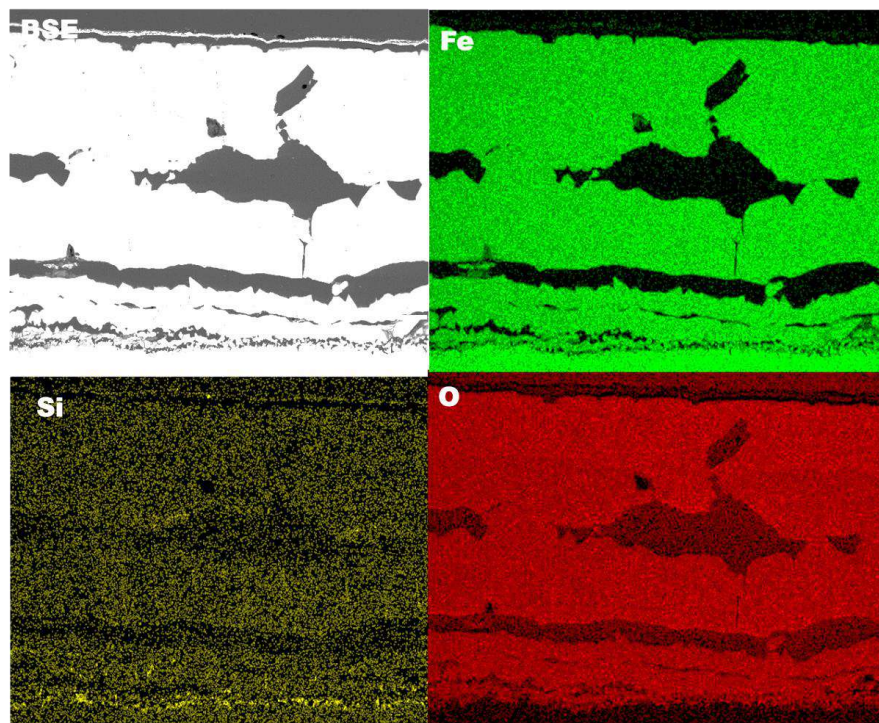


*Figura 4.16. Análisis de la sección transversal de las probetas de Acero 1 mediante MEB-EDXS, tras su oxidación a 1250 °C durante 4 horas en una atmósfera compuesta por aire,  $\text{CO}_2$  y vapor de agua a 50 °C.*

En la Figura 4.17 presenta tres mapas de distribución elemental que destacan los elementos de mayor abundancia en la muestra. El análisis confirma de

manera concluyente que la presencia de silicio favorece la formación de fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). Esta fase se identifica mediante la zona localizada de hierro (Fe), silicio (Si) y oxígeno (O) en la zona interfacial.

La región enriquecida en silicio se encuentra de manera consistente en la interfase óxido-metal, funcionando como una barrera a la difusión, pero al mismo tiempo contribuyendo a la fragilización de la zona interfacial. Este fenómeno se observa comúnmente en aceros con silicio expuestos a altas temperaturas en ambientes oxidantes, donde el silicio migra preferentemente hacia la interfase óxido-metal debido a su afinidad química más elevada por el oxígeno en relación con el hierro.



*Figura 4.17. Resultados del mapeo elemental por rayos X en la sección transversal de las probetas de Acero 1 enriquecido con silicio, tras 4 horas de oxidación a 1250 °C en un ambiente de aire +  $\text{CO}_2$  y vapor de agua a 50 °C.*

### 1.7.8 Acero 2 oxidado en CO<sub>2</sub> a 1250°C durante 4 horas.

La Figura 4.18 presenta una micrografía junto con los espectros de composición química de una zona transversal de las muestras de Acero 2, oxidadas durante 4 horas en atmósfera de CO<sub>2</sub> a alta temperatura, mostrando un espesor total de la capa de óxido de 2,197 μm. En la imagen se destacan cuatro puntos de análisis puntual mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), cuyos resultados se describen a continuación Puntos P1 y P2 Estas regiones presentan una elevada concentración de hierro (Fe), oxígeno (O) y manganeso (Mn), lo que indica la presencia de óxidos de hierro, como wustita (FeO) o magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), junto con posibles óxidos de manganeso (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) en la capa externa. El punto P3 Localizado cerca de la interfase sustrato-óxido, se observa una alta concentración de silicio (Si), evidenciando la formación de una fase compuesta principalmente por SiO<sub>2</sub> o fayalita (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). Esta capa funciona como barrera difusional, aunque contribuye a la fragilización de la interfase. En el punto P4 se detecta una elevada concentración de aluminio (Al) y silicio (Si) en la región de oxidación interna, sugiriendo la presencia de óxidos de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y silicio (SiO<sub>2</sub>). Esto refleja una oxidación preferencial de estos elementos debido a su mayor afinidad por el oxígeno en comparación con el hierro, incluso en zonas más profundas del sustrato.

Abuluwefa y colaboradores [1] reportaron resultados y morfologías similares en aceros de bajo carbono expuestos a temperaturas entre 1000 y 1200 °C [3]. Se ha observado que, al superar los 1177 °C, los aceros presentan un comportamiento distinto frente a la oxidación, atribuible a la presencia de una fase líquida de óxido.

En la micrografía se aprecia que el eutéctico de fayalita y la wustita presentan un patrón de crecimiento diferente al observado en las muestras oxidadas a 1150 °C. En estas últimas, la fase de fayalita se localiza principalmente en la

interfase metal-óxido, la oxidación interna es de menor espesor y la wustita constituye la capa predominante en el resto del óxido.

Dado que las muestras oxidadas a 1200 °C no muestran variaciones microestructurales ni químicas significativas respecto a los resultados obtenidos a 1250 °C y 1150 °C, se considera adecuado presentar los resultados correspondientes al límite superior de temperatura, dado que no se observan diferencias relevantes con los distintos niveles térmicos. Los resultados completos para las condiciones de 1150 °C y 1200 °C se incluyen en el Apéndice F.

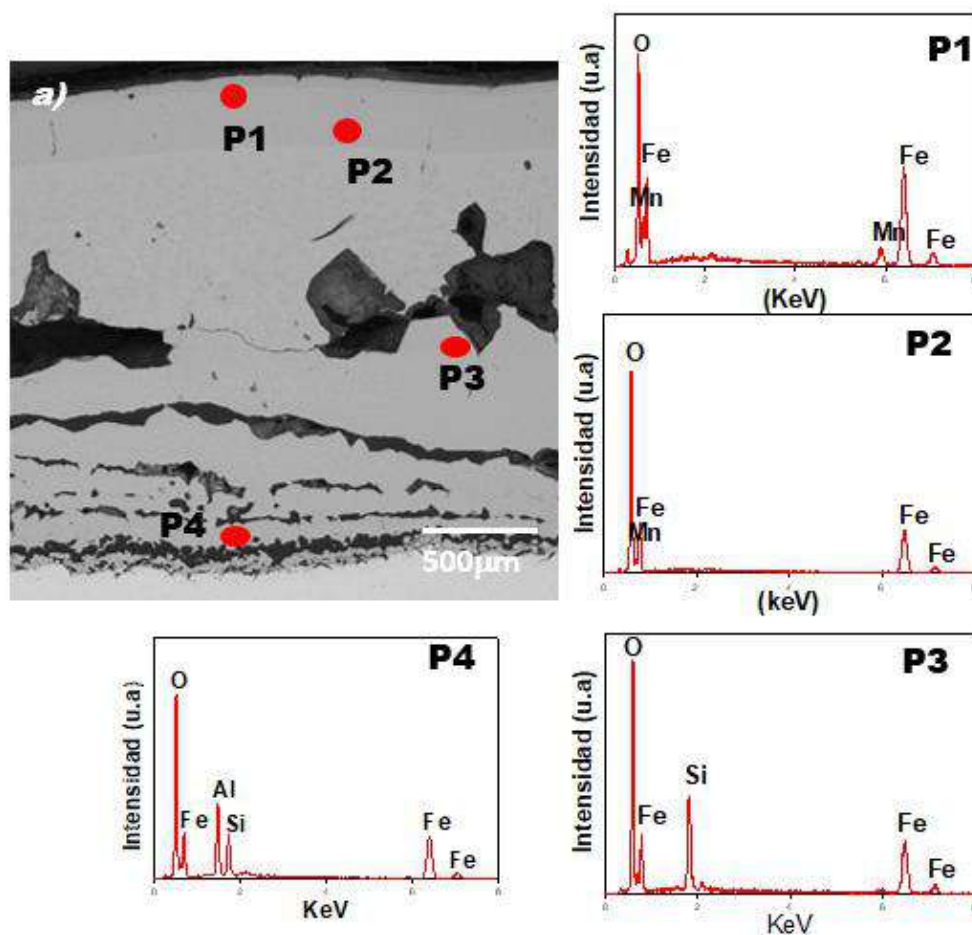
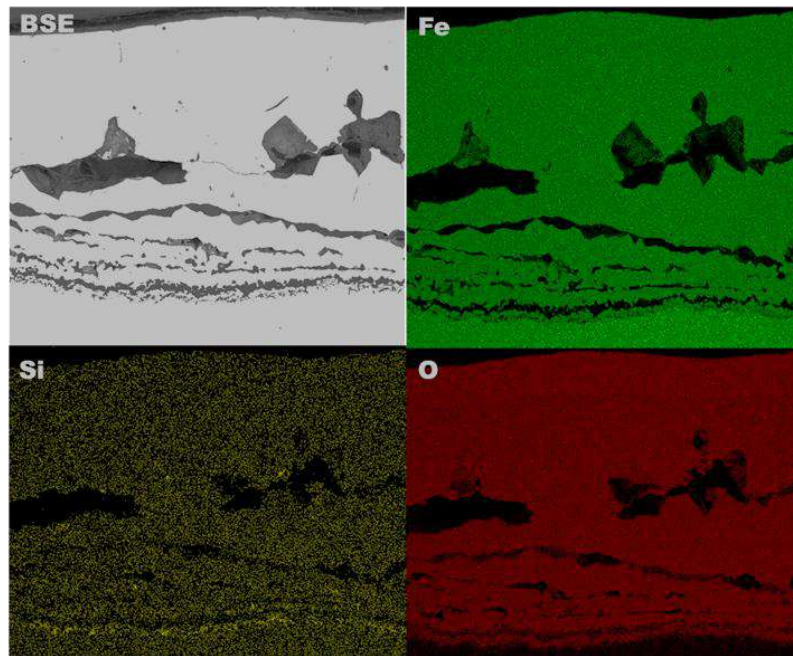


Figura 4.18. Micrografía y análisis de la sección transversal de las probetas de Acero 2 mediante MEB-EDXS, después de su oxidación a 1250 °C durante 4 horas en una atmósfera de CO<sub>2</sub>.

La Figura 4.19 presenta los resultados del mapeo elemental realizado sobre la muestra a la temperatura estudiada, donde se muestra la distribución de los principales elementos detectados. En particular, se observa que el oxígeno, el hierro y el silicio se concentran en una región localizada inmediatamente después de la interfase metal-óxido.

Asimismo, los resultados permiten corroborar que el eutéctico en fase líquida correspondiente a la fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) penetró de manera localizada y relativamente profunda en el sustrato [24]. Por otra parte, la detección del aluminio fue limitada debido a su bajo contenido en el material y a la baja magnificación utilizada durante el mapeo elemental.



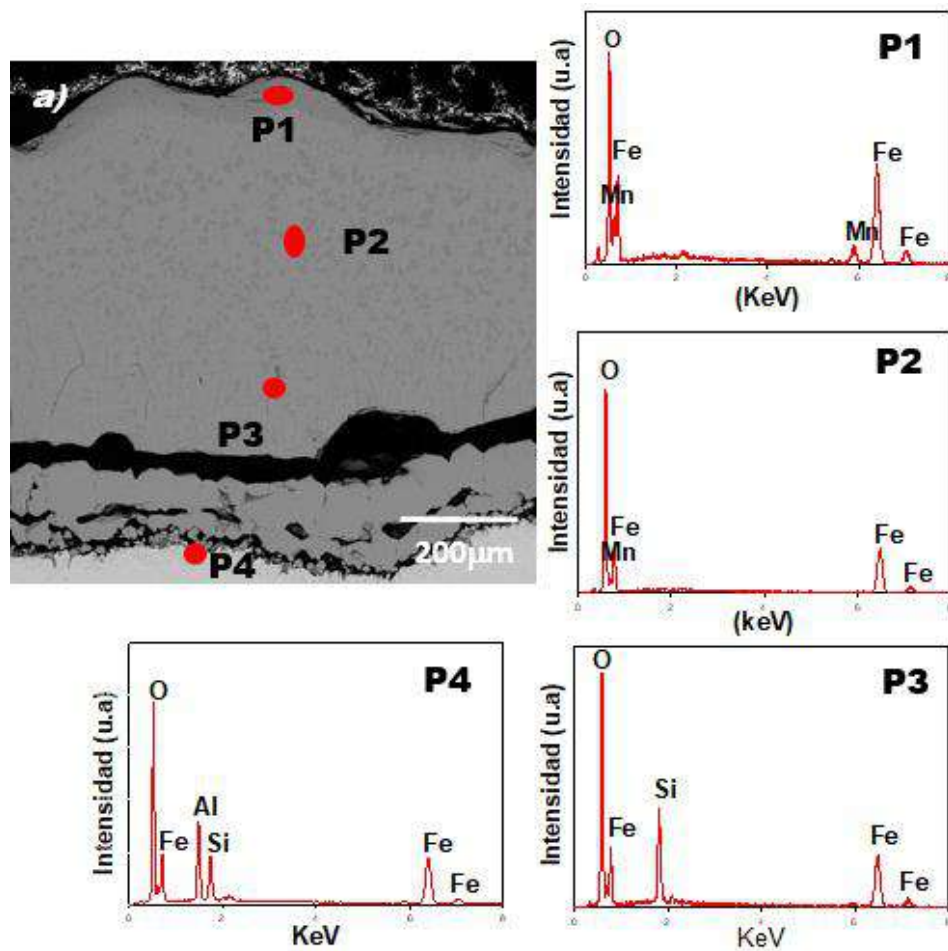
*Figura 4.19. Resultados del mapeo elemental mediante rayos X en el análisis transversal de las muestras de Acero 2 con contenido de silicio, oxidadas a 1250 °C durante 4 horas en una atmósfera de  $\text{CO}_2$ .*

#### **4.7.9 Acero 2 oxidado en condición de aire a una temperatura de 1250°C durante 4 horas.**

La Figura 4.20 presenta los resultados del análisis de una muestra expuesta a 1250°C en atmósfera de aire durante 4 horas, donde se examinaron cuatro puntos específicos (P1-P4) mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS), punto P1 se observa una alta concentración de hierro (Fe) y oxígeno (O), correspondiente a la formación de óxidos de hierro en la capa externa. Punto P2, se identifica una separación significativa en la capa de óxido, con nucleación preferencial de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) dentro de la matriz de wustita ( $\text{FeO}$ ).

Este fenómeno sugiere desestabilidad de los elementos oxígeno durante el enfriamiento, favoreciendo la transformación parcial de wustita a magnetita. Punto P3 se evidencia el efecto de capilaridad en la fase de fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), donde la fase líquida eutéctica ( $\text{FeO-Fe}_2\text{SiO}_4$ ) migra a través de poros y grietas debido a tensiones superficiales, penetrando en el sustrato y promoviendo la oxidación interna. Punto P4 se confirma un comportamiento similar a los puntos anteriores, con la presencia de aluminio (Al) detectada en zonas de mayor magnificación. Esto indica la formación de óxidos de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en regiones localizadas, asociadas a la oxidación interna.

La presencia de oxígeno, silicio y hierro en la interfaz es consistente con la formación de fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), la cual actúa como una barrera parcialmente impermeable que limita la difusión de especies oxidantes.

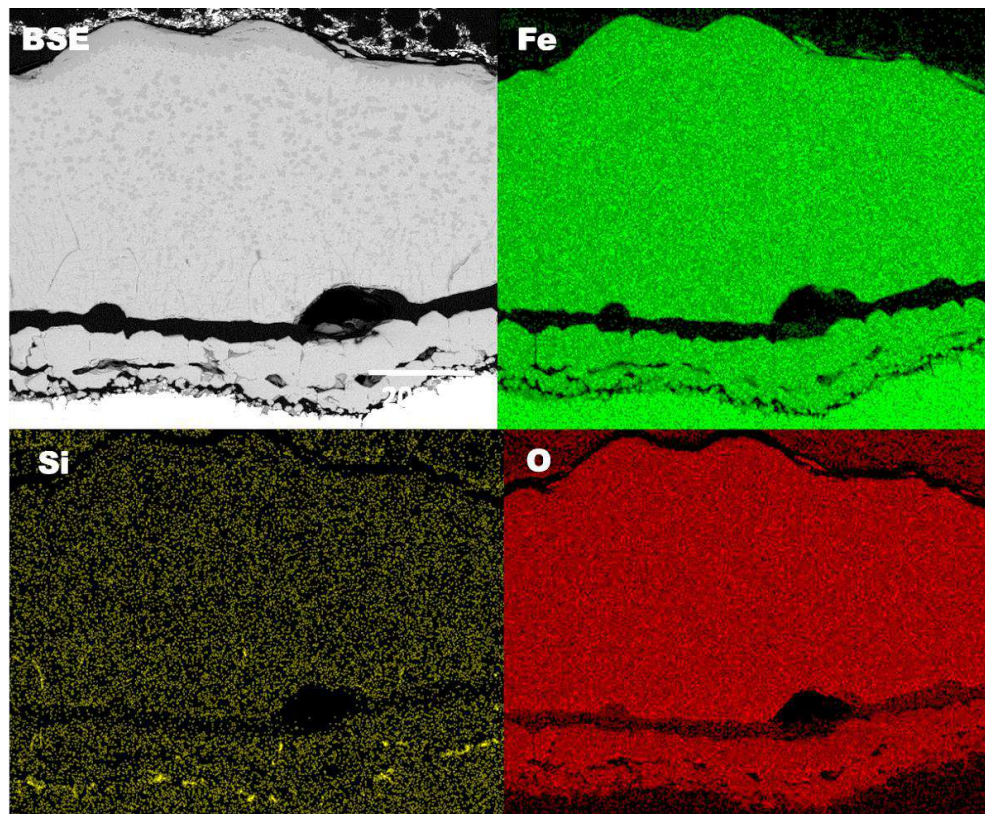


*Figura 4.20. Micrografía y análisis de la sección transversal de las probetas de Acero 2 mediante MEB-EDXS, tras su oxidación a 1250 °C durante 4 horas en una atmósfera de aire.*

Por otra parte, la Figura 4.21 presenta el espectro de energía dispersiva (EDS) que confirma la presencia predominante de oxígeno (O), silicio (Si) e hierro (Fe), en la región intermetálica. La alta concentración de silicio, junto con el mapeo de rayos-X, valida la formación de fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) en esta zona, consistente con los mecanismos de oxidación reportados para aceros con contenido de silicio a altas temperaturas.

De manera similar a la muestra de Acero 2 oxidada bajo las mismas condiciones de temperatura, esta muestra presentó la formación de un eutéctico en la interfaz metal-óxido, el cual penetró tanto en el sustrato como en la capa de wustita [24].

Adicionalmente, esta muestra presentó una capa de óxido de mayor espesor en comparación con la muestra previamente mencionada, aunque mantuvo una morfología similar. Asimismo, es importante señalar que la capa de óxido formada sobre la superficie del material mostró una tendencia a fracturarse durante el corte transversal, evidenciando un comportamiento frágil y provocando la pérdida de material durante el enfriamiento y la preparación metalográfica de la muestra.

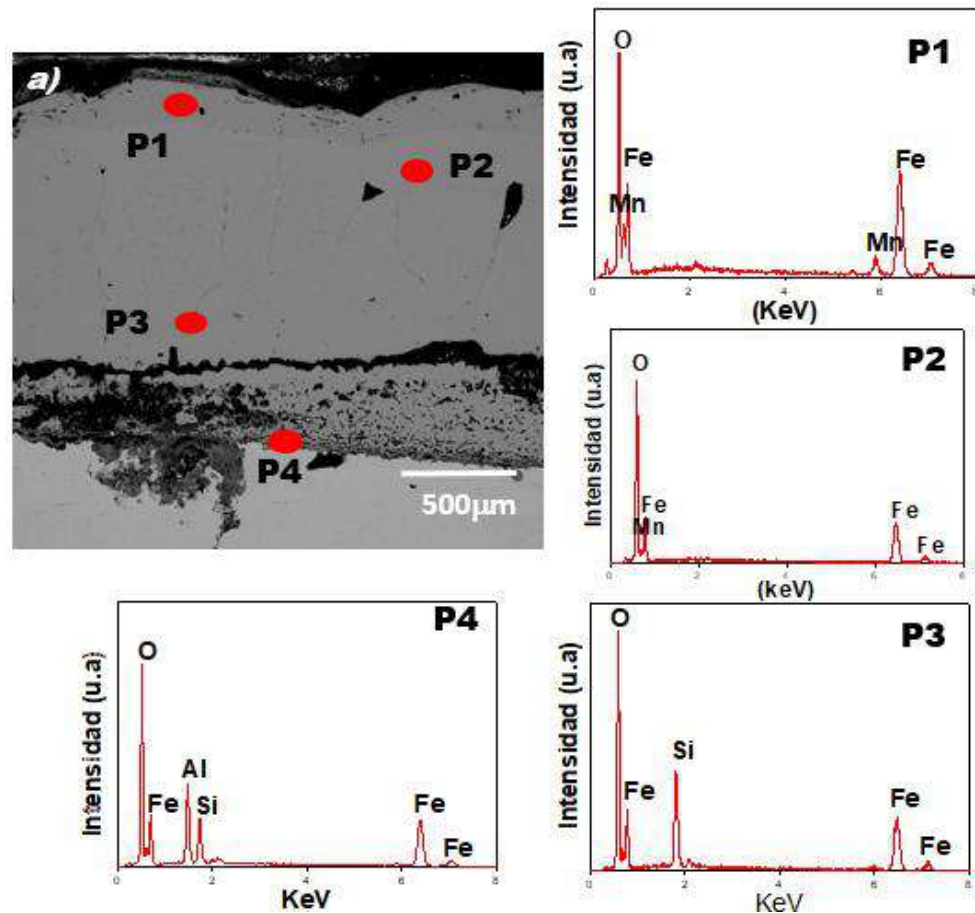


*Figura 4.21. Resultados del mapeo elemental mediante rayos X en el análisis transversal de las muestras de Acero 2 con contenido de silicio, oxidadas a 1250°C durante 4 horas en una atmósfera de aire.*

#### **4.7.10 Acero 2 oxidado en condición de vapor 50° C a una temperatura de 1250 °C.**

La Figura 4.22 muestra una micrografía de la sección transversal obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). En esta imagen, la capa de óxido formada muestra una morfología más uniforme y con menor densidad de poros en comparación con otras muestras analizadas. El análisis mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS) indica que los puntos P1 y P2 muestran concentraciones elevadas de hierro (Fe) y oxígeno (O), lo que confirma la formación de óxidos de hierro en dichas regiones. Se observa la nucleación de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) dentro de una matriz de wustita (FeO), indicando la inestabilidad del oxígeno durante las etapas de enfriamiento, punto P3 presenta una composición distintiva con hierro (Fe), oxígeno (O), manganeso (Mn) y silicio (Si), se evidencia la migración de silicio a lo largo de grietas y poros. La nucleación de magnetita dentro de la wustita refleja transformaciones de fase incompletas durante el enfriamiento, las cuales pueden generar tensiones internas y microgrietas, P4 muestra la formación de óxido por daño al metal lo cual muestra la presencia del elemento de aluminio se presenta en forma discontinua.

Es importante notar la presencia de contaminantes o corrosión en la muestra, específicamente en la interfaz del sustrato y la matriz. Por otro lado, la región P4 muestra una baja concentración de silicio (Fayalita,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) y una alta concentración de aluminio. Esta composición en P4 sugiere una buena adhesión de esta capa con el sustrato.

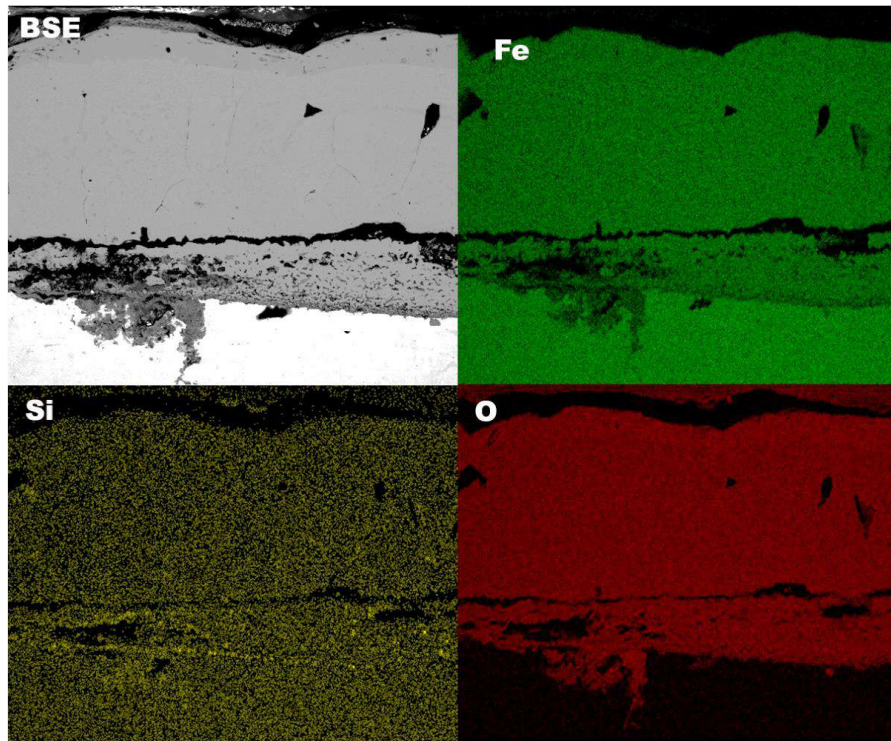


*Figura 4.22. Micrografía de la sección transversal de las probetas de Acero 2, obtenida mediante MEB-EDXS, después de ser oxidadas a 1,250 °C durante 4 horas en un ambiente de vapor de agua a 50 °C.*

La Figura 4.23 muestra la distribución elemental de hierro Fe, oxígeno O y silicio Si en la zona analizada de la muestra. Esta dispersión de elementos confirma la presencia de los óxidos previamente identificados y permite observar una buena adhesión de la capa de óxido al sustrato.

Se observa que el silicio se encuentra principalmente en la interfase metal-óxido, lo cual concuerda con la presencia de la fase fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) en esta región. Asimismo, la concentración de oxígeno predomina en la zona externa de la

muestra, lo que evidencia que la capa de óxido posee una superficie más homogénea.



*Figura 4.23 Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras Acero 2 oxidada a 1250°C durante 4 horas en un ambiente Vapor de agua 50°C.*

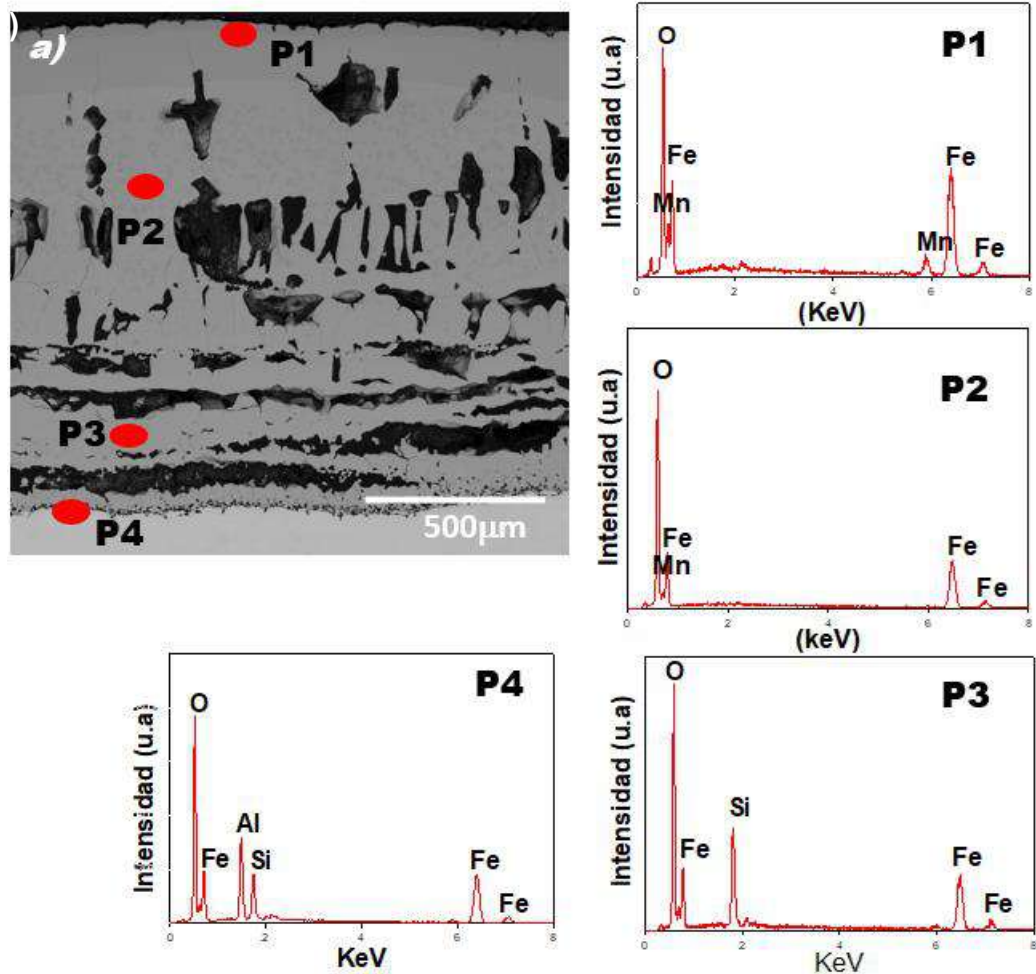
#### **4.7.11 Acero 2 oxidado en condición de aire + CO<sub>2</sub> a una temperatura de 1250° C.**

La Figura 4.24 evidencia patrones consistentes con los observados en estudios previos, especialmente en la concentración y distribución de silicio en la interfase metal-óxido. Aunque todas las muestras fueron sometidas a la misma temperatura de oxidación, las diferencias en las condiciones específicas del experimento como la atmósfera, el tiempo de exposición y el enfriamiento explican las variaciones morfológicas registradas. El desprendimiento parcial de la capa de óxido se presenta de manera recurrente en varias de las muestras evaluadas.

En la micrografía del inciso (a) de la Figura 4.24, se aprecia una separación marcada entre la capa de óxido y el sustrato, así como una pérdida significativa de material oxidado, junto con la presencia de huecos y posibles contaminantes. Estas características podrían estar asociadas al procedimiento de preparación de la muestra para el análisis.

Los espectros obtenidos mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS) en cuatro puntos específicos permiten detallar la composición elemental de la capa de óxido. El punto P1 muestra una elevada concentración de hierro (Fe) y oxígeno (O), indicando la presencia de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en la región externa de la capa. En P2, la proporción elemental corresponde a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), reflejando una transición composicional hacia la zona media de la escala de óxido. El punto P3 presenta una concentración significativa de silicio (Si), junto con Fe y O, validando la presencia de fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) en la interfaz metal-óxido. Finalmente, P4 revela la presencia de aluminio (Al) en bajas cantidades, lo que sugiere la formación de óxidos de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en forma de pequeñas inclusiones dentro de la matriz de óxido.

La zona de óxido más próxima al sustrato se caracteriza por un contenido elevado de silicio, indicando la posible existencia de fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) o sílice ( $\text{SiO}_2$ ). La región de la capa desprendida del metal muestra, además de óxido de silicio, la presencia de poros asociados al efecto Kirkendall, fenómeno fundamental para comprender los mecanismos de difusión y crecimiento de las capas de óxido en estos aceros.

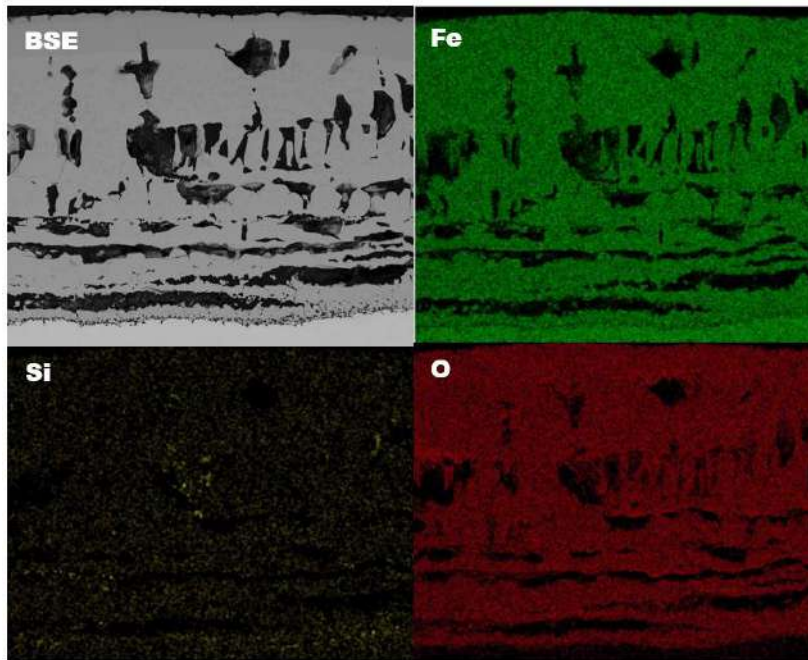


*Figura 4.24. Micrografía de la sección transversal de las probetas de Acero 2, obtenida mediante MEB-EDXS, después de ser oxidadas a 1,250 °C durante 4 horas en un ambiente de aire + CO<sub>2</sub>.*

La Figura 4.25 resulta determinante para comprender la distribución de hierro, oxígeno y silicio en la muestra estudiada. De manera similar a lo observado en las probetas de este acero oxidadas durante una hora, la región más externa de la capa de óxido contiene trazas de contaminantes.

Sin embargo, el hallazgo más relevante es que la zona adyacente a la fractura muestra la concentración más elevada de silicio. Este comportamiento es consistente con los resultados previamente registrados en otras muestras, lo que

respalda la hipótesis de que el silicio tiene un papel clave en la interfaz metal-óxido y en las zonas de deterioro.



*Figura 4.25 Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras Acero 2 oxidada a 1250°C durante 4 horas en un ambiente Aire + CO<sub>2</sub>.*

Se puede apreciar que la formación de óxidos sigue un comportamiento parabólico, y que las propiedades químicas y microestructurales de la capa en tiempos de exposición más cortos mantienen un patrón químico similar, presentando un espesor de óxido reducido. A 1,250 °C, se identificaron diversas fases y rasgos morfológicos en la microestructura de la muestra. Se detectó la presencia de la fase líquida eutéctica de fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), junto con wustita ( $\text{FeMnO}$ ) dopada con manganeso, magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Además, se evidenció la nucleación de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) sobre la wustita ( $\text{FeO}$ ). En la sección transversal de la micrografía, se detectó la formación de grietas y poros. Es importante destacar que, a esta temperatura, se registraron los mayores espesores de óxidos en comparación con las muestras tratadas a 1200 °C y 1150 °C bajo las mismas condiciones de ensayo.

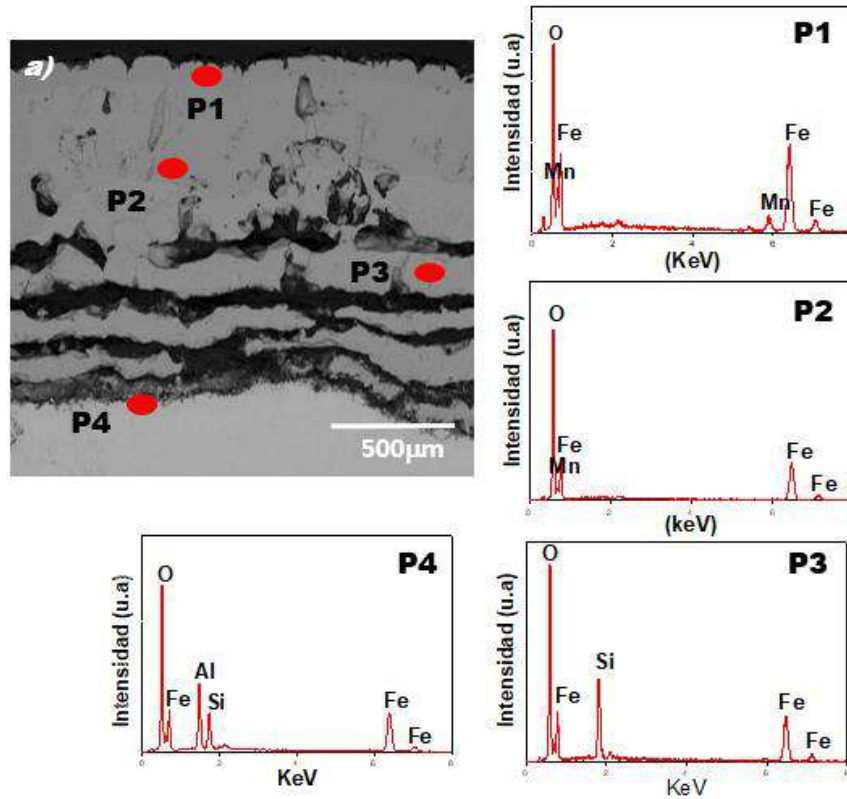
En la interfaz metal-óxido se identificó la presencia de oxidación interna con morfología circular, compuesta principalmente por óxidos de fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). Sobre esta fase se detectaron trazas de aluminio. Estos resultados concuerdan con los hallazgos reportados por B. Sauerhammer y colaboradores [33], quienes analizaron el efecto de la fase líquida en la formación de óxidos a altas temperaturas en aceros aleados con aluminio y silicio.

#### ***4.7.12 Acero 2 oxidado en condición de aire, $\text{CO}_2$ y vapor de agua $50^\circ\text{C}$ a una temperatura de $1250^\circ\text{C}$ .***

Como se mencionó anteriormente, todas las muestras presentan oxidación selectiva del manganeso (Mn), lo cual se evidencia en la Figura 4.26. Este comportamiento se alinea con la teoría de oxidación selectiva, que indica que ciertos elementos de la aleación se oxidan con mayor facilidad que otros. En este caso, el manganeso muestra una energía libre de formación de óxido considerablemente más negativa que los demás componentes, lo que se confirmó mediante los análisis puntuales realizados.

Asimismo, bajo las diversas condiciones de las mezclas ternarias de gases previamente descritas, se identifican las tres capas principales de óxido: wüstita, magnetita y hematita. La capa de wüstita ( $\text{FeO}$ ) exhibe un espesor superior al de la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), presentando además pequeñas zonas de nucleación de magnetita dentro de la fase de wüstita.

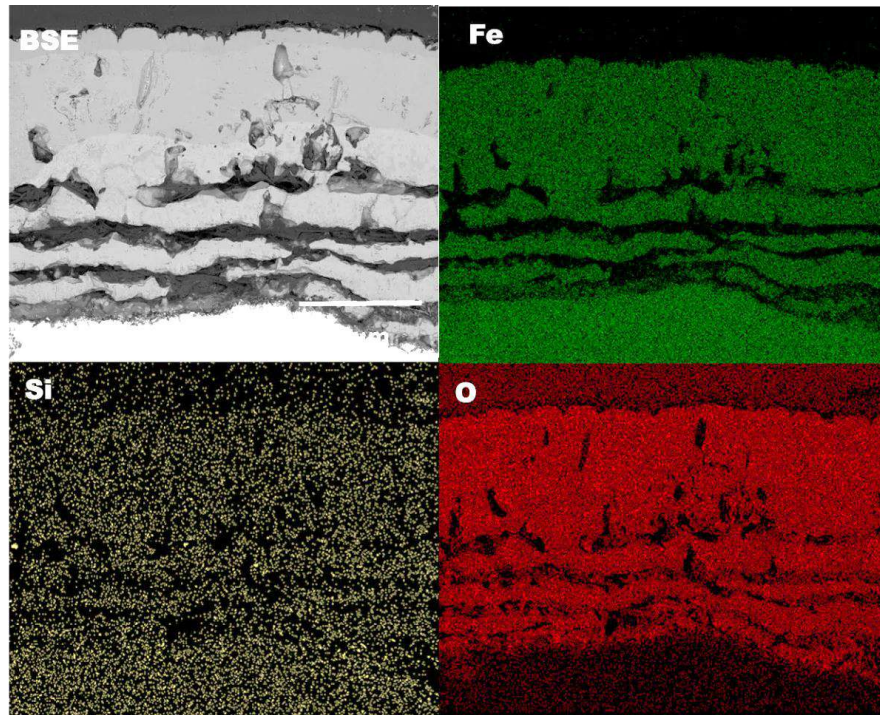
En la interfase óxido-metal se distingue la formación de una capa adicional de óxido, la fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). Dado que esta capa se adhiere firmemente, facilita la difusión de iones metálicos desde la matriz hacia la capa de óxido, resultando en una menor resistencia al proceso de difusión. Este comportamiento ha sido previamente documentado por Haque, C. A., y Whittle [31].



*Figura 4.26.- Micrografía de la sección transversal de las probetas de Acero 2, obtenida mediante MEB-EDXS, después de ser oxidadas a 1,250 °C durante 4 horas en un ambiente de aire + CO<sub>2</sub>. + vapor de agua 50°C.*

El análisis de mapeo por rayos X de la Figura 4.27 permite observar una clara concentración de elementos, destacando la preferencia del silicio por favorecer la formación de fayalita (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). Este comportamiento es consistente con lo observado en las demás muestras analizadas.

Se evidencia que la capa con alto contenido de silicio se ubica en la interfase óxido-metal, corroborando su papel esencial en esta región. Asimismo, el análisis de mapeo también evidencia la existencia de porosidad dentro de la muestra, lo que puede influir en los mecanismos de oxidación y difusión.



*Figura 4.27 Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras Acero 2 oxidada a 1250°C durante 4 horas en un ambiente Aire + CO<sub>2</sub> + Vapor de agua 50°C.*

Mediante el mapeo de distribución de elementos obtenido mediante EDX, se encontró hierro, oxígeno, manganeso, silicio y aluminio a través de la zona analizada, la cual se observa en la Figura 4.30. Es posible notar que, la mayor concentración de los elementos hierro, oxígeno y manganeso se da en la región de formación de óxidos el cual es indicativo de la relación, metal-oxígeno, que da origen a la capa de óxido.

La Figura 4.28 muestra el comportamiento de oxidación de Acero 2 mediante análisis micrográfico. La micrografía a) revela la capa de óxido completa formada sobre la superficie a magnificación convencional. La micrografía b) permite examinar la interfase metal-óxido, donde se aprecian los daños típicos asociados al óxido líquido, así como indicios de oxidación interna. Finalmente, la micrografía c), con aumento de 10 µm, facilita la identificación precisa de la morfología y los

contrastes de tonalidad de las distintas fases formadas durante el proceso de oxidación.

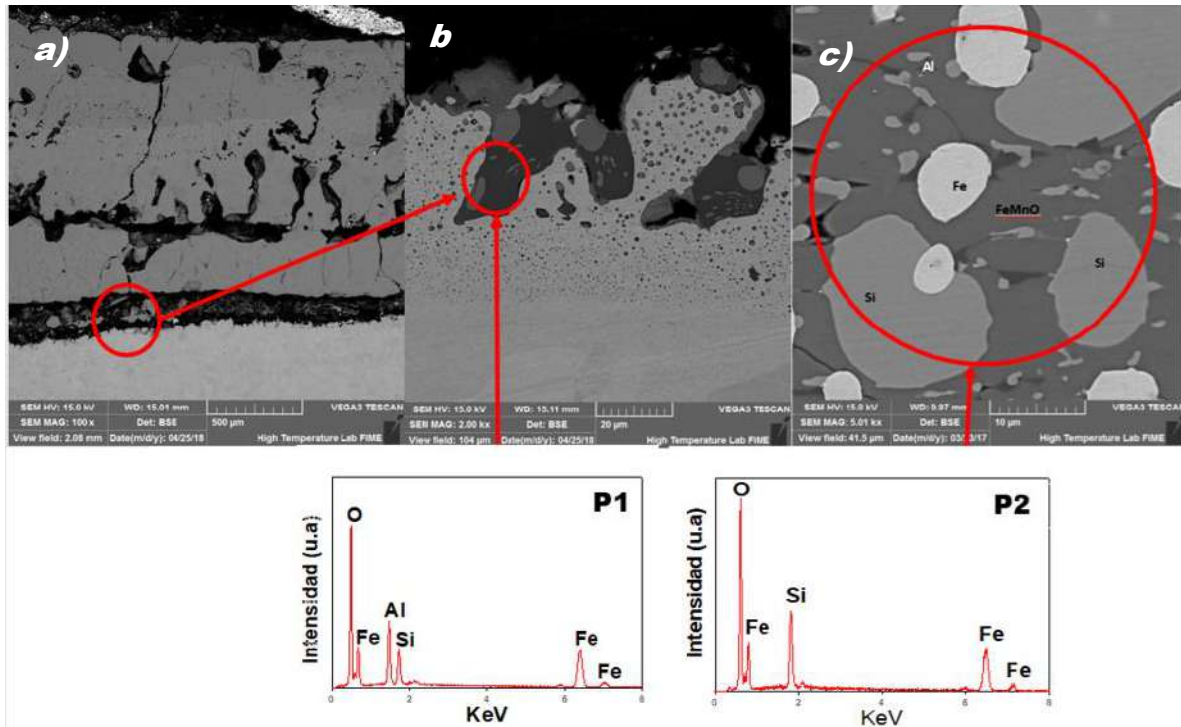
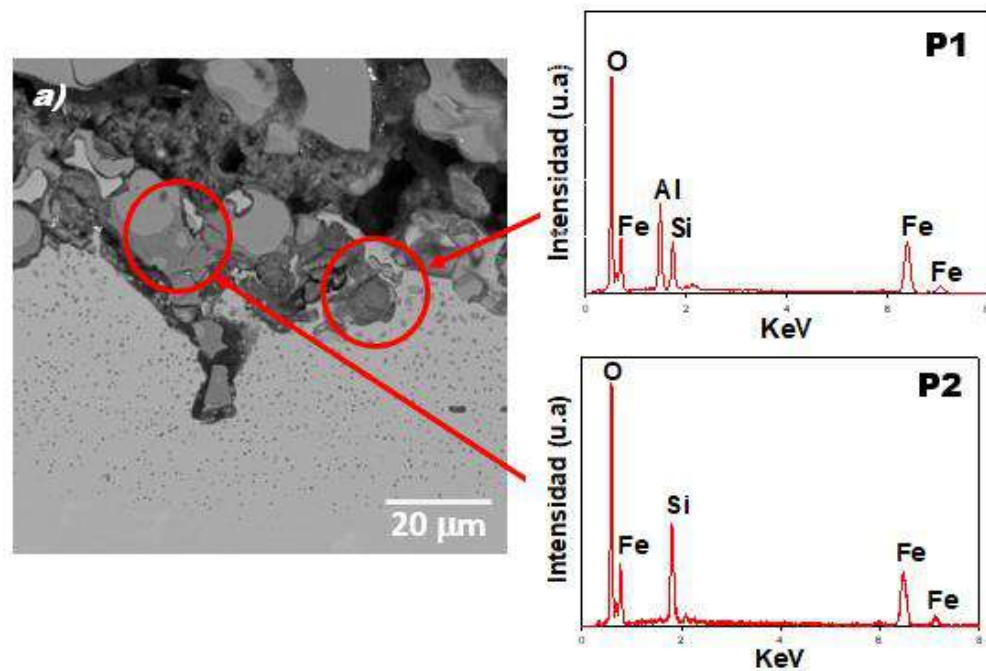


Figura 4.28. Micrografía del Acero 2 tras exposición a 1,250 °C en atmósfera de CO<sub>2</sub>.

Además, el elemento silicio en la matriz de metal de hierro se comporta como un ancla, presentando una adhesión de la capa más fuerte. Por otra parte, se observó la presencia del elemento aluminio depositándose por los bordes de la fase fayalita, localizados en la zona de oxidación interna siendo este un elemento más reactivo de acuerdo con el diagrama Ellingham-Richardson.

En la Figura 4.29, se observa una micrografía a alta magnificación de un Acero 2 oxidado en CO<sub>2</sub> a 1,250°C durante 4 horas. Se presenta un comportamiento de oxidación interna, y ataque se pudo encontrar en la interfase, mediante análisis puntuales con el microscopio electrónico de barrido, de acuerdo con el diagrama de Ellingahm-Richarson muestra la tendencia al reaccionar la presencia la presencia

de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) y wustita ( $\text{FeMn}$ )O dopada con manganeso. Además, se encontró hierro alfa, este comportamiento se presentó en cada una de las muestras a las temperaturas de 1,250, 1,200 y 1,150°C y en las 5 condiciones a las que fueron expuestos los aceros.

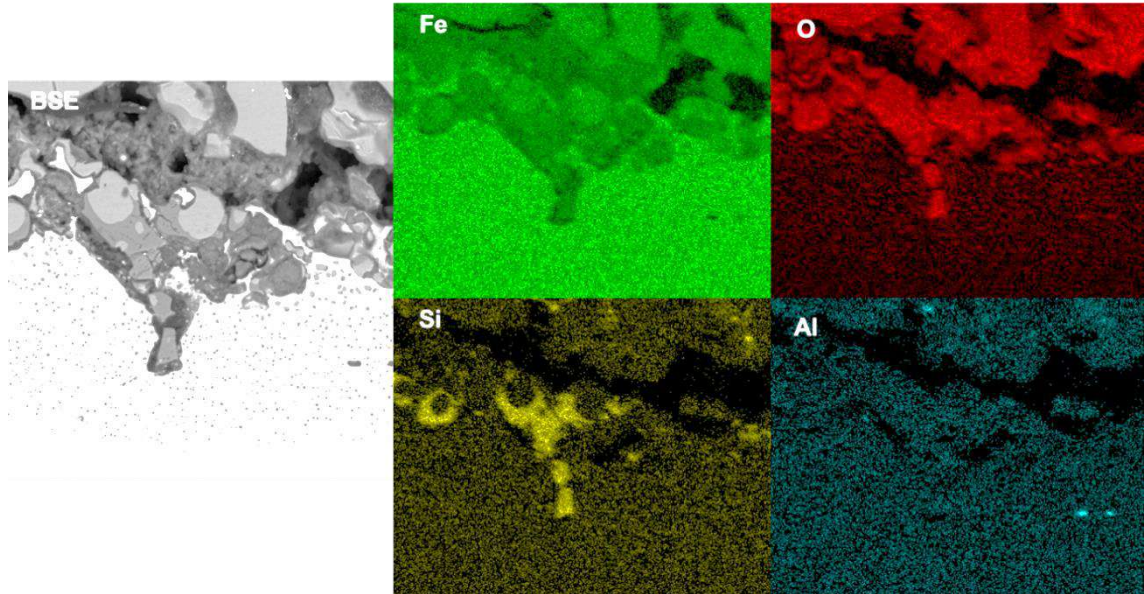


*Figura 4.29 Micrografía de oxidación interna un Acero 2 expuesto en un ambiente  $\text{CO}_2$  a 1,250°C durante 4 horas.*

El mapeo de rayos-X de la Figura 4.30 revela con mayor claridad la concentración de elementos, observando el daño y la formación de oxidación interna destacando la preferencia del silicio por favorecer la formación de fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). Este comportamiento es consistente con lo observado en las demás muestras analizadas.

Se observa claramente que esta capa rica en silicio se localiza en la interfase óxido-metal, confirmando su papel crucial en esta región. Asimismo, el

análisis de mapeo también evidencia la existencia de porosidad dentro de la muestra, lo que puede influir en los mecanismos de oxidación y difusión.



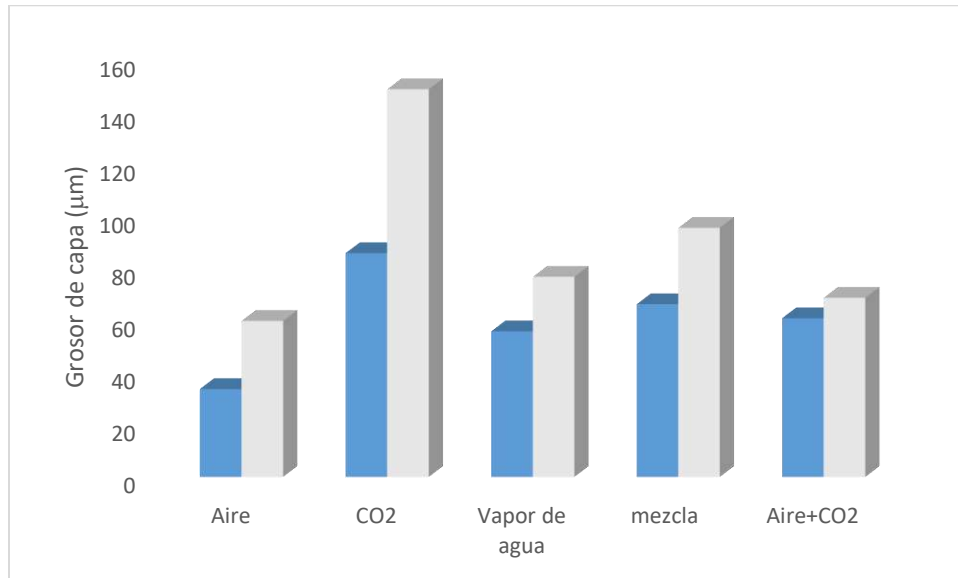
*Figura 4.30 Análisis de concentración química por MEB-EDX del Acero 2 a 1,250 °C luego de 4 horas de exposición.*

Las Figuras 4.31 y 4.32 muestran los resultados comparativos del daño por oxidación en el Acero 1 y el Acero 2, respectivamente, a 1,250 °C bajo diferentes atmósferas. Los datos correspondientes a 1,200 °C y 1,150 °C se encuentran detallados en el Apéndice G.

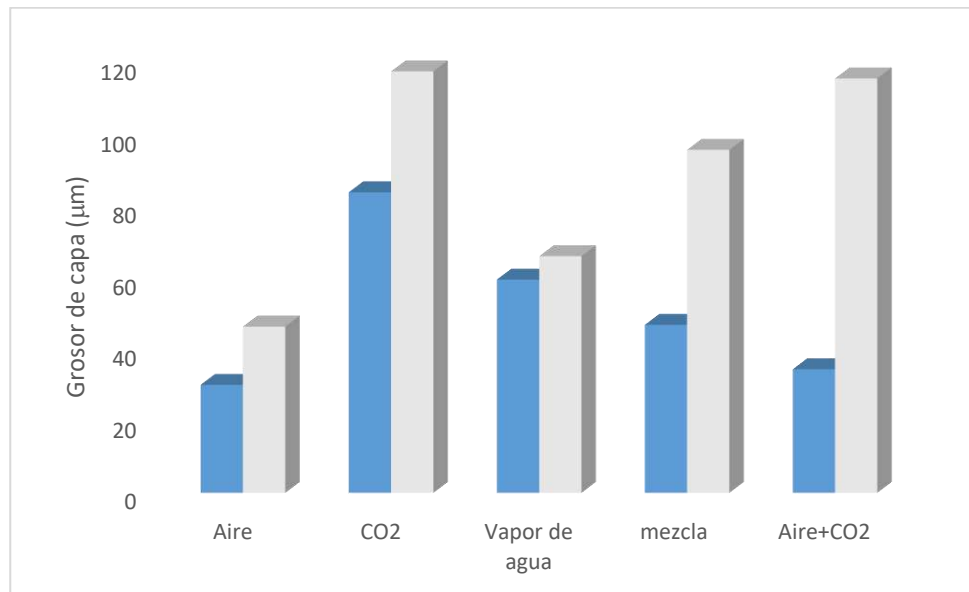
En ambas figuras, los resultados se presentan en dos componentes: la columna celeste indica el daño total inducido por el ambiente, mientras que la columna gris representa la oxidación interna específica.

El análisis evidencia que la atmósfera de CO<sub>2</sub> provocó el deterioro más severo en ambos aceros. En particular, para el Acero 2, este ambiente no solo ocasionó el mayor daño general, sino también la penetración más marcada de oxidación interna. Esta tendencia se mantiene de manera consistente al

comparar directamente las Figuras 4.31 y 4.32, donde el entorno rico en CO<sub>2</sub> registra los valores más elevados en ambas métricas para los materiales estudiados.



*Figura 4.31. Acero 1 Comparación gráfica del daño generado por la oxidación a temperatura de 1,250°C a las diferentes atmosferas.*



*Figura 4.32. Acero 2 comparación gráfica del daño generado por la oxidación a temperatura de 1,250°C a las diferentes atmosferas.*

En las Figuras 4.33 Acero 1 y 4.34 Acero 2 permite evaluar sistemáticamente el efecto combinado de la temperatura de recalentamiento y las condiciones ambientales en la cinética de oxidación del material. Los resultados experimentales demuestran que la condición más severa de degradación corresponde a la exposición en atmósfera de CO<sub>2</sub> a 1250 °C, donde se registra la máxima formación de oxidación. Este fenómeno puede atribuirse a la aceleración de los procesos difusionales y a la mayor estabilidad termodinámica de los óxidos formados bajo estas condiciones.

Una reducción, en la temperatura de recalentamiento específicamente al descender de 1250 °C a 1150 °C genera una disminución notable en el espesor de la capa de óxido, alcanzando una reducción aproximada del 40-50% según las mediciones realizadas. Esta drástica reducción evidencia la alta dependencia exponencial que presenta el fenómeno de oxidación con respecto al parámetro térmico. Adicionalmente, el análisis comparativo entre atmósferas sugiere que el CO<sub>2</sub> promueve una oxidación más acelerada que otros ambientes gaseosos evaluados, posiblemente debido a la formación de óxidos más porosos y menos protectores que facilitan la continuación del proceso de corrosión a alta temperatura.

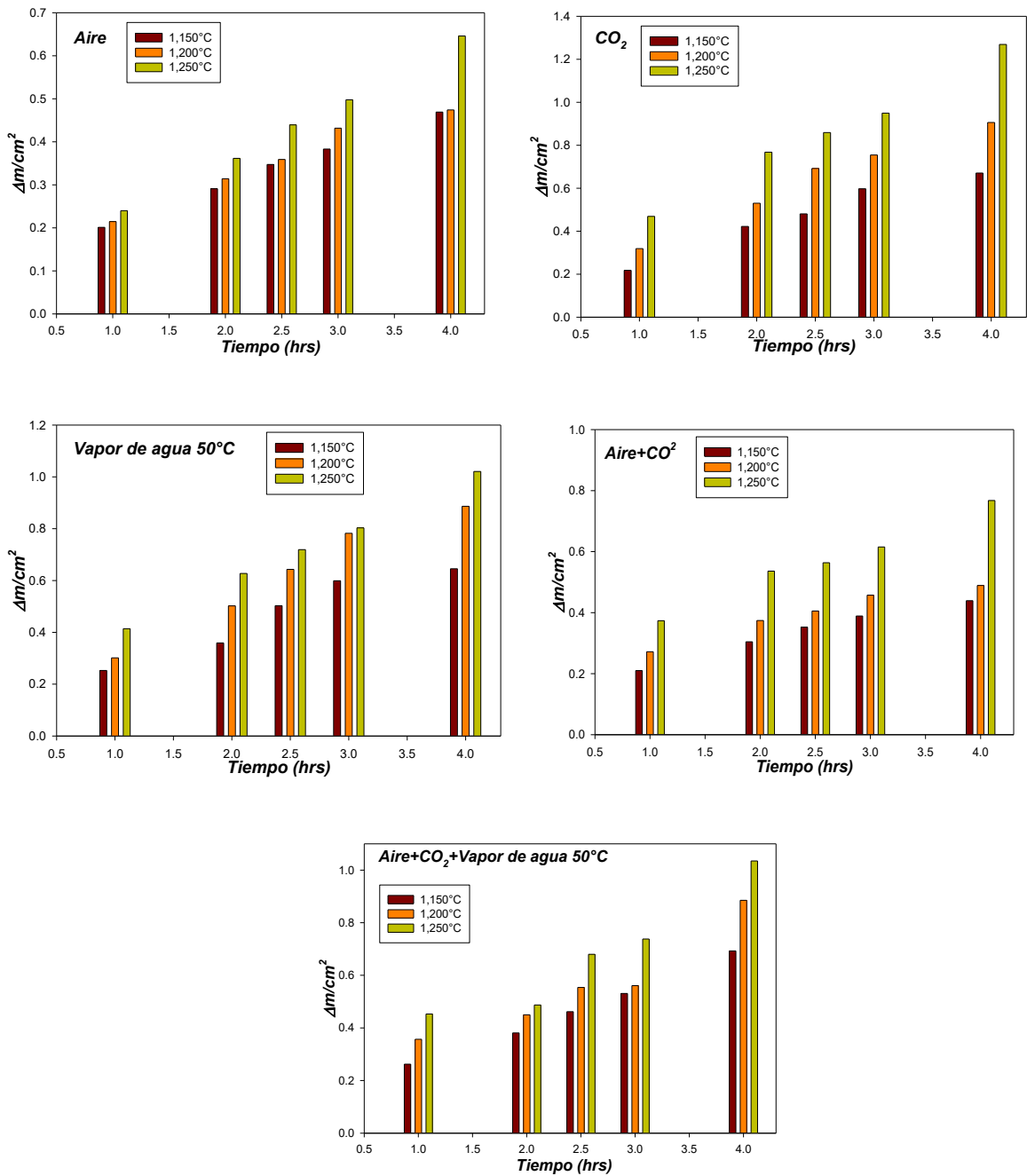


Figura 4.33. Oxidación total formada en el Acero 1 a los diferentes ambientes y temperaturas del proceso.

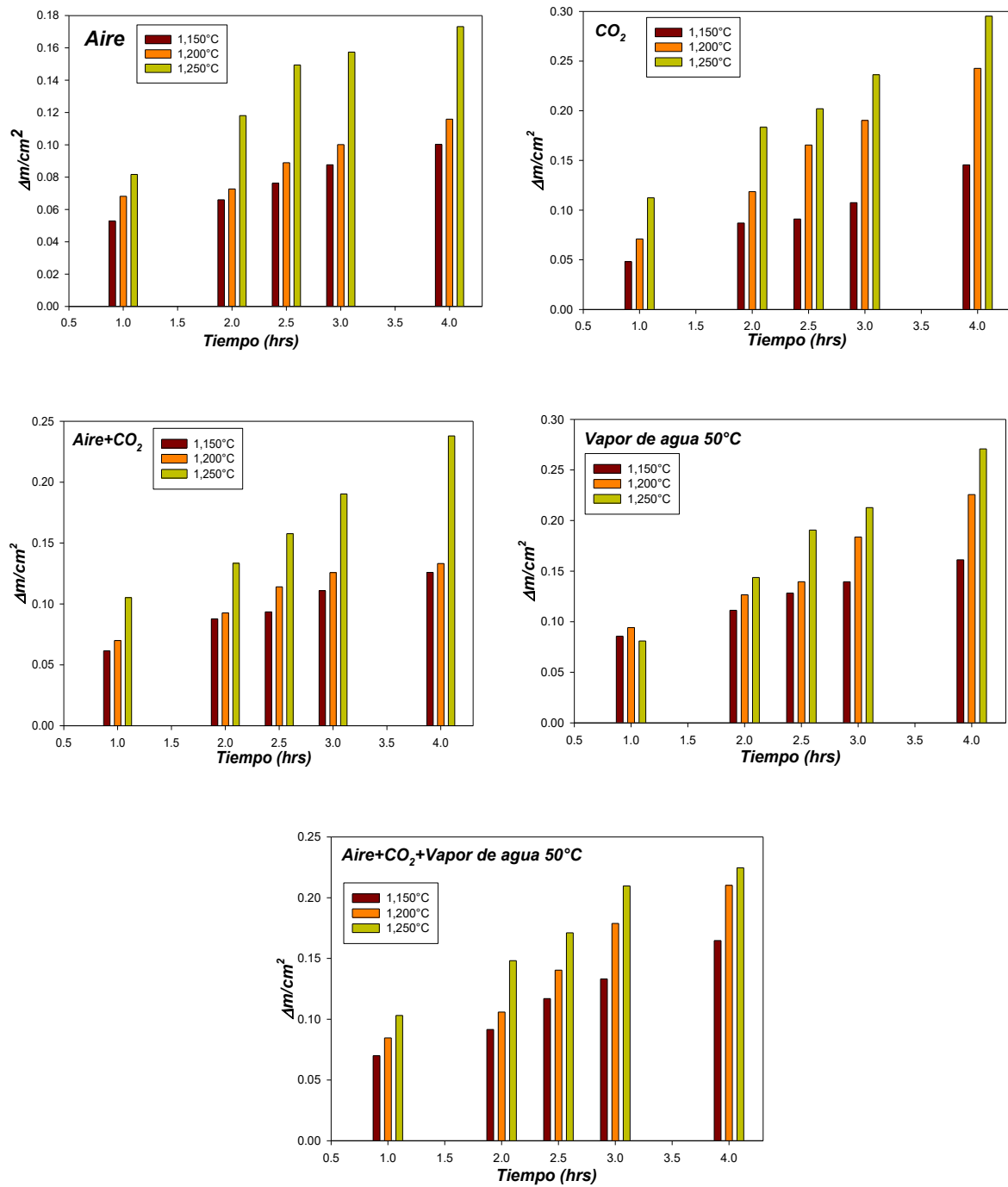


Figura 4.34. Oxidación total formada en el Acero 2 a los diferentes ambientes y temperaturas del proceso.

## REFERENCIAS

- 1.-H. Abuluwefa, R.I.L. Guthrie, and F. Mucciardi: *Steel Reheat Furnace Proc.* CIM, Montreal, and ISS-AIME, New York, NY, 1992, pp. 243–67.
- 2.-H. Abuluwefa, R.I.L. Guthrie, and F. Ajersch: *Oxid. Met.*, 1996, vol.45 (5-6), pp.423-40.
3. - C. Wagner, *Z. physik. Chem.*, B21, 2S (1933).
- 4.- Per Kofstad," High Temperature Corrosion", University ofOs10, Norway (1988).
- 5.- R. C. Longani and W. W. Smeltzer, *CanGdianMerallurgical Quanerly*. Vol. 10. No. 3, (1971), pp. 149-163.
- 6.- Per Kofstad and S. Espevik, *Journal ofrhe electrochemical Society*, Vol. 112, No. 2, (1965), pp. 153-160.
- 7.- Hans-Joachim Seienz and Franz Oeters, Report from the Institute of Meta11urgy (Ferrous Meta11urgy) of Berlin Technical University, the Publication is part of Dr.-Ing thesis, (1984).
- 8.- Von A. Rahmel, *Werkstoffe und Korrosion*, 23. Heft 2 , (1972), pp. 95-98.
- 9.- O. Kubashewski y B.E. Hopkins, "Oxidation of Metals and Alloys", Segunda edición, Butterworths, 1962.
- 10.- F. Pettit. R. Yingerandl. B. Wagner. Ir, *Acta Metallurgica*. Vol. 8. (1960). pp. 617-623
- 11.- F. S. Pettit and I. B. Wagner, Jr, *Acta Metallurgica*. Vol. 12, 35 (1964), pp. 35- 40.
- 12.- L. A. Morris and W. W. Sme1tzer, *Acta Metallurgica*. Vol. 15. (1967), pp. 1591-1596
- 13.- I. Rimmel, R. F. Mehl and C. E. Birchanall, *J. Metals. Transaaions AIME*, Vol. 5, (1953), pp. 827-843.
- 14.- H. Abuluwefa, R. J. L. Guthrie and F. Mucciardi, *Iron and Steel Society. 34th MWSP Conference Proceedings, JSS-AIME*, Vol. XXX, (1994), pp.453-467.

15 - J. P. Holman, Heat Transfer, 6<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill Inc., (1963), pp. 225 - 231. 54 - Von H. J. Grabke, K. J. Best and A. Gala, Werksstoffe und Korrosion, Vol. 25, (1970), p. 911.

16 - A. D. Pelton, C. W. Bale and W. T. Tompson, F\*A"C\*T Users Guide, 2nd Edition, Ecole Polytechnique-McGill University, Montreal (1985).

17 - A. N. Minaev, V. M. O1'Shanskii, M. M. Vo1k:>va, and N. 1. Shurova, Steel in the USSR, December (1983), pp. 576-577. 57 - K. Sachs and G. T. F. Jay, ISI Publication 111, (1968), pp 36.

18 - S. Chapman and T. G. Cowling, Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Third Edition, Cambridge University Press (1970).

19.- G. B. Gibbs and R. Hales, Corrosion Science, Vol. 17, (1977), pp. 484-507.

20.- K Sachs and C. W Tuck, Werkstoffe und Korrosion,

21.-Jnhrgang, Heft II, (1970), pp. 945-954. 29 - E. A. Cook, K. E. Rasmussen, Iron and Steel Engineer Year Book, (1970), p. 175.

22.- O. Kubaschewski y B. E. Hopkins, "Oxidation of Metals and Alloys", segunda edición, Londres, 1962.

23.- *Efectividad de los sistemas de descascarado de un laminador convencional y de uno compacto (csp) en la remoción del óxido de alta temperatura, 2003.*

24 B. Sauerhammer, D. senk, E. Schmidt, M. Safi, M. Spiegel, y S. Sridhar, "Effect of Liquid Phase on Scale Formation During High-Temperature Oxidation of AlSi-Transformation-Induced Plasticity Steel Surfaces, Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 36B, 2005, pp.503-512.

25.- W. W. Sme1tzer, *Acta Metallurgica*, Vol. 8, (1960). pp. 377-383

26.- E. J. Janitsky and M. Baeyertz, "Metals Handbook", American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1939, pp. 515-518.

[27] J. Pérez, et al., "High-Temperature Oxidation of Si-Containing Steels: Fayalite Formation Kinetics", *Oxidation of Metals*, vol. 80, pp. 345-355, 2013.

[28] T. Watanabe, "Role of Silicon in the Protective Properties of Oxide Scales on Steel", *Materials Science Forum*, vol. 696, pp. 112-117, 2011.

[29]. - Rafael Fernández Morales, Manuel Álvarez Guerra, Juan Antonio González Fernández "Corrosión y Protección".

[30]

[31]. - Haque, C. A., & Whittle, D. P. (1982). Seguramente un título como "Internal Oxidation of Iron-Aluminum Alloys" o "Transition from Internal to External Oxidation for Iron-Base Alloys" publicado en una revista como Oxidation of Metals, Corrosion Science, o Journal of the Electrochemical Society.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. Los principales factores que afectan el proceso de oxidación a alta temperatura en los aceros microaleados estudiados en el presente trabajo de investigación son la atmósfera a la que están expuestos especialmente la presencia de gases de combustión, la temperatura y el tiempo de exposición.

2. Al someter ambos aceros al proceso de oxidación, se observó un mayor crecimiento de óxido a la temperatura de 1250 °C después de 4 horas de exposición, en comparación con el crecimiento a 1150 °C durante el mismo período. Esto indica que la velocidad de crecimiento de las capas de óxido están relacionada con la temperatura del proceso simulado de recalentamiento.

3. En el rango de temperatura de 1150 °C a 1250 °C, se identificaron que las fases principales de la capa de óxido son wustita (FeO), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), y fayalita (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), sin desviaciones evidentes del equilibrio termodinámico. Además, se encontró que a 1250 °C se produce el efecto de capilaridad con eutéctico FeO-SiO<sub>2</sub> que da origen a la fayalita Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. El análisis EDXS de las muestras de ambos aceros oxidadas a esta temperatura detectó la presencia de cantidades importantes del elemento aluminio por debajo de la interfase metal/óxido lo que sugiere el establecimiento de un proceso de oxidación interna.

4. Las cinéticas de crecimiento de óxidos de ambos aceros mostraron un comportamiento parabólico en las temperaturas analizadas en este estudio. Esto

sugiere que la formación de óxido está controlada por la difusión del oxígeno, y que la cantidad de oxígeno en el ambiente influye en la velocidad de oxidación.

5. Cuando las probetas fueron oxidadas en un ambiente que incluye el gas CO<sub>2</sub> a la temperatura de 1250 °C, se presentó una mayor oxidación comparada con los demás ambientes de proceso a la misma temperatura.

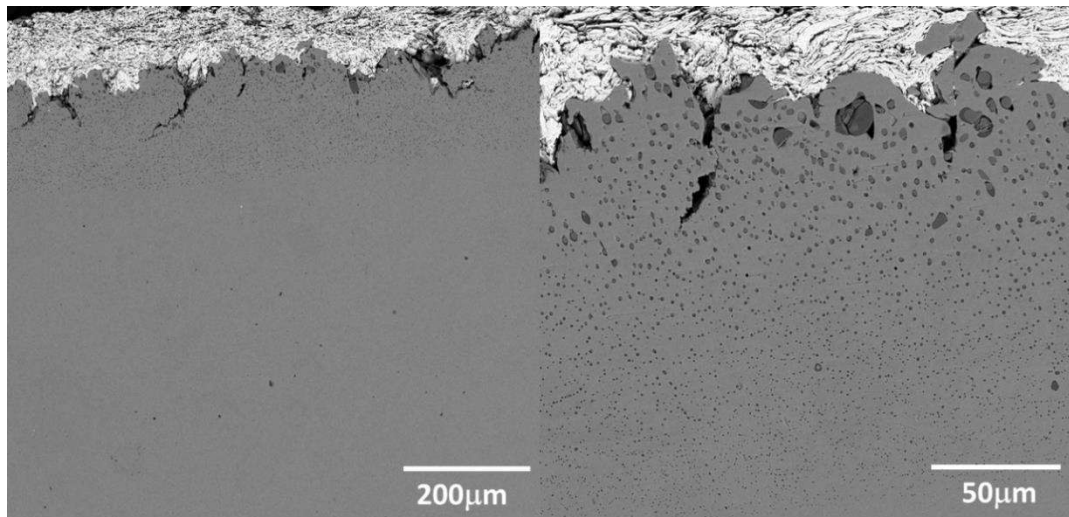
6. Los valores de K<sub>p</sub> (coeficiente de oxidación parabólica) fueron muy similares en los dos aceros, y las ligeras diferencias observadas pueden atribuirse a las pequeñas variaciones en su composición química.

7. Las curvas de crecimiento de óxido mostraron un mayor crecimiento a 1,250°C que a 1,200°C y 1,150°C, cuando las muestras se expusieron a los mismos tiempos y ambientes.

8. En los aceros por encima de la temperatura del eutéctico de wustita y fayalita 1177°C se genera un daño severo al material dificultando la remoción del óxido en el proceso de descarado.

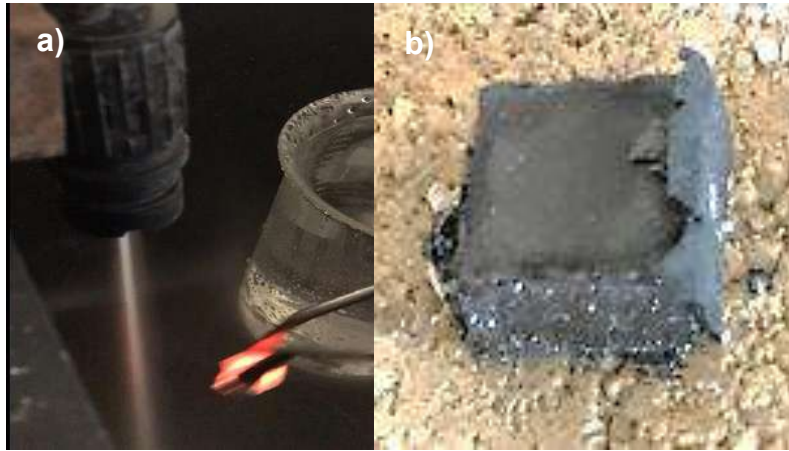
## **Trabajo Futuro**

En la figura 5.1 se presentan una vista en sección transversal de las muestras posteriores al proceso siguiente que es descascarado. En allá se observa la remoción del óxido de la superficie, sin embargo, es evidente que la oxidación interna formada durante el proceso no fue completamente eliminada



*Figura 5.1 Imagen en sección trasversal de una muestra oxidada bajo una condición de aire de un Acero 1 durante 4 horas y después descascarada.*

La Figura 5.2 presenta la secuencia del proceso de descascarado aplicado a la muestra de acero microaleado. En dicho proceso, inmediatamente después de la extracción del horno de precalentamiento, la superficie de la probeta es sometida a la acción de un chorro de agua a alta presión con el objetivo de eliminar la capa de óxido formada durante el proceso.



*Figura 5.2 a) imagen del proceso de descascarado b) imagen de la muestra con el óxido desprendido.*

Como trabajo futuro, se propone el diseño y construcción de un equipo mecánico capaz de remover el óxido generado durante el proceso, incorporando un mecanismo de oscilación en un rango de  $15^\circ$  a  $25^\circ$  y un chorro de 3 mm dirigido sobre la superficie de la muestra.

## Listado de tablas

<i>Tabla 3.1 Muestra la composición química de los aceros HSLA estudiados en esta investigación.....</i>	<i>74</i>
<i>Tabla 4.1. Dureza de los diferentes materiales.....</i>	<i>86</i>
<i>Tabla 4.2 Incrementos de ganancia en masa medidos en gramos respecto al tiempo del Acero 1.....</i>	<i>88</i>
<i>Tabla 4.3 Coeficiente de oxidación parabólico (<math>k_p</math>) para el Acero 1 para los diferentes ambientes estudiados.....</i>	<i>90</i>
<i>Tabla 4.4 Energía de activación para el Acero 1 para los diferentes ambientes estudiados.....</i>	<i>90</i>
<i>Tabla 4.5 Incrementos de ganancia en masa medidos en gramos respecto al tiempo del Acero 2.....</i>	<i>92</i>
<i>Tabla 4.6 Coeficiente de oxidación parabólico (<math>k_p</math>) para el acero 2 (0.22%wt Si) para los diferentes ambientes estudiados.....</i>	<i>94</i>
<i>Tabla 4.7 Energía de activación para el Acero 2 para los diferentes ambientes estudiados.....</i>	<i>95</i>

## Listado de Figuras

<i>Figura 2.1. Gráfica de los aceros de alta resistencia y aceros avanzados, porcentaje de elongación con respecto a la resistencia a la tensión MPa.....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 2.2 Micrografías de los aceros HSLA a) microaleados ferríticos-perlíticos, b) perlíticos en condición de laminado, c) ferrita acicular, d) doble fase, e) inclusiones de forma controlada, f) resistentes a agrietamiento inducido por hidrógeno.....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 2.3 Esquema del proceso de laminación.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 2.4. Diagrama de recalentamiento de acero en un horno tipo túnel.....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 2.5 Curvas de aumento de peso para la oxidación de acero de bajo carbono en atmósferas de(a) CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> y (b) H<sub>2</sub>O a 1,100 °C.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 2.6 Diagrama Ellingham-Richardson para diversos óxidos en función de la temperatura.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 2.7. Óxido tipo “n” ejemplo óxido de zinc (ZnO).....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 2.8 Óxido semiconductor tipo “p”, óxido de níquel (NiO).....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 2.9. Formación de óxidos a alta temperatura.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 2.10. Diferentes tipos de crecimiento de óxido en función del tiempo y el cambio de espesor.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 2.11 Diagrama de formación de óxido de acuerdo con la teoría de Wagner.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 2.12 Mecanismos de desplazamiento de difusión a) de intercambio, b) de anillo, c) intersticial, d) movimiento de átomo intersticial y e) vacancia.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 2.13. Acero 2 (0.22%w Si) presenta las fases en la capa de óxido, los defectos, grietas, capilaridad a temperaturas mayores a los 1177°C.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 2.14. Diagrama de fases hierro-carbono.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 2.15 Mecanismo de oxidación del hierro por encima de 570°C.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 2.16. Diagrama de fases correspondiente a la oxidación del silicio en presencia del hierro.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 2.17 Representación gráfica de la formación de la oxidación interna.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 3.1 Procedimiento experimenta de este proyecto de investigación.....</i>	<i>69</i>

Figura 3.2 Secuencia de experimentos de este trabajo.....	70
Figura: 3.3 Esquema del reactor utilizado para simular diferentes tipos de ambientes.....	71
Figura 3.4 Reactor utilizado un horno tubular.....	72
Figura 3.5 Ejemplo de rampa de calentamiento del Acero 1.....	73
Figura 3.6 Dimensión de los especímenes para las pruebas.....	74
Figura 3.7 Microscopio óptico marca Olympus.....	78
Figura 3.8 Difractómetro de rayos- X marca Bruker D8 Advance.....	79
Figura 3.9 Diagrama de señales generadas en el MEB.....	80
Figura 3.10 Microscopio electrónico de barrido marca TESCAN VEGA 3.....	81
Figura 3.11 Cortadora STRUERS ACCUTAN.....	82
Figura 4.1. Micrografía de microscopía óptica (MO) donde se aprecian la ferrita (tono claro) y la perlita (tono oscuro) en los diferentes aceros: a) Acero 1 y b) Acero 2, ambos en condición de recibido.....	85
Figura 4.2. Espectros de difracción de rayos-X obtenidos en condición de recibido de: a) Acero 1 y b) Acero 2.....	86
Figura 4.3 Cinéticas de oxidación del acero 1 en los 5 ambientes expuestos.....	89
Figura 4.4 Grafica de la energía de activacion en condicion CO <sub>2</sub> del Acero 1.....	92
Figura 4.4 Cinética de crecimiento de óxidos en Acero 2 en los 5 ambientes expuestos.....	93
Figura 4.5 Espectros de difracción de rayos-X en las 5 condiciones a una temperatura de 1250 °C durante 4 horas en el Acero 1.....	96
Figura 4.6 Espectros de difracción de rayos-X en las 5 condiciones a una temperatura de 1250 °C durante 4 horas en el Acero 2.....	96
Figura 4.7 Análisis de superficie de Acero 1 (a) y Acero 2 (b), a 1250°C en ambiente de aire, durante 4 horas.....	99

<i>Figura 4.8. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 1 oxidada a 1,250°C durante 4 horas en un ambiente de CO<sub>2</sub>.....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 4.9. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 1 oxidada a 1,250°C durante 4 horas en un ambiente de CO<sub>2</sub>.....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 4.10. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 1 oxidada a 1,250°C durante 4 horas en un ambiente de aire.....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 4.11 Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras Acero 1 de silicio oxidada a 1250°C durante 4 horas en un ambiente Aire seco.....</i>	<i>104</i>
<i>Figura 4.12. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 1 oxidada a 1,250°C durante 4 horas en un ambiente de vapor de agua 50°C.....</i>	<i>106</i>
<i>Figura 4.13 Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras Acero 1 oxidada a 1250°C durante 4 horas en un ambiente vapor de agua 50°C.....</i>	<i>108</i>
<i>Figura 4.14. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 1 oxidada a 1,250°C durante 4 horas en un ambiente de aire + CO<sub>2</sub>.....</i>	<i>109</i>
<i>Figura 4.15 Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras Acero 1 con 0.20% de silicio oxidada a 1250°C durante 4 horas en un ambiente Aire + CO<sub>2</sub>.....</i>	<i>111</i>
<i>Figura 4.16. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 1 oxidada a 1,250°C durante 4 horas en un ambiente de aire + CO<sub>2</sub>. + vapor de agua 50°C.....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 4.17 Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras Acero 1 de silicio oxidada a 1250°C durante 4 horas en un ambiente Aire + CO<sub>2</sub>. + Vapor de 50°C.....</i>	<i>113</i>
<i>Figura 4.18. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 2 oxidada a 1,250°C durante 4 horas en un ambiente de CO<sub>2</sub>.....</i>	<i>115</i>
<i>Figura 4.19 Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras Acero 2 de silicio oxidada a 1250°C durante 4 horas en un ambiente CO<sub>2</sub>.....</i>	<i>116</i>

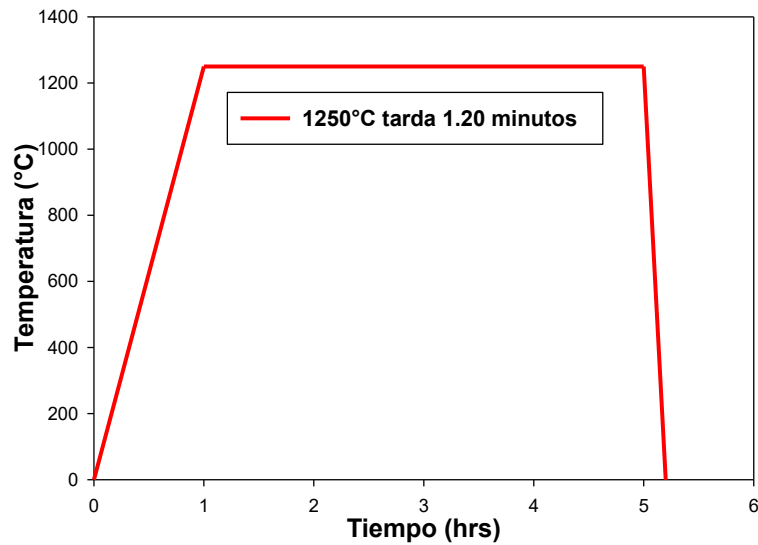
<i>Figura 4.20. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 2 oxidada a 1,250°C durante 4 horas en un ambiente de aire.....</i>	<i>118</i>
<i>Figura 4.21 Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras Acero 2 de silicio oxidada a 1250°C durante 4 horas en un ambiente de aire.....</i>	<i>119</i>
<i>Figura 4.22. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 2 oxidada a 1,250°C durante 4 horas en un ambiente de vapor de agua 50°C.....</i>	<i>121</i>
<i>Figura 4.23 Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras Acero 2 oxidada a 1250°C durante 4 horas en un ambiente Vapor de agua 50°C.....</i>	<i>122</i>
<i>Figura 4.24. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 2 oxidada a 1,250°C durante 4 horas en un ambiente de aire + CO<sub>2</sub>.....</i>	<i>124</i>
<i>Figura 4.25 Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras de Acero 2 de silicio oxidada a 1250°C durante 4 horas en un ambiente Aire + CO<sub>2</sub>.....</i>	<i>125</i>
<i>Figura 4.26.- Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 2 oxidada a 1,250°C durante 4 horas en un ambiente de aire + CO<sub>2</sub>. + vapor de agua 50°C.....</i>	<i>127</i>
<i>Figura 4.27 Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras Acero 2 de silicio oxidada a 1250°C durante 4 horas en un ambiente Aire + CO<sub>2</sub> + Vapor de agua 50°C.....</i>	<i>128</i>
<i>Figura 4.28 Micrografía del Acero 2 expuesto a 1250°C en un ambiente CO<sub>2</sub>.....</i>	<i>129</i>
<i>Figura 4.29 Micrografía de oxidación interna un Acero 2 expuesto en un ambiente CO<sub>2</sub> a 1,250°C durante 4 horas.....</i>	<i>130</i>
<i>Figura 4.30 Mapeo de concentración de una composición química MEB-EDX del Acero 2 a 1,250°C durante 4 horas de exposición.....</i>	<i>131</i>
<i>Figura 4.31. Acero 1 Comparación gráfica del daño generado por la oxidación a temperatura de 1,250°C a las diferentes atmosferas.....</i>	<i>132</i>
<i>Figura 4.32. Acero 2 comparación gráfica del daño generado por la oxidación a temperatura de 1,250°C a las diferentes atmosferas.....</i>	<i>132</i>
<i>Figura 4.33. Oxidación total formada en el Acero 1 a los diferentes ambientes y temperaturas del proceso.....</i>	<i>134</i>

*Figura 4.34. Oxidación total formada en el Acero 2 a los diferentes ambientes y temperaturas del proceso.....135*

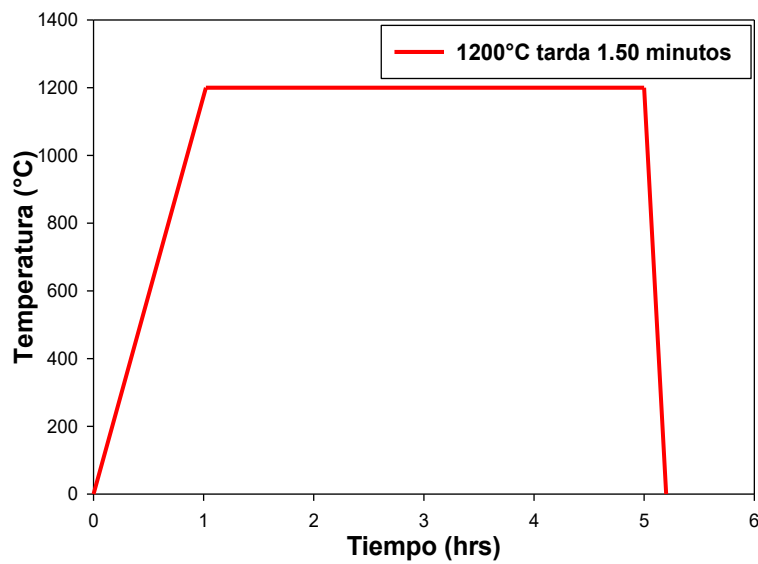
*Figura 5.1 Imagen en sección transversal de una muestra oxidada bajo una condición de aire de un Acero 1 durante 4 horas y después descascarada.....141*

*Figura 5.2 a) imagen del proceso de descascarado b) imagen de la muestra con el óxido desprendido.....142*

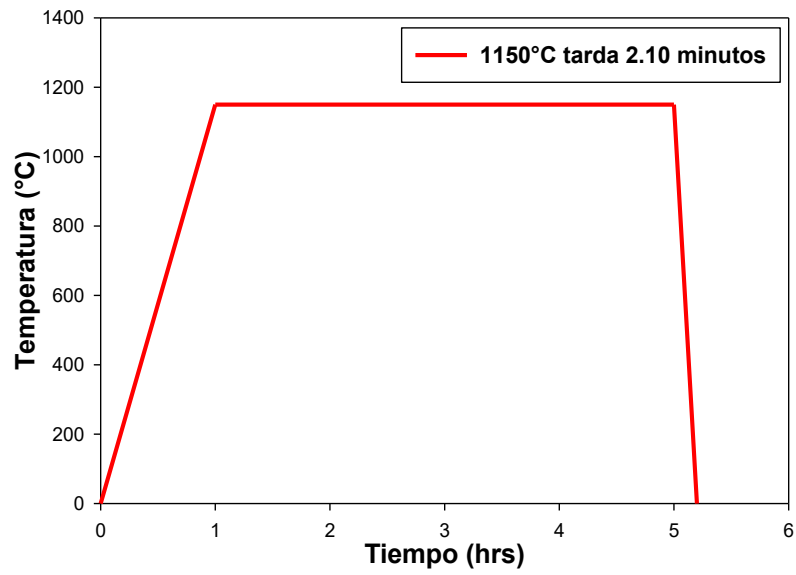
## APENDICE A



*Figura A1. Rampa de calentamiento a temperatura de 1250°C mostrando el tiempo en alcanzar la pieza la homogenización de la temperatura.*



*Figura A2. Rampa de calentamiento a temperatura de 1200°C mostrando el tiempo en alcanzar la pieza la homogenización de la temperatura.*



*Figura A3. Rampa de calentamiento a temperatura de 1150°C mostrando el tiempo en alcanzar la pieza la homogenización de la temperatura.*

## APENDICE B

Tabla B1 Incrementos de ganancia en peso medidos en gramos respecto al tiempo del Acero 1, 1250°C.

Temperatura 1250°C					
Tiempo (hrs)	Aire	CO <sub>2</sub>	Aire+CO <sub>2</sub>	Vapor 50°C	Mezcla
1	0.24	0.46	0.41	0.37	0.45
2	0.36	0.76	0.62	0.53	0.48
2.5	0.43	0.85	0.71	0.56	0.68
3	0.49	0.94	0.8	0.61	0.73
4	0.64	1.26	1.02	0.76	1.03

Tabla B2. Incrementos de ganancia en peso medidos en gramos respecto al tiempo del Acero 1, 1,200°C.

Temperatura 1200°C					
Tiempo (hrs)	Aire	CO <sub>2</sub>	Aire+CO <sub>2</sub>	Vapor 50°C	Mezcla
1	0.21	0.31	0.3	0.32	0.35
2	0.31	0.51	0.5	0.44	0.44
2.5	0.35	0.69	0.64	0.49	0.55
3	0.43	0.75	0.78	0.56	0.56
4	0.47	0.9	0.88	0.59	0.88

Tabla B3. Incrementos de ganancia en peso medidos en gramos respecto al tiempo del Acero 1, 1,150°C.

Temperatura 1150°C					
Tiempo (hrs)	Aire	CO <sub>2</sub>	Aire+CO <sub>2</sub>	Vapor 50°C	Mezcla
1	0.2	0.21	0.25	0.15	0.26
2	0.29	0.42	0.35	0.35	0.38
2.5	0.34	0.48	0.5	0.46	0.46
3	0.38	0.59	0.59	0.48	0.53
4	0.46	0.67	0.64	0.53	0.69

Tabla B4 Incrementos de ganancia en peso medidos en gramos respecto al tiempo del Acero 2, 1250°C.

<b>Temperatura 1250°C</b>					
<b>Tiempo (hrs)</b>	<b>Aire</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>Aire+CO<sub>2</sub></b>	<b>Vapor 50°C</b>	<b>Mezcla</b>
<b>1</b>	<b>0.31</b>	<b>0.42</b>	<b>0.39</b>	<b>0.3</b>	<b>0.39</b>
<b>2</b>	<b>0.44</b>	<b>0.69</b>	<b>0.5</b>	<b>0.54</b>	<b>0.56</b>
<b>2.5</b>	<b>0.56</b>	<b>0.76</b>	<b>0.59</b>	<b>0.72</b>	<b>0.65</b>
<b>3</b>	<b>0.59</b>	<b>0.89</b>	<b>0.72</b>	<b>0.8</b>	<b>0.79</b>
<b>4</b>	<b>0.65</b>	<b>1.12</b>	<b>0.9</b>	<b>1.02</b>	<b>0.85</b>

Tabla B5. Incrementos de ganancia en peso medidos en gramos respecto al tiempo del Acero 2, 1,200°C.

<b>Temperatura 1200°C</b>					
<b>Tiempo (hrs)</b>	<b>Aire</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>Aire+CO<sub>2</sub></b>	<b>Vapor 50°C</b>	<b>Mezcla</b>
<b>1</b>	<b>0.02</b>	<b>0.37</b>	<b>0.35</b>	<b>0.26</b>	<b>0.32</b>
<b>2</b>	<b>0.29</b>	<b>0.45</b>	<b>0.48</b>	<b>0.35</b>	<b>0.4</b>
<b>2.5</b>	<b>0.33</b>	<b>0.62</b>	<b>0.53</b>	<b>0.43</b>	<b>0.53</b>
<b>3</b>	<b>0.38</b>	<b>0.72</b>	<b>0.69</b>	<b>0.47</b>	<b>0.67</b>
<b>4</b>	<b>0.44</b>	<b>0.92</b>	<b>0.85</b>	<b>0.5</b>	<b>0.79</b>

Tabla B6. Incrementos de ganancia en peso medidos en gramos respecto al tiempo del Acero 2, 1,150°C.

<b>Temperatura 1150°C</b>					
<b>Tiempo (hrs)</b>	<b>Aire</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>Aire+CO<sub>2</sub></b>	<b>Vapor 50°C</b>	<b>Mezcla</b>
<b>1</b>	<b>0.2</b>	<b>0.18</b>	<b>0.32</b>	<b>0.23</b>	<b>0.26</b>
<b>2</b>	<b>0.25</b>	<b>0.33</b>	<b>0.42</b>	<b>0.33</b>	<b>0.34</b>
<b>2.5</b>	<b>0.28</b>	<b>0.34</b>	<b>0.48</b>	<b>0.35</b>	<b>0.44</b>
<b>3</b>	<b>0.33</b>	<b>0.4</b>	<b>0.53</b>	<b>0.42</b>	<b>0.5</b>
<b>4</b>	<b>0.38</b>	<b>0.55</b>	<b>0.61</b>	<b>0.47</b>	<b>0.62</b>

## APENDICE C

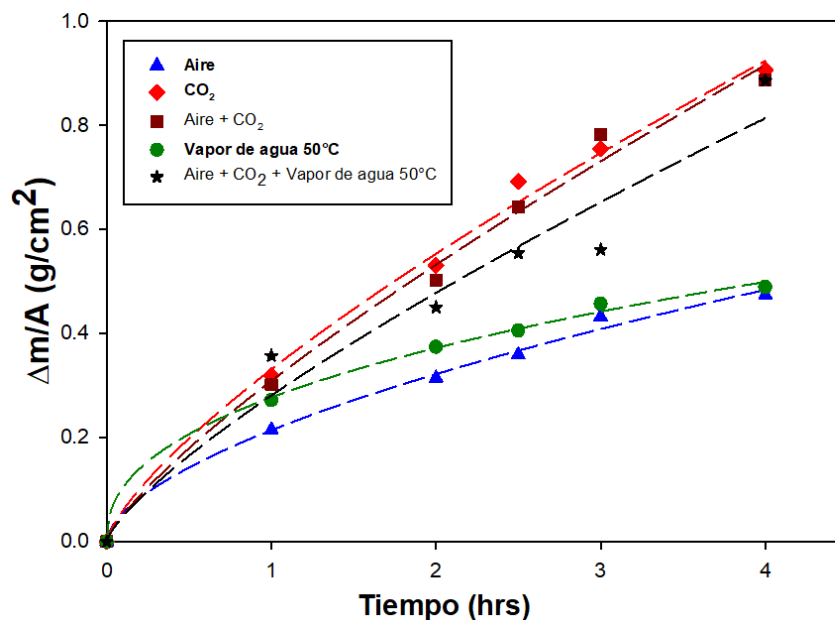


Figura C1.- Cinéticas de crecimiento de óxidos en Acero 1 en los 5 ambientes expuestos a temperatura de 1,200°C.

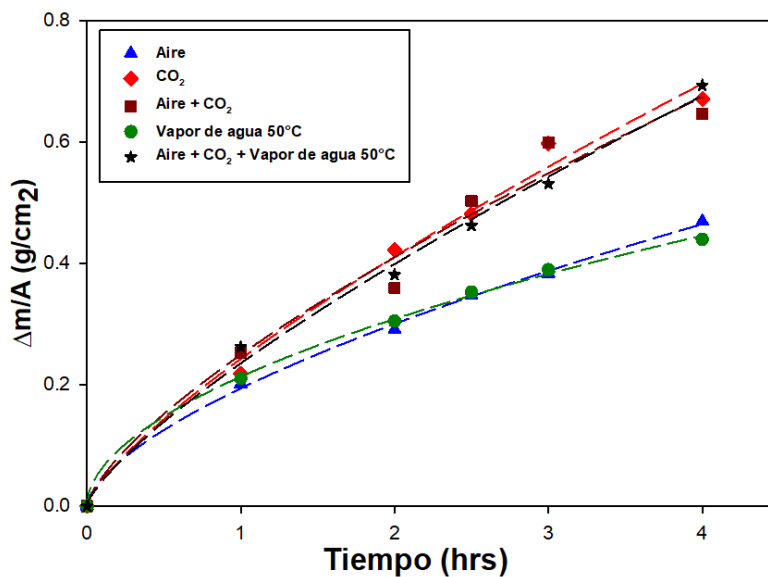


Figura C2.- Cinéticas de crecimiento de óxidos en Acero 1 en los 5 ambientes expuestos a temperatura de 1,150°C.

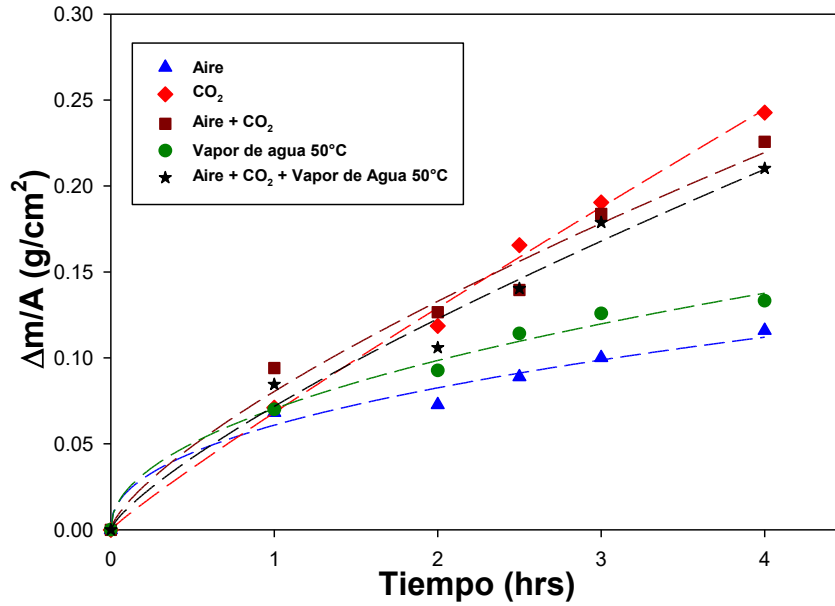


Figura C3.- Cinéticas de crecimiento de óxidos en Acero 2 en los 5 ambientes expuestos a temperatura de 1,200°C.

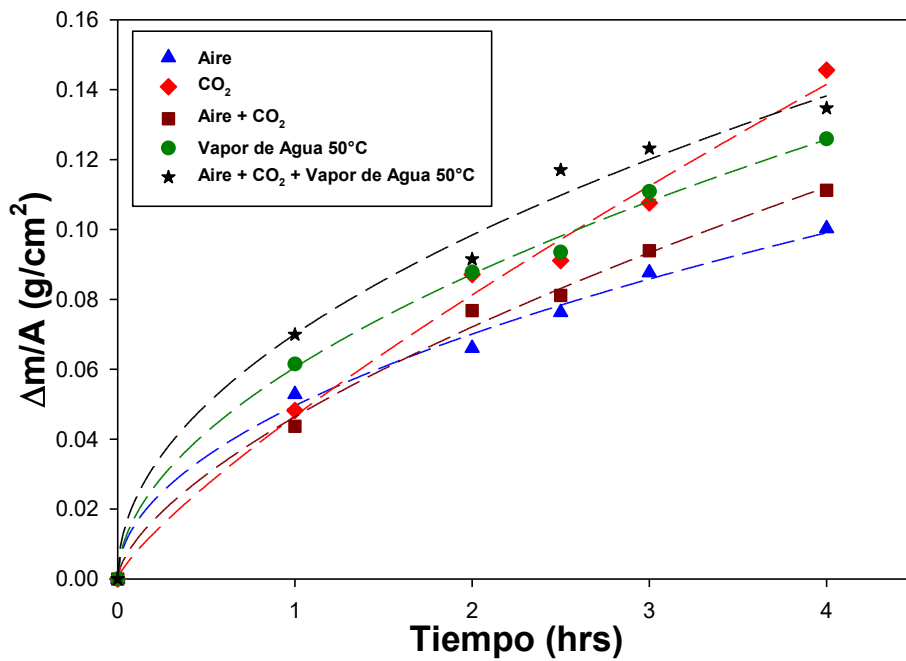


Figura C4 Cinéticas de crecimiento de óxidos en Acero 2 en los 5 ambientes expuestos a temperatura de 1,150°C.

## APENDICE D

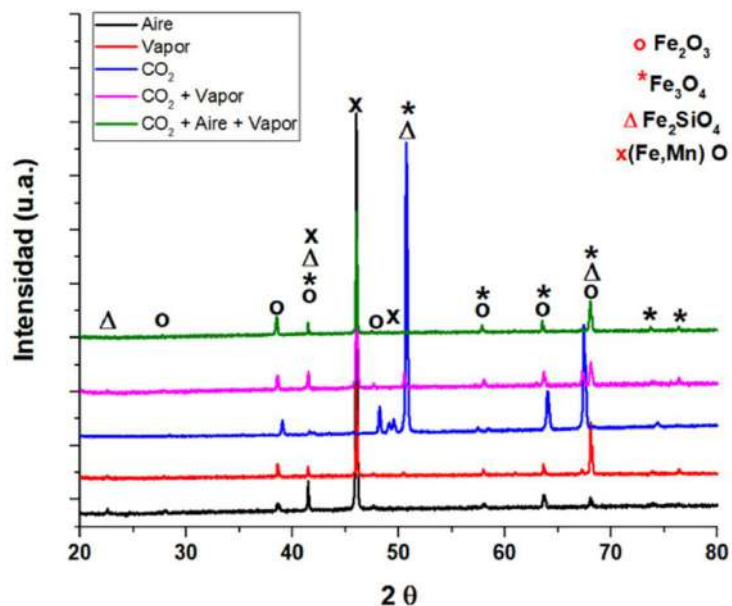


Figura D1.- Espectros de difracción de rayos X del Acero 1 en los 5 ambientes en una temperatura de 1200°C.

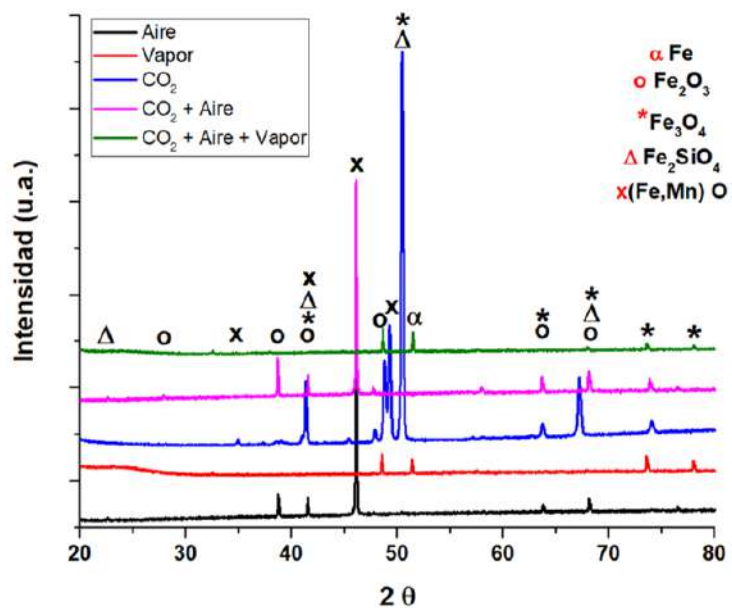


Figura D2.- Espectro de difracción de rayos X del Acero 1 en los 5 ambientes en una temperatura de 1150°C.

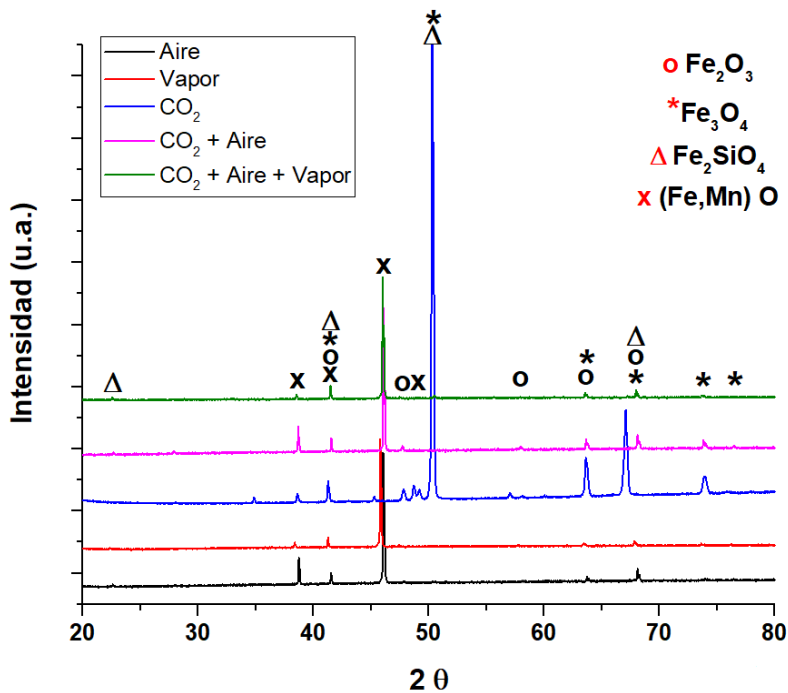


Figura D3 - Espectro de difracción de rayos X del Acero 2 en los 5 ambientes en una temperatura de 1200°C.

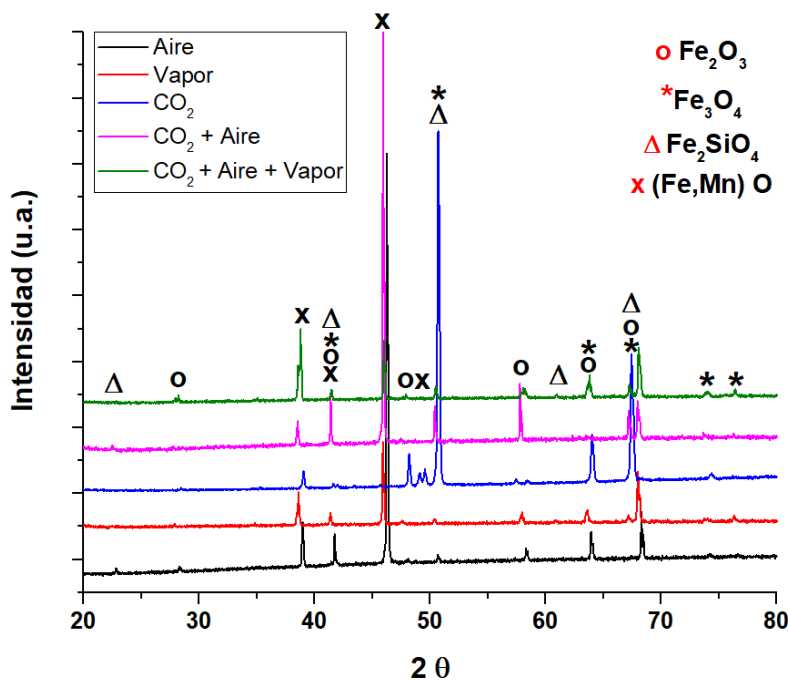


Figura D4 - Espectro de difracción de rayos X del Acero 2 en los 5 ambientes en una temperatura de 1150°C.

## APENDICE E

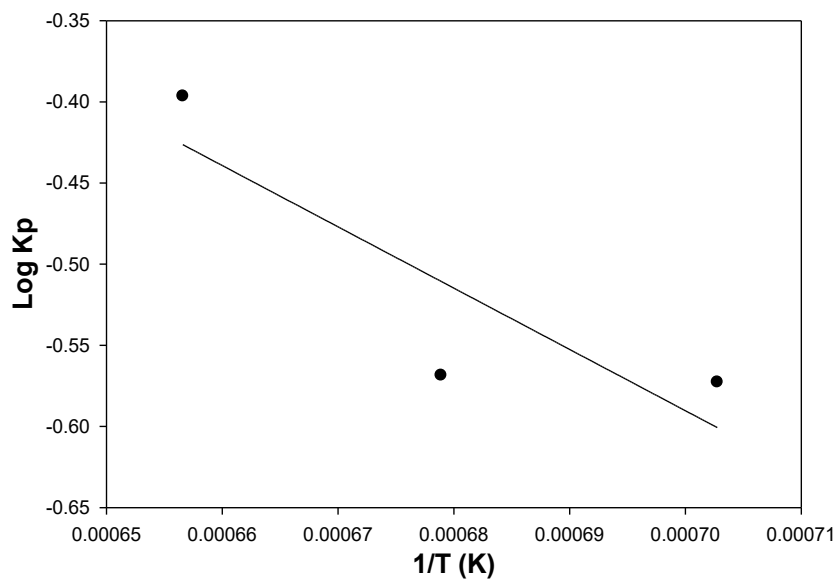


Figura E1. Gráfica de la energía de activación en condición aire de un Acero 1.

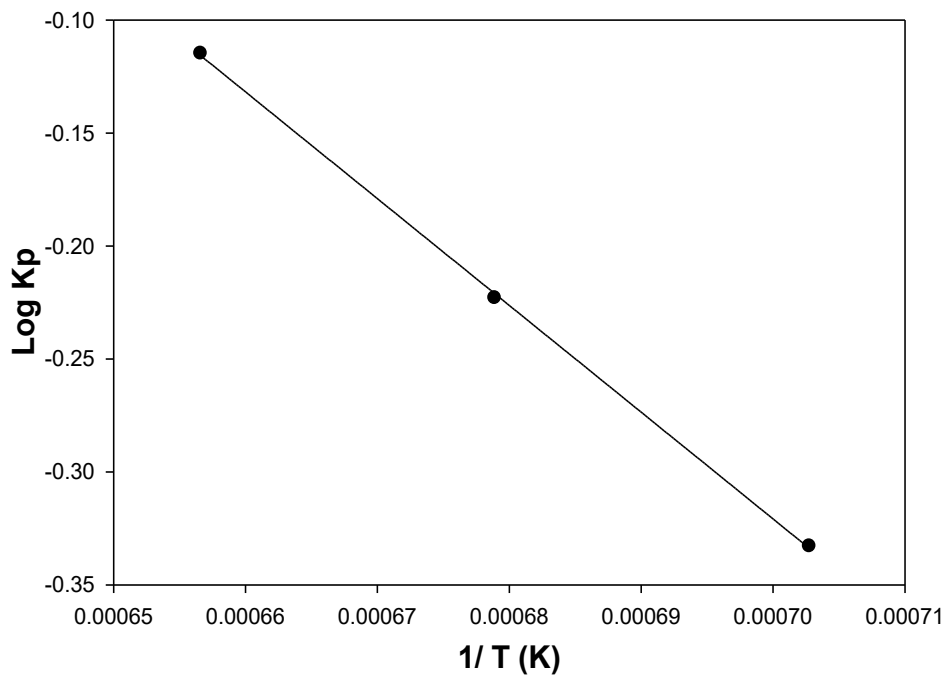


Figura E2. Gráfica de la energía de activación en condición CO<sub>2</sub> de un Acero 1.

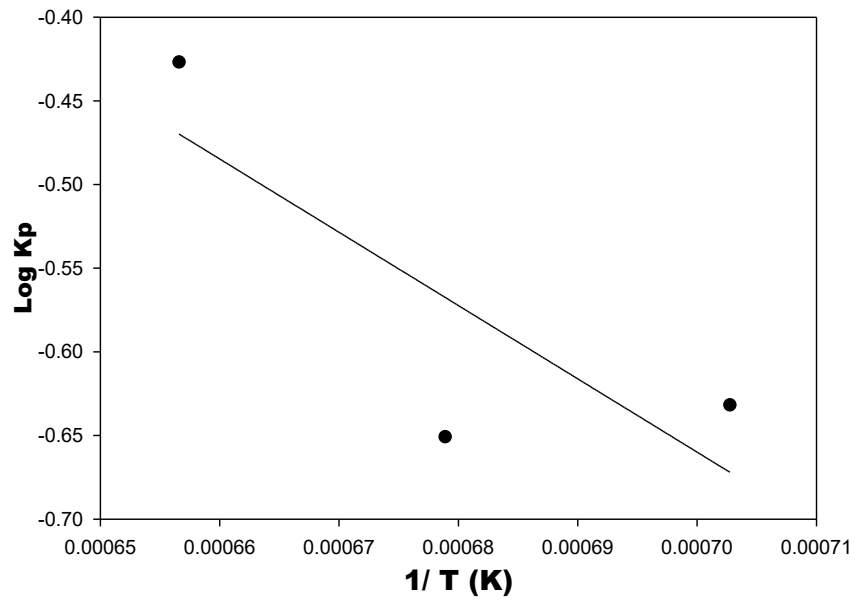


Figura E3. Gráfica de la energía de activación en condición Vapor de agua 50°C de un Acero 1.

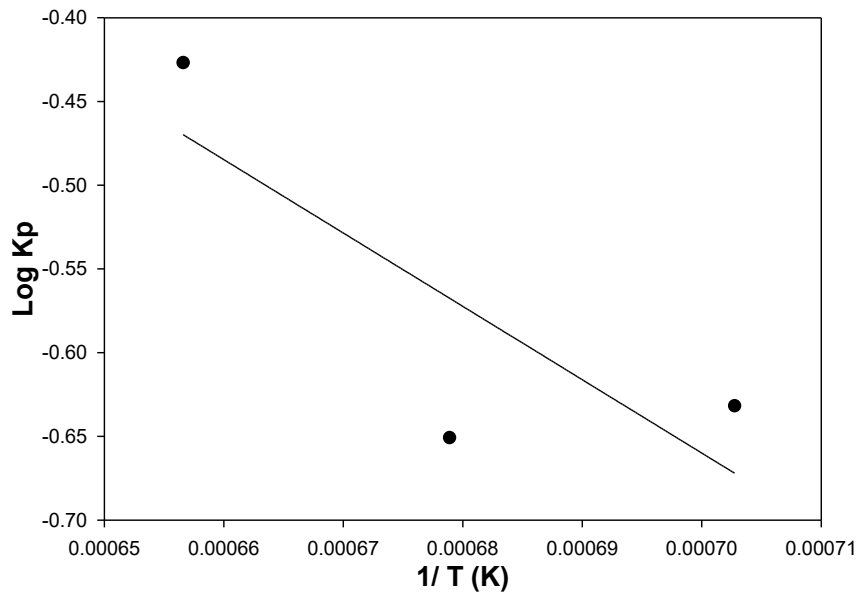


Figura E4. Gráfica de la energía de activación en condición aire + CO<sub>2</sub> de un Acero 1.

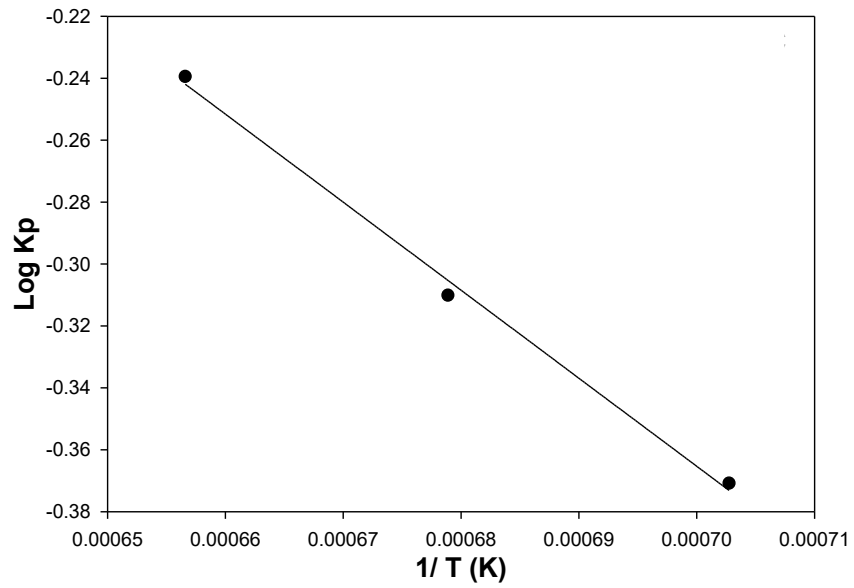


Figura E5. Gráfica de la energía de activación en condición aire + CO<sub>2</sub> + Vapor de Agua 50°C de un Acero 1.

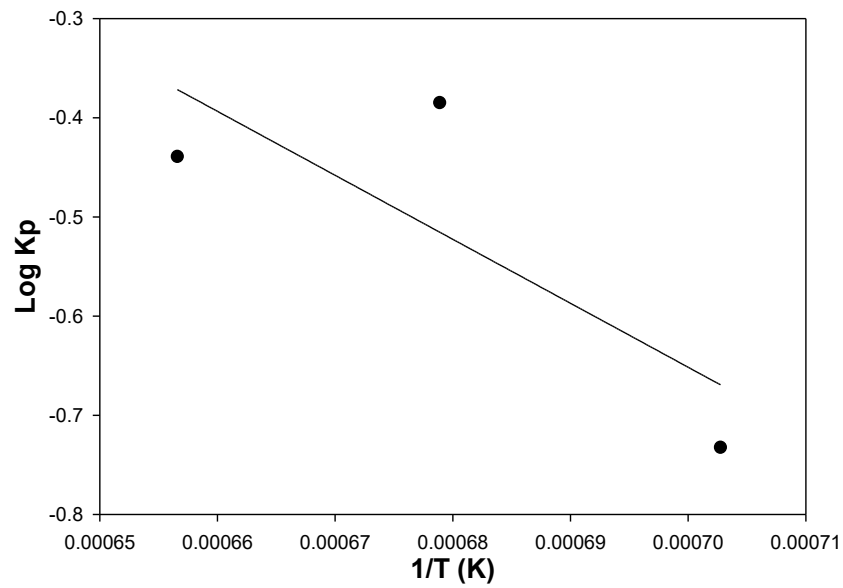


Figura E6.- Gráfica de la energía de activación en condición aire de un Acero 2.

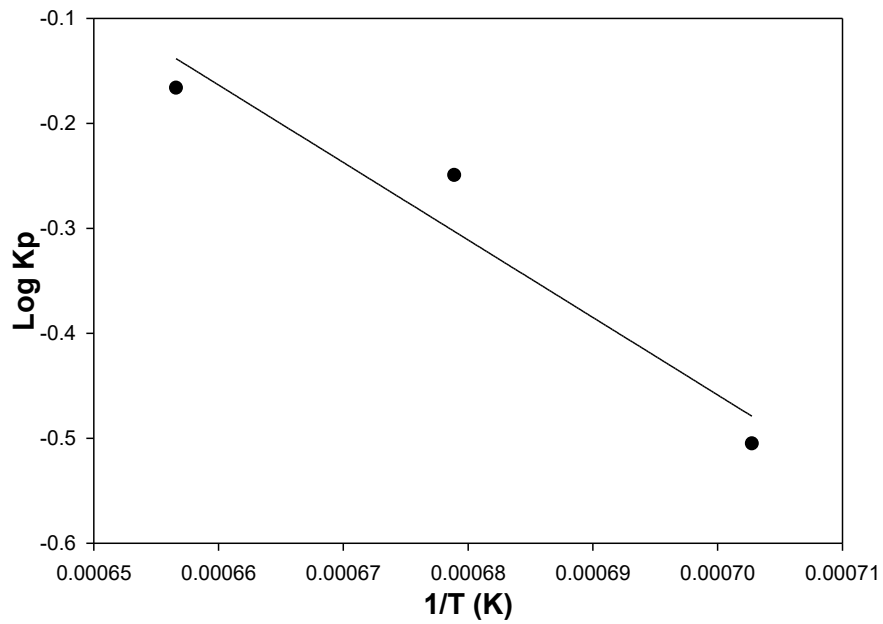


Figura E7.- Gráfica de la energía de activación en condición  $\text{CO}_2$  de un Acero 2.

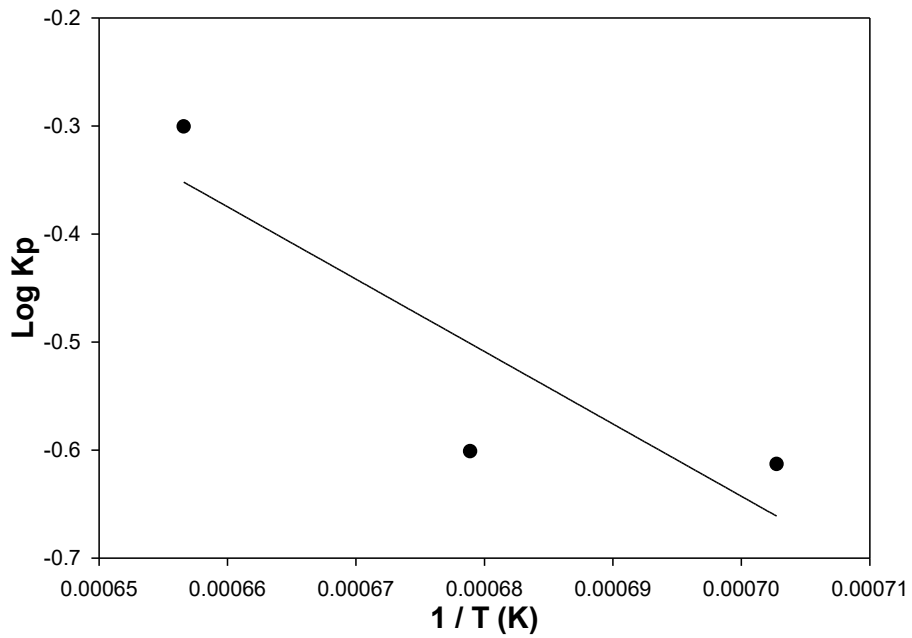


Figura E8.- Gráfica de la energía de activación en condición Vapor de agua  $50^\circ\text{C}$  de un Acero 2.

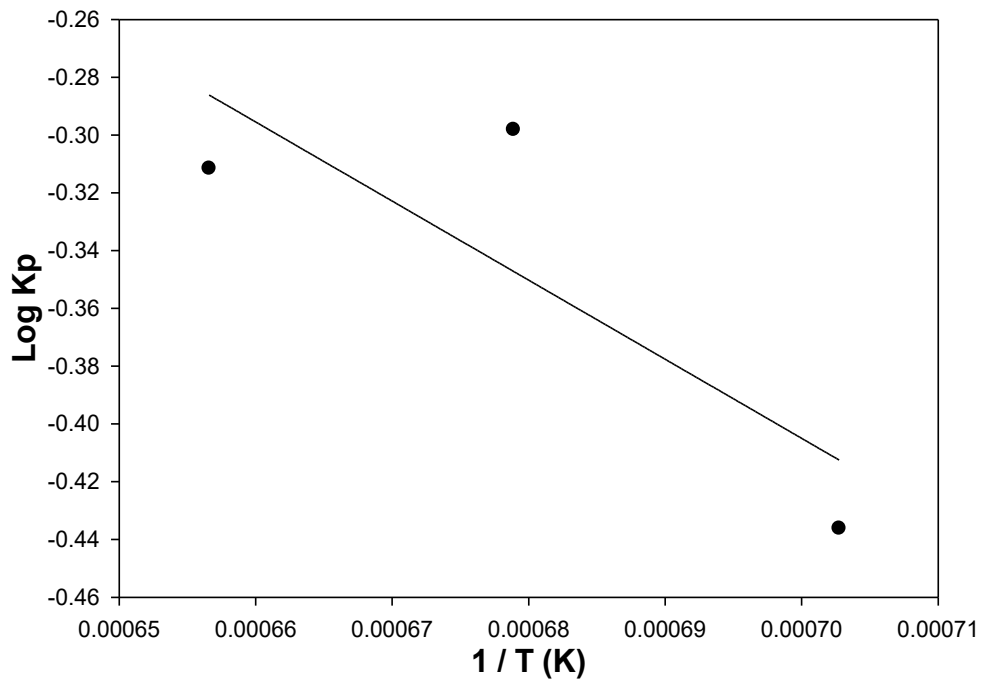


Figura E9. Gráfica de la energía de activación en condición aire + CO<sub>2</sub> de un Acero 2.

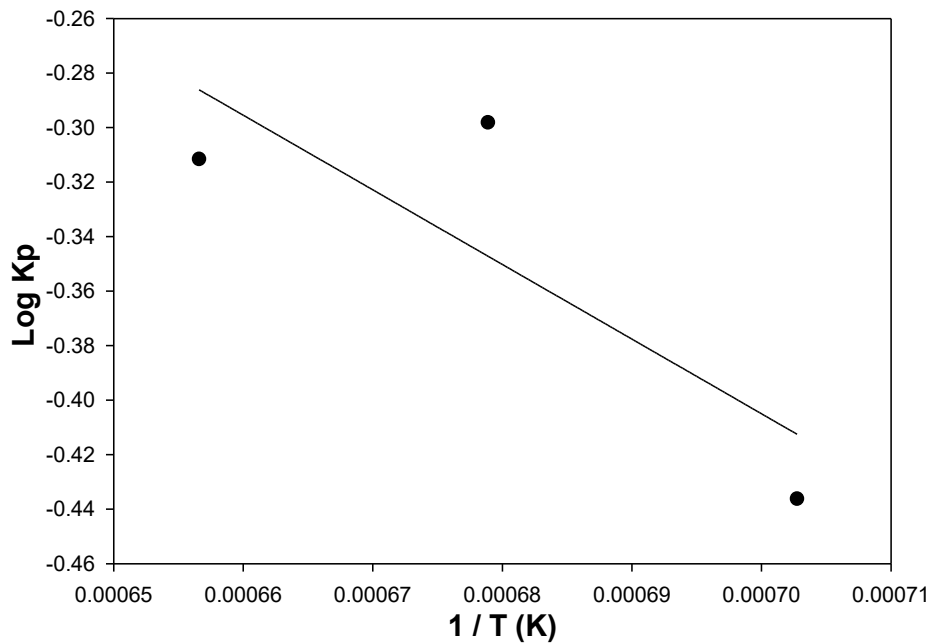


Figura E10. Gráfica de la energía de activación en condición aire + CO<sub>2</sub> + Vapor de agua 50°C de un Acero 2.

## APENDICE F

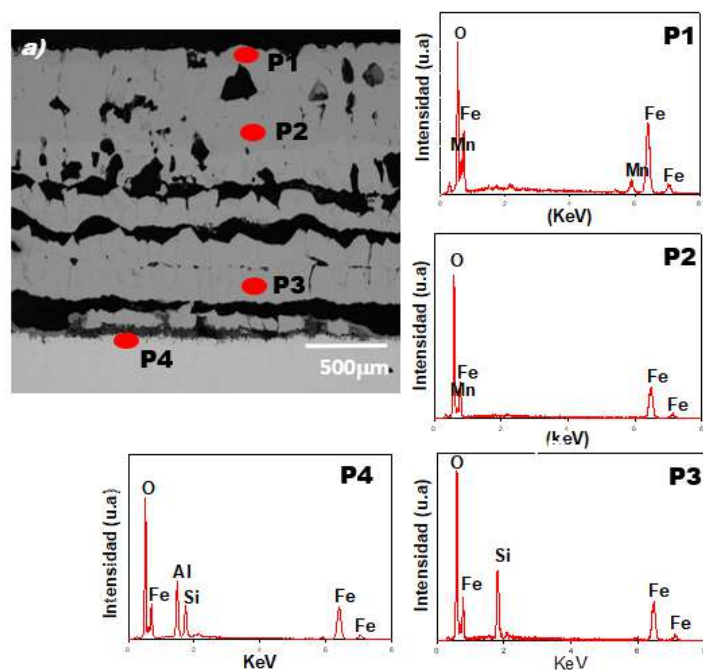


Figura F1. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 1 oxidada a 1,200°C durante 4 horas en un ambiente de CO<sub>2</sub>.

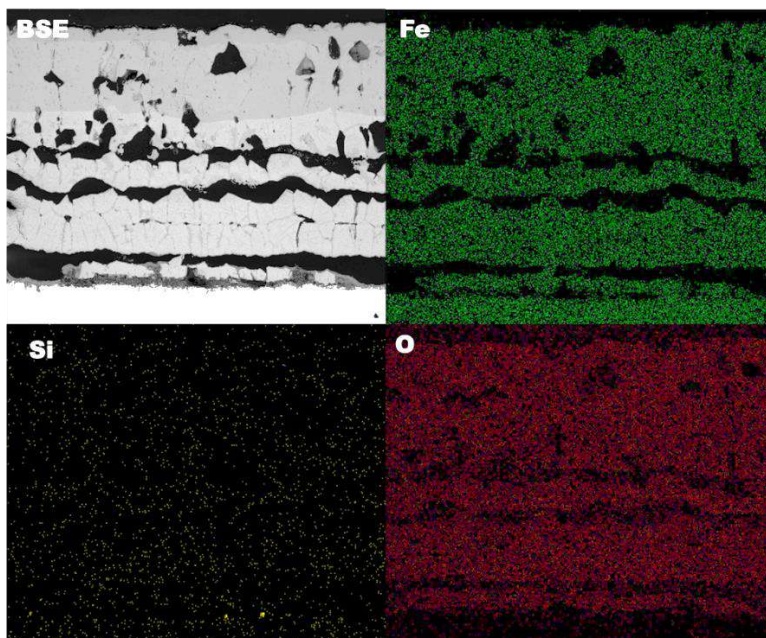


Figura F2. Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras de Acero 1 oxidada a 1,200°C durante 4 horas en un ambiente de CO<sub>2</sub>.

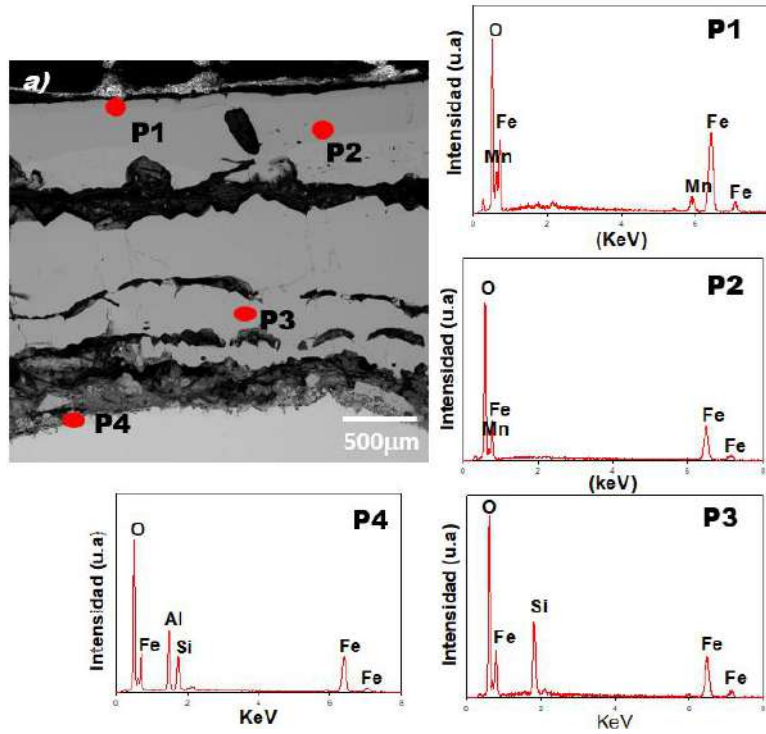


Figura F3. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 1 oxidada a 1,200°C durante 4 horas en un ambiente de aire.

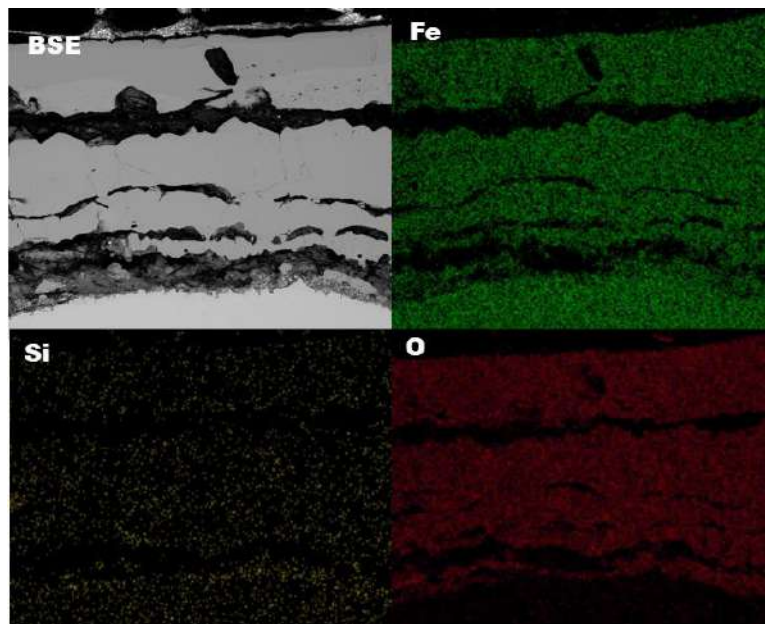
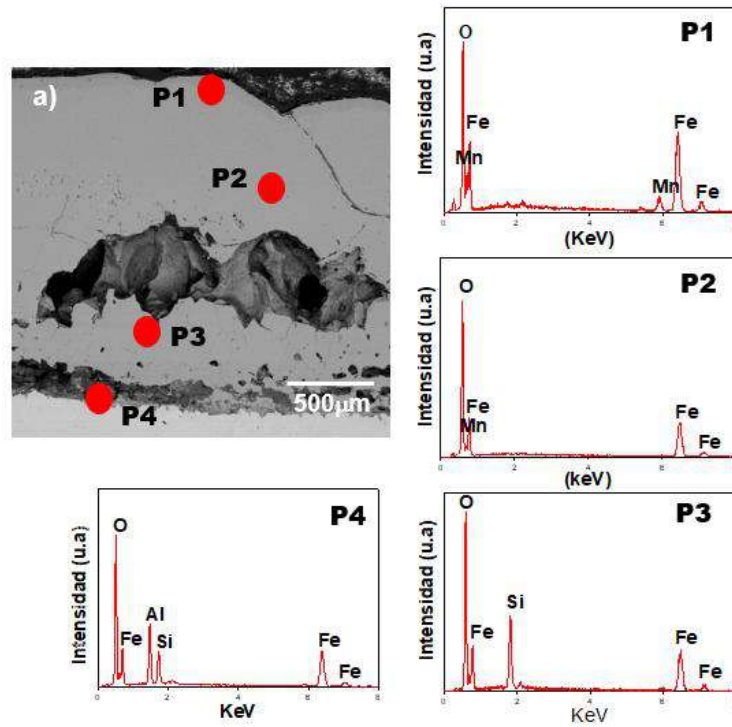
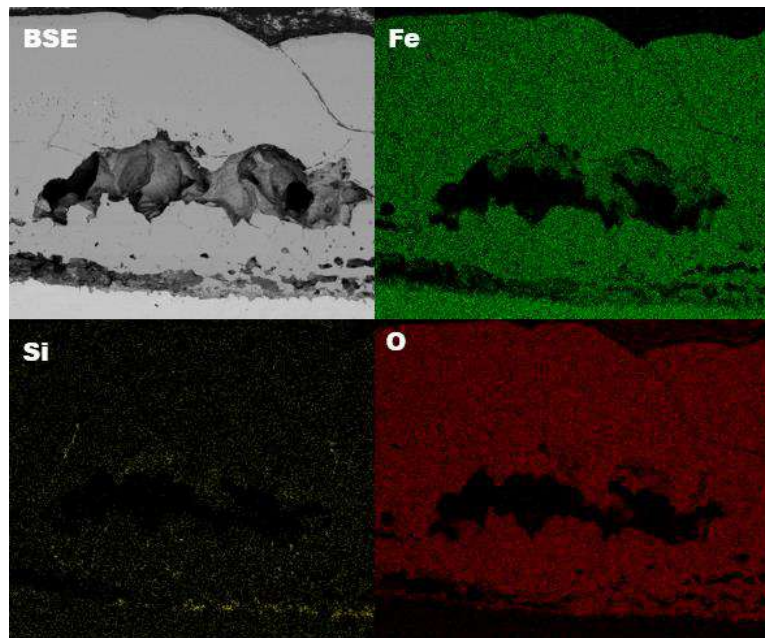


Figura F4. Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras de Acero 1 oxidada a 1,200°C durante 4 horas en un ambiente de aire.



*Figura F5. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 1 oxidada a 1,200°C durante 4 horas en un ambiente de vapor de agua a 50°C.*



*Figura F6. Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras de Acero 1 oxidada a 1,200°C durante 4 horas en un ambiente de vapor de agua a 50°C.*

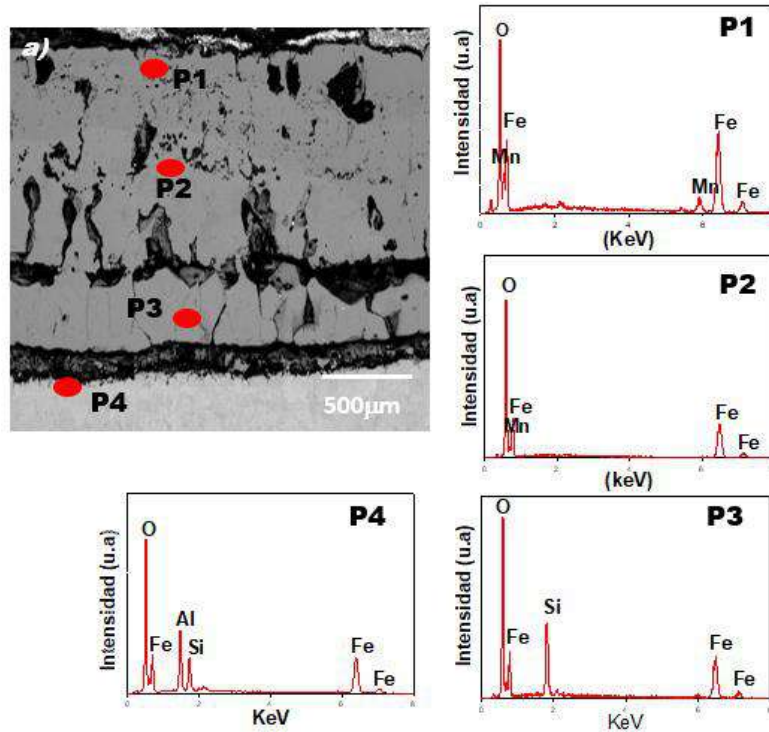


Figura F7. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 1 oxidada a 1,200°C durante 4 horas en un ambiente de aire + CO<sub>2</sub>.

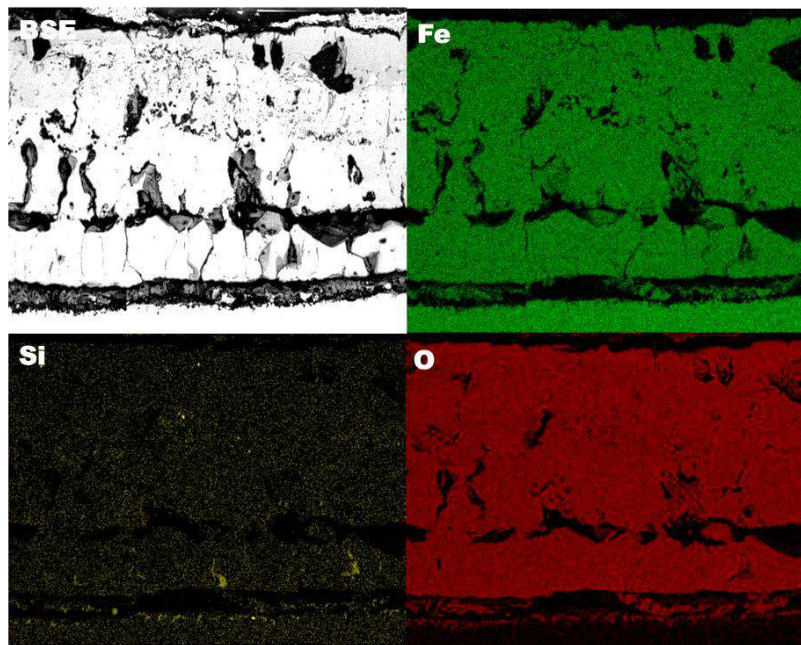


Figura F8.- Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras de Acero 1 oxidada a 1,200°C durante 4 horas en un ambiente de aire + CO<sub>2</sub>.

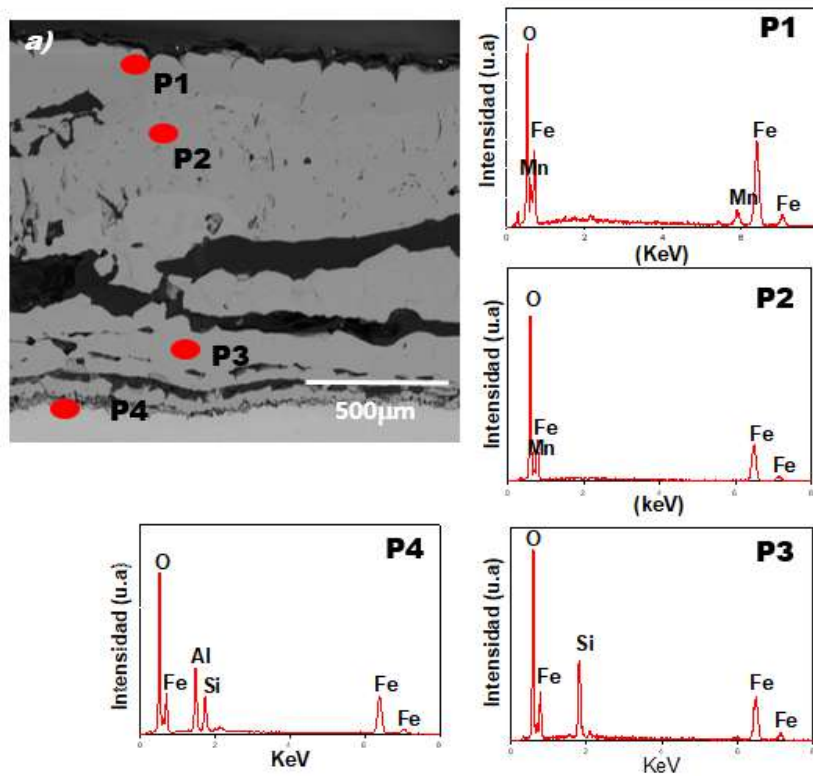


Figura F9. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 1 oxidada a 1,200°C durante 4 horas en un ambiente de aire + CO<sub>2</sub> + vapor de agua 50°C.

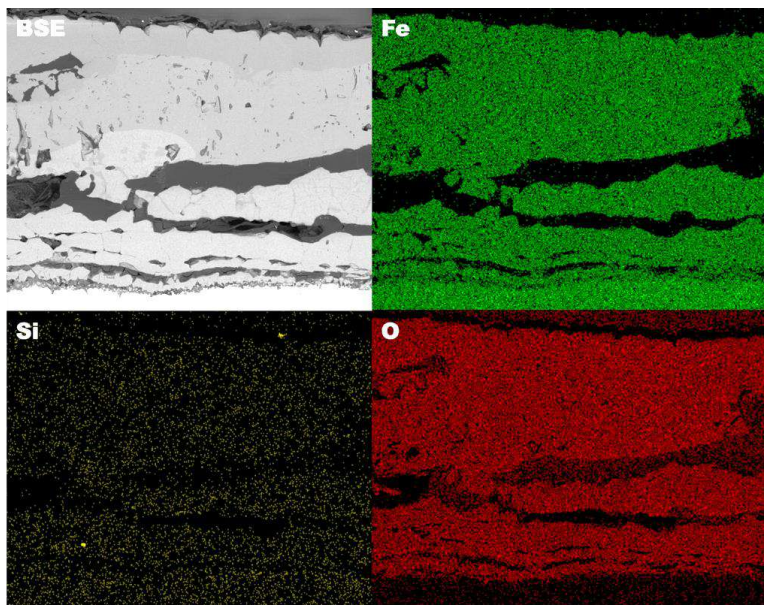


Figura F10.- Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras de Acero 1 oxidada a 1,200°C durante 4 horas en un ambiente de aire+ CO<sub>2</sub> + vapor de agua a 50°C.

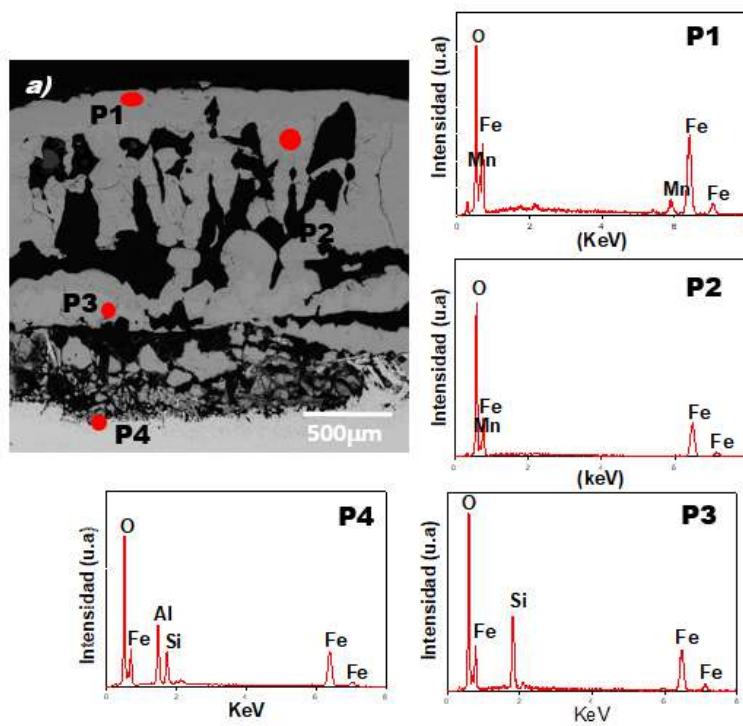


Figura F11. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 1 oxidada a 1,150°C durante 4 horas en un ambiente de CO<sub>2</sub>.

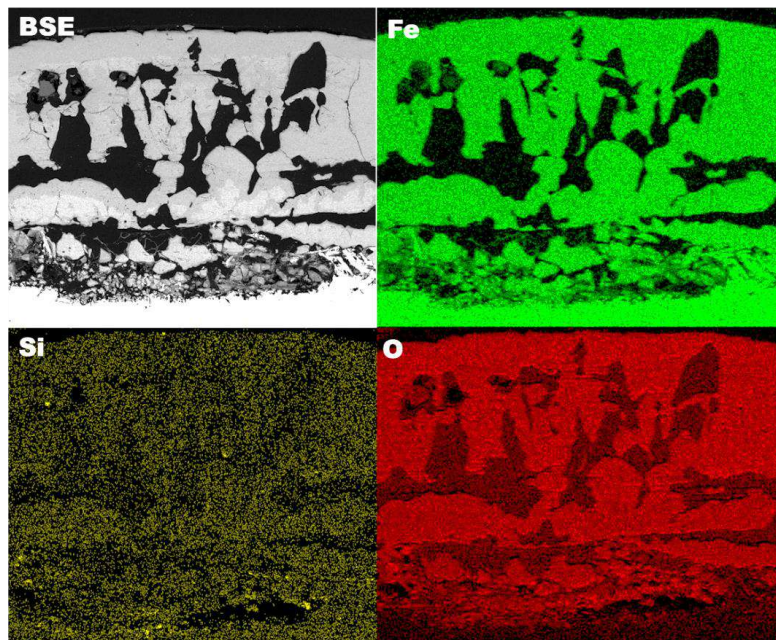


Figura F12.- Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras de Acero 1 oxidada a 1,150°C durante 4 horas en un ambiente de CO<sub>2</sub>.

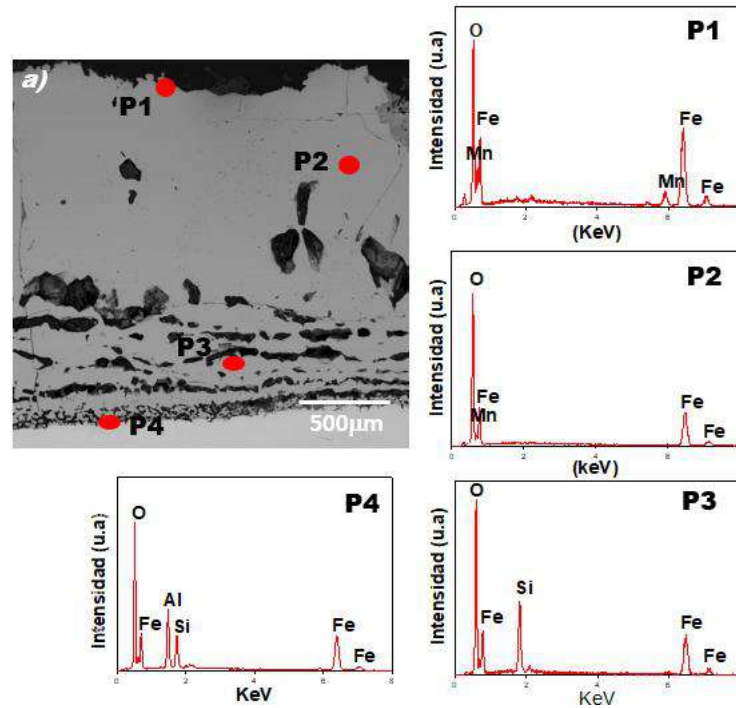


Figura F13. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 1 oxidada a 1,150°C durante 4 horas en un ambiente de aire.

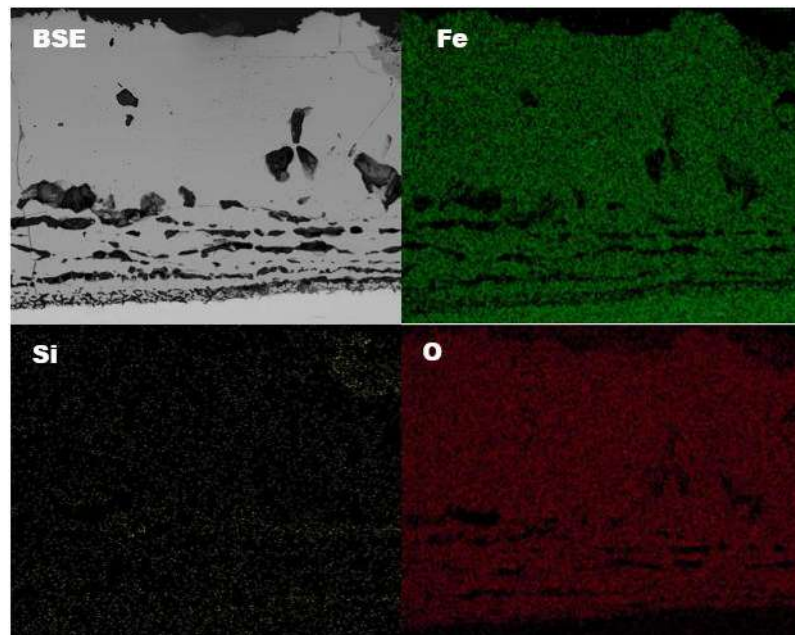


Figura F14.- Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras de Acero 1 oxidada a 1,150°C durante 4 horas en un ambiente de aire.

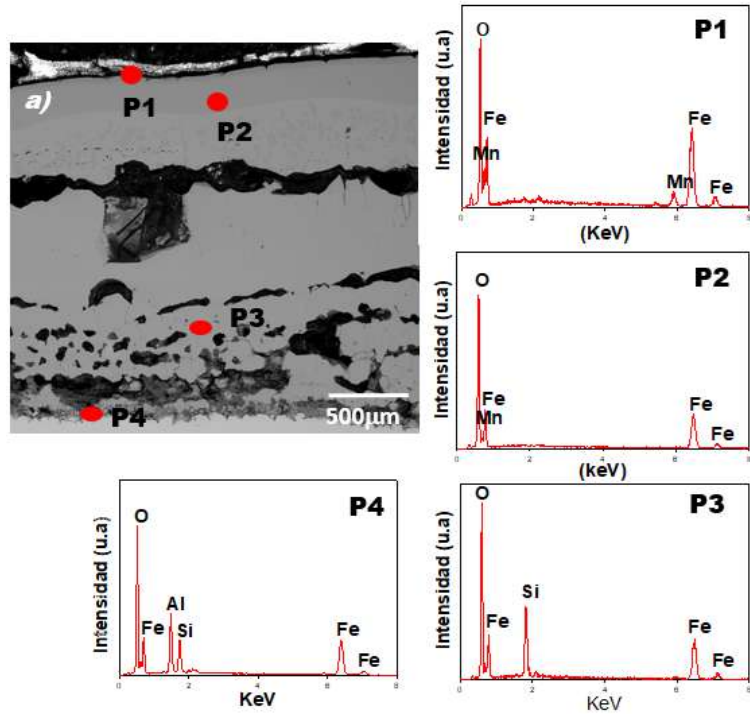


Figura F15. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 1 oxidada a 1,150°C durante 4 horas en un ambiente de vapor de agua a 50°C.

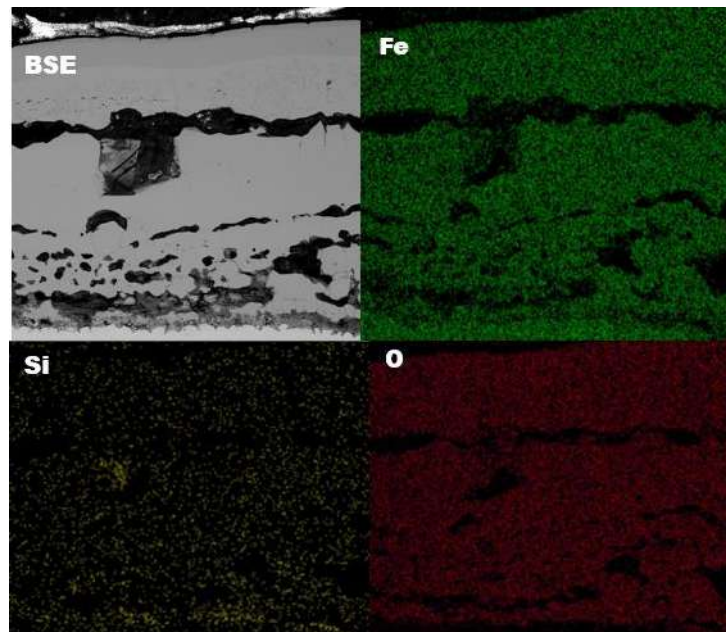


Figura F16.- Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras de Acero 1 oxidada a 1,150°C durante 4 horas en un ambiente vapor de agua a 50°C.

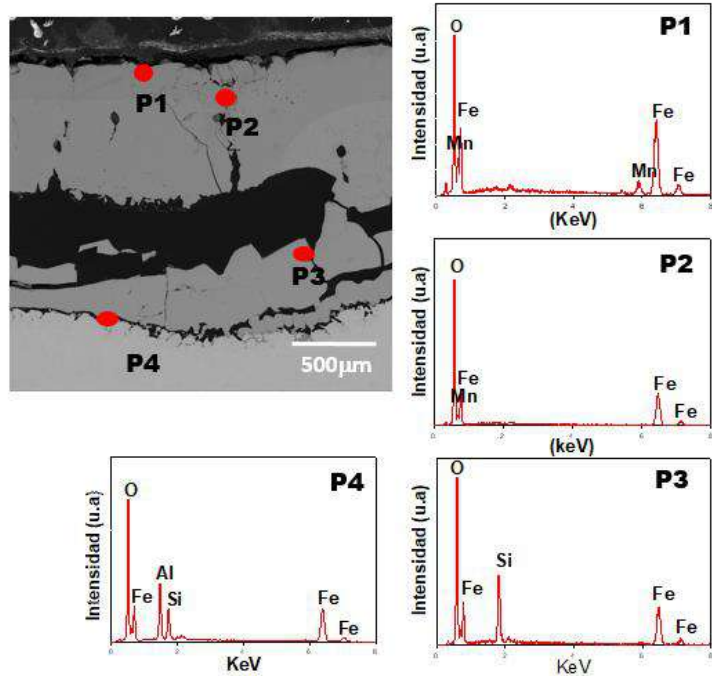


Figura F17. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 1 oxidada a 1,150°C durante 4 horas en un ambiente de aire + CO<sub>2</sub>.

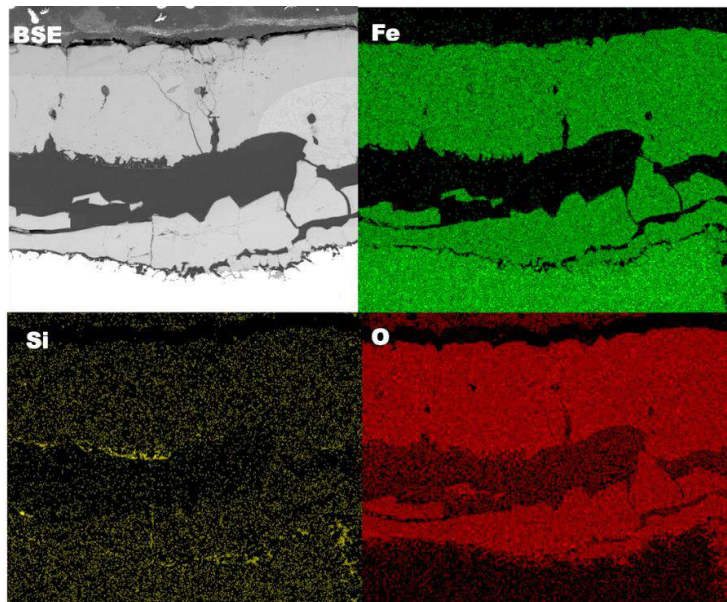


Figura F18.- Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras de Acero 1 oxidada a 1,150°C durante 4 horas en un ambiente de aire + CO<sub>2</sub>.

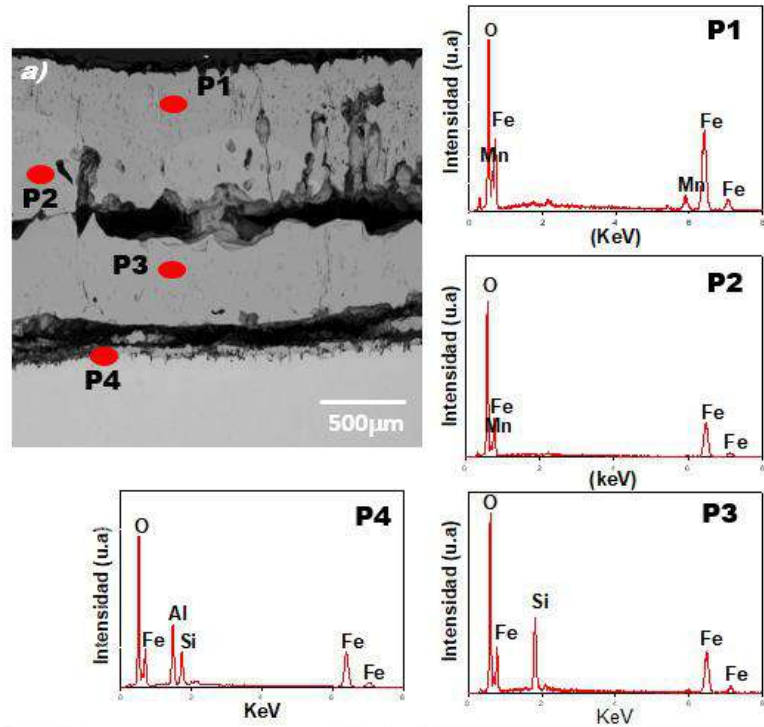


Figura F19.- Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 1 oxidada a 1,150°C durante 4 horas en un ambiente de aire + CO<sub>2</sub> + vapor de agua 50°C.

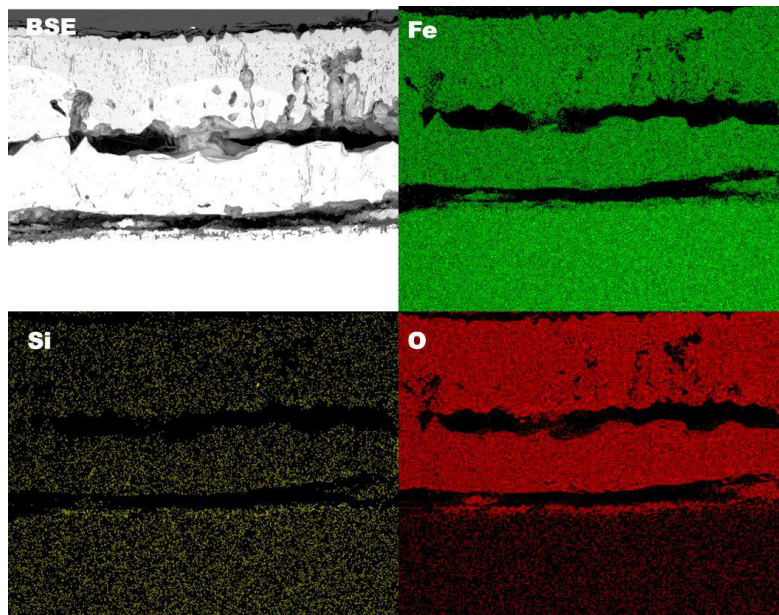


Figura F20.- Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras de Acero 1 oxidada a 1,150°C durante 4 horas en un ambiente de aire + CO<sub>2</sub> + vapor de agua a 50°C.

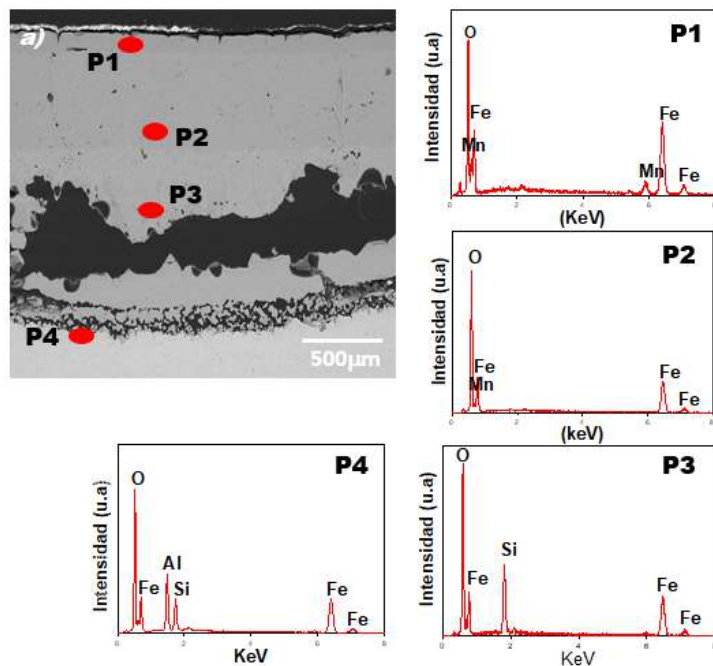


Figura F21. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 2 oxidada a 1,200°C durante 4 horas en un ambiente de CO<sub>2</sub>.

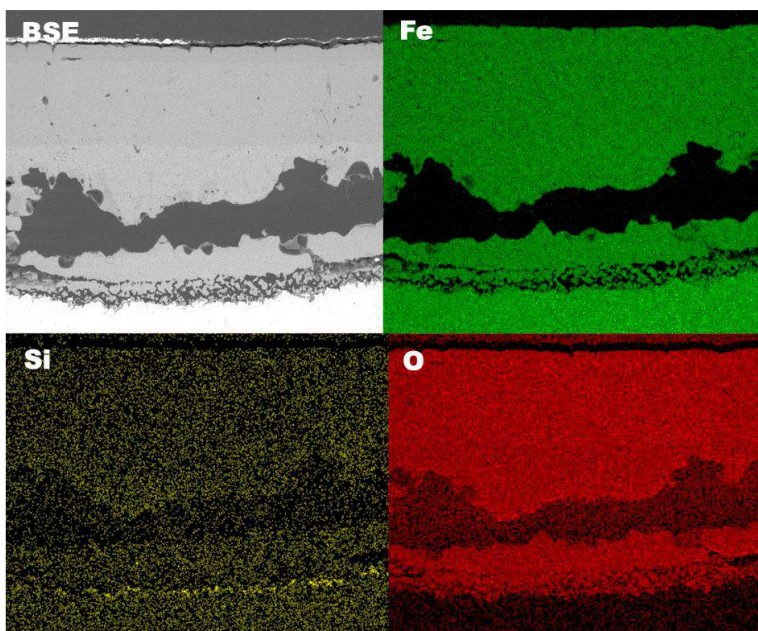


Figura F22.- Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras de Acero 2 oxidada a 1,200°C durante 4 horas en un ambiente de CO<sub>2</sub>.

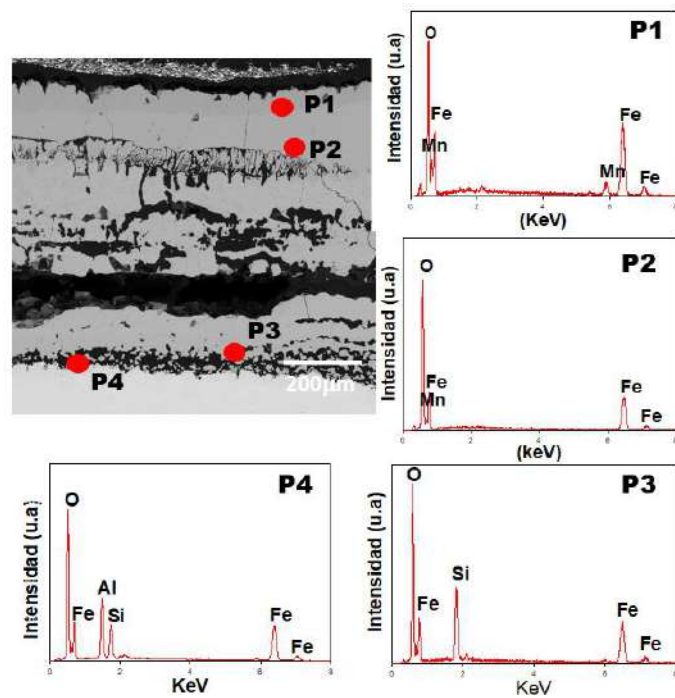


Figura F23.- Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras de Acero 2 oxidada a 1,200°C durante 4 horas en un ambiente de aire.

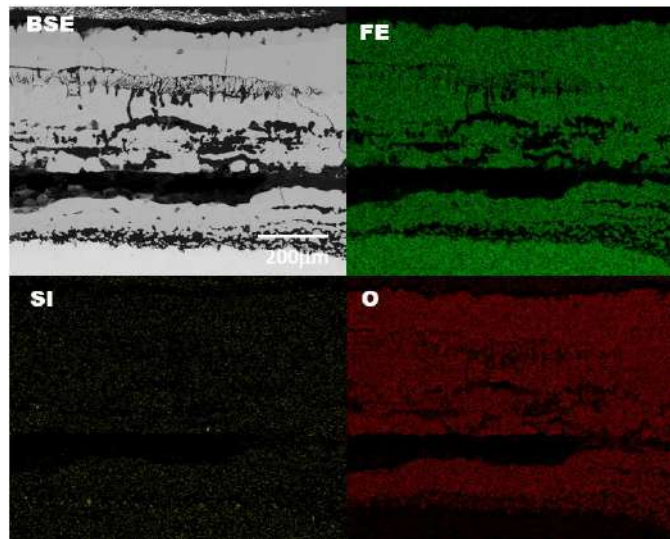


Figura F24. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 2 oxidada a 1,200°C durante 4 horas en un ambiente de aire.

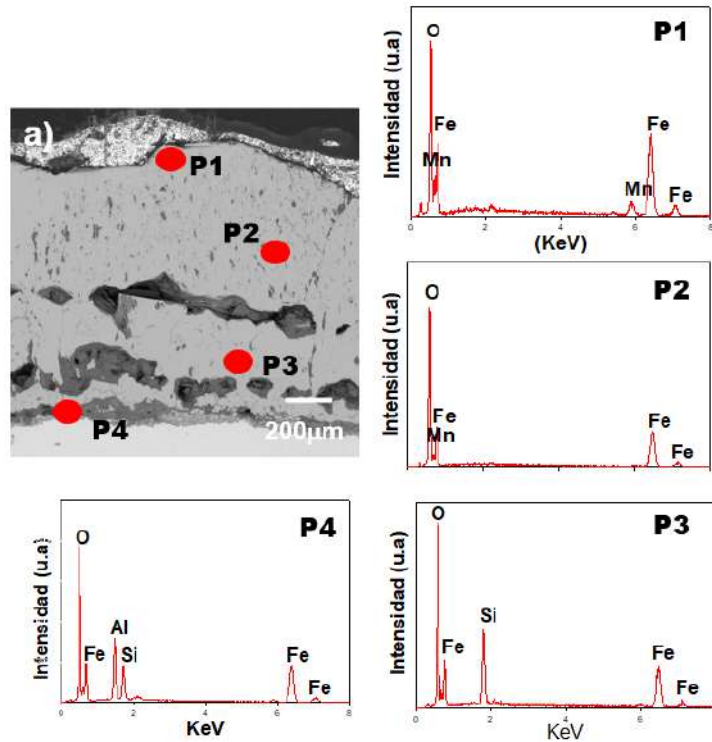


Figura F25. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 2 oxidada a 1,200°C durante 4 horas en un ambiente de vapor de agua a 50°C.

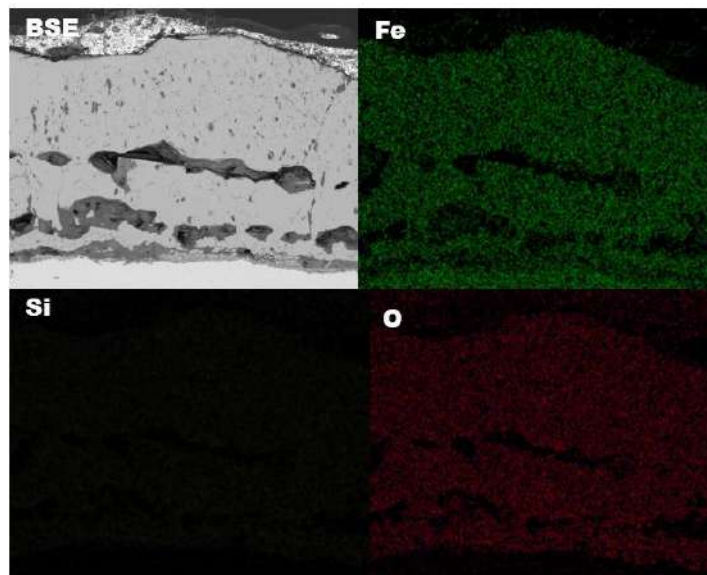


Figura F26.- Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras de Acero 2 oxidada a 1,200°C durante 4 horas en un ambiente de vapor de agua 50°C.

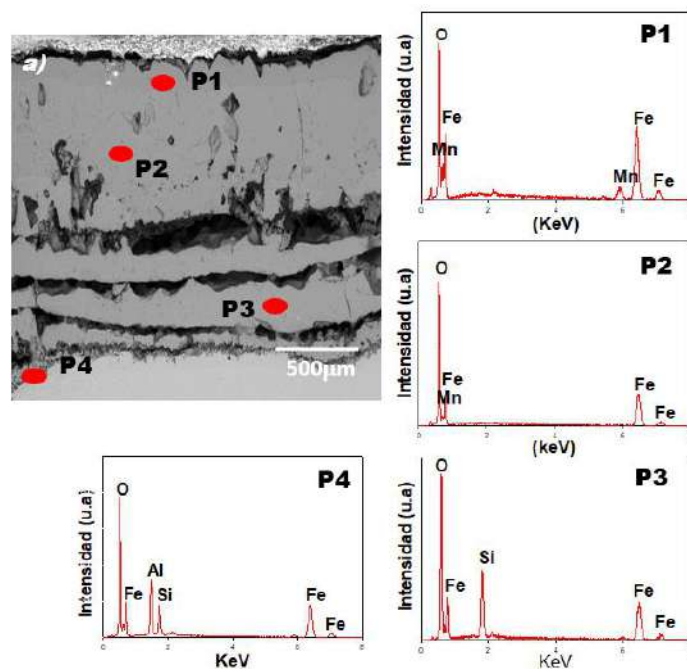


Figura F27. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 2 oxidada a 1,200°C durante 4 horas en un ambiente de aire + CO<sub>2</sub>.

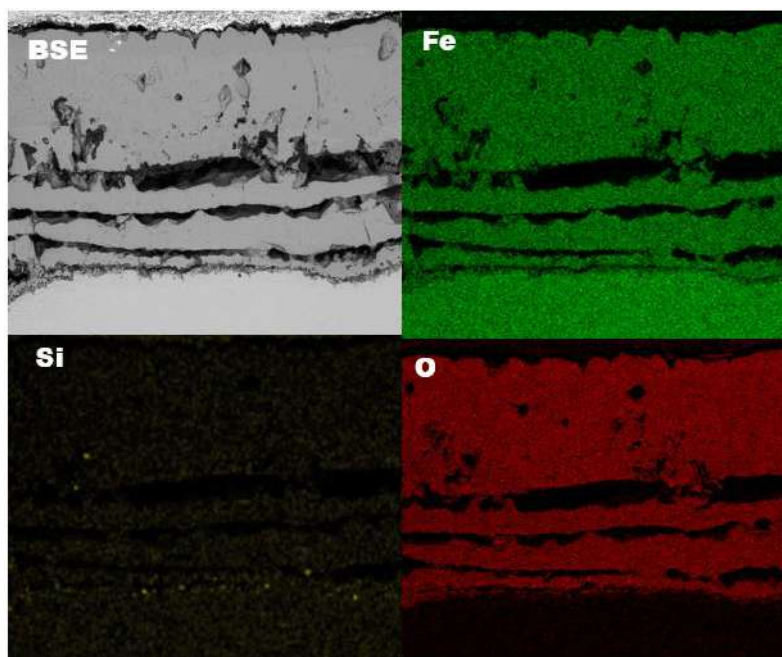


Figura F28.- Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras de Acero 2 oxidada a 1,200°C durante 4 horas en un ambiente de aire + CO<sub>2</sub>.

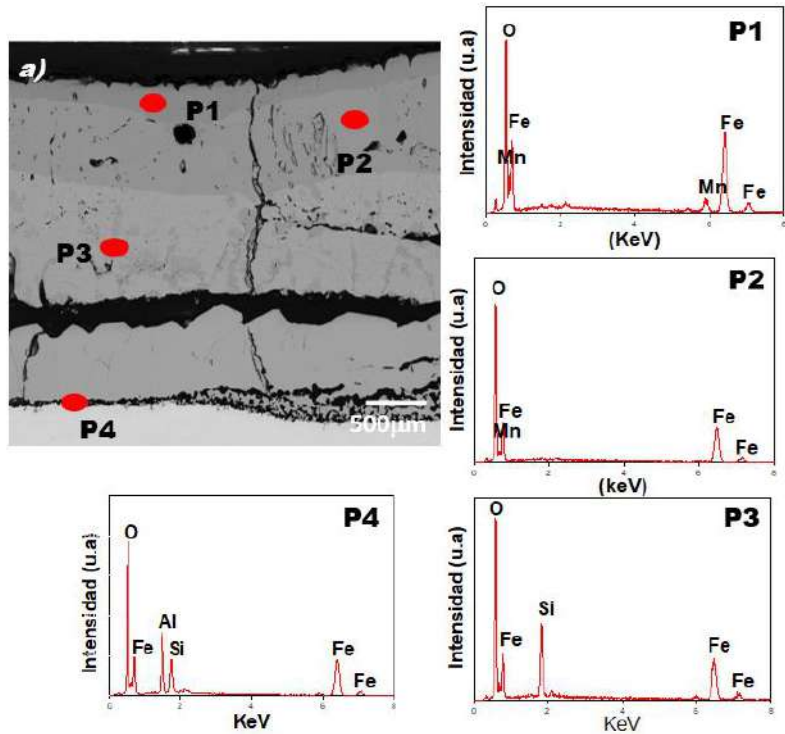


Figura F29. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 2 oxidada a 1,200°C durante 4 horas en un ambiente de aire + CO<sub>2</sub> y vapor de agua a 50°C.

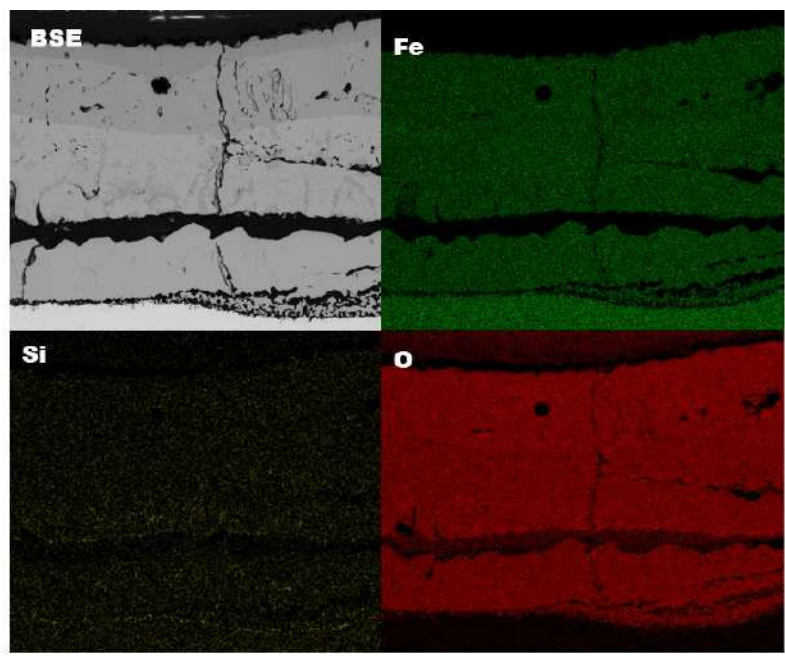


Figura F30.- Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras de Acero 2 oxidada a 1,200°C durante 4 horas en un ambiente de aire + CO<sub>2</sub> y vapor de agua a 50°C.

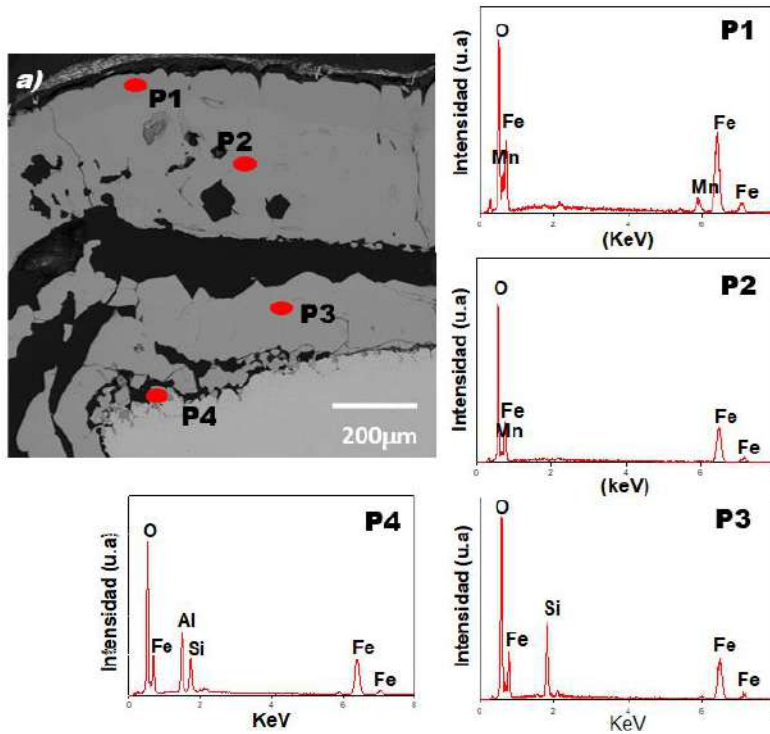


Figura F31. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 2 oxidada a 1,150°C durante 4 horas en un ambiente CO<sub>2</sub>.

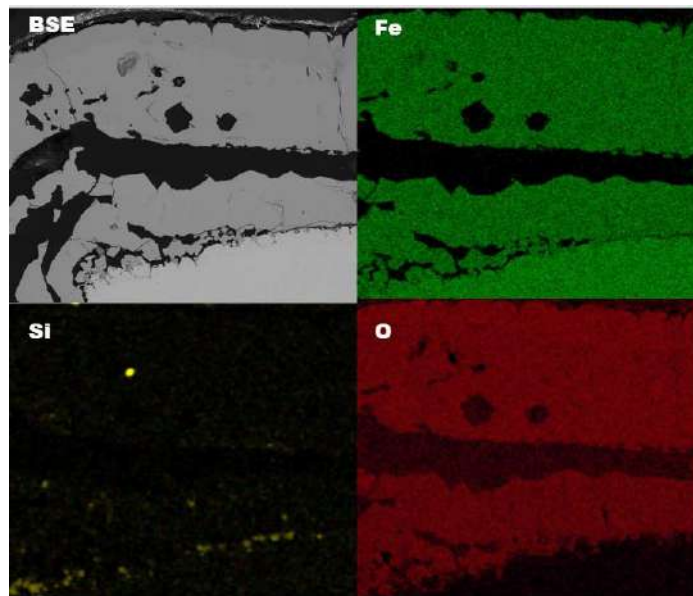


Figura F32.- Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras de Acero 2 oxidada a 1,150°C durante 4 horas en un ambiente CO<sub>2</sub>.

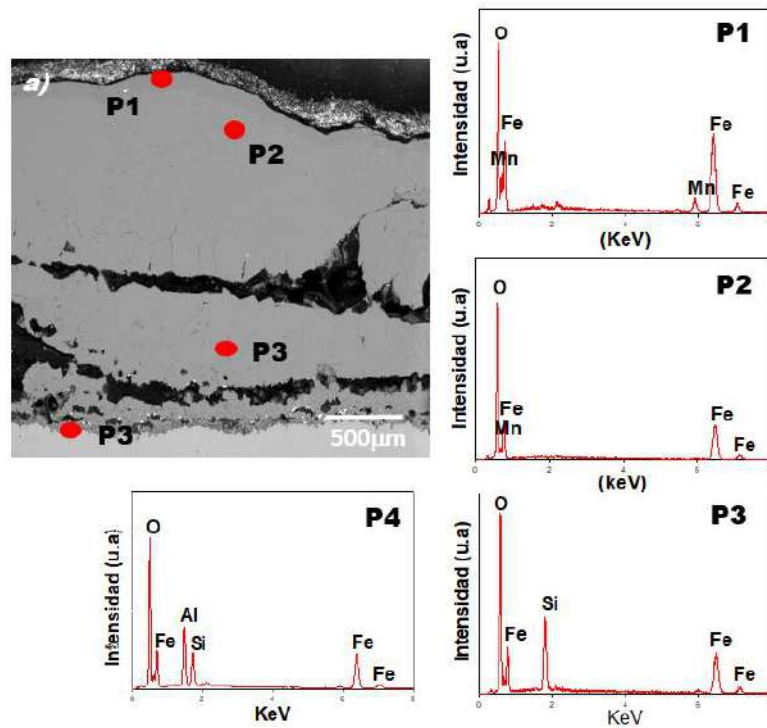


Figura F33. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 2 oxidada a 1,150°C durante 4 horas en un ambiente de aire.

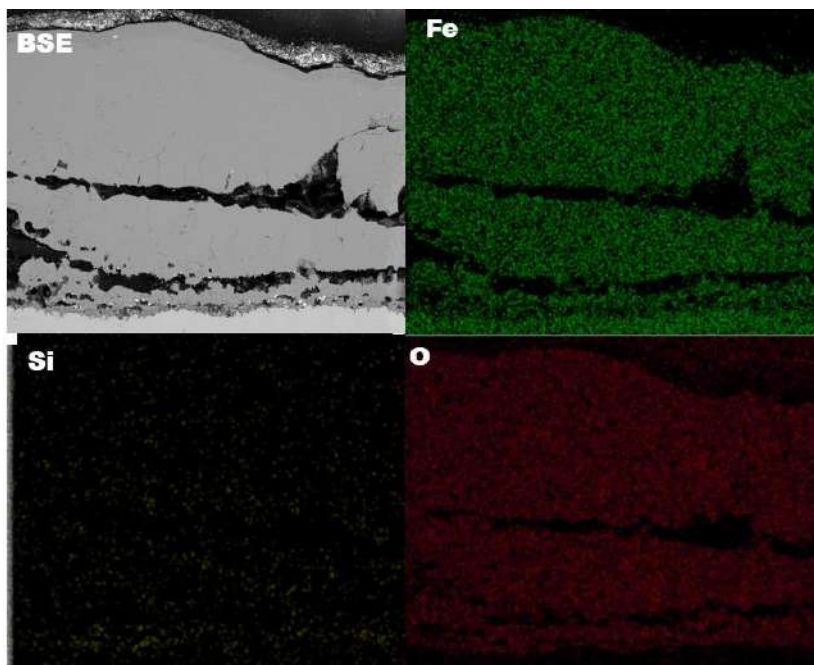


Figura F34.- Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras de Acero 2 oxidada a 1,150°C durante 4 horas en un ambiente aire.

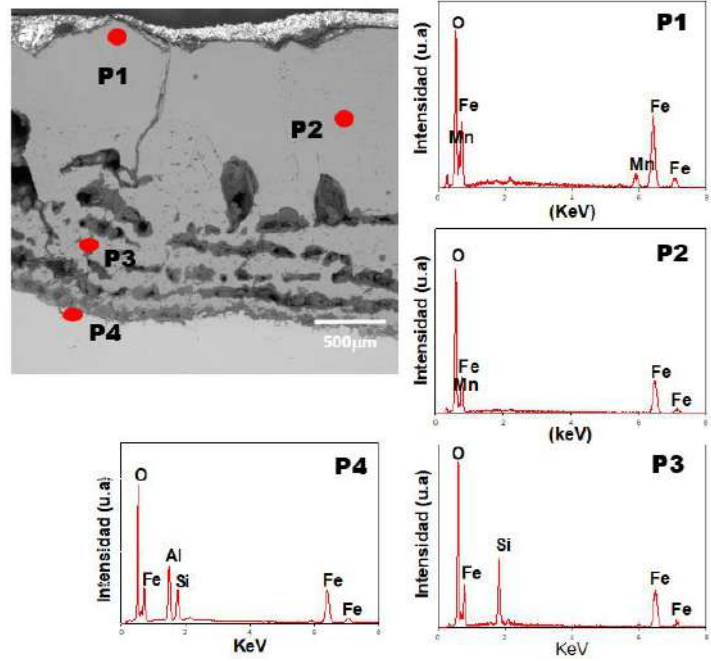


Figura F35. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 2 oxidada a 1,150°C durante 4 horas en un ambiente de vapor de agua a 50°C.

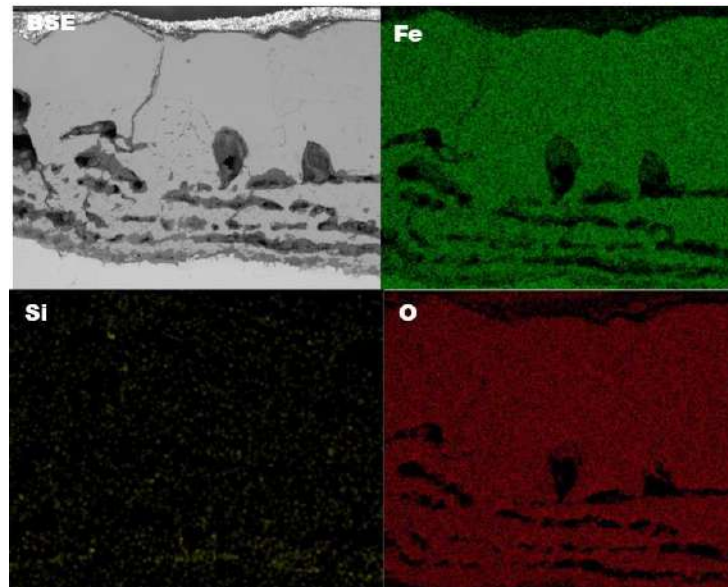


Figura F36.- Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras de Acero 2 oxidada a 1,150°C durante 4 horas en un ambiente de vapor de agua a 50°C.

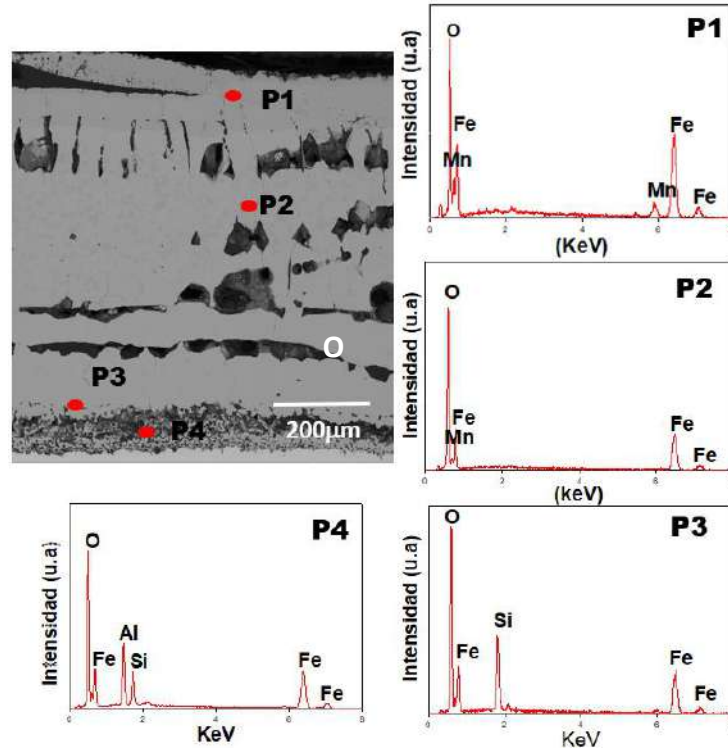


Figura F37.- Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras de Acero 2 oxidada a 1,150°C durante 4 horas en un ambiente de aire + CO<sub>2</sub>.

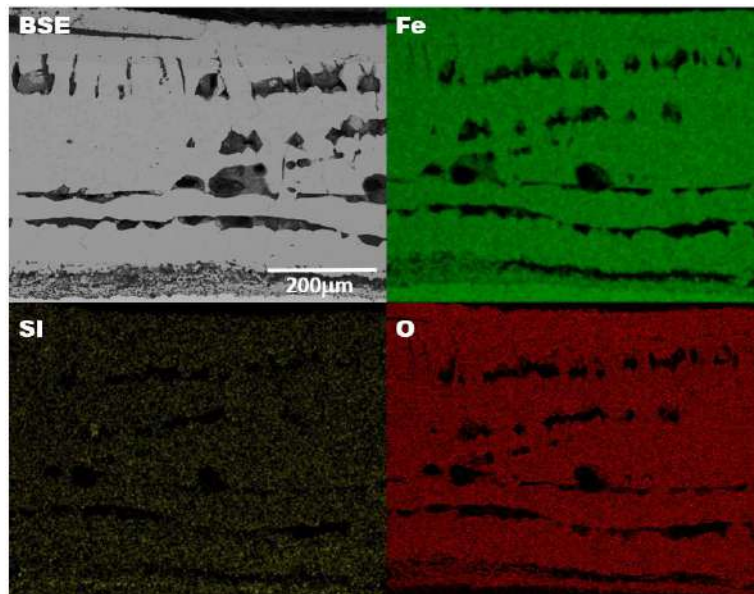


Figura F38 Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 2 oxidada a 1,150°C durante 4 horas en un ambiente de aire + CO<sub>2</sub>.

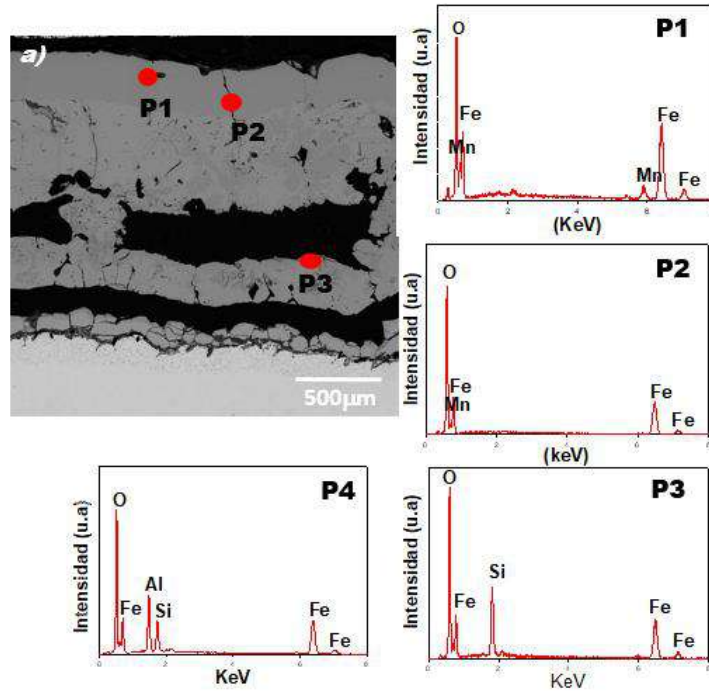


Figura F39. Análisis por MEB-EDXS de la sección transversal de las probetas de Acero 2 oxidada a 1,150°C durante 4 horas en un ambiente de aire + CO<sub>2</sub>. + vapor de agua 50°C.

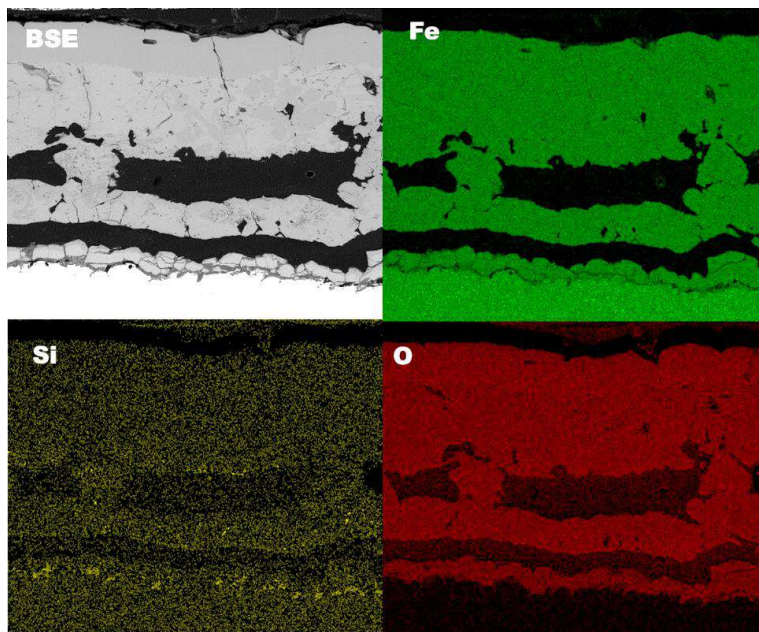
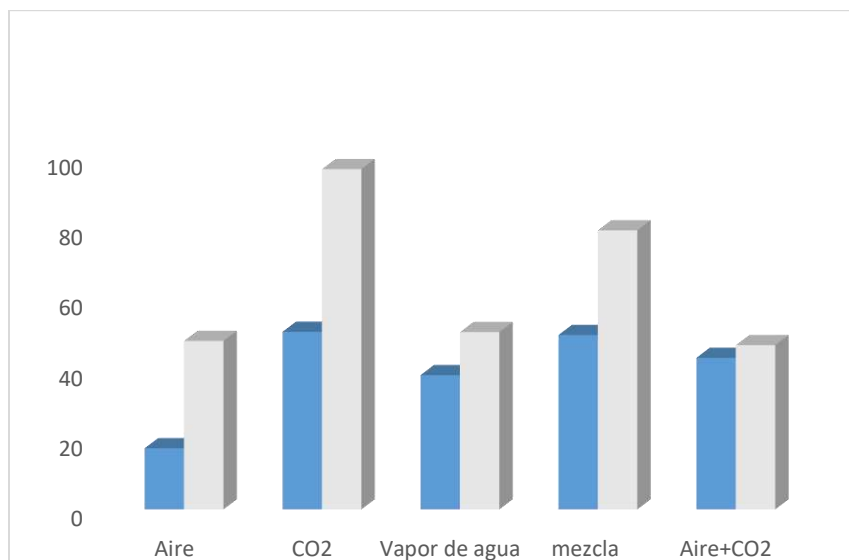
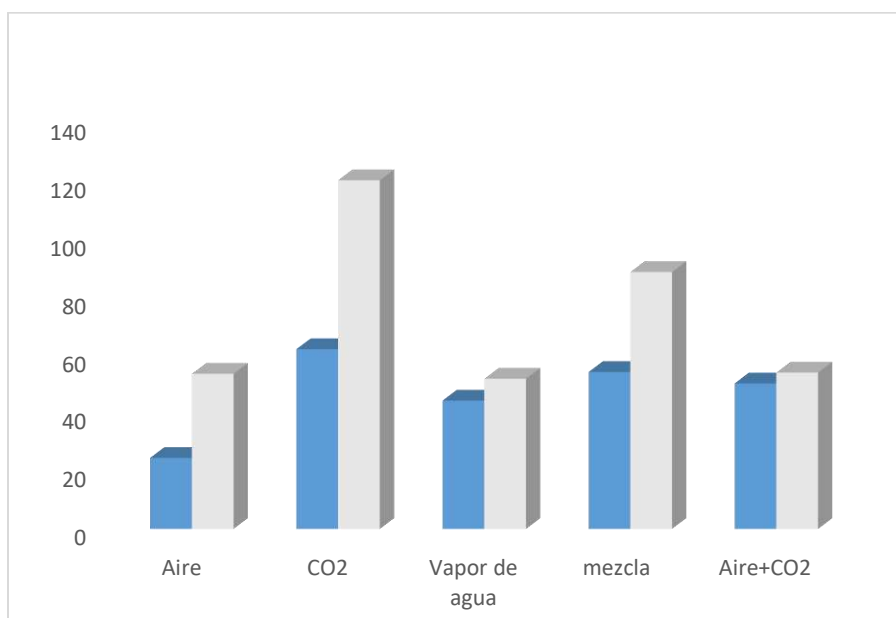


Figura F40.- Resultados de mapeos de rayos-X en análisis transversal de las muestras de Acero 2 oxidada a 1,150°C durante 4 horas en un ambiente de aire + CO<sub>2</sub> + vapor de agua.

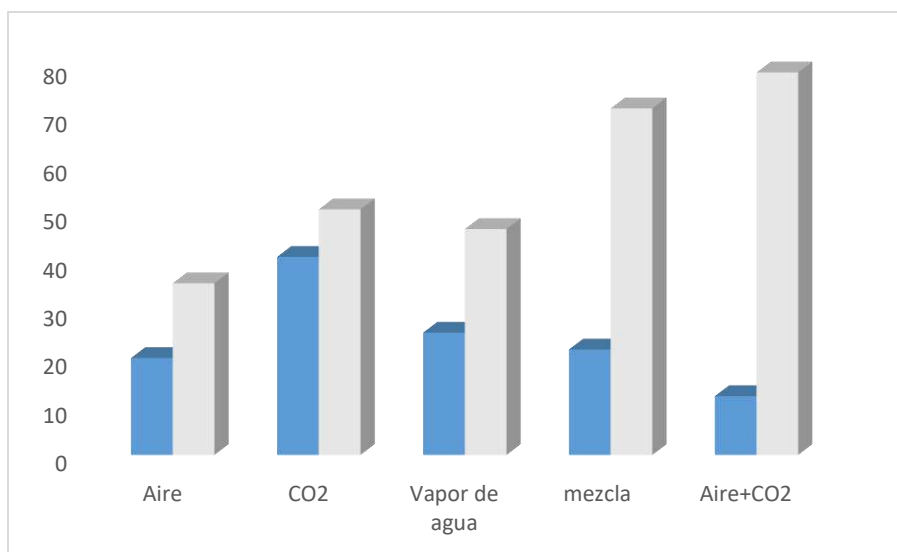
## APENDICE G



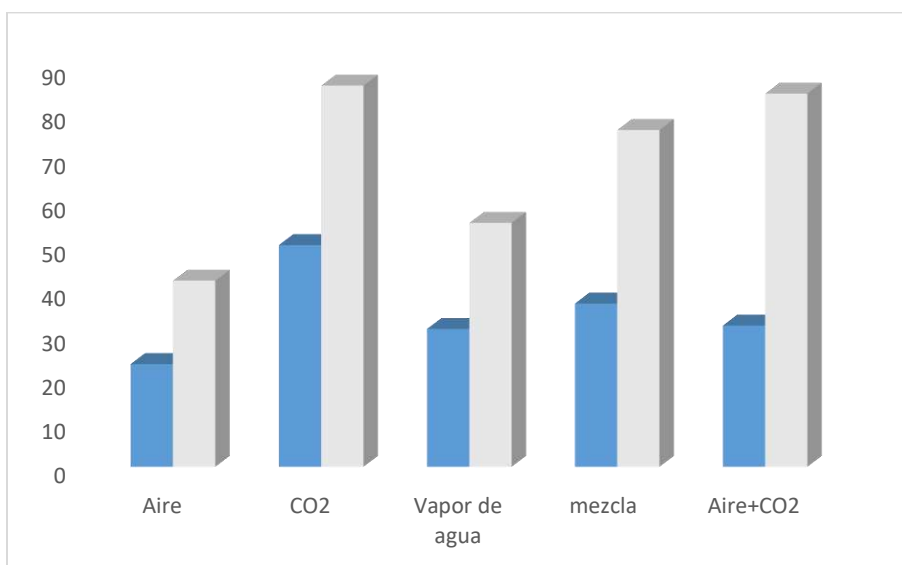
*Figura G 1 Acero 1 comparación gráfica del daño generado por la oxidación a temperatura de 1,150°C a las diferentes atmosferas.*



*Figura G2 Acero 1 comparación gráfica del daño generado por la oxidación a temperatura de 1,200°C a las diferentes atmosferas.*



*Figura G3 Acero 2 comparación gráfica del daño generado por la oxidación a temperatura de 1,150°C a las diferentes atmosferas.*



*Figura G4 Acero 2 comparación gráfica del daño generado por la oxidación a temperatura de 1,200°C a las diferentes atmosferas.*