

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**

**FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA**

**ESCUELA DE GRADUADOS**



**CRECIMIENTO Y DEFORMACION DEL OXIDO DURANTE LA  
LAMINACION EN CALIENTE DE ACEROS DE BAJO CARBONO**

**TESIS**

**QUE PRESENTA**

**MARTIN TORRES MATA**

**EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO  
EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA  
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L.**

**SEPTIEMBRE DE 1992**



TM

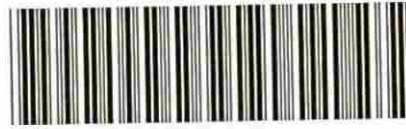
Z5853

.M2

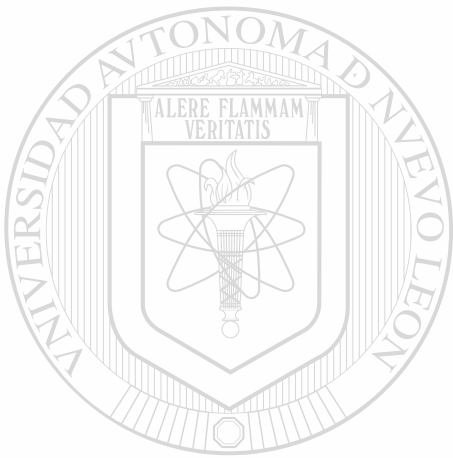
FIME

1992

T6



1020074546



# UANL

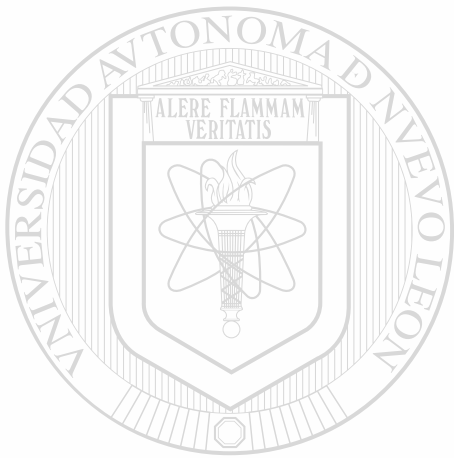
---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



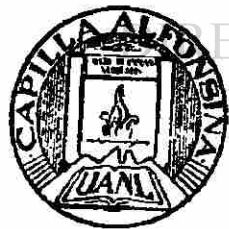
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

TM  
25853  
.M2  
FINE  
1992  
T6



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**FONDO TESIS**

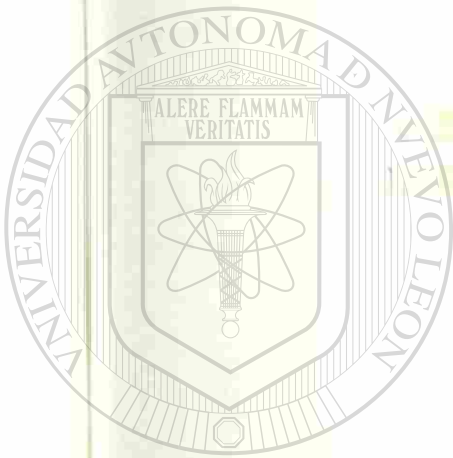
24085



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICAS

ESCUELA DE GRADUADOS



ESTUDIANTES DE GRADUADOS  
TRABAJO DE INVESTIGACIÓN Y DEFORMACIÓN DEL ESTADO DURANTE LA  
TRATAMIENTO EN CALIENTE DE ACEROS EN BAJE CARGOS

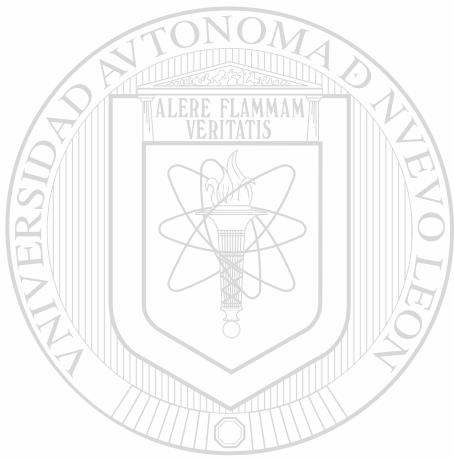
TESIS  
QUE PRESENTA  
MARTIN TORRES MATEO

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO  
EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA, MÓDULO  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS  
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L.

SEPTIEMBRE DE 1992



A Suzet y Martha por  
toda la confianza y el  
apoyo que me brindaron  
durante la realización  
de este trabajo.

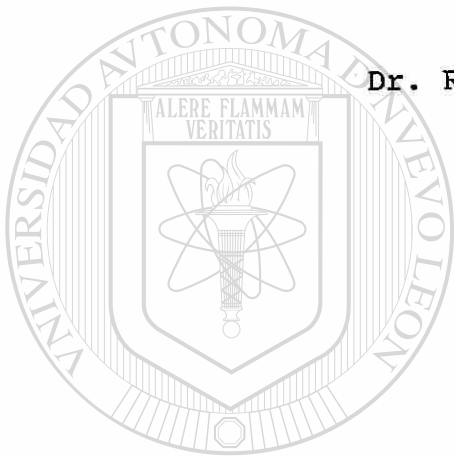
UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Dr. Rafael Colás Ortiz

Asesor

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

~~Dr. Luis Reduc Lezama~~

~~Revisor~~

  
Dr. Abraham Velasco Téllez

Revisor



Deseo agradecer a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por el apoyo recibido durante mis estudios de Maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología por el apoyo económico brindado durante mis estudios.

A Hylsa S. A. por el apoyo brindado para la realización de este trabajo en especial a la Srita. Lety Villarreal e Ing. Gildardo Guzman.

Agradezco al Dr. Rafael Colás por la confianza y por el tiempo dedicado para que este trabajo se terminara, además por las sugerencias acerca del tema.

A la Lic. Elva Nelly Gámez por el apoyo bibliográfico que facilitó sobre el tema.

Una mención especial a Alan, Martha, Eulogio, Moises, Arturo, Jorge, Julio, Raul, Cavazos, Esparza y Aleman que me soportaron durante la realización de la maestría.

A todos mis profesores del doctorado que participaron en mi formación.

A los Drs. Luis Leduc y Abraham Velasco quienes revisaron los borradores de esta tesis.

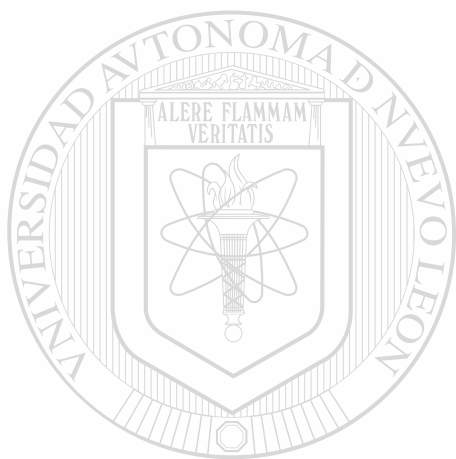
## INDICE

<b>RESUMEN.</b>	7
<b>CAPITULO 1. INTRODUCCION.</b>	8
<b>CAPITULO 2. CINETICA DE CRECIMIENTO DE LA CAPA DE OXIDO.</b>	12
2.1.- INTRODUCCION.	12
2.2.- SISTEMA HIERRO-OXIGENO.	12
2.3.- OXIDACION DEL HIERRO A ALTAS TEMPERATURAS.	14
2.4.- EFECTOS PROVOCADOS POR EL CONTENIDO DE OXIGENO.	15
2.5.- CURVAS DE OXIDACION.	17
2.6.- CURVAS DE OXIDACION PARABOLICA.	17
2.7.- DEFECTOS EN EL OXIDO.	21
2.8.- DIFUSION EN LOS OXIDOS DE HIERRO.	23
2.9.- CONSTANTES DE CRECIMIENTO PARABOLICO.	26
2.10.- CONCLUSIONES.	29
<b>CAPITULO 3. TRANSFERENCIA DE CALOR A TRAVES DE UNA CAPA</b>	
<b>DE OXIDO.</b>	30
3.1.- INTRODUCCION.	30
3.2.- PROPIEDADES TERMICAS.	30
3.2.1.- PROPIEDADES TERMICAS DE LOS OXIDOS.	30
3.2.2.- PROPIEDADES TERMICAS DEL ACERO.	33
3.3.- TRANSFERENCIA DE CALOR.	33
3.3.1.- CONDUCCION.	33
3.3.2.- CONVECCION.	35
3.3.3.- RADIACION.	36
3.4.- CONDICIONES A LA FRONTERA.	36
3.5.- SOLUCION DE LA ECUACION DIFERENCIAL DE	

CONDUCCION DE CALOR.	38
3.6.- CONCLUSIONES.	41
<b>CAPITULO 4. DEFORMACION DE LA CAPA DE OXIDO.</b>	<b>42</b>
4.1.- INTRODUCCION.	42
4.2.- EVIDENCIA DE LA GENERACION DE ESFUERZOS.	42
4.3.- ORIGEN DE LOS ESFUERZOS EN LA PELICULA DE OXIDO.	43
4.3.1.- MODELO DE PILLING-BEDWORTH.	45
4.3.2.- ESFUERZOS EPITAXIALES.	46
4.3.3.- CAMBIOS DE COMPOSICION.	47
4.3.4.- ESFUERZOS DEBIDOS A DEFECTOS PUNTUALES.	47
4.4.- ADHESION DE LA CAPA DE OXIDO.	48
4.5.- DEFORMACION DEL OXIDO.	52
4.6.- CONCLUSIONES.	54
<b>CAPITULO 5. FENOMENOS DE TRANSPORTE Y DEFORMACION DE LA CAPA DE OXIDO.</b>	<b>55</b>
5.1.- INTRODUCCION.	55
5.2.- MODELO DE CRECIMIENTO DE LA CAPA DE OXIDO.	55
5.3.- TRANSFERENCIA DE CALOR A TRAVES DE LA CAPA DE OXIDO.	60
5.4.- MODELO DE FRACTURA DE LA CAPA DE OXIDO.	65
<b>CAPITULO 6. RESULTADOS Y DISCUSION.</b>	<b>69</b>
6.1.- INTRODUCCION.	69
6.2.- CINETICA DE CRECIMIENTO DE LA CAPA DE OXIDO.	69
6.3.- PREDICCION DE TEMPERATURA Y ESPESOR DE OXIDO.	72
6.4.- DEFORMACION Y ESFUERZOS EN LA CAPA DE OXIDO.	73
6.5.- COMPARACION DE LOS RESULTADOS DEL MODELO.	74



<b>CONCLUSIONES.</b>	<b>82</b>
<b>APENDICE A. METODOS MATEMATICOS EMPLEADOS.</b>	<b>85</b>
<b>APENDICE B. LISTADO DE PROGRAMAS.</b>	<b>87</b>
<b>REFERENCIAS.</b>	<b>112</b>



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## RESUMEN

El presente trabajo es un estudio del comportamiento de la escama de óxido generada en la superficie del acero de bajo carbono a altas temperaturas. Se realizó una revisión en la literatura de la cinética de crecimiento de la capa, la transferencia de calor a través de ésta (considerándose las condiciones a la frontera de radiación y convección) y del desprendimiento de la capa por los esfuerzos acumulados en la capa de óxido.

Partiendo de este conocimiento, se realizó la modelación del crecimiento, transferencia de calor y desprendimiento producido por el enfriamiento del acero (ya sea del planchón o lámina en el molino continuo).

---

Se comparan las predicciones obtenidas por el modelo tanto con aquellos reportados por otros autores, así como con observaciones realizadas en planta, mismas que concuerdan en buena medida.

# CAPITULO 1

## INTRODUCCION

La etapa que está viviendo nuestro país, donde habrá una mayor competencia en los mercados tanto nacionales como internacionales, hace que la industria mexicana no sólo se modernice, sino que trate de resolver los problemas que impiden mejorar la calidad de sus productos. De aquí la importancia de que las instituciones académicas colaboren con la industria en proyectos de investigación que permitan la solución de estos problemas y, de esta forma, lograr una independencia tecnológica.

En la industria acerera la competencia día con día es mayor, por lo que los productos deben incrementar su calidad, y esto sólo se puede lograr mediante la cabal comprensión de las relaciones causales que intervienen en los procesos, siendo el área de materiales una de las de mayor importancia.

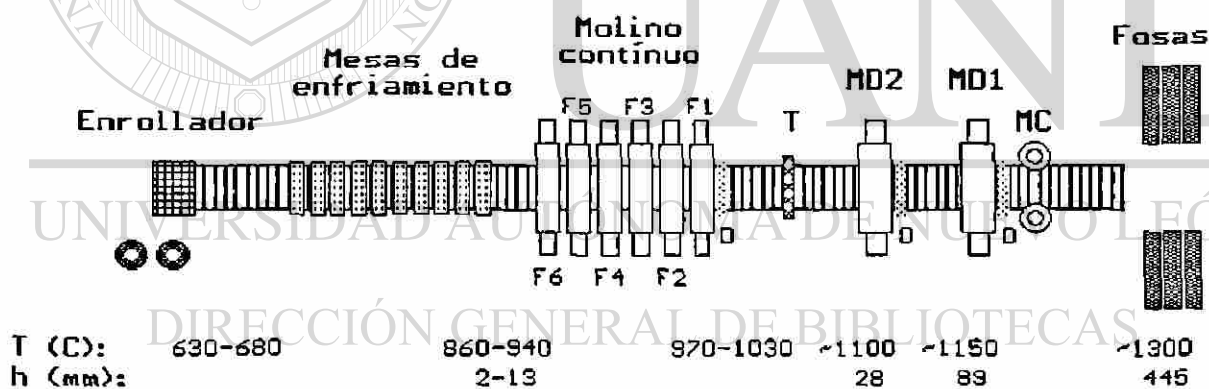
El presente estudio es aplicable al proceso de laminación en caliente de la compañía Hylsa, S. A. de C. V. que se muestra en la Figura 1.1 y consta de los siguientes pasos:

- 1.- El lingote es calentado en hornos (fosas de calentamiento) aproximadamente a 1300°C.
- 2.- El espesor del lingote se reduce desde 0.445m (16.5") hasta 0.089m (3.5") en un molino de desbaste reversible (MD1) mediante una secuencia de 13 ó 15 pases, dependiendo del tipo y ancho del lingote. El ancho final de la lámina se obtiene en esta etapa mediante el empleo



del molino canteador (MC). La combinación de alta temperatura y tiempo entre pases provoca el crecimiento de la capa de óxido que, de no ser eliminada, puede imprimirse sobre la superficie del planchón, lo que constituye un defecto de calidad superficial. La eliminación de esta capa se efectúa mediante chorros de agua a alta presión (descascarado) a que es sujeta la pieza de acero un predeterminado número de ocasiones.

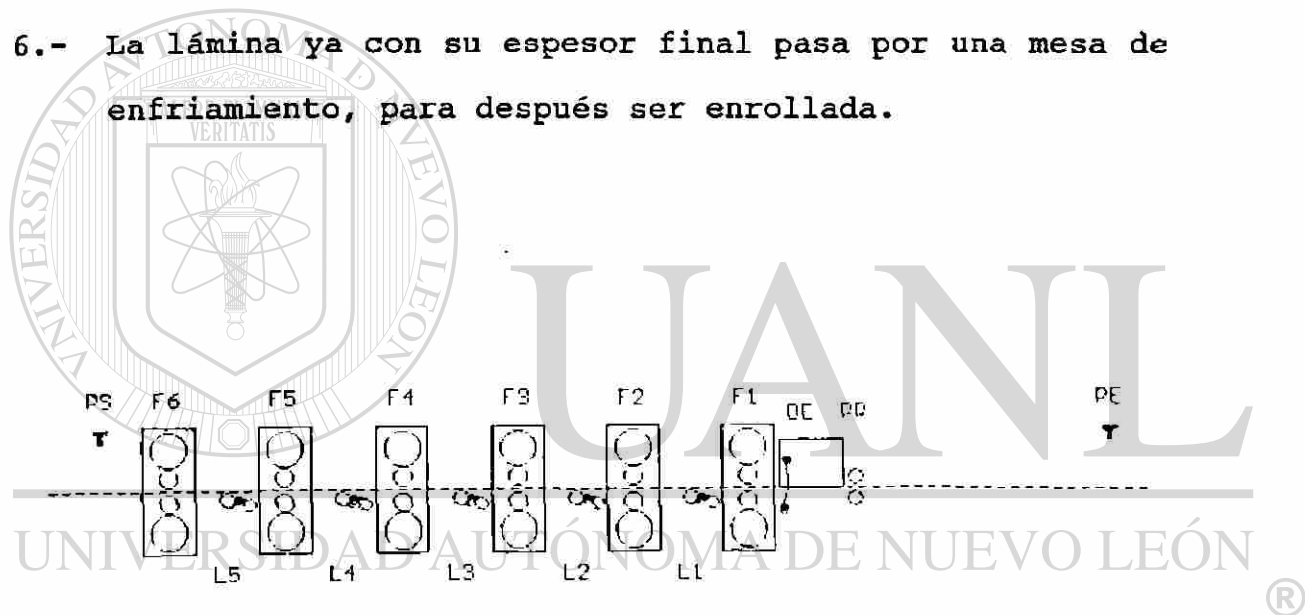
3.- El espesor del planchón se reduce hasta alrededor de 0.028m (1.1") en un segundo molino de desbaste reversible (MD2) mediante una secuencia de 5 pases. La superficie del planchón es descascarada antes de los pases nones.



T: Tijera para puntas y colas.                      MC: Molino canteador.  
 F1...F6: Castillos acabadores.                      MD1: Molino de desbaste 1.  
 D: Descascarado    MD2: Molino de desbaste 2.

FIG. 1.1. Diagrama de línea de laminación en caliente.

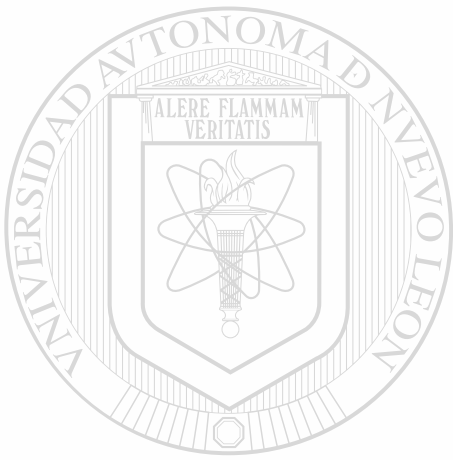
- 4.- El planchón se hace pasar a la solera o barra de transferencia por una tijera donde se le cortan punta y cola.
- 5.- La solera se alimenta a un molino continuo, Figura 1.2, que consta de 6 castillos reductores en línea. El espesor final del producto varía de 2 a 13mm (0.074 a 0.5"). El óxido formado entre el MD2 y el tren continuo se elimina en la estación descascaradora.
- 6.- La lámina ya con su espesor final pasa por una mesa de enfriamiento, para después ser enrollada.



PE	Pirómetro de entrada.
PS	Pirómetro de salida.
DE	Descascarado.
PR	Rodillos de alimentación.
F1...F6	Castillos.
L1...L5	Formadores de onda.

**FIG. 1.2. Molino continuo.**

El presente estudio pretende predecir los efectos causados por los óxidos durante el proceso de laminación en caliente. Para lo cual se estudian los fenómenos de oxidación (Capítulo 2), transferencia de calor (Capítulo 3) y deformación en la capa de óxido (Capítulo 4). El conocimiento adquirido sobre el comportamiento de la capa de óxido es utilizado para la modelación y análisis de las interacciones entre dicha capa y la lámina, tal y como se presentan en el Capítulo 5.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## CAPITULO 2

### CINETICA DE CRECIMIENTO DE LA CAPA DE OXIDO.

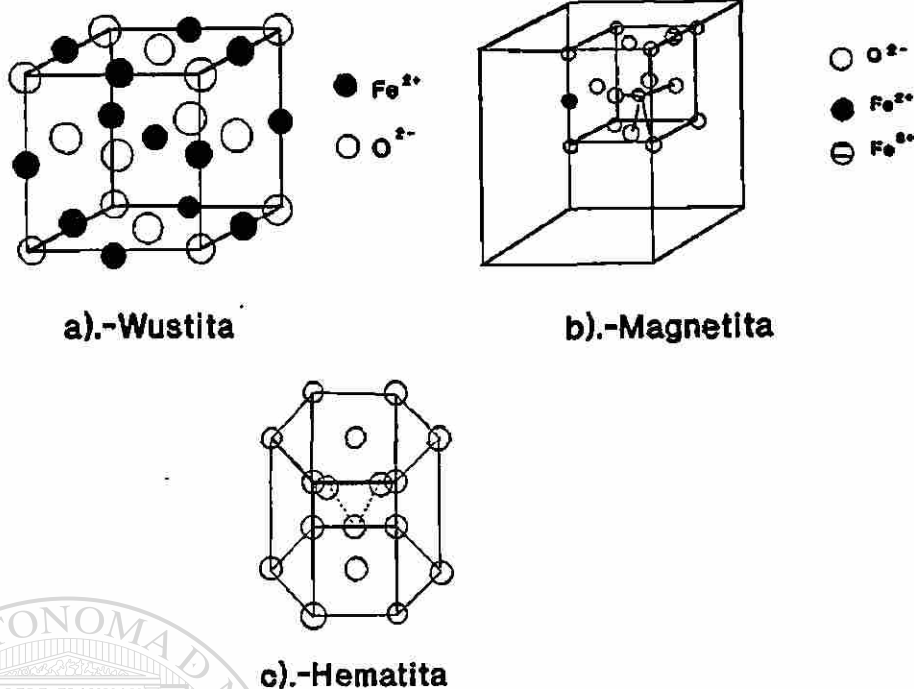
#### 2.1.-INTRODUCCION.

Durante el proceso de laminación en caliente, la superficie de la cinta o lámina genera una capa de óxido formada por tres compuestos diferentes como son la wustita ( $\text{FeO}$ ) que a altas temperaturas es aproximadamente 94%, magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 4%, y la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 2%; la velocidad de crecimiento de cada óxido como se verá más adelante es diferente, (como lo explica Wagner<sup>1</sup> en su teoría de crecimiento parabólico). En este capítulo se hará una revisión de los factores que afectan el crecimiento de las capas de óxido en función de las variables más importantes como son la temperatura, composición de la atmósfera y la difusión de los elementos componentes del óxido.

#### 2.2.-SISTEMA HIERRO-OXIGENO.

La Fig. 2.1 muestra el diagrama de fase hierro-oxígeno, de donde se observa que los óxidos estables a altas temperaturas son:

La wustita ( $\text{FeO}$ ). Esta fase es la de menor concentración de oxígeno, tiene arreglo cristalográfico cúbico tipo NaCl formado por grandes iones de oxígeno con pequeños iones de fierro en sitios intersticiales como se muestra en la Fig. 2.2a. El intervalo de existencia de esta fase es amplia; debido a la alta densidad de vacancias catiónicas en la estructura cristalina<sup>2</sup>. Aquí, estos defectos puntuales se encuentran asociadas con la formación de



**Fig. 2.2. Estructura cristalografica de los óxidos.**

Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Se considera a este compuesto como estequiométrico; tiene un arreglo romboédrico, el cual se puede considerar como una hexagonal compacta distorciónada, en donde los iones de oxígeno forman la hexagonal compacta, y los iones de fierro se colocan en los intersticios (Fig. 2.2c).

### 2.3.-OXIDACION DEL HIERRO A ALTAS TEMPERATURAS.

A altas temperaturas los tres tipos de óxido de fierro estables se forman en capas paralelas en función de la cantidad de oxígeno. La capa interior corresponde a la wustita la cual es la de menor contenido de oxígeno (23.7% O en peso), la capa intermedia

hoyos positivos, a manera de preservar la electroneutralidad.

**Magnetita ( $Fe_3O_4$ ).** Este óxido tiene una concentración baja de oxígeno, existe una región en la cual varía la concentración de oxígeno. El arreglo cristalográfico según Verwey y coautores<sup>11,12</sup> tiene una estructura espinel inversa (Fig. 2.2b), en la cual el oxígeno tiene un arreglo cúbico, los sitios ocupados por los cationes en la celda son las posiciones tetraédricas y octaédricas.

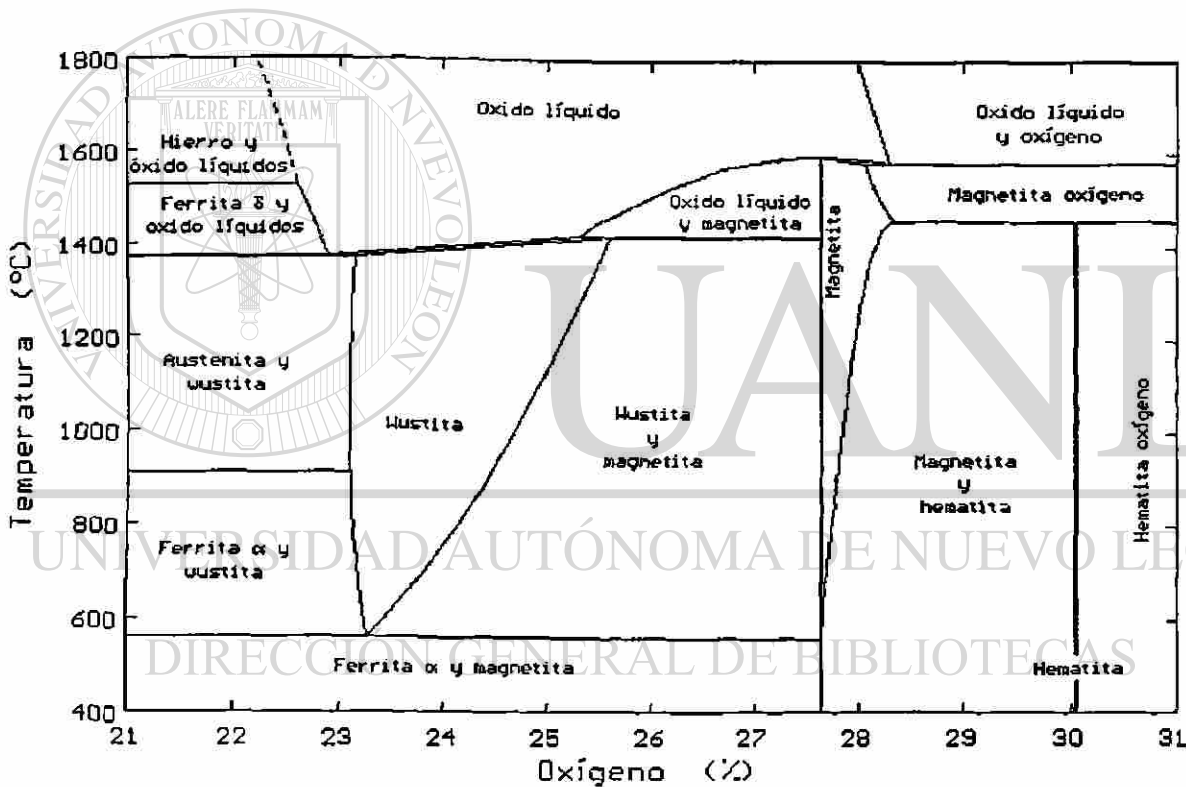


Fig. 2.1. Diagrama de equilibrio Fe-O Ref[11].

corresponde a la magnetita (27.72% O en peso) y la capa exterior corresponde a la hematita (30.6% O en peso) que es la de mayor contenido de oxígeno.

El crecimiento de la capa es dado por un mecanismo complejo, en el cual el oxígeno es absorbido en la superficie externa de la hematita y posteriormente es asimilado por la red ocupando el lugar de alguna vacancia aniónica. Similarmente, el ión de hierro entra en la interfase metal/óxido ocupando las vacancias que difunden hacia esta interfase.

Dentro de cada fase se tiene una concentración de hierro del núcleo a la superficie, balanceada por un gradiente de concentraciones de oxígeno. La wustita y la magnetita son fases semiconductoras deficientes de cationes, por lo que se deduce que la especie que difunde es el fierro; mientras que en la hematita, que es un semiconductor deficiente de aniones, se concluye que el oxígeno es la especie que difunde<sup>3</sup>.

---

#### UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN 2.4.-EFECTOS PROVOCADOS POR EL CONTENIDO DE OXIGENO. ®

La baja velocidad de oxidación observada al inicio del crecimiento de la capa en atmósferas de bajo potencial de oxígeno es explicada por la lenta reacción superficial. Sin embargo, en muchas industrias el combustible utilizado para calentar el acero es quemado con exceso de aire por lo que los productos de combustión contienen suficiente oxígeno libre para formar hematita en la porción superficial de la capa de óxido. Bajo estas condiciones, la oxidación es controlada por la difusión de hierro



a través de la wustita.

La capa de la wustita tiene una interfase con el hierro y otra con la magnetita donde los límites de concentración están fijos.

Algunos autores<sup>16,17</sup> consideran que la velocidad de oxidación es independiente de las variaciones en la composición de la atmósfera a que está expuesto el hierro; esta conclusión está basada en experimentos realizados en mezclas de oxígeno-argón a presión atmosférica, y en oxígeno puro a altas presiones, que indican que el crecimiento de la capa de óxido es independiente de la presión de oxígeno. Sin embargo otros autores<sup>2</sup> encuentran que reducciones de aire en los quemadores llevan a una disminución en la cantidad de óxido formado<sup>2</sup>.

En atmósferas de bajo potencial de oxígeno la cantidad de iones de oxígeno absorbidos por la red cristalina en la superficie del metal es reducida, por lo que, la velocidad de absorción de oxígeno dentro de la capa será lenta en comparación con el arribo de los iones de hierro a la superficie de dicha capa; esto puede afectar la cinética de crecimiento del óxido así como su estructura. La velocidad del crecimiento de la capa es proporcional al tiempo e independiente del espesor de la misma cuando la reacción de absorción de oxígeno en la frontera es el mecanismo controlante; a este tipo de crecimiento se le llama oxidación lineal y se presenta comunmente en atmósferas de  $\text{CO}_2$ , mezclas de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  y de vapor<sup>3</sup>. Durante este tipo de crecimiento la hematita y magnetita no existen.

Conforme la capa de óxido aumenta, la cantidad de hierro en la superficie disminuye, por lo que la reacción en la superficie disminuye, esto hace que el crecimiento de la capa pase de un crecimiento lineal a uno parabólico<sup>3</sup>.

La diferencia entre la velocidad de oxidación entre el vapor de agua y CO<sub>2</sub> sugiere que el mecanismo controlante depende de la composición de la atmósfera. Esto es debido a la menor incorporación de oxígeno en la superficie, en la que la energía de disociación de las moléculas de gas juega un papel importante, en este caso, atmósferas de vapor proporcionan más iones de oxígeno que las atmósferas de CO<sub>2</sub>.

#### 2.5.-CURVAS DE OXIDACION.

Las curvas típicas para el crecimiento de la capa de óxido son mostradas en la Fig. 2.3. La curva (a) muestra la ley de crecimiento parabólico en el cual, el espesor de la capa es dado por la relación:

$$\Delta x^2 = Kp^2 t \quad (2.5.1) \quad \text{®}$$

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

la curva (b) muestra una región de alta tasa de oxidación antes de alcanzar el crecimiento parabólico. La curva (c) por el contrario muestra la región de lenta oxidación, la cual es gobernada por una velocidad de reacción lineal antes del crecimiento parabólico.

#### 2.6.-TEORIA DE OXIDACION PARABOLICA.

Durante la corrosión a altas temperaturas invariablemente

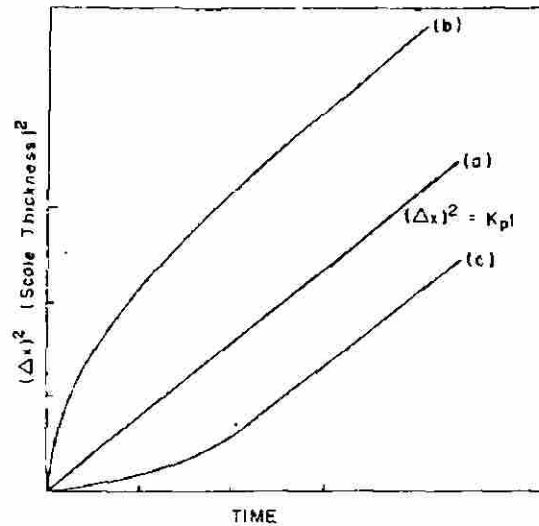


Fig. 2.3. Curvas de oxidación.

estará presente una película superficial. Esto significa que para que la oxidación continúe, la película debe conducir no solamente cationes sino también electrones para que el proceso externo de reducción de oxígeno se lleve a cabo. Muchas películas de óxido ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) también conducen al anión de oxígeno, de manera que el proceso global puede representarse como en la Fig. 2.4.

El plano (P) en que se presenta el crecimiento puede encontrarse en la interfase óxido-oxígeno (si  $t_o \ll t_M$  donde  $t_o$  y  $t_M$  son los números de transporte de los iones de oxígeno y del metal respectivamente que es la fracción de corriente transportada por ese ion) o en la interfase metal-óxido (si  $t_o \gg t_M$ ). Por supuesto, la suma de los números de transportes iónicos y electrónico debe ser igual a la unidad<sup>4</sup>.

$$t_M + t_o + t_e = 1 \quad (2.6.1)$$

Bajo condiciones de equilibrio interfasial, producido por la migración de iones y electrones, e influenciado por un gradiente de potencial electroquímico, la corriente de una especie  $i$  (equivalentes/cm<sup>2</sup>) está dado por:

$$J_i = z_i c_i v_i = z_i c_i B_i \left( \frac{d\mu_i}{dx} + z_i F \frac{d\psi}{dx} \right) \quad (2.6.2)$$

donde  $z_i c_i$  representa la concentración en equivalentes por cm<sup>3</sup>,  $v_i$  y  $B_i$  son la velocidad y movilidad de la partícula. El término en paréntesis corresponde al gradiente del potencial electroquímico para la especie  $i$ , consistente de los potenciales químicos

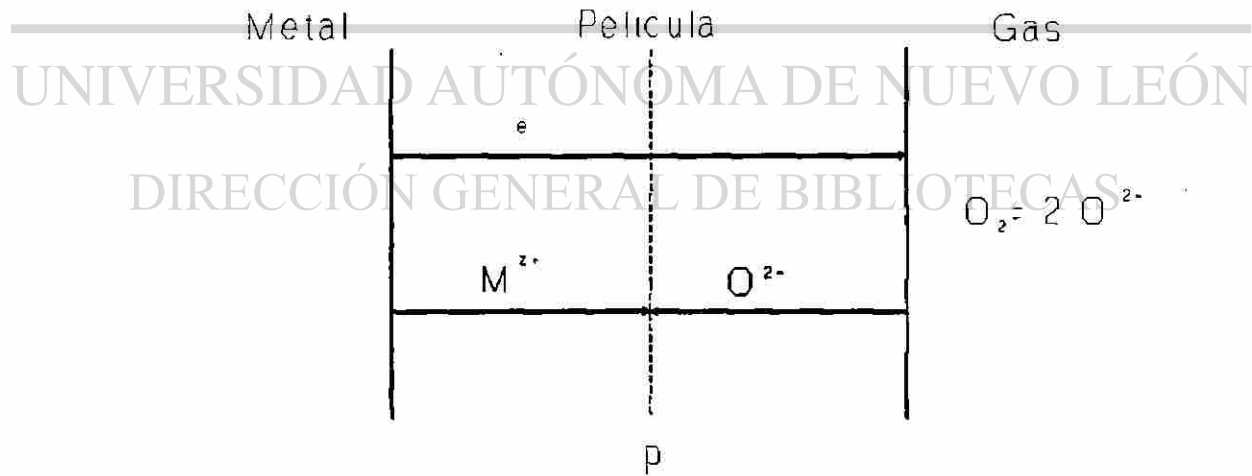


Fig. 2.4.-Proceso de oxidación esquemático. P=Plano de crecimiento.

y eléctricos  $\mu_i$  y  $z_i F \psi$  donde  $F$  es la constante de Faraday,  $z_i$  y  $\psi$  la valencia y la diferencia de potencial respectivamente.

La metodología para la interpretación de la cinética de oxidación, se basa en las restricciones dadas por una difusión bipolar<sup>18</sup>.

Si se tiene que la corriente de equivalentes de cationes, aniones y electrones en una capa es  $J_1, J_2, J_3$ , la electroneutralidad se conserva si:

$$J_1 = J_2 + J_3 \quad (2.6.3)$$

Esta ecuación permite derivar la ecuación del flujo para los iones y electrones en término de su gradiente de potenciales químicos.

De los cálculos de movilidad de los especímenes cargados y de datos eléctricos, Wagner<sup>1</sup> derivó las siguientes ecuaciones para el flujo de metal y oxígeno.

$$J_{12} = J_1 + J_2 \quad (2.6.4)$$

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

$$J_{12} = \frac{1}{\Delta x |z_2| F^2} \int_{\mu_0'}^{\mu_0''} (t_1 + t_2) t_3 k d\mu_0 \quad (2.6.5)$$

de donde  $t_1, t_2, t_3$  corresponde a los números de transporte de los iones en la capa de óxido,  $k$  representa la conductividad eléctrica y  $\Delta x$  es el espesor instantáneo de la capa.

Los óxidos exhiben por lo general el transporte de un sólo

componente y su conductividad es predominantemente electrónica. Por todo esto, la constante de crecimiento parabólico, puede ser calculada por:

$$\kappa_r = \frac{RT}{|Z_2|F^2} \int_{a'_o}^{a''_o} t_i k d \ln a_o \quad (2.6.6)$$

en donde el potencial químico se puede expresar por su actividad. La movilidad de un ion puede ser determinada a partir de mediciones de su difusión; esto es debido al movimiento aleatorio de los defectos puntuales en el óxido.

De aquí que la constante del crecimiento esté dada por:

$$\kappa_r = c_o \int_{a'_o}^{a''_o} \left( \frac{Z_1}{|Z_2|} D_1 + D_2 \right) d \ln a_o \quad (2.6.7)$$

de donde  $c_o$  corresponde a la composición promedio en equivalentes/cm<sup>3</sup>,  $D_1$  y  $D_2$  representan los coeficientes de difusión para el metal y el oxígeno.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 2.7.-DEFECTOS EN EL OXIDO.

Una característica de la teoría de Wagner<sup>1</sup> de oxidación es la relación directa con los defectos dentro de los óxidos como se muestra en la Fig. 2.5. Estos tipos de defectos, que son clasificados como puntuales, pueden ser debidos a la conducción metálica en los cuales involucra defectos Frenkel y desorden electrónico en los cationes de la red. Los trabajos



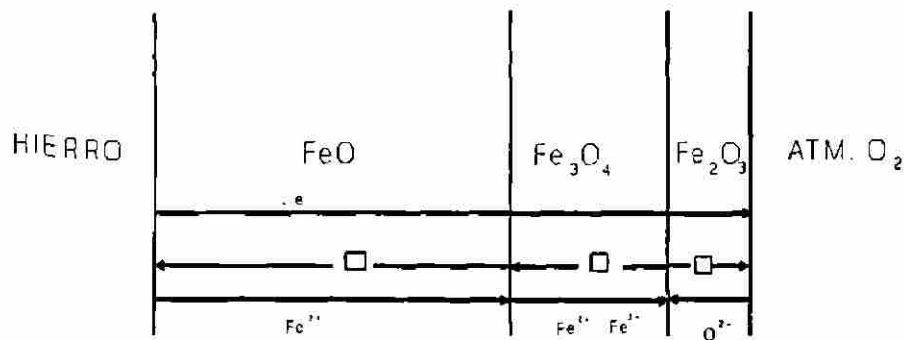
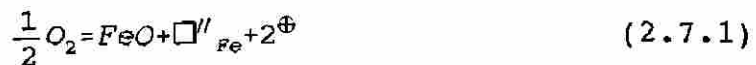


Fig. 2.5. Migración de defectos dentro de los óxidos.

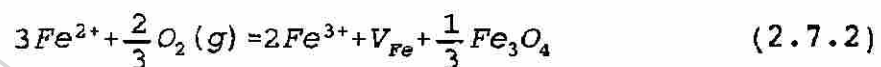
publicados<sup>2,3,13,14,15</sup> mencionan que los óxidos de hierro, a excepción de la hematita, tienen vacancias metálicas e intersticiales. La electroneutralidad es mantenida por un exceso de electrones y hoyos positivos. Las vacancias catiónicas y hoyos positivos son generados en un óxido deficiente de metal por el arribo de oxígeno (FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

Los trabajos de Himmel y coautores<sup>2</sup>, en los que se determinan los coeficientes de difusión del hierro dentro de la wustita para un intervalo de temperatura de 800° a 1000°C, indican que los valores de dichos coeficientes de difusión son proporcionales a la deficiencia del metal en la red. Esta proporcionalidad es consistente con la reacción:



de donde  $\square$  es una doble vacancia ionizada y  $\oplus$  es un hoyo positivo. Esto es, la difusividad para la disociación de las vacancias puede ser independiente de la composición del óxido.

Los trabajos de Dieckmann<sup>6</sup> muestran que a presiones bajas de oxígeno, los defectos predominantes en la magnetita son los hierros intersticiales, mientras que a presiones altas los defectos dominantes son las vacancias catiónicas. Estas vacancias son formadas por la oxidación del ión  $Fe^{2+}$  que pasa a  $Fe^{3+}$



Las desviaciones en la estequiometría de la magnetita son debidas a la diferencia entre las concentraciones de las vacancias catiónicas y del hierro intersticial por molécula en la red. En estos trabajos<sup>2,6</sup> se confirma además que a bajas velocidades de reacción la cinética no es parabólica, sino lineal dependiendo de la actividad del oxígeno en la mezcla de la atmósfera de CO/CO<sub>2</sub>.

## 2.8.-DIFUSION EN LOS OXIDOS DE HIERRO.

De resultados experimentales<sup>2</sup> se tiene que el coeficiente de difusión del hierro en la wustita es:

$$D_{Fe, FeO} = 0.118 \exp\left(-\frac{29700}{RT}\right) \quad (2.8.1)$$

para temperaturas comprendidas entre 700°C y 1000°C. Otros trabajos reportan valores similares<sup>5,6</sup>, como se muestra en la

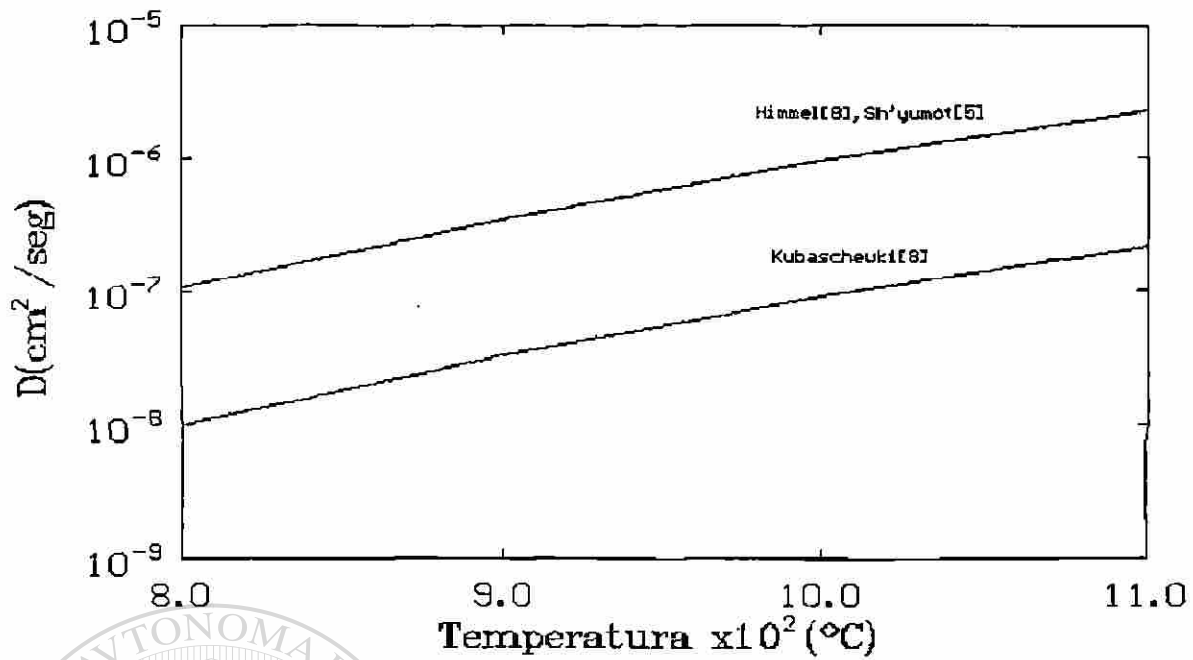


Fig. 2.6. Coeficiente de difusión del hierro en la wustita.

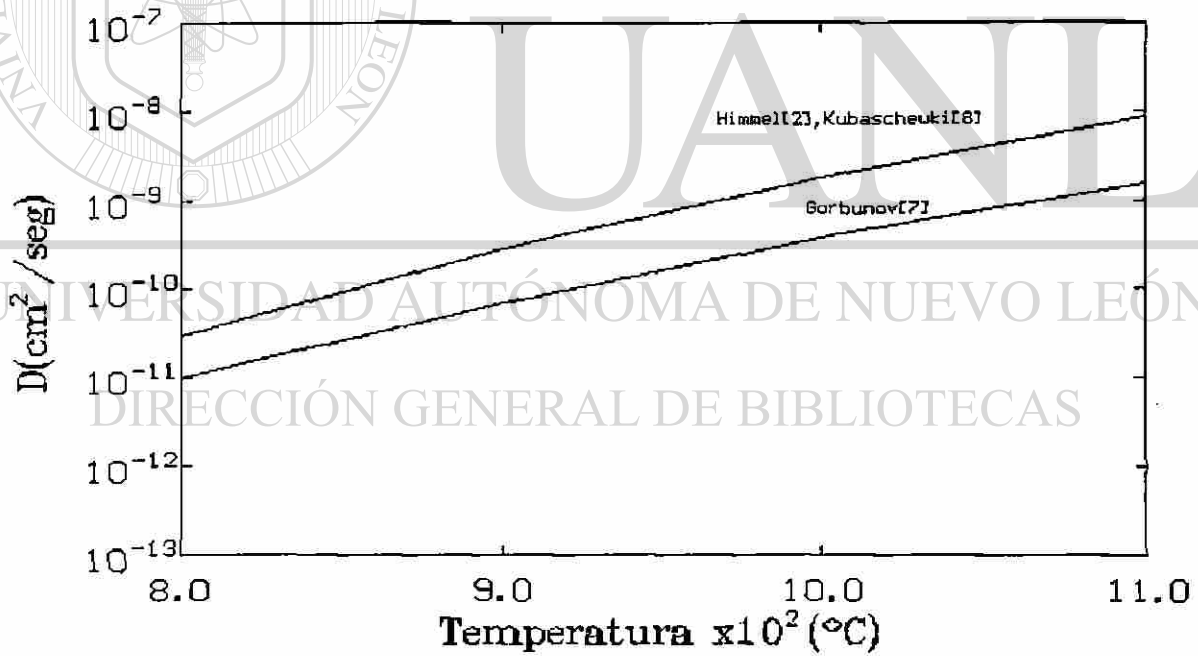


Fig. 2.7. Coeficiente de difusión del hierro en la magnetita.

Fig. 2.6.

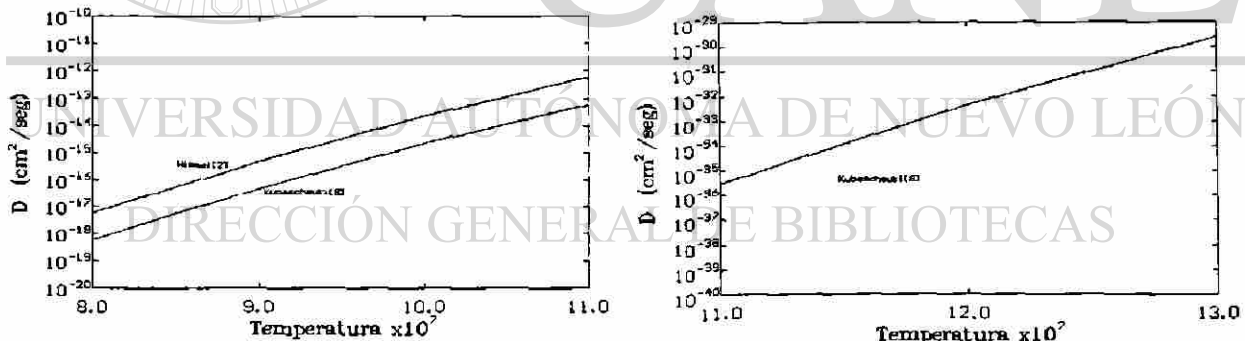
La difusión del hierro en la magnetita se deduce a partir de los datos reportados por Himmel<sup>2</sup>.

$$D_{Fe, Fe_3O_4} = 5.2 \exp\left(-\frac{55000}{RT}\right) \quad (2.8.2)$$

resultados experimentales similares son encontrados en otros trabajos<sup>6,7,8</sup>, como se muestra en la Fig. 2.7.

El coeficiente de difusión del ión hierro en la hematita se encuentra que es<sup>2</sup>

$$D_{Fe, Fe_2O_3} = 4 \times 10^5 \exp\left(-\frac{112000}{RT}\right) \quad (2.8.3)$$



(a)

(b)

Fig. 2.8. Coeficiente de difusión del hierro (a) y oxígeno (b) en la hematita.

mismo que se gráfica en la Fig 2.8 junto con el coeficiente de difusión del oxígeno dentro de la hematita y que se expresa por:

$$D_{O, Fe_2O_3} = 10^{11} \exp\left(\frac{-292056}{RT}\right) \quad (2.8.4)$$

## 2.9.-CONSTANTE DE CRECIMIENTO PARABOLICO.

Los resultados experimentales de las constantes de crecimiento son mostrados en la Figs. 2.9a-c. Se observa que éstas dependen de la atmósfera en la que se esta trabajando, tal y como lo confirman Sachs y Tuck<sup>3</sup> (Fig. 2.10).

Como a altas temperaturas la wustita representa la mayor proporción de la capa de óxido, la mayor parte de los trabajos reportan una constante de crecimiento para toda la capa basandose en el crecimiento de la wustita. Sólo el trabajo de Lorang<sup>9</sup> reporta las constantes de crecimiento de los tres óxidos. Por otra parte se tienen los trabajos de Dickerman y Himmel<sup>2,6</sup> sobre la constante de crecimiento de la magnetita, encontrandose para la hematita sólo algunos trabajos como los hechos por Lorang, Himmel y Jacek, estos últimos sólo reportan la constante a algunas temperaturas.

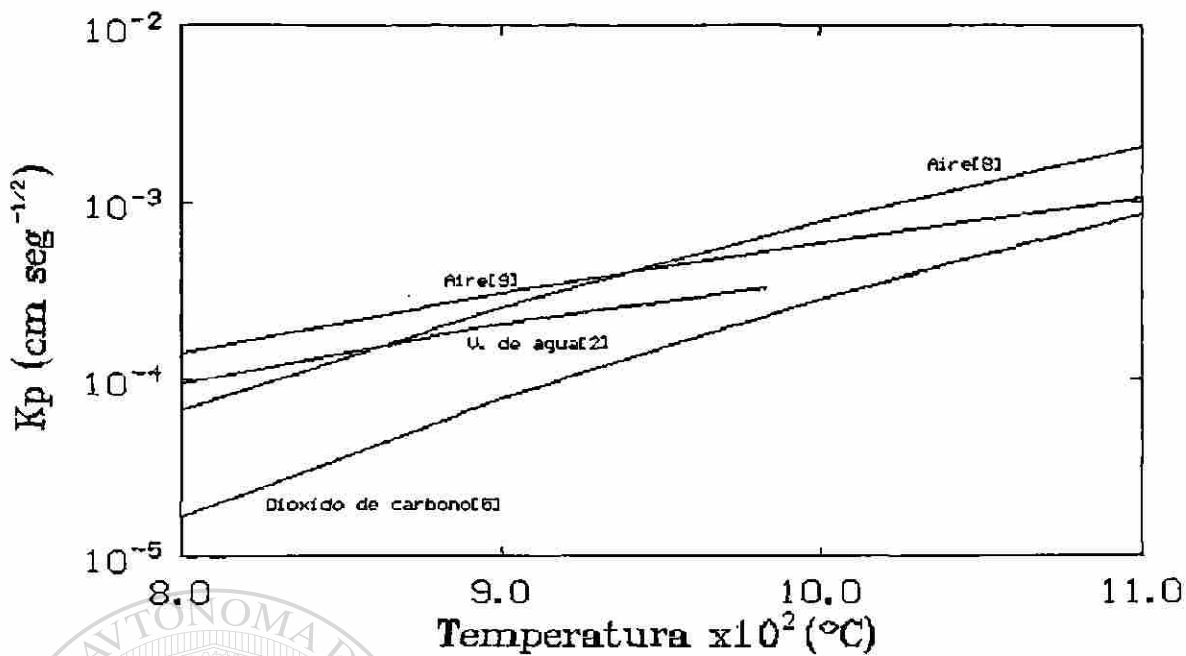


Fig. 2.9a. Constante de crecimiento de la capa de óxido en diferentes atmósferas.

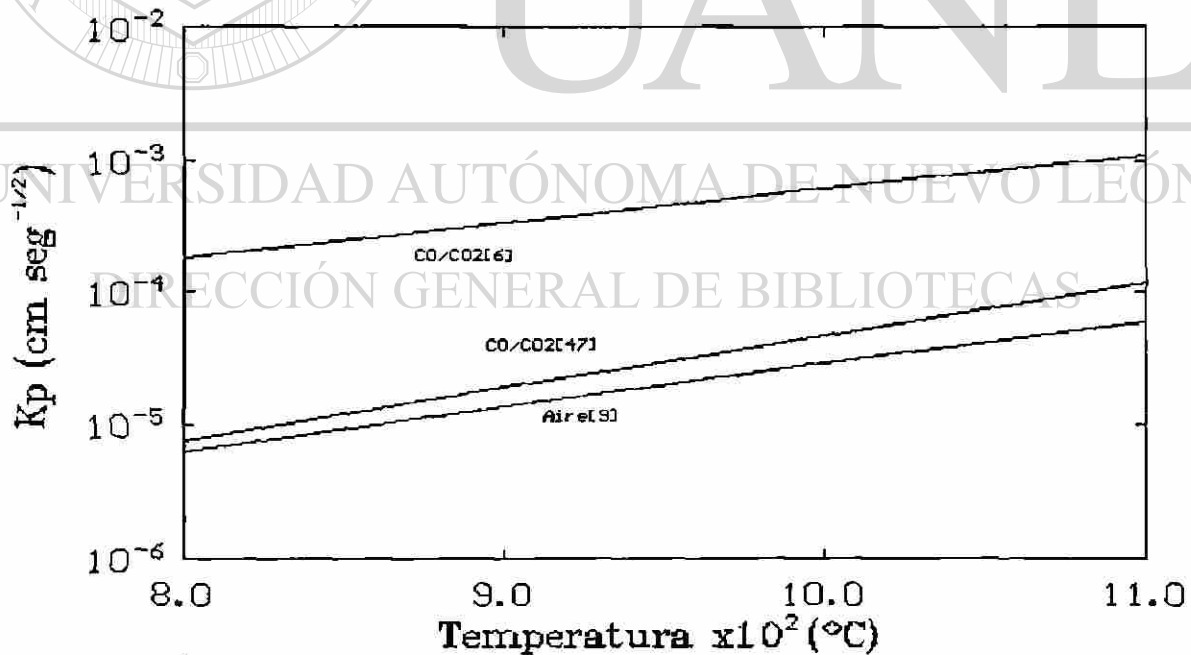


Fig. 2.9b. Constantes de crecimiento de la magnetita.



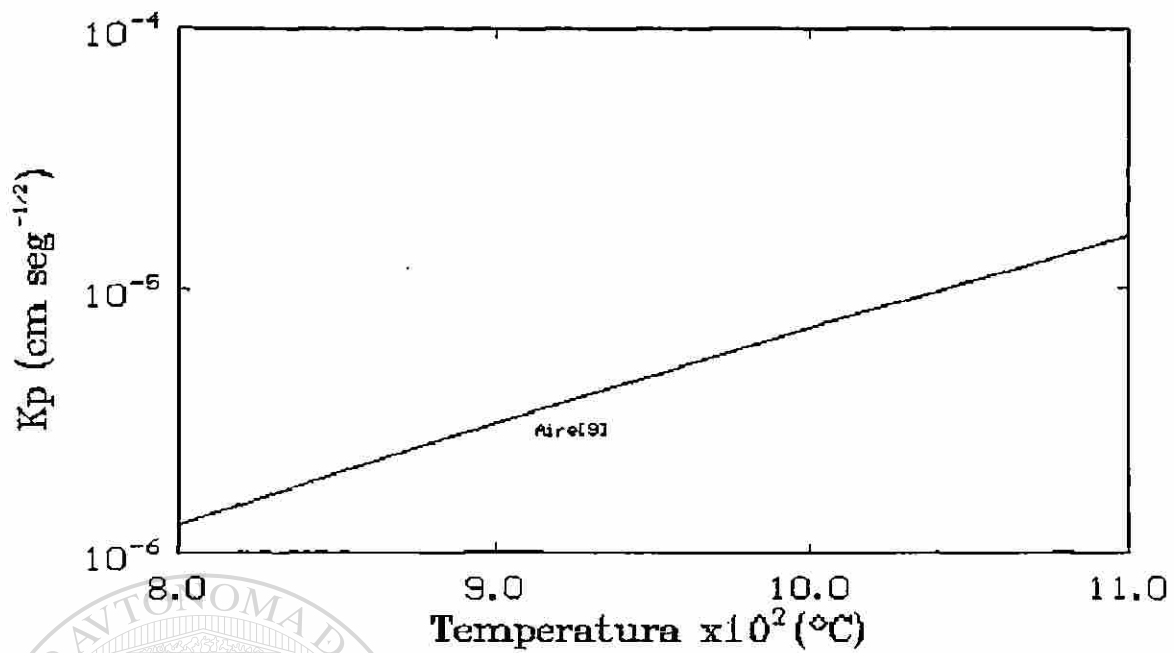


Fig. 2.9c. Constante de crecimiento de la hematita.

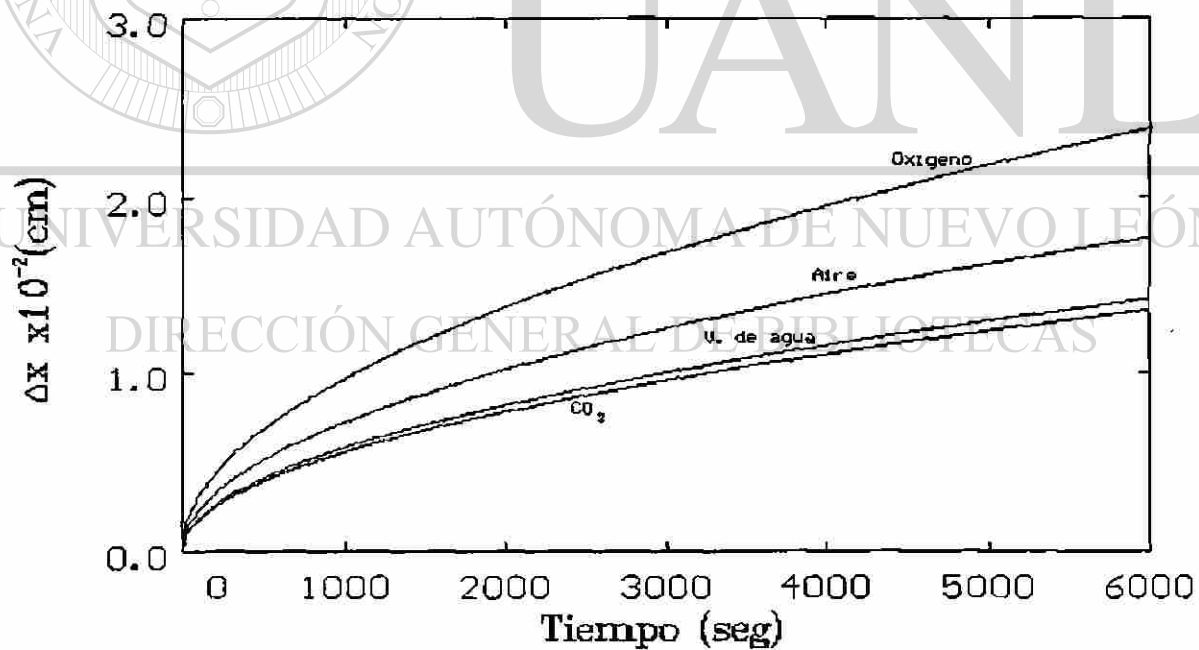


Fig. 2.10. Crecimiento de la capa de óxido expuesta a diferentes atmósferas.

## 2.10.-CONCLUSIONES.

Se puede concluir que el crecimiento de los óxidos en la superficie del acero sigue la teoría de crecimiento parabólico, donde se debe notar que cada constante de crecimiento es diferente, ya que cada óxido tiene diferentes propiedades cinéticas.

Se encontró además que en atmósferas de bajo potencial de oxígeno (vapor de agua,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}/\text{CO}_2$ ) se tiene al principio un crecimiento lineal, pero después de un cierto tiempo y conforme aumenta el espesor de la capa este crecimiento pasa a ser parabólico.

Comparando los coeficientes se puede notar que existen gran diferencia y que la dependencia de la atmósfera es significativa; los únicos datos cinéticos de un sólo autor para las tres especies de óxido son lo de Lorang<sup>9</sup>, por lo que estas mediciones serán utilizadas posteriormente para describir el crecimiento de la capa de óxido.

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN<sup>®</sup>  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPITULO 3

### TRANSFERENCIA DE CALOR A TRAVES DE UNA CAPA DE OXIDO.

#### 3.1-INTRODUCCION.

Durante la laminación de acero a altas temperaturas, el calor perdido por la cinta es principalmente debido a la radiación y en menor medida a la convección al medio ambiente a través de una capa de óxido. En este capítulo se describirá el papel que juegan las propiedades físicas (conductividad térmica, capacidad calorífica, densidad) de los diferentes tipos de óxidos que configuran a dicha capa, así como las condiciones a la frontera en la transferencia de calor durante la laminación en caliente.

#### 3.2.-PROPIEDADES TERMICAS.

El papel de las propiedades físicas de un dado material es muy importante en la transferencia de calor, ya que éstas nos indican que tan rápida es la conducción de calor a través de un cuerpo compuesto (como sucede en la capa de óxido) por lo que a continuación se describen las propiedades de los óxidos y del acero.

##### 3.2.1.-PROPIEDADES TERMICAS DE LOS OXIDOS.

De acuerdo a Hollander<sup>21</sup> el espesor de la capa de óxido tiene un efecto significativo en la predicción de la evolución térmica en la superficie de la lámina, debido a la baja conductividad de los óxidos con respecto al acero. En su estudio<sup>21</sup> se considera que el espesor del óxido varia de 1.5 a 3 mm (en fosas) hasta 10 a 15  $\mu\text{m}$

( los pasos finales).

Höfgen<sup>25</sup>, por el contrario, no considera el efecto de la capa de óxido, pero Colás<sup>24</sup> y Hollander<sup>21</sup> toman en cuenta el efecto de la capa de óxido, suponiendo que la conductividad de la capa es caracterizada por la de la wustita ( $2.5 \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{K}$ ).

Son pocos los trabajos encontrados sobre las propiedades térmicas de los óxidos. Slowik<sup>22</sup> reporta los valores de la conductividad para los tres tipos de óxidos como se muestra en la Fig. 3.1, sin embargo, la exactitud de los valores para la wustita y magnetita es baja, debido a la inestabilidad de dichas fases ( al evitar la transformación de un tipo de óxido se controla la atmósfera hecho que altera la transferencia de calor).

Los valores de la difusividad térmica obtenidos por Taylor<sup>26</sup> y Slowik<sup>22</sup> se muestran en la Fig. 3.2. Así mismo, la conductividad calorífica en función de la temperatura, Fig. 3.3, se obtiene del trabajo de Slowik<sup>22</sup>.

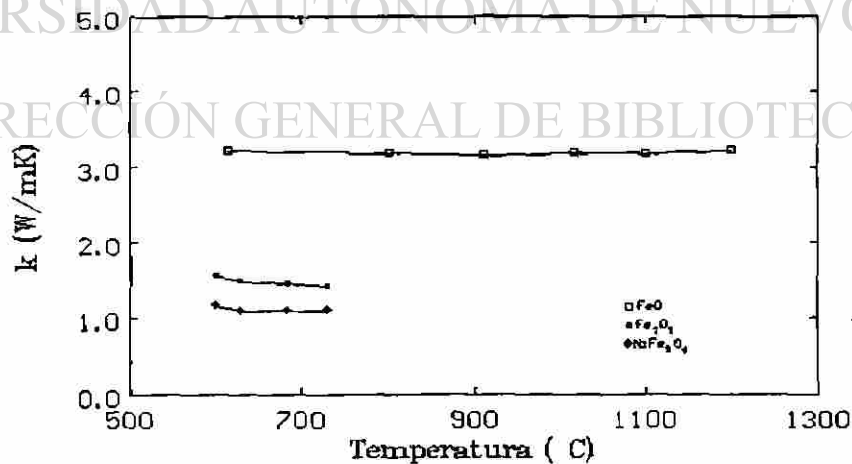


Fig. 3.1. Conductividades térmicas para  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y muestras ricas en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

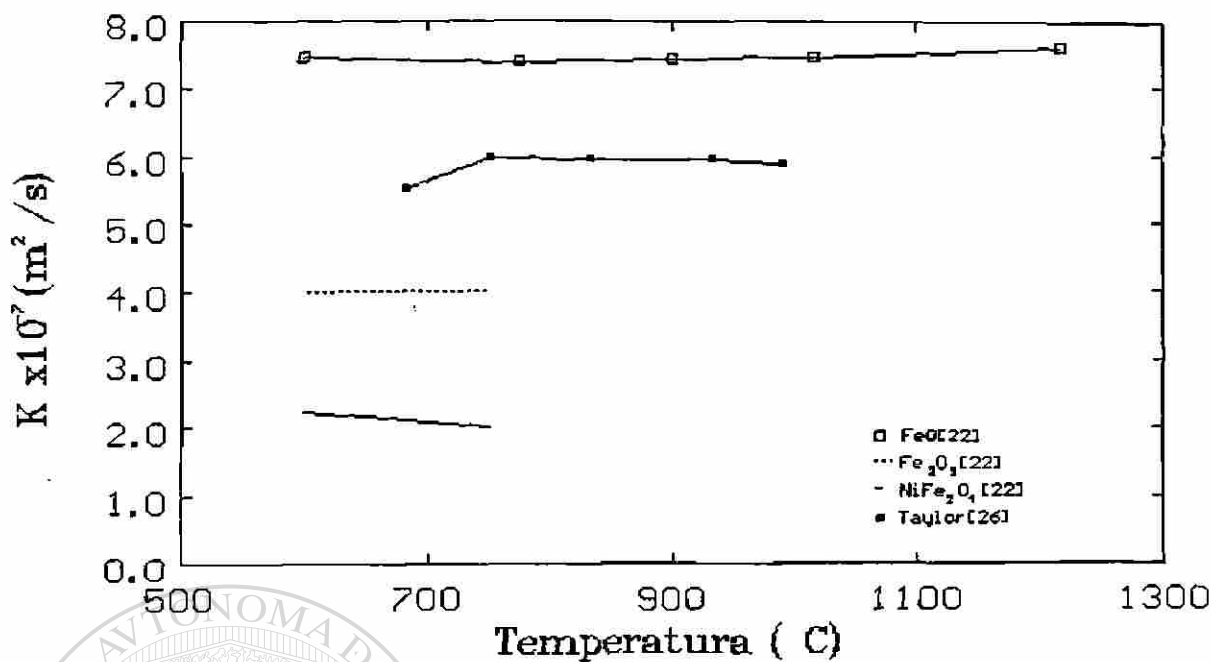


Fig. 3.2. Difusividades térmicas para  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y muestras ricas en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>4,6</sup>.

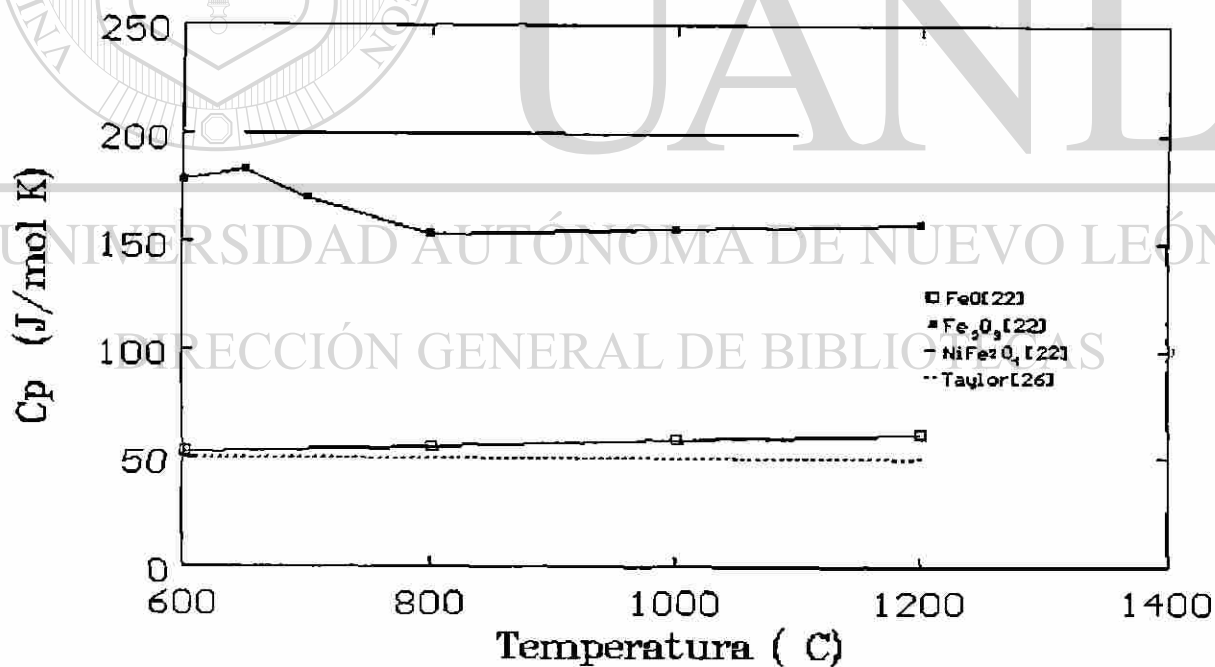


Fig. 3.3. Capacidad calorífica calculada para los óxidos de hierro<sup>4</sup>.

### 3.2.2.-PROPIEDADES TERMICAS DEL ACERO.

Las propiedades térmicas de los aceros de bajo carbono en función de la temperatura se muestran en la Tabla 3.1<sup>28</sup>.

Tabla 3.1. Propiedades térmicas de los aceros de bajo carbono <sup>28</sup> .			
Fase	$\rho$ (Kg/m <sup>3</sup> )	$C_p$ J/(Kg <sup>o</sup> K)	$\kappa$ W/(m <sup>o</sup> K)
$\gamma$	8050-0.5T	587.8+0.0683T	16.65+0.011T
$\alpha$	7880-0.0368T	587.8-0.434T +1.224x10 <sup>-3</sup> T <sup>-2</sup>	55.4-0.0332T

De los datos mostrados se puede decir que el acero es buen conductor de calor al compararlo con la capa de óxido.

### 3.3.-TRANSFERENCIA DE CALOR.

Las pérdidas de calor que sufre un planchón se pueden calcular suponiéndolo un cuerpo compuesto, como se muestra en la Fig. 3.4, debido a la presencia de las tres capas de óxido en la superficie del metal.

Los mecanismos por los cuales se transfiere calor del planchón al medio son descritos a continuación.

#### 3.3.1.-CONDUCCION.

Este mecanismo ocurre de una parte de alta temperatura

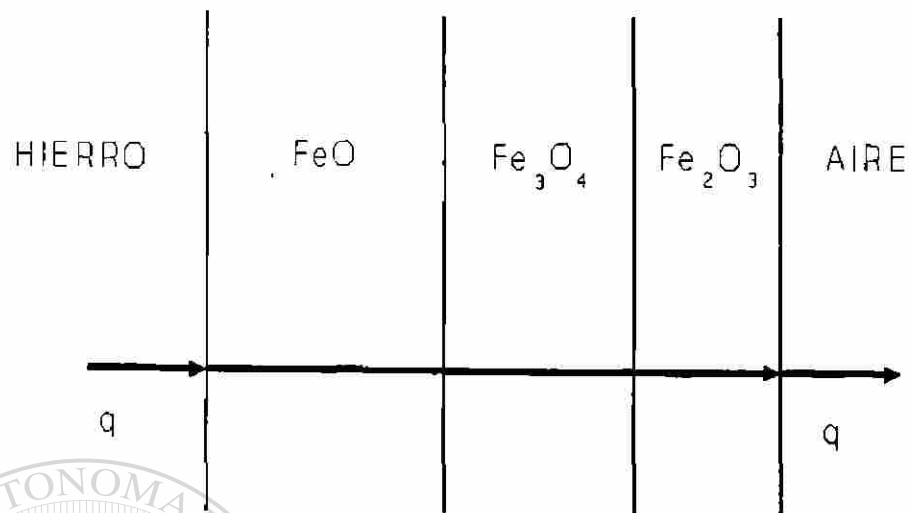


Fig. 3.4. Problema de transferencia de calor a través de las tres capas de óxido.

(centro) a una de baja (superficie). La ecuación que describe este fenómeno es la de Fourier que, en una dimensión, queda como:

$$\frac{q}{A} = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (3.3.1)$$

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS  
 donde  $q$  representa la rapidez de transferencia de calor,  $\kappa$  es la conductividad del material,  $T$  la temperatura,  $A$  el área y  $x$  la coordenada a lo largo del espesor.

La caída de temperatura por conducción es:

$$\frac{dT}{dx} = \kappa \frac{d^2T}{dx^2} \quad (3.3.2)$$



donde  $K$  es la difusividad del material definida por:

$$K = \frac{\kappa}{C_p \rho} \quad (3.3.3)$$

donde  $C_p$ , es la capacidad calorífica y  $\rho$  es la densidad del material.

Uno de los problemas más frecuentes es el de tener un espécimen compuesto por varias capas de diferentes materiales, en el que cada uno de ellos tiene un contacto perfecto (sin porosidades en las interfases) como se muestra en la Fig. 3.4, aquí se tiene que el calor que entra en la interfase es igual al que sale sin pérdida de calor en ésta. En la Fig. 3.4 se muestra esquemáticamente el flujo de calor que va de la parte interior del acero a la superficie del óxido.

### 3.3.2.-CONVECCION.

Este tipo de fenómeno ocurre cuando una superficie está en contacto con algún fluido en movimiento. Para describir este efecto se utiliza la ley de enfriamiento de Newton:

$$\frac{Q}{A} = h(T_s - T_\infty) \quad (3.3.4)$$

en donde  $h$  es el coeficiente de convección,  $T_s$ , temperatura superficial,  $T_\infty$ , representa la temperatura del medio.

Este coeficiente de calor depende de las propiedades térmicas del fluido (conductividad térmica, capacidad calorífica, densidad)

y de su viscosidad<sup>12</sup>.

### 3.3.3.-RADIACION.

Este fenómeno tiene relevancia cuando un material se encuentra a altas temperaturas, la pérdida de calor es por medio de ondas electromagnéticas que se propagan por la diferencia de temperatura de la superficie y el medio. La ecuación que describe este fenómeno es:

$$\frac{q}{A} = \epsilon \sigma (T_s^4 - T_\infty^4) \quad (3.3.5)$$

donde  $\epsilon$  representa la emisividad. Los fenómenos de radiación pueden ser excesivamente complejos y los cálculos son rara vez tan simples como lo sugiere la Ec. 3.3.5 por lo que en el Capítulo 5 se tratará con más detalle.

### 3.4.-CONDICIONES A LA FRONTERA.

Se puede suponer que la pérdida de calor al medio ambiente en la parte superior e inferior del planchón es aproximadamente, la misma<sup>20</sup>, de ahí que se considere un problema simétrico.

Según Hollander<sup>21</sup>, la pérdida de calor por convección de una lámina en el intervalo de temperatura 900° a 1200°C es sólo del 4 a 6% del total, en tanto que el resto es debida a la radiación. Harding<sup>29</sup> y Leduc<sup>20</sup> por su parte utiliza una pérdida de calor en la superficie de la forma:

$$H=b(T_s-T_\infty)+c(T_s+273)^4 \quad (3.4.1)$$

donde  $H$  representa la pérdida de calor por unidad de área por unidad de tiempo,  $b$  representa el coeficiente de convección y  $c$  es el producto de la emisividad y la constante de Stefan-Boltzman ( $5.6699 \times 10^{-8} \text{W/m}^2 \cdot \text{K}^4$ ).

Por su parte Kokado<sup>23</sup> tiene que el calor radiado por unidad de área es:

$$q_r = \alpha_r (T_s - T_\infty) \quad (3.4.2)$$

donde  $\alpha_r$  se muestra en la Fig. 3.5. La contribución de la convección natural se calcula a partir de un coeficiente  $\alpha_n$ ,

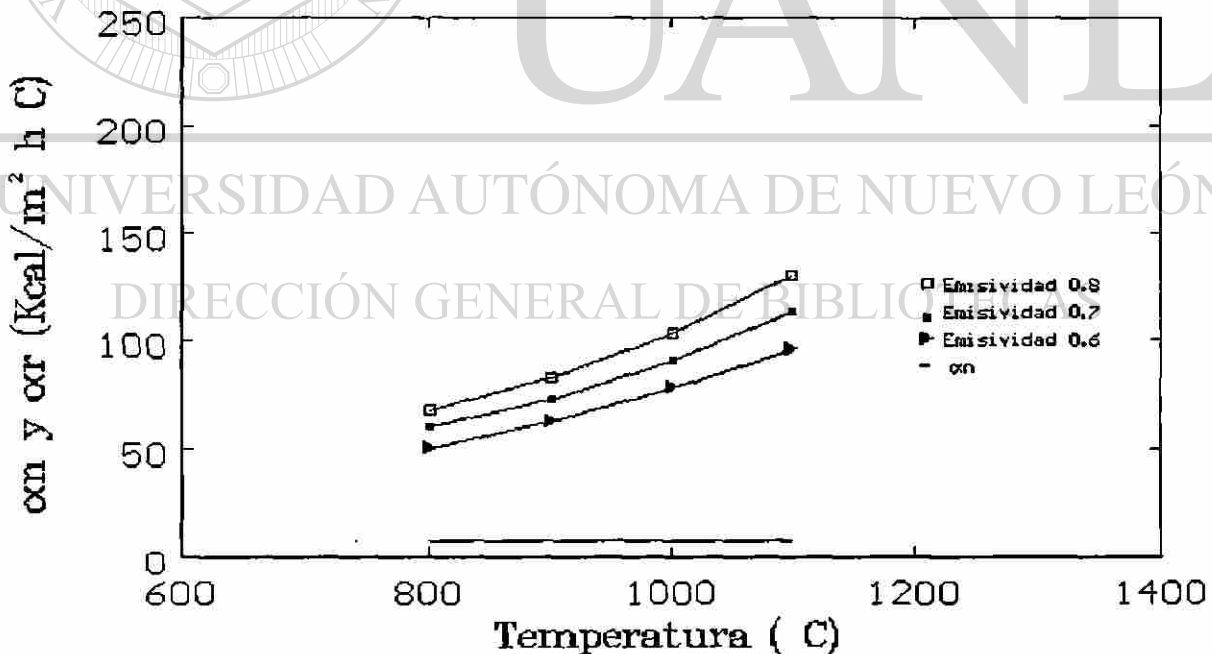


Fig. 3.5. Relación entre la temperatura superficial y los coeficientes de radiación y convección natural.

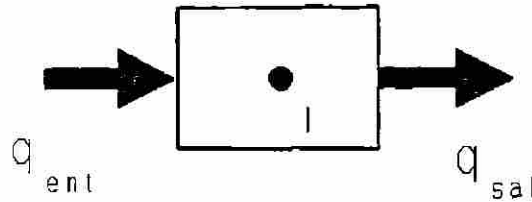
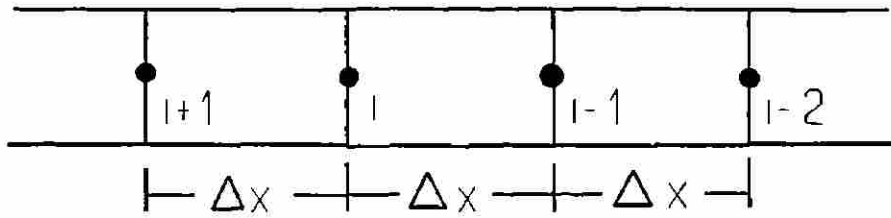


Fig.3.6. Análisis de flujo de calor.

que, para el caso para flujo turbulento se tiene:

$$\alpha_n = 0.14 \lambda_a (Gr \cdot Pr)^{\frac{1}{3}} / b \quad (3.4.3)$$

donde  $\lambda_a$  es la conductividad del medio,  $Gr$  es el número de Grashof,  $Pr$  es el número de Prandtl y  $b$  es es el ancho de la lámina.

Se supone que la emisividad del material es constante,  $Leduc^{20}$  toma un valor de 0.84, en tanto que Hollander<sup>21</sup> y Kokado<sup>23</sup> manejan un valor de 0.8.

### 3.5.SOLUCION DE LA ECUACION DIFERENCIAL DE CONDUCCION DE CALOR.

Como se mencionó anteriormente la Ec. 3.3.2 describe la pérdida de calor del cuerpo; no se encuentra reportada ninguna solución analítica a ella, dada la dependencia de la difusividad

(K) con la temperatura y las condiciones a la frontera que se tienen; los trabajos que reportan soluciones a este problema emplean métodos numéricos, siendo la técnica de diferencias finitas la más común<sup>19-21,24,27</sup>. Esta solución numérica se obtiene del análisis del flujo de calor que se muestra en la Fig. 3.6. En ella se muestra un pequeño elemento, en el que la cantidad de calor que entra, en un intervalo de tiempo, es igual a la cantidad de calor que sale mas la cantidad de calor que gana o pierde por reacción, deformación u otro fenómeno.

La solución numérica tiende a la solución real cuando, el incremento de tiempo en que se computa el flujo de calor ( $\Delta t$ ) cumple con el criterio de estabilidad<sup>28</sup>:

$$\Delta t \leq \frac{\Delta x^2}{2K} \quad (3.5.1)$$

Hollander<sup>21</sup> utiliza un  $\Delta t$  igual  $10^{-3}$  seg el cual se incrementa gradualmente hasta 10 seg, otros autores<sup>20,24,29</sup> utilizan el criterio para 2 dimensiones:

$$\Delta t \leq \frac{d_2^2 (n - \frac{3}{4}) d_1}{2n\alpha (d_1 + d_2)} \quad (3.5.2)$$

donde  $n$  es el número de elementos en que se divide la mitad del espesor,  $\alpha$  representa la difusividad y  $d_1, d_2$  son las dimensiones en el ancho y espesor respectivamente.

Las Figs. 3.7 y 3.8 muestran los resultados de la simulación del enfriamiento de lámina de acero obtenidos por Hollander<sup>21</sup> y

Colás<sup>24</sup> respectivamente. En estas figuras se puede ver la evolución de la temperatura para un acero efervesciente de bajo carbono, los puntos mostrados en las figuras son medidas hechas con pirometros, mostrando que los modelos cumplen en muy buena medida.

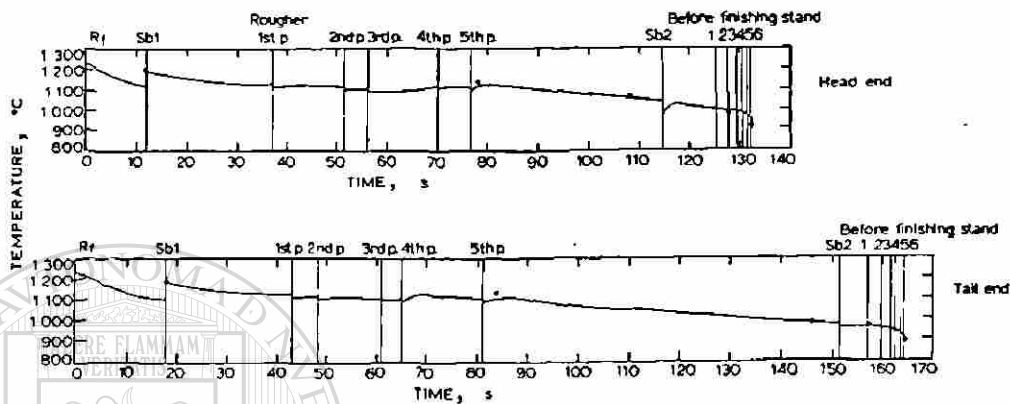


Fig. 3.7. Modelación térmica<sup>21</sup>.

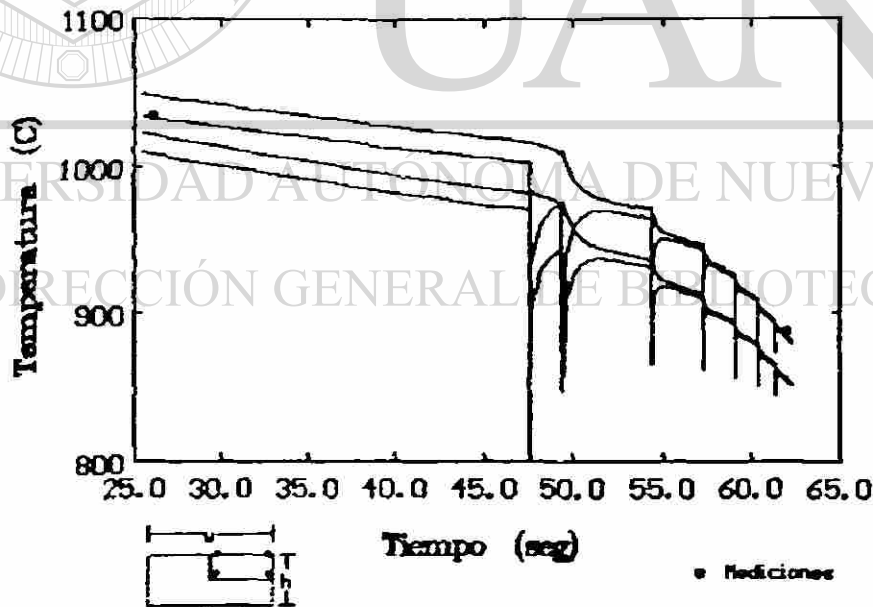


Fig.3.8. Modelación térmica<sup>24</sup>.

### 3.6.- CONCLUSIONES.

Se concluye que durante la laminación en caliente las pérdidas de calor disminuye al formarse la capa aislante de óxido. Estas pérdidas de calor, como se vió, son debidas principalmente a la radiación y en menor medida a la convección; adicionalmente se tiene el problema de conducción de calor entre las películas formadas por los diferentes óxidos y el acero.

Slowik<sup>22</sup> es el único investigador que reporta las propiedades térmicas de cada óxido que forma parte de la capa total, sus resultados se pueden comparar con los obtenidos por Taylor<sup>26</sup>, que muestran un comportamiento similar a temperatura relativamente bajas, en tanto que divergen a temperaturas elevadas, lo que se puede atribuir a las condiciones experimentales. La posterior modelación del flujo de calor a través de la capa de óxido (por medio de diferencias finitas), se llevará a cabo usando los datos experimentales de Slowik<sup>22</sup>.

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## CAPITULO 4

### DEFORMACION DE LA CAPA DE OXIDO

#### 4.1.-INTRODUCCION.

Durante el enfriamiento de la lámina, a altas temperaturas se generan esfuerzos en la capa de óxido, los cuales provocan una pérdida de adherencia de ésta. En el presente capítulo se tratará el tipo de esfuerzos generados y los efectos que sufren dichas capas, además del papel que juega la cinética de crecimiento, la velocidad de deformación y las propiedades mecánicas en la generación de estos esfuerzos.

#### 4.2.-EVIDENCIA DE LA GENERACION DE ESFUERZOS.

La evidencia más obvia de la generación de esfuerzos durante la oxidación es la falla de la capa misma de una manera que claramente muestra un sistema de esfuerzos que actúan en el plano de la interfase; las fracturas por esfuerzos tensiles se extienden como cuñas en la superficie, tal y como se muestra en la Fig. 4.1a, en tanto que el abultamiento mostrado en la Fig. 4.1b son el resultado de esfuerzos compresivos en la película.

Otro tipo de observaciones<sup>31</sup> (Berkeley Nuclear Laboratories de C.E.G.B.) muestran cambios en el substrato de la capa, mismos que son atribuidos a la termofluencia del óxido debida al aumento de los esfuerzos.

Los métodos experimentales más usados en la evaluación de los esfuerzos dentro de la capa de óxido se dividen en dos clases: a) doblés de una cinta, la cual se sujeta en un extremo y

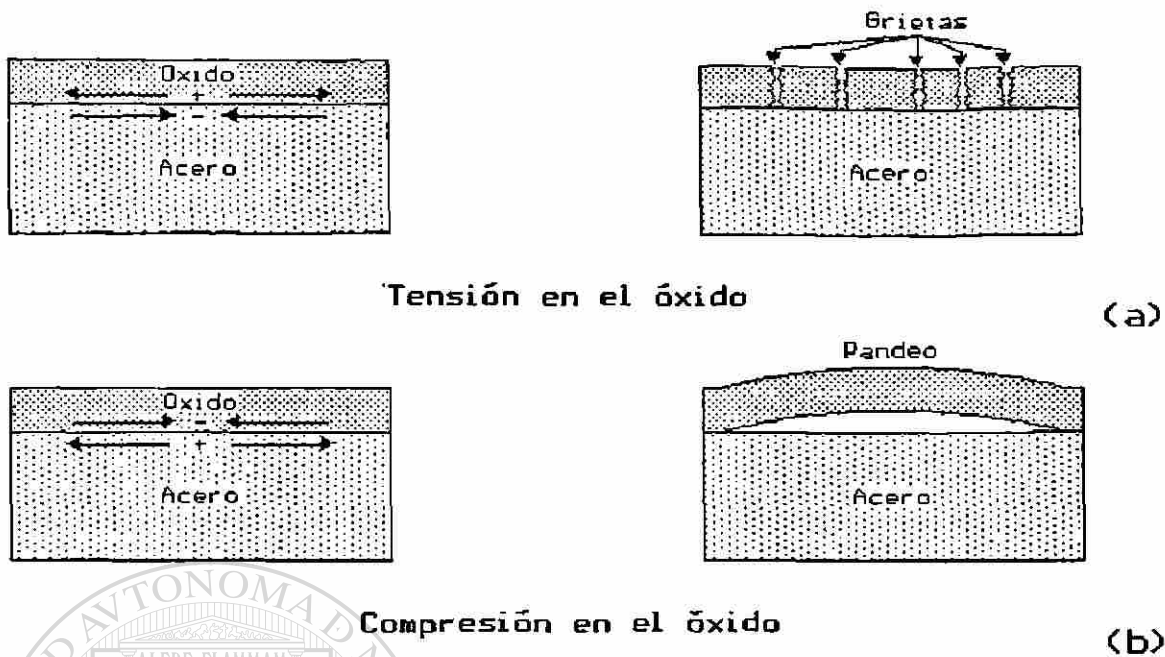


Fig. 4.1. Tipos de fractura en la capa lo cual indica la existencia de esfuerzos en los óxidos.

es oxidada en un sólo lado de la muestra, Fig. 4.2, Crouch<sup>30</sup> en su trabajo utiliza este método para la obtención de las curvas de termofluencia de la hematita; b) expansión o contracción de una hélice, la cual es oxidada en un sólo lado, Fig. 4.3, Mitchell<sup>36</sup> utilizó en su trabajo este método obteniendo los esfuerzos en las tres capas de óxido en el acero.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 4.3-ORIGEN DE LOS ESFUERZOS EN LA PELICULA DE OXIDO.

Los esfuerzos dentro de la capa de óxido han generado discusiones sobre su origen, el cual se asocia con el crecimiento del óxido. Los primeros en considerar en detalle estos esfuerzos fueron Pilling y Bedworth<sup>43</sup>, sus resultados se tratarán primero debido a su significado histórico y por la predicción del

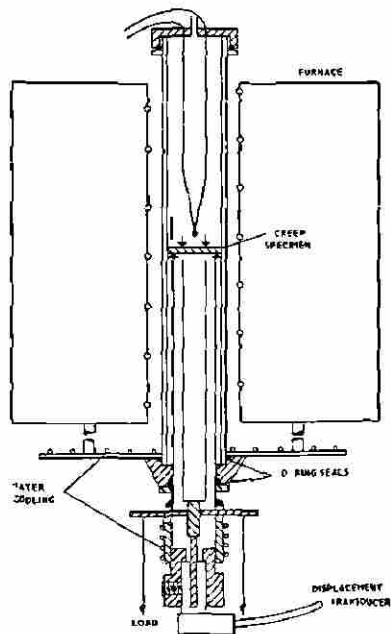


Fig. 4.2. Esquema de equipo utilizado en pruebas de termofluencia<sup>30</sup>.

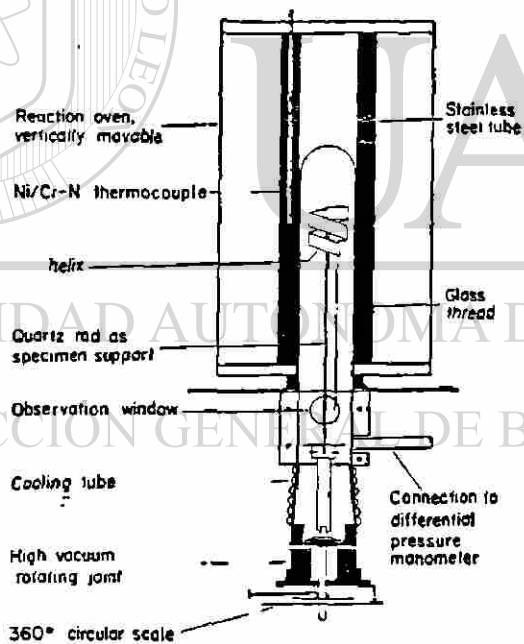


Fig. 4.3. Esquema de contractometro en espiral<sup>40</sup>.

signo de los esfuerzos dentro del óxido; además se tratará algunos otros tipos de esfuerzos que se pueden producir dentro de la capa.

#### 4.3.1.-MODELO DE PILLING-BEDWORTH.

Se supone que el ion de oxígeno es el que difunde en la capa y consecuentemente la transición de una red metálica a una red catiónica en el óxido se produce una dilatación homogénea. Si se supone que esta dilatación es mas o menos isotrópica (o que la anisotropía promedio sea solamente sobre la superficie de la muestra) entonces el signo y la magnitud de los esfuerzos son relacionados a  $(1-PRB)$ , donde PRB es la relación de Pilling-Bedworth, definida como:

$$PBR = \frac{\text{Vol. por ion metálico en el óxido}}{\text{Vol. por átomo metálico en el metal}} \quad (4.3.1)$$

de esta ecuación se deduce que un valor menor a 1 indica un óxido poroso con esfuerzos de tensión, mientras que una relación mayor a la unidad indica un óxido compactado por esfuerzos comprensivos lo que demuestra una lenta velocidad de oxidación<sup>36</sup>. Mitchell<sup>36</sup> utiliza los datos mostrados en la Tabla 4.1 para determinar el signo de los esfuerzos en la hematita, teniendo como sustrato la magnetita (ya que el ion que difunde es el oxígeno), encontrándose que los esfuerzos son comprensivos ( $PRB=1.02$ ). Utilizando un modelo similar al de Pilling y Bedworth, Mitchell<sup>36</sup> propone en la interfase magnetita-wustita en donde el Hierro es la especie que difunde un modelo en el cual es difícil entender como la diferencia en el

Tabla 4.1				
Fase	Parámetros de red (nm)	Unidades por celda	Vol. por átomo de Fe ( $\times 10^{-3}$ nm)	Vol. por átomo de O ( $\times 10^{-3}$ nm)
Fe	a=0.2866	2	11.78	-
FeO	a=0.4308	4	21.26	19.99
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	a=0.8394	8	24.64	18.48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a=0.5034 c=1.3749	6	25.15	16.77

volumen ocupado por un átomo de hierro podría tener un significado físico en la determinación de los esfuerzos en la interfase. De aquí que proponga un cambio en la relación de Pilling-Bedworth, donde se intercambian las posiciones de oxígeno por las del hierro, y se exprese en función de las razones entre volúmenes aniónicos:

$$AVR = \frac{V_{OFeO}}{V_{OFeO}} \quad (4.3.2)$$

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

de donde  $V_O$  es el volumen del óxido por átomos de oxígeno. Los resultados obtenidos por Mitchell<sup>36</sup> se muestran en la Fig. 4.4.

#### 4.3.2.-ESFUERZOS EPITAXIALES.

Durante el crecimiento epitaxial, esto es, cuando el espesor de la capa es de sólo algunos nanómetros, la tensión residual es relativamente poco importante, pero a medida que aumenta el espesor

de la película y particularmente cuando se forman hendiduras debido a otras causas, la tensión puede conducir a la falla mecánica local<sup>4</sup>.

#### 4.3.3.-CAMBIOS DE COMPOSICION.

Si la composición del óxido o del metal cambia cerca de la interfase se pueden desarrollar esfuerzos de gran magnitud cerca de la interfase<sup>39</sup>, tal y como acontece en el caso del hierro, en el cual se producen la wustita y magnetita con diferentes intervalos estequiométricos.

#### 4.3.4.-ESFUERZOS DEBIDO A DEFECTOS PUNTUALES.

El crecimiento de la capa de óxido siempre va acompañado por un gradiente de defectos puntuales (vacancias) las cuales, como se sabe, son los causantes del crecimiento de dicha capa. Se encuentra experimentalmente que las vacancias no son eliminadas

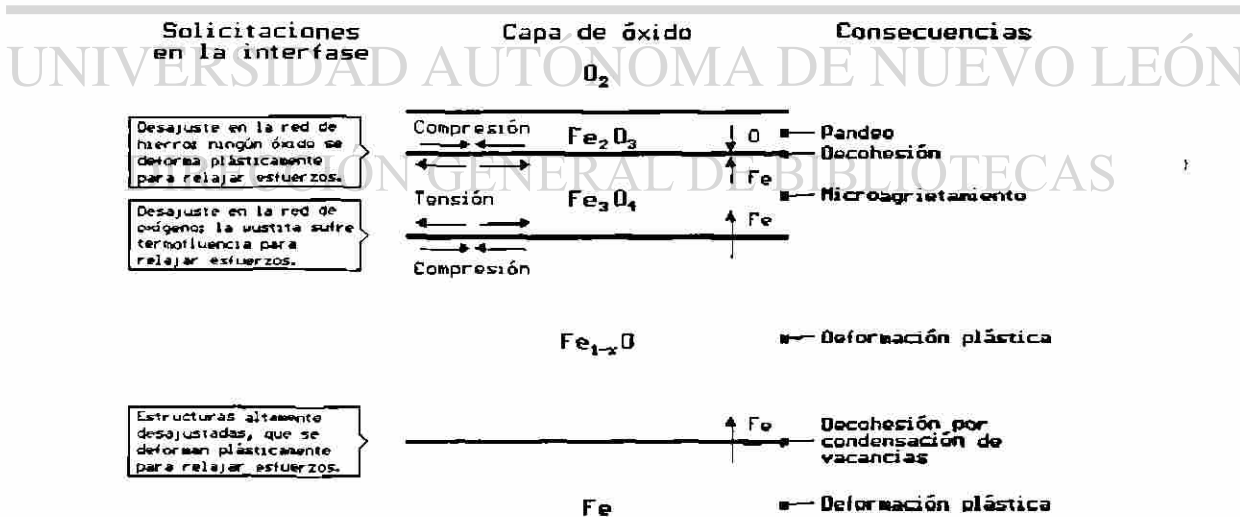


Fig. 4.4. Estado de esfuerzos y sus consecuencias en los óxidos de hierro.

en la interfase óxido-metal, sino que migran hacia el interior del metal, generando el gradiente cuya magnitud se relaciona a su velocidad de condensación. Este gradiente es un generador de esfuerzos en la interfase, como lo sugiere Jaenieck<sup>40</sup>. Si estos esfuerzos sobrepasan un cierto nivel, se pueden generar poros o grietas dentro del metal base, a los que difundiría el oxígeno de la atmósfera oxidándose las paredes de estas cavidades.

#### 4.4.-ADHESION DE LA CAPA DE OXIDO.

Se sabe que en la interfase del óxido y el metal los enlaces son esencialmente atribuidos a una adhesión entre los átomos del acero con los átomos del óxido. A partir de la consideración de ligadura ideal sin defectos se puede calcular la fuerza necesaria para poder desprender la capa de óxido del metal, la cual es aproximadamente de  $200 \text{ N/mm}^2$  para enlaces secundarios y superior de  $5000 \text{ N/mm}^2$  para los enlaces principales (del tipo químico)<sup>33</sup>.

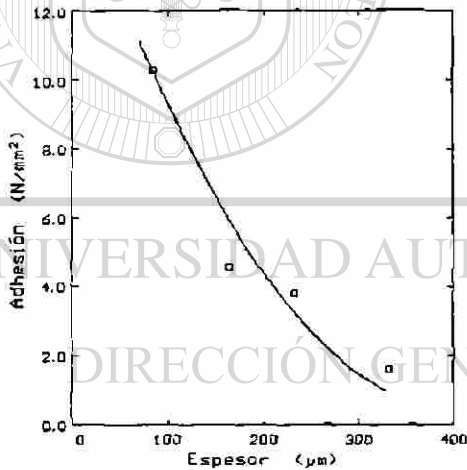
Los esfuerzos internos juegan un papel importante en la ligadura, además de los esfuerzos mencionados anteriormente, se debe añadir la diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica. La diferencia entre dichos coeficientes entre el acero y el óxido, Tabla 4.2, puede ocasionar la formación de grietas o poros en el óxido.

Para explicar la adhesión de la capa de un óxido se tiene que tomar en cuenta los espesores, composición y la temperatura de la capa de óxido, Fig. 4.5, Del trabajo de Hermann<sup>34</sup> se observa un decremento en la adhesión de la capa conforme esta aumenta, lo que

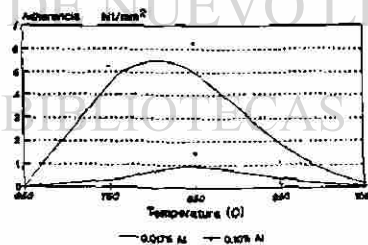
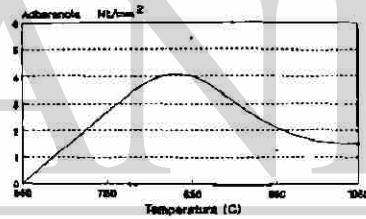
puede ser atribuido al incremento de los esfuerzos entre el óxido y el metal.

Hermann<sup>34</sup> en su artículo muestra el papel que juegan elementos como el aluminio, silicio y fósforo en la reducción de la adhesión

Tabla 4.2		
Fase	Coefficiente de expansión $\times 10^6$	Temperatura ( $^{\circ}\text{K}$ )
$\text{FeO}^{44}$	15.2	373-1373
$\text{Fe}^{22}$	20.0	1073-1373



(a)



(b)

Fig. 4.5. Relación de adherencia de la película de óxido en función (a) espesor y (b) composición en función de la temperatura<sup>34</sup>.



de la capa de óxido, en tanto otros como el azufre y cobre le permiten un cierto relajamiento de esfuerzos al impartirle una cierta plasticidad. De igual manera Robertson<sup>33</sup> reporta un esfuerzo de cedencia de la magnetita a bajas temperatura (400 a 600°C) tomando en cuenta la cinética de crecimiento de la capa (aproximación lineal):

$$\sigma_y = 4 \left( \frac{2\dot{\epsilon}}{K_D} \right)^{\frac{1}{2}} \gamma E \quad (4.4.1)$$

en donde  $\dot{\epsilon}$  representa la velocidad de deformación,  $\gamma$  representa la energía superficial y  $E$  el modulo de elasticidad, esta fórmula es aplicable únicamente antes de la aparición de la wustita.

Por su parte Schütze<sup>41</sup> en su trabajo obtiene la distribución de esfuerzos en una costra creciente la cual al mismo tiempo se deforma a una velocidad constante, considerando que la deformación en la costra es constante y donde el crecimiento de la misma se da en la parte libre de esfuerzos.

El aumento de los esfuerzos en estas zonas son proporcionales al tiempo:

$$\sigma_o = E \dot{\epsilon} t \quad (4.4.2)$$

para una costra de espesor  $d$  y a un tiempo  $t$  dado por

$$t = \frac{d^2}{2 K_p} \quad (4.4.3)$$

si se forma una zona libre de deformación y donde  $0 < y < d$

$$t_y = \frac{y^2}{2 K_p} \quad (4.4.4)$$

después de un intervalo de tiempo

$$\Delta t = \frac{1}{2 K_p} (d^2 - y^2) \quad (4.4.5)$$

por lo que la distribución de esfuerzos en la zona y es dada por:

$$\sigma_o(y) = \frac{E\epsilon}{2K_p} (d^2 - y^2) \quad (4.4.6)$$

Manning<sup>38</sup> presenta resultados de laboratorio de donde obtiene un criterio para la formación de dos superficies en función del espesor de la capa en la que se generan esfuerzos compresivos:

$$\epsilon_c \leq \sqrt{\frac{By}{hE}} \quad (4.4.7)$$

donde  $\epsilon_c$  representa la deformación elástica crítica para la generación de dos superficies,  $B$  es una constante aproximadamente igual a 4,  $h$  es el espesor de la capa, dicha relación se modifica para el caso de esfuerzos tensiles, en que la deformación crítica depende de la raíz cuadrada del espesor<sup>36</sup>; en la Fig. 4.6 se muestra el mapa de espesor de la capa contra deformación crítica obtenida para esfuerzos tensiles y compresivos donde la integridad de la capa se mantiene dentro de esta región, por lo que las

deformaciones durante la oxidación sin relajación pueden ser evaluadas.

#### 4.5. DEFORMACION DEL OXIDO.

La generación de la costra la cual consiste de los tres sustratos, donde a altas temperaturas la adherencia en las interfases es mayor que la de metal-óxido<sup>45</sup>, según Blasevic<sup>46</sup> el comportamiento de la escama en el lingote durante el desbaste se rompe como se muestra en la Fig. 4.7, durante los siguientes pases el óxido se vuelve más frágil debido a la disminución de su temperatura, debido a la fractura de la capa, esta deja metal descubierto que se oxida inmediatamente. El óxido después de varios pases es embebido en el acero.

El planchón antes de entrar al molino continuo es descascarado y el óxido se retira generando posteriormente óxido secundario. Durante el paso a través del molino se tiene un crecimiento de la capa y disminución de la temperatura; el ángulo de mordida es muy pequeño, lo que genera pequeñas fracturas, generando después un crecimiento de óxido en las partes expuestas.

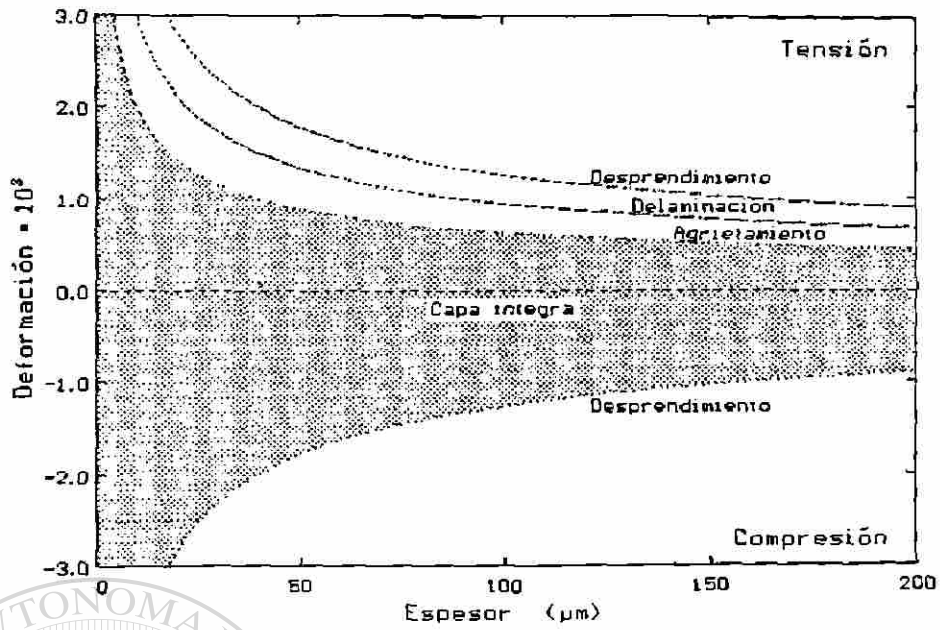
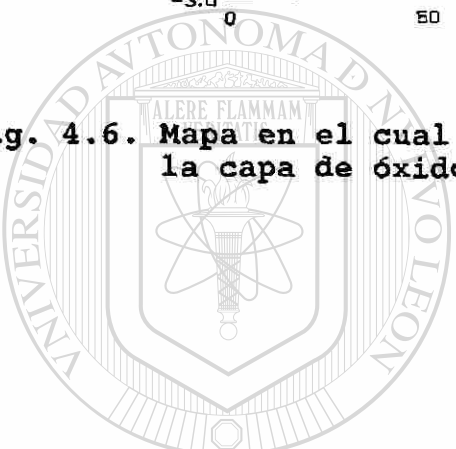


Fig. 4.6. Mapa en el cual se muestran las regiones de la falla de la capa de óxido<sup>32</sup>.



U A N L

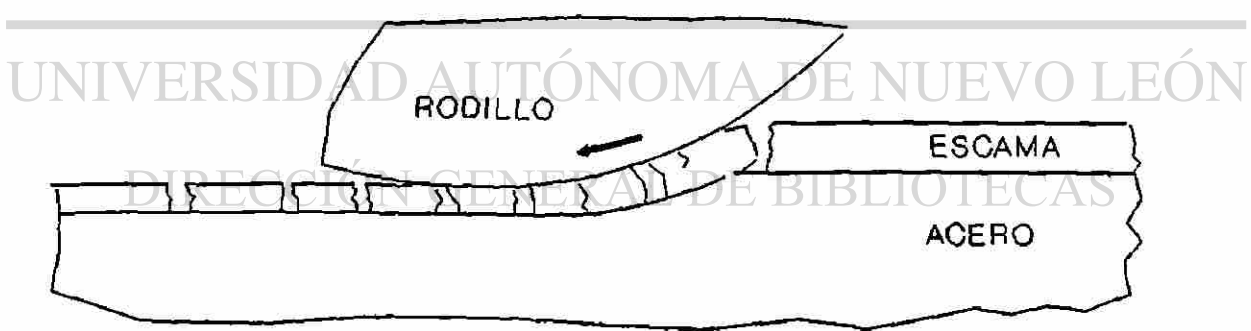


Fig. 4.7. Esquema del comportamiento durante el desbaste del acero<sup>45</sup>.

#### 4.6. CONCLUSIONES.

Durante el enfriamiento de la lámina se generan esfuerzos en la interfase debido a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de óxido y metal. De acuerdo a lo que reporta Hermann<sup>34</sup>, la adherencia de la capa disminuye conforme el espesor del óxido aumenta. Por otra parte Robertson y Manning<sup>33</sup> deducen el valor del esfuerzo de cedencia en función de las constantes de crecimiento de la capa de óxido. Hermann<sup>34</sup> evidencia el efecto de los elementos aleantes en la generación de esfuerzos. En este trabajo se tomará el trabajo de Manning<sup>32</sup> donde se considera la generación de esfuerzos sin relajación debido a una deformación constante y un crecimiento parabólico.

Es posible que durante el paso de la cinta por los molinos reductores la capa de óxido se rompa, dejando parte de la superficie descubierta regenerándose nuevamente tan pronto el planchón quede expuesto al aire, pero como en los últimos pasos del molino continuo el ángulo de mordida es pequeño<sup>45</sup>, las grietas que se generan en el óxido no deberán ser muy grandes.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPITULO 5

### FENOMENOS DE TRANSPORTE Y DEFORMACION DE LA CAPA DE OXIDO.

#### 5.1.-INTRODUCCION.

La capa de óxido que cubre al acero se enfría al mismo tiempo que crece, por lo que, como se vió en el capítulo anterior, se originan esfuerzos dentro del óxido que pueden generar su desprendimiento o agrietamiento. En este capítulo se modelarán los perfiles de temperatura, la cinética de crecimiento y la generación de esfuerzos en el óxido; factores que influyen en la fractura y posterior desprendimiento de la capa de óxido.

#### 5.2.-MODELO DE CRECIMIENTO DE LA CAPA DE OXIDO.

Como se ha visto en la revisión de literatura presentada en el Capítulo 2, la velocidad de crecimiento de los óxidos cumple con la ley de crecimiento parabólico, en donde el espesor de la capa que es descrito por la Ec. 2.5.1; depende de la constante de crecimiento parabólico ( $K_p$ ).

Del trabajo de Himmel<sup>2</sup> se tiene que  $K_p$  es de la forma:

$$K_p = \left( \frac{2 M_2 f_2 K_r}{|Z_2| \rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.2.1)$$

de donde  $M_2$  y  $|Z_2|$ , representan la masa atómica y la valencia del oxígeno respectivamente,  $f_2$ , es el porcentaje de oxígeno en el óxido,  $\rho$  es la densidad del óxido y  $K_r$  es la constante rotacional, la cual es descrita por la Ec. 2.6.7. De la literatura<sup>2,3</sup> se tiene

que el ion que difunde en la capa de óxido es el hierro, por lo que la Ec. 2.6.7 se reduce a:

$$K_I = C_{eq} \int_{a_o'}^{a_o''} \frac{Z_1}{|Z_2|} D_{Fe} d \ln a_o \quad (5.2.2)$$

donde  $C_{eq} = Z_1 C_1 = |Z_2| C_2$  es la concentración de iones de metal o no metal en equivalentes por centímetro cúbico,  $a_o'$  y  $a_o''$  son las actividades en las fronteras del óxido.

Al considerar al óxido como una solución sólida iónica, la actividad del oxígeno dentro del compuesto se puede expresar en función de la presión parcial de oxígeno, mismo que depende del tipo de reacción que acontezca en la superficie. Puesto que la reacción en la superficie del óxido expuesto al aire está dada por:



la actividad del oxígeno al interior de la capa de óxido se puede expresar como:

$$a_o = B P_o^{\frac{1}{n}} \quad (5.2.4)$$

en donde  $B$  es un parámetro que depende de la temperatura. Este valor puede ser obtenido mediante la suposición de que la actividad en la interfase metal-wustita es igual a 1, caso que se presentaría si se tuviera el metal desnudo en una atmósfera de oxígeno puro;  $n$  es una constante que depende del tipo de defectos de la capa

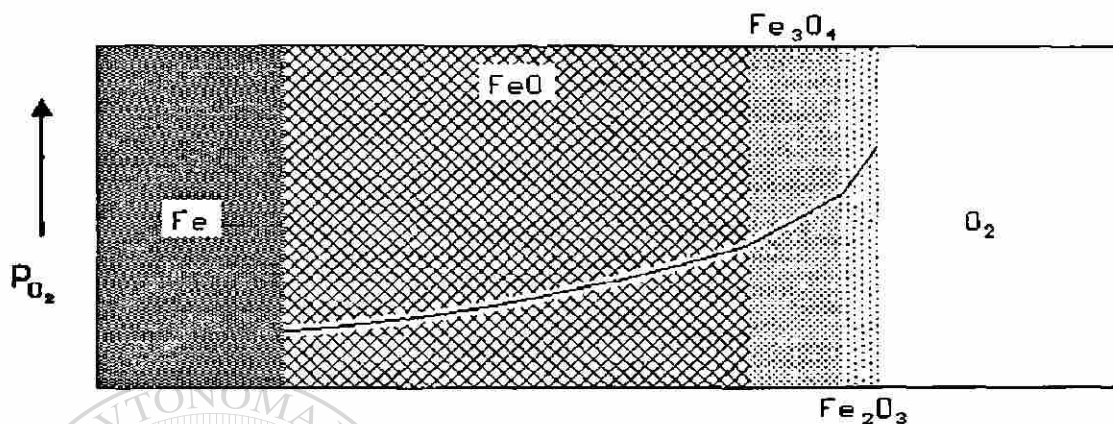


Fig. 5.1. Perfil de presiones parciales dentro de la capa de óxido.

particular.

Se puede suponer que dentro de la capa de óxido existe un gradiente de concentración lo que generará un gradiente de presiones parciales, Fig. 5.1, que afectará a la actividad local del oxígeno.

Bajo esta suposición  $P_o$  se obtiene de la forma:

$$P_o = P_{o_2}^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-\Delta G}{2RT}\right) \quad (5.2.5)$$

en donde  $\Delta G$  es la energía de disociación de la molécula de oxígeno,  $P_{O_2}$  corresponde a la presión parcial de oxígeno en equilibrio de



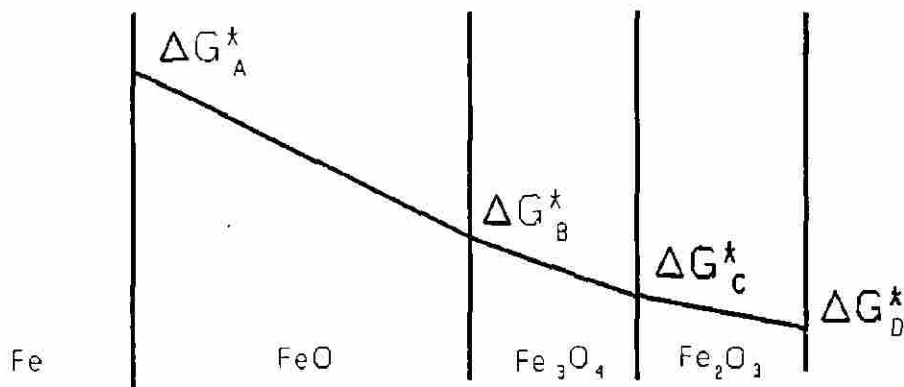


Fig. 5.2. Determinación del valor de  $\Delta G^*$  mediante la interpolación lineal de aquellos valores en equilibrio en las interfaces.

La integral de esta última ecuación puede ser simplificada al determinar la relación paramétrica que guardan  $N_2/N_1 D_{Fe}$  y el logaritmo natural de la actividad de oxígeno. El empleo de datos termodinámicos permite comprobar que dicha relación pueden ser ajustada a una cuadrática (Fig.5.2) de la forma:

$$\frac{N_2}{N_1} D_{Fe} = d_1 + d_2 \ln a_o + d_3 [\ln a_o]^2 \quad (5.2.12)$$

donde  $d_1$ ,  $d_2$  y  $d_3$  dependen de la temperatura y de la capa de óxido.

Himmel<sup>2</sup> utiliza respectivamente valores de concentración de 0.0832, 0.0897 y 0.0983 gramos por mol de oxígeno por centímetro cúbico de óxido para la wustita, magnetita y hematita en la

solución de la Ec.5.2.2. Así mismo , que  $n$  es igual a uno<sup>2</sup>, de 3 en la magnetita<sup>4</sup> y de 2 para la hematita<sup>4</sup>. Los valores de  $f$  utilizados son de 23.7% de 0 para la wustita, de 27.7% de 0 para la magnetita y 30.06% en 0 para la hematita.

De esta forma, para evaluar, el espesor del óxido a cualquier instante, se calcula  $K_p$  en función de la temperatura por medio de la Ec. 5.2.1 y el ajuste mostrado en la Fig. 5.3.

### 5.3.-TRANSFERENCIA DE CALOR A TRAVES DE LA CAPA DE OXIDO.

El problema de transferencia de calor se resuelve utilizando el método de diferencias finitas en una dimensión, tal y como se muestra en la Figura 3.6, suponiendo que la pérdida de calor es en la superficie.

El perfil de temperatura dentro de la lámina se determina utilizando la relación de flujo de calor:

$$q_{ent} = \Delta U + q_{sal} \quad (5.3.1)$$

Se supone que la pérdida de calor de la lámina en la parte inferior y superior es la misma, lo que constituye un problema simétrico, y, por lo tanto, el flujo de calor en el centro de la lámina es cero. Utilizando la Ec. 5.3.1 y el método de Crank-Nicolson<sup>44</sup>, tenemos:

$$(1 + \alpha_A) T_N^{n+1} - \alpha_A T_{N-1}^{n+1} = (1 - \alpha_A) T_N^n + \alpha_A T_{N-1}^n \quad (5.3.2)$$

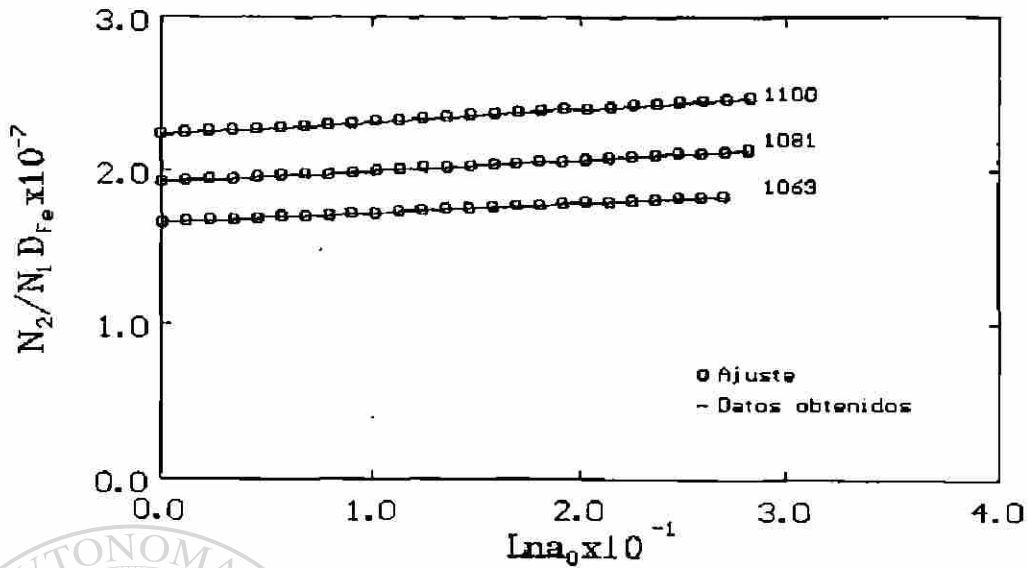


Fig. 5.3. Ajuste entre  $N_2/N_1 D_{Fe}$  y el logaritmo natural de la actividad del oxígeno en la wustita.

en donde:

$$\alpha_A = \frac{K_A \Delta t}{L^2 \Delta x^2} \quad (5.3.3)$$

donde  $K_A$  es la difusividad del acero,  $\Delta t$  el intervalo de tiempo,  $T_N^n$  representa la temperatura en el nodo  $N$  a un tiempo  $t$  y  $T_N^{n+1}$  es el tiempo a  $t+\Delta t$ ,  $L$  es la mitad del espesor de la lámina y  $\Delta x$  es el inverso del número de nodos

Aplicando la Ec. 5.3.1 para los elementos dentro del metal tenemos:

$$(1+\alpha_A) T_i^{n+1} - \frac{\alpha_A}{2} T_{i-1}^{n+1} - \frac{\alpha_A}{2} T_{i+1}^{n+1} = (1-\alpha_A) T_i^n + \frac{\alpha_A}{2} T_{i-1}^n + \frac{\alpha_A}{2} T_{i+1}^n \quad (5.3.4)$$

En la superficie de la lámina se tiene como condición a la frontera el enfriamiento por convección y radiación. El coeficiente de transferencia de calor se determina por el método desarrollado por Harding<sup>29</sup>, Ec. 3.4.1, con un valor de  $b$  igual a  $0.01224 \times 10^3$  y una emisividad de 0.84:

$$(1 + b\alpha_R + c\alpha_R [T_1^{n+1}]^3 + \alpha_A) T_1^{n+1} - \alpha_A T_2^{n+1} = (1 - b\alpha_R - c\alpha_R [T_1^n]^3 + \alpha_A) T_1^n + \alpha_A T_2^n \quad (5.3.5)$$

El sistema de ecuaciones no lineales planteado por las Ecs. 5.3.4 y 5.3.5 se resuelve por el método de Newton, Apéndice A.

El perfil de temperatura en la capa de óxido se obtiene a partir de la temperatura en la superficie, calculada en el paso anterior, y se prescribe en la interfase metal-óxido. El problema de transferencia de calor se maneja como el de un cuerpo compuesto de tres materiales diferentes (como se vió en el Capítulo 3). Utilizando la Ec. 5.3.1 obtenemos la ecuación que describe la transferencia de calor en la interfase metal-wustita:

$$(1 + \alpha_w) T_N^{n+1} - \frac{\alpha_w}{2} T_{N-1}^{n+1} = (1 - \alpha_w) T_N^n + \frac{\alpha_w}{2} T_{N-1}^n + \frac{\alpha_w}{2} (T_P^n + T_P^{n+1}) \quad (5.3.6)$$

donde  $T_P^n$  y  $T_P^{n+1}$  representa la temperatura prescrita en la interfase metal-óxido.

Las temperaturas en los elementos dentro de la wustita se obtienen por:

$$(1 + \alpha_w) T_i^{n+1} - \frac{\alpha}{2} T_{i-1}^{n+1} - \frac{\alpha_w}{2} T_{i+1}^{n+1} = (1 - \alpha_w) T_i^n + \frac{\alpha_w}{2} T_i^n + \frac{\alpha_w}{2} T_{i+1}^n \quad (5.3.7)$$

donde  $\alpha_w$  es definida como:

$$\alpha_w = \frac{K_w \Delta t}{\Delta x^2} \quad (5.3.8)$$

donde  $K_w$  es la difusividad en la wustita. Las temperaturas en las capas de magnetita y hematita se obtienen por ecuaciones similares a la Ec. 5.3.7, pero con  $\alpha_m$  y  $\alpha_h$  definidas como:

$$\alpha_m = \frac{K_m \Delta t}{\Delta x^2} \quad (5.3.9)$$

$$\alpha_h = \frac{K_h \Delta t}{\Delta x^2} \quad (5.3.10)$$

donde  $K_m$ ,  $K_h$  son las difusividades térmicas de la magnetita y la hematita.

La temperatura en la interfase entre la wustita y magnetita se tienen de la siguiente forma:

$$\left( 1 + \frac{\alpha_m}{1 + \frac{v_w}{v_m}} + \frac{\alpha_w}{1 + \frac{v_m}{v_w}} \right) T_i^{n+1} - \left( \frac{\alpha_m}{1 + \frac{v_w}{v_m}} \right) T_{i+1}^{n+1} = \left( 1 - \frac{\alpha_m}{1 + \frac{v_w}{v_m}} - \frac{\alpha_w}{1 + \frac{v_m}{v_w}} \right) T_i^n + \frac{\alpha_m}{1 + \frac{v_w}{v_m}} T_{i-1}^n + \frac{\alpha_w}{1 + \frac{v_m}{v_w}} T_{i+1}^n \quad (5.3.11)$$

donde  $v_w$  y  $v_m$  son definidas como:

$$v_m = \frac{\kappa_m}{K_m} \quad (5.3.12)$$

y

$$v_w = \frac{\kappa_w}{K_w} \quad (5.3.13)$$

una ecuación similar se emplea para la interfase magnetita-hematita.

Aplicando las condiciones a la frontera en la superficie del óxido se tiene:

$$(1 + b\alpha_R + c\alpha_R [T_1^{n+1}]^3 + \alpha_h) T_1^{n+1} - \alpha_h T_2^{n+1} = (1 - b\alpha_R - c\alpha_R [T_1^n]^3 - \alpha_h) T_1^n$$

$$+ \alpha_h T_2^n + 2c\alpha_R T_0^4 + 2b\alpha_R T_0 \quad (5.3.14)$$

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

donde

$$\alpha_R = \frac{\alpha_h \Delta x L}{\kappa_h} \quad (5.3.15)$$

Este sistema de ecuaciones no lineales se resuelve por el método de Newton (Apéndice A).

El criterio de estabilidad utilizado por el modelo está dado

por:

$$c\alpha_R T_0^4 + b\alpha_R T_0 \leq \frac{1}{4} \quad (5.3.16)$$

mismo que al utilizar un  $\Delta t$  que satisface esta ecuación produce una aproximación a la solución real. Conforme aumenta el espesor de la capa, se incrementa la distancia entre los nodos, lo que produce el incremento de  $\Delta t$ .

#### 5.4.-MODELO DE FRACTURA DE LA CAPA DE OXIDO.

Se ha visto en la literatura, Capítulo 4, que la generación de esfuerzos en la lámina es debida al crecimiento de la capa de óxido y al enfriamiento que sufre la lámina, efectos que pueden provocar el desprendimiento de la capa.

Del Capítulo 2 se sabe que el crecimiento de de la capa de óxido depende de la constante de crecimiento parabólica ( $K_p$ ):

---

$$h^2 = K_p^2 t \quad (5.4.1)$$

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS  
en donde  $h$  representa el espesor de la capa a una temperatura y tiempo determinado.

El modelo supone que la generación de esfuerzos entre la capa de óxido y el metal es causada principalmente por la velocidad de enfriamiento de la lámina, esto es debido a los diferentes coeficientes de dilatación térmica de las fases. Por lo que la deformación en la interfase se puede expresar como:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = (\alpha'_o - \alpha'_A) \Delta T \quad (5.4.2)$$

donde  $\alpha'_o$ ,  $\alpha'_A$  representa los coeficientes de dilatación térmica del óxido y el acero respectivamente,  $\Delta T$ , es la caída de temperatura en un dado intervalo de tiempo.

En este modelo se considera que la capa de óxido está formada sólo por la wustita ya que representa el 94% de la costra, en ella no hay relajación (ausencia de termofluencia)<sup>32</sup>, se supone así mismo que la velocidad de deformación está en función del enfriamiento de la lámina.

Al considerar que el crecimiento de la capa es uniforme, se puede determinar el intervalo de tiempo ( $\Delta t$ ), en el que se produce un cambio en espesor de  $h_0$  a  $h_1$ :

$$\Delta t = \frac{h_1^2 - h_0^2}{K_p^2} \quad (5.4.3)$$

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
multiplicando este tiempo por la velocidad de deformación se <sup>®</sup>  
obtiene la deformación a la que esta sujeta la capa de óxido

$$\varepsilon_{h_0} = \frac{h_1^2 - h_0^2}{K_p^2} \dot{\varepsilon} \quad (5.4.4)$$

por lo que el cambio de energía asociado a la deformación está dado por:

$$\frac{dU}{d\varepsilon} = \sigma A h_0 \quad (5.4.5)$$



donde  $U$  es la energía almacenada debida al crecimiento de la capa,  $\sigma$  son los esfuerzos generados en la costra y  $Ah_0$  representa el volumen de la capa.

Por otra parte, los esfuerzos en la capa se pueden sustituir como el producto de la deformación ( $\epsilon$ ) por su módulo de elasticidad ( $E$ ) y el diferencial de la deformación se obtiene de la Ec. 5.4.4, lo que resulta que la energía por unidad de superficie almacenada en la escama de espesor  $h$  es:

$$\frac{U}{A} = \frac{4}{15} \cdot \frac{\epsilon^2 E h^5}{K_p^4} \quad (5.4.6)$$

donde  $E$  corresponde al modulo de elasticidad del óxido. Si la capa de óxido se deformara al final de su crecimiento la energía por unidad de superficie almacenada se transformaría a:

$$\frac{U}{A} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\epsilon^2 E h^5}{K_p^4} \quad (5.4.7)$$

### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

de donde se deduce la importancia de incorporar el cálculo de la deformación durante el periodo de crecimiento. Por lo que se puede observar que la energía almacenada durante el crecimiento de la capa es 8/15 de la energía almacenada si la deformación se aplicara al final del crecimiento, por lo que se considerara que la energía almacenada es de 8/15 y no 4/15. Igualando esta energía a la energía superficial crítica ( $\gamma$ ) a la cual se pierde la adherencia

en la interfase metal-óxido, el espesor crítico ( $h_c$ ) al cual se desprendería la capa es:

$$h_{crit} = \left( \frac{15 \cdot \gamma K_p^4}{8 E \xi^2} \right)^{\frac{1}{5}} \quad (5.4.8)$$

donde  $K_p$  se define en la Sec. 5.2 y  $\gamma/E$  tiene un valor de  $4 \times 10^{-11} \text{m}$  (Manning<sup>32</sup>).

La predicción de la pérdida de adherencia de la capa de óxido durante el proceso de laminación se determina mediante la obtención de la caída de temperatura y el crecimiento de la capa y la comparación con el espesor crítico al cual se pierde la adherencia. Un proceso similar se realiza para el caso de lámina dentro del molino continuo, los perfiles de temperatura dentro del acero y el óxido se toman de la literatura<sup>24</sup>.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPITULO 6

### RESULTADOS Y DISCUSION

#### 6.1.-INTRODUCCION.

La modelación de la ruptura y desprendimiento de la capa de óxido requiere del conocimiento de la cinética de crecimiento, así como el perfil de temperaturas en su interior. Es importante también reconocer el efecto que tienen los estados de sollicitación tensil y compresivos sobre el espesor crítico de la capa de óxido.

#### 6.2.-CINETICA DE CRECIMIENTO DE LA CAPA DE OXIDO.

El crecimiento está basado en las condiciones de equilibrio del hierro y el oxígeno, representadas por su diagrama de fases y en la difusividad de los iones de hierro en los diferentes componentes. En la Fig. 6.1 se grafican los coeficientes de crecimiento parabólico obtenidos de acuerdo a las Ecs. 5.2.1 y 5.2.2, en esta figura se puede apreciar la alta concordancia entre los valores calculados y obtenidos experimentalmente<sup>9</sup> en la wustita, este ajuste se mantiene en buena medida en la magnetita, sin embargo difieren en la hematita. La razón de esta falta de ajuste puede deberse a la suposición de la existencia de un intervalo de concentraciones de oxígeno, siendo que para la hematita este intervalo sólo existe a muy altas temperaturas. En el modelo se propone un intervalo de concentraciones de 30.04 a 30.06% de Oxígeno en peso. Es conveniente mencionar que el modelo puede ser correcto y la discrepancia entre mediciones y predicciones

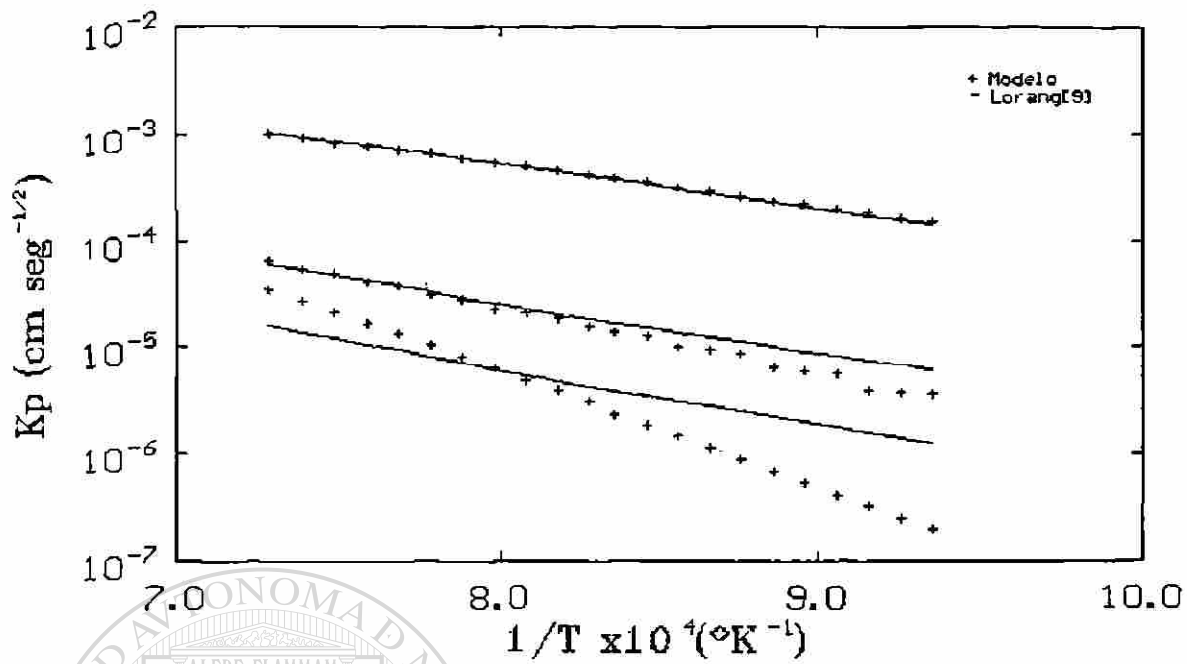


Fig. 6.1. Constantes de crecimiento parabólico obtenidas de los factores termodinámicos y cinéticos.

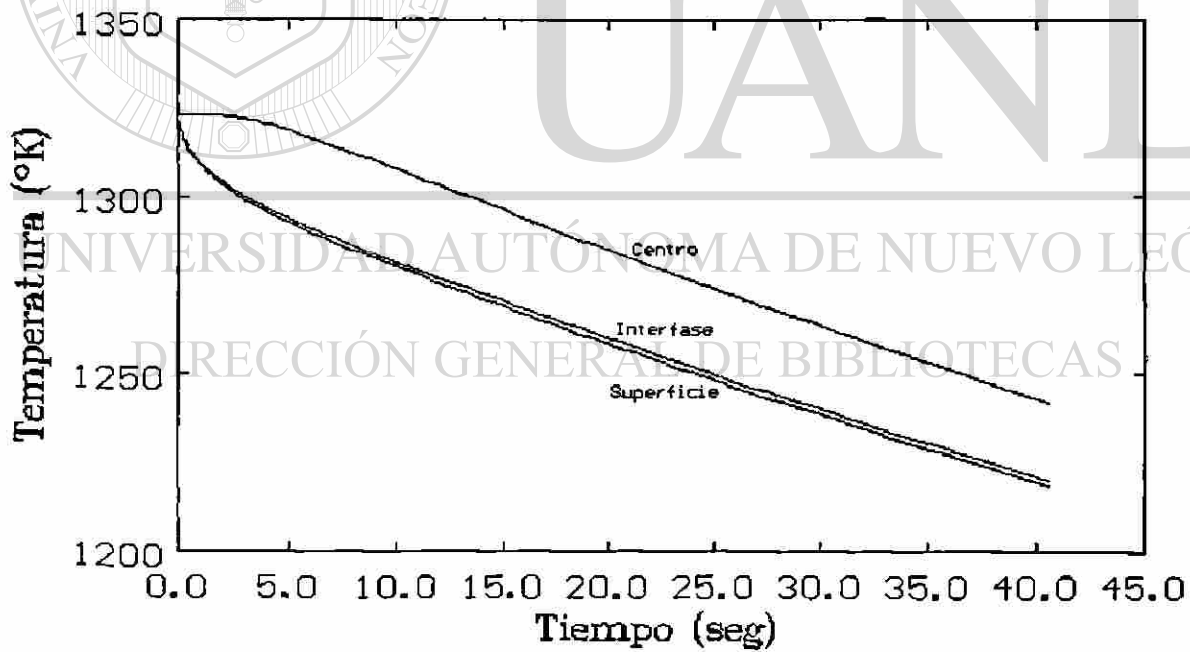
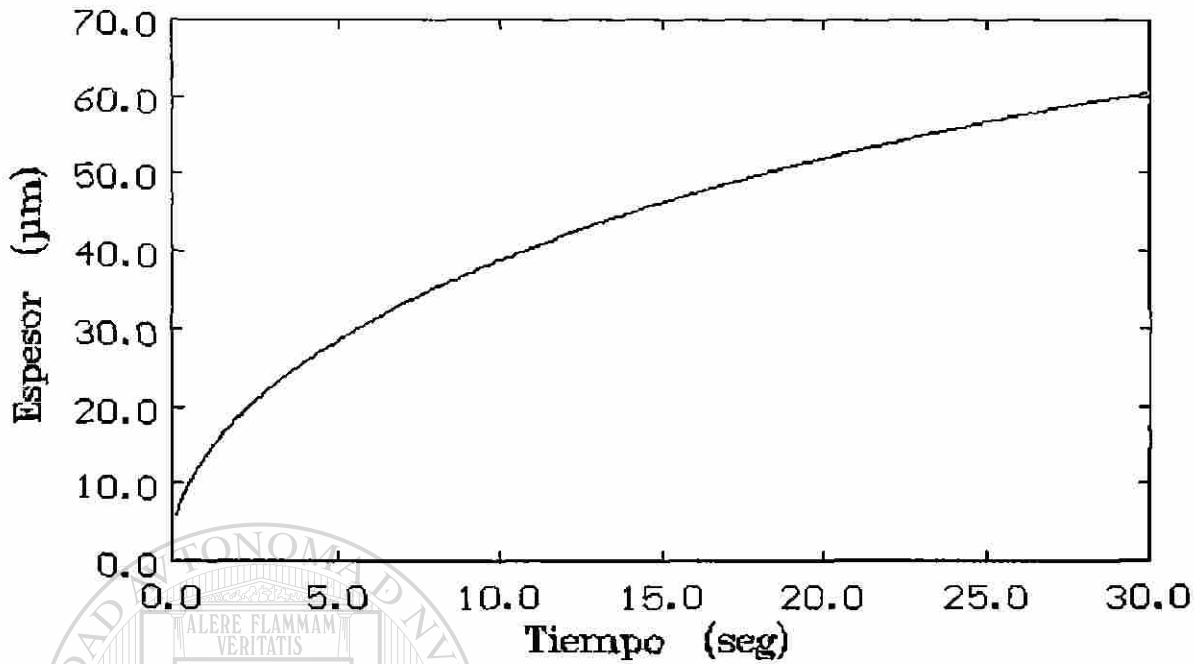
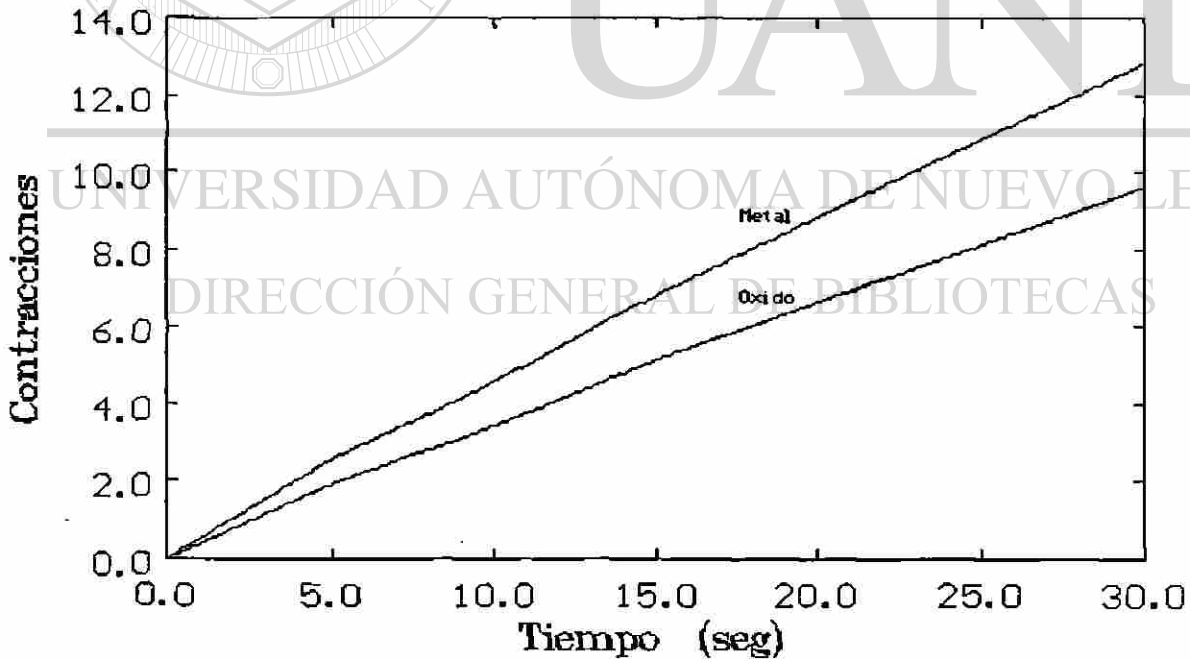


Fig. 6.2. Perfil de temperatura de la lámina en la cual muestra el perfil de temperatura del óxido.



**Fig. 6.3. Crecimiento de la capa de óxido durante el proceso de laminación después del segundo desbaste.**



**Fig. 6.4. Contracciones del metal y el óxido durante el enfriamiento del planchón.**

puede ser atribuida a la precisión de la medición.

Se realizaron los cálculos añadiendo la difusividad del oxígeno a la del hierro, Ec. 2.6.7, sin embargo no se encontró ninguna variación apreciable, esto como se puede ver es debido a la gran diferencia de estos coeficientes ( $D_{Fe} \gg D_O$ ).

### 6.3.-PREDICCIÓN DE TEMPERATURA Y ESPESOR DE OXIDO.

Los resultados obtenidos de la evolución de la temperatura en el planchón de acero de 0.0254m de espesor se presentan en la Fig. 6.2, utilizando la modelación descrita en la sección 5.3. En esta última figura se representan tres curvas correspondientes al centro y superficie del planchón y a la superficie del óxido. Como se puede apreciar, la diferencia de temperatura entre la interfase metal-óxido y la superficie del óxido es muy pequeña.

Para obtener el perfil de temperatura en el óxido se utilizaron 40 nodos, de los cuales uno se supuso formado por hematita, tres de magnetita y 36 de wustita. El perfil de temperatura en el óxido fue calculado suponiendo que el crecimiento de la capa de óxido es el mostrado en la Fig. 6.3. El algoritmo utilizado calcula el perfil de temperaturas después de obtener el crecimiento de la capa una vez que un cierto intervalo de tiempo (que dependiendo del criterio de estabilidad) ha transcurrido, en este momento se recalculan las distancias entre los nodos, sus temperaturas y un nuevo incremento de tiempo. Los resultados del presente modelo concuerdan con aquellos reportados en la literatura<sup>9,21,24</sup>.

#### 6.4.-DEFORMACION Y ESFUERZOS EN LA CAPA DE OXIDO.

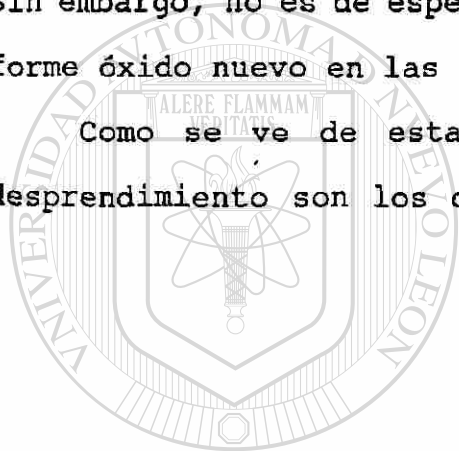
La Fig. 6.4 muestra las contracciones a que están sujetos la lámina y el óxido por el enfriamiento que sufren (mostrado en la Fig 6.2), lo que implica la generación de un campo de esfuerzos compresivos en el óxido al enfriarse el sistema. Es importante mencionar en este punto que el desprendimiento de la capa de óxido sólo acontecerá bajo un campo de esfuerzos compresivos, los cuales almacenarán energía misma que al sobrepasar el valor de la superficial originará el abultamiento del óxido, Fig. 6.5, lo que provocará un enfriamiento aun mayor en el óxido, incrementando con esto aun más su estado de sollicitaciones. Por otra parte, el incremento de temperatura de la interfase, en el caso de la recoalescencia generará esfuerzos tensiles en el óxido que a su vez almacena una energía que, al sobrepasar la energía superficial, puede ocasionar su ruptura, lo que, a su vez provocará el crecimiento de óxido en la superficie recién expuestas al aire.

El espesor crítico, al cual la capa se desprende o pierde su adherencia al metal, puede ser calculada a partir de la velocidad de deformación en el óxido (calculada a partir de las diferencias en contracción, Fig. 6.4, para cada tiempo considerado) por medio de la Ec. 5.4.8, este espesor al ser sobrepuesto al crecimiento de la capa, Fig. 6.6, indicará que el desprendimiento de la costra de óxido acontece a tiempos mayores a los 4 seg.

En la Fig. 6.7 se reproducen los resultados del enfriamiento de la lámina durante su reducción en el molino continuo<sup>24</sup>, es importante notar que las caídas y elevaciones de temperaturas en la

superficie son debidas al contacto con los rodillos de trabajo y la posterior recoalescencia de la superficie, los esfuerzos generados por esta variación de temperatura pueden provocar la ruptura o desprendimiento de la capa, Figuras 6.8 y 6.9. En la Fig. 6.8, se muestra la predicción del desprendimiento de la capa, suponiendo que está se presentará al abultarse (esfuerzos compresivos), en ella se predice la caída del óxido a partir del tercer castillo. Por otro lado, la Fig. 6.9 indica la fractura de la costra por el estado de tensión en que se encontraría desde el primer castillo, sin embargo, no es de esperar que la capa se desprenda, sino que se forme óxido nuevo en las regiones recién expuestas al aire.

Como se ve de estas gráficas los esfuerzos que provocan desprendimiento son los de compresión debido a que se abulta la



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

ESFUERZOS  
COMPRESIVOS



OXIDO

ACERO

**Fig. 6.5. Estados de esfuerzos en la capa de óxido (suponiendo que la capa esta compuesta únicamente por wustita).**



capa la cual se enfría y se vuelve más frágil, y los esfuerzos de tensión rompen la costra dejando expuesta la superficie la cual se vuelve a reconstruir.

#### 6.5.-COMPROBACION DE LOS RESULTADOS DEL MODELO.

Las Figs. 6.10 y 6.11 muestran al planchón a la salida del segundo desbaste, en el se pueden observar manchas cuyo origen puede ser atribuido al abultamiento y posterior pérdida de adherencia de la capa de óxido, la cual se enfriará al desprenderse justificando con ello su color oscuro.

Las Figs. 6.12 a 6.16 muestran el lado de salida de la lámina en los castillos F1 y del F3 al F6 respectivamente. Con ayuda de estas fotografías es posible corroborar las predicciones del modelo, Fig. 6.8, dado que no se observa que en el castillo F1 exista desprendimiento de óxido, por el contrario, en los otros castillos ~~esté fenómeno si se presenta, incrementándose~~ notablemente la cantidad de polvo que se genera conforme disminuye la temperatura del sistema óxido-lámina.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

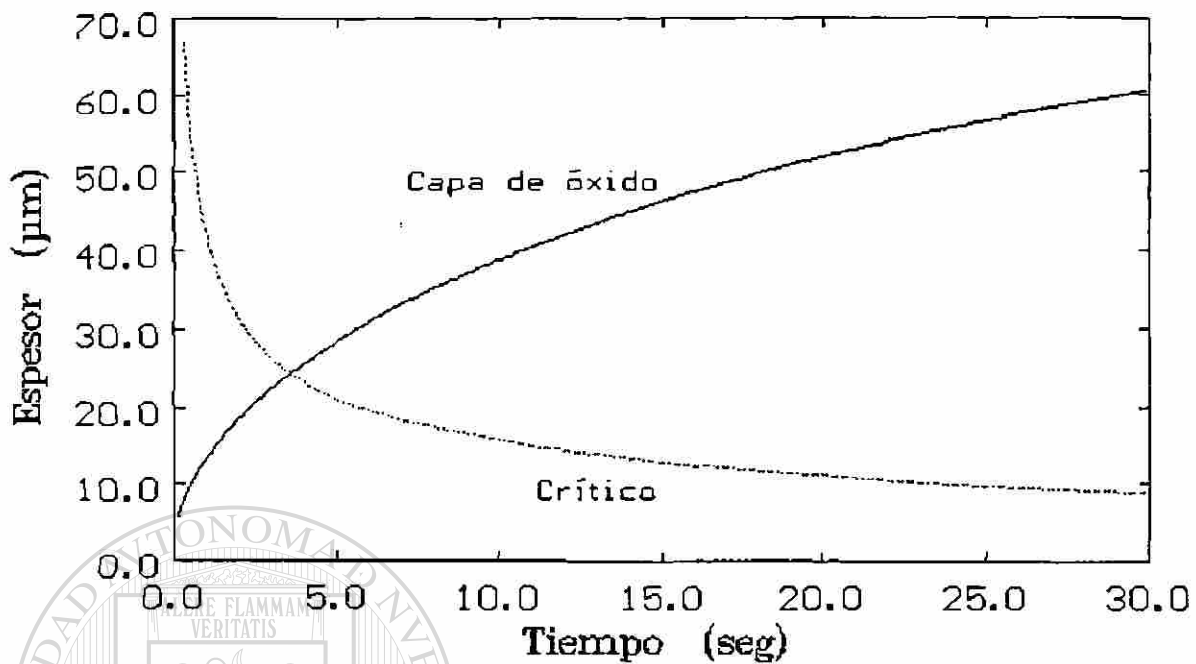


Fig. 6.6. Predicción de pérdida de adherencia de la capa de óxido después del segundo desbaste.

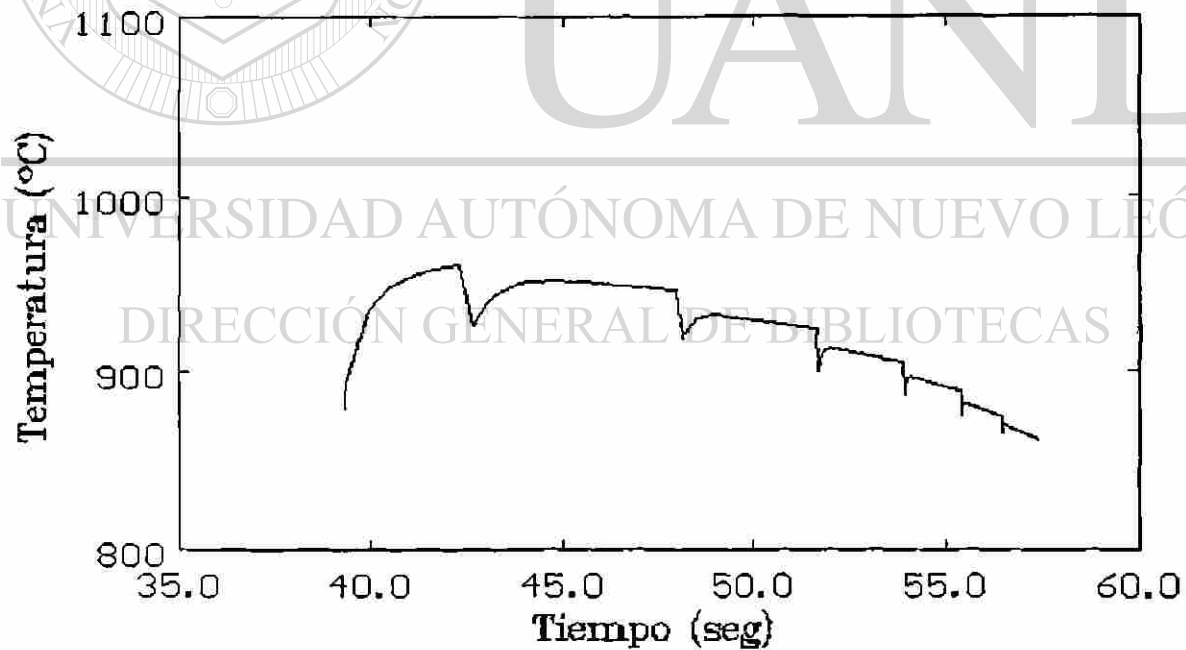


Fig. 6.7. Evolución de la temperatura en la superficie de la lámina en el molino continuo (acero 1008; ancho 0.96m; espesor 2.16mm)<sup>24</sup>.

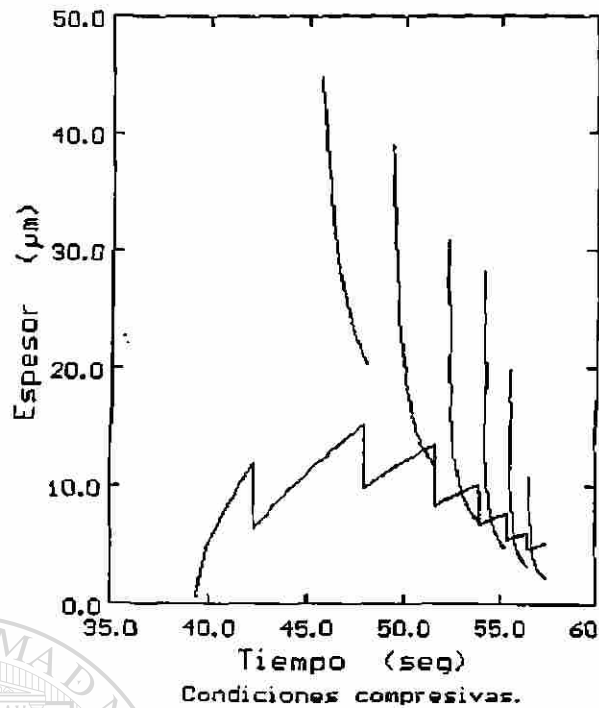


Fig. 6.8. Predicción de la ruptura de la capa de óxido en el molino continuo, en el cual se muestra sucede después del tercer castillo (acero 1008; ancho 0.96m; espesor 2.16mm).

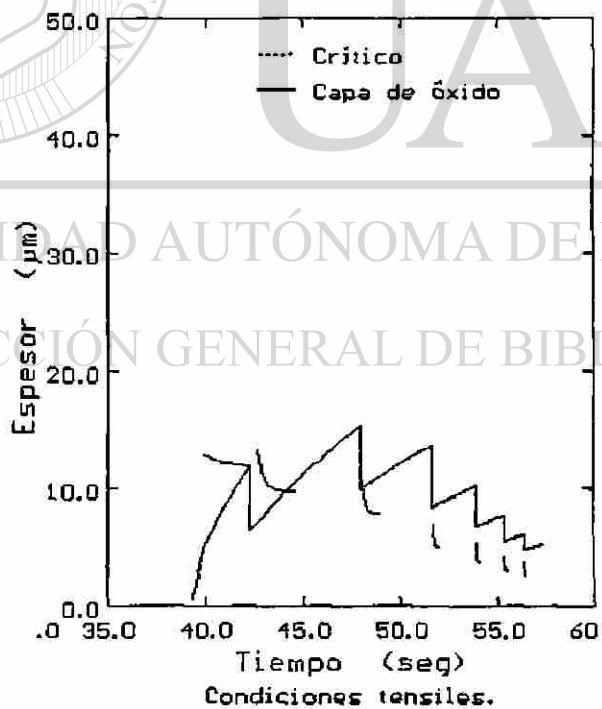
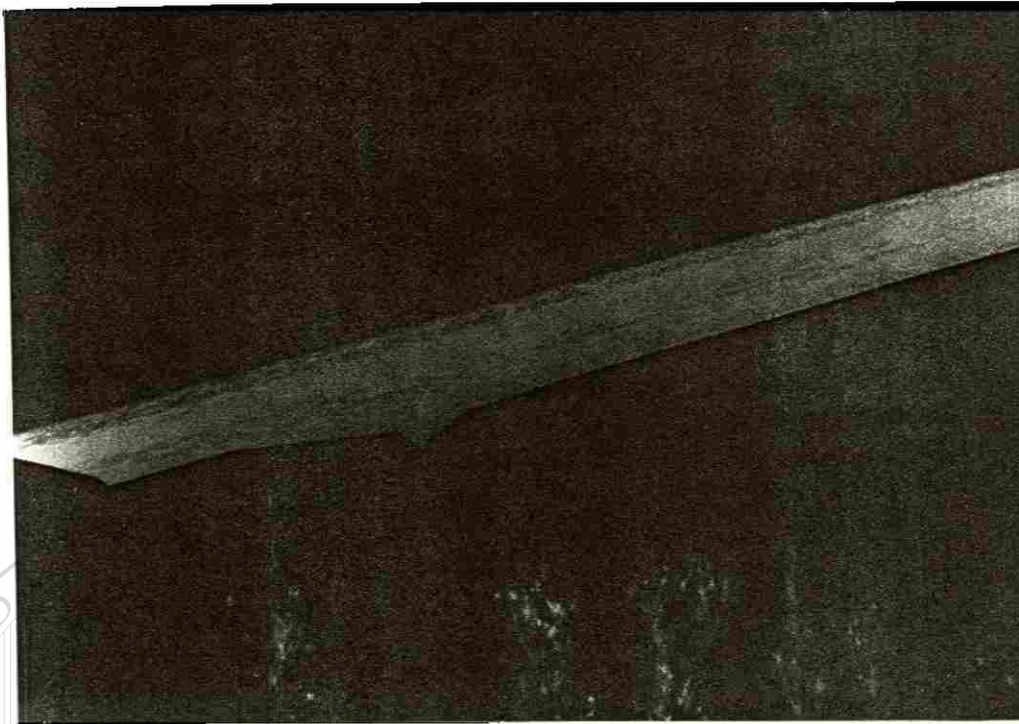
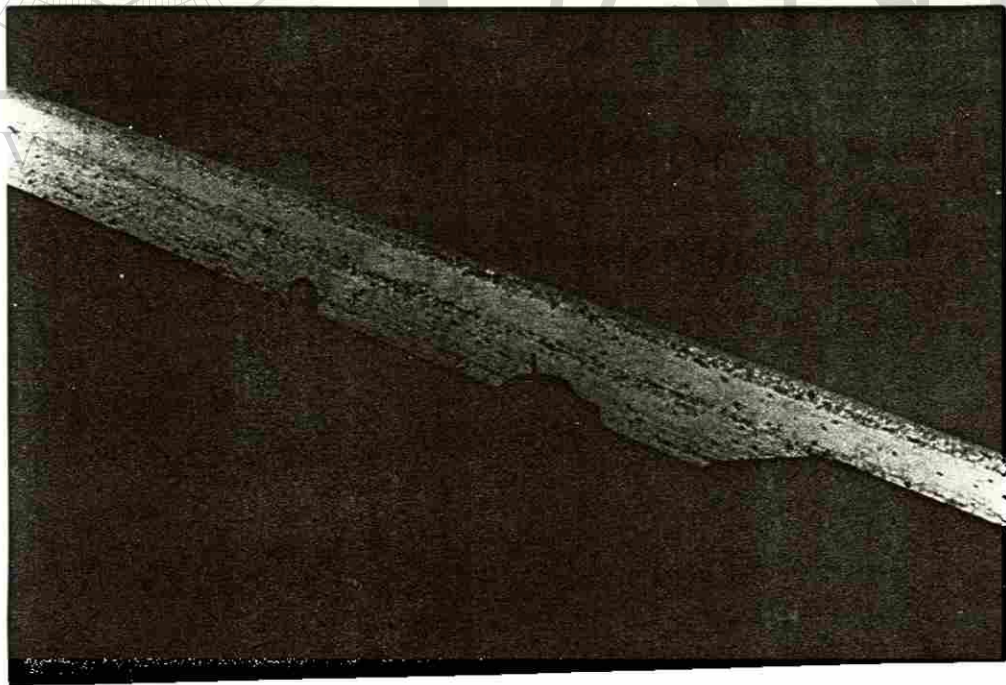


Fig. 6.9. Ruptura de la capa de óxido debido a esfuerzos tensiles (acero 1008; ancho 0.96m; espesor 2.16mm).

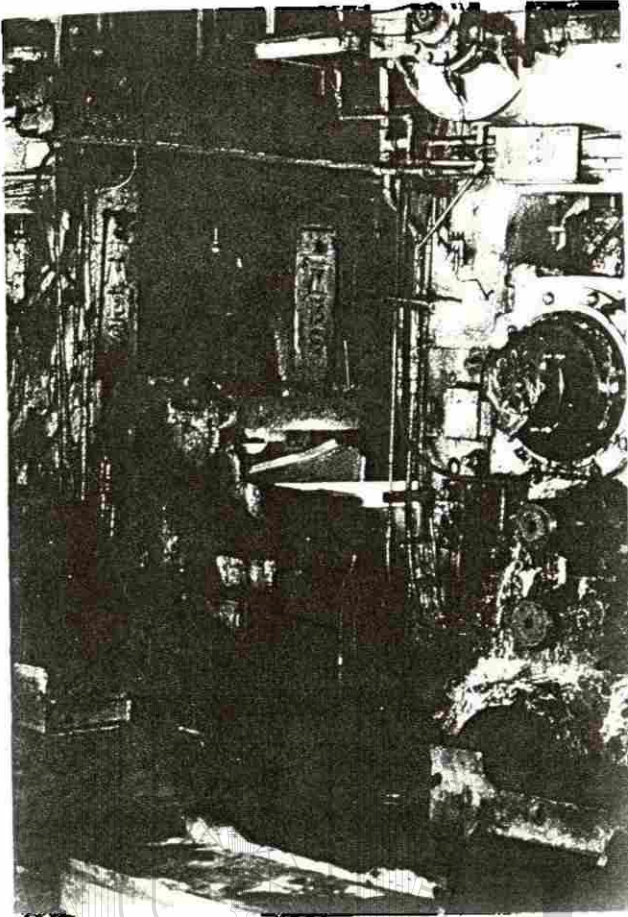


**Fig. 6.10. Laminación en caliente (después del segundo desbaste) mostrando manchas debida al desprendimiento del óxido.**

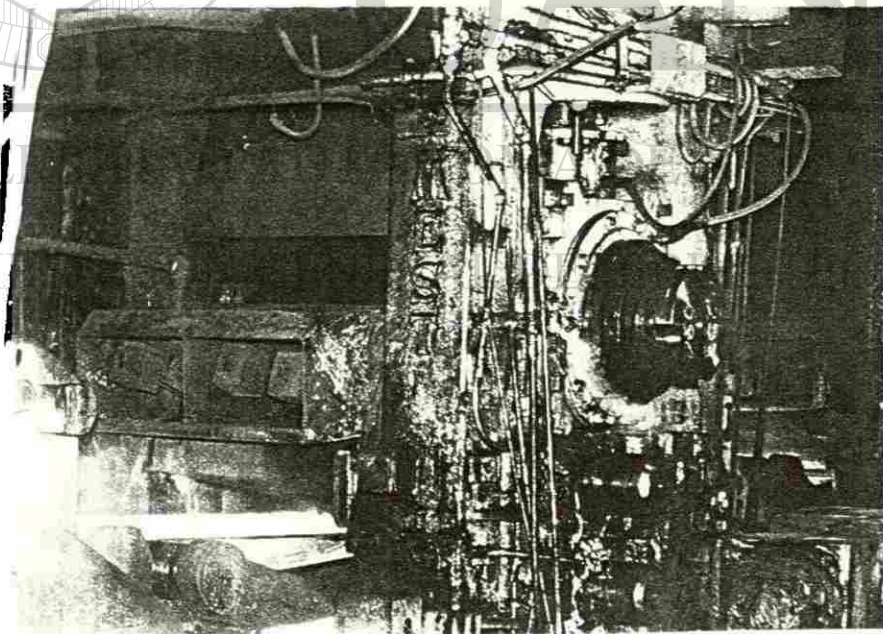


**Fig. 6.11. Oxido desprendido después del segundo desbaste.**

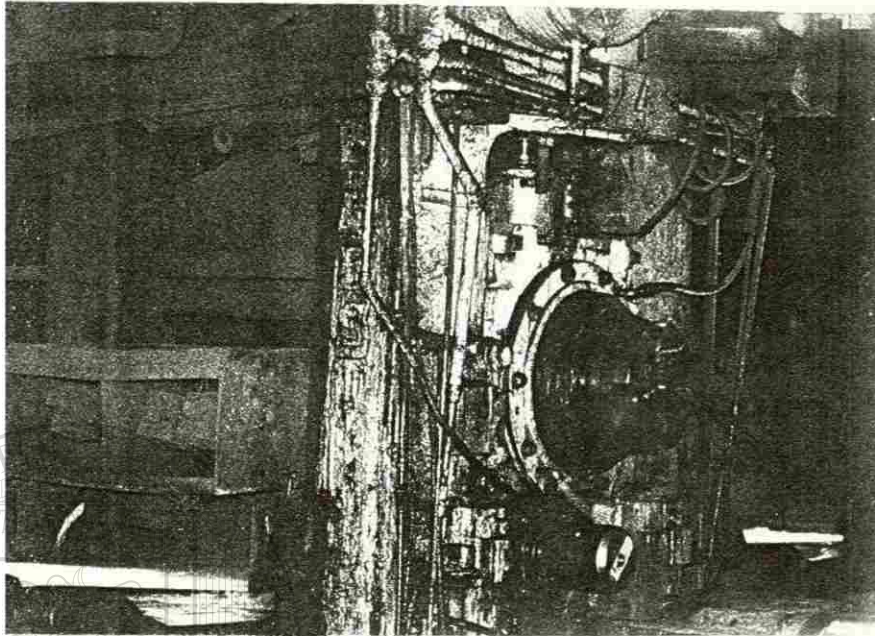




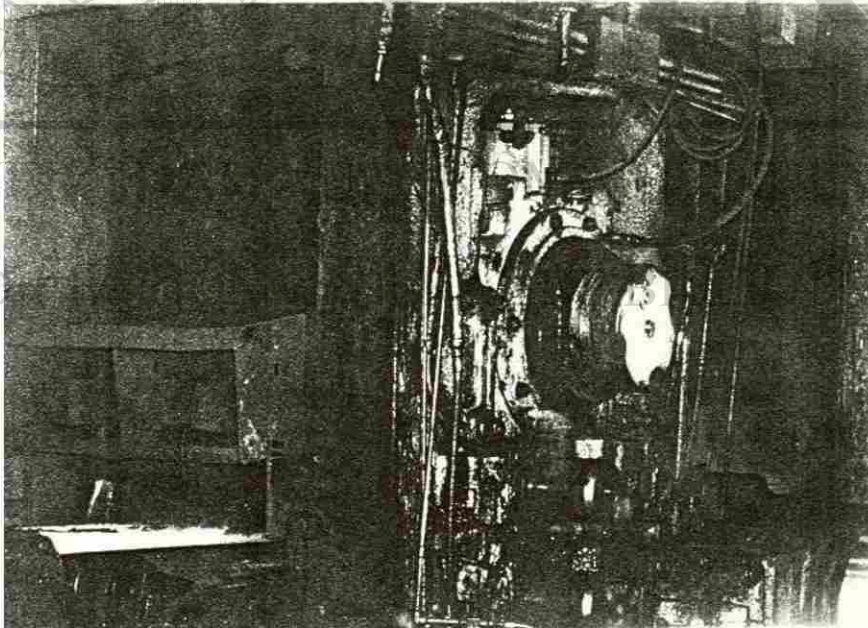
**Fig. 6.12. Salida del F1 en el  
molino continuo  
sin desprendimiento  
de óxido.**



**Fig. 6.13. Salida del F3 mostrando la nube de óxido.**

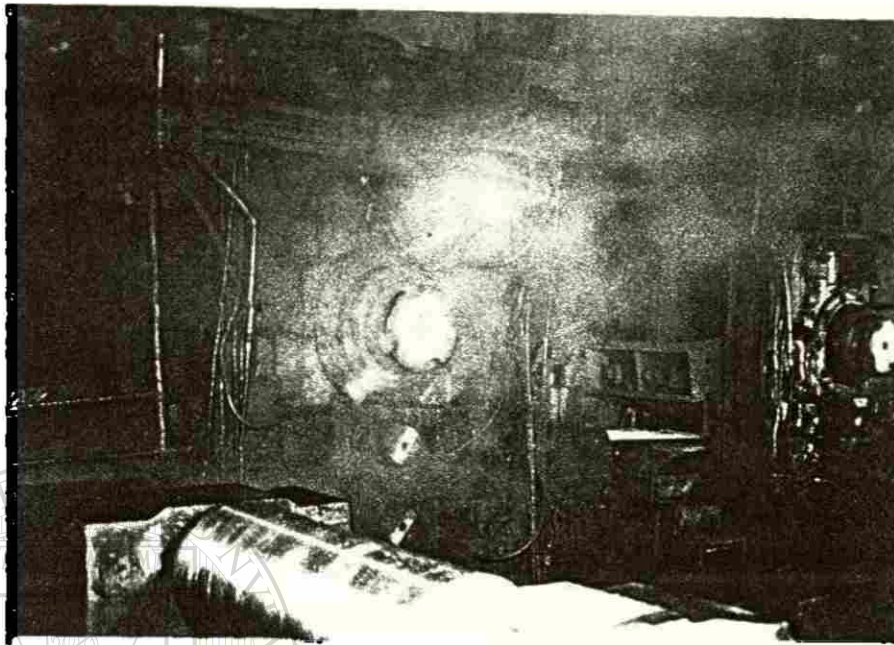


**Fig. 6.14. Nube de óxido a la salida del F4.**



**Fig. 6.15. Salida del F5 en donde se muestra mayor desprendimiento de óxido.**





**Fig. 6.16. Salida del F6 mostrando una gran cantidad de óxido desprendido.**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos de la modelación del crecimiento y de la distribución de temperatura en la capa de óxido así como de las condiciones para su desprendimiento y degradación se puede concluir lo siguiente:

1.- Es posible determinar las constantes de crecimiento parabólico de la capa de óxido en atmósfera de aire utilizando datos termodinámicos y cinéticos.

2.- El estudio realizado permite calcular el crecimiento de la capa en función de la temperatura y el tiempo. La exactitud del modelo es bastante alta si se toma en cuenta que el 94 % de la capa está constituida por wustita.

3.- Los resultados obtenidos de la modelación de la transferencia de calor en la capa compuesta por los diferentes tipos de óxido (cada uno con sus características y propiedades individuales) indican no ser relevante, puesto que los mismos resultados se pueden encontrar cuando se supone que la capa de óxido forma un sólo elemento, lo que, a su vez, contribuye a disminuir el tiempo de computo.

4.- El uso de los perfiles de temperatura del óxido permite determinar el crecimiento de la capa de óxido, que en el caso



particular del planchón alimentado al descascarador del molino continuo, resulta ser de 60  $\mu\text{m}$ .

5.- El desprendimiento de la costra de óxido esta afectado por la cinética de crecimiento, la velocidad de deformación, el módulo de elasticidad del óxido y el valor de la energía superficial en la interfase metal-óxido. Se concluye que el desprendimiento acontecerá cuando la capa de óxido generada sobrepasa un cierto espesor crítico.

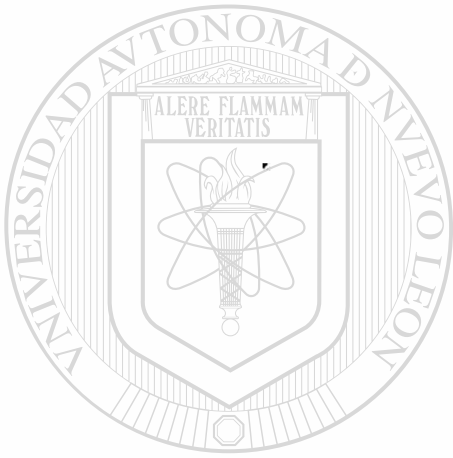
6.- La interfase metal-óxido está sujeta a esfuerzos debido a los diferentes coeficientes de contracción de la wustita y el hierro. Los esfuerzos generados durante el enfriamiento generan un abultamiento de la capa que acelera aún más su caída de temperatura. Se encuentra que este abultamiento se presenta en el planchón proveniente del segundo desbaste en tiempos mayores de los 4 seg; las manchas oscuras que se aprecian en el planchón evidencian este fenómeno.

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

7.- Es de esperarse que la costra de óxido se fracture al estar sujeta a esfuerzos tensiles, sin embargo, también es de esperarse su rápida regeneración de exponerse al aire la nueva superficie de acero.

8.- La superficie de la lámina dentro del molino continuo está sujeto a la variación de temperatura (enfriamiento localizado por

el contacto de los rodillos o el agua del descascarado y posterior recalcificación) por lo que en la capa de óxido se generan tanto esfuerzos tensiles como compresivos. De acuerdo a los resultados los primeros originan la ruptura de la costra entre el primer y segundo castillo, misma que será regenerada al exponerse al aire, en tanto que los segundos provocarán el abultamiento de la capa a partir del tercer castillo ocasionando el desprendimiento del óxido tal y como se aprecia en la línea productiva.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## APENDICE A

### METODOS MATEMATICOS EMPLEADOS

#### 1.-METODO ITERATIVO DE NEWTON.

Este método es por mucho el más usado para la solución de sistemas de ecuaciones no lineales. El método consiste en una expansión en serie de Taylor de cada una de las ecuaciones:

$$f_1(x_1 + \Delta x_1, \dots, x_n + \Delta x_n) = f_1(x_1, \dots, x_n) + \Delta x_1 \frac{\partial f_1}{\partial x_1} + \dots + \Delta x_n \frac{\partial f_1}{\partial x_n} + *$$

$$f_n(x_1 + \Delta x_1, \dots, x_n + \Delta x_n) = f_n(x_1, \dots, x_n) + \Delta x_1 \frac{\partial f_n}{\partial x_1} + \dots + \Delta x_n \frac{\partial f_n}{\partial x_n} + *$$

donde \* indica los términos de mayor orden.

El método consiste en encontrar las  $\Delta x_i$  que produzcan que el término de la derecha y la izquierda sean iguales, lo que implica que se aproximen a una raíz de la ecuación. Así el problema se reduce a encontrar los cambios  $\Delta x_i$  que cumplan con dicha condición. ®

Si los términos de mayor orden se eliminan, el problema se reduce a resolver el sistema de ecuaciones lineales:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \Delta x_1 \\ \vdots \\ \Delta x_n \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -f_1 \\ \vdots \\ -f_n \end{vmatrix}$$

donde la matriz de derivadas parciales y el vector del lado derecho deben ser evaluados con cualquier conjunto de soluciones.

Una vez que los  $\Delta x_i$  son conocidos, éstos son utilizados para hacer la corrección a la aproximación inicial:

$$\begin{aligned} x_1 &= x_1 + \Delta x_1 \\ &\vdots \\ &\vdots \\ x_n &= x_n + \Delta x_n \end{aligned}$$

Si todas las correcciones hechas son lo suficientemente pequeñas, el proceso es terminado. Si no es así, se hace la corrección y se aplica nuevamente hasta que la solución sea encontrada o se concluirá que el sistema no tiene solución.

## 2.-METODO IMPLICITO DE CRANK-NICOLSON.

— Este método es más efectivo y se obtiene promediando el método de diferencias progresivas.

La ecuación de transferencia de calor en una dimensión por este método es:

$$\frac{T_{i+1}^{n+1} - T_i^n}{\Delta t} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 T_i^{n+1}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_i^n}{\partial x^2} \right)$$

el método de Crank-Nicolson es incondicionalmente estable y tiene un orden de convergencia de  $O(k^2 + h^2)^{44}$ .



R=4.7628E-8  
BC=0.01224E03

N=20

NA=20

L=.012  
LA=L

DELX2=LA/(FLOAT(NA)\*L)  
DELX1=DELX2  
WRITE(\*,7007) DELX2  
7007 FORMAT(2X,'NUMERO DE NODOS DEL OXIDO',F7.6)

CONA=30.5  
KPA=5.75E-6  
1050 TIEMP=DELT  
ICONT=0  
ALFA1=KPA\*DELT/(L\*\*2\*DELX1\*\*2)  
ALFA2=KPA\*DELT/(L\*\*2\*DELX2\*\*2)

ALFR=ALFA1\*DELX1/CONA\*L  
ALFH=ALFA1

D1=2.\*R\*ALFR\*UNIF\*\*4+2\*BC\*ALFR\*UNIF+BC2

IQZ=2  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

METODO DE NEWTON

600 EPSIL=0.005  
DO 6 I=1,N

6 X(I)=1200.0

DO 7 M=1,50  
ALFA=ALFA1  
DO 8 J=1,N

IF (J.EQ.1) GOTO 300

IF (J.LT.N) GOTO 910

GOTO 930

300 C(J,J)=1.+ALFA+4.\*ALFR\*R\*X(J)\*\*3+BC\*ALFR  
C(J,J+1)=-ALFA  
GOTO 310

910 C(J,J-1)=-ALFA/2.  
C(J,J)=1.+ALFA  
C(J,J+1)=-ALFA/2.  
GOTO 310

930 C(J,J-1)=-ALFA  
C(J,J)=1.+ALFA

310 CONTINUE

8 CONTINUE

ALFA=ALFA1

DO 9 J=1,N

IF (J.EQ.1) GOTO 350

IF (J.LT.N) GOTO 1020

GOTO 1030

350 UI=(1.-BC\*ALFR-(R\*ALFR\*U(J)\*\*3)-ALFH)\*U(J)+ALFA\*U(J+1)+  
& D1

B(J)=-((1.+BC\*ALFR+R\*ALFR\*X(J)\*\*3+ALFH)\*X(J)-ALFH\*X(J+1))+UI

GOTO 370

1020 UI=(1.-ALFA)\*U(J)+ALFA\*U(J-1)/2.+ALFA\*U(J+1)/2.  
B(J)=-((1.+ALFA)\*X(J)-ALFA/2.\*X(J-1)-ALFA\*X(J+1)/2.))+UI  
GOTO 370

1030 UI=(1.-ALFA)\*U(J)+ALFA\*U(J-1)  
B(J)=-((1.+ALFA)\*X(J)-ALFA\*X(J-1))+UI

370 CONTINUE

9 CONTINUE

DC=0.

DO 45 J=1,N

IF (ABS(B(J)).LT.EPSIL) GOTO 45

DC=1.

45 CONTINUE

DO 13 J=1,N

C(J,N+1)=B(J)

13 CONTINUE

DO 14 J=1,N

DO 60 I=J,N

```

        IF (I.EQ.J) GOTO 50
        IF (I.GT.J) GOTO 14
        GOTO 60
50     CO=C(J,I)
        IF (C(J,I).EQ.0.) GOTO 17
        GOTO 70
17     DO 18 IK=I,N
        IF (C(IK,I).EQ.0.) GOTO 18
        DO 19 ND=1,N+1
        T=C(J,ND)
        C(J,ND)=C(IK,ND)
        C(IK,ND)=T
19     CONTINUE
18     CONTINUE
70     DO 21 IK=I,N+1
        IF (IK.EQ.N) GOTO 2500
        IF (IK.GT.J+1) GOTO 22
        C(J,IK)=C(J,IK)/CO
        GOTO 21
22     C(J,N+1)=C(J,N+1)/CO
        GOTO 69
2500   C(J,IK)=C(J,IK)/CO
21     CONTINUE
69     DO 23 IP=1,N
        IF (IP.EQ.J) GOTO 23
        DO 24 IK=J,N+1
        IF (IK.LT.J-1) GOTO 24
        IF (IK.GT.J+1) GOTO 180
        IF (IK.EQ.J) GOTO 26
        IF (IK.EQ.J+1) GOTO 27
        GOTO 180
26     CON=-C(IP,IK)
        GOTO 27
180    C(IP,N+1)=C(J,N+1)*CON+C(IP,N+1)
        GOTO 23
27     C(IP,IK)=C(J,IK)*CON+C(IP,IK)
24     CONTINUE
23     CONTINUE

60     CONTINUE

14     CONTINUE
        DO 101 J=1,N
        X(J)=X(J)+C(J,N+1)
101    CONTINUE
        IF (DC.EQ.0.) GOTO 440
        7     CONTINUE
440    DO 28 I=1,N
        U(I)=X(I)
28     CONTINUE

```



```
ICONT=ICONT+1
WRITE(*,32)TIEMP
32 FORMAT(1X,'TIEMPO',F10.7)
127 CONTINUE
```

```
VU(IQZ)=U(1)
IQZ=IQZ+1
TIEMP=TIEMP+DELT
IF (T1.LE.TIEMP) GOTO 33
GOTO 600
33 CONTINUE
```

```
10000 CONTINUE
RETURN
END
```

```
SUBROUTINE OXIDO(U,IJ,DELT,VU,IZS,UNIF,L)
```

PROGRAMA DEL CUAL OBTENEMOS LOS  
PERFILES DE TEMPERATURA DENTRO DEL OXIDO DONDE  
LA TEMPERATURA ES PRESCRITA  
EN LA INTERFACE OXIDO-HIERRO

```
IMPLICIT REAL*8 (K,L,A-H,O-Z)
DIMENSION U(IJ),B(45),C(95,95),X(95),UI(200),VU(IZS)
```

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

```
R=4.7628E-8
BC=0.01224E03
N=40
NAO=40
```

```
L1=0.
L2=0.
LAO=L
LA=L-LAO-L1-L2
```

```
DETX1=LAO/(FLOAT(NAO)*L)
DETX2=L1/(10.*L)
```

DELX3=L2/(10.\*L)  
DELX4=LA/(10.\*L)

NO=40  
NH=2  
NM=3+NH  
NW=35+NM

CONA=36.0  
CONW=3.2  
CONM=3.25  
CONH=0.7  
CPA=452.0  
KPA=1.0085E-5  
DENA=7897.  
KPH=4.E-7  
KPM=4.E-7  
KPW=7.5E-7  
DENW=4266666.7

1050 TIEMP=DELT  
CONT=0.

ALFA1=KPA\*DELT/(L\*\*2\*DELX1\*\*2)  
ALFM=KPM\*DELT/(L\*\*2\*DELX1\*\*2)  
ALFH=KPH\*DELT/(L\*\*2\*DELX1\*\*2)  
ALFW=KPW\*DELT/(L\*\*2\*DELX1\*\*2)  
ALFR=ALFH\*DELX1/CONH\*L

ROH=CONH/KPH  
ROM=CONM/KPM  
ROW=CONW/KPW  
ROA=CONA/KPA

NIA=199

87 CONTINUE  
II=0  
93 II=II+1  
U(N+1)=VU(II)  
D1= 2.\*R\*ALFR\*UNIF\*\*4+2\*BC\*ALFR\*UNIF+BC2  
WRITE(\*,9070) II  
9070 FORMAT(1X,I4)

C  
C  
C  
C

METODO DE NEWTON

600 EPSIL=0.0005  
DO 6 I=1,N

6 X(I)=1200.0

DO 10009 J=1,N  
ALFA=ALFA1

IF (J.EQ.1) GOTO 10350  
IF (J.LT.NH) GOTO 14200  
IF (J.EQ.NH) GOTO 14220

IF (J.LT.NM) GOTO 14230  
IF (J.EQ.NM) GOTO 14240

IF (J.LT.NW) GOTO 10360  
IF (J.EQ.NW) GOTO 11030

IF (J.LT.NAO) GOTO 19050  
IF (J.EQ.NAO) GOTO 15500

IF (J.LT.NAO+10) GOTO 11007  
IF (J.EQ.NAO+10) GOTO 11008

IF (J.LT.NAO+20) GOTO 12007  
IF (J.EQ.NAO+20) GOTO 12008

IF (J.LT.N) GOTO 11020

GOTO 11030

10350 UI(J)=(1.-BC\*ALFR-(R\*ALFR\*U(J)\*\*3)-ALFH)\*U(J)+ALFH\*U(J+1)+  
& DIRECCION GENERAL DE BIBLIOTECAS D1

GOTO 10009

14200 UI(J)=U(J-1)\*ALFH/2.+(1-ALFH)\*U(J)+ALFH/2.\*U(J+1)

GOTO 10009

14220 UI(J)=(1.-ALFH/(1+ROM/ROH)-ALFM/(1+ROH/ROM))\*U(J)+  
& ALFH/(1+ROM/ROH)\*U(J-1)+ALFM\*U(J+1)/(1+ROH/ROM)

GOTO 10009

14230 UI(J)=(1.-ALFM)\*U(J)+ALFM\*U(J-1)/2.+ALFM\*U(J+1)/2.

GOTO 10009

14240 UI(J)=(1.-ALFM/(1+ROW/ROM)-ALFW/(1+ROM/ROW))\*U(J)+

ALFM\*U(J-1)/(1+ROW/ROM)+ALFW\*U(J+1)/(1+ROM/ROW)  
GOTO 10009

11000 UI(J)=(1.-ALFW/(1+ROA/ROW)-ALFA/(1+ROW/ROA))\*U(J)+  
& ALFW\*U(J-1)/(1+ROA/ROW)+ALFA\*U(J+1)/(1+ROW/ROA)  
GOTO 10009

10360 UI(J)=U(J-1)\*ALFW/2.+(1.-ALFW)\*U(J)+ALFW\*U(J+1)/2.  
GOTO 10009

19050 UI(J)=(1.-ALFA)\*U(J)+ALFA\*U(J-1)/2.+ALFA\*U(J+1)/2.

GOTO 10009

15500 ALFA=ALFA2

UI(J)=U(J-1)\*ALFA11+(1-ALFA11-ALFA12)\*U(J)+ALFA12\*U(J+1)

GOTO 10009

11007 UI(J)=(1.-ALFA)\*U(J)+ALFA\*U(J-1)/2.+ALFA\*U(J+1)/2.

GOTO 10009

11008 ALFA=ALFA3

UI(J)=U(J-1)\*ALFA23+(1-ALFA23-ALFA24)\*U(J)+ALFA24\*U(J+1)

GOTO 10009

12007 UI(J)=(1.-ALFA)\*U(J)+ALFA\*U(J-1)/2.+ALFA\*U(J+1)/2.

GOTO 10009

12008 ALFA=ALFA4

UI(J)=U(J-1)\*ALFA33+(1-ALFA33-ALFA34)\*U(J)+ALFA34\*U(J+1)

GOTO 10009

11020 UI(J)=(1.-ALFA)\*U(J)+ALFA\*U(J-1)/2.+ALFA\*U(J+1)/2.

GOTO 10009

11030 UI(J)=(1.-ALFW)\*U(J)+ALFW/2\*U(J-1)+ALFW\*VU(II)/2+

& ALFW\*VU(II+1)/2

10009 CONTINUE

DO 7 M=1,50

ALFA=ALFA1

DO 8 J=1,N

IF (J.EQ.1) GOTO 300  
IF (J.LT.NH) GOTO 4100  
IF (J.EQ.NH) GOTO 4110

IF (J.LT.NM) GOTO 4120  
IF (J.EQ.NM) GOTO 4130

IF (J.LT.NW) GOTO 920  
IF (J.EQ.NW) GOTO 930

IF (J.LT.NAO) GOTO 9030  
IF (J.EQ.NAO) GOTO 5400

IF(J.LT.NAO+10) GOTO 10005  
IF(J.EQ.NAO+10) GOTO 10006

IF(J.LT.NAO+20) GOTO 21005  
IF(J.EQ.NAO+20) GOTO 21006

227 IF (J.LT.N) GOTO 910

GOTO 930

300 C(J,J)=1.+ALFH/4.\*ALFR\*R\*X(J)\*\*3+BC\*ALFR

C(J,J+1)=-ALFH

GOTO 310

4100 C(J,J-1)=-ALFH/2.

C(J,J)=1.+ALFH

C(J,J+1)=-ALFH/2.

GOTO 310

4110 C(J,J-1)=-ALFH/(1+ROM/ROH)

C(J,J)=1.+ALFH/(1+ROM/ROH)+ALFM/(1+ROH/ROM)

C(J,J+1)=-ALFM/(1+ROH/ROM)

GOTO 310

4120 C(J,J-1)=-ALFM/2.

C(J,J)=1.+ALFM

C(J,J+1)=-ALFM/2.

GOTO 310

4130 C(J,J-1)=-ALFM/(1+ROW/ROM)

C(J,J)=1.+ALFM/(1+ROW/ROM)+ALFW/(1+ROM/ROW)

C(J,J+1)=-ALFW/(1+ROM/ROW)

GOTO 310

920 C(J,J-1)=-ALFW/2.

C(J,J)=1.+ALFW

C(J,J+1)=-ALFW/2.

GOTO 310

320 C(J,J-1)=-ALFW/(1+ROA/ROW)

C(J,J)=1.+ALFW/(1+ROA/ROW)+ALFA/(1+ROW/ROA)

C(J,J+1)=-ALFA/(1+ROW/ROA)

GOTO 310

9030 C(J,J-1)=-ALFA/2.  
C(J,J)=1.+ALFA  
C(J,J+1)=-ALFA/2.  
GOTO 310

5400 ALFA=ALFA2  
C(J,J-1)=-ALFA11  
C(J,J)=1+ALFA11+ALFA12  
C(J,J+1)=-ALFA12  
GOTO 310

10005 C(J,J-1)=-ALFA/2.  
C(J,J)=1.+ALFA  
C(J,J+1)=-ALFA/2.  
GOTO 310

10006 ALFA=ALFA3  
C(J,J-1)=-ALFA23  
C(J,J)=1+ALFA23+ALFA24  
C(J,J+1)=-ALFA24  
GOTO 310

21005 C(J,J-1)=-ALFA/2.  
C(J,J)=1.+ALFA  
C(J,J+1)=-ALFA/2.  
GOTO 310

21006 ALFA=ALFA4  
C(J,J-1)=-ALFA33  
C(J,J)=1+ALFA33+ALFA34  
C(J,J+1)=-ALFA34  
GOTO 310

910 C(J,J-1)=-ALFA/2.  
C(J,J)=1.+ALFA  
C(J,J+1)=-ALFA/2.  
GOTO 310

930 C(J,J-1)=-ALFW/2  
C(J,J)=1.+ALEW

310 CONTINUE

8 CONTINUE

ALFA=ALFA1

DO 9 J=1,N

IF (J.EQ.1) GOTO 350

IF (J.LT.NH) GOTO 4200

IF (J.EQ.NH) GOTO 4220

IF (J.LT.NM) GOTO 4230

IF (J.EQ.NM) GOTO 4240

IF (J.LT.NW) GOTO 360  
IF (J.EQ.NW) GOTO 1030

IF (J.LT.NAO) GOTO 9050  
IF (J.EQ.NAO) GOTO 5500

IF (J.LT.NAO+10) GOTO 10007  
IF (J.EQ.NAO+10) GOTO 10008

IF (J.LT.NAO+20) GOTO 31007  
IF (J.EQ.NAO+20) GOTO 31008

IF (J.LT.N) GOTO 1020

GOTO 1030

350 B(J)=-((1.+BC\*ALFR+R\*ALFR\*X(J)\*\*3+ALFH)\*X(J)-ALFH\*X(J+1))  
& +UI(J)

GOTO 370

4200 B(J)=-((1.+ALFH)\*X(J)-ALFH\*X(J-1)/2.-ALFH\*X(J+1)/2.)+UI(J)  
GOTO 370

4220 B(J)=-((1.+ALFH/(1+ROM/ROH)+ALFM/(1+ROH/ROM))\*X(J)-  
& ALFH\*X(J-1)/(1+ROM/ROH)-ALFM\*X(J+1)/(1+ROH/ROM))+UI(J)  
GOTO 370

4230 B(J)=-((1.+ALFM)\*X(J)-ALFM\*X(J-1)/2.-ALFM\*X(J+1)/2.)+UI(J)  
GOTO 370

4240 B(J)=-((1.+ALFM/(1+ROW/ROM)+ALFW/(1+ROM/ROW))\*X(J)-  
& ALFM\*X(J-1)/(1+ROW/ROM)-ALFW\*X(J+1)/(1+ROM/ROW))+UI(J)  
GOTO 370

1000 B(J)=-((1.+ALFW/(1+ROA/ROW)+ALFA/(1+ROW/ROA))\*X(J)-  
& ALFW\*X(J-1)/(1+ROA/ROW)-ALFA\*X(J+1)/(1+ROW/ROA))+UI(J)  
GOTO 370

360 B(J)=-((1+ALFW)\*X(J)-ALFW\*X(J-1)/2-ALFW\*X(J+1)/2)+UI(J)  
GOTO 370

9050 B(J)=-((1.+ALFA)\*X(J)-ALFA/2.\*X(J-1)-ALFA\*X(J+1)/2.)+UI(J)  
GOTO 370

5500 ALFA=ALFA2  
B(J)=-((1+ALFA11+ALFA12)\*X(J)-ALFA11\*X(J-1)-  
& ALFA12\*X(J+1))+UI(J)  
GOTO 370

10007 B(J)=-((1.+ALFA)\*X(J)-ALFA/2.\*X(J-1)-ALFA\*X(J+1)/2.)+UI(J)  
GOTO 370

10008 ALFA=ALFA3  
B(J)=-((1+ALFA23+ALFA24)\*X(J)-ALFA23\*X(J-1)-

& ALFA24\*X(J+1))+UI(J)  
GOTO 370

31007 B(J)=-((1.+ALFA)\*X(J)-ALFA/2.\*X(J-1)-ALFA\*X(J+1)/2.))+UI(J)  
GOTO 370

31008 ALFA=ALFA4  
B(J)=-((1+ALFA33+ALFA34)\*X(J)-ALFA33\*X(J-1)-  
& ALFA34\*X(J+1))+UI(J)  
GOTO 370

1020 B(J)=-((1.+ALFA)\*X(J)-ALFA/2.\*X(J-1)-ALFA\*X(J+1)/2.))+UI(J)  
GOTO 370

1030 B(J)=-((1.+ALFW)\*X(J)-ALFW\*X(J-1)/2)+UI(J)  
370 CONTINUE

9 CONTINUE

DC=0.

DO 45 J=1,N

IF (ABS(B(J)).LT.EPSIL) GOTO 45

DC=1.

45 CONTINUE

DO 13 J=1,N

C(J,N+1)=B(J)

13 CONTINUE

DO 14 J=1,N

DO 60 I=J,N

IF (I.EQ.J) GOTO 50

IF (I.GT.J) GOTO 14

GOTO 60

50 CO=C(J,I)

IF (C(J,I).EQ.0.) GOTO 17

GOTO 70

17 DO 18 IK=I,N

IF (C(IK,I).EQ.0.) GOTO 18

DO 19 ND=1,N+1

T=C(J,ND)

C(J,ND)=C(IK,ND)

C(IK,ND)=T

19 CONTINUE

18 CONTINUE

70 DO 21 IK=I,N+1

IF (IK.EQ.N) GOTO 2500

IF (IK.GT.J+1) GOTO 22

C(J,IK)=C(J,IK)/CO

GOTO 21

22 C(J,N+1)=C(J,N+1)/CO

GOTO 69

2500 C(J,IK)=C(J,IK)/CO

21 CONTINUE

U A N L

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DEPARTAMENTO GENERAL DE BIBLIOTECAS

®



```

69 DO 23 IP=1,N
   IF (IP.EQ.J) GOTO 23
   DO 24 IK=J,N+1
     IF (IK.LT.J-1) GOTO 24
     IF (IK.GT.J+1) GOTO 180
     IF (IK.EQ.J) GOTO 26
   IF (IK.EQ.J+1) GOTO 27
   GOTO 180
26   CON=-C(IP,IK)
   GOTO 27
180   C(IP,N+1)=C(J,N+1)*CON+C(IP,N+1)
   GOTO 23
27   C(IP,IK)=C(J,IK)*CON+C(IP,IK)
24   CONTINUE
23   CONTINUE

```

```

60 CONTINUE

```

```

14 CONTINUE
   DO 101 J=1,N
     X(J)=X(J)+C(J,N+1)

```

```

101 CONTINUE
   IF (DC.EQ.0.) GOTO 440
7   CONTINUE
   CONT=CONT+1.

```

```

440 DO 28 I=1,N
     U(I)=X(I)

```

```

28 CONTINUE
   IF (II.EQ.NIA) GOTO 127
   CONT=0.

```

```

DO 9117 I=1,N+1

```

```

9117 CONTINUE
127 CONTINUE

```

```

TIEMP=TIEMP+DELT

```

```

IF(TI.LE.T1) GOTO 33
GOTO 600

```

```

33 CONTINUE
10000 CONTINUE

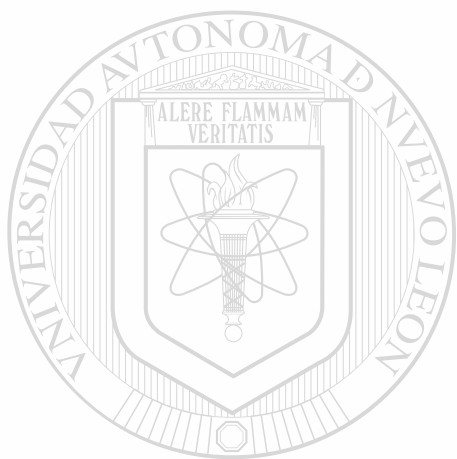
```

```

IF(II.LT.NIA) GOTO 93

```

RETURN  
END



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CLS

PROGRAMA QUE OBTIENE LAS CONSTANTES  
DE CRECIMIENTO DEL OXIDO

OPEN "O", #2, "KWUS.DAT"  
OPEN "O", #3, "DO1.DAT"  
OPEN "O", #4, "DO2.DAT"  
DIM A2(20), N2(20), P1(20), K(100), X(120), Z(120)  
FOR TI = 1 / 1373 TO 1 / 923 STEP .00001  
T = 1 / TI

OBTENCION DE LAS ENERGIAS LIBRES DENTRO  
DEL OXIDO, SE OBTIENEN HACIENDO UNA A-  
PROXIMACION LINEAL

G1 = (259600 - 62.55 \* T) / 4.186  
G2 = (1091060 - 312.75 \* T) / 4.186 - 3 \* G1

ENERGIA LIBRE DE LA ATM DE

OXIGENO O2---20 (JANAF)

H1 = 6.07529 \* T + 3.14917E-03 \* T ^ 2 / 2 - 9.11471E-07 \*  
T ^ 3 / 3 - 7805.48 / T - 1916.0327#

H2 = 59554 + 5.02045 \* T - 5.814E-05 \* T ^ 2 / 2 +  
1.6985E-08 \* T ^ 3 / 3 - 20834.4 / T - 1423.7484#

H = 2 \* H2 - H1

S1 = 6.07529 \* LOG(T) + 3.14917E-03 \* T - 9.11471E-07 \* T  
^ 2 / 2 - 7805.48 / T ^ 2 / 2

S11 = 6.07529 \* LOG(298) + 3.14917E-03 \* 298 - 9.11471E-07  
\* 298 ^ 2 / 2 - 7805.48 / 298 ^ 2 / 2

S111 = S1 - S11

S2 = 5.02045 \* LOG(T) - 5.814E-05 \* T + 1.6985E-08 \* T ^ 2  
/ 2 - 20834.4 / T ^ 2 / 2

S22 = 5.02045 \* LOG(298) - 5.814E-05 \* 298 + 1.6985E-08 \*  
298 ^ 2 / 2 - 20834.4 / 298 ^ 2 / 2

S222 = S2 - S22

GH1 = H1 - (S111 + 49.005) \* T

GH2 = H2 - (S222 + 38.468) \* T

G4 = 2 \* GH2 - GH1

OBTENCION DE LOS LIMITES DE ESTEQUEOMETRIA

N1 = -2.741694E-04 \* T + 23.46691

N2 = 17.29604 + 9.516475E-03 \* T - 2.858661E-06 \* T ^ 2

N1 = N1 / 16 / (N1 / 16 + (100 - N1) / 55.847)

N2 = N2 / 16 / (N2 / 16 + (100 - N2) / 55.847)

N = 0

A = (G1 - G2) / (N1 - N2)

B = G1 - A \* N1

FOR I = N1 TO N2 STEP .001

```

N = N + 1
G = A * I + B
PO = EXP(-2 * G / (1.986 * T))
O = 16 * I / (I * 16 - 55.847 * I + 55.847) * 100
F = (100 - O)
R3 = F / 55.847 / (F / 55.847 + O / 16)
IF N = 1 THEN V = 1 / (PO ^ .5 * EXP(G4 / (1.98 * T * 2)))

K(N) = I / R3 * .118 * EXP(-29700 / (1.98 * T))
X(N) = LOG(V * PO ^ .5 * EXP(G4 / (1.98 * T * 2)))
PRINT #3, K(N), X(N)
NEXT I
'
APROXIMACION DE LA CURVA (PARABOLA)
SUMY = 0: SUMXY = 0: SUMX2Y = 0: SUMX = 0: SUMX2 = 0: SUMX3 =
0: SUMX4 = 0
FOR I = 1 TO N
SUMY = SUMY + K(I)
SUMXY = SUMXY + X(I) * K(I)
SUMX2Y = SUMX2Y + X(I) ^ 2 * K(I)
SUMX = SUMX + X(I)
SUMX2 = SUMX2 + X(I) ^ 2
SUMX3 = SUMX3 + X(I) ^ 3
SUMX4 = SUMX4 + X(I) ^ 4
NEXT I
M0 = N
D = M0 * (SUMX2 * SUMX4 - SUMX3 ^ 2) - SUMX * (SUMX * SUMX4 -
SUMX2 * SUMX3) + SUMX2 * (SUMX * SUMX3 - SUMX2 ^ 2)
A1 = SUMY * (SUMX2 * SUMX4 - SUMX3 ^ 2) - SUMX * (SUMXY *
SUMX4 - SUMX2Y * SUMX3) + SUMX2 * (SUMXY * SUMX3 - SUMX2Y * SUMX2)
B1 = M0 * (SUMXY * SUMX4 - SUMX2Y * SUMX3) - SUMY * (SUMX *
SUMX4 - SUMX3 * SUMX2) + SUMX2 * (SUMX * SUMX2Y - SUMX2 * SUMXY)
C1 = M0 * (SUMX2 * SUMX2Y - SUMX3 * SUMXY) - SUMX * (SUMX *
SUMX2Y - SUMX2 * SUMXY) + SUMY * (SUMX * SUMX3 - SUMX2 ^ 2)
A = A1 / D
B = B1 / D
C = C1 / D
FOR I = 1 TO N
Z(I) = A + B * X(I) + C * X(I) ^ 2
PRINT #4, Z(I), X(I), T - 273
'
IF I = N THEN GOTO 10
GOTO 12
12 NEXT I
'
AREA
AREA = B * (X(N) ^ 2 - X(1) ^ 2) / 2 + C * (X(N) ^ 3 - X(1)
^ 3) / 3 + A * (X(N) - X(1))
kr = .0832 * 2 * AREA
KP = 16 * .237 * kr / 5.63
PRINT #2, (KP) ^ .5
PRINT (KP) ^ .5, T - 273
NEXT TI
END

```

```

CLS :
'PROGRAMA QUE OBTIENE LAS CONSTANTES
'DE CRECIMIENTO DE LA MAGNETITA

```

```

OPEN "O", #1, "KMAG.DAT"
OPEN "O", #2, "AMAG.DAT"
A = 1100 + 273
B = 800 + 273
J = 0
FOR TI = 1 / A TO 1 / B STEP .00001
J = J + 1
T = 1 / TI
G0 = (259600 - 62.2 * T) / 4.186
DELTA1 = (1091060 - 312.75 * T) / 4.186
DELTA2 = (810520 - 254 * T) / 4.186
G1 = DELTA1 - 3 * G0
G2 = 3 * DELTA2 - 2 * DELTA1
'ENERGIA LIBRE DE LA ATM DE
' OXIGENO O2---20 (JANAF)
H1 = 6.07529 * T + 3.14917E-03 * T ^ 2 / 2 - 9.11471E-07 *
T ^ 3 / 3 - 7805.48 / T - 1916.0327#
H2 = 59554 + 5.02045 * T - 5.814E-05 * T ^ 2 / 2 +
1.6985E-08 * T ^ 3 / 3 - 20834.4 / T - 1423.7484#
H = 2 * H2 - H1
S1 = 6.07529 * LOG(T) + 3.14917E-03 * T - 9.11471E-07 * T
^ 2 / 2 - 7805.48 / T ^ 2 / 2
S11 = 6.07529 * LOG(298) + 3.14917E-03 * 298 - 9.11471E-07
* 298 ^ 2 / 2 - 7805.48 / 298 ^ 2 / 2
S111 = S1 - S11
S2 = 5.02045 * LOG(T) - 5.814E-05 * T + 1.6985E-08 * T ^ 2
/ 2 - 20834.4 / T ^ 2 / 2
S22 = 5.02045 * LOG(298) - 5.814E-05 * 298 + 1.6985E-08 *
298 ^ 2 / 2 - 20834.4 / 298 ^ 2 / 2
S222 = S2 - S22
GH1 = H1 - (S111 + 49.005) * T
GH2 = H2 - (S222 + 38.468) * T
G4 = 2 * GH2 - GH1
' OBTENCION DE LOS LIMITES DE ESTEQUEOMETRIA
,
N1 = 27.625
N2 = (T + 37295.059#) / 1388.889
'PRINT N1, N2
N1 = N1 / 16 / (N1 / 16 + (100 - N1) / 55.847)
N2 = N2 / 16 / (N2 / 16 + (100 - N2) / 55.847)
N = 0
A = (G1 - G2) / (N1 - N2)
B = G1 - A * N1
FOR I = N1 TO N2 STEP .0003

```

```

N = N + 1
G = A * I + B
PO = EXP(-2 * G / (1.986 * T))
O = 16 * I / (I * 16 - 55.847 * I + 55.847) * 100
F = (100 - O)
R3 = F / 55.847 / (F / 55.847 + O / 16)
K(N) = I / R3 * 5.2 * EXP(-55000 / (1.9852 * T)) * .2
X(N) = LOG(PO ^ .5 * EXP(G4 / (1.9852 * T))) / 2.303
' PRINT I
NEXT I
'
' APROXIMACION DE LA CURVA (PARABOLA)
SUMY = 0: SUMXY = 0: SUMX2Y = 0: SUMX = 0: SUMX2 = 0: SUMX3 =
0: SUMX4 = 0
FOR I = 1 TO N
SUMY = SUMY + K(I)
SUMXY = SUMXY + X(I) * K(I)
SUMX2Y = SUMX2Y + X(I) ^ 2 * K(I)
SUMX = SUMX + X(I)
SUMX2 = SUMX2 + X(I) ^ 2
SUMX3 = SUMX3 + X(I) ^ 3
SUMX4 = SUMX4 + X(I) ^ 4
NEXT I

M0 = N
D = M0 * (SUMX2 * SUMX4 - SUMX3 ^ 2) - SUMX * (SUMX * SUMX4 -
SUMX2 * SUMX3) + SUMX2 * (SUMX * SUMX3 - SUMX2 ^ 2)
A1 = SUMY * (SUMX2 * SUMX4 - SUMX3 ^ 2) - SUMX * (SUMXY *
SUMX4 - SUMX2Y * SUMX3) + SUMX2 * (SUMXY * SUMX3 - SUMX2Y * SUMX2)
B1 = M0 * (SUMXY * SUMX4 - SUMX2Y * SUMX3) - SUMY * (SUMX *
SUMX4 - SUMX3 * SUMX2) + SUMX2 * (SUMX * SUMX2Y - SUMX2 * SUMXY)
C1 = M0 * (SUMX2 * SUMX2Y - SUMX3 * SUMXY) - SUMX * (SUMX *
SUMX2Y - SUMX2 * SUMXY) + SUMY * (SUMX * SUMX3 - SUMX2 ^ 2)
A = A1 / D
B = B1 / D
C = C1 / D
FOR I = 1 TO N
Z(I) = A + B * X(I) + C * X(I) ^ 2
' PRINT #4, Z(I), X(I)
' IF I = N THEN GOTO 10
GOTO 12
12 NEXT I
' AREA
AREA = B * (X(N) ^ 2 - X(1) ^ 2) / 2 + C * (X(N) ^ 3 - X(1)
^ 3) / 3 + A * (X(N) - X(1))
AREA = 2.2866613# * EXP(-27052.281# / T)
D1 = 5.2 * EXP(-55000 / (1.9852 * T))
Kp2 = 16 * .2772 * (1 / 7) * AREA
PRINT #1, Kp2 ^ .5
PRINT #2, AREA, TI
PRINT Kp2 ^ .5, AREA
NEXT TI
END

```

CLS :

```
'PROGRAMA QUE OBTIENE LAS CONSTANTES
' DE CRECIMIENTO DE LA HEMATITA
OPEN "O", #1, "KHEMA.DAT"
OPEN "I", #2, "K3.DAT"
DIM KZ(36), k(100), x(100), z(100), Y(36)
TZ = 1
FOR i = 1 TO 36
INPUT #2, KZ(i), Y(i)
NEXT i
```

```
N1 = 30.06
INPUT "X1=", X1
X1 = 30.04
M1 = (1200 - 500) / (X1 - 30.06)
W = 1473 - M1 * X1
II = 1
FOR TI = 1 / 1373 TO 1 / 1023 STEP .00001
T = 1 / TI
```

' OBTENCION DE LAS ENERGIAS LIBRES

```
G2H = -(810520 - 254 * T) / 4.186
G1M = -(1091060 - 312.75 * T) / 4.186
G1 = 3 * G2H - 2 * G1M
G2 = LOG(.21) * 1.9852 * T / 2
' ENERGIA LIBRE DE LA ATM DE
' OXIGENO O2---2O (JANAF)
H1 = 6.07529 * T + 3.14917E-03 * T ^ 2 / 2 - 9.11471E-07 *
T ^ 3 / 3 - 7805.48 / T - 1916.0327#
H2 = 59554 + 5.02045 * T - 5.814E-05 * T ^ 2 / 2 +
1.6985E-08 * T ^ 3 / 3 - 20834.4 / T - 1423.7484#
H = 2 * H2 - H1
S1 = 6.07529 * LOG(T) + 3.14917E-03 * T - 9.11471E-07 * T
^ 2 / 2 - 7805.48 / T ^ 2 / 2
S11 = 6.07529 * LOG(298) + 3.14917E-03 * 298 - 9.11471E-07
* 298 ^ 2 / 2 - 7805.48 / 298 ^ 2 / 2
S111 = S1 - S11
S2 = 5.02045 * LOG(T) - 5.814E-05 * T + 1.6985E-08 * T ^ 2
/ 2 - 20834.4 / T ^ 2 / 2
S22 = 5.02045 * LOG(298) - 5.814E-05 * 298 + 1.6985E-08 *
298 ^ 2 / 2 - 20834.4 / 298 ^ 2 / 2
S222 = S2 - S22
GH1 = H1 - (S111 + 49.005) * T
GH2 = H2 - (S222 + 38.468) * T
G4 = 2 * GH2 - GH1
D1 = 400000! * EXP(-112000 / (1.98 * T))
kw = .05# * EXP(-70000.14999999999# / (1.98 * T))
```

```

:
:
:  OBTENCION DE LOS LIMITES DE ESTEQUEOMETRIA
:
n2 = 30.06
N1 = 30.04'(T - W) / M1

N1 = N1 / 16 / (N1 / 16 + (100 - N1) / 55.847)
n2 = n2 / 16 / (n2 / 16 + (100 - n2) / 55.847)
n = 0
A = (G1 - G2) / (N1 - n2)
B = G1 - A * N1
FOR i = N1 TO n2 STEP .00005
n = n + 1
G = A * i + B
PO = EXP(2 * G / (1.986 * T))
O = 16 * i / (i * 16 - 55.847 * i + 55.847) * 100
F = (100 - O)
R3 = F / 55.847 / (F / 55.847 + O / 16)
IF n = 1 THEN V = 1 / (PO ^ (.5) * EXP(G4 / (1.98 * T *
2)))
k(n) = i / R3 * D1 + kw / 3
IF i = n2 THEN PO = .21
x(n) = LOG(V * PO ^ (.5) * EXP(G4 / (1.9852 * T * 2)))
NEXT i
      APROXIMACION DE LA CURVA (PARABOLA)
SUMY = 0: SUMXY = 0: SUMX2Y = 0: SUMX = 0: SUMX2 = 0: SUMX3 =
0: SUMX4 = 0
FOR i = 1 TO n
SUMY = SUMY + k(i)
SUMXY = SUMXY + x(i) * k(i)
SUMX2Y = SUMX2Y + x(i) ^ 2 * k(i)
SUMX = SUMX + x(i)
SUMX2 = SUMX2 + x(i) ^ 2
SUMX3 = SUMX3 + x(i) ^ 3
SUMX4 = SUMX4 + x(i) ^ 4
NEXT i
M0 = n
D = M0 * (SUMX2 * SUMX4 - SUMX3 ^ 2) - SUMX * (SUMX * SUMX4 -
SUMX2 * SUMX3) + SUMX2 * (SUMX * SUMX3 - SUMX2 ^ 2)
A1 = SUMY * (SUMX2 * SUMX4 - SUMX3 ^ 2) - SUMX * (SUMXY *
SUMX4 - SUMX2Y * SUMX3) + SUMX2 * (SUMXY * SUMX3 - SUMX2Y * SUMX2)
B1 = M0 * (SUMXY * SUMX4 - SUMX2Y * SUMX3) - SUMY * (SUMX *
SUMX4 - SUMX3 * SUMX2) + SUMX2 * (SUMX * SUMX2Y - SUMX2 * SUMXY)
C1 = M0 * (SUMX2 * SUMX2Y - SUMX3 * SUMXY) - SUMX * (SUMX *
SUMX2Y - SUMX2 * SUMXY) + SUMY * (SUMX * SUMX3 - SUMX2 ^ 2)
A = A1 / D
B = B1 / D
C = C1 / D
FOR i = 1 TO n

```



```

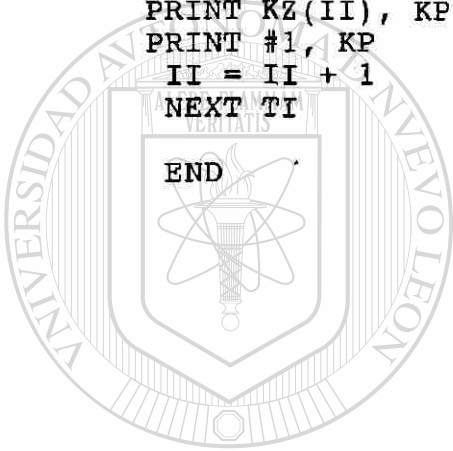
      Z(i) = A + B * x(i) + C * x(i) ^ 2
GOTO 12
12    NEXT i
      PEND = (k(1) - k(2)) / (x(1) - x(2))
      BASEA = k(1) - PEND * x(1)
      XO = -BASEA / PEND

      ' AREA
      area = B * (x(n) ^ 2 - x(2) ^ 2) / 2 + C * (x(n) ^ 3 - x(2)
^ 3) / 3 + A * (x(n) - x(2))
      area = area + (x(1) - XO) * k(1) / 2
      ' area = -ln(.21) - x(1)
      Kr = .0983 * 3 * area
      KP = (16 * 1 * .3006 / 5.24 * Kr) ^ .5

PRINT KZ(II), KP
PRINT #1, KP
II = II + 1
NEXT TI

```

END



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

```

:
:   OBTENCION DE LOS ESPESORES CRITICOS DESPUES DEL
:   SEGUNDO DESBASTE
:
:

```

```

DIM A(3), B(3), YT(20)
OPEN "I", #1, "AB.DAT"
OPEN "O", #2, "ESF.DAT"
OPEN "O", #3, "C:\PQT'S\4-PRO\ESP.DAT"
OPEN "O", #4, "DEFOR.DAT"
YT(1) = 1294.3: YT(2) = 1281.4: YT(3) = 1271.4: YT(4) = 1260
YT(5) = 1250: YT(6) = 1240: YT(7) = 1230
CLS :
FOR I = 1 TO 3
INPUT #1, A(I), B(I)
NEXT I
F = .1
II = 0
FOR II = 1 TO 6
TIEMP = (II - 1) * 5
PEND = (YT(II + 1) - YT(II)) / 5
B = YT(II) - PEND * TIEMP
TIEM1 = TIEMP + F
FOR I = 1 TO 50
TEMP = PEND * TIEMP + B + 79
IF I = 1 AND II = 1 THEN TIEP1 = TIEMP
TEMP1 = PEND * (TIEM1) + B + 79
DEN = -.6153 * TEMP + 5798.23
DEN1 = -TEMP1 * .6153 + 5798.23
DENA1 = 8050 - .5 * (TEMP - 273)
DENA2 = 8050 - .5 * (TEMP1 - 273)
K = -9578.263 / TEMP + .3320546
K1 = -9578.263 / TEMP1 + .3320546
Y = EXP(K) * TIEP1 ^ .5
TIEP2 = (Y / EXP(K1)) ^ 2
TIEP2 = TIEP2 + F
Y1 = EXP(K1) * (TIEP2) ^ .5
DIFM = 1 - DEN * Y / (DEN1 * Y1)
VA1 = 99.695 / DENA1
VA2 = 99.695 / DENA2
DVA = VA1 - VA2
V1 = .103 / DEN
V2 = .103 / DEN1
DV = V1 - V2
L1 = DV ^ (1 / 3)
L2 = DVA ^ (1 / 3)
IF II = 1 AND I = 1 THEN BO = TEMP
DELT = TEMP1 - BO
XW = 20 * (1 + DELT * .000015)
XA = 20 * (1 + .00002 * DELT)
IF II = 1 AND I = 1 THEN M = XW: MA = XA

```

```
PRINT #2, 1 - XA / MA, 1 - XW / M, TIEMP  
IF II = 1 AND I = 1 THEN GOTO 3
```

```
' OBTENCION DEL ESPESOR CRITICO
```

```
K1 = EXP(K1) ^ 2 / 10000
```

```
Y1 = Y1 / 100
```

```
E1 = 1 - XA / MA: E2 = 1 - XW / M
```

```
CREEP1 = 1.83E+27 * E2 ^ 3.7 * EXP(-41920 / (TEMP + 273))
```

```
DELE = E2 - E1
```

```
PRINT #4, E1, E2, TIEMP
```

```
CREEP2 = DELE / .1
```

```
PRINT CREEP2
```

```
'PRINT CREEP2, TIEMP, E2
```

```
ET = (1.6E-10 / Y1) ^ .5
```

```
EC = (1.6E-10 / Y1 ^ .5) ^ .5
```

```
h = (15 * 4E-11 * K1 ^ 2 / CREEP2 ^ 2 / 8) ^ (1 / 5)
```

```
h1 = (2 * 15 * 4E-11 * K1 ^ 2 / CREEP2 ^ 2 / 8) ^ (1 / 5)
```

```
h2 = (15 / 2 * 4E-11 * K1 ^ 2 / CREEP2 ^ 2 / 8) ^ (1 / 5)
```

```
PRINT #3, h, TIEMP, Y1
```

```
PRINT h, TIEMP, Y1, ET, EC
```

```
3
```

```
TIEMP1 = TIEMP2
```

```
TIEMP = TIEMP + F
```

```
TIEM1 = TIEM1 + F
```

```
NEXT I
```

```
NEXT II
```

```
END
```

# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

OBTENCION DE LOS ESPESORES CRITICOS EN EL CONTINUO

```

DEFDEL E
DIM YT(20), T(900), TIEMPO(900), OX(900)

OPEN "I", #1, "AB.DAT"
OPEN "O", #6, "ESF5.DAT"
OPEN "O", #3, "ESP5.DAT"
OPEN "I", #4, "PRB4.DAT"
CLS :
FOR I = 1 TO 750
INPUT #4, TIEMPO(I), T(I), OX(I)
PRINT I, TIEMPO(I), T(I), OX(I)
T(I) = T(I) - 30
NEXT I
Z = 0
FOR II = 16 TO 749
IF II >= 1 AND II <= 5 THEN BO = T(1): A = .02
IF II > 5 AND II <= 10 THEN A = .591
IF II > 10 AND II <= 15 THEN A = .0138
IF II > 15 AND II <= 29 THEN GOTO 15
IF II > 29 AND II <= 47 THEN BO = T(29): A = .176
IF II > 47 AND II <= 52 THEN A = .00568
IF II = 53 THEN Z = Y1 - 5.22 * .0001
IF II > 52 AND II < 66 THEN D = TIEMPO(52): GOTO 15
IF II >= 66 AND II <= 102 THEN BO = T(66): A = .0739
IF II > 102 AND II <= 107 THEN A = .00296
IF II = 108 THEN Z = Y1 - 5.29 * .0001
IF II > 107 AND II < 122 THEN D = TIEMPO(107): GOTO 15
IF II >= 122 AND II <= 187 THEN BO = T(122): A = .028
IF II > 187 AND II <= 192 THEN A = .00142
IF II = 193 THEN Z = Y1 - 3.43 * .0001
IF II > 192 AND II < 208 THEN D = TIEMPO(193): GOTO 15
IF II >= 208 AND II <= 312 THEN BO = T(208): A = .0124
IF II > 312 AND II <= 317 THEN A = .000758
IF II = 318 THEN Z = Y1 - 2.23 * .0001
IF II > 317 AND II < 333 THEN D = TIEMPO(318): GOTO 15
IF II > 333 AND II < 485 THEN BO = T(333): A = .00628
IF II > 485 AND II <= 490 THEN A = .000436
IF II = 491 THEN Z = Y1 - 1.41 * .0001
IF II > 490 AND II < 506 THEN D = TIEMPO(491): GOTO 15
IF II > 506 THEN BO = T(506): A = .00373

TEMP = T(II)
TEMP1 = T(II + 1)
K = -9578.263 / (TEMP + 273) + .3320546
k1 = -9578.263 / (TEMP1 + 273) + .3320546

Y = EXP(K) * TIEP1 ^ .5

```

```

    TIEP2 = (Y / EXP(k1)) ^ 2
    TIEP2 = TIEP2 + (TIEMPO(II + 1) - TIEMPO(II))
    Y1 = EXP(k1) * (TIEP2) ^ .5 + Z: PRINT #6, Y1 / 100,
TIEMPO(II), OX(II) * .000001
    GOTO 10
15    IF II = 16 THEN TIEP1 = 0: TIEP2 = 0
    IF II = 53 THEN TIEP1 = 0: TIEP2 = 0
    IF II = 108 THEN TIEP1 = 0: TIEP2 = 0
    IF II = 193 THEN TIEP1 = 0: TIEP2 = 0
    IF II = 318 THEN TIEP1 = 0: TIEP2 = 0
    IF II = 491 THEN TIEP1 = 0: TIEP2 = 0

    TEMP = T(II)
    TEMP1 = T(II + 1)
    K = -9578.263 / (TEMP + 273) + .3320546
    k1 = -9578.263 / (TEMP1 + 273) + .3320546

    Y = EXP(K) * TIEP1 ^ .5
    TIEP2 = (Y / EXP(k1)) ^ 2
    TIEP2 = TIEP2 + (TIEMPO(II + 1) - TIEMPO(II))
    Y1 = EXP(k1) * (TIEP2) ^ .5 + Z: PRINT #6, Y1 / 100,
TIEMPO(II), OX(II) * .000001
    GOTO 3
10    DELT = TEMP - BO
    XW = 20 * (1 + DELT * .000015)
    XA = 20 * (1 + .00002 * DELT): ' PRINT XA, XW, II, TEMP, BO,
DELT

    IF II = 1 THEN M = XW: MA = XA: GOTO 3
    IF II = 30 THEN M = XW: MA = XA: GOTO 3
    IF II = 66 THEN M = XW: MA = XA: GOTO 3
    IF II = 122 THEN M = XW: MA = XA: GOTO 3
    IF II = 209 THEN M = XW: MA = XA: GOTO 3
    IF II = 333 THEN M = XW: MA = XA: GOTO 3
    IF II = 506 THEN M = XW: MA = XA: GOTO 3

    ' OBTENCION DEL ESPESOR CRITICO

    k1 = EXP(k1) ^ 2 / 10000: ' PRINT XA, XW, MA, M, II
    Y2 = OX(II) * .000001
    E1 = 1 - XA / MA: E2 = 1 - XW / M
5    DELE = E2 - E1
    IF DELE = 0 THEN PRINT II, XW, XA, M, MA, DELT: GOTO 3
    CREEP2 = DELE / A
    h = (15 * 4E-11 * k1 ^ 2 / CREEP2 ^ 2 / 8) ^ (1 / 5)
    PRINT #3, h, TIEMPO(II), Y1 / 100
    PRINT h, TIEMPO(II), II, Y1 / 100
3    TIEP1 = TIEP2
20    NEXT II
    END

```

## REFERENCIAS

- 1.- C. Wagner, Atom Movements, 1951, A.S.M.
- 2.- L. Himmel, R. F. Mhel and C. E. Bhichernall, Jurnal of Metals, 827(1953).
- 3.- K. Sachs and C. W. Tuck, Iron in the Inst., publicación 111, London, 1968, pag. 1.
- 4.- J. M. West, Corrosión y Oxidación Fundamentos, Limusa, 1986.
- 5.- Sh'yumot, N. P., Izd. Metallurgiya, 1966.
- 6.- R. Dieckermann, National Association of Corrosion Engineers, Huston, Texas, 1981.

---

- 7.- Gorbunov, N. S., y Izvekov, V., I., Russian, Izd. Metallurgya, 92(1965).
- 8.- Kubaschewki, y Hopkins, Russian Translation, Izd. Metallurgya, 1965.
- 9.- F. Lorang, Revue Universelle des Mines, 514(1961).
- 10.- D. R. Gaskell, Introduction to Metallurgica Thermodynamics, Hemisphere Publishing Corporation, 1981.

11.- E. J. W. Verwey and J. H. de Boer, Rec. Trav. Chim.,  
(1936)55, pag.535.

12.- E. J. W. Verwey, P. W. Haaymán, and F. Romeijn, Journal of  
Chimical Physics (1947) 15, pag.181.

13.- A. Raheml, Corros. Sci., 13, 125, (1973).

14.- N. Birks, Perspectives in the Metallurgical devolpment,  
Edited by J. Beech by Published by The Metal Society, London  
(1984).

15.- M. H. Davies, M. T. Simnad y C. E. Birchenall, Journal of  
Metals, 889(1951).

16.- A. Rhamel y H. J. Engell, Arch., Eisenh., 1959, 30, 743.

17.- A. Preece y al...: ISI Spec. Rep. 24, 9, 1939.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

18.- W. W. Smeltzer, Oxidation of Meatal and Alloys, ASM, 1970,  
pag. 115.

19.- C. M. Sellars, Materials Science and Technology, 325(1985),  
Vol. 1.

20.- L. A. Leduc, Tesis Doctoral, U. de Sheffieldm, G. B., 1980.

21.- F. Hollander, Iron Steel Inst. Sp. Pub. 123, Londres, 46(1970).

22.- J. Slowik, G. Borchardt, C. Köhler, R. Jeschar y R. Scholz, Steel research 61 (1990) 7, pag. 302.

23.- J. Kokado, Proceeding ICSTIS, Suppl. ISIJ, Vol. 11, 1971.

24.- R. Colás, XII Simposio Nacional de Siderurgia, 9.1(1990).

25.- H. Höfgen, G. Zouhar, F. Birnstock, J. Bathelt, 4o. International Steel Rolling Conference, The Science and Technology of Flat Rolling, IRSID, Deauville France, 1987, pag. B.2.1.

26.- R. Taylor, C. M. Fowler y R. Rolls, International Journal of Thermophysics, Vol. 1, No. 2, 1980.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

27.- C. M. Sellars y J. A. Whiteman, Metals Technology, 10(1981).

28.- S. V. Pantakar, Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, Hemisphere Publishing Corporation, 1980.

29.- R. A. Harding, Tesis Doctoral, U. de Sheffieldm G. B., 1976.



40.- W. Jaenicke, S. Leistikow y A. Städler, J. Electrochem. Soc. 111, 1031(1964).

41.- Michael Schütze, Tesis Doctoral, U. Fac. de Minería y Siderúrgica, U. técnica de Aachen, Rep. de Alemania.

42.- N. B. Pilling y R. E. Bedworth, J. Inst. Met. 29, 529(1923).

43.- Terry E. Shoup, A Practical Guide To Computer Methods For Engineers, 1979.

44.-R. Burden y J. Faires, Análisis Numérico, Grupo Editorial Iberoamérica, 635(1991).

45.-V. B. Ginzburg, Steel-Rolling Technology, Marcel Dekker, Inc., 490(1989).

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

46.-D. T. Blasevic, Hot Rolling Consultants, Ltd., Homewood, Ill., ®

Feb. 1983. DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

47.-Edstrom, J. O. Jernkont, Ann., Vol. 141. p 809 a 836(1957).



# PLATE I

PLATE I  
PLATE I  
PLATE I