

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



EFFECTO DEL ACABADO SUPERFICIAL EN LA OXIDACION
EN ALTA TEMPERATURA DE ACEROS INOXIDABLES 316L

TESIS

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

POR

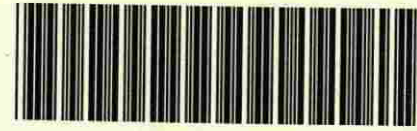
RODRIGO CONTRERAS CARRILLO

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L. ENERO DE 1996

1967 FEB 22 10 51 AM '67

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF MICHIGAN

REFLECTIONS ON THE
ACADEMIC PROFESSION
BY
R. COOPER



1020112526



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

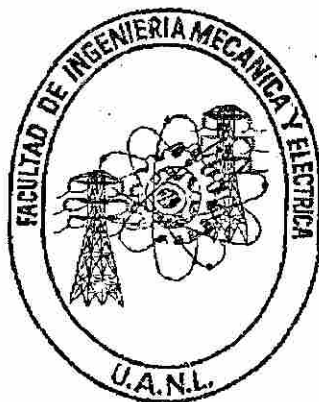


DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



**EFECTO DEL ACABADO SUPERFICIAL EN LA OXIDACION
EN ALTA TEMPERATURA DE ACEROS INOXIDABLES 316L**

TESIS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
EN OPCION AL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

P O R

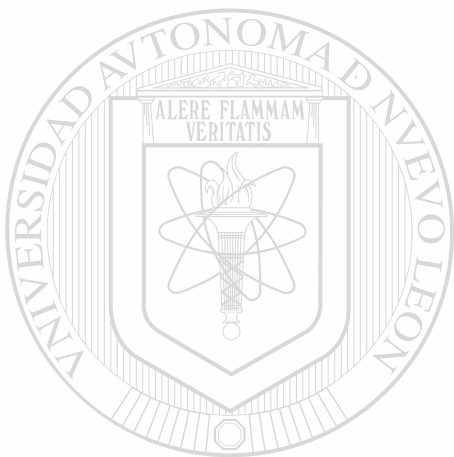
RODRIGO CONTRERAS CARRILLO

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N.L.

ENERO DE 1996

TM
ZS853
.M2
FINE
1996
C66

0117-19560



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



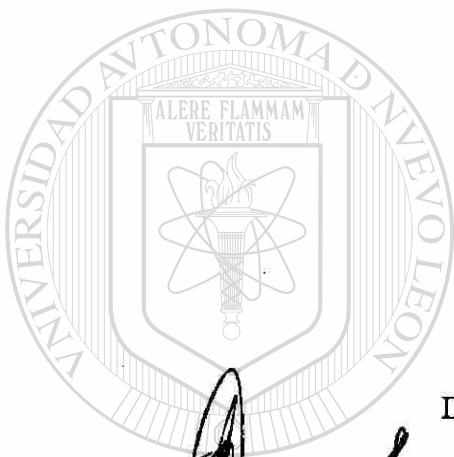
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



FONDO TESIS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "Efecto del acabado superficial en la oxidación en alta temperatura de aceros inoxidables 316L" realizada por el Ing. Rodrigo Contreras Carrillo sea aceptada como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.



El Comité de Tesis

Asesor

Dr. Ubaldo Ortiz Mendez

Coasesor

Dr. Carlos Guerrero Salazar

Coasesor

Dr. Juan Antonio Aguilar Garib

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Vo.Bo.
M.C. Marco Antonio Mendez Cavazos
División de Estudios de Postgrado

San Nicolás de los Garza, N.L., Enero de 1996.

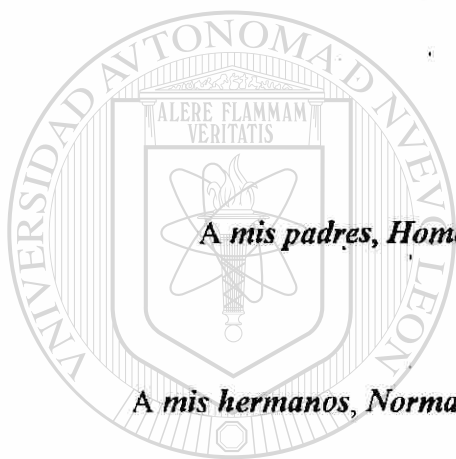
DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado

A *Dios*, por iluminar mi camino.

A *mis padres, Homero y Socorro*, por enseñarme el camino que recorro.

A *mis hermanos, Norma A., Homero y Beatriz A.*, con quienes recorro el camino.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT, por su apoyo económico durante mis estudios de postgrado.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León.

A mi asesor, el Dr. Ubaldo Ortiz Méndez, por todo el apoyo brindado durante la realización de este trabajo.

A mis maestros.

A Laura, por compartir conmigo momentos muy especiales.

Al M. en C. Moisés Hinojosa Rivera por su invaluable colaboración y amistad.

Al M. en C. Eulogio Velasco Santes por su gran ayuda y amistad.

A todas aquellas personas que de una u otra forma me impulsaron y me brindaron su apoyo durante el desarrollo de este trabajo.

A mis familiares, compañeros y amigos, que han estado a mi lado en los momentos tristes y los momentos felices de mi vida.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

PROLOGO

Actualmente en la industria el uso de los aceros inoxidable se ha extendido enormemente, gracias a su característica de alta resistencia a la corrosión, sin embargo esta resistencia se ve afectada por diversas variables, tales como la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso.

Los conocimientos científicos de que se dispone en la actualidad acerca del efecto del acabado superficial sobre el comportamiento de los aceros inoxidable cuando son sometidos a algún proceso en alta temperatura, son limitados y se confinan mas bien a observaciones, resultados y conclusiones, llevados a cabo dentro de ciertos límites y condiciones de experimentación, particularmente en dos condiciones superficiales extremas.

Este trabajo es entonces una investigación que tiene la intención de esclarecer de un forma más clara la relación que existe entre el acabado superficial de los aceros inoxidable, específicamente el acero 316L, y su resistencia a la oxidación en alta temperatura.

INDICE

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
PROLOGO	iii
RESUMEN	1
INTRODUCCION	2
CAPITULO 1.- ANTECEDENTES	4
1.1.- Introducción	4
1.2.- Tipos de aceros inoxidables	6
1.3.- Nomenclatura de los aceros inoxidables	6
1.4.- Tipos más comunes de corrosión encontrados en aceros inox.	7
1.5.- Composición estructura y propiedades mecánicas de aceros inox.	7
1.5.1.- Aceros inoxidables austeníticos	7
1.5.2.- Aceros inoxidables al níquel	8
1.5.3.- Otros elementos aleantes	8
1.6.- Corrosión por gases calientes	9
1.6.1.- Introducción	9
1.6.2.- Oxidación	9
1.6.3.- Termodinámica de la oxidación	9
1.6.4.- Cinética de la oxidación	11
1.6.5.- Pasividad	12
1.6.6.- Relación de Pilling-Bedworth	12
1.6.7.- Mecanismos de crecimiento de óxidos	14

CAPITULO 2.-	CONDICION SUPERFICIAL	17
2.1.-	Introducción	17
2.2.-	Variables principales	17
2.2.1.-	Atmósfera de trabajo	17
2.2.2.-	Temperatura de trabajo	18
2.2.3.-	Condición superficial del material	18

CAPITULO 3.-	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	20
3.1.-	Introducción	20
3.2.-	Equipo experimental utilizado	20
3.3.-	Imágenes Pseudo-tridimensionales	21
3.4.-	Caracterización de los aceros	22
3.5.-	Presión, temperatura y atmósfera de trabajo	22
3.6.-	Preparación de las muestras	22
3.7.-	Procedimiento de prueba	23

CAPITULO 4.-	RESULTADOS Y DISCUSION	25
4.1.-	Introducción	25
4.2.-	Morfología inicial de la superficie	25
4.3.-	Incremento en peso contra tiempo	34
4.4.-	Morfología final de superficie, después de oxidación en TGA.	38
4.5.-	Resultados comparativos antes y después de la oxidación.	48

CAPITULO 5.-	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	55
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	57
	LISTA DE TABLAS	60
	LISTA DE FIGURAS	61
	RESUMEN AUTOBIOGRAFICO	63

RESUMEN

En este trabajo se estudia el efecto de la condición superficial inicial de los aceros refractarios AISI 316L (18 % Cr, 14 % Ni, 0.03 C máx.) sobre la rapidez de corrosión, al ser expuestos a un proceso de oxidación a alta temperatura en una atmósfera compuesta a base de aire ambiental. Debido a la importancia que representa la condición superficial de cada una de las muestras, y para asegurar la confiabilidad de los resultados obtenidos, los cupones fueron preparados y analizados siguiendo un procedimiento estandar.

Durante el desarrollo de la experimentación se hace uso de técnicas modernas de observación para analizar la condición superficial de las muestras. La oxidación se evalúa utilizando análisis termogravimétrico, por medio del cual es posible someter la muestra, de una manera controlada, a un proceso de oxidación a alta temperatura, obteniendo en forma directa su gráfica de incremento en peso contra tiempo. Durante la experimentación se varía el grado de rugosidad superficial de las muestras, sometiendo éstas después a un proceso de oxidación a 900° C durante un tiempo de hasta 36 horas, se obtienen sus imágenes digitalizadas y se comparan los resultados con los obtenidos en las muestras antes de ser oxidadas.

Los resultados obtenidos de la experimentación muestran un claro indicio de que la muestra que presenta una mayor resistencia a la corrosión es aquella cuya condición superficial fué obtenida al utilizar lija grado 400 SiC, ya que su rapidez de oxidación es menor que para las muestras con acabado burdo - preparadas con lija grado 180 y 320 SiC- y también es menor que para las muestras con acabado más fino - pulidas con lijas grado 500 y 1000 SiC.

INTRODUCCION

En la actualidad, los aceros inoxidables - aquellos aceros que tienen un contenido mínimo de 10 % cromo - se usan ampliamente en todo el mundo como materiales de construcción en las más importantes ramas de la industria, lo cual les otorga una gran importancia tecnológica y económica.

La investigación de los aceros inoxidables comenzó a principios de siglo y se realizó casi simultáneamente en varios países: Alemania, Inglaterra, Estados Unidos y Francia. Sin embargo, los intentos realizados por las industrias química, petroquímica, nuclear y de navegación por extender su uso a un mayor número de aplicaciones, ha generado un gran interés en profundizar aún más en el conocimiento de su resistencia a la corrosión.(1)

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Los materiales objeto de este estudio son los aceros inoxidables llamados refractarios, los cuales son desarrollados para soportar altas temperaturas y atmósferas corrosivas; están compuestos principalmente de elementos como cromo, el cual forma una película superficial resistente (cromita, Cr_2O_3) cuando entra en contacto con agentes capaces de ceder oxígeno, la cual los protege de posibles ataques en presencia de medios corrosivos. (2)

Para que la película de cromita tenga una mayor resistencia química y mecánica se pueden añadir otros elementos tales como níquel, molibdeno, cobre, entre otros. La aportación de estos y otros elementos permite obtener una amplia gama de constituyentes estructurales, dando origen a una gran variedad de calidades con innumerables aplicaciones. Por ejemplo, la función principal del níquel es generar una estructura austenítica, con la finalidad de incrementar la resistencia mecánica del material.(3)

Debido a que en los procesos industriales un gran número de componentes metálicos son expuestos a procesos que se desarrollan a altas temperaturas (700° C a 1200° C), las condiciones de acabado superficial son un elemento importante que debe ser tomado en consideración al momento de analizar la relación causa-efecto de las fallas que se presentan en los materiales durante dichos procesos industriales.

En este trabajo se estudia el efecto que genera la condición del acabado superficial de los aceros 316L sobre la rapidez de oxidación, cuando son sometidos a un proceso a alta temperatura, partiendo de la hipótesis de que un acabado superficial burdo - pulido con lija 180 SiC. - presenta una rapidez de oxidación similar a la que genera un acabado superficial fino - pulido con lija 1000 SiC. -, la cuál a su vez sería menor que la rapidez de oxidación observada para un acabado superficial intermedio - como la que pudiera obtenerse al pulir las muestras con lija grado 400 SiC.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

1.1.- Introducción.-

Históricamente se han desarrollado diversos medios para prevenir o retardar el proceso de corrosión en los productos elaborados a base de acero, incluyendo pinturas y recubrimientos, los cuales sin embargo tienen una vida de trabajo muy limitada y requieren de un reemplazo constante, por lo que la fabricación de aleaciones es la mejor opción, protegiendo no solo de la corrosión superficial, sino también de la que existe en el interior del material. Una gran familia de aleaciones se ha desarrollado para satisfacer los requerimientos de resistencia a la corrosión, a la temperatura, o a ambos. Dichas aleaciones son conocidas como aceros inoxidables.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El cromo como elemento fué descubierto en 1797 por el francés Vanquelin (4), y durante el transcurso del siglo XIX diversos investigadores, tanto americanos como europeos, desarrollaron algunas aleaciones con un cierto contenido de cromo, las cuales sin embargo no impedían su oxidación.

A pesar de los avances logrados en el siglo XIX, los aceros inoxidable, como tales, no fueron desarrollados sino hasta los albores del siglo XX, y alrededor de 1920 el mercado ya se había desarrollado sustancialmente, además de tener un gran auge para la fabricación de armamento durante la segunda guerra mundial, y otras aplicaciones importantes (5).

Los primeros aceros inoxidable fueron hechos en crisoles a gas, y posteriormente en hornos eléctricos de inducción, sin embargo ese tipo de hornos eléctricos fueron sustituidos en los años 40's por el horno de arco, mediante el cual sí era posible disminuir el contenido de carbono y por lo tanto mejorar su resistencia a la corrosión.(6)

Sin embargo, y después de diversas modificaciones que fué sufriendo el proceso de fabricación, hoy en día una gran parte de la producción de acero inoxidable se realiza mediante el proceso conocido como Decarburización por Oxígeno-Argón (AOD, por sus siglas en inglés).(6, 7)

La propiedad de resistencia a la corrosión de los llamados aceros inoxidable, se debe a una película delgada, adherente y estable de óxido de cromo que se forma en la superficie y que protege efectivamente al acero contra muchos medios corrosivos. Esta propiedad no es evidente en los aceros estructurales de bajo carbono y existe sólo cuando el contenido de cromo excede el 12 %.

Sin embargo, el contenido de cromo no es la única variable que afecta la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable, esto es, también los tratamientos térmicos, la condición superficial y los procesos de fabricación pueden cambiar su respuesta en un medio específico. (3)

Así mismo, el cromo puede llegar a provocar un severo deterioro en las propiedades mecánicas de los aceros, por lo cual la mayoría de los aceros inoxidables comerciales tienen un contenido de cromo que varía desde un 12 % hasta un 18 %. (8, 9)

1.2.- Tipos de aceros inoxidables.-

Dependiendo del tipo de microestructura los aceros inoxidables se pueden clasificar en seis clases principales. Estas clases son: ferríticos, martensíticos, austeníticos, austeníticos substituídos al manganeso, duplex austeníticos-ferríticos y endurecidos por precipitación. (10)

1.3.- Nomenclatura de los aceros inoxidables.

El Instituto Americano del Hierro y el Acero (AISI, por sus siglas en inglés) identifica los distintos grados de los aceros inoxidables utilizando un sistema de numeración de tres dígitos.

Los grados austeníticos son designados por los números de las series 200 y 300, mientras que los grados ferríticos y martensíticos son designados por los números de la serie de los 400. Por ejemplo, algunos de los aceros austeníticos más comunes son identificados como 201, 301, 304, 316, los ferríticos como 430 y 446, y los martensíticos como tipos 410, 420, y 440C. (Tabla I) (11, 12)

Tabla I.- Distintos grados y características de los aceros inoxidables. (11)

DESIGNACION DE LA SERIE	GRUPOS
2XX	Cr-Ni-Mn, no endurecibles, austeníticos, no magnéticos.
3XX	Cr-Ni, no endurecibles, austeníticos no magnéticos.
4XX	Cr, endurecibles, martensíticos, magnéticos.
4XX	Cr, no endurecibles, ferríticos, magnéticos.
5XX	Cr, bajo Cr, resistentes al calor.

1.4.- Tipos más comunes de corrosión encontrados en los aceros inoxidable.-

Algunos estudios han demostrado que aproximadamente el 55 % de las fallas encontradas en piezas construidas con material inoxidable, son atribuibles directamente a la corrosión, mientras que el resto se debe a fallas mecánicas. (10).

La distribución del tipo de corrosión encontrado en dicho estudio se reporta en la tabla II.

1.5.- Composición, estructura, y propiedades mecánicas de los aceros inoxidable.-

1.5.1.- Aceros inoxidable austeníticos.-

Este tipo de aceros son esencialmente no magnéticos y no endurecen por tratamiento térmico. Se pueden trabajar fácilmente en caliente o en frío; el trabajo en frío les desarrolla una amplia variedad de propiedades mecánicas y, en esta condición, el acero puede llegar a ser ligeramente magnético. Son muy resistentes al impacto y difíciles de maquinar, a menos que contengan azufre y selenio. Estos aceros tienen la mejor resistencia a altas temperaturas (11).

Tabla II.- Fallas más comunes en los aceros inoxidable. (10)

TIPO DE FALLA	PORCENTAJE DE FALLAS ENCONTRADAS
General	15.2
Fractura por esfuerzo y corrosión	13.1
Picadura	7.9
Intergranular	5.6
Corrosión- Erosión	3.8
Corrosión en soldadura	2.5
Corrosión Fatiga	1.5
Oxidación	1.3
Corrosión en hendiduras	0.9
Otras	3.4
% Total de fallas por Corrosión	55.2
% de fallas mecánicas	44.8

1.5.2.- Aceros inoxidables al níquel.-

La serie AISI 300. La serie AISI 300 representa por mucho la categoría más grande de aceros inoxidables producidos. La composición de algunos aceros de la serie 300 se muestra en la tabla III.

Tabla III.- Composición de algunos aceros austeníticos, serie 300.

AISI	Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S	Otros
301	16-18	6-8	0.15	2.0	1.0	0.045	0.030	--
304	18-20	8-10.5	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	--
316	16-18	10-14	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	Mo 2-3
316L	16-18	10-14	0.03	2.0	1.0	0.045	0.030	Mo 2-3
384	15-17	17-19	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	--

1.5.3.- Otros elementos aleantes.-

Carbono.- Es un elemento deseable en los aceros inoxidables martensíticos, donde es necesario para las transformaciones de fase; sin embargo, para el resto de los inoxidables es un elemento indeseable ya que provoca la formación de carburos de Cromo, debilitando algunas zonas del acero.

Níquel.- Provoca un efecto favorable para acelerar la formación de la capa protectora superficial, además de estabilizar la estructura austenítica

Molibdeno.- Actúa estabilizando la capa superficial de cromita, especialmente cuando el contenido de cromo es muy alto.

Nitrógeno.- En combinación con el manganeso, es utilizado para estabilizar la estructura austenítica y retardar la formación de fases intermetálicas.

Titanio y Niobio.- Pueden ser agregados para remover carbono de la solución en forma de carburos, pero también pueden provocar la formación de óxidos, nitruros y sulfuros. En combinación con el tantalio reducen la corrosión intergranular.

Cobre.- Se agrega para incrementar la resistencia al ácido sulfúrico y a otros medios.

Se pueden usar otros elementos para incrementar la maquinabilidad (como el azufre, plomo, selenio), la resistencia a la corrosión (aluminio, silicio) o las propiedades mecánicas (vanadio, zirconio, boro). (13)

1.6.- Corrosión por gases calientes.-

1.6.1.- Introducción.-

Los aceros inoxidable son materiales muy utilizados en una amplia gama de procesos, sin embargo, cuando se ponen en contacto con gases a altas temperaturas, reaccionan formando en su superficie óxidos cuya composición depende de la naturaleza de los gases.

1.6.2.- Oxidación.-

La oxidación es la principal forma de corrosión de aceros inoxidable utilizados en los procesos donde se involucran gases a altas temperaturas. Puede ocurrir en presencia de oxígeno, aire, dióxido de carbono, vapor, o alguna atmósfera industrial compleja. (14)

Entre las técnicas utilizadas para medir la oxidación, se encuentra la medición del cambio en peso por unidad de área, así como diversas técnicas metalográficas.

1.6.3.- Termodinámica de la oxidación.-

Si el cambio en la energía libre (ΔG) acompañando la transición de un sistema de un estado a otro es negativo, se indica una pérdida en la energía libre y por lo tanto una reacción espontánea. Esto es, si ninguna fuerza externa actúa sobre el sistema, éste tenderá a transformarse a su estado de mínima energía. (15)

Por el contrario, si el cambio en la ΔG es positivo, se indica que la transición requiere de energía adicional para poder llevarse a cabo. Sin embargo, no es posible predecir con precisión la rapidez de una reacción utilizando solamente el sentido de la energía libre, ya que solamente refleja la dirección de la reacción.

Debido a la variación de la ΔG con respecto a la temperatura absoluta de su óxido, los metales pueden oxidarse muy lentamente (metales nobles) o bien, ser más reactivos. Sin embargo, el valor de ΔG disminuye con el aumento de la temperatura, por lo que los óxidos se vuelven menos estables (2).

El cambio en la energía libre (ΔG) que acompaña una reacción electroquímica, puede ser expresado por la sig. ecuación:

$$\Delta G = - nFE \quad (\text{ec. 1})$$

Donde: ΔG es el cambio en la energía libre.

n es el número de electrones involucrados en la reacción.

F es la constante de Faraday.

E es el potencial de la celda. (2)

Utilizando lo anterior, con la termodinámica, o más específicamente, con los potenciales de celda E , se puede afirmar que “ el proceso de corrosión puede o no llevarse a cabo, aún y cuando la dirección espontánea de una reacción indique la oxidación del metal. Si la reacción se desarrolla con una rapidez despreciable, entonces el material será esencialmente inerte” (2).

1.6.4.- Cinética de la oxidación.-

Debido a que durante los procesos de oxidación los sistemas no están en equilibrio, los cálculos termodinámicos no pueden aplicarse, por lo que ahora el enfoque es hacia la cinética de la rapidez de corrosión. A esa desviación del potencial desde el equilibrio se le llama polarización, y su magnitud mide en términos de sobrevoltaje.

Debido a que los productos de la reacción de oxidación generalmente se depositan en la superficie del metal, la rapidez de oxidación usualmente se expresa como ganancia en peso por unidad de área.

Sin embargo, existen diversos factores que afectan la velocidad de crecimiento de la capa de óxido, por ejemplo, si la capa es homogénea y continua, se puede decir que la capa de óxido es protectora, pero si la capa de óxido es porosa o con grietas la capa será no-protectora.

La teoría del potencial mixto, atribuida a Wagner y Traud en 1938, consiste de dos hipótesis:

- 1.- Cualquier reacción electroquímica puede ser dividida en dos o más reacciones parciales de oxidación y reducción.
- 2.- No puede haber acumulación neta de carga eléctrica durante una reacción electroquímica.

De las dos hipótesis anteriores, se desprende que durante el proceso de corrosión de una muestra metálica, eléctricamente aislada, la rapidez de las reacciones de oxidación debe ser igual a la rapidez de las reacciones de reducción.

1.6.5.- Pasividad.

La pasividad es un fenómeno inusual observado durante la corrosión de ciertos metales y aleaciones. Puede ser definido simplemente como la pérdida o la disminución de la reactividad química de un metal bajo ciertas condiciones ambientales, sin embargo queda abierta la posibilidad de otra transición, del estado pasivo al estado activo (estado transpasivo) (3).

Diversos experimentos han demostrado que la pasividad es el resultado de la formación de una película superficial, cuyo comportamiento es muy especial, debido a que cualquier cambio en las condiciones ambientales puede generar un cambio en el metal, desde un estado activo a uno pasivo, y viceversa (16, 17, 18, 19)

A pesar de lo anterior, es posible controlar las condiciones ambientales para lograr que un metal se mantenga dentro de su región pasivada, lo cual provoca que la velocidad de corrosión disminuya enormemente.

1.6.6.- Relación de Pilling-Bedworth.

En uno de los primeros estudios científicos de la oxidación, Pilling y Bedworth propusieron un método que lleva su nombre para determinar si la capa formada en la superficie de un metal es protectora o no; matemáticamente, puede describirse de la siguiente manera (13):

$$R = Md / nmD \quad (\text{ec. 2})$$

Donde: R: volumen de óxido formado.

M, d: peso molecular y densidad del óxido, respectivamente.

n: número de átomos de metal en la fórmula molecular de la capa de óxido.

m, D: peso atómico y la densidad del metal, respectivamente.

De acuerdo a Pilling-Bedworth, si la relación R es menor a la unidad, no se produce el suficiente óxido para cubrir el metal, por lo que la capa de óxido será no protectora; si la relación es mucho mayor a la unidad, se generarán enormes esfuerzos de compresión internos que ocasionan la ruptura de la capa, provocando una resistencia a la oxidación muy baja. De acuerdo a lo anterior, tenemos que para lograr que la capa formada sea protectora la relación ideal R debe ser cercana a 1. La tabla IV muestra la relación de Pilling-Bedworth de algunos materiales.

Tabla IV.- Relación de Pilling-Bedworth para algunos materiales.

OXIDOS PROTECTORES	OXIDOS NO-PROTECTORES
Be - 1.59	Li - 0.57
Cu - 1.68	Na - 0.57
Cr - 1.99	W - 3.40
Fe - 1.77	Mo - 3.40
Ni - 1.52	V - 3.18

- Sin embargo, esta relación fué concebida como un criterio empírico, por lo que para determinar la resistencia a la corrosión de un material, es necesario considerar otras propiedades y características, así como la aplicación específica del material.

Además de la relación de Pilling-Bedworth, existen otros factores que afectan la resistencia a la oxidación de un metal, por ejemplo, el óxido metálico debe de tener un coeficiente de expansión similar al del sustrato, buena adherencia, alto punto de fusión, y baja conductividad eléctrica, entre otros.

1.6.7.- Mecanismos de crecimiento de óxidos.

Existen varios postulados empíricos que predicen el comportamiento del crecimiento de los óxidos, los cuales son mostrados en la fig. 1.

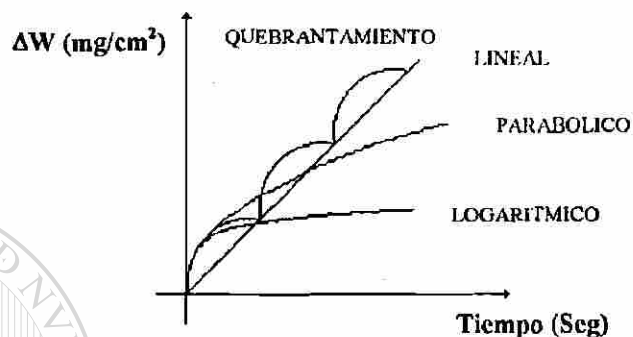


Fig. 1.- Mecanismos de crecimiento de óxidos.

El más simple de los mecanismos mencionados, es el que sigue un comportamiento lineal, esto es, el aumento en el espesor de la capa de óxido es directamente proporcional al tiempo; está dada por la siguiente ecuación (2):

$$W = k_L t \quad (\text{ec. 3}) \quad \text{®}$$

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Donde: W : es la ganancia en peso por unidad de área

t : es el tiempo

k_L : es la constante de velocidad lineal

Este tipo de comportamiento es característico en metales cuya capa de óxido superficial es muy porosa (R menor a 1), como el sodio y el potasio.

La ley de crecimiento parabólico, que rige el comportamiento de los óxidos está dada por:

$$W^2 = k_{pt} + C \quad (\text{ec. 4})$$

Donde: K_p : es la constante de velocidad parabólica.

C : es una constante.

Esta forma de comportamiento se aprecia en los materiales con una R mayor a la unidad, lo cual nos indica que la capa de óxido es protectora y se presenta en metales como Cu, Ni, Fe, Cr, Co, etc.

La ley de crecimiento logarítmica se puede expresar como:

$$W = k_e \log (Ct + A) \quad (\text{ec. 5})$$

Donde: K_e, C, A : son constantes

El comportamiento logarítmico se observa en capas de óxido muy delgadas a bajas temperaturas, y resulta del efecto de campos eléctricos que asisten al transporte iónico a través de la cascarilla, en el interior de las capas de óxido. Algunos materiales que presentan este comportamiento son Al, Cu, Fe y algunos otros metales, a temperatura ambiente.

Bajo ciertas condiciones, algunos metales siguen la ley de crecimiento cúbico, de acuerdo a la siguiente relación:

$$W^3 = k_c t \quad (\text{ec. 6})$$

Donde: k_c, C : son constantes

Usualmente este comportamiento está restringido a períodos cortos de exposición. Sin embargo no es muy común o significativo.

El tipo de crecimiento por rompimiento o "break-away" tiene lugar cuando se tienen grandes esfuerzos en la capa de óxido, los cuales pueden llegar a causar fallas y agrietamientos, provocando que un comportamiento del tipo parabólico se convierta en uno aproximadamente lineal.

Analizando la fig. 1, se puede observar que la oxidación que presenta una rapidez lineal es la más perjudicial de los modelos analizados, ya que la rapidez de corrosión se incrementa con el tiempo, mientras que los comportamientos parabólico y logarítmico aparentemente alcanzan un espesor máximo, con lo cual prácticamente el proceso de corrosión se detiene (2).

CAPITULO 2

CONDICION SUPERFICIAL

2.1.- Introducción.-

Diversas investigaciones han demostrado que uno de los principales factores que afectan el comportamiento de los aceros inoxidable sometidos a altas temperaturas son las condiciones de operación de la superficie de trabajo de dichos aceros; sin embargo no se han establecido claramente las diferencias entre la condición superficial y su efecto sobre la resistencia a la corrosión (16, 17, 18, 20)

2.2.- Variables principales.-

Además de los elementos mencionados en el capítulo anterior, en los procesos industriales existen otras variables que pueden afectar, en diversas magnitudes, la rapidez de corrosión de los aceros inoxidable; en el presente trabajo se mencionarán solamente las más significativas de ellas.

2.2.1.- Atmósfera de trabajo.-

La mayoría de los procesos industriales requieren de atmósferas de trabajo que contienen principalmente oxígeno y carbono, con diversos valores de actividad y presión; sin embargo, algunos procesos requieren de atmósferas más agresivas, las cuales llegan a reaccionar químicamente con los aceros inoxidable.

Si además de lo anterior consideramos que la mayoría de los procesos industriales se llevan a cabo a altas temperaturas, resulta que los materiales que son expuestos a dichas atmósferas y por períodos prolongados de tiempo, sufren comúnmente de oxidación, carburización, o incluso de oxi-carburización, formando delgadas capas de óxido que bajo ciertas condiciones funcionan como capas protectoras (20).

2.2.2.- Temperatura de trabajo.-

Como se discutió en el Capítulo 1, el uso de los aceros inoxidable en procesos desarrollados a alta temperatura, está condicionado a la rapidez de formación de una capa superficial en el material, la cuál puede ser protectora, semiprotectora o no-protectora, y que se forma debido a la reacción entre el metal y el gas, dependiendo de la temperatura de trabajo.

2.2.3.- Condición superficial del material.-

Como se mencionó anteriormente, la función de la condición superficial dentro del mecanismo de corrosión no está bien definida, aún y cuando se menciona en diversas investigaciones como uno de los principales factores que propician el desarrollo de la corrosión.

Este trabajo parte de la hipótesis compartida por diversos investigadores (7, 8, 9) de que un acabado superficial burdo - pulido con lija 180 SiC - presenta una rapidez de oxidación muy similar a la que genera un acabado superficial fino - pulido con lija 1000 SiC -, la cuál a su vez es menor que la rapidez de oxidación observada para un acabado superficial intermedio - obtenida en este estudio al pulir las muestras con lija grado 400 SiC. Para corroborar la hipótesis de una manera cualitativa, se hace uso de diversas técnicas, como el análisis de imágenes y análisis termogravimétrico.

Hasta el momento, en diversas investigaciones previas la mayoría de las pruebas se ha realizado utilizando principalmente dos tipos de acabado superficial: uno con un acabado superficial ligeramente rugoso, que resulta del hecho de pulir las muestras con una lija SiC 180 y el otro es un acabado superficial electropulido. (16, 17, 18)

Aún y cuando los estudios previos han utilizado distintas condiciones para la realización de los experimentos (como por ejemplo, variando la actividad de los elementos de la atmósfera de trabajo y/o las presiones parciales de los mismos), uno de las propuestas comunes que se generan en cada uno de ellos (16, 17), es el hecho de que las muestras no-pulidas, presentan una menor resistencia a la corrosión; sin embargo esa diferencia con respecto a las muestras electropulidas no ha sido cuantificada debido a que las pruebas son de larga duración por lo que se requeriría de un largo periodo de observación del comportamiento del material en una aplicación industrial real.

En resumen, dos de las más importantes observaciones que han aportado hasta el momento diversas investigaciones (16, 17) son las siguientes:

1.- La condición superficial tiene un efecto significativo en la resistencia a la corrosión de diversos aceros; esto ha sido evidente debido a que las investigaciones incluyen tratamientos mecánicos que inducen deformación superficial. (17)

2.- Independientemente del resto de las variables que pueden afectar el comportamiento de las muestras, se ha encontrado que a temperaturas superiores a los 925° C, los efectos de la condición superficial prácticamente desaparecen; esto es, el comportamiento de las muestras ante la corrosión es el mismo, sin importar su condición superficial. (18)

CAPITULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1.- Introducción.-

El objetivo de este trabajo es caracterizar el efecto que genera la condición superficial inicial de los aceros refractarios AISI 316 sobre la rapidez de corrosión cuando son sometidos a un proceso a alta temperatura.

3.2.- Equipo experimental utilizado.-

Microscopio.- El microscopio utilizado es un Nikon Epiphot acoplado a un analizador de imágenes, y cuenta además con platina motorizada y autoenfoco, con aumentos de 50, 100, 200, 400, 1000X.

Análisis Termogravimétrico.- El equipo utilizado para el análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) es un TGA 50 de Shimadzu, con un rango de temperatura de operación de hasta 1500° C. y peso máximo de la muestra de 2 gramos (incluyendo tara) y que trabaja en distintas atmósferas (aire, gas inerte, vapor, vacío)., con un grado de precisión de hasta 0.001 mg. El TGA es básicamente una termobalanza donde la muestra se coloca y calienta, en un medio donde la temperatura va cambiando de una manera controlada y a una rapidez constante, cuyos valores típicos de calentamiento generalmente fluctúan en el rango de 10 a 15°C/min. Además, el TGA proporciona de manera directa la gráfica de aumento en peso contra tiempo de exposición. (21,22)

Análisis de Imágenes.- El equipo de análisis de imágenes es un Leica Quantimet 520, con capacidad de adquirir imágenes por medio de una cámara de video tipo CCD acoplada al microscopio óptico. Las imágenes son digitalizadas por medio de un convertidor de 8 bits que discretiza la imagen en 256 niveles de gris, en donde un Nivel de Cero indica un color negro (sin reflexión de luz) mientras que el nivel de 256 indica un color blanco (máxima reflexión de luz). (23, 24)

3.3.- Imágenes Pseudo-tridimensionales.-

Dentro de la información que se puede obtener mediante el uso del analizador de imágenes, se encuentra la imagen pseudo-tridimensional, la cual en términos generales, es una curva de superficies con el mismo nivel de gris, en donde los ejes X y Y de la gráfica representan la posición física de cada uno de los puntos analizados de la superficie, mientras que el eje Z representa el valor del nivel de gris resultante de cada pixel, esto es, lo que gráficamente correspondería a la altura de los picos y valles observados en la imagen. (Un pixel es un elemento de imagen, picture element). (25, 26)

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Dicho de otra manera, una imagen Pseudo-tridimensional es una representación gráfica de las variaciones en la condición superficial - rugosidad - de la muestra analizada, basada en el nivel de gris de la superficie; esto es, la aparición de un pico en la imagen pseudo-tridimensional representa un nivel de brillantez alto, mientras que un valle representa una zona de baja brillantez o baja reflectividad. Es posible analizar cuantitativamente las variaciones de la rugosidad mediante los histogramas de nivel de gris obtenidos en el analizador de imágenes. (27)

3.4.- Caracterización de los aceros.-

La composición química del acero analizado se obtuvo utilizando la técnica de espectrometría de absorción atómica y se reporta en la tabla V.

Tabla V. Composición química del acero 316L analizado. (% en peso)

	Cr	Ni	Mo	C	Mn
316L	17	12.7	2.1	0.01	1.5

3.5.- Presión, temperatura y atmósfera de trabajo.-

Todos los experimentos se desarrollaron a presión atmosférica.

La temperatura de trabajo es de 900° C.

La atmósfera de trabajo es aire ambiental.

En este trabajo no se considera el efecto de la atmósfera de trabajo - que en un proceso real pudiera ser: oxidante, reductor o una mezcla de ambos - ya que las pruebas se llevaron a cabo bajo una atmósfera consistente de aire ambiental, con la finalidad de eliminar los posibles efectos de los elementos oxi-reductores.

3.6.- Preparación de las muestras.-

Debido a que este paso es uno de los más importantes en este estudio, el procedimiento de preparación de las muestras fué estandarizado, con la finalidad de eliminar el mayor número posible de variables que pudieran afectar el desarrollo de los experimentos.

El procedimiento de preparación de las muestras fué el siguiente:

El primer paso es obtener los cupones de prueba, de 10 x 5 x 1 mm cada uno.

En la segunda etapa se procede a medir y limpiar mediante ultrasonido los cupones, se pesan en una balanza de precisión y finalmente son identificados.

Posteriormente los cupones se pulen manualmente con distintos grados de lijas SiC de la siguiente numeración: 180, 320, 400, 500, 1000.

Sin embargo, es importante hacer notar que durante el proceso de pulido de cada uno de los cupones analizados se observaron las siguientes precauciones:

El pulido se hizo solamente en uno de los lados de los cupones (10 x 1 mm).

El pulido se hizo de forma manual, en un solo sentido (el longitudinal), en cada uno de los cupones.

Lo anterior con la finalidad de tratar de que las condiciones de exposición entre todos los cupones fueran los más similares posible, y de esa manera poder estudiar los resultados de manera comparativa.

3.7.- Procedimiento de prueba.-

Una vez terminado el paso anterior, la superficie pulida de los cupones fue examinada con un microscopio óptico y la imagen obtenida enviada a un analizador de imágenes, cuya operación se describe en el apartado 3.2. Se obtuvieron fotografías (ver capítulo 4) así como imágenes digitalizadas, a partir de las cuales se elaboraron histogramas de Nivel de Gris contra el número de píxeles.

Es importante hacer notar que en cada una de las etapas en que se utilizó el microscopio óptico, el nivel de iluminación del mismo se mantiene en un valor fijo, con la finalidad de que las lecturas sean comparables.

Posteriormente, se procede a oxidar las muestras, utilizando para ello el Analizador Termogravimétrico, donde los cupones se colocan y se oxidan a una temperatura de 900° C, bajo una atmósfera compuesta a base de aire ambiental, y por un tiempo de hasta 36 horas, obteniendo la gráfica de incremento en peso contra tiempo de exposición.

Una vez hecho lo anterior, se sacan los cupones del TGA, se pesan en la misma balanza de precisión, se observan en el microscopio óptico y se obtiene su imagen digitalizada en el analizador de imágenes, en el cual también se generan los histogramas de nivel de gris y las imágenes pseudo-tridimensionales correspondientes. Así mismo, y con la finalidad de comparar gráficamente la condición superficial de las muestras antes y después del proceso de oxidación, se realiza en el analizador de imágenes una resta algebraica de las mismas, lo cual no es sino la resta algebraica del nivel de gris por pixel de cada una de las imágenes generadas antes del proceso de oxidación, menos el valor del nivel de gris de cada pixel de la imagen correspondiente posterior a la oxidación, generando con esto una nueva imagen resultante, en la cual se podrá apreciar el efecto generado por el proceso de oxidación sobre cada una de las superficies analizadas.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1.- Introducción.-

Una vez realizadas las pruebas descritas en el capítulo anterior, se procedió a recopilar los datos generados en el analizador de imágenes, así como las gráficas de aumento en peso contra tiempo de exposición para cada uno de los cupones que se obtuvieron en el analizador termogravimétrico.

4.2.- Morfología inicial de la superficie.-

En la primer etapa de la experimentación, se obtuvieron en el microscopio imágenes de la condición superficial de los cupones sin oxidar, en donde se observan con claridad las líneas del pulido, distinguiendo que entre más fino es el grado de lija utilizado, menores y menos notables son las variaciones en la profundidad de dichas líneas de pulido.

Es posible explicar lo anterior de una manera gráfica si se analizan las figuras 2, 3, 4 y 5; donde se muestran imágenes de la condición superficial de las muestras pulidas con lija grado 180, 320, 400 y 1000 SiC, respectivamente. Se aprecian las diferencias físicas entre acabados superficiales; esas diferencias se deben al hecho de que entre más grueso es el grado de la lija utilizada durante el proceso de pulido de los cupones, más rugosa es la superficie obtenida.



Fig. 2.- Acero 316L, sin oxidar, pulido lija 180 SiC. 200X



Fig. 3.- Acero 316L, sin oxidar, pulido lija 320 SiC. 200X

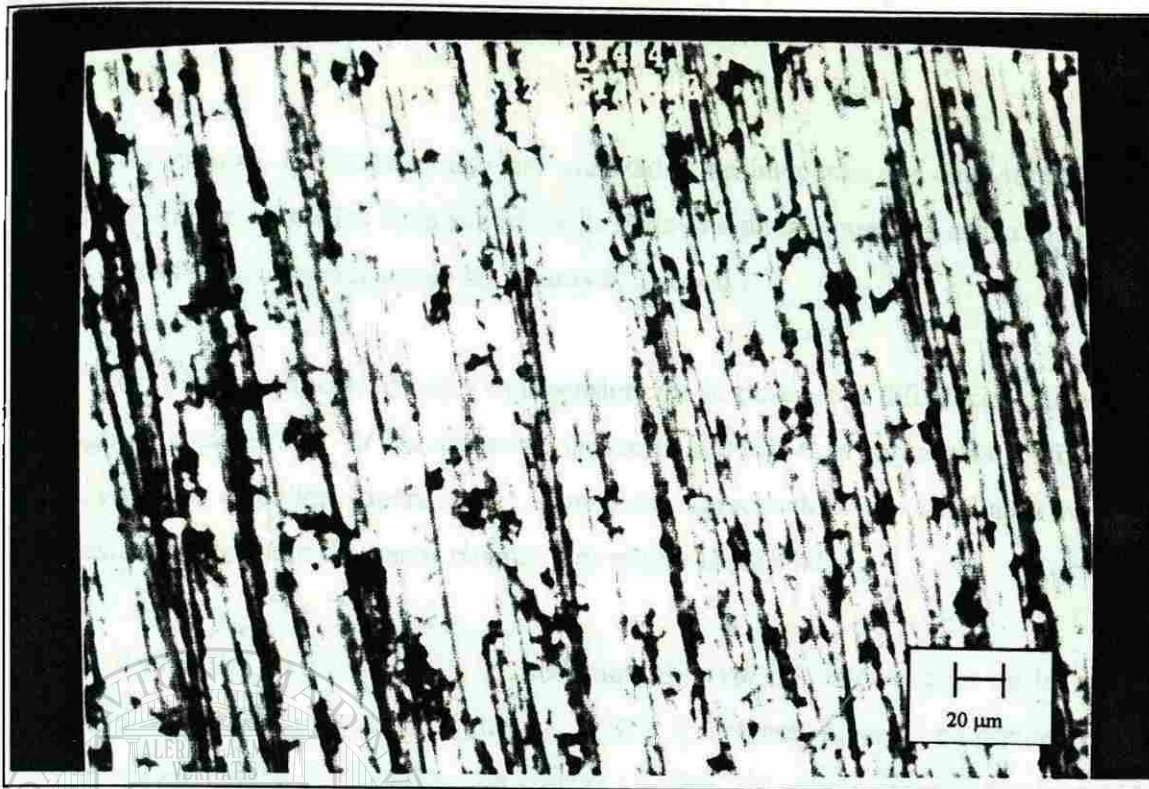


Fig. 4.- Acero 316L, sin oxidar, pulido lija 400 SiC. 200X

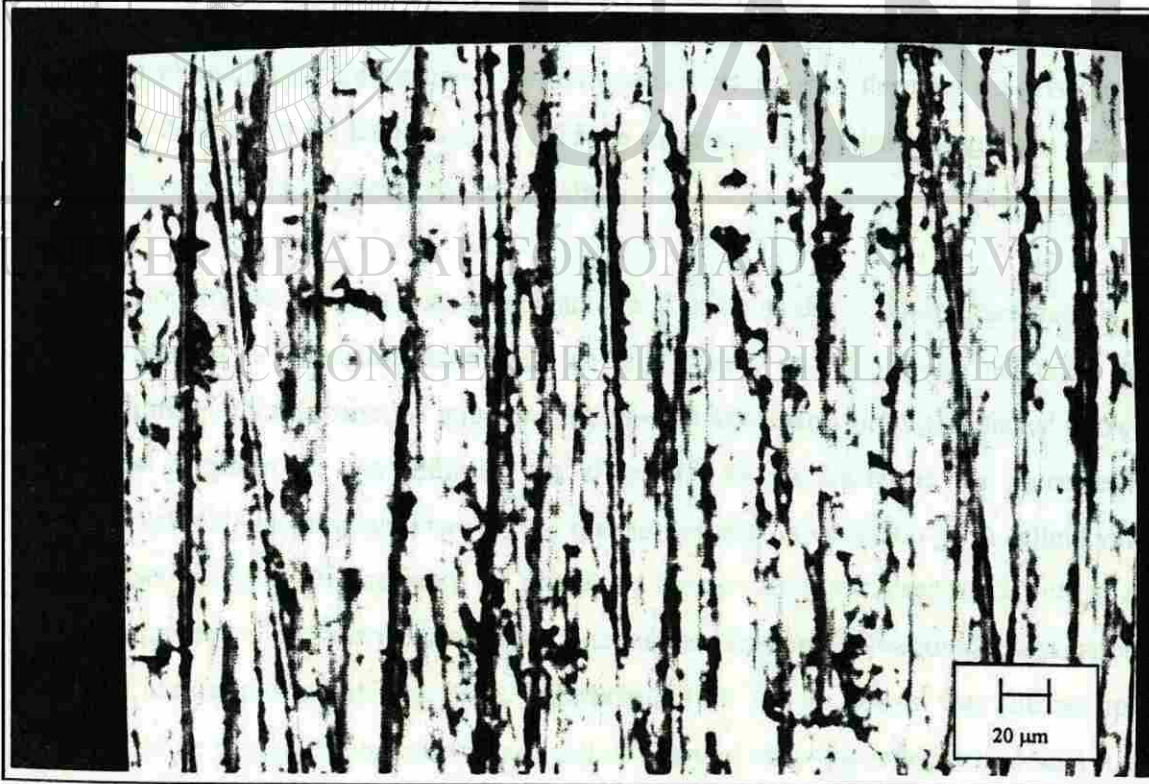


Fig. 5.- Acero 316L, sin oxidar, pulido lija 1000 SiC. 200X

Así mismo, mediante el uso del analizador de imágenes, se obtuvieron imágenes pseudo-tridimensionales de la superficie de cada una de las muestras arriba mencionadas, las cuales pueden apreciarse en las figuras 6, 7, 8 y 9.

Con estas imágenes pseudo-tridimensionales se observa la diferencia existente en la rugosidad superficial de las muestras, donde la superficie se torna más uniforme entre más fino es el pulido superficial de la muestra, apreciándose por un mayor número de crestas y valles pero de menor tamaño y de mayor uniformidad.

En las figuras 10, 11, 12 y 13 podemos observar un acercamiento de las imágenes pseudo-tridimensionales de las figuras 6, 7, 8 y 9, respectivamente; en donde se aprecia con mayor detalle la formación de crestas y valles, los cuales representan la rugosidad superficial de cada una de las muestras, aún sin oxidar. Resulta evidente que entre más fino es el pulido de los cupones, más suaves son las variaciones superficiales observadas.

En el analizador de imágenes se obtuvieron histogramas de nivel de gris contra el número de píxeles. En las figuras 14 y 15 se muestran dos de los histogramas obtenidos para las condiciones iniciales de las muestras.

Los resultados de los histogramas indican que el valor medio de los niveles de gris varía de acuerdo a la condición superficial de la muestra, lo cual es un indicador de las variaciones en la reflectividad que generan los distintos acabados superficiales: entre más fino es el grado de lija utilizado en el pulido de las muestras, se incrementa la reflectividad de las mismas. Físicamente resulta evidente la variación en la reflectividad y puede ser comprobado mediante los principios básicos de la microscopía óptica, que nos indica que una superficie rugosa tendrá una mayor cantidad de puntos de desviación del haz de luz del microscopio que una superficie pulida, por lo que en este último tipo de superficie se detectará una mayor cantidad de luz y el valor de reflectividad será mayor.

(Fig. 16)

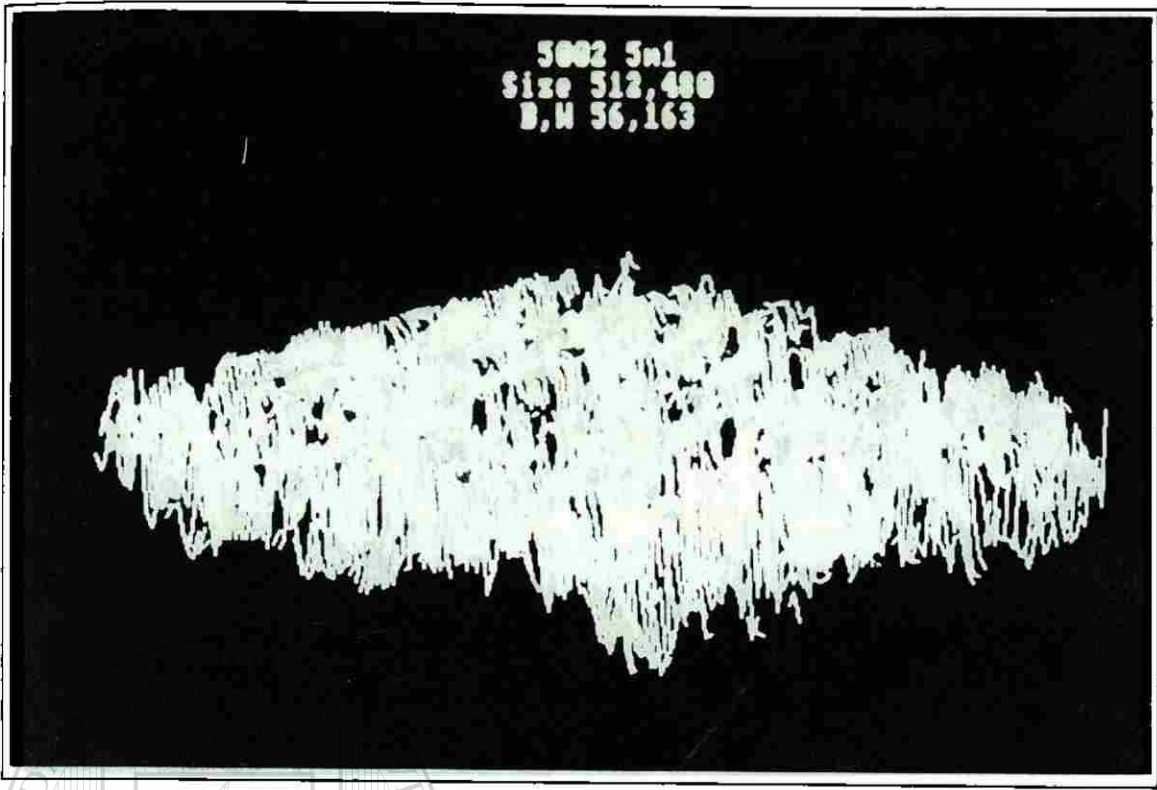


Fig. 6.- Imágen pseudo-tridimensional acero 316L, sin oxidar, pulido lija 180 SiC.

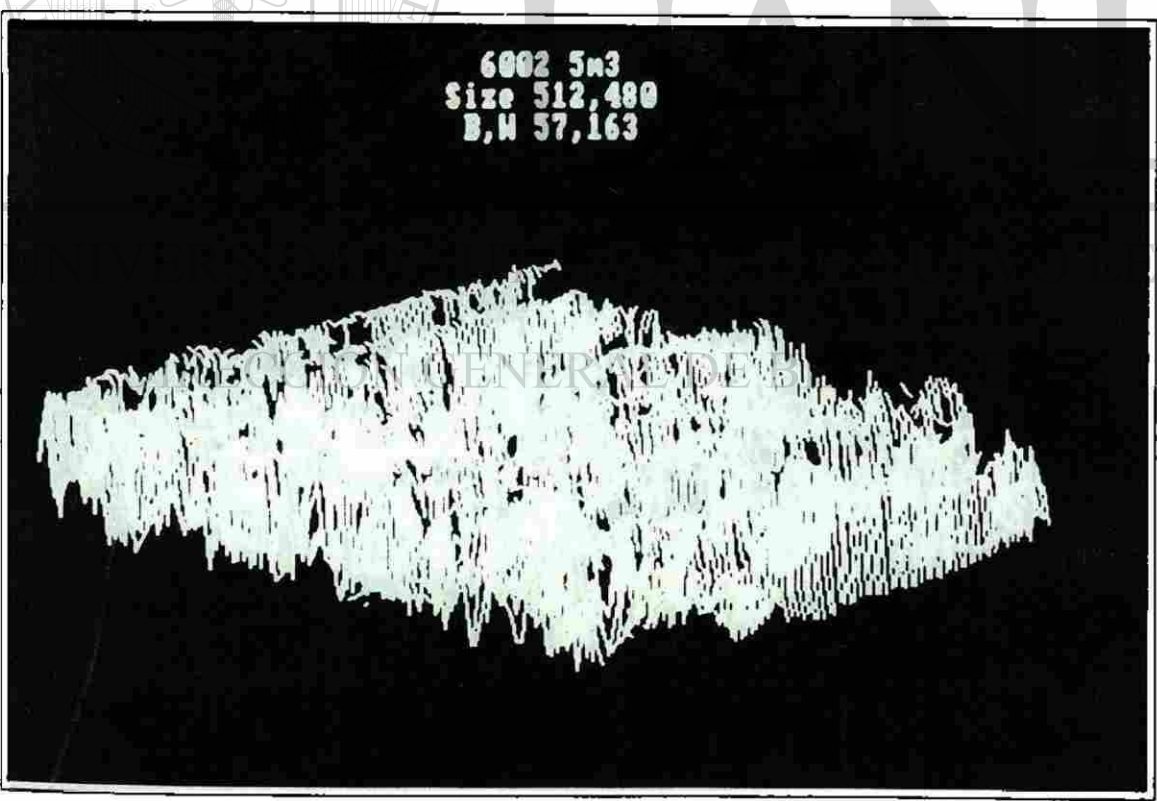


Fig. 7.- Imágen pseudo-tridimensional acero 316L, sin oxidar, pulido lija 320 SiC.

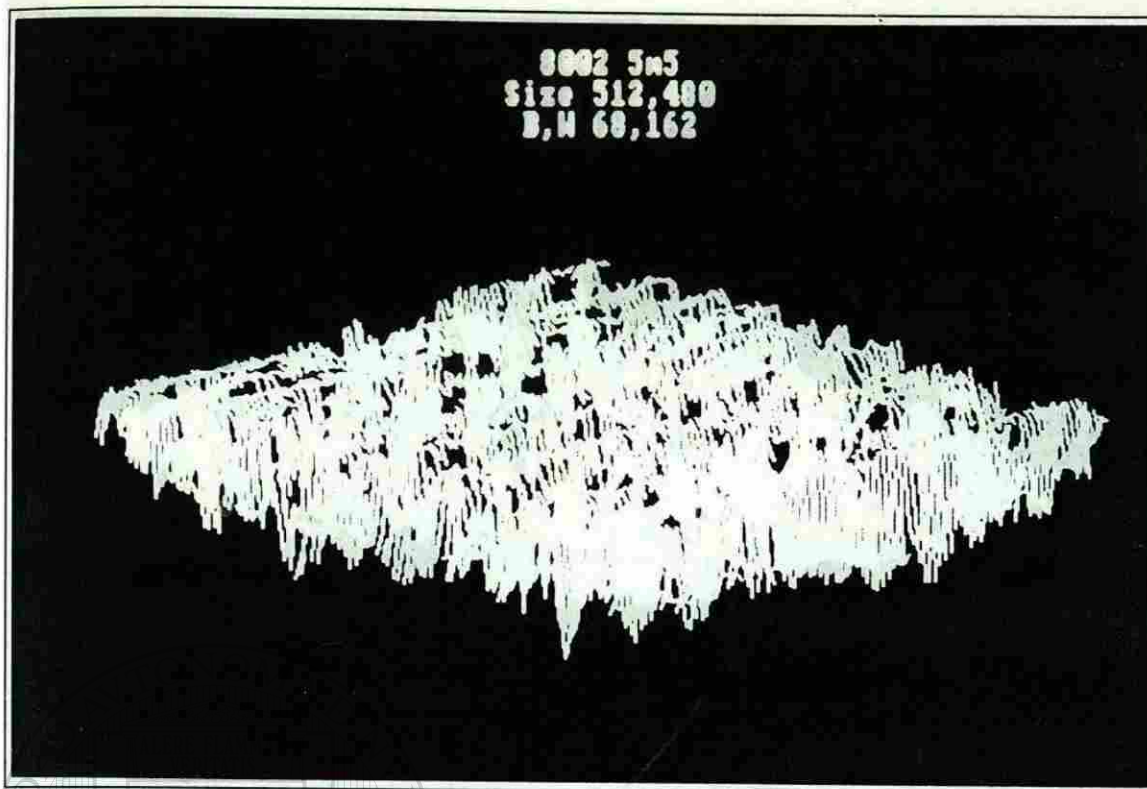


Fig. 8.- Imágen pseudo-tridimensional acero 316L, sin oxidar, pulido lija 500 SiC.

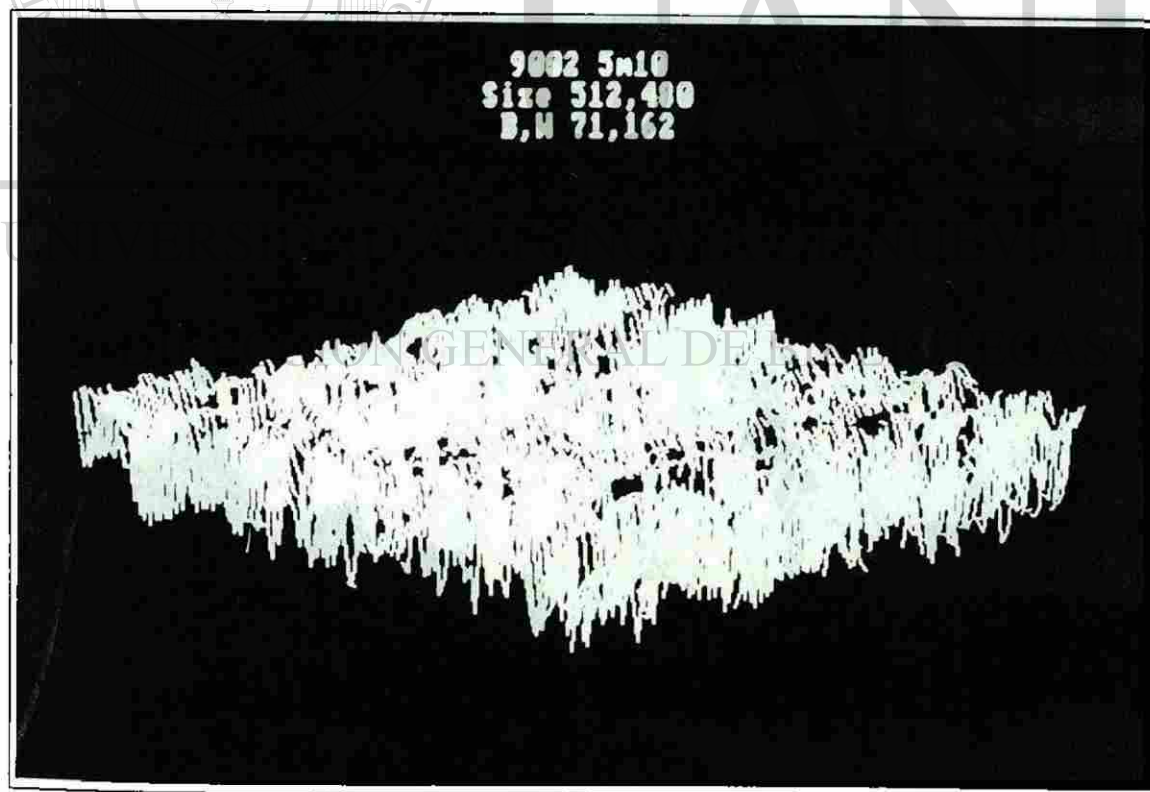


Fig. 9.- Imágen pseudo-tridimensional acero 316L, sin oxidar, pulido lija 1000 SiC.

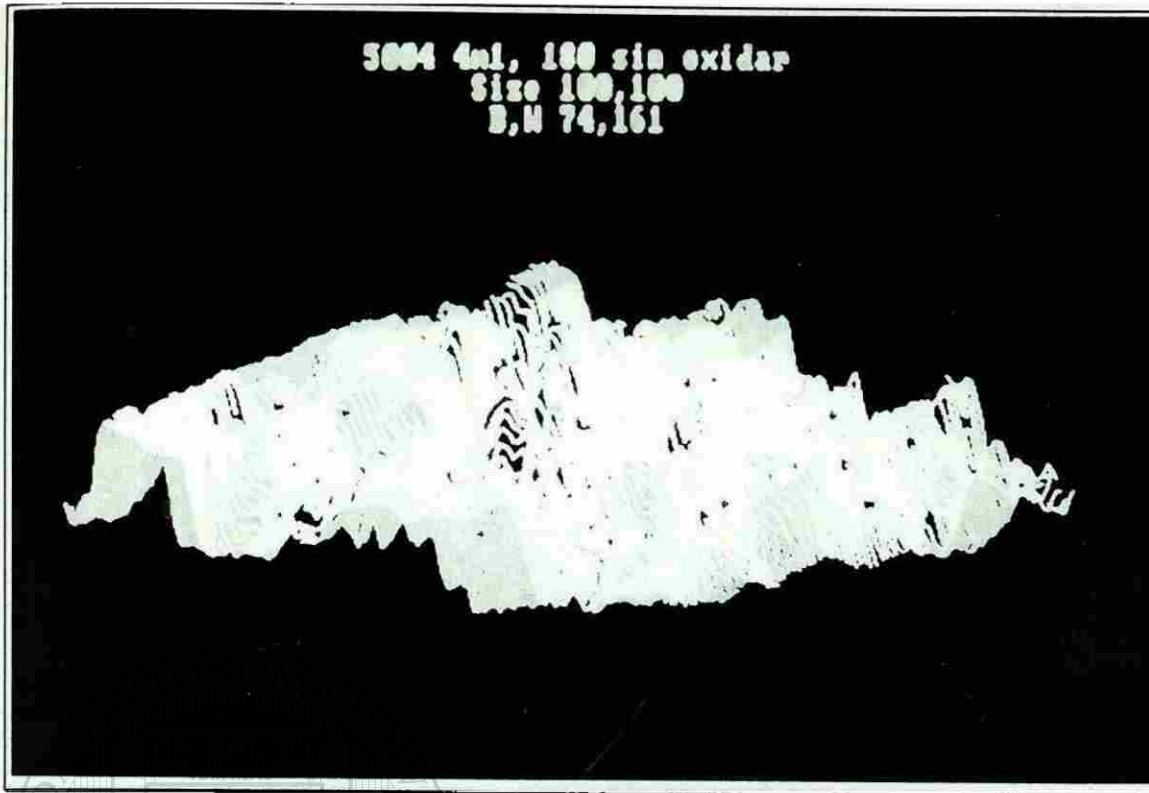


Fig. 10.- Imágen pseudo-tridimensional acero 316L, sin oxidar pulido lija 180 SiC.



Fig. 11.- Imágen pseudo-tridimensional acero 316L, sin oxidar, pulido lija 320 SiC.

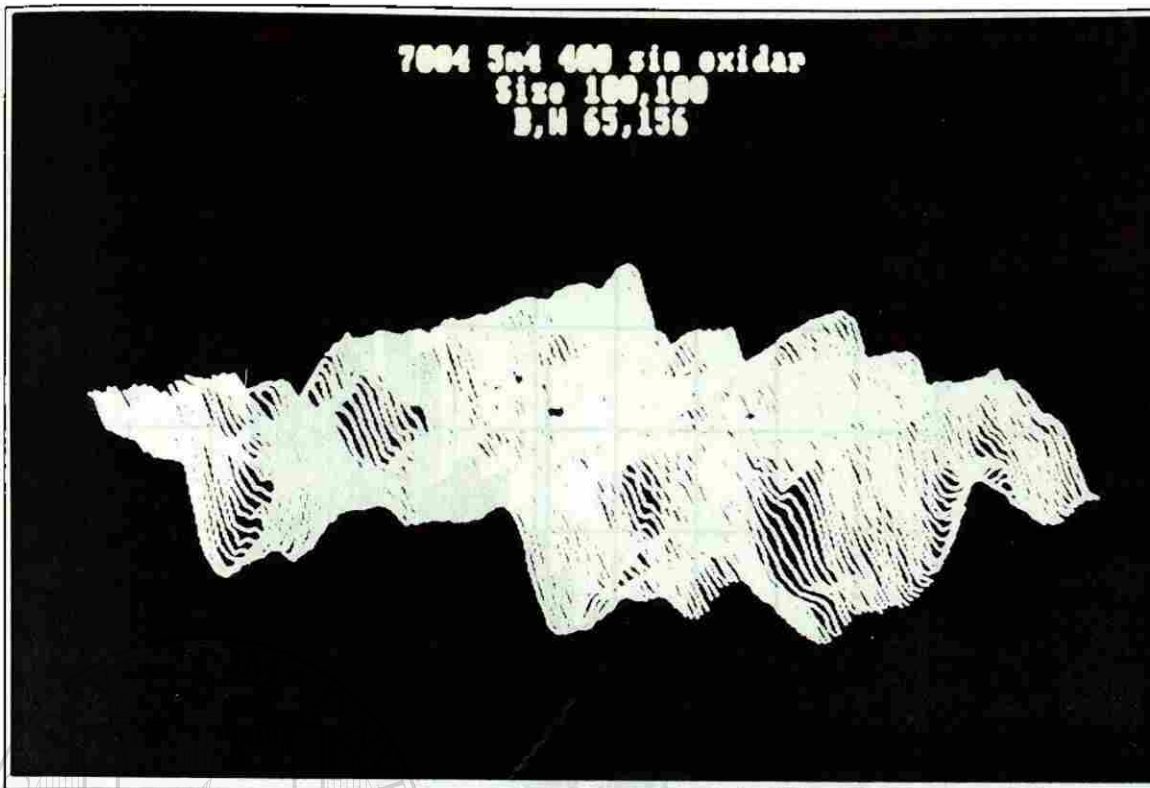


Fig. 12.- Imágen pseudo-tridimensional acero 316L, sin oxidar, pulido lija 400 SiC.



Fig. 13.- Imágen pseudo-tridimensional acero 316L, sin oxidar, pulido lija 1000 SiC

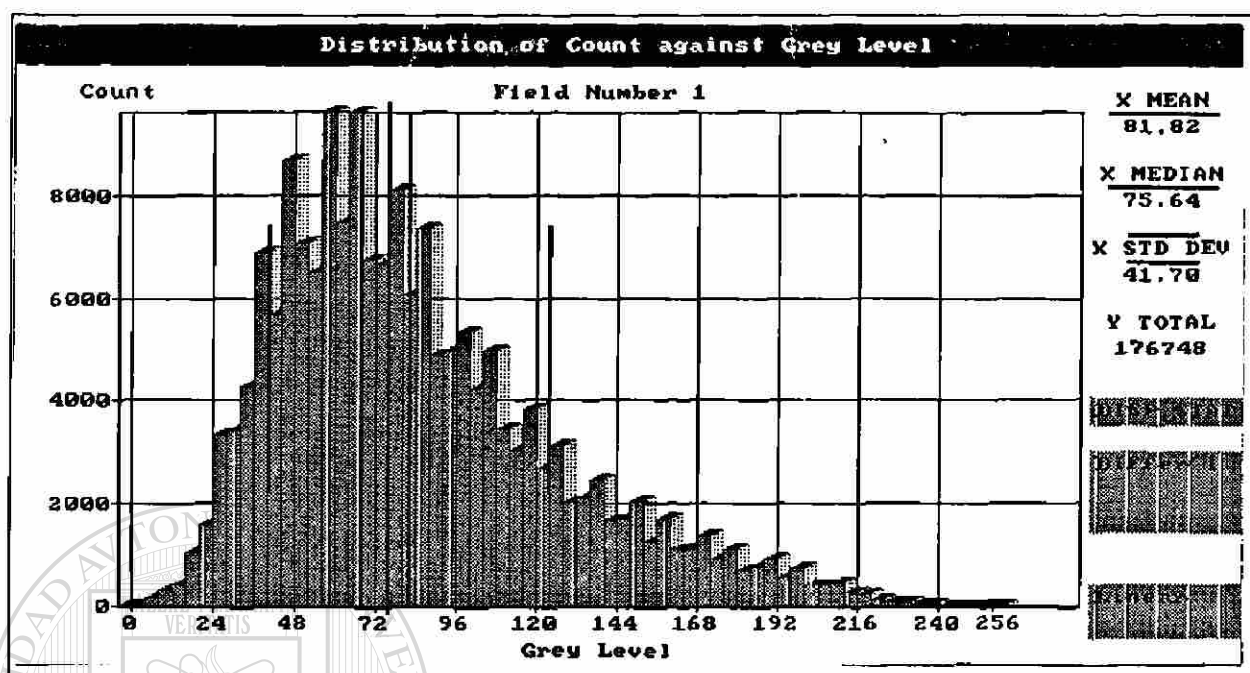


Fig. 14.- Histograma de nivel de gris acero 316L, sin oxidar, pulido lija 180 SiC.

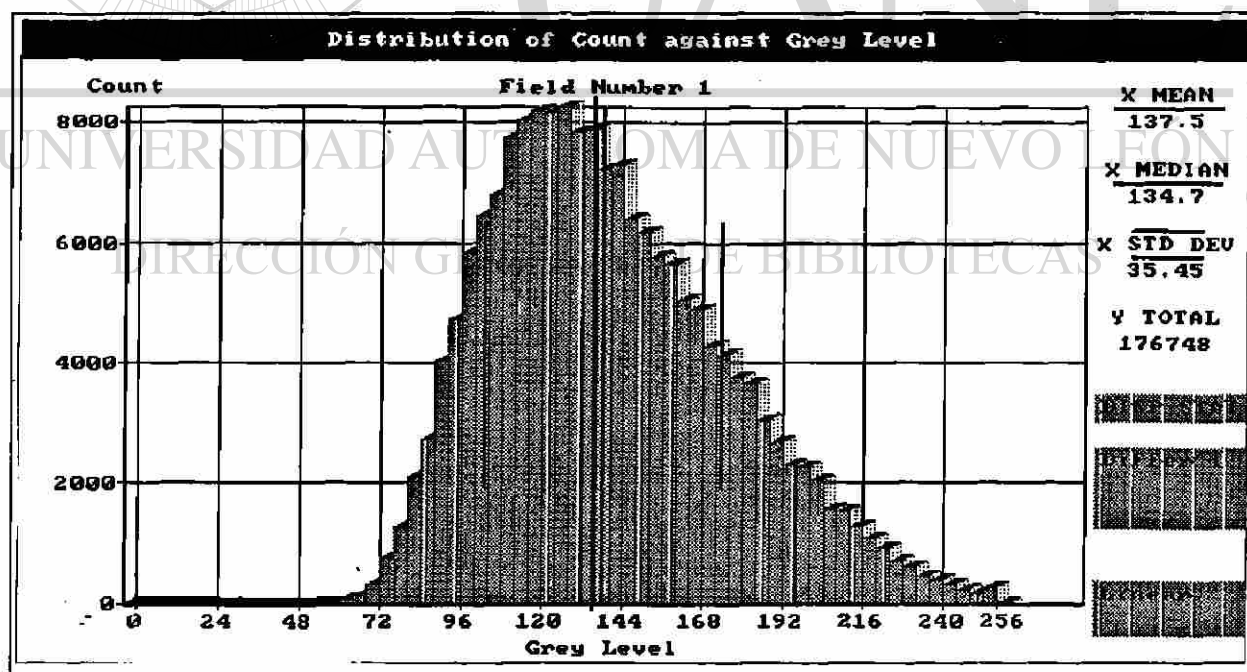


Fig. 15.- Histograma de nivel de gris acero 316L, sin oxidar, pulido lija 1000 SiC.

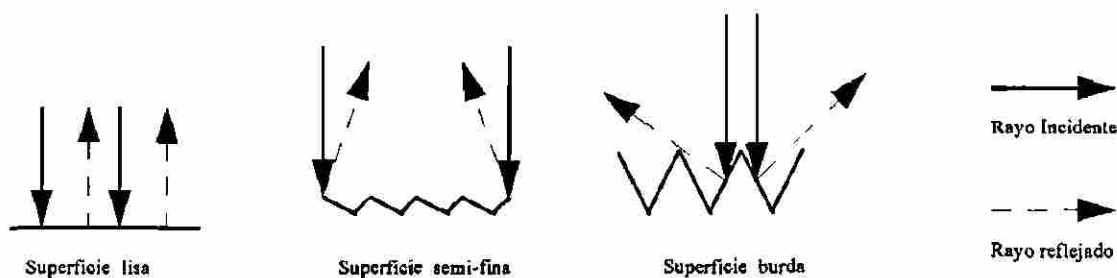


Fig. 16.- Reflexión de un haz de luz, en función del acabado superficial de la muestra.

Lo anterior se aprecia en la figura 17, la cual presenta el valor promedio del nivel de gris - obtenido a partir del valor de la media generado a través de los histogramas - contra el grado de lija con la cual fueron pulidos los cupones, antes de ser sometidos a la oxidación. Como se observa, el comportamiento de la curva indica que entre más fino es el acabado superficial de las muestras, mayor es su reflectividad.

4.3.- Incremento en peso contra tiempo.-

Es posible observar los resultados obtenidos después de exponer las muestras al proceso de oxidación - a 900° C durante 36 horas - en la figura 18, en donde se presenta el incremento en peso (ΔW), en mg, contra el tiempo (t), en minutos, para evaluar la cinética de crecimiento de la capa de óxido de algunas de las muestras analizadas.

Como se observa en la figura 18, existe un incremento gradual en peso, el cual se debe a la formación de óxidos sobre la superficie de la muestra; además, este tipo de comportamiento coincide con el de los denominados procesos térmicamente activados, de acuerdo a la forma de Arrhenius, $D = A \exp(-Q/RT)$. (16)

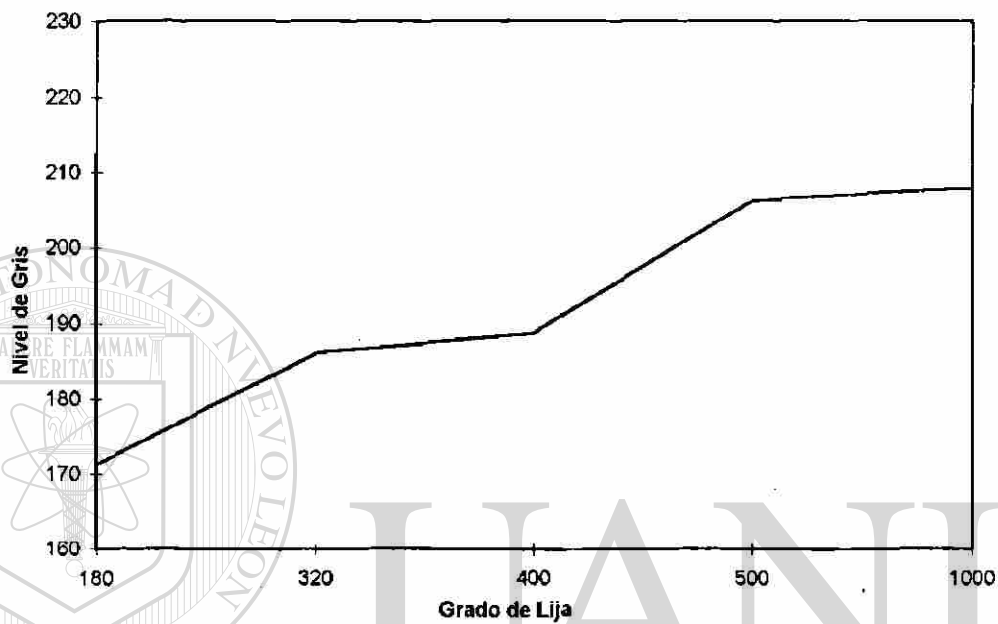


Fig. 17.- Valores promedio de nivel de gris. Acero 316L sin oxidar.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Los resultados observados en la figura 18 indican que las muestras presentan un comportamiento a la oxidación muy similar entre sí, diferenciándose únicamente por la rapidez de crecimiento del óxido. El comportamiento observado en dicha figura, es repetitivo, y coincide con lo que diversos autores proponen (3, 4) pero que no reportan, especialmente para la condición superficial obtenida al pulir con lija grado 500 SiC.

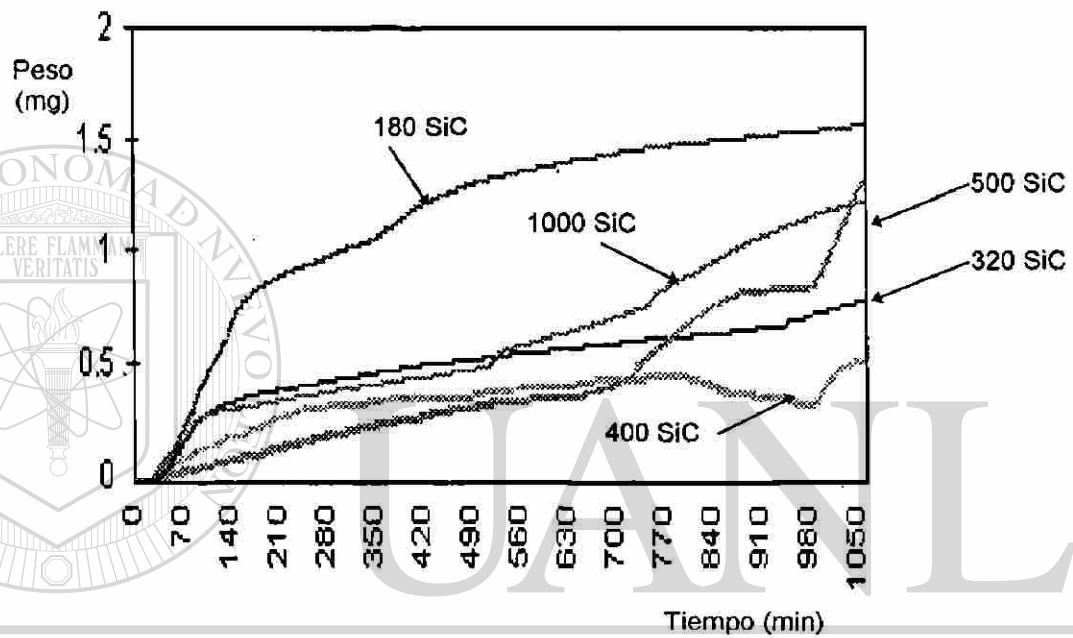
En dicha figura se observa lo siguiente:

Es claro que los valores de rapidez de oxidación así como de incremento en peso observado en la muestra preparada con un grado menor de pulido, esto es, con lija grado 180 SiC, durante todo el período de exposición, son mayores que los valores obtenidos en el resto de las muestras analizadas.

Durante las primeras 12 horas de exposición el comportamiento de todas las muestras es muy parecida, es decir presentan una rapidez de oxidación muy similar, solamente con la excepción de la muestra pulida con lija grado 180 SiC, la cual presenta una resistencia a la corrosión menor - es decir, se oxida más que el resto de las muestras analizadas.

Para tiempos de exposición mayores a 12 horas, las muestras pulidas con lija grado 500 y 1000 SiC sufren un cambio importante, ya que su rapidez de oxidación se incrementa visiblemente, presentando al final de la prueba una oxidación mayor que las muestras con pulido 320, 400 y muy similar entre sí, pero que siempre se mantiene menor que la rapidez de oxidación de la muestra pulida con lija 180.

El comportamiento de las muestras 500 y 1000 se puede explicar como un cambio repentino en el valor de sus constantes de oxidación, probablemente debido a una ruptura en algún punto de la capa de óxido formada y que en un momento dado genere ese aumento de rapidez de oxidación.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Fig. 18.- Gráfica de incremento en peso contra tiempo. 900 °C. Acero 316L.

Al final de la prueba - después de exponer cada uno de los cupones a 900° C durante 36 horas -, la muestra pulida con lija 400 SiC presenta un menor grado de oxidación que el observado en el resto de los cupones analizados, después le sigue la muestra pulido 320, mientras que las muestras pulido 500 y 1000 presentan una resistencia a la oxidación muy parecida y como ya se mencionó anteriormente, la muestra pulido 180 es la que más se oxida.

La gráfica de incremento en peso contra tiempo nos muestra las variaciones en el comportamiento para tiempos cortos de exposición de cada una de las muestras analizadas, por ejemplo, el comportamiento de la muestra pulido 180 SiC coincide con el que otros autores han encontrado para este tipo de aceros; esto es, la curva sigue un comportamiento de acuerdo al modelo de crecimiento de óxido del tipo parabólico (20); además, observando la tendencia del resto de las muestras a incrementar su rapidez de oxidación, sería válido suponer que a tiempos mayores de exposición superiores a las 36 horas de exposición de este estudio - lo cual puede ser demostrado con pruebas de larga duración en la industria - la rapidez de oxidación puede llegar a ser la misma para todas las muestras sin importar su condición superficial inicial, por lo que el comportamiento observado durante esta investigación puede aplicarse solamente a tiempos cortos, o bien durante las primeras etapas de algún proceso industrial, en donde es importante verificar el comportamiento del material durante las primeras horas de exposición.

4.4.- Morfología final de la superficie, después del proceso de oxidación en el TGA.-

Para la tercer etapa de la experimentación, los cupones que fueron expuestos al proceso de oxidación en el TGA son observados nuevamente en el analizador de imágenes, donde se obtuvieron algunas fotografías, las cuales son mostradas en las figuras 19, 20, 21, 22 para las muestras pulidas 180, 320, 500 y 1000 SiC respectivamente.

En dichas figuras se observa la superficie oxidada de cada uno de los cupones y además es posible observar leves diferencias en la uniformidad de la capa de óxido formada, donde a mejor pulido, mayor uniformidad de capa de óxido.

En las figuras 23, 24 se muestran dos de los histogramas generados en el analizador de imágenes para las condiciones finales de las muestras; de estos histogramas se obtiene el valor del nivel de gris de las muestras en función de su condición superficial original, y los resultados son presentados en la figura 25, en la cual se observa una pequeña diferencia en el valor promedio del nivel de gris entre las muestras 180 SiC. y 320 SiC, diferencia que se hace más notoria si se le compara con la muestra pulido 500 SiC y que se acentúa notablemente al observar el valor obtenido para la muestra pulido 1000 SiC.

La forma en que varía el valor de nivel de gris obtenido nos indica que entre más fino es el acabado superficial de las muestras antes de ser sometidas a un proceso de oxidación, menor es el valor de reflectividad de las mismas después de la oxidación, lo cual puede ser considerado como un indicador de que a mejor acabado superficial original de la muestra, más uniforme es la capa de óxido formado, provocando que la reflectividad resultante sea menor.

El comportamiento de la gráfica de la figura 25 es contrario al mostrado en la fig. 17 debido a que se está relacionando el valor de la reflectividad de la superficie de las muestras (nivel de gris) con su grado de rugosidad y como el valor de la reflectividad del metal es opuesto al valor de reflectividad del óxido, es por eso que dichas gráficas - antes y después del proceso de oxidación - se comportan de esa manera. Esto es, en la fig. 25 se aprecia el efecto combinado de la rugosidad superficial y los óxidos formados sobre el valor del nivel de gris de cada una de las muestras.

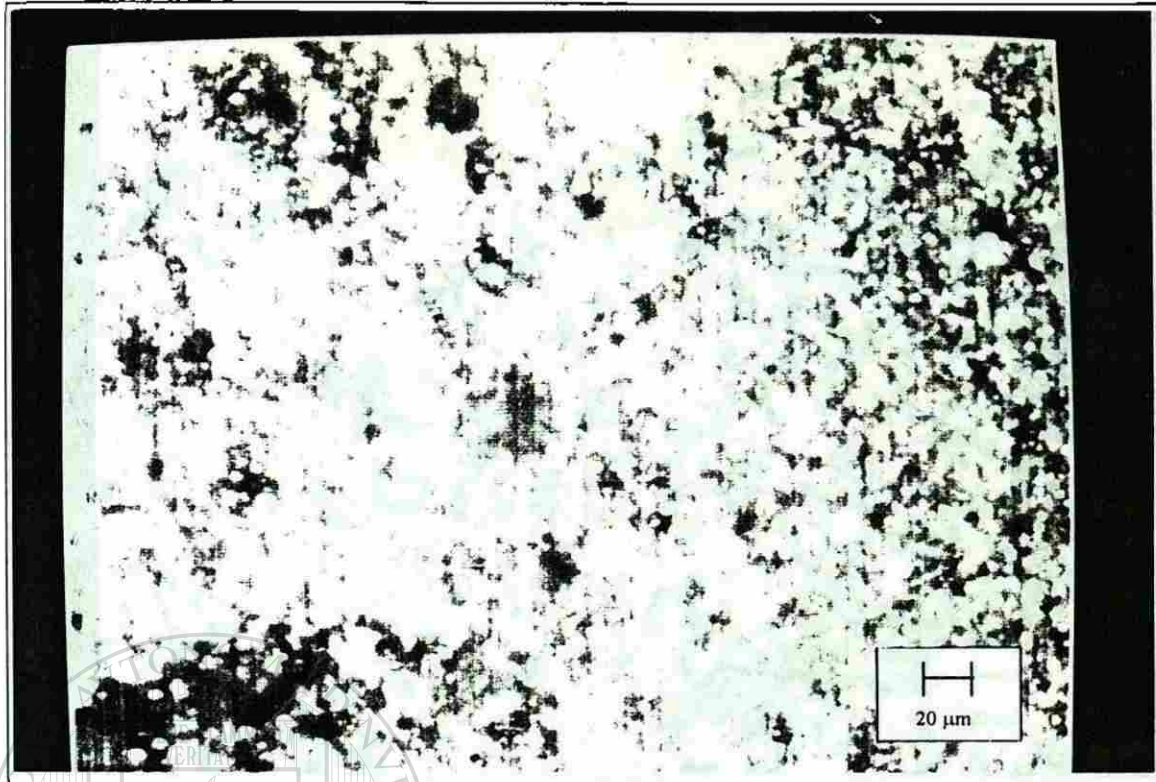


Fig. 19.- Acero 316L, oxidado, pulido lija 180 SiC. 200X

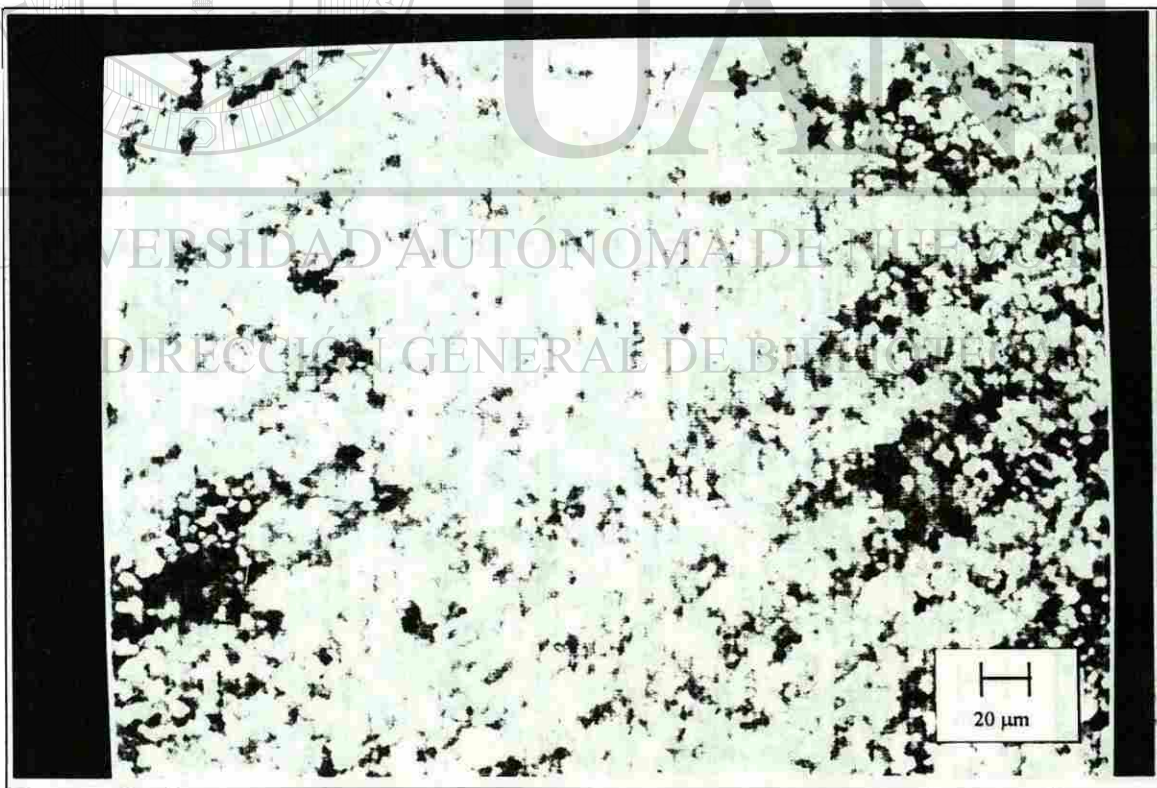


Fig. 20.- Acero 316L, oxidado, pulido lija 320 SiC. 200X



Fig. 21.- Acero 316L, oxidado, pulido lija 500 SiC. 200X

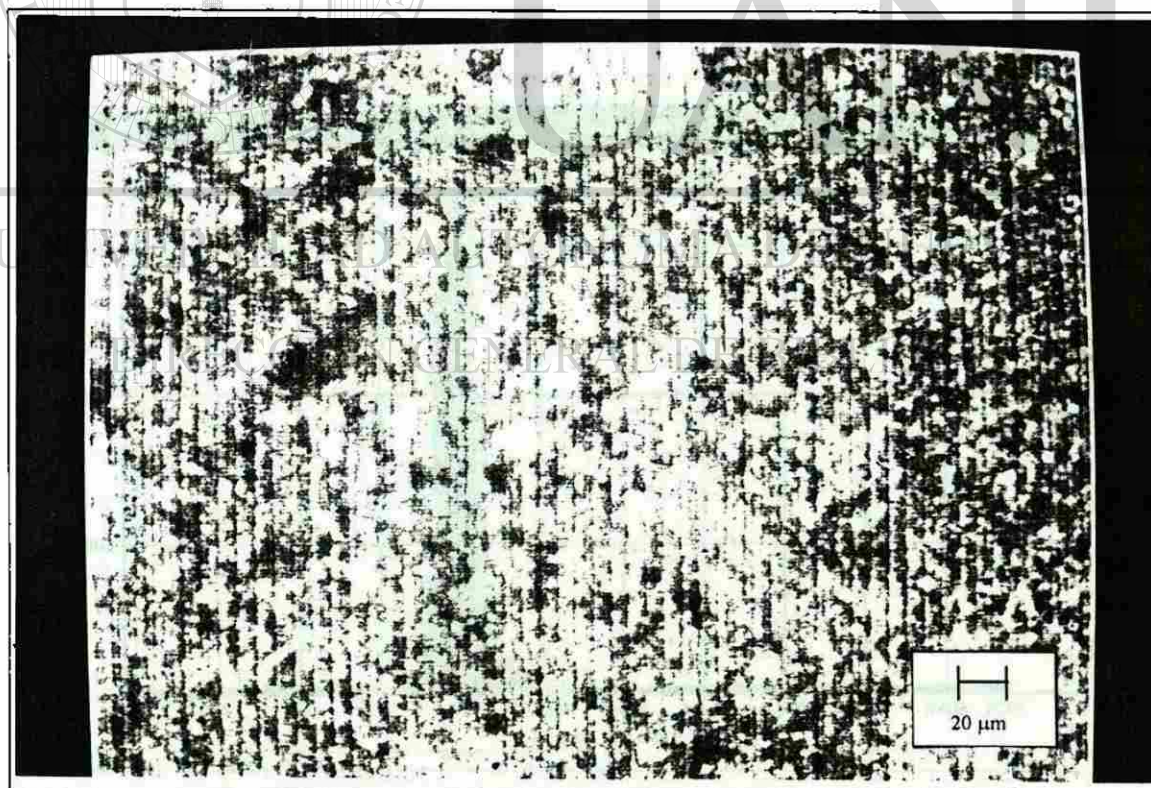


Fig. 22.- Acero 316L, oxidado, pulido lija 1000 SiC. 200X

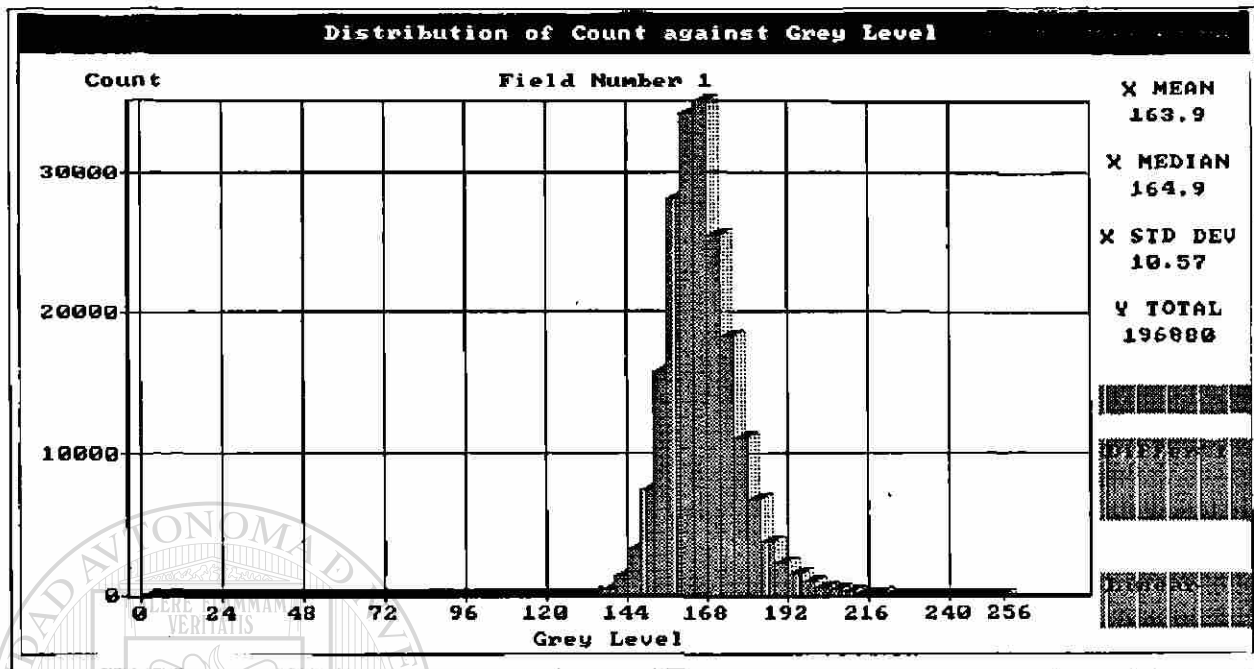


Fig. 23.- Histograma de nivel de gris acero 316L, oxidado, pulido lija 180 SiC.

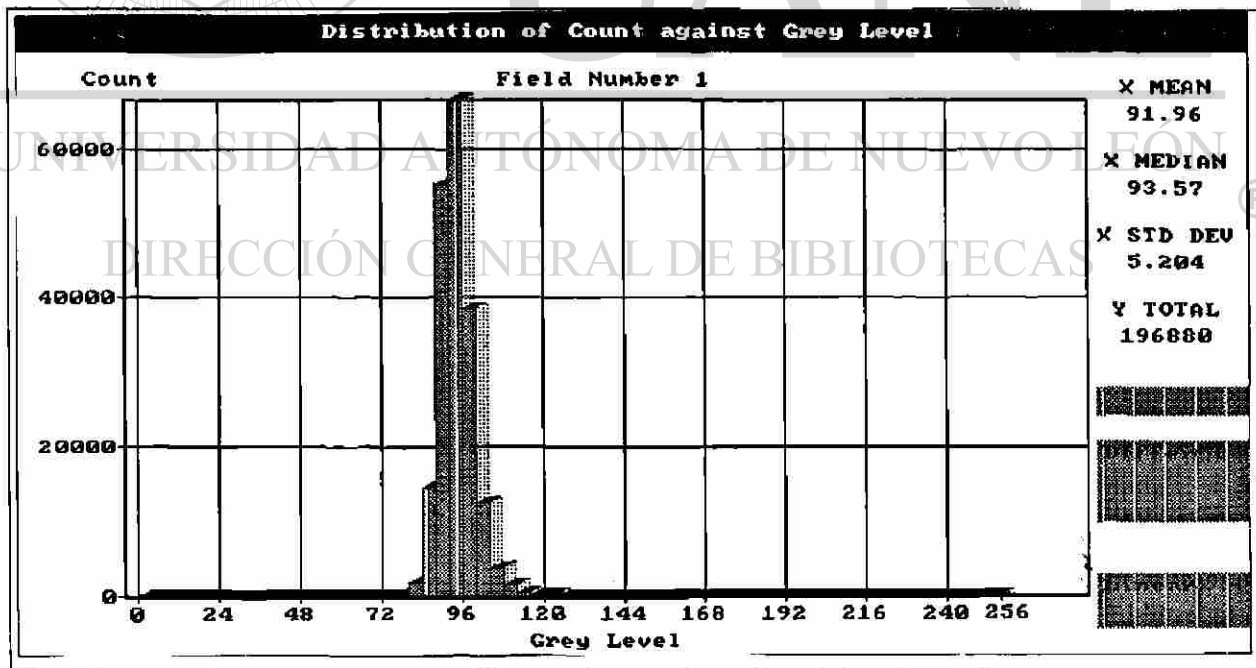


Fig. 24.- Histograma de nivel de gris acero 316L, oxidado, pulido lija 1000 SiC.

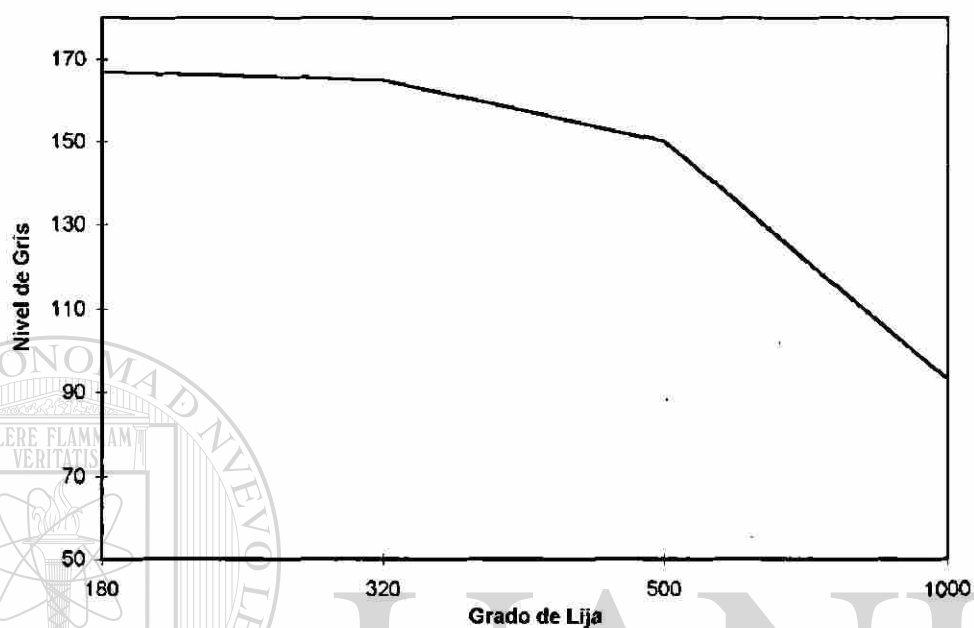


Fig. 25.- Valores promedio de nivel de gris acero 316L oxidadas a 900° C. Período de exposición de 36 horas.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En la tabla VI se muestran comparativamente los resultados obtenidos en los histogramas, en cuanto a nivel de gris se refiere, para cada una de las muestras analizadas, tanto en la condición inicial como final de la etapa de experimentación.

Tabla VI. Valor medio de niveles de gris, antes y después del proceso de oxidación.

Grado de Lija	Valor medio de Nivel de Gris	
	Antes de someter a oxidación	Después de someter a oxidación
180	171.3	166.9
320	186.1	165
400	188.8	159
500	206.2	150
1000	207.9	93

En dicha tabla VI se observan las sig. tendencias de los valores de nivel de gris obtenido:

El valor del nivel de gris obtenido antes del proceso de oxidación se incrementa al mejorar la condición superficial; indica mayor reflectividad de la muestra.

El valor del nivel de gris obtenido después del proceso de oxidación disminuye al mejorar la condición superficial; indica una disminución en el valor de reflectividad de la muestra.

El valor del nivel de gris obtenido para una misma muestra antes y después del proceso de oxidación disminuye lo cual también indica una disminución en el valor de reflectividad de la muestra.

En las figuras 26, 27, 28, 29 se observan las imágenes pseudo-tridimensionales obtenidas en el analizador de imágenes para cada uno de los cupones analizados, después de someterlos al proceso de oxidación; dichas figuras nos muestran que en las superficies de los cupones prácticamente han desaparecido todas las crestas y valles que se habían presentado antes de oxidar, observándose solamente la aparición de algunos picos aislados.

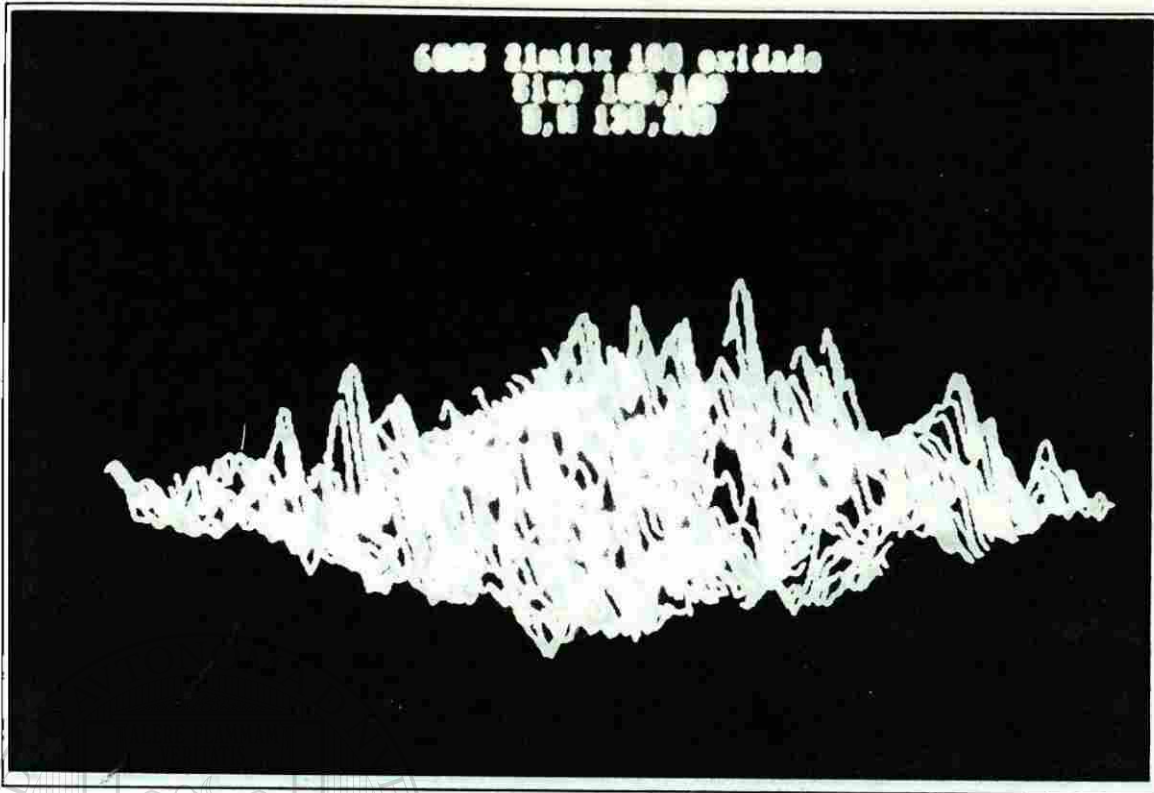


Fig. 26.- Imágen pseudo-tridimensional acero 316L, oxidado, pulido lija 180 SiC.

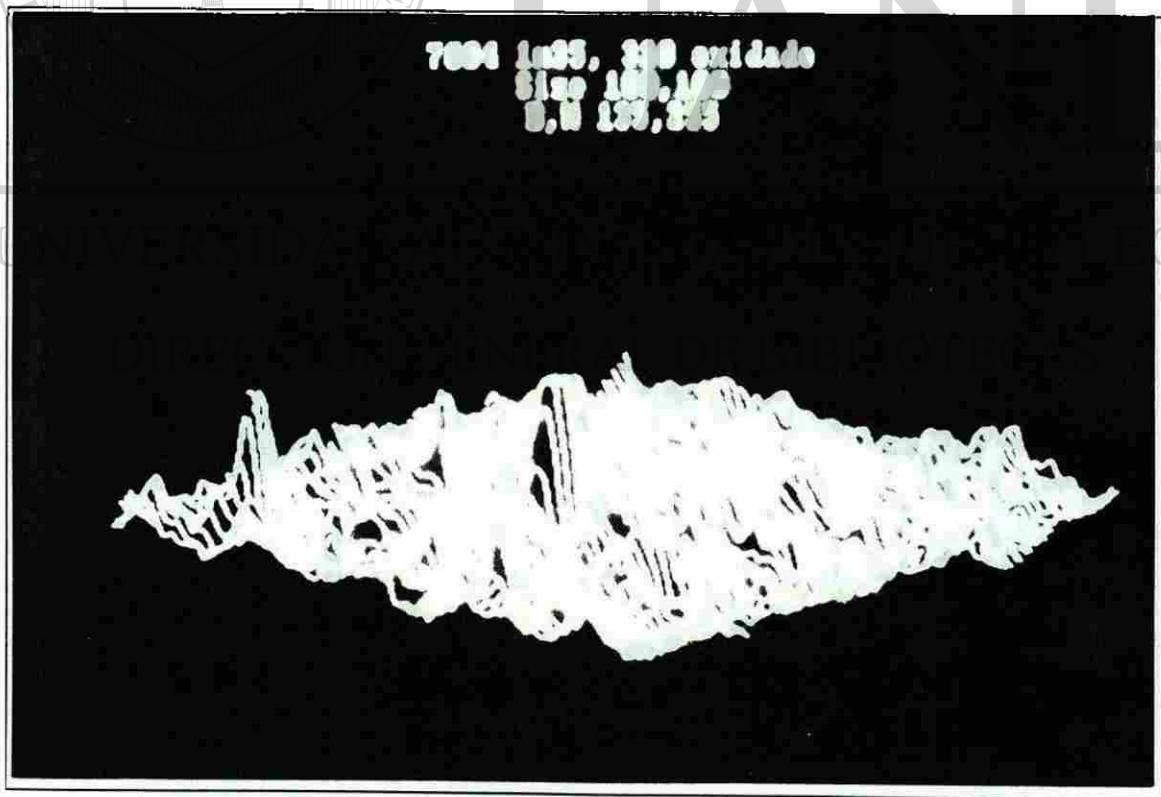


Fig. 27.- Imágen pseudo-tridimensional acero 316L, oxidado, pulido lija 320 SiC.

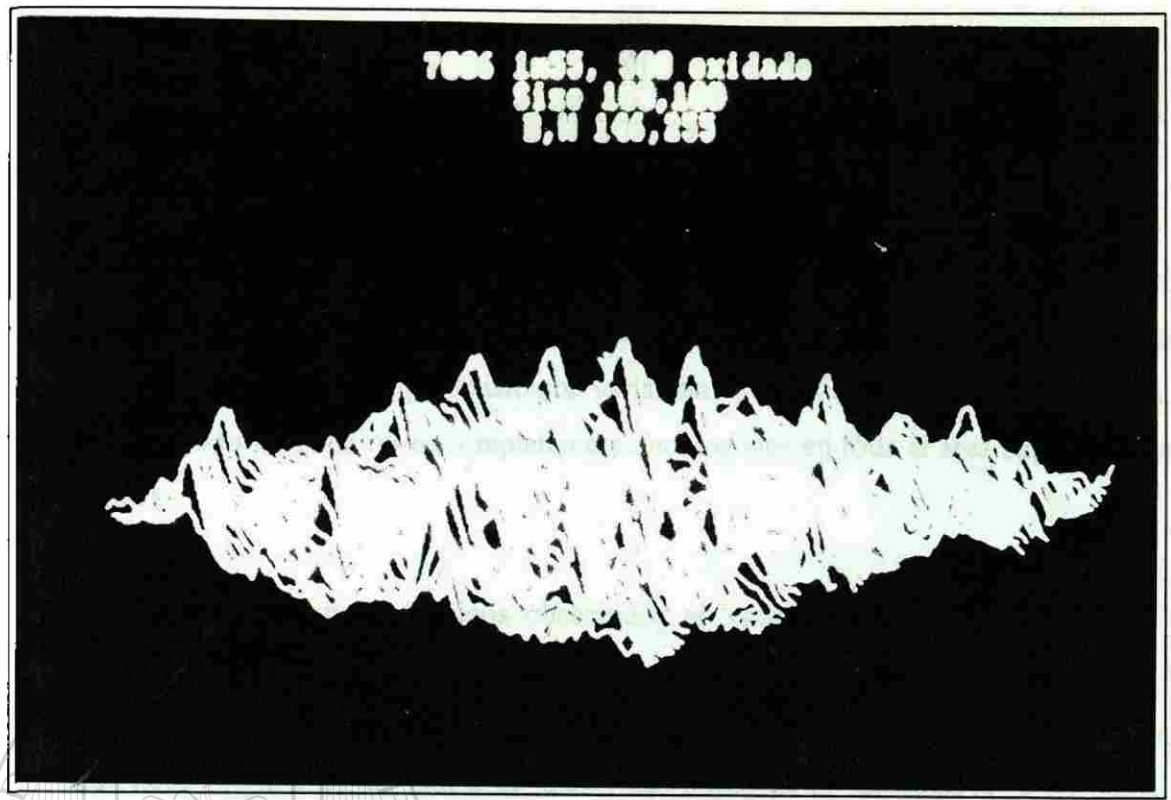


Fig. 28.- Imágen pseudo-tridimensional acero 316L, oxidado, pulido lija 500 SiC.

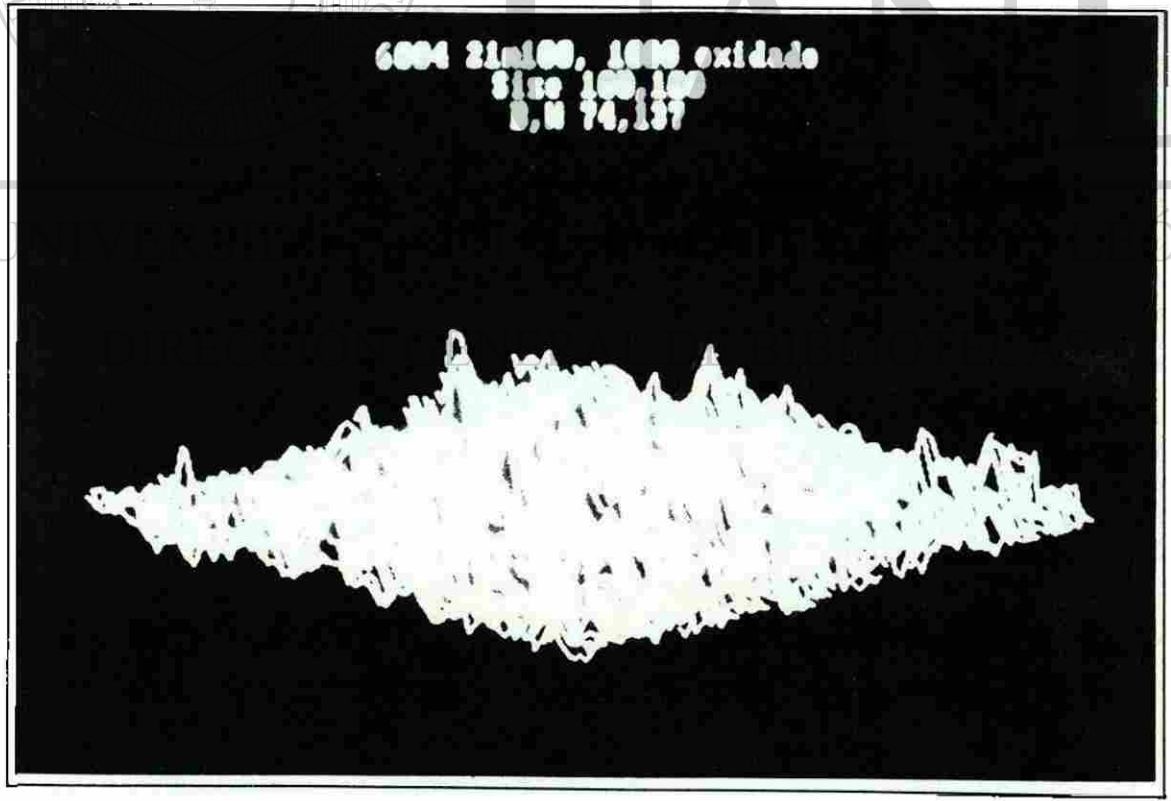


Fig. 29.- Imágen pseudo-tridimensional acero 316L, oxidado, pulido lija 1000 SiC.

La aparición de picos en algunos puntos de la imagen pseudo-tridimensional significa una diferencia en la reflectividad de esos puntos con respecto al resto del área observada, por lo que es de suponer que existe una variación en la oxidación superficial, esto es, la capa de óxido formada no es completamente homogénea en toda el área superficial de la muestra.

Además, el número de picos observados en cada una de las imágenes varía de acuerdo al acabado superficial con que fué pulida originalmente la muestra, lo cual nos indica que la uniformidad de la capa de óxido formada está en función del acabado superficial original de las muestras, entre más burdo es el acabado, la distribución de tamaños de crestas y valles presentes es menos uniforme en la imagen pseudo-tridimensional, y por lo tanto más heterogénea es la capa de óxido formado; y viceversa, entre más fino es el acabado superficial de la muestra antes de oxidarla, menor es el número de picos que se originan y por lo tanto la capa de óxido es más homogénea.

4.5.- Resultados comparativos antes y después del proceso de oxidación.

Si analizamos los resultados obtenidos en el analizador de imágenes, antes y después de someter los cupones al proceso de oxidación en el TGA, es posible visualizar el cambio físico que se lleva a cabo en la superficie de los mismos; por ejemplo, en las figura 30 se puede apreciar la diferencia que sufre la superficie de un cupón que fué originalmente pulido con lija 180 SiC. Prácticamente todo el espacio entre las crestas y valles ha sido ocupado por la capa de óxido, observándose solamente algunos picos aislados,

La aparición de estos picos, se debe a el hecho de que la superficie original de la muestra es tan burda, que en algunas áreas la capa de óxido no llega a cubrir completamente toda la superficie de la muestra, resultando en la imagen pseudo-tridimensional como la aparición de un pico.

En la figura 31 se observa una muestra grado 180 contra una grado 320, ambas después de ser sometidas al proceso de oxidación. Como se puede observar, el número de picos disminuye notablemente entre una imagen y otra, lo cuál nos confirma la afirmación anterior de que aún la aparición de estos picos va en función de a la rugosidad original de la muestra. Algo similar se observa en las figuras 32, 33 donde se compara la muestra grado 180 contra grado 500 y grado 1000 SiC, respectivamente.

En la figura 34 se puede apreciar el acabado superficial y la imagen pseudo-tridimensional de la superficie de una muestra pulida con lija grado 1000 SiC, antes y después de someterla al proceso de oxidación; la superficie original no tiene grandes variaciones, es decir las crestas y valles son muy suaves. Así mismo se aprecia la formación de una capa de óxido muy uniforme, sin observarse la presencia de picos o distorsiones, lo cuál es una consecuencia directa de haber pulido esta muestra con lija grado 1000 SiC.

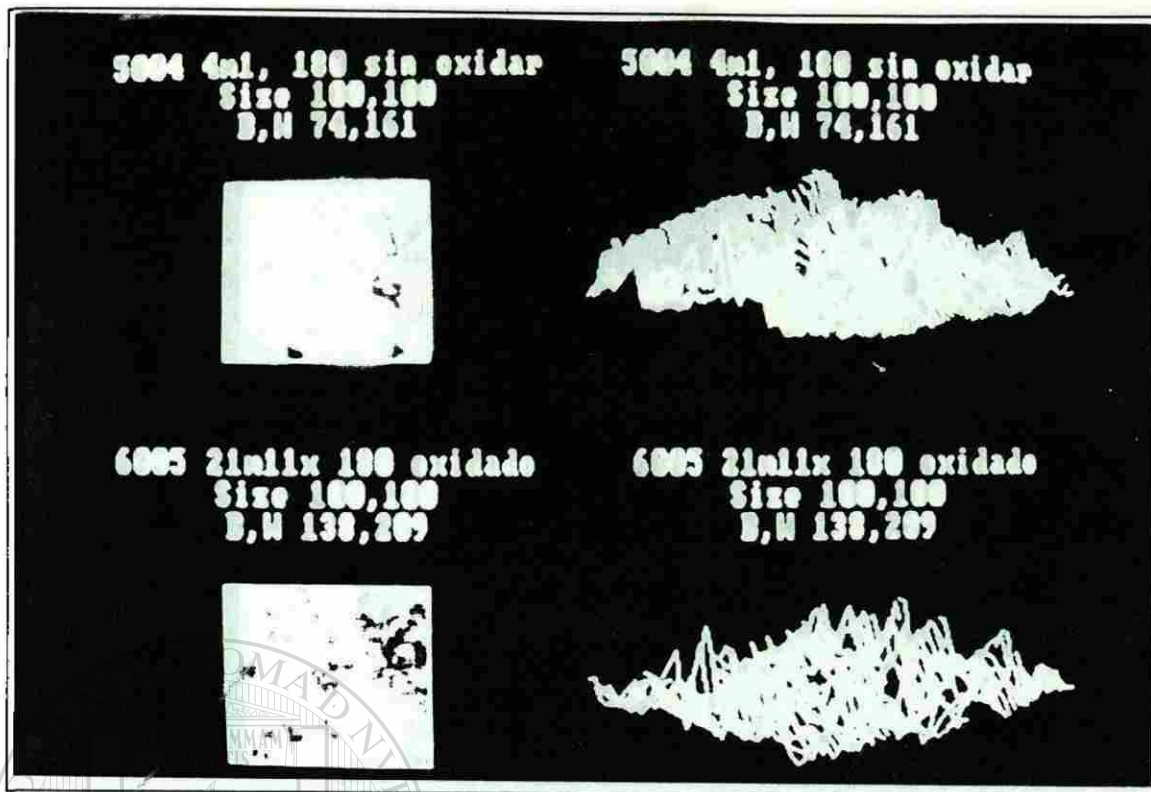


Fig. 30.- Acero 316L, pulido lija 180 SiC. Antes y después de la oxidación.

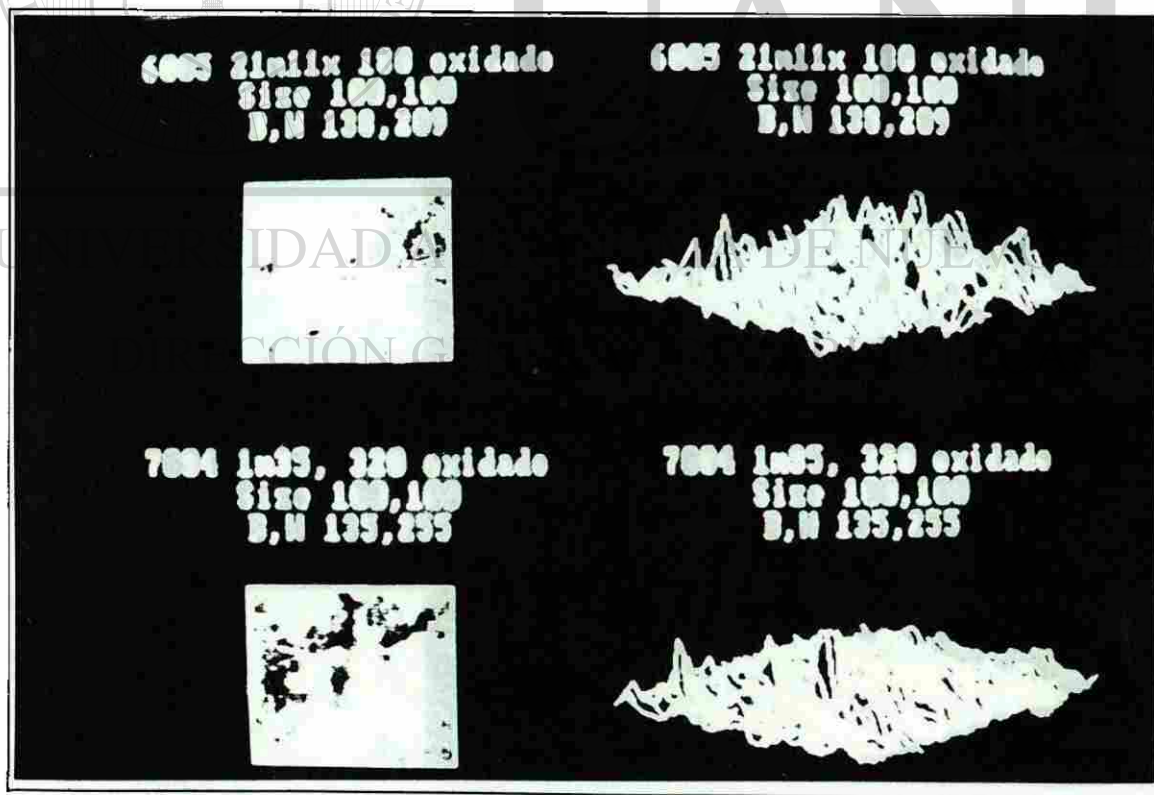


Fig. 31.- Acero 316L, pulido lija 180-vs-320 SiC, después de la oxidación.

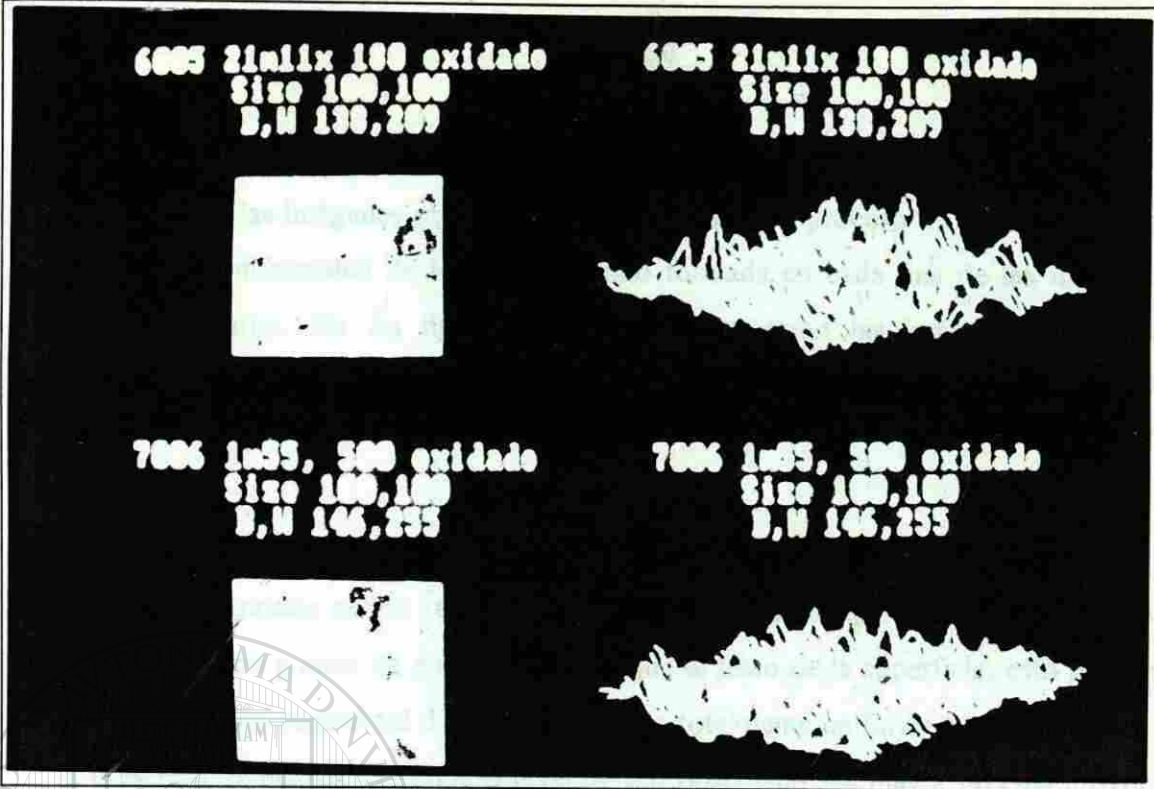


Fig. 32.- Acero 316L, pulido lija 180-vs-500 SiC, después de la oxidación.

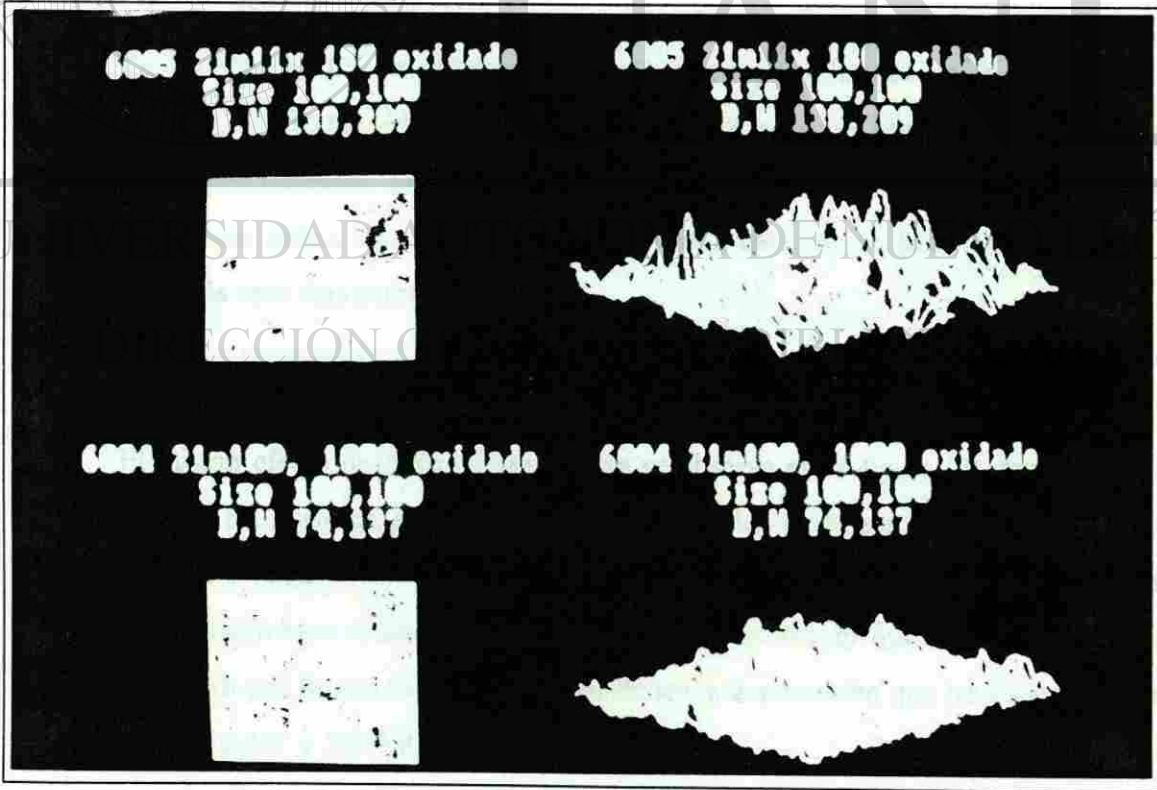


Fig. 33.- Acero 316L, pulido lija 180-vs-1000 SiC, después de la oxidación.

Las imágenes obtenidas en el analizador de imágenes después de realizar la resta algebraica de las imágenes obtenidas antes y después del proceso de oxidación, permite observar la uniformidad de la capa de óxido formada en cada una de las muestras, y poder analizarlas. En las figuras 35 a 39 se presentan las imágenes digitalizadas resultantes para las muestras pulido 180, 320, 400, 500, 1000 SiC respectivamente.

Como se observa en la imagen pseudo-tridimensional que aparecen en las figuras 35, 36 para las muestras pulido 180 y 320 SiC respectivamente, aparecen una serie de picos, que no son sino puntos de mayor brillantez que el resto de la superficie; esto nos indica que la oxidación superficial de la muestra no es totalmente uniforme, generando con ello la presencia de puntos en donde el nivel de gris observado sea mayor, lo cual provoca la formación de dichos picos.

En las figuras 37, 38 se observan las imágenes resultantes de la resta, para las muestras pulido 400 y 500 SiC respectivamente. Como se observa en las imágenes pseudo-tridimensionales, en estas muestras aparecen menos picos o distorsiones en la imagen, lo que indica una uniformidad mayor de la capa de óxido formada, la cual por consecuencia será más protectora.

El mismo efecto descrito anteriormente se observa en la figura 39, para la muestra pulido 1000 SiC, esto es, el número de picos generados es menor a los observados en las figuras 35, 36 - con lo cual la capa de óxido superficial será más uniforme y por lo tanto presentará una mayor resistencia a la oxidación -, pero mayor que los observados en las figuras 37, 38 por lo que tendrá menor resistencia a la corrosión que las muestras pulidas con lija grado 400 y 500 SiC.

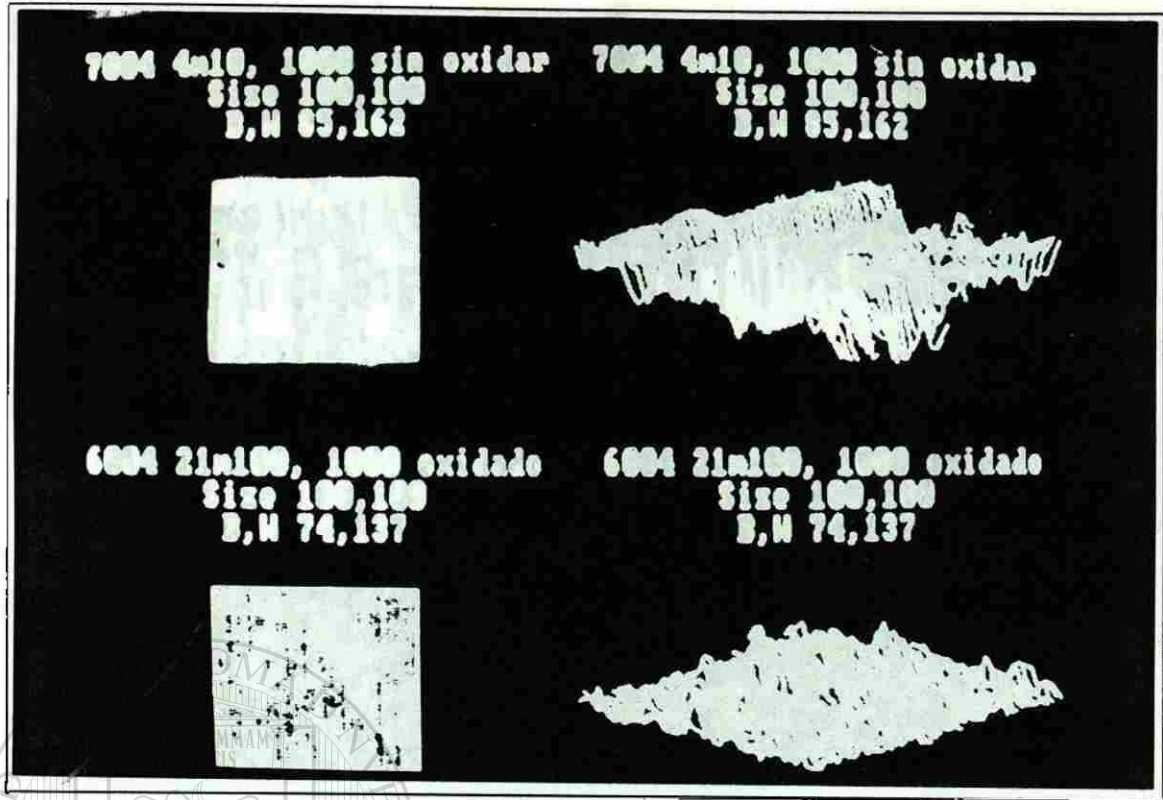


Fig. 34.- Acero 316L, pulido lija 1000 SiC. Antes y después de la oxidación.

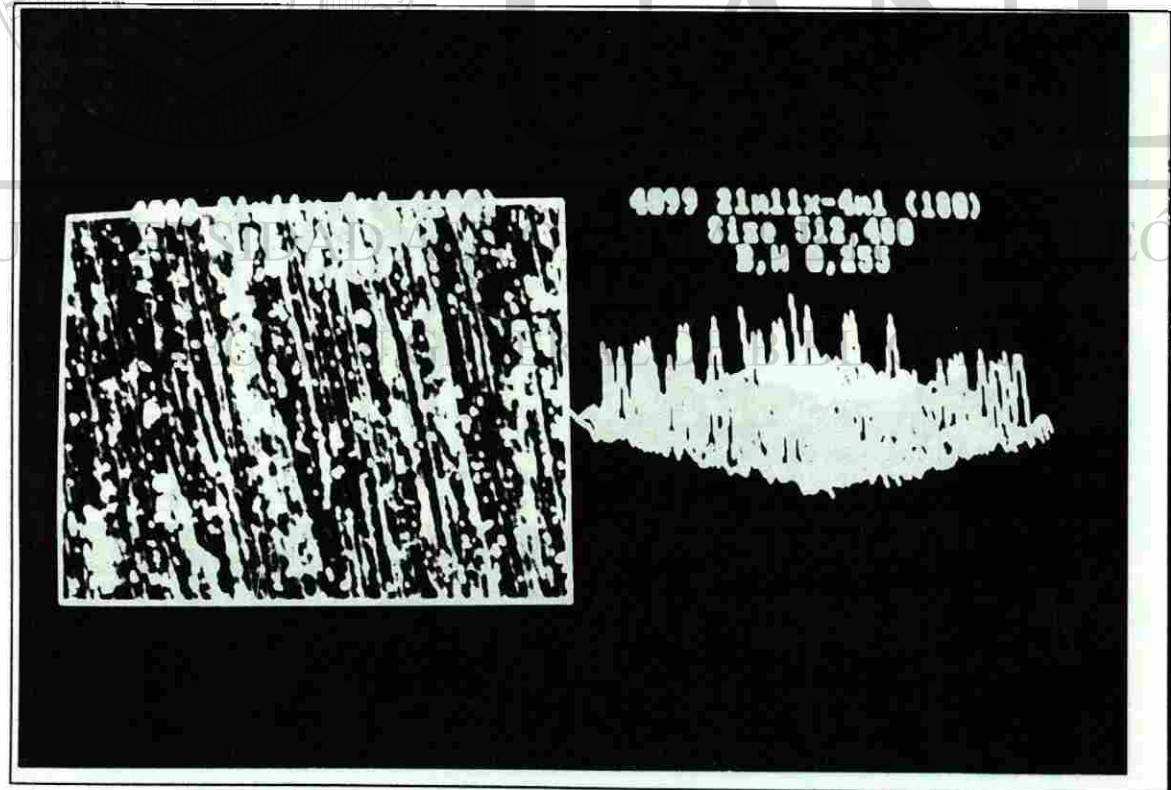


Fig. 35.- Imagen resultante de la resta de imágenes antes y después del proceso de oxidación. Muestra pulido 180 SiC.

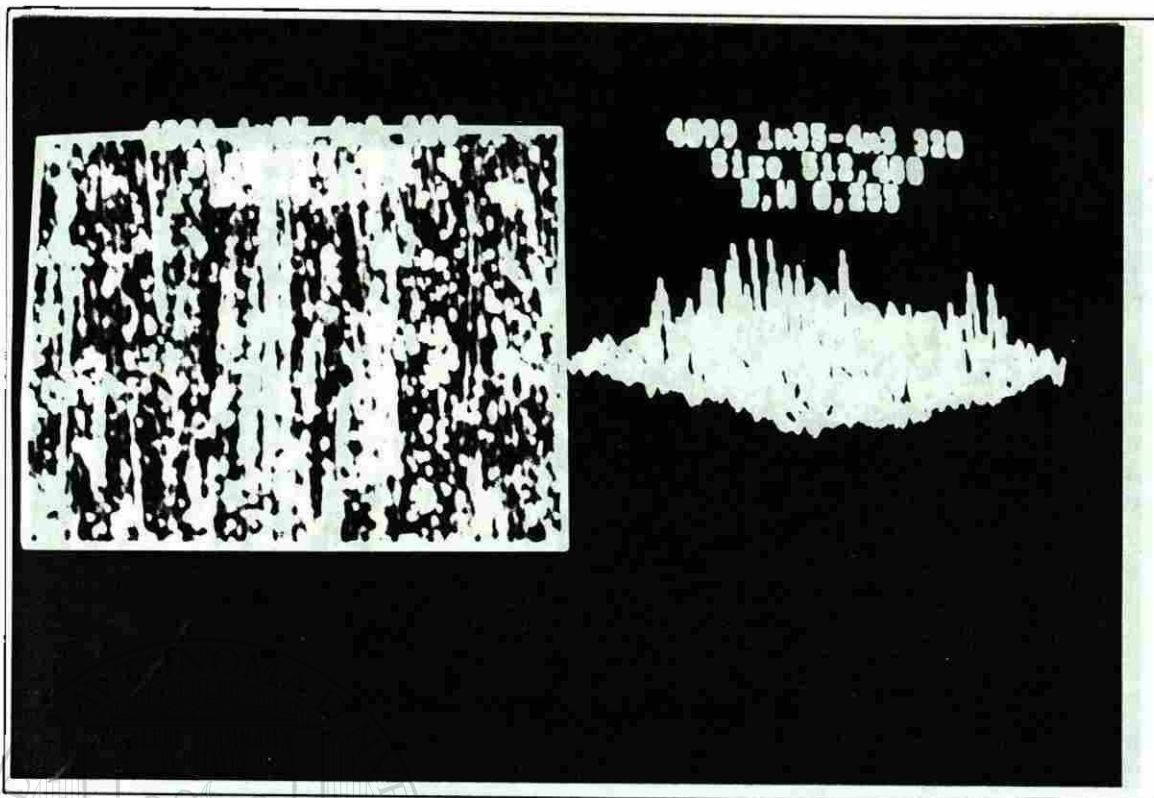


Fig. 36.- Imagen resultante de la resta de imagenes antes y después del proceso de oxidación. Muestra pulido 320 SiC.

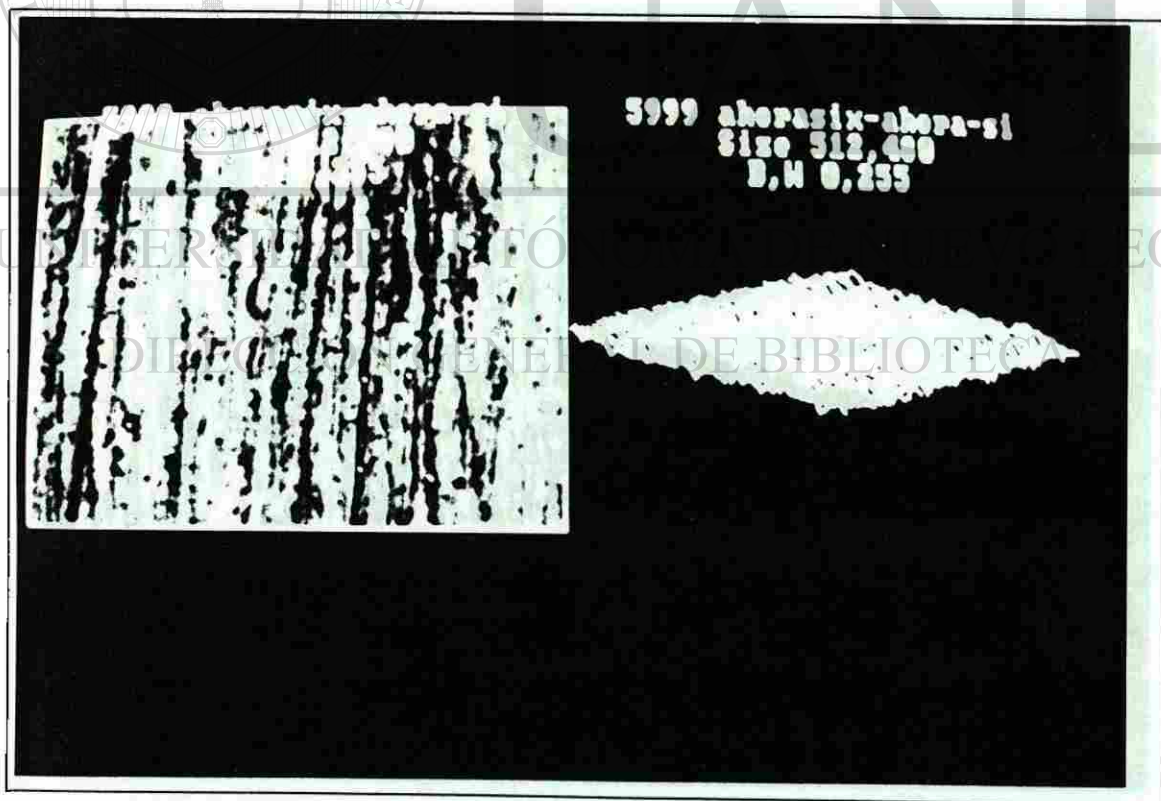


Fig. 37.- Imagen resultante de la resta de imagenes antes y después del proceso de oxidación. Muestra pulido 400 SiC.

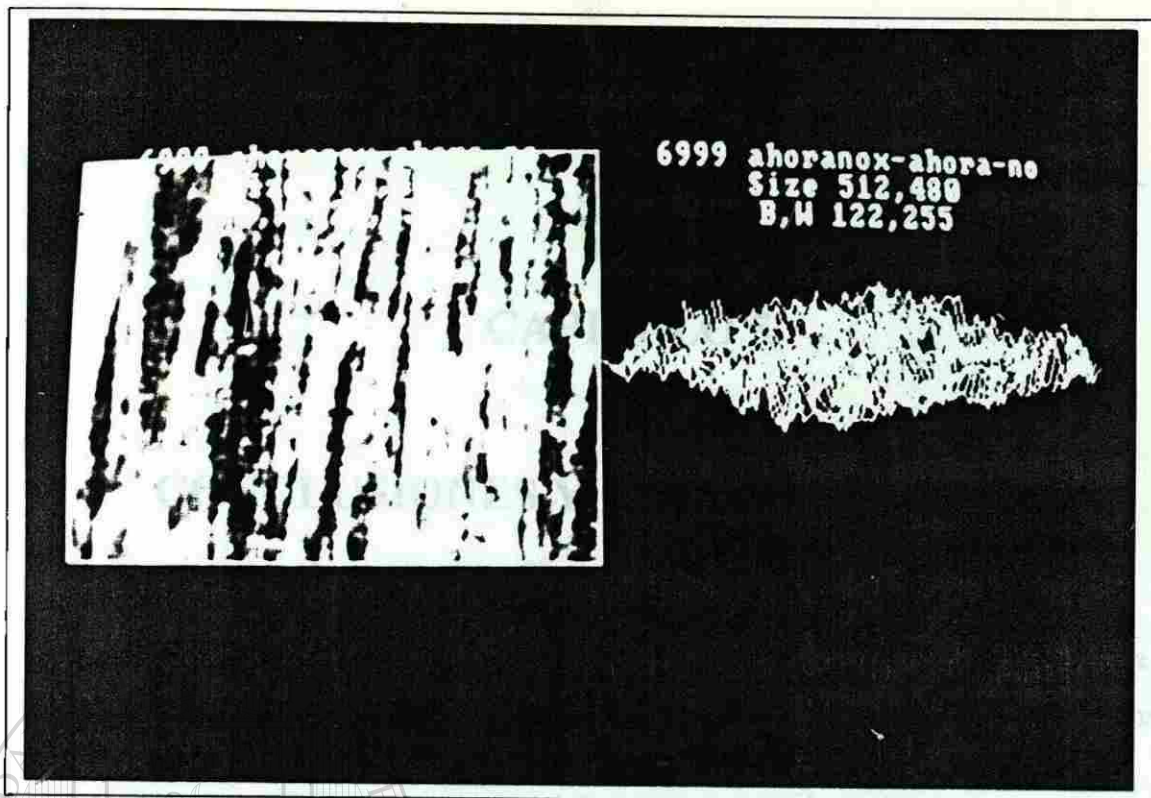


Fig. 38.- Imagen resultante de la resta de imagenes antes y después del proceso de oxidación. Muestra pulido 500 SiC.

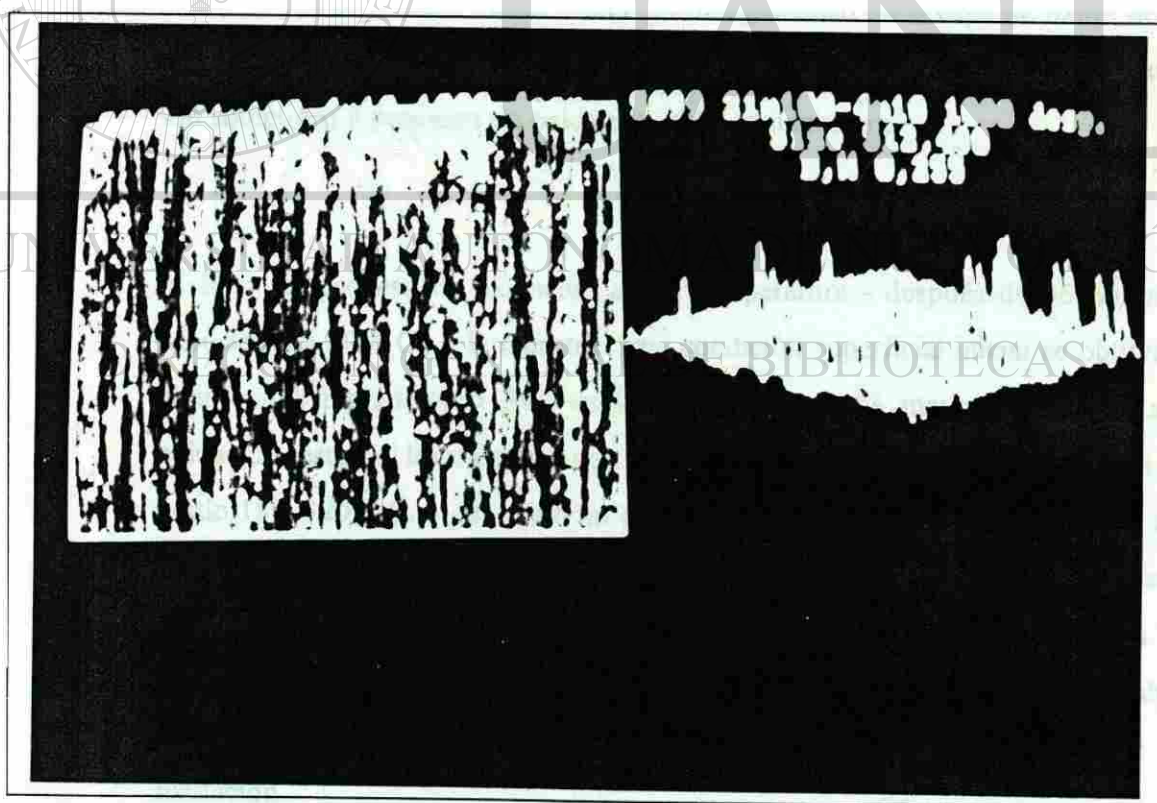


Fig. 39.- Imagen resultante de la resta de imagenes antes y después del proceso de oxidación. Muestra pulido 1000 SiC.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La morfología de la superficie de los aceros inoxidables y su índice de reflectividad depende del grado de rugosidad, y cambia considerablemente cuando el acero es sometido a un proceso de oxidación a alta temperatura.

La condición superficial inicial afecta la homogeneidad de la capa de óxido de los aceros inoxidables 316L así como la rapidez de formación de la misma, cuando son sometidos a procesos de oxidación a alta temperatura.

Al final del proceso de oxidación a alta temperatura - después de 36 horas de exposición a 900°C -, la muestra cuya condición superficial inicial se obtuvo al pulir con lija grado 400 SiC; es la que presenta una mayor resistencia a la oxidación, esto es, las muestras con acabado superficial rugoso - pulidas con lija grado 180, 320 SiC. - así como las de acabado superficial más fino - pulidas con lija grado 500, 1000 SiC. - al final de la prueba presentaron una menor resistencia a la oxidación. En este trabajo esto fué cuantificado en comparación a las descripciones que se habían hecho en investigaciones anteriores y que no habían sido corroboradas, especialmente durante la etapa inicial del proceso de oxidación.

Para tiempos cortos de exposición el mecanismo de la oxidación de los aceros 316L, a 900 °C, con una superficie obtenida al pulir con lija grado 180 SiC y bajo una atmósfera de aire ambiental, es parabólico. Este comportamiento parabólico está limitado a la etapa inicial de oxidación. La duración de esta etapa depende de la rapidez con que se está llevando a cabo el fenómeno. En el caso del acabado superficial intermedio, la etapa inicial es más corta, por lo que si se hacen comparaciones en un mismo tiempo, parecerá que los acabados intermedios no siguen un comportamiento parabólico y no solo un cambio en la constante de rapidez de oxidación, como ocurre en el caso de los acabados burdos y finos.

Queda abierta la posibilidad para que se continúe estudiando el mismo efecto, pero a tiempos de exposición mayores que los utilizados en esta investigación - así como a temperaturas mayores de 900 °C - ya que por el comportamiento de las curvas de incremento en peso contra tiempo obtenidas durante el proceso de oxidación, es posible suponer que a tiempos de exposición mucho mayores de los aquí analizados, la rapidez de oxidación de las muestras analizadas puede llegar a ser la misma y con un comportamiento del tipo parabólico, independientemente de la condición superficial inicial de las muestras.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- R.A. Lula., *Stainless Steel*, ASM, April 1988.
- 2.- Fontana and Greene, *Corrosion Engineering*, Mc Graw Hill, USA, 1978
- 3.- *Corrosion ASM Handbook Volume 13*, pp 17-76, 547-565. ASM International. USA, 1987.
- 4.- R.A. Hooper, *Stainless Steel, Past, Present and Future*, January 1986.
- 5.- Donald Peckner and I.M. Bernstein, *Handbook of Stainless Steels*, 1977.
- 6.- Adrián I. Zabala, *Aceros Inoxidables y Aceros Resistentes al calor; Propiedades, Transformaciones y Normas*. Limusa 1981.
- 7.- R.M. Davison, T.R. Laurin, J.D. Redmond, H. Watanabe and M. Semchyshen
Development in *Stainless Steel: A review of worldwide, Speciality steels and Hard Materials*. AMAX Metals Group, 1600 Huron Parkway, Ann Arbor, Michigan 48105, USA).
- 8.- John M. West. *Basic Corrosion and Oxidation*, Limusa. México 1986
- 9.- *Metal Bulletin stainless survey, An introduction to stainless grades*, 1985.
- 10.- Sedricks, A. John. *Corrosion of Stainless Steels*. Wiley and Sons, Inc. USA, 1979

- 11.- Sydney H. Avner, Introduction to Physical Metallurgy. Mc. Graw Hill. México, 1988.
- 12.- F.B. Pickering, Physical metallurgical development of Stainless Steels.
- 13.- D. R. Gaskell, Introduction to Metallurgical Thermodynamics, Mc Graw Hill. USA.
- 14.- J. O. Molina, Evolución Microestructural del Acero Refractario HP40 + Nb sometido a altas temperaturas, Tesis Doctoral, D.I.M.A.T., U.A.N.L., Mty, N.L. Mayo 1992.
- 15.- H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, John Wiley, 1971.
- 16.- P.D. Bottomley, J.A. Kneeshaw, J.F. Norton, High Temperature Corrosion of Selected High Alloy Steels in Carburising-Sulphidising-Oxidising Atmospheres Relating to Coal Conversion Processes; Conference Reactivity of Solids, Part A, Dijon France, August 1984.
-
- 17.- David J. Hall, M. Kamal Hossain and Ray F. Atkinson, Carburisation behaviour of HK40 steel in furnaces used for ethylene production; The IUPAC Conference on the Chemistry of Materials at High Temperature, Harwell, September 1981.
- 18.- J.F. Norton, L. Blidegn, S. Canetoli, P.D. Frampton, Factors affecting the high temperature carburisation behaviour of chromium-nickel alloys in gaseous environments, Verlag Chemie GCmbH, D-6490, Weinheim 1981.
- 19.- U. Ortiz, J. Aguilar, J.L. Cavazos, R. Viramontes, Carburization of HP40 and AISI 304 Alloys by Reducing Gas Atmospheres, 1993; Materials Week TMS Pittsburgh 1993.

- 20.- J. L. Cavazos, Comportamiento de los aceros refractarios AISI 304 y HP40+ Nb sometidos a altas temperaturas y una atmósfera oxi-carburizante. Tesis de Maestría, D.I.M.A.T., F.I.M.E., U.A.N.L., Monterrey, N.L., México. Diciembre 1993.
- 21.- Shimadzu Corporation, TGA 50 Thermogravimetric Analyzer Instruction Manual, Analytical Instruments Division. Kyoto, Japan
- 22.- R.C. Mackenzie Differential Thermal Analysis Volume 2. Applications Academic Press. London & New York.
- 23.- Leica Cambridge Ltd. Quantimet Q520 Operators Manual. Clifton Road Cambridge, England. CB1 3QH.
- 24.- John C. Russ, Computer-Assisted Microscopy. The measurement and analysis of Image. Plenum Press, New York, USA, 1990.
-
- 25.- Synoptics Ltd. Semper 6 Command Reference. England 1989
- 26.- John C. Russ, Surface Characterization: Fractal Dimensions, Hurst Coefficients, and Frequency Transforms. Journal of Computer-Assisted Microscopy, Vol. 2, No. 3, 1990. [®]
- 27.- S. Srinivasan, J. C. Russ, and R. O. Scattergood, Fractal analysis of erosion surfaces. Box 7907, Department of Materials Science and Engineering, North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, 1990.

LISTA DE TABLAS

Tabla	Descripción	Pág.
I	Distintos grados y características de los aceros inoxidable.	6
II	Fallas más comunes en los aceros inoxidable.	7
III	Composición de algunos aceros austeníticos, serie 300.	8
IV	Relación de Pilling-Bedworth para algunos materiales.	13
V	Composición química del acero 316L analizado. (% en peso)	22
VI	Valor medio de niveles de gris, antes y después de la oxidación.	44

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

LISTA DE FIGURAS

Fig	Descripción	Pág.
1	Mecanismos de crecimiento de óxidos.	14
2	Acero 316L, sin oxidar, pulido lija 180 SiC. 200X.	26
3	Acero 316L, sin oxidar, pulido lija 320 SiC. 200X.	26
4	Acero 316L, sin oxidar, pulido lija 400 SiC. 200X.	27
5	Acero 316L, sin oxidar, pulido lija 1000 SiC. 200X.	27
6	Imágen pseudo-tridimensional acero 316L sin oxidar pulido lija 180 SiC.	29
7	Imágen pseudo-tridimensional acero 316L sin oxidar pulido lija 320 SiC.	29
8	Imágen pseudo-tridimensional acero 316L sin oxidar pulido lija 500 SiC.	30
9	Imágen pseudo-tridimensional acero 316L sin oxidar pulido lija 1000 SiC.	30
10	Imágen pseudo-tridimensional acero 316L sin oxidar pulido lija 180 SiC.	31
11	Imágen pseudo-tridimensional acero 316L sin oxidar pulido lija 320 SiC.	31
12	Imágen pseudo-tridimensional acero 316L sin oxidar pulido lija 400 SiC.	32
13	Imágen pseudo-tridimensional acero 316L sin oxidar pulido lija 1000 SiC.	32
14	Histograma de nivel de gris acero 316L sin oxidar pulido lija 180 SiC.	33
15	Histograma de nivel de gris acero 316L sin oxidar pulido lija 1000 SiC.	33
16	Reflexión de haz de luz en función del acabado superficial de muestra.	34
17	Valores promedio de nivel de gris, acero 316L sin oxidar.	35
18	Gráfica de incremento en peso contra tiempo. 900 °C. Acero 316L.	37
19	Acero 316L, oxidado, pulido lija 180 SiC. 200X.	40
20	Acero 316L, oxidado, pulido lija 320 SiC. 200X.	40
21	Acero 316L, oxidado, pulido lija 500 SiC. 200X.	41
22	Acero 316L, oxidado, pulido lija 1000 SiC. 200X.	41
23	Histograma de nivel de gris acero 316L oxidado, pulido 180 SiC.	42

24	Histograma de nivel de gris acero 316L oxidado, pulido 1000 SiC.	42
25	Valores promedio de nivel de gris acero 316L a 900°C. Periodo de exposición de 36 horas.	43
26	Imagen pseudo-tridimensional acero 316L oxidado, pulido lija 180 SiC.	45
27	Imagen pseudo-tridimensional acero 316L oxidado, pulido lija 320 SiC.	45
28	Imagen pseudo-tridimensional acero 316L oxidado, pulido lija 500 SiC.	46
29	Imagen pseudo-tridimensional acero 316L oxidado, pulido lija 1000 SiC.	46
30	Acero 316L pulido lija 180 SiC. Antes y después de la oxidación.	49
31	Acero 316L pulido lija 180-vs-320 SiC. Después de la oxidación.	49
32	Acero 316L pulido lija 180-vs-500 SiC. Después de la oxidación.	50
33	Acero 316L pulido lija 180-vs-1000 SiC. Después de la oxidación.	50
34	Acero 316L pulido lija 1000 SiC. Antes y después de la oxidación.	52
35	Imagen resultante de la resta de imagenes antes y después del proceso de oxidación. Muestra pulido 180 SiC.	52
36	Imagen resultante de la resta de imagenes antes y después del proceso de oxidación. Muestra pulido 320 SiC.	53
37	Imagen resultante de la resta de imagenes antes y después del proceso de oxidación. Muestra pulido 400 SiC.	53
38	Imagen resultante de la resta de imagenes antes y después del proceso de oxidación. Muestra pulido 500 SiC.	54
39	Imagen resultante de la resta de imagenes antes y después del proceso de oxidación. Muestra pulido 1000 SiC.	54

RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

El Ing. Rodrigo Contreras Carrillo nació el 21 de Marzo de 1971 en la ciudad de Guadalajara, Jalisco, México. Es hijo del Sr. Homero Contreras y de la Sra. Socorro Carrillo. Cursó sus estudios profesionales en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León y obtuvo el título de Ingeniero Mecánico Electricista en 1991.

En Febrero de 1992 inicia sus estudios para obtener el grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales en el Doctorado de Ingeniería en Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.

El Ingeniero Contreras Carrillo cuenta con experiencia en supervisión y desarrollo de proyectos relacionados con la ingeniería.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

...