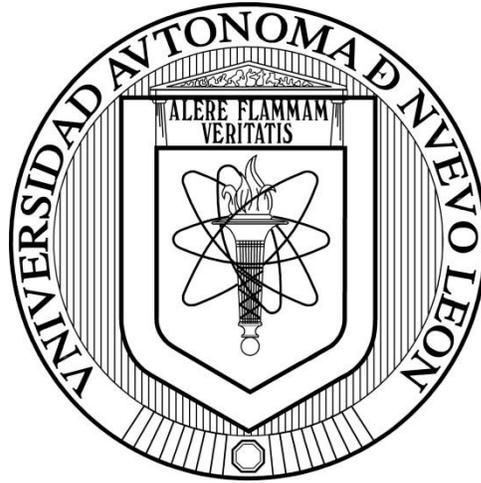


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**DAÑO SUPERFICIAL EN ACEROS CON SILICIO POR ÓXIDO
LÍQUIDO**

POR

MÓNICA LIZETH BALBOA GARCÍA

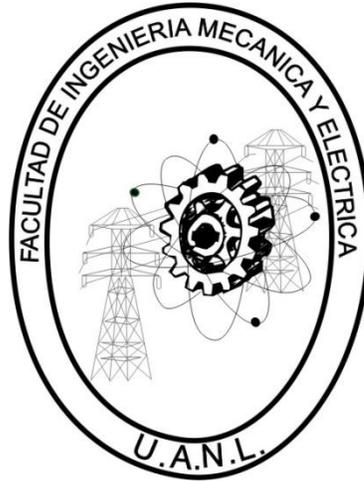
TESIS

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

CIUDAD UNIVERSITARIA

SEPTIEMBRE 2012

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



**DAÑO SUPERFICIAL EN ACEROS CON SILICIO POR ÓXIDO
LÍQUIDO**

POR

MÓNICA LIZETH BALBOA GARCÍA

TESIS

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

CIUDAD UNIVERSITARIA

SEPTIEMBRE 2012

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

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “**Daño superficial en aceros con silicio por óxido líquido**” realizada por la Ing. Mónica Lizeth Balboa García sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis

Asesor
Dr. Nelson Federico Garza Montes
de Oca

Asesor
Dr. Rafael Colás Ortiz

Coasesor
Dr. Joaquín del Prado Villasana

Vo. Bo.
Dr. Moisés Hinojosa Rivera

San Nicolás de los Garza, N.L., Septiembre 2012

DEDICATORIA

A Dios, por poner a las personas indicadas en mi camino para poder realizar mis sueños y por darme las herramientas necesarias para poder llegar hasta esta etapa de mi vida.

A mi amado esposo, quien es el motor de mi vida, que nunca ha dudado de mí y que siempre ha estado ahí para apoyarme cada vez que lo he necesitado.

A mi madre, que me ha ayudado en todo este proceso y que siempre me ha inculcado los valores más importantes de mi vida que me han formado hasta llegar a ser la persona que soy hoy en día.

A mi padre, que me enseñó que el trabajo arduo de cada día es el factor más importante para el éxito.

A mi hermano y a su familia que me han demostrado siempre su apoyo y su cariño incondicional.

A todos mis amigos por todas las palabras de aliento que siempre han tenido para mí y por siempre estar al pendiente de mí.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado durante la realización de este posgrado, que sin duda es una gran motivación para la investigación y el desarrollo en el país.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), institución que se ha convertido en mi segunda casa y a la cual agradezco todo el apoyo brindado en infraestructura y recursos, al igual que el Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) y el Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIA).

Al Dr. Nelson F. Garza Montes de Oca, por ser un gran maestro y amigo y por jamás dudar en transmitir sus conocimientos, por motivarme y por ser un gran ejemplo a seguir.

Al Dr. Rafael Colás, por apoyarme y mostrarme lo maravillosa que es la ciencia, por no dudar de mí desde que me conoció y por brindarme todo el apoyo sin el cual no hubiera sido posible lograr este sueño.

A la Dra. Patricia Zambrano que me ha brindado su amistad incondicional y a la que le estaré eternamente agradecida por todo su apoyo y todas las enseñanzas que me ha dejado. A la Dra. Martha Guerrero que me apoyó en el momento en el que más lo necesité. A mis compañeros y amigos Ariana, Daniel, Jorge, Mary, Maribel, y todos los chicos del CIIA y del laboratorio de Doctorado que nunca dudaron de mi y que siempre me apoyaron.

ÍNDICE

RESUMEN	
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	2
1.1 Introducción	2
1.2 Objetivo General	4
<u>1.2.1 Objetivos Particulares</u>	4
1.3 Hipótesis	4
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	5
2.1 Formación de óxidos a alta temperatura	5
2.2 Diagramas de Ellingham	8
2.3 Mecanismos de oxidación	11
<u>2.3.1 Compuestos iónicos estequiométricos</u>	12
2.3.1.1 Defectos Schottky.....	12
2.3.1.2 Defectos Frenkel.....	13
<u>2.3.2 Compuestos iónicos no estequiométricos</u>	13
2.3.2.1 Semiconductores tipo “n”.....	14
2.3.2.1 Semiconductores tipo “p”.....	16
2.4 Mecanismos de difusión	18
2.5 Ley de Fick	19
2.6 Coeficiente de difusión	20
2.7 Oxidación de metales puros	21
<u>2.7.1 Oxidación del hierro</u>	22
2.8 Oxidación de aleaciones	26
<u>2.8.1 Oxidación interna</u>	27
<u>2.8.1 Oxidación de aleaciones Fe-Si</u>	29
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	32
3.1 Introducción	32
3.2 Resumen del plan experimental	33
3.3 Material	33
3.4 Oxidación del material	34
3.5 Análisis de la morfología superficial de los óxidos	38
3.6 Análisis transversal de las capas de óxido	39
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
4.1 Introducción	41
4.2 Resultados y discusión de los aceros oxidados a 1100°C	42
<u>4.2.1 Acero con 0.5% de silicio</u>	42

4.2.1.1 Acero oxidado durante 1 hora.....	42
4.2.1.2 Acero oxidado durante 2 horas.....	42
4.2.2 Acero con 1.5% de silicio.....	49
4.2.2.1 Acero oxidado durante 1 hora.....	49
4.2.2.2 Acero oxidado durante 2 horas.....	52
4.2.3 Acero con 2.5% de silicio.....	56
4.2.3.1 Acero oxidado durante 1 hora.....	56
4.2.3.2 Acero oxidado durante 2 horas.....	60
4.2.4 Acero con 3.0% de silicio.....	64
4.2.4.1 Acero oxidado durante 1 hora.....	64
4.2.4.2 Acero oxidado durante 2 horas.....	67
4.2.5 Análisis general de las muestras oxidadas a 1100°C.....	73
4.3 Resultados y discusión de los aceros oxidados a 1200°C	75
4.3.1 Acero con 0.5% de silicio.....	75
4.3.1.1 Acero oxidado durante 1 hora.....	75
4.3.1.2 Acero oxidado durante 2 horas.....	78
4.3.2 Acero con 1.5% de silicio.....	82
4.3.2.1 Acero oxidado durante 1 hora.....	82
4.3.2.2 Acero oxidado durante 2 horas.....	85
4.3.3 Acero con 2.5% de silicio.....	91
4.3.3.1 Acero oxidado durante 1 hora.....	91
4.3.3.2 Acero oxidado durante 2 horas.....	99
4.3.4 Acero con 3.0% de silicio.....	101
4.3.4.1 Acero oxidado durante 1 hora.....	101
4.3.4.2 Acero oxidado durante 2 horas.....	106
4.3.5 Análisis general de las muestras oxidadas a 1200°C.....	108
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO	114
5.1 Conclusiones.....	114
5.2 Trabajo a futuro.....	117
REFERENCIAS	118
LISTA DE TABLAS	122
LISTA DE FIGURAS	123
APÉNDICE A	135
APÉNDICE B	140

RESUMEN

Se realizó un estudio de la morfología de los óxidos generados a altas temperaturas en cuatro aceros con distintos contenidos de silicio (0.5%, 1.5%, 2.5% y 3% wtSi) y con bajo contenido de carbono. Dichos aceros fueron expuestos a dos temperaturas distintas (1100°C y 1200°C) durante dos tiempos de exposición (1 hora y 2 horas) y finalmente enfriados a temperatura ambiente. La morfología de las capas de óxido formadas por las muestras debido a la oxidación, fue caracterizada mediante Microscopía Electrónica de Barrido y análisis de rayos-x (EDAX). Las muestras con menor contenido de silicio mostraron capas de óxido de mayor grosor. Fue posible observar además que las muestras oxidadas a 1200°C presentaron un ataque más severo a la superficie de la muestra debido a la presencia de óxidos líquidos a esta temperatura. Es importante señalar también que las muestras tratadas a 1200°C cuyo contenido de silicio es mayor o igual a 2.5% presentaron una morfología distinta en la capa de óxido mostrando diversas fases que indicaron la presencia de una mezcla eutéctica de óxidos líquidos formada durante el proceso de oxidación.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Las temperaturas elevadas son un factor muy importante en el procesamiento y uso de los metales. Con la finalidad de facilitar el procesamiento de estos materiales, de realizar algún tratamiento térmico que permita obtener diversos componentes microestructurales u homogeneizar la microestructura, es común que sean llevados a altas temperaturas, incluso alrededor de los 1200°C.

El silicio es un elemento muy importante en los aceros eléctricos debido a que mejora las propiedades electro-magnéticas de estos materiales [1,2], además, incrementa la resistencia del acero a la oxidación debido a que promueve la formación de un óxido protector sobre la capa superficial del acero [1,3]; sin embargo, este óxido tiende a incrustarse en el material durante procesos a altas temperaturas como la laminación en

caliente, lo que provoca una mayor complejidad en el proceso de remoción del óxido y puede inducir pérdidas considerables del material. La calidad superficial final de los aceros aleados con silicio es importante tanto para componentes eléctricos, como para su uso como materiales estructurales dentro de la industria automotriz, por lo que el estudio de los óxidos formados en este tipo de materiales durante su procesamiento y el daño generado al sustrato son de suma importancia.

Cabe mencionar que uno de los factores significativos en la oxidación de los aceros con silicio, además de la temperatura y los tiempos de exposición, es el contenido de este elemento aleante en el acero, ya que puede influir en el crecimiento de la capa de óxido debido a que con altos contenidos de silicio se promueve la formación de la fase fayalita (Fe_2SiO_4), la cual dificulta el movimiento de iones de hierro a través de la capa lo que impide un crecimiento de óxido más acelerado. Dicha dependencia del crecimiento de la capa de óxido al contenido de silicio está definida por este comportamiento hasta temperaturas debajo del eutéctico de wustita y fayalita (1177°C) ya que la fase líquida formada por encima de esta temperatura puede afectar la calidad superficial del acero ya que podría favorecer su ataque en zonas desprotegidas, lo que podría redundar en una baja calidad superficial y en una afectación considerable para la realización de un decapado uniforme del material.

Este trabajo busca conocer más a fondo la morfología de los óxidos generados por debajo y por encima de la temperatura del eutéctico realizando un estudio de comparación entre muestras de acero con distintos contenidos de silicio, sometidas a oxidación a 1100°C y a 1200°C durante dos tiempos distintos, analizando de este modo el ataque generado por los diferentes óxidos.

1.2 Objetivo General

Estudiar la morfología de los óxidos sobre aceros con silicio debido a su exposición a altas temperaturas variando temperatura y tiempo de exposición, así como contenido de silicio con la finalidad de conocer la afectación de los óxidos sólidos y líquidos.

1.2.1 Objetivos particulares

1. Analizar el crecimiento de los óxidos formados a altas temperaturas en aceros con silicio.
2. Determinar las fases que componen dichos óxidos y la manera en que éstas afectan sobre el acero.
3. Comparar la posible afectación de los óxidos debido a las diferentes condiciones de tratamiento y contenidos de silicio.

1.3 Hipótesis

El ataque a la superficie de aceros con silicio se incrementa cuando el óxido cambia a un estado líquido, debido a que deja de ser un agente protector para el sustrato comenzando a dañar por su infiltración.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Formación de óxidos a alta temperatura

La oxidación a altas temperaturas es considerada como un problema importante a nivel industrial. Uno de los efectos evidentes de la oxidación de metales a altas temperatura es la formación de una capa de óxido cuyas características, en algunos casos, incrementan la resistencia a procesos posteriores de oxidación [4,5]. La oxidación de metales puede ser considerada como la pérdida de los electrones de valencia de los átomos donde los iones resultantes del metal pueden ir hacia la solución corrosiva o bien, formar un compuesto insoluble [6].

El producto de la reacción entre un metal y oxígeno es un óxido en la superficie del material. La actividad química entre el oxígeno y los metales normalmente se incrementa con la temperatura [7]. Es por esta razón que cuando los metales o aleaciones se exponen a altas temperaturas en una atmósfera rica en oxígeno o compuestos que contienen este elemento como lo son vapor de agua, aire o un gas de combustión se favorece la oxidación, muchas de las veces de manera catastrófica.

La formación de una capa de óxido es un proceso químico que puede ser expresado, para metales bivalentes por medio de la reacción:



Esta reacción puede ser expresada en base reacciones de oxidación y reducción, donde se considera que la primera produce iones de metal en la interfaz entre el metal y la capa de óxido, lo cual se puede expresar matemáticamente como:



La reacción de reducción produce oxígeno de acuerdo a la siguiente expresión:



Dicha reacción toma lugar en la interfaz entre la capa de óxido y el gas.

El crecimiento de la capa de óxido muchas de las veces obedece a un proceso de difusión en estado sólido. Para que se incremente el espesor de dicha capa de acuerdo a la ecuación 2.1 es necesario que los electrones sean conducidos a la interfaz formada por la capa de óxido y el gas, lugar en el cual ocurriría una reacción de reducción, además,

los iones M^{2+} deben difundir fuera de la interfaz entre el metal y la capa de óxido, o los iones O^{2-} deben difundir hacia la misma interfaz.

Las condiciones necesarias para que las reacciones de oxidación presentadas se lleven a cabo son determinadas por la actividad química de los reactivos y productos. La energía libre de Gibbs es la propiedad variable termodinámica que permite expresar la probabilidad de que suceda una reacción química [8]. Generalmente las condiciones de temperatura y presión en condiciones de alta temperatura son constantes y bajo estas condiciones la energía libre puede ser expresada como:

$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S \quad (2.4)$$

donde ΔG es el cambio en la energía libre (Energía libre de Gibbs), ΔH es el cambio en la entalpía, T es la temperatura absoluta y ΔS es el cambio en la entropía del sistema.

Ninguna reacción procederá de manera espontánea a menos que ΔG sea negativa. Si ΔG es igual a cero, el sistema está en equilibrio, y si ΔG es positiva, la reacción es termodinámicamente imposible; lo que significa que la reacción inversa procederá de manera espontánea.

Para una reacción química $aA+bB=cC+dD$, la fuerza motriz de la reacción ΔG puede expresarse en términos del cambio de la energía libre de Gibbs en condiciones estándares ΔG° de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right) \quad (2.5)$$

donde la actividad química, a , de cada reactivo o producto es elevada a la potencia de su coeficiente estequiométrico, y R es la constante de los gases [8].

El cambio de la energía libre de Gibbs para la reacción de oxidación de un metal es:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{M_xO_y}}{(a_M)^x \cdot (a_{O_2})^{y/2}} \right) \quad (2.6)$$

En la mayoría de los casos la actividad de los sólidos (metal y óxido) es constante de modo que su actividad es igual a 1. Para las presiones moderadas, a las que regularmente se encuentran las reacciones de oxidación, y temperaturas relativamente altas, a_{O_2} se puede aproximar mediante su presión parcial. De este modo, en equilibrio, donde $\Delta G = 0$ es posible la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left[\frac{a_{producto}}{a_{reactivo}} \right] \cong + \frac{y}{2} RT \ln p_{O_2} \quad (2.7)$$

donde p_{O_2} es la presión parcial del oxígeno.

2.2 Diagramas de Ellingham

La estabilidad relativa de los óxidos es mostrada usualmente en diagramas en los cuales se grafica la energía libre de formación estándar ΔG° en función de la temperatura. Estos diagramas son llamados diagramas de Ellingham. Gracias a estos diagramas es posible conocer en qué momento se llevará a cabo una reacción de oxidación o de reducción, partiendo de variables termodinámicas del sistema tales como la temperatura, la energía libre y la presión parcial de gas al cual se encuentra expuesto el metal. Entre más negativo sea el valor de la energía libre de formación estándar (ΔG°), la reacción de formación del óxido es más estable. En la Figura 2.1 se muestra un

diagrama de Ellingham para diversos óxidos metálicos. La reacción trazada en cada caso en dicha figura es:



El reactivo siempre es un mol de O_2 gaseoso de modo que:

$$\Delta G^\circ = RT \ln p_{O_2} \quad (2.9)$$

La presión parcial de equilibrio del O_2 es:

$$p_{O_2} = \exp\left(\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (2.10)$$

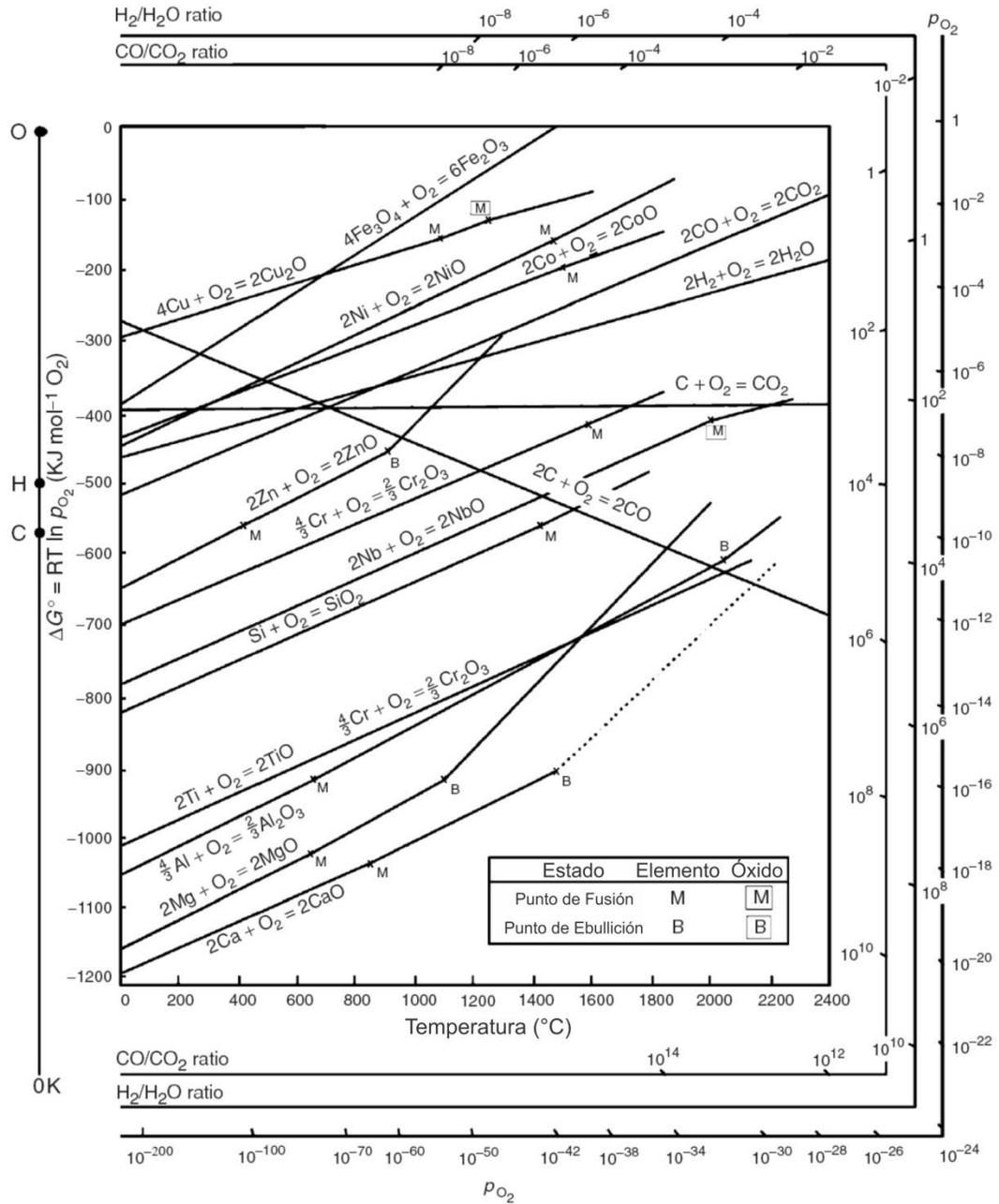


Figura 2.1. Energía estándar de formación de diversos óxidos como una función de la temperatura [5].

Las líneas en el diagrama presentan cambios en su pendiente en los puntos donde se lleva a cabo un cambio de transformación de fase en el metal o en el óxido.

Además de óxidos, los diagramas de Ellingham pueden construirse para cualquier clase de compuestos por ejemplo sulfuros, nitruros y carburos. Una desventaja importante de estos diagramas es que no indican la secuencia de reacción de los óxidos cuando es posible la existencia de más de uno.

2.3 Mecanismos de oxidación

Es importante describir las principales características que hace posible la existencia de procesos de oxidación, es decir, los mecanismos mediante los cuales se transportan, tanto iones como electrones, a través de una capa de óxido.

Considerando la reacción de la ecuación 2.1, es claro que el producto sólido de la reacción MO separa los dos reactivos mostrados en el siguiente esquema (Figura 2.2):



Figura 2.2. Diagrama esquemático que muestra las interfaces de los reactivos de la ecuación 2.1.

Para que la reacción pueda proceder una vez que se ha formado una capa de óxido es necesario que los reactivos se muevan a través de la capa de óxido. De esta manera los mecanismos que hacen posible este fenómeno representan una parte importante para describir los procesos de oxidación a altas temperaturas.

Existen diversos mecanismos para explicar el transporte de los iones. Estos mecanismos se pueden dividir en aquellos propios de cristales estequiométricos y aquellos propios de cristales no estequiométricos.

2.3.1 Compuestos iónicos estequiométricos

Los defectos predominantes en los compuestos iónicos estequiométricos son los defectos Schottky y Frenkel. Estos defectos permiten que los compuestos iónicos estequiométricos puedan tener una buena conductividad iónica. A continuación se explican brevemente cada uno de ellos.

2.3.1.1 Defectos Schottky

Es posible explicar la movilidad de los iones mediante las vacantes iónicas. Es necesario que los compuestos, con el fin de mantenerse neutros, mantengan una relación apropiada de vacancias catiónicas y aniónicas. En la Figura 2.3 se muestra un esquema de un defecto Schottky en un cristal iónico estequiométrico. Las vacancias deben difundir hacia los iones adyacentes para permitir la transferencia de masa y la conductividad iónica [9]. La neutralidad del compuesto de la Figura 2.3 (b) se mantiene al tener igual número de vacancias aniónicas y catiónicas.

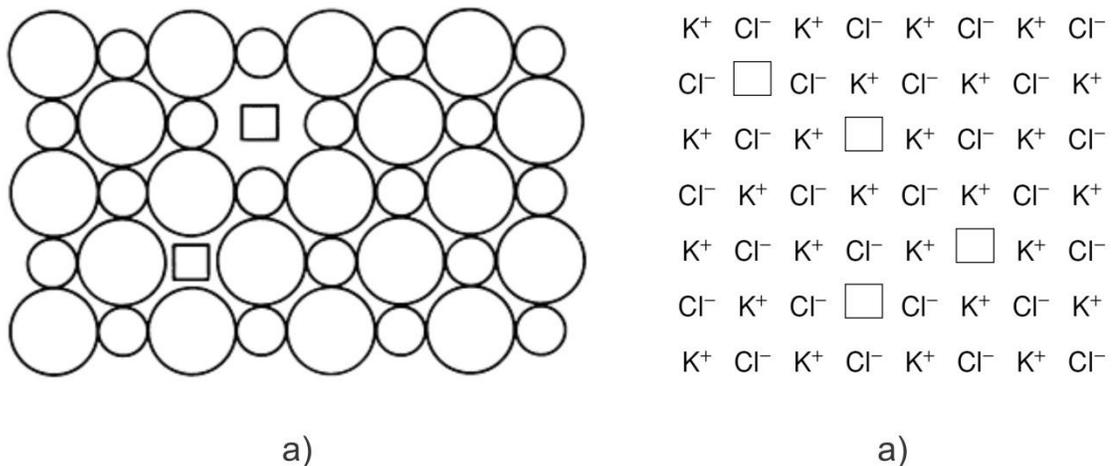


Figura 2.3. (a) Esquema de un defecto Schottky. (b) Ejemplo de defectos Schottky en cloruro de potasio. Las vacancias se identifican por medio de los cuadros [5,9].

2.3.1.2 Defectos Frenkel

En este tipo de defectos solo el catión tiene movilidad y puede explicarse suponiendo que la red de aniones es perfecta pero la de cationes contiene vacancias e intersticiales en concentraciones de equivalencia que permiten mantener la neutralidad del cristal y la estequiometría. Los cationes metálicos generalmente son mucho más pequeños que los aniones de oxígeno.

Cabe señalar que los óxidos metálicos, raramente son estequiométricos, y no pueden crecer solamente por difusión por defectos Schottky o Frenkel. Para que la oxidación continúe cuando una capa de óxido protege al metal, los electrones deben poder migrar desde el metal, a través del óxido, hasta el oxígeno adsorbido en la interfaz entre el óxido y el gas; sin embargo, los defectos Schottky y Frenkel no pueden proveer el mecanismo necesario para la difusión iónica que logra que el óxido crezca.

2.3.2 Compuestos iónicos no estequiométricos

En un compuesto no estequiométrico la relación entre los átomos de metal y no metal no es exacta, a pesar de que el compuesto es eléctricamente neutro. Esto solamente puede suceder cuando los metales presentan una valencia variable en su red. Los componentes no estequiométricos se clasifican como semiconductores y pueden mostrar un comportamiento positivo o negativo.

2.3.2.1 Semiconductores tipo “n”

Esta clasificación se refiere al hecho de que la carga eléctrica se transfiere mediante portadores de carga negativa. Esto puede suceder debido a un exceso de metal o a un déficit de no metal.

Para que exista un exceso de metal en el compuesto, es necesario que existan cationes ocupando posiciones intersticiales con un número de electrones equivalente en la banda de conducción. Un buen ejemplo de esto es el óxido de cinc (ZnO). La estructura se puede representar como se muestra en la Figura 2.4. Ahí, tanto el Zn⁺ y Zn²⁺ pueden ocupar sitios intersticiales. La conducción de cationes ocurre sobre sitios intersticiales y la conductancia eléctrica ocurre debido a un exceso de electrones excitados en la banda de conducción. El oxígeno adsorbido en la superficie del ZnO recoge electrones libres del óxido para luego convertirse en iones O²⁻ los cuales reaccionan con los iones excedentes de Zn²⁺ que difunden intersticialmente desde el metal. Los electrones libres que vienen de la superficie del metal conforme el Zn se ioniza viajan rápidamente a través de los niveles vacantes de alta energía [5,10].

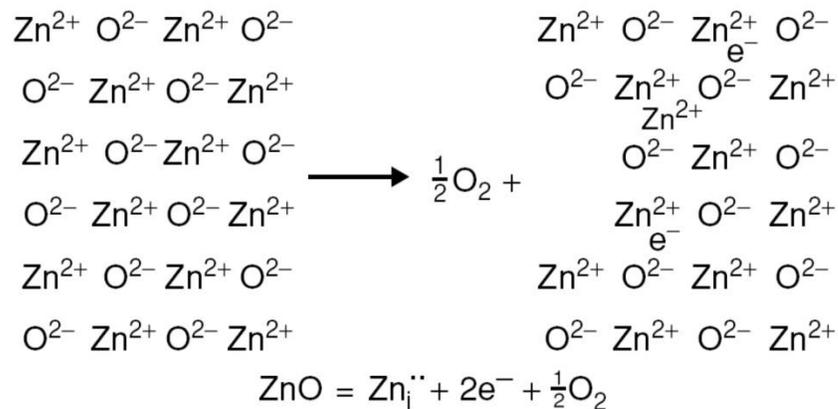


Figura 2.4. Óxido semiconductor tipo “n”, ZnO [5].

El comportamiento de los compuestos tipo “n” puede ser causado también por un déficit de no-metal. Para los óxidos, esto puede ser visualizado como la descarga y subsecuente evaporación de un ion de oxígeno; los electrones entran a la banda de conducción y se crea una vacancia en la red de los aniones. El proceso se muestra en la Figura 2.5. El sitio de ion oxígeno vacante rodeado por iones positivos representa un sitio de carga altamente positiva al cual puede ser fácilmente atraído un electrón libre de modo que es posible que la vacancia y los electrones libres se asocien [5].

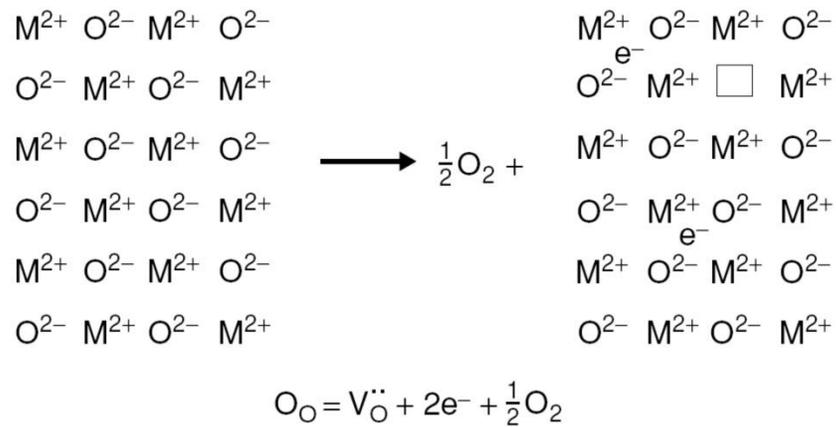


Figura 2.5. Óxido semiconductor tipo “n”. Comportamiento por déficit de material no metálico [5].

Los óxidos tienden a conducir electricidad mediante el movimiento de vacancias aniónicas y electrones libres, pero si aumenta la presión parcial del componente negativo o se agregan cationes de valencia más baja tienden a presentar una disminución en la conductividad eléctrica [10].

Algunos ejemplos de semiconductores tipo “n” con exceso de metal son el BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, CeO₂, ThO, UO₃, U₃O₃, TiO₂, ZrO₂, V₂O₅, Mb₂O₅, MoO₃, WO₃, MnO₂, Fe₂O₃, MgFe₂O₄, ZnC₂O₄, ZnO, CdO, Al₂O₃, MgAl₂O₄, SiO₂, SnO₂ [10].

2.3.2.2 Semiconductores tipo “p”

En este caso, la carga eléctrica se transfiere mediante portadores de carga positiva. La semiconducción positiva resulta de la formación de vacancias en la red de cationes junto con “hoyos” altamente positivos, dando paso a la conducción.

La posibilidad de formar estos “hoyos” cae en la habilidad de muchos iones de metal, especialmente en los iones de metales de transición, de existir en varios estados de valencia. Entre mas cerca estén los diferentes estados de valencia en términos de energía de ionización, mas fácilmente podrá ser inducida la formación de vacancias de cationes por el mecanismo de déficit de ion de metal de los compuestos tipo “p” [5,10].

La estructura típica de este tipo de óxidos se representa en la Figura 2.6 tomando el NiO como ejemplo. Debido a los estados de valencia energéticamente cercanos del catión es relativamente sencillo para un electrón ser transferido de un Ni^{2+} a un Ni^{3+} revirtiendo así las cargas de los dos iones. Entonces, el sitio Ni^{3+} ofrece una posición de baja energía para un electrón y es así llamado un “hoyo” para los electrones.

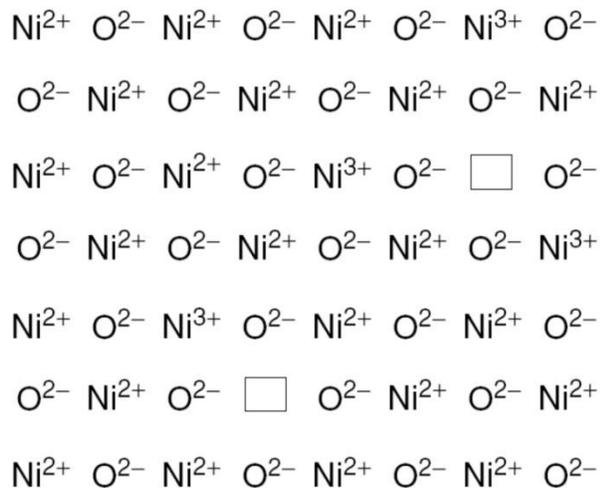


Figura 2.6. Óxido semiconductor tipo “p” NiO con vacancias de cationes y “hoyos” positivos. [5].

Una forma sencilla de considerar este defecto es considerar la interacción de la red del NiO con el oxígeno, como se muestra en la Figura 2.7.

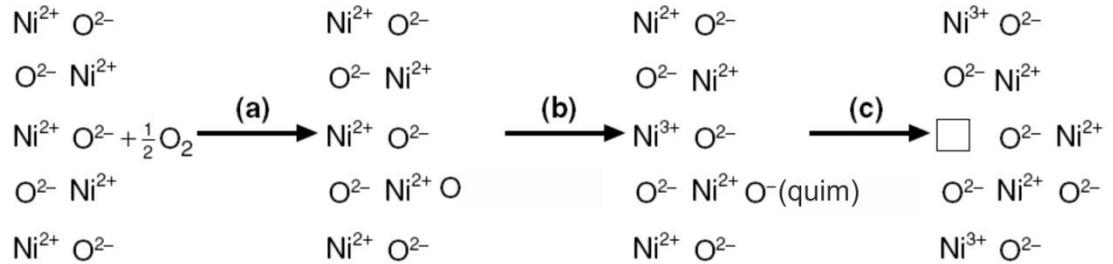


Figura 2.7. (a) Adsorción: $\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{O}(\text{ad})$; (b) Quimiadsorción. $\text{O}(\text{ad}) = \text{O}^{\text{(quim)}} + \text{h}$; (c) ionización: $\text{O}^{\text{(quim)}} = \text{O}_0 + \text{V}_\text{N} + \text{h}$. Reacción global: $\frac{1}{2}\text{O}_0 + \text{V}_\text{N} + \text{Zh}$.

En el paso (b) ocurre la quimiadsorción del oxígeno al atraer un electrón de un sitio de Ni formando así un “hoyo” o Ni^{3+} . En el paso (c) el oxígeno quimiabsorbido es totalmente ionizado formando otro hoyo y un ion Ni^{2+} entra a la superficie a emparejarse con el O^{2-} , formando así una vacancia en la red de los cationes. Nótese que este proceso también forma una unidad extra de NiO en la superficie del óxido, lo que debería de reflejarse en cambios de densidad si se hicieran mediciones suficientemente sensibles.

Algunos ejemplos de óxidos semiconductores tipo “p” son el UO_2 , Cr_2O_3 ($<1250^\circ\text{C}$), MgCr_2O_4 , FeCr_2O_4 , CoCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 , MnO_2 , FeO , NiO , CoO , PdO , Cu_2O [10].

2.4 Mecanismos de difusión

Existen diferentes mecanismos mediante los cuales los átomos o iones difunden a través de sólidos. El más común es mediante la difusión de vacancias. Un cristal metálico siempre contiene un gran número de vacancias, mientras los óxidos iónicos contienen defectos Schottky y Frenkel que también implican vacancias. Una vacancia puede difundir hacia un átomo o ion que se encuentra en un sitio regular idéntico en una red, tal como se puede apreciar en el esquema de la Figura 2.8. La difusión en la estructura del metal es relativamente sencilla debido a que las distancias de salto son cortas. Las distancias de salto en los cristales iónicos son mayores debido a que los sitios catiónicos están rodeados por sitios aniónicos y viceversa.

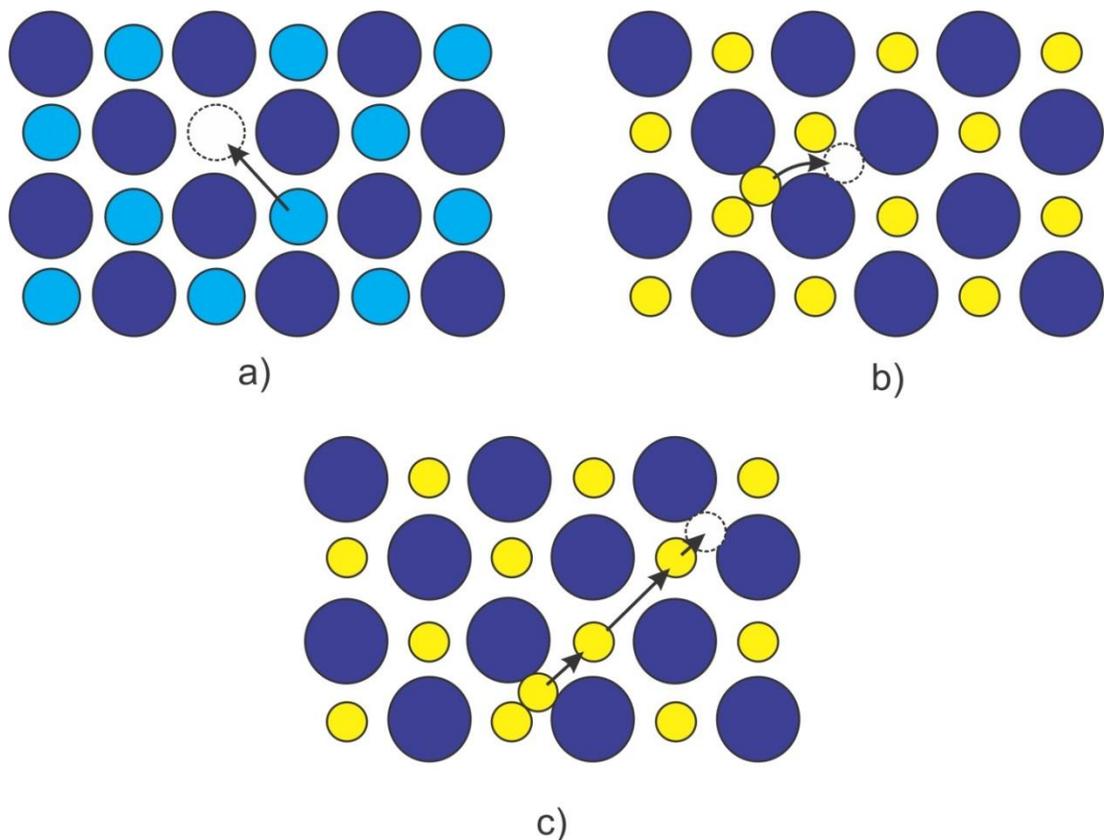


Figura 2.8. Mecanismos de difusión. (a) Difusión por vacancias. (b) Difusión intersticial. (c) Difusión por desplazamiento.

Es fácil que pequeños átomos intersticiales difundan de una posición intersticial a otra. En los óxidos iónicos, los cationes pueden difundir intersticialmente, pero los aniones usualmente no son lo suficientemente pequeños como para lograrlo (Fig. 2.8 b).

En los cristales iónicos, un ion intersticial puede desplazarse a un sitio de red regular desplazando un ion, el cual se verá obligado a moverse hacia una posición intersticial o hacia el siguiente sitio de la red. Este efecto se puede extender por varios espacios atómicos a lo largo de una línea o dirección equivalente. (Fig. 2.8 c)

2.5 Ley de Fick

A. Fick [11], en 1855 formuló expresiones matemáticas mediante las cuales explica el fenómeno de difusión para el sistema más simple: un sistema binario a temperatura y presión constante con movimiento neto de átomos en una sola dirección, la cual es una situación típica para difusión a través de un óxido creciendo en un metal puro [5,10,11]. La primera ley de Fick establece que la tasa de transferencia de masa es proporcional al gradiente de concentración de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2.11)$$

donde J es el flujo o masa difundiendo por segundo a través de una unidad de sección transversal en el gradiente de concentración $(\partial c / \partial x)$, y D es el coeficiente de difusión en centímetros cuadrados por segundo, el cual es una función del tipo de átomos que difunden, la estructura a través de la cual difunden y la temperatura del sistema. Para la difusión de cationes a través de un óxido protector, la entrada de cationes en el óxido en

la interfaz metal-óxido será aproximadamente igual al flujo de cationes liberando al oxígeno en la interfaz óxido-gas.

Para la difusión del oxígeno dentro del metal, la concentración de oxígeno cambia con el tiempo dentro del metal. La segunda ley de Fick describe este cambio como:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2.12)$$

Esta ecuación debe resolverse para la geometría particular del espécimen y las condiciones de frontera involucradas.

2.6 Coeficiente de difusión

Se puede decir que el coeficiente de difusión D en compuestos estequiométricos es proporcional a la concentración de defectos. El coeficiente de difusión también puede variar con la orientación cristalográfica para cristales que no son cúbicos. Para cristales cúbicos, el coeficiente de difusión D es independiente de la orientación.

La temperatura tiene un efecto mayor sobre el coeficiente ya que D se incrementa exponencialmente con la temperatura de acuerdo a la ecuación de Arrhenius [10,12]:

$$D = D_o \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (2.13)$$

donde D_o es una constante llamada factor de frecuencia la cual es función de las especies que difunden y el medio de difusión, Q es la energía de activación, R es la constante

universal de los gases, y T es la temperatura en unidades absolutas. Las energías de activación para la difusión intersticial son mucho más bajas que las energías de activación para la difusión por vacancias.

La energía de activación es una medida de la dependencia de la temperatura de un proceso de difusión [13]. Un valor alto de Q significa que la difusión procede mucho más rápido a alta temperatura, pero mucho más lento a baja temperatura.

Si el coeficiente de difusión D se grafica en una escala logarítmica natural como una función de $1/T$, la pendiente de la línea recta resultante es $-Q/R$. Si la gráfica muestra dos líneas que se intersectan, indica que a bajas temperaturas opera un mecanismo de difusión, tal como lo es la difusión por límites de grano, y que otro mecanismo con una energía de activación mayor opera a altas temperaturas.

2.7 Oxidación de metales puros

Existen muchos factores que puede influir en el mecanismo de oxidación del espécimen, incluyendo su geometría, el punto de fusión, la estructura cristalina, etc. Así mismo, estos factores pueden influir en la morfología y el tipo de óxidos que se generan.

Es claro que variables como la temperatura y la atmósfera a la que estarán expuestos los metales y aleaciones, representan un papel importante en el proceso de formación de los óxidos y en su morfología.

2.7.1 Oxidación del hierro

Cuando el hierro se oxida en aire a altas temperaturas, crece una capa de óxido la cual a su vez consiste en capas de FeO, Fe₃O₄ y Fe₂O₃ siendo así un buen ejemplo de formación de multicapas de óxido [14].

La Figura 2.9 muestra el diagrama de hierro-oxígeno. De este diagrama se puede decir que la fase wustita, FeO, no se forma por debajo de 570°C. Es por esta razón que los fenómenos de oxidación de hierro que se desarrollan por debajo de esta temperatura favorecen la formación de dos capas de óxido, magnetita (Fe₃O₄) y hematita (Fe₂O₃), siendo la capa de magnetita la que se forma en la interfaz metal-óxido. A temperaturas mayores a los 570°C la secuencia de capas de óxido sería FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, con la fase wustita (FeO) localizada en la interfaz metal-óxido.

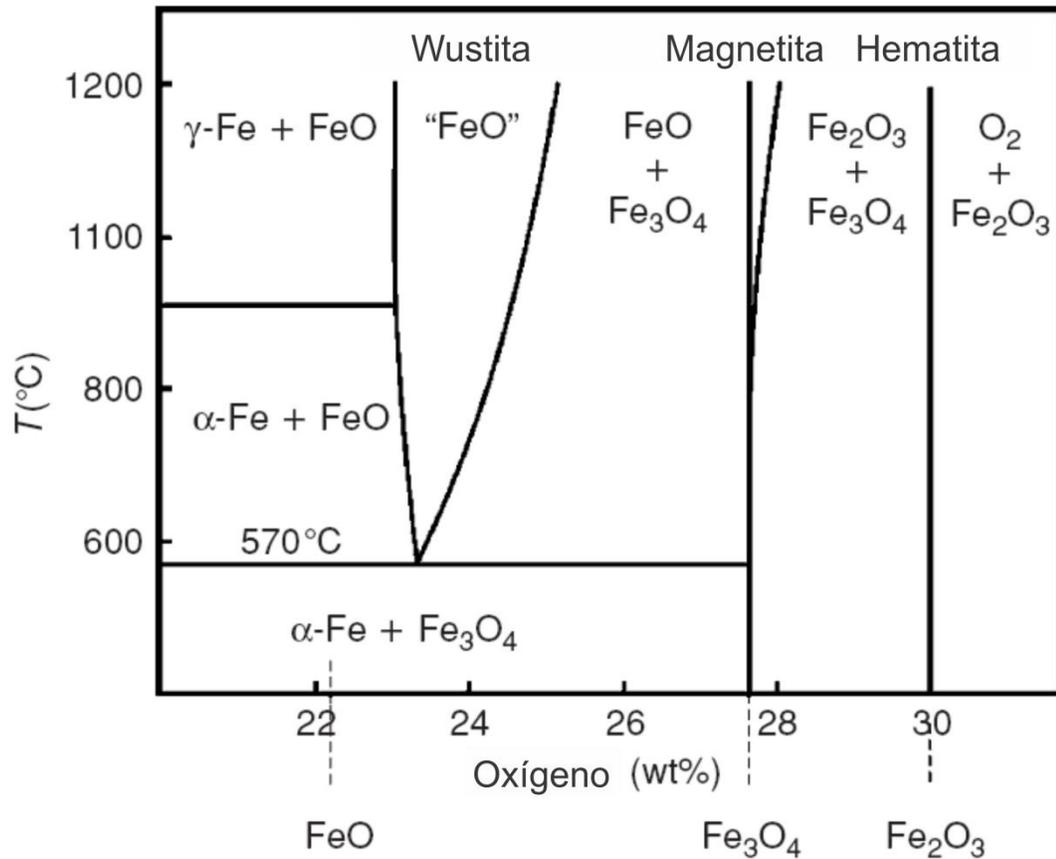


Figura 2.9. Diagrama de fases del sistema hierro-oxígeno [5].

La fase wustita, FeO, es un semiconductor tipo “p” con déficit de metal que puede existir sobre un intervalo muy amplio de composiciones, desde $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ hasta $\text{Fe}_{0.88}\text{O}$ a 1000°C de acuerdo a Engell [15]. Debido a su concentración de vacancias catiónicas, la movilidad de los cationes y electrones es extremadamente alta.

La fase magnetita Fe_3O_4 es un espinel inverso, el cual tiene iones bivalentes, Fe^{2+} , ocupando sitios octaédricos. Debido a un cierto grado de semiconducción intrínseca mostrado, los electrones pueden difundir hacia afuera a partir de los “hoyos” de electrones y como exceso de electrones en la banda de conducción [5,15].

La hematita, Fe_2O_3 existe en dos formas, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la cual tiene una estructura romboédrica, y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la cual tiene forma cúbica. La magnetita (Fe_3O_4) se oxida para formar Fe_2O_3 por encima de 400°C [16]. En el cristal romboédrico, los iones de oxígeno existen en un arreglo hexagonal compacto con iones de hierro en intersticios. Debido a que $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ solamente muestra desorden en la red de los aniones [5] se espera que solamente los iones de oxígeno sean móviles. Otros estudios sugieren que la formación de Fe_2O_3 ocurre por migración de cationes hacia el exterior [17].

En la figura 2.10 se muestra un mecanismo que representa la oxidación del hierro. En la interfaz hierro-wustita, el hierro se ioniza de acuerdo a la siguiente ecuación:

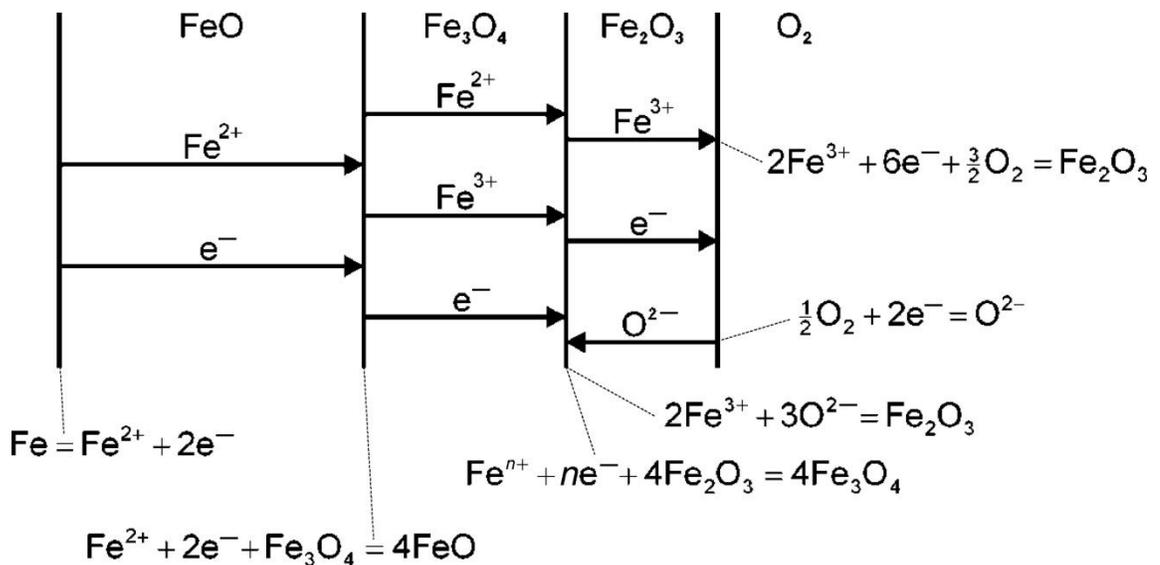


Figura 2.10. Los mecanismos de oxidación del hierro forman un óxido de tres capas; FeO , Fe_3O_4 y Fe_2O_3 por encima de los 570° mostrando los pasos de difusión y de reacciones interfaciales [5].

Los iones de hierro y los electrones migran hacia afuera a través de la capa de FeO sobre las vacancias de hierro y los “hoyos” de electrones, respectivamente. En la interfaz wustita-magnetita, la magnetita se reduce por los iones de hierro y los electrones de acuerdo a la siguiente ecuación:



Los iones de hierro y los electrones excedentes en esta reacción salen a través de la capa de magnetita, sobre las vacancias de ion hierro en los sitios tetraédricos y octaédricos y sobre los “hoyos” de electrones y electrones excedentes, respectivamente. En la interfaz magnetita-hematita, se forma la magnetita de acuerdo a la siguiente ecuación:



siendo el valor de n 2 ó 3 para los iones de Fe^{2+} o Fe^{3+} respectivamente.

Si los iones de oxígeno se mueven en la capa de hematita, los iones de hierro y los electrones, excedentes a los requerimientos para la reducción de hematita a magnetita, reaccionarán con los iones de oxígeno difundiendo hacia adentro a través de la capa de Fe_2O_3 sobre las vacancias de oxígeno formando nueva Fe_2O_3 de acuerdo a la ecuación:



Entonces, los electrones correspondientes migran hacia afuera a través del Fe_2O_3 para tomar parte en la ionización del oxígeno en la interfaz Fe_2O_3 con el gas.

Cuando la movilidad de los defectos en la capa de wustita es mayor, la capa de wustita se vuelve muy gruesa comparada con las capas de magnetita y hematita. De

hecho, la razón del grosor relativo de $\text{FeO}:\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Fe}_2\text{O}_3$ es de aproximadamente 95:4:1 a 1000°C [18].

A temperaturas menores de 570°C , no se forma wustita y solamente se ven en el óxido las capas de magnetita y hematita. La oxidación de superficies de hierro a 300°C y 400°C en oxígeno puro produce $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ formándose primero sobre la fase $\alpha\text{-Fe}$ con una subsecuente nucleación de Fe_3O_4 en la interfaz $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ [19]. La velocidad de oxidación es correspondientemente baja por la ausencia de wustita.

Debido a la alta velocidad de reacción que tiene el hierro por encima de los 570°C se desarrollan rápidamente óxidos de espesor considerable, y a pesar de la alta plasticidad relativa de la capa de FeO se pierde la adhesión del metal-óxido y se forma una capa interior porosa de FeO junto al metal [19]. Los esfuerzos asociados con el rápido crecimiento del óxido indudablemente inducen defectos físicos en el óxido externo y la penetración de las moléculas de gas.

Debido a que el óxido formado por encima de 570°C es predominantemente wustita, el crecimiento de esta capa controla el total de la velocidad de oxidación [18,19]

2.8 Oxidación de aleaciones

La oxidación de aleaciones es generalmente mucho más compleja que la oxidación de metales puros dado que es el resultado de algunos o de todos los siguientes factores:

- Los metales en la aleación tendrán diferentes afinidades con el oxígeno reflejadas en diferentes energías libres de formación de óxidos.
- Se pueden formar óxidos ternarios o mayores.
- Un grado de solubilidad sólida puede existir entre los óxidos.
- Los iones de varios metales tendrán diferentes movilidades en las fases de óxido.
- Los diferentes metales tendrán diferentes difusividades en la aleación.
- La disolución de oxígeno en la aleación puede resultar en una precipitación de óxidos de uno o más elementos aleantes por debajo de la superficie (oxidación interna).

2.8.1 Oxidación interna

La oxidación interna es el proceso en el cual el oxígeno difunde dentro de una aleación y causa precipitación de los óxidos de uno o más elementos por debajo de las superficies [20,21,22].

Las condiciones necesarias para que ocurra este fenómeno son las siguientes:

1. Que el valor de ΔG° de formación (por mol de O_2) para el óxido de metal soluto, BO_v , debe de ser más negativa que el ΔG° de formación (por mol de O_2) para el óxido del metal base.

2. El valor de ΔG para la reacción $B + \nu O = BO_{\nu}$ debe de ser negativo. Entonces, el metal base debe tener una solubilidad y difusividad para el oxígeno la cual sea suficiente para establecer la actividad requerida del oxígeno disuelto en el frente de reacción.
3. La concentración de soluto de la aleación debe de ser más baja que la requerida para la transición de oxidación interna a externa.
4. Ninguna capa superficial debe prevenir la disolución del oxígeno dentro de la aleación al principio de la oxidación.

El proceso de oxidación interna ocurre de la siguiente manera. El oxígeno se disuelve en el metal base (tanto en la superficie externa del espécimen o en la interfaz aleación-óxido si existe una capa de óxido externa) y difunde hacia adentro a través de la matriz del material que contiene previamente partículas de óxido precipitadas. El producto de la actividad crítica, $a_B a_O^{\nu}$, para la nucleación de precipitados es establecida en el frente de reacción (paralelo a la superficie del espécimen) mediante la difusión hacia adentro del oxígeno y hacia afuera del soluto de difusión. La nucleación del precipitado del óxido ocurre y un precipitado dado crece hasta que el frente de reacción se mueve hacia adelante y agota el suministro de soluto B que llega al precipitado. Puede ocurrir un crecimiento de precipitado subsecuente solamente por un engrosamiento derivado de la capilaridad (Ostwald ripening) [5].

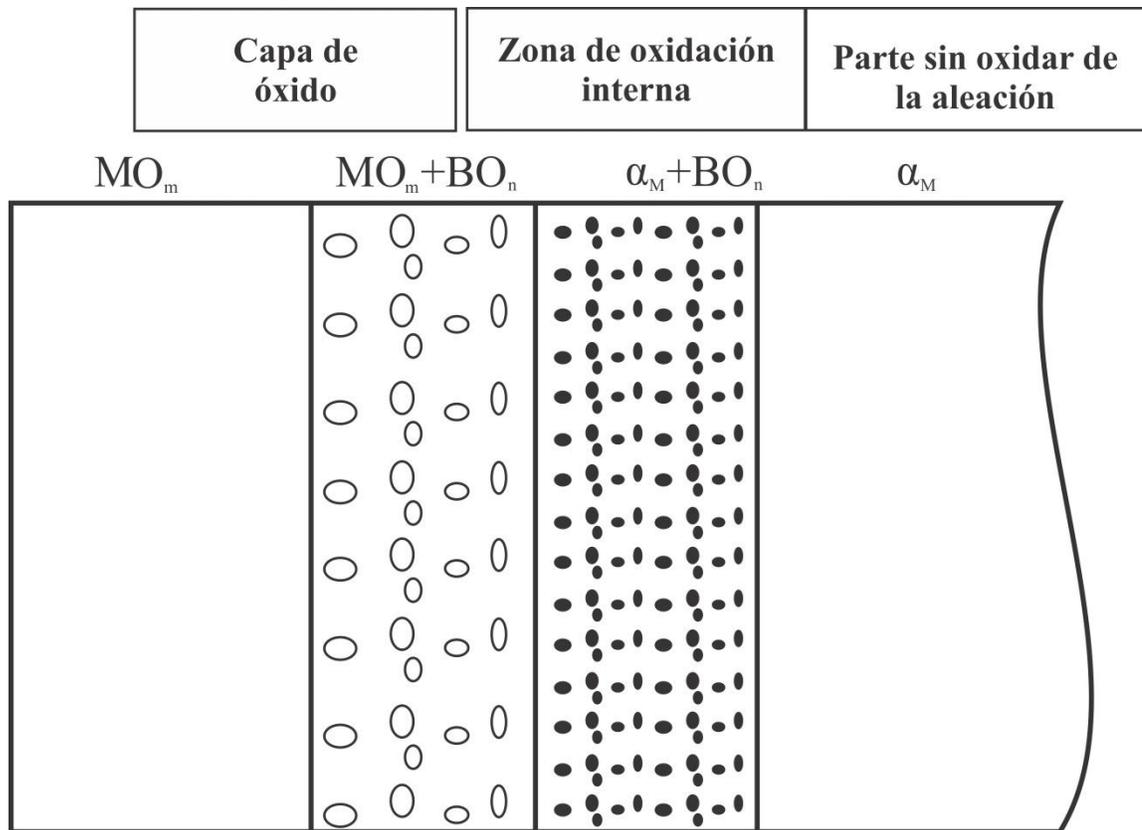


Figura 2.11. Diagrama esquemático de oxidación de una aleación M-B.

2.8.2 Oxidación de aleaciones Fe-Si

El óxido de silicio puede actuar como una capa protectora de acuerdo a los estudios de Takeda y coautores [23], efecto que depende altamente de la concentración [1,23,24]. El silicio puede reducir la tasa de difusión debido a que el SiO_2 y FeO forman fayalita (Fe_2SiO_4) [25,26]. Así mismo, el óxido de silicio juega un papel importante en la cinética de oxidación así como en la estructura del óxido [1].

Sin embargo, cuando este tipo de aleaciones se exponen a muy altas temperaturas, como las utilizadas en la laminación en caliente, existe el problema de la oxidación interna lo cual redunda en un proceso difícil de decapado. Fukugawa y

coautores [25] y otros investigadores [27] estudiaron la formación de inserciones de óxido en aceros con silicio a temperaturas de laminación en caliente y encontraron que la resistencia de la capa de óxido era debida a la resistencia de compuestos laminares de formas irregulares de $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ entre el acero y la capa más alta de FeO los cuales servían de anclas. Cuando se supera el eutéctico de 1177°C [28] es posible que se forme un óxido líquido.

Okita y coautores [29] reportaron que el límite de grano del compuesto eutéctico dificultaba el decapado debido al efecto ancla, por el cual el óxido está firmemente conectado al sustrato del acero. Tuck y Barlow [30] resaltan que la profundidad de la invasión de este compuesto eutéctico en los límites de grano de FeO dificultaba el proceso de decapado y además, el Si forma SiO_2 amorfo en la superficie. Cabe señalar que además de esto el crecimiento de óxido se acelera cuando se presenta la fase líquida [31].

En la Figura 2.12 se muestra el diagrama de fases correspondiente a la oxidación del silicio en presencia del hierro.

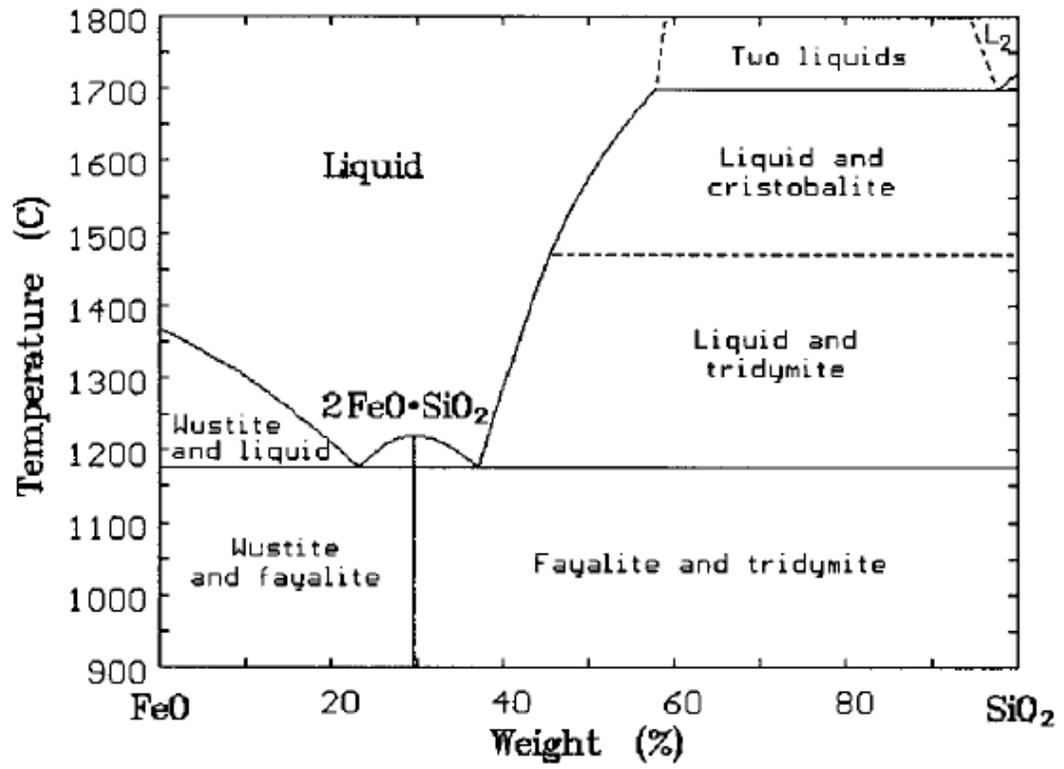


Figura 2.12. Diagrama de fases de la oxidación del silicio en presencia del hierro [28].

CAPÍTULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Introducción

En este capítulo se presentan los materiales utilizados, su preparación y los equipos utilizados para la experimentación realizada. Así mismo se presenta la metodología experimental seguida para este proyecto.

3.2 Resumen del plan experimental

A continuación se presenta un esquema que resume el plan de trabajo experimental para este proyecto de investigación mostrando las diferentes etapas mediante las cuales se llevó a cabo.



Fig. 3.1. Plan de trabajo experimental.

3.3 Material

La adición de silicio en los aceros eléctricos es de suma importancia debido a que mejoran sus propiedades electromagnéticas [1,2]. Dichos aceros suelen ser expuestos a altas temperaturas debido al proceso de rolado en caliente. Los óxidos surgidos de este proceso se deben remover para asegurar una buena calidad superficial del material para lo cual normalmente se usan procesos de decapado; sin embargo para los aceros eléctricos que contienen silicio este proceso se vuelve complicado debido a la

presencia de silicatos en la superficie y la eficiencia del decapado depende en gran medida de las características del óxido. Los materiales fueron seleccionados en base a la cantidad de silicio con el propósito de comparar el daño generado en el sustrato debido a dicho parámetro.

En la siguiente tabla se muestran los materiales que se seleccionaron para esta prueba basando su clasificación en el contenido de Silicio que presentan.

Composición química (Porcentaje en peso)							
Contenido de Silicio (%)	C	Si	Mn	P	S	Al	N
0.5	0.005	0.48	0.066	0.005	<0.001	0.002	0.0051
1.5	0.003	1.52	0.042	0.005	<0.002	0.002	0.0022
2.5	0.006	2.55	0.036	0.002	0.005	0.003	<0.001
3.0	0.006	2.99	0.036	0.002	0.005	0.003	<0.001

Tabla 3.1. Composición química de los materiales utilizados.

3.4 Oxidación del material

El material obtenido de acero aleado con silicio se obtuvo de planchones procesados por laminación en caliente. De cada tipo de acero clasificado de acuerdo a su contenido de silicio se cortaron 4 cubos de aproximadamente 1.5cm^3 como el que se muestra en la imagen de la Fig. 3.2.



Figura 3.2. Imagen de uno de los especímenes de este proyecto.

Una vez que se obtuvo cada probeta se desbastaron cada una de sus caras mediante el uso de una pulidora Struers modelo LaboPol-1 utilizando varios grados de papel abrasivo de SiC siguiendo la secuencia #80, 120, 280, 320, 500, 800. Esto se realizó con la finalidad de procurar un mismo acabado superficial en cada una de las caras y de las probetas. Además de esto, previo a la oxidación de cada una de las muestras se limpiaron mediante ultrasonido. En la Figura 3.3 se muestra la matriz de experimentos realizada para la oxidación de las probetas.



Figura 3.3. Matriz de experimentos.

La oxidación se realizó en una mufla de la marca Thermo Scientific, modelo Thermolyne (Figura 3.4), utilizando aire como atmósfera oxidante y enfriando a temperatura ambiente. Este proceso se realizó a dos temperaturas distintas, 1100°C y 1200°C, las cuales fueron seleccionadas con la finalidad de conocer el modo de afectación de la oxidación por encima y por debajo de la temperatura del eutéctico wustita-fayalita el cuál sucede a 1177°C [27]. Como lo marca la Figura 3.3, se realizaron 4 ensayos divididos en dos temperaturas, 1100°C y 1200°C y a su vez en dos tiempos de exposición, 1 hora y 2 horas. Para cada una de estas condiciones se ensayaron 4 muestras tomando 1 muestra de cada tipo de material.



Figura 3.4. Mufla marca Thermo Scientific, modelo Thermolyne.

Una vez que se obtuvieron las muestras ya oxidadas se realizaron diferentes estudios sobre ellas con la finalidad de conocer las diferencias entre los óxidos de cada una de las condiciones ensayadas y así mismo, las diferencias en el daño causado por las mismas. Dichos estudios fueron:

- Análisis de la morfología superficial de los óxidos.
- Análisis transversal de las probetas oxidadas y las capas de óxidos.

3.5 Análisis de la morfología superficial de los óxidos

Al obtener las muestras oxidadas se procedió a realizar su caracterización superficial mediante microscopía electrónica de barrido en un microscopio de emisión de campo marca FEI (NANO NOVA200) (Fig. 3.5). Antes de realizar dicha caracterización fue necesario recubrir las muestras mediante una evaporadora de oro para asegurar que existiera conducción de electrones durante el análisis.

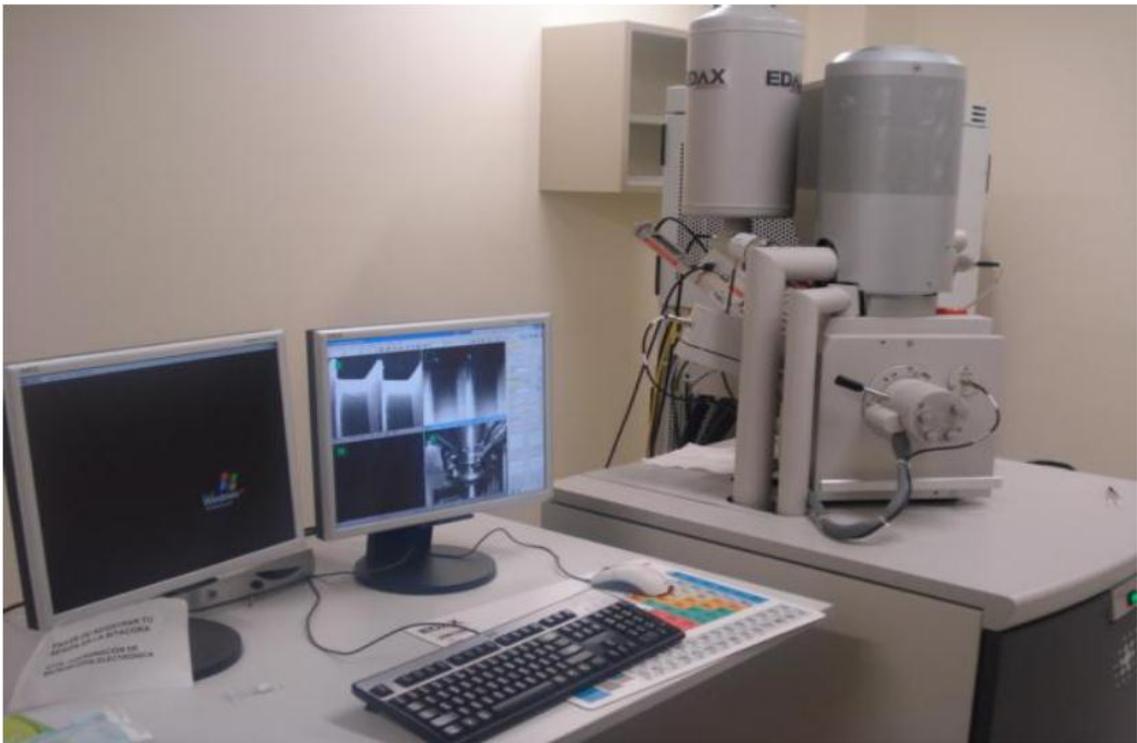


Figura 3.5. Microscopio Electrónico de Barrido.

Mediante este análisis se lograron distinguir diversos rasgos que caracterizan a las distintas muestras y su morfología superficial utilizando los modos de electrones secundarios y retrodispersados a diversas distancias de trabajo y voltajes de aceleración.

Tanto para el análisis de la morfología superficial como para el análisis transversal, las muestras se identificaron siempre de acuerdo a las características del material y del ensayo realizado bajo la nomenclatura siguiente: Temperatura – Tiempo de exposición – Contenido de Silicio.

3.6 Análisis transversal de las capas de óxido.

Una vez que cada una de las muestras fue caracterizada superficialmente, se procedió a cortarla de manera transversal con la finalidad de caracterizar las capas de óxido desarrolladas en la superficie de cada muestra. Dichos cortes se realizaron en una cortadora Struers modelo Secotom – 10 (Figura 3.6)

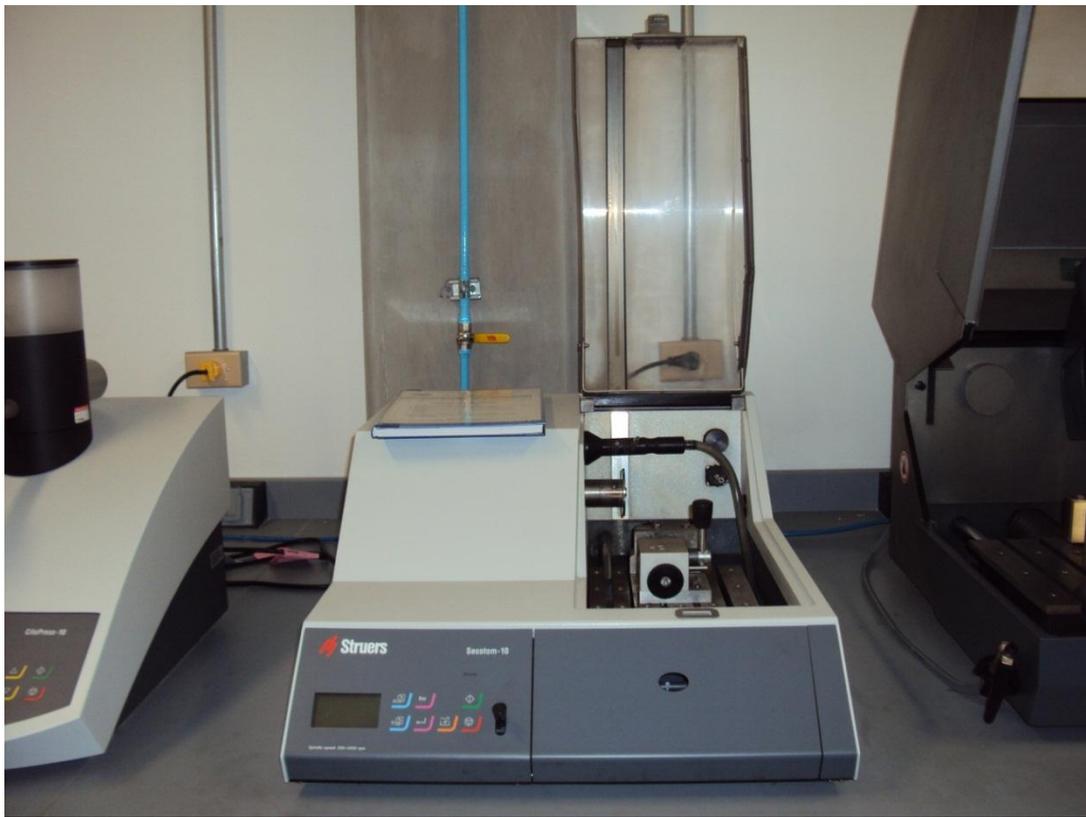


Figura 3.6. Cortadora Struers Secotom -10.

De los cortes se obtuvieron dos piezas de cada probeta. Una de las piezas fue montada en resina epóxica para su preparación metalográfica y la otra pieza fue reservada para la realización del decapado de la misma para un estudio posterior.

Las piezas montadas en resina epóxica fueron posteriormente desbastadas mediante el uso de varios grados de papel abrasivo de SiC siguiendo la secuencia #120, 280, 320, 500, 800, 1200, 2400. Después de esto se realizó una etapa de pulido con un paño y una solución abrasiva de agua y alúmina de $0.3\mu\text{m}$ hasta conseguir un acabado espejo.

Posteriormente se recubrieron con oro de la misma manera que se realizó para el análisis superficial con la finalidad de permitirles una buena conducción de electrones para poder ser analizadas mediante microscopía electrónica de barrido. Además de analizar la morfología de las distintas capas de óxido mediante el MEB también se realizaron análisis químicos puntuales en cada una de las muestras con el fin de caracterizar mejor dichas capas y adicionalmente se realizaron mapeos de rayos X. Todo esto se realizó mediante el mismo equipo y con la ayuda del software EDAX. Dichos análisis se realizaron a distintos voltajes de aceleración y distancias de trabajo.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y

DISCUSIÓN

4.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del análisis realizado mediante microscopía electrónica de barrido a las muestras de acero oxidadas. En la primera parte se presentan las muestras tratadas a 1100°C y en la segunda las muestras tratadas a 1200°C. Para cada temperatura se muestran los resultados de cada muestra diferenciadas primeramente por el contenido de silicio y por tiempo de oxidación.

Es importante además hacer mención que por lo general, la mayoría de las muestras presentan algunas grietas tanto en la superficie del óxido, como en la zona transversal de las mismas. Esto puede ser debido a los esfuerzos generados durante el crecimiento de los óxidos, o bien durante el enfriamiento; sin embargo no es posible saber con exactitud cuál de estas dos es la causa de dichas grietas debido a que la información recabada no es suficiente como para determinar la existencia de este fenómeno.

4.2 Resultados y discusión de los aceros oxidados a 1100°C

4.2.1 Acero con 0.5% de silicio

4.2.1.1 Acero oxidado durante 1 hora

En la Figura 4.1 (a) se muestra una micrografía de una zona del área transversal de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1100°C durante 1 hora, y sobre ella se muestran tres puntos que indican las zonas en las que se realizó análisis químico puntual de rayos x y cuyos espectros son mostrados en los demás incisos de la figura. De acuerdo a estos análisis, es posible notar que las zonas más oscuras en la muestra presentan una alta concentración de silicio, lo que indica que están compuestas principalmente por sílice o fayalita (Fe_2SiO_4). La zona más clara de la capa de óxido que representa la mayor parte de dicha capa está formada por wustita (FeO). La muestra presenta en el sustrato algunos puntos más oscuros debido a una alta concentración de silicio lo que sugiere la formación de una zona de oxidación interna debido al traslado del oxígeno hacia el sustrato y a la oxidación preferente del silicio gracias a su mayor

afinidad con este elemento comparada con el hierro. Yu-Ling Yang y coautores [1] encontraron resultados y morfologías similares a las de este estudio para muestras de acero con 2% de silicio oxidadas en aire a 900°C.

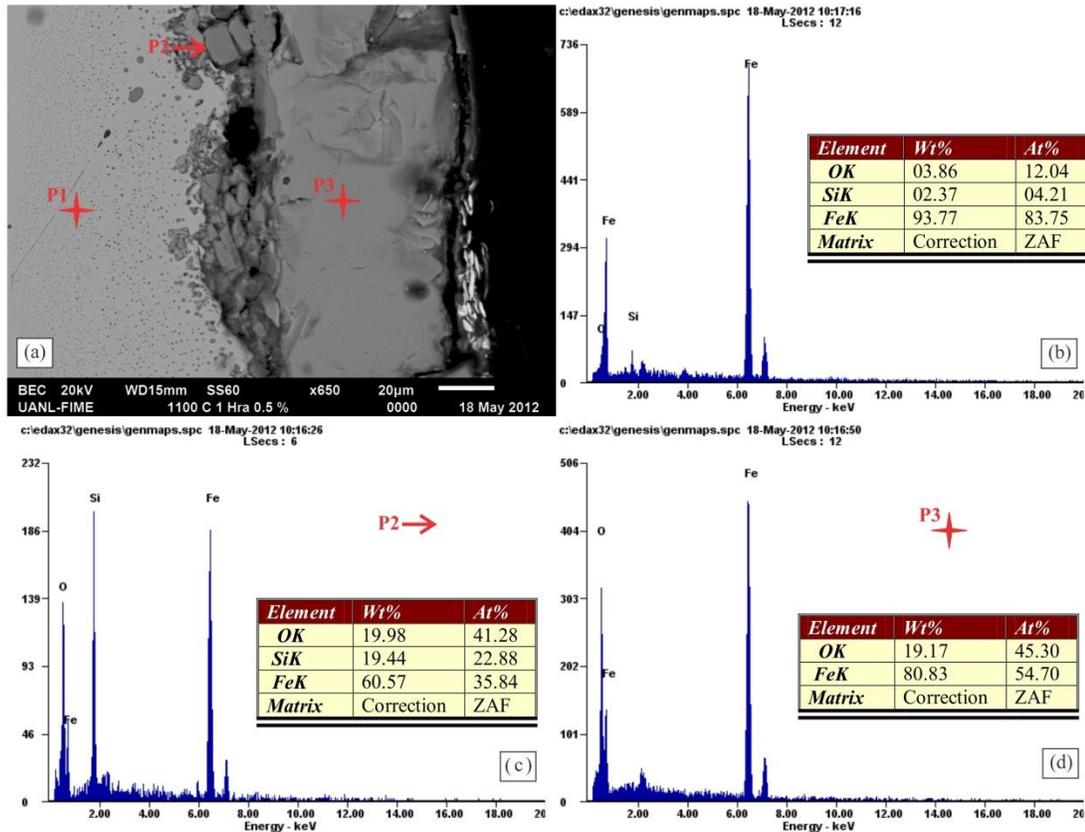


Figura 4.1. (a) Micrografía de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1100°C durante 1 hora. (b)-(d) Espectros obtenidos del análisis químico puntual a los puntos 1 a 3 mostrados en la imagen del inciso (a).

La Figura 4.2 presenta la distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio en la muestra. Mediante ella es posible corroborar la existencia de silicio en la interfaz metal-óxido y que sugiere la formación de fayalita y/o sílice. Así mismo es posible ver que existen algunas zonas dentro del metal cuyo contenido de silicio es abundante lo que significa, como se mencionó anteriormente, indicios de oxidación preferencial.

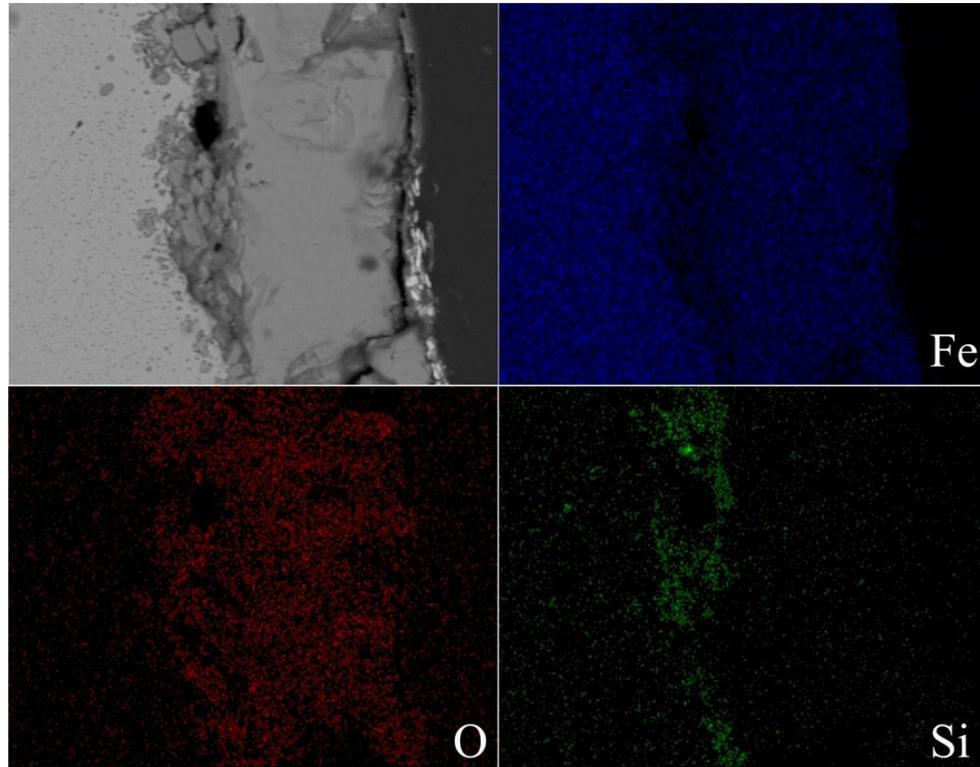


Figura 4.2. Distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio a través de la zona transversal de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1100°C durante 1 hora.

La Figura 4.3 presenta las micrografías de la superficie oxidada tomadas mediante el microscopio electrónico de barrido a esta muestra y un espectro obtenido del análisis químico al punto mostrado en la imagen del inciso (b). En la imagen del inciso (a) se aprecian dos zonas de interés marcadas como Z1 y Z2 en las que se observan morfologías regulares tetraédricas del material de modo que en la zona 1 aparecen más compactas que en la zona 2. El espectro de composición química tomado de estas zonas sugiere la formación de óxido de hierro, hecho que ha sido reportado en estudios previos como en los trabajos de Fukugawa y coautores [25] y Okita y coautores [29] y en los cuales se menciona que el silicio tiende a concentrarse en la interfaz metal-óxido y el

óxido de hierro tiende a existir en la parte más externa de la superficie como se muestra en la Figura 2.10 mostrada en el capítulo 2 de este trabajo.

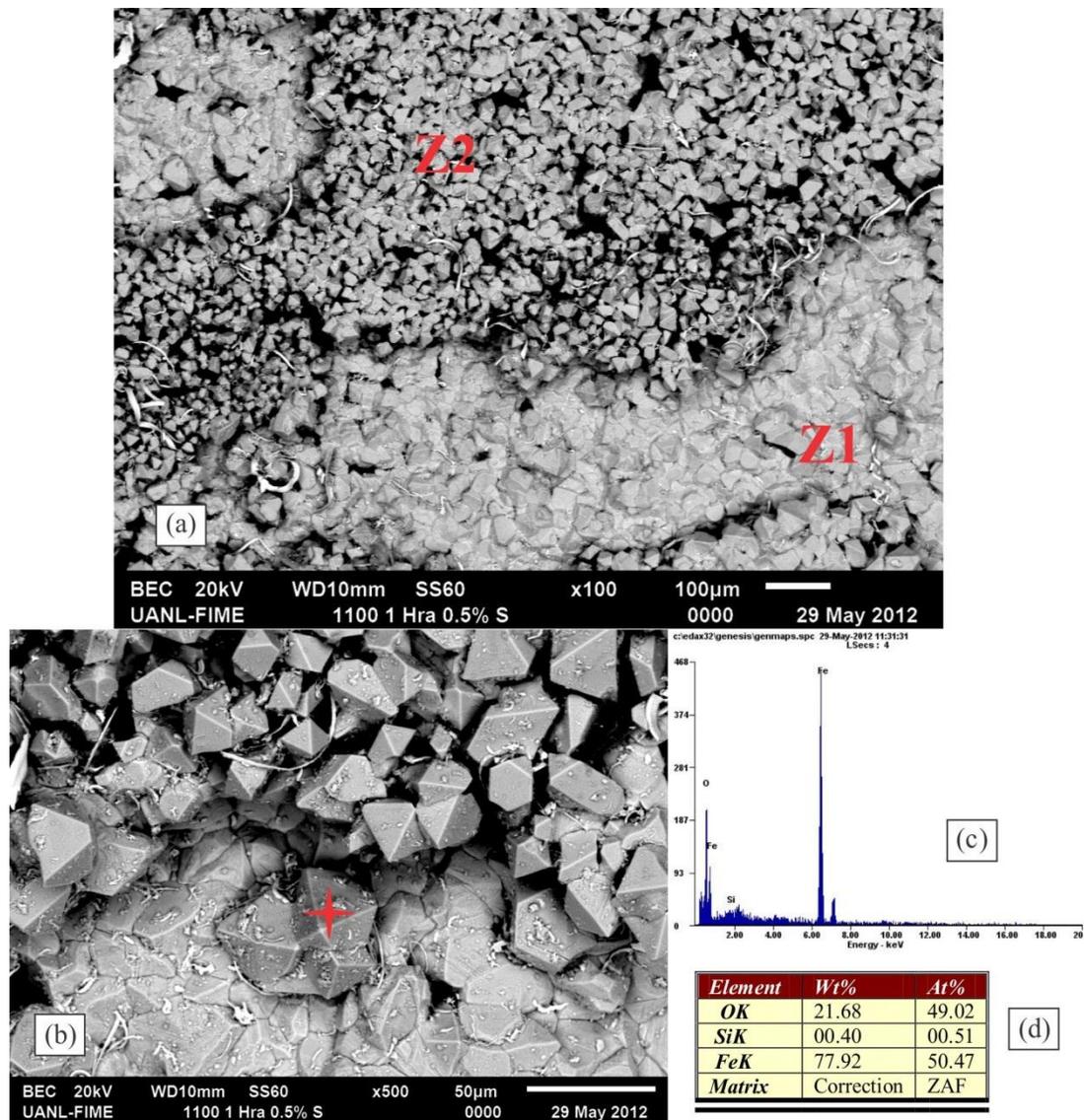


Figura 4.3. Resultados del análisis de la superficie del óxido de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora, realizado mediante el microscopio electrónico de barrido.

4.2.1.2 Acero oxidado durante 2 horas

La Figura 4.4 presenta una micrografía y los espectros de composición tomados de los puntos marcados en la misma y que fueron obtenidos de la muestra de este acero oxidada a 1100°C durante 2 horas. Como se puede apreciar el material bajo estas condiciones presenta el mismo fenómeno de oxidación interna que la muestra tratada a la misma temperatura durante una hora; sin embargo en este caso el fenómeno luce más severo. Así mismo los espectros de composición química sugieren que la interfaz entre el metal y la capa de óxido está compuesta principalmente por fayalita y que la mayor parte de la capa de óxido está compuesta por wustita. Es posible apreciar que el grosor de la capa no es tan distinto a la que se observó en la muestra oxidada durante una hora lo que se debe a la pérdida de una parte considerable de la capa de óxido durante el proceso de preparación de la muestra para el análisis. También es posible apreciar que existe separación entre la parte de la capa de óxido que presenta la mayor concentración de silicio y la parte de la capa que es en su mayoría óxido de hierro. Esto puede haber sido iniciado, como se mencionó al inicio de este capítulo, debido a la existencia de grietas generadas por la tensión existente durante el crecimiento del óxido y que pudieron ser acentuadas durante la etapa de enfriamiento después de su exposición a alta temperatura. Esto podría facilitar un proceso posterior de descascarado del material al facilitar la penetración de ácido.

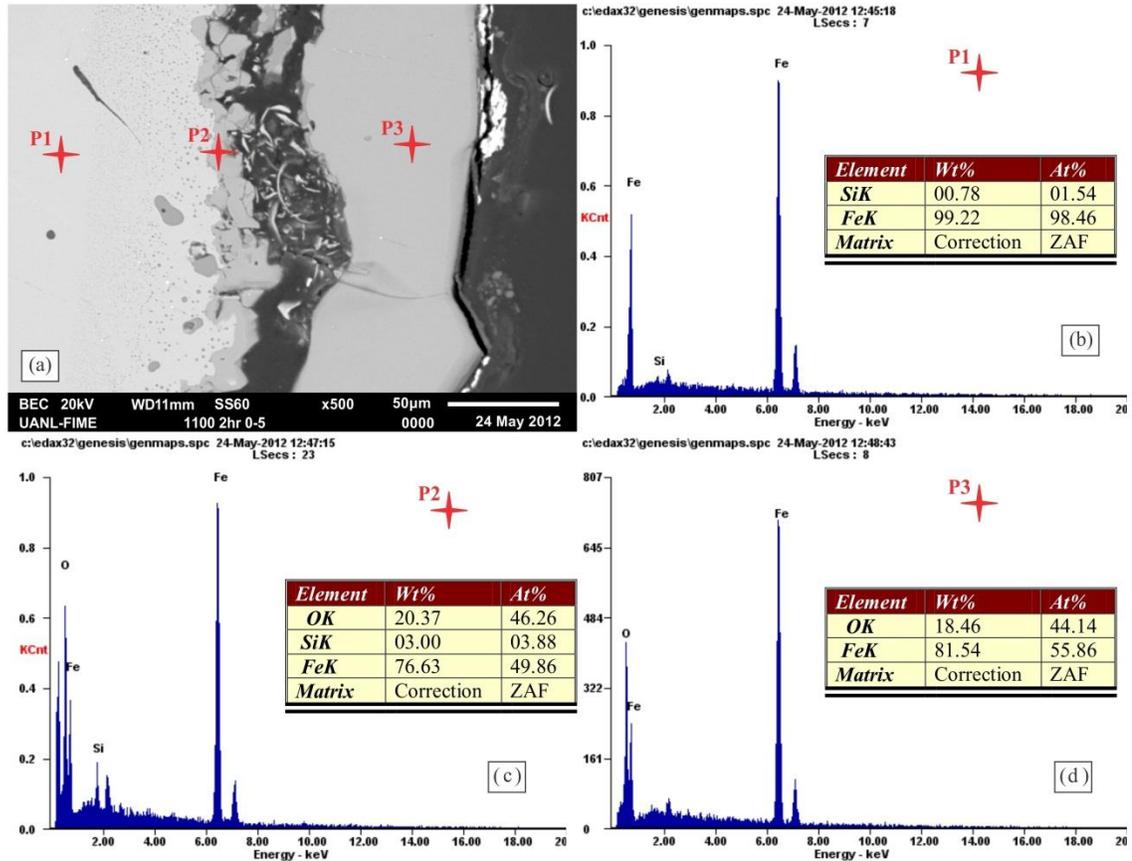


Figura 4.4. Resultados del análisis mediante el microscopio electrónico de barrido de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas. (a) Micrografía de la zona transversal de la muestra. (b) – (d) Espectros obtenidos del análisis químico de los puntos marcados en la micrografía de la imagen del inciso (a).

En la Figura 4.5, y en la cual se muestra la distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio a través de este espécimen es posible observar que aunque el silicio se encuentra primordialmente en la zona de ruptura que se generó en la muestra y en la interfaz entre la capa de óxido y del metal, también se encuentra mayormente distribuida a través de la muestra en comparación con la muestra que se oxidó a la misma temperatura pero durante una hora. Esto sucede debido a las rupturas generadas en la capa de óxido en la interfaz con el metal debido a los esfuerzos generados durante el crecimiento y que esto propicia que el óxido de hierro comience a crecer nuevamente

debajo de la capa de fayalita promoviendo el posterior traslado de la capa de óxido de silicio y óxido de hierro hacia la superficie; para después generar una nueva capa de fayalita. Es además claro que el oxígeno evidentemente forma parte importante dentro de la capa de óxido y que el hierro presenta una disminución en la interfaz entre el metal y la capa de óxido.

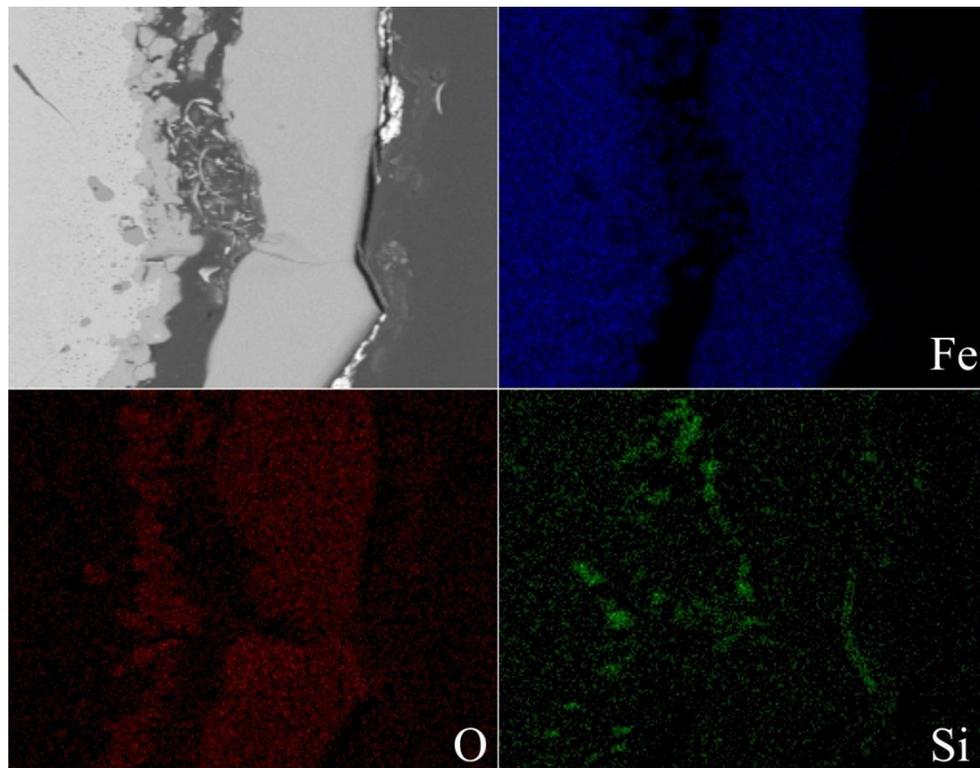


Figura 4.5. Distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio a través de la zona transversal mostrada en la micrografía de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas.

La Figura 4.6 presenta las imágenes obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido de la superficie de la capa de óxido de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1100°C. En ellas se puede observar que existen grietas en la superficie debido al enfriamiento y a la imposibilidad del óxido de compensar los esfuerzos generados debido a sus propiedades mecánicas. Así mismo, las imágenes

muestran una morfología superficial mucho más regular a través de toda la capa comparando la morfología de esta muestra con la de la muestra oxidada durante una hora mostrada en la Figura 4.3. Esto se debe al tiempo de exposición del material a altas temperaturas lo que favorece la difusión de especies iónicas y que los granos de óxido tiendan a unirse lo que se expresa con la formación de granos de mayor tamaño.

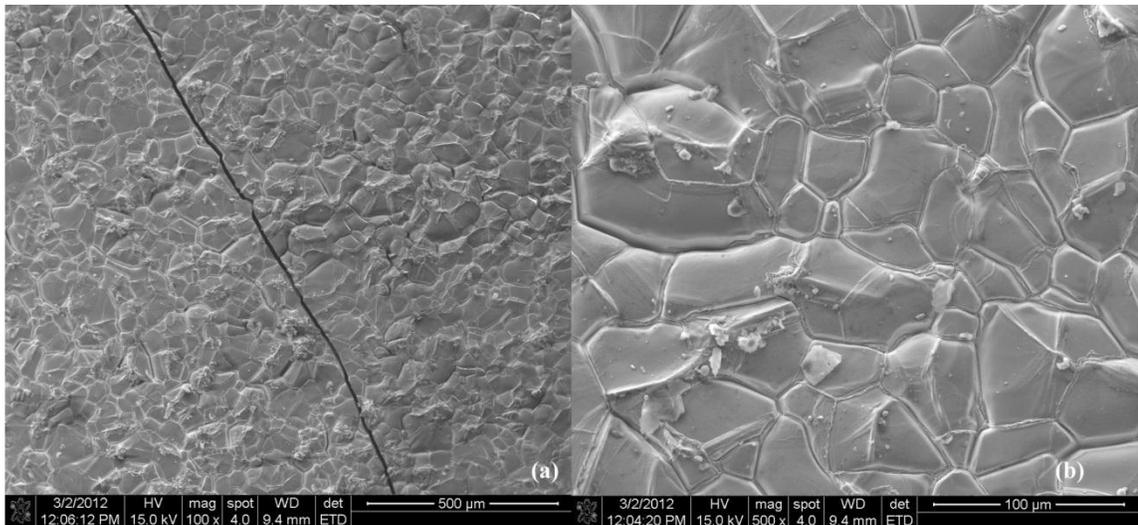


Figura 4.6. Micrografías de la superficie del óxido de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas.

4.2.2 Acero con 1.5% de silicio

4.2.2.1 Acero oxidado durante 1 hora

En la Figura 4.7 se presentan los resultados que se obtuvieron al analizar la muestra de acero con 1.5% de silicio que fue oxidada a 1100°C por una hora. Es posible apreciar que existe una separación considerable entre el metal y la capa de óxido expresada como una zona negra en la micrografía. Al momento de enfriar la muestra y prepararla para analizarla mediante el microscopio electrónico de barrido la mayor parte

de la capa de óxido se desprendió. Debido a esto, como se puede observar, la parte de la capa de óxido que permaneció adherida al metal tiene algunas grietas y se encuentra dañada; sin embargo, a pesar de esto es posible apreciar que nuevamente la mayor parte de la capa de óxido está formada por óxido de hierro (wustita) y que la fayalita o sílice tienden a permanecer en la interfaz entre el metal y el óxido.

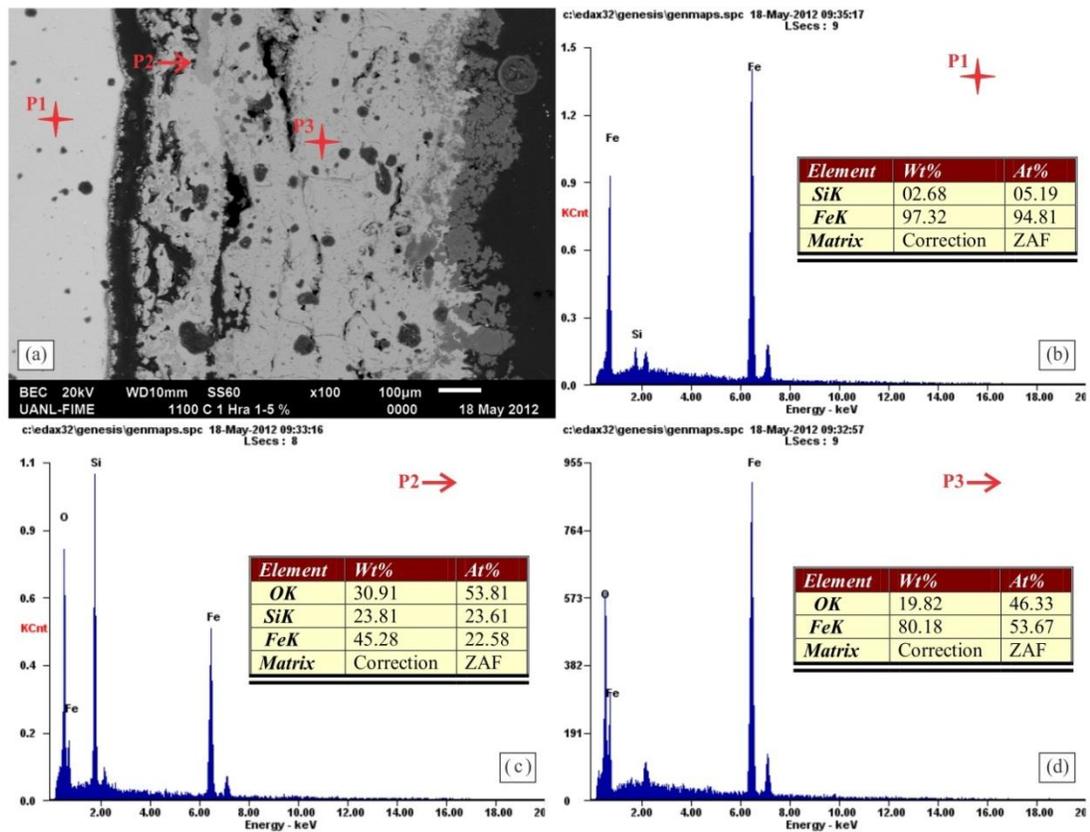


Figura 4.7. Análisis transversal de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora. (a) Micrografía de la zona transversal de la muestra. (b) – (d) Espectros obtenidos del análisis químico de los puntos marcados en la imagen del inciso (a).

Es posible observar este fenómeno con más claridad durante el análisis de la distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio, mostrada en la Figura 4.8 obtenida a través del microscopio electrónico de barrido. Es evidente que el oxígeno

prevalece en la parte de la muestra que constituye la parte superior de la capa de óxido y además se muestra que el silicio prevalece principalmente en la interfaz metal-óxido.

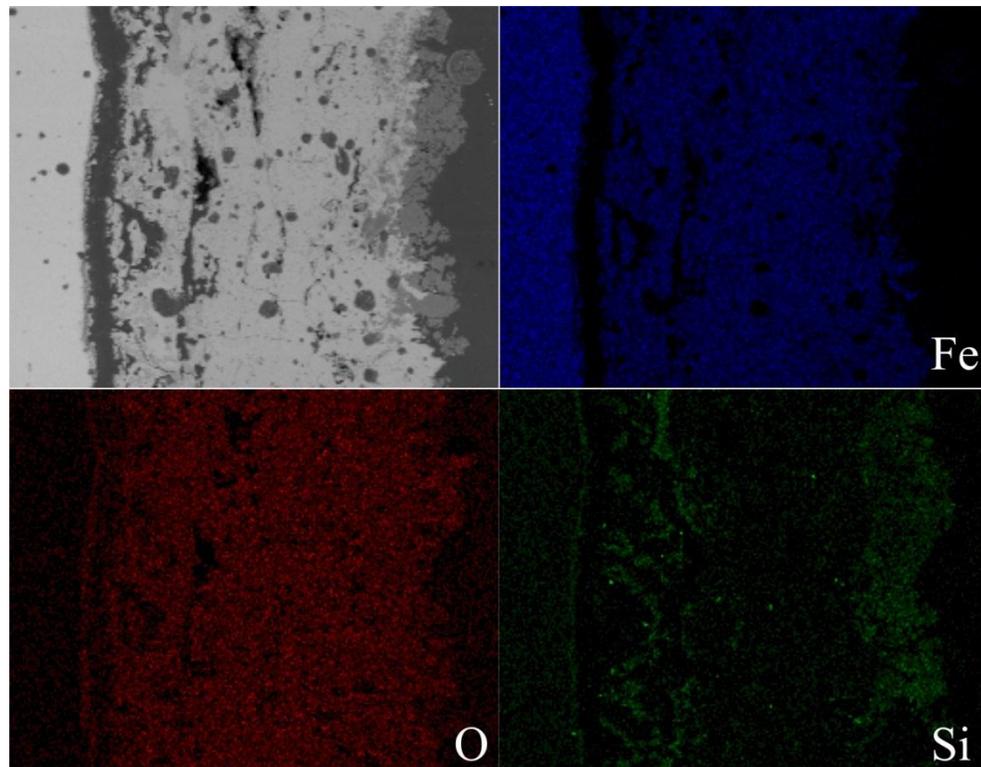


Figura 4.8. Distribución de los elementos Fe, O y Si en la zona transversal analizada de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora.

La Figura 4.9 presenta las micrografías obtenidas del análisis de la morfología superficial realizado a la capa de óxido obtenida de la oxidación de esta muestra. Es posible apreciar patrones de difusión parecidos a los patrones observados en la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a esta misma temperatura durante el mismo periodo de tiempo (Figura 4.3). La muestra presenta una morfología granular de cristales que no son tan uniformes y que además, presentan grietas de gran tamaño. Algunas de las diferencias principales entre esta muestra y la de la Figura 4.3 es que los cristales de

óxido crecen de manera distinta, ya que en esta muestra se aprecian de manera triangular y piramidal.

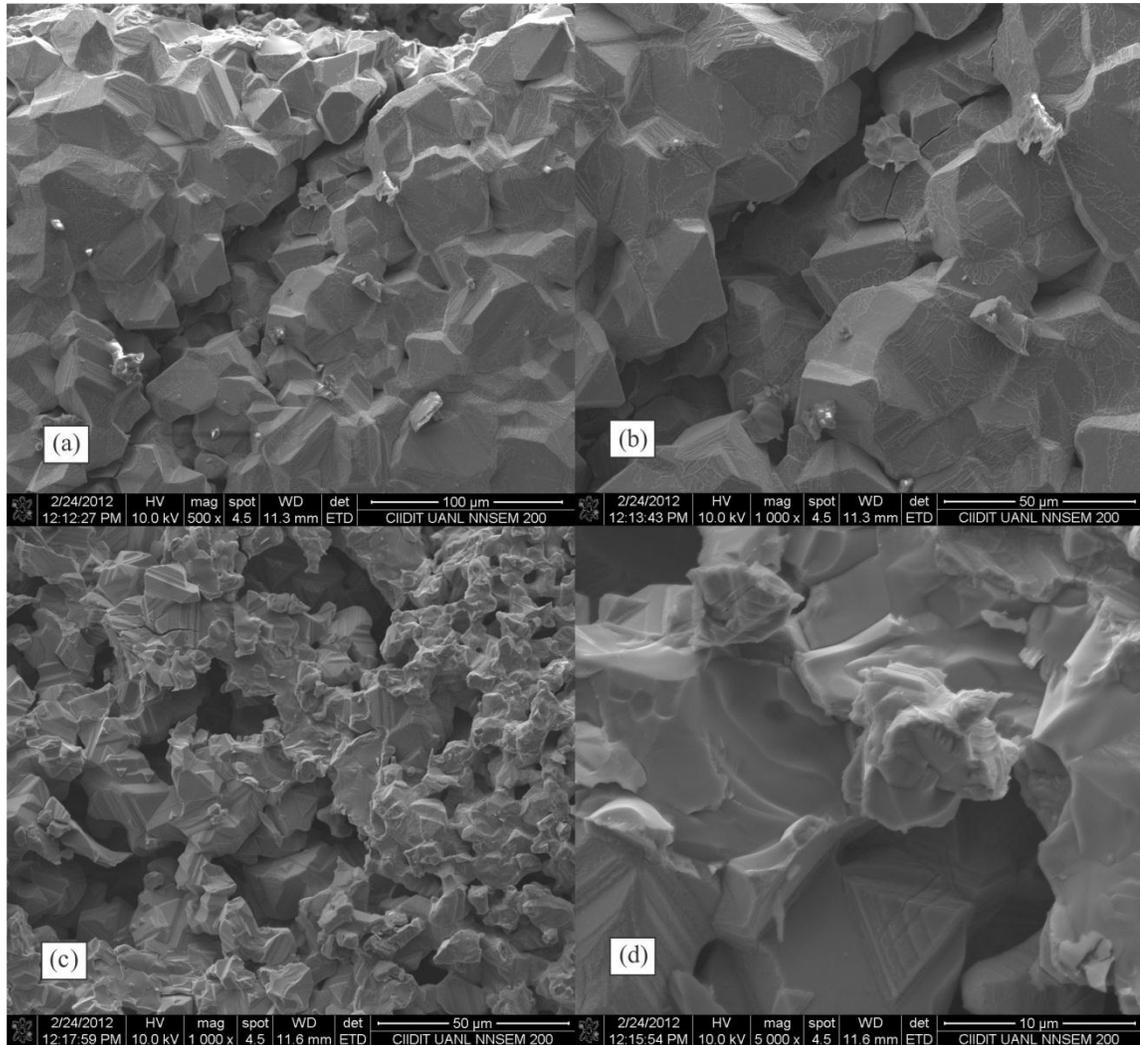


Figura 4.9. Micrografías obtenidas del análisis de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora realizado mediante el microscopio electrónico de barrido.

4.2.2.2 Acero oxidado durante 2 horas

En la Figura 4.10 se presentan los resultados del análisis de MEB transversal realizado a la muestra de este material (acero con 1.5% de silicio) oxidada a 1100°C durante dos horas. Es posible ver similitudes entre esta muestra y la mostrada en la

Figura 4.7. Ambas tienen la misma cantidad de silicio y fueron oxidadas a la misma temperatura, con la diferencia de que la mostrada en este apartado fue oxidada durante dos horas. Ambas muestras presentaron desprendimiento considerable de la capa de óxido. En la micrografía del inciso (a) de la Figura 4.10 se puede apreciar una separación considerable entre la capa de óxido y el sustrato y así mismo, una pérdida considerable del óxido de la muestra así como algunos huecos y algo de contaminación debido a la preparación requerida para analizarla. Es posible observar que el óxido más cercano al sustrato contiene una gran cantidad de silicio, lo que implica la presencia de fayalita en esa zona, o bien de sílice. La parte de la capa de óxido que está desprendida del metal contiene, aparte de óxido de silicio, una cantidad considerable de óxido de hierro. Es de esperarse que la capa faltante del óxido también esté compuesta en su mayoría por wustita.

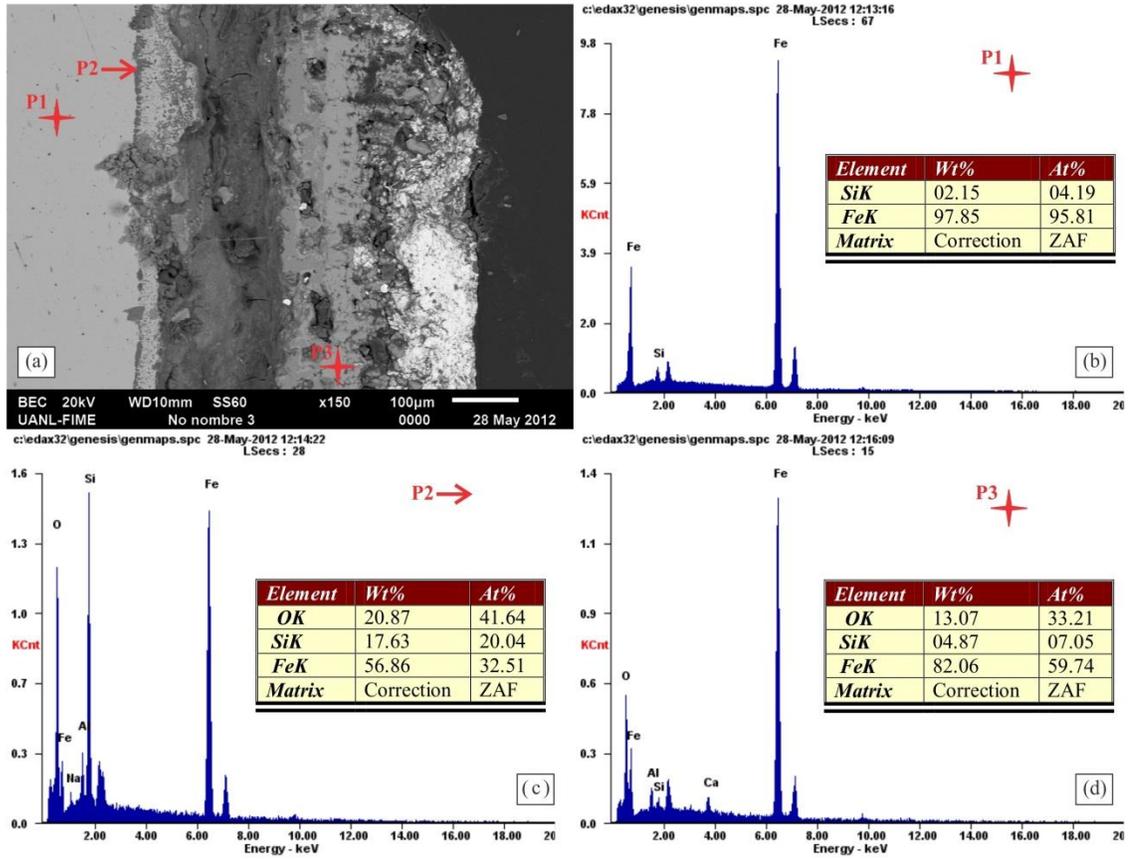


Figura 4.10. Resultados del análisis transversal de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas. (a) Micrografía de la zona transversal analizada. (b) – (d) Espectros químicos de los puntos marcados en la micrografía del inciso (a).

La Figura 4.11 muestra los resultados del análisis de distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio en la zona analizada de la muestra. Al igual que la muestra de este acero oxidada durante una hora la parte más externa de la capa de óxido presenta algunos contaminantes, pero es posible apreciar que la zona alrededor de la fractura presenta la mayor cantidad de silicio lo que concuerda con lo observado en los resultados de las muestras anteriormente mencionadas.

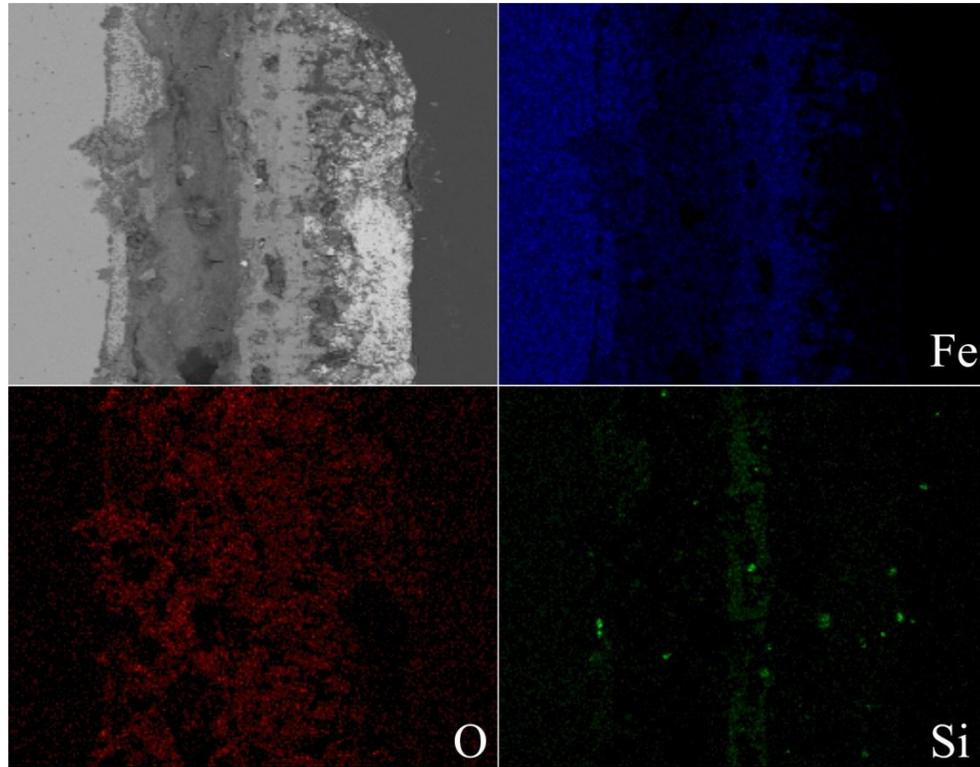


Figura 4.11. Distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio en la zona transversal analizada de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas.

En la Figura 4.12 se muestran las micrografías obtenidas del análisis superficial realizado para esta muestra. Es posible apreciar de la micrografía del inciso (a) que presenta una morfología bastante uniforme debido a que la muestra tuvo un mayor tiempo de exposición a alta temperatura lo que favoreció la difusión de especies iónicas y electrónicas y que es expresado como la formación de granos mas grandes y uniformes. Es posible apreciar, como se muestra en la imagen del inciso (b) de esta figura, que también se encontraron algunas grietas de gran magnitud en su superficie. También fue posible observar algunas zonas menos abundantes en las que la morfología de la superficie del óxido parece distinta e irregular.

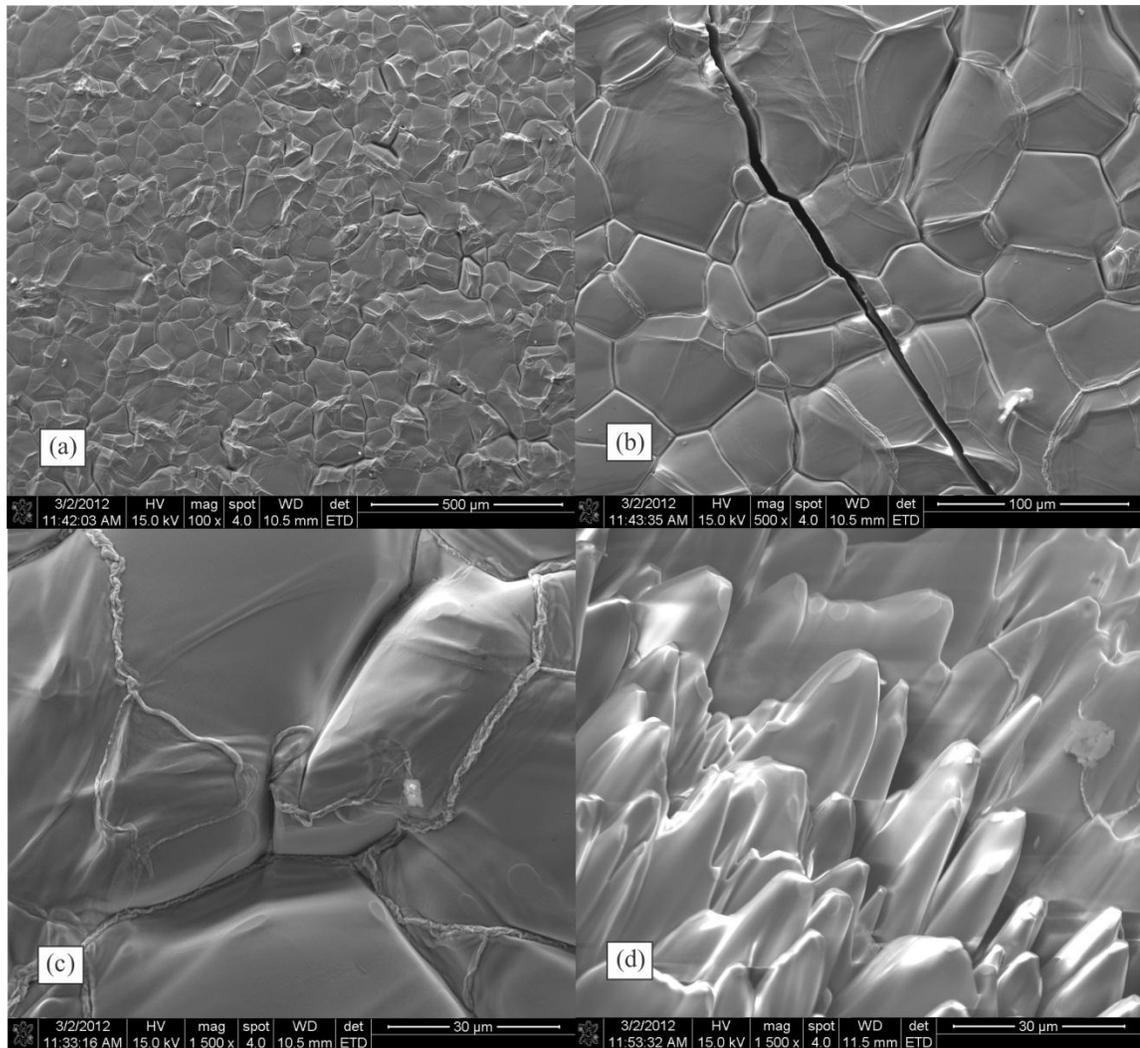


Figura 4.12. Micrográficas de la superficie del óxido de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas.

4.2.3 Acero con 2.5% de silicio

4.1.3.1 Acero oxidado durante 1 hora

La muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora, al igual que las muestras de acero con 1.5% de silicio oxidadas a esta temperatura, presentaron un desprendimiento de la capa de óxido considerable al momento de prepararla para su análisis microestructural en la sección transversal. Aun así, los

resultados obtenidos mediante el microscopio electrónico de barrido, presentados en la Figura 4.13, muestran el mismo patrón de las muestras anteriormente mencionadas en el que el silicio tiende a permanecer en la interfaz entre el metal y la capa de óxido, mientras que la fase de óxido predominante en el resto de la capa es la wustita. Es posible observar también en la micrografía presentada en el inciso (a) de esta figura, que el remanente del óxido en la muestra se fracturó en diversos trozos pequeños de óxido lo que representa una gran fragilidad en los óxidos generados en esta muestra.

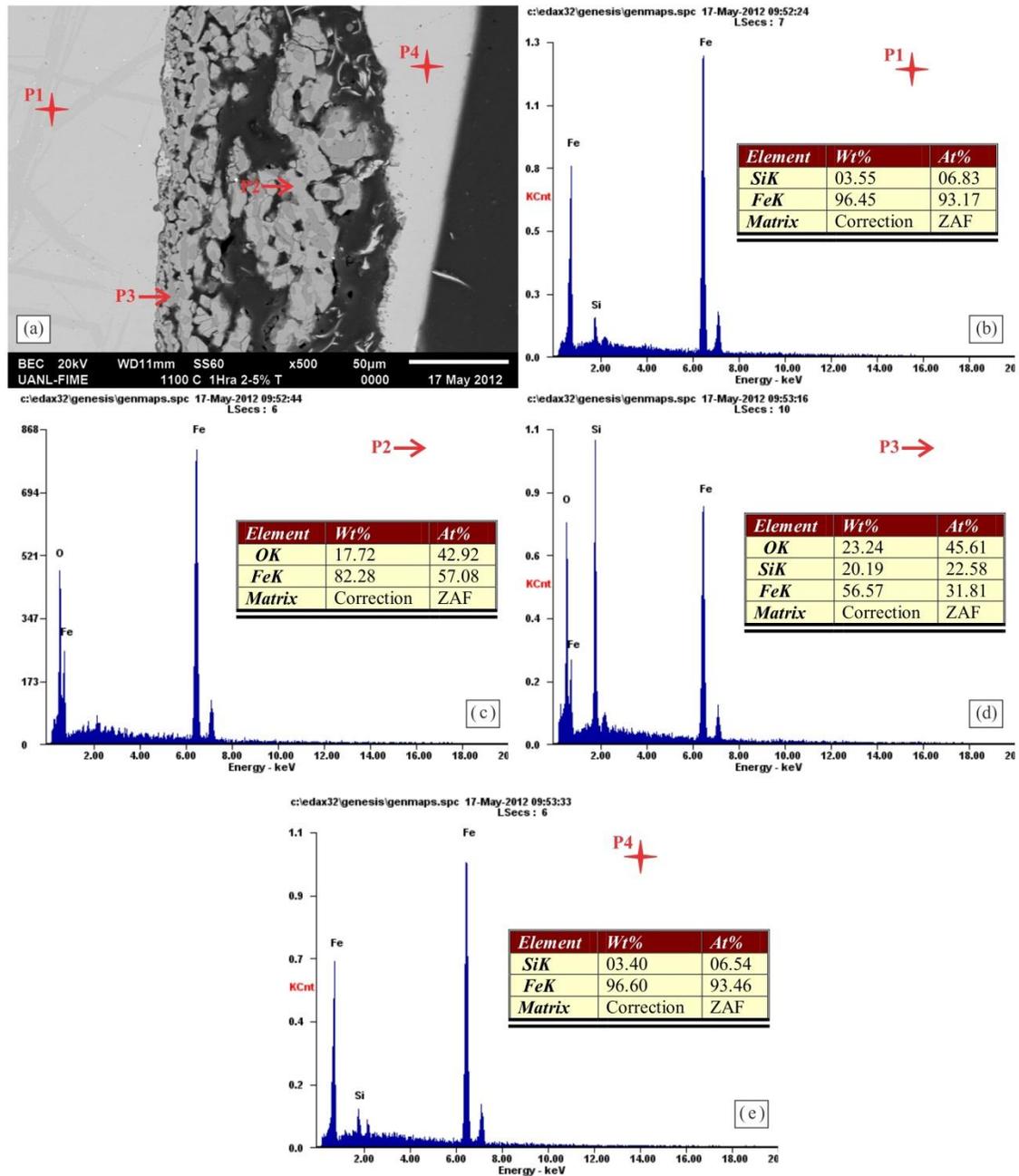


Figura 4.13. Resultados del análisis transversal mediante el microscopio electrónico de barrido de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1100°C durante 1 hora. (a) Micrografía de la zona transversal analizada. (b) – (e) Espectros químicos de los puntos marcados en la micrografía mostrada en el inciso (a).

Mediante la Figura 4.14 en la que se muestra la dispersión de los elementos hierro, oxígeno y silicio a través de la zona analizada de la muestra es posible corroborar la existencia de un desprendimiento considerable de la capa de óxido respecto al sustrato. Así mismo se muestra que el silicio se localiza principalmente en la interfaz metal-óxido. Es posible apreciar también como el oxígeno se concentra en la parte externa de la muestra lo que sugiere una capa más uniforme.

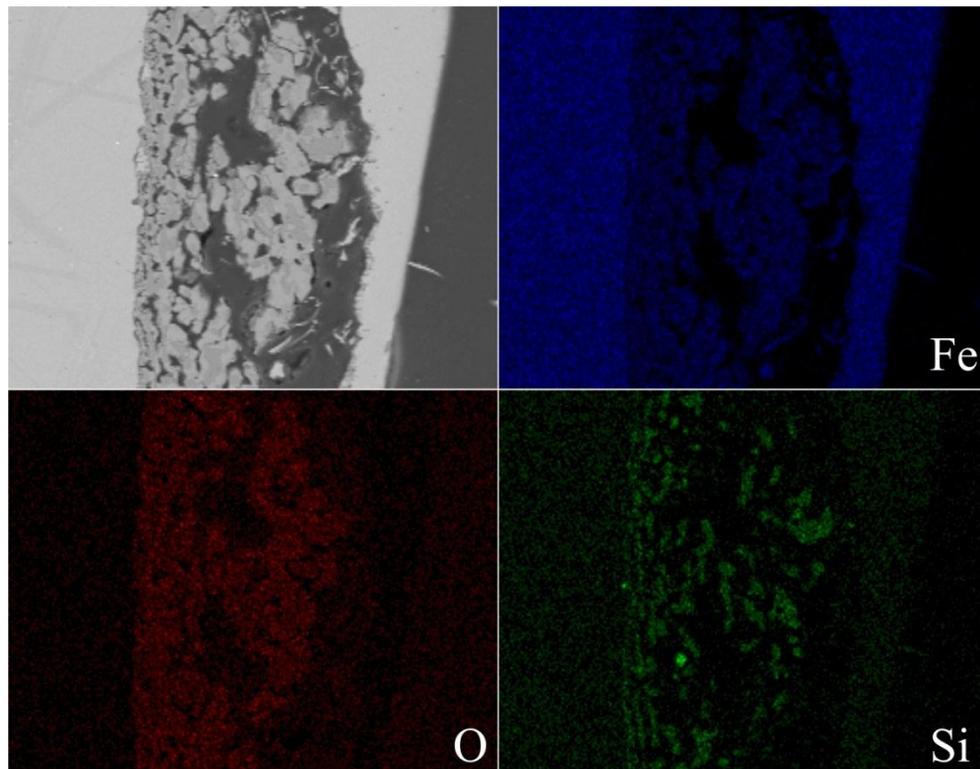


Figura 4.14. Mapeo de la dispersión de hierro, oxígeno y silicio a través de la zona transversal analizada de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora.

El análisis de la morfología superficial de la capa de óxido de esta muestra se puede apreciar en la Figura 4.15. Mediante el análisis de estas micrografías es posible notar que la morfología del óxido es sumamente diferente a las morfologías mostradas por las muestras de acero con 0.5% de silicio y 1.5% de silicio tratadas a esta misma

temperatura, lo que indica una clara diferencia en la forma en la que crecen los óxidos para este tipo de material. Es notorio que dicha morfología tiene una forma irregular y que al igual que otras muestras, presenta grietas en su superficie.

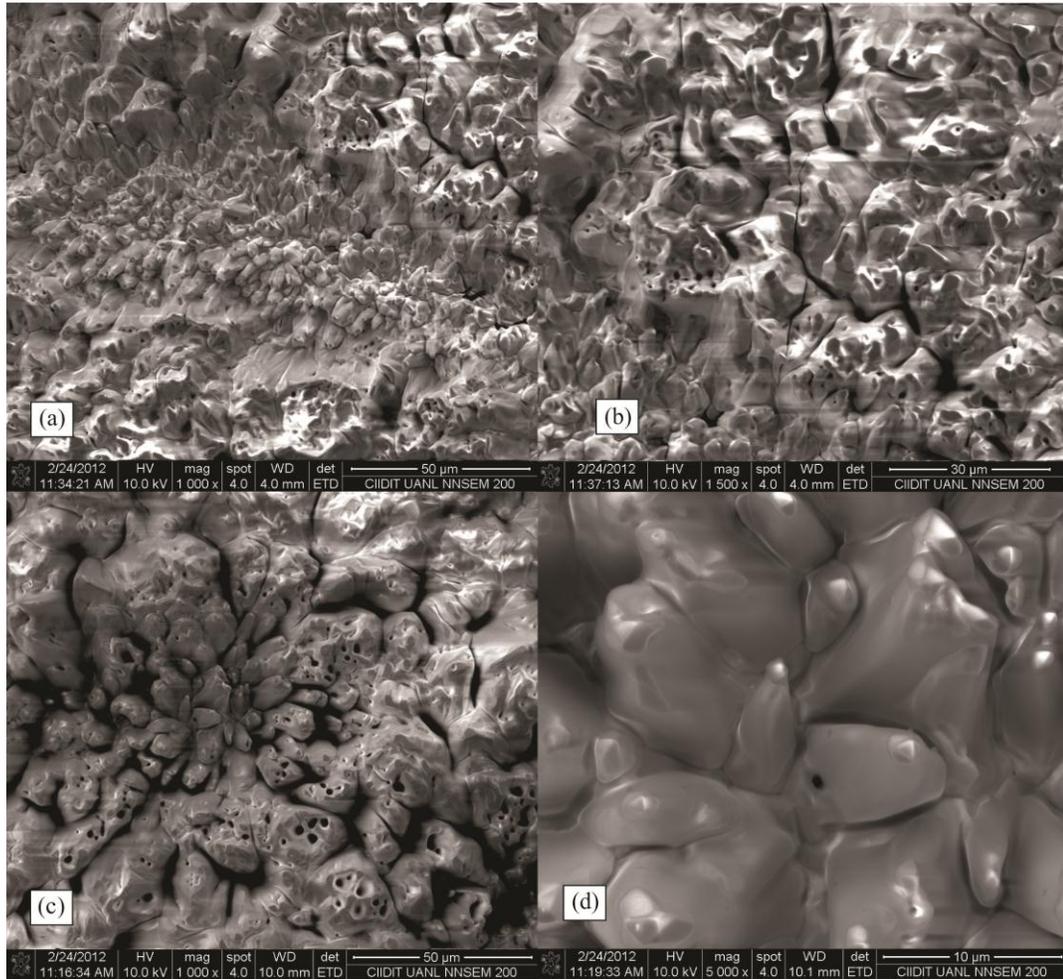


Figura 4.15. Micrografías obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido de la superficie del óxido de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora.

4.2.3.2 Acero oxidado durante 2 horas

En la Figura 4.16 se presenta una micrografía de la zona transversal de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas y los espectros de composición química de los puntos marcados en dicha micrografía. Para esta muestra

fue posible obtener una micrografía de una zona más continua y uniforme que para la muestra oxidada durante una hora debido a que fue posible evitar el desprendimiento de la capa de óxido; sin embargo, la parte más externa de dicha capa se desprendió por completo. La mayor parte de la capa de óxido consiste en wustita y la interfaz entre el metal y la capa de óxido está compuesta principalmente de óxido de silicio y fayalita. Al igual que la muestra oxidada durante una hora presenta grietas considerables entre el sustrato y la capa de óxido presentando además de esto porosidad a través de toda la capa. Esto es debido a la fragilidad del óxido que se genera para este material a esta temperatura.

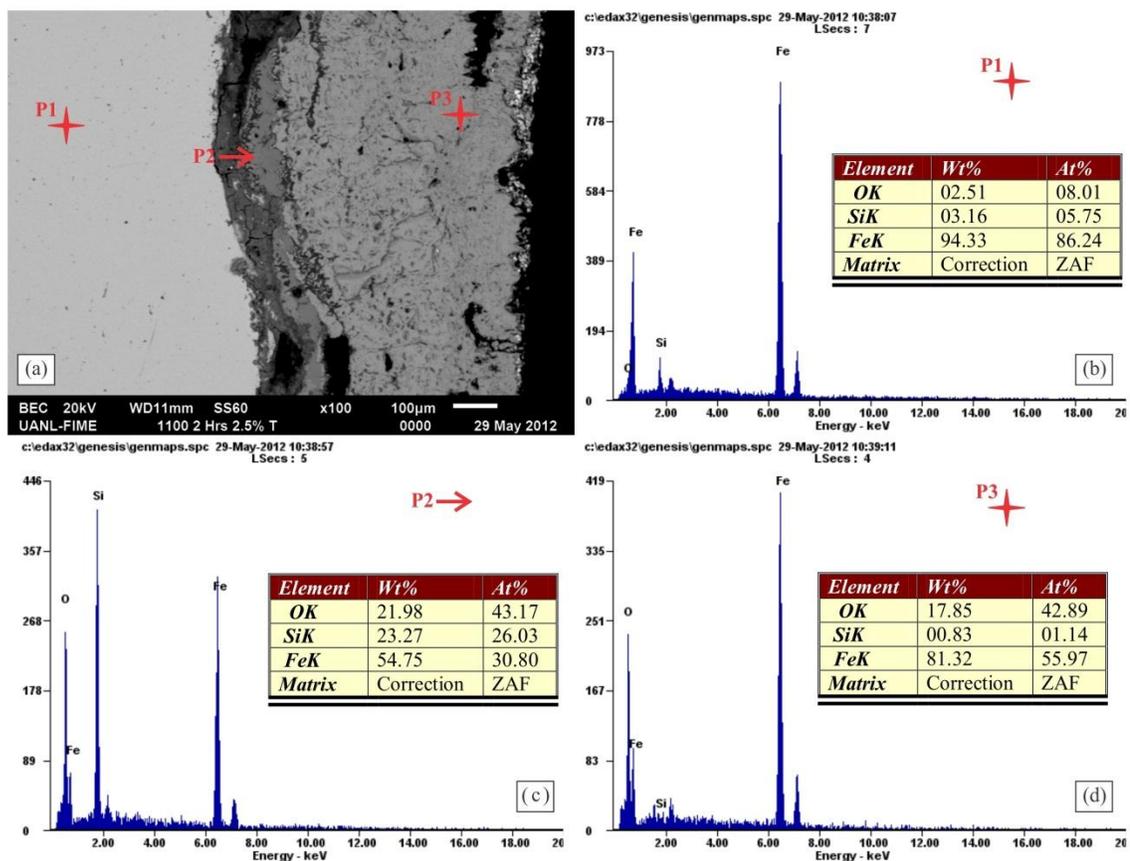


Figura 4.16. (a) Micrografía de la zona transversal analizada mediante el microscopio electrónico de barrido de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas. (b) – (d) Espectros de composición química de los puntos marcados en la micrografía del inciso (a).

De la Figura 4.17 que muestra la dispersión de los elementos hierro, oxígeno y silicio que existe en la zona transversal analizada de la muestra se puede notar claramente presencia del oxígeno en la capa de óxido y la presencia del hierro, que claramente es menor que en el sustrato. Además puede identificarse que el silicio permanece como es de esperarse, localizado en la interfaz entre el óxido y el metal y también, es posible observar que se muestra una concentración de silicio mayor que en la muestra oxidada durante una hora, precisamente por la oportunidad que el mayor tiempo de exposición de la muestra brinda para generar una mayor oxidación.

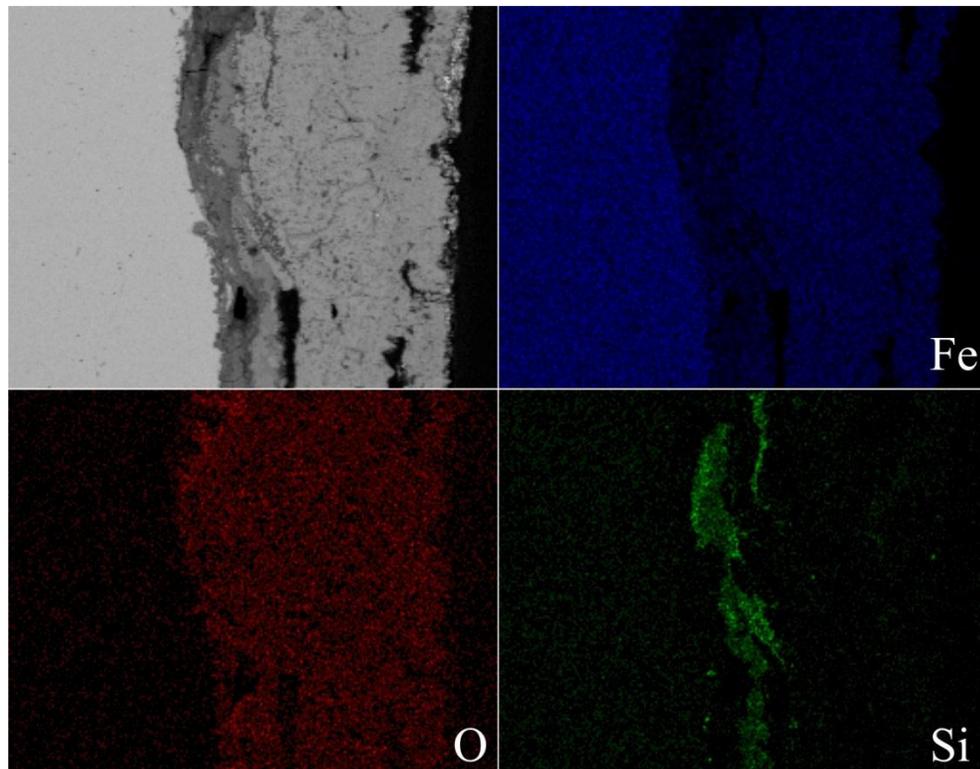


Figura 4.17. Resultados obtenidos del mapeo de la dispersión de hierro, oxígeno y silicio realizado sobre la zona transversal analizada de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada durante dos horas.

La superficie de esta muestra, cuyas micrografías obtenidas mediante el MEB se observan en la Figura 4.18, presentó una morfología bastante similar a la de la muestra de este mismo material oxidada a esta misma temperatura pero durante una hora. La diferencia más notable de ambas morfologías es que la muestra que se oxidó por más tiempo tiene una morfología un poco más uniforme, lo cual es debido a un mayor tiempo de exposición que favorece la difusión de iones de Fe y oxígeno, creando una capa morfológicamente más estable. Es posible notar, como se observa en la imagen del inciso (a) de dicha figura, que en esta muestra también existen grietas considerables en la superficie lo cual favorece el crecimiento del óxido.

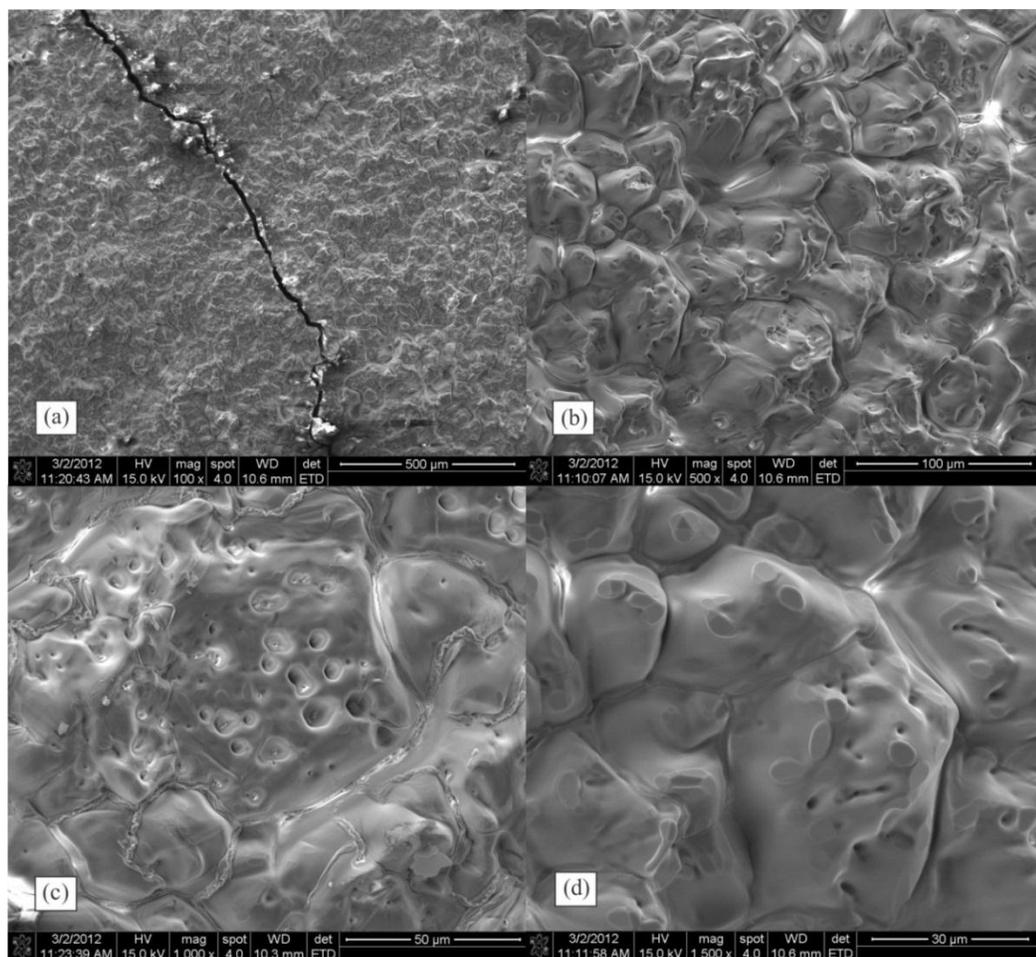


Figura 4.18. Imágenes obtenidas del análisis superficial del óxido de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas.

4.2.4 Acero con 3.0% de silicio

4.2.4.1 Acero oxidado durante 1 hora

La Figura 4.19 presenta los resultados que se obtuvieron al analizar mediante el microscopio electrónico de barrido la zona transversal de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora. Como se puede observar en la micrografía presentada en el inciso (a) de esta figura, la muestra perdió la parte más externa de su capa de óxido la cual consistía principalmente de wustita y es posible observar los remanentes de dicha capa en el punto marcado en la micrografía con el número cuatro. La composición química de dicho punto se presenta en el espectro presentado en el inciso (e) de la misma figura. El espectro de composición química del punto 3 marcado en la micrografía demuestra que las zonas más oscuras de la micrografía están compuestas principalmente de óxido de silicio. Las zonas como la marcada por el punto dos, de acuerdo al espectro de composición química de este punto están compuestas por fayalita. Es notorio que en las muestras analizadas anteriormente no existían zonas en las que el óxido de silicio predominara de la manera en la que sucede en este material lo que es debido principalmente al contenido de silicio, el cual en las muestras anteriores era menor al contenido de este material.

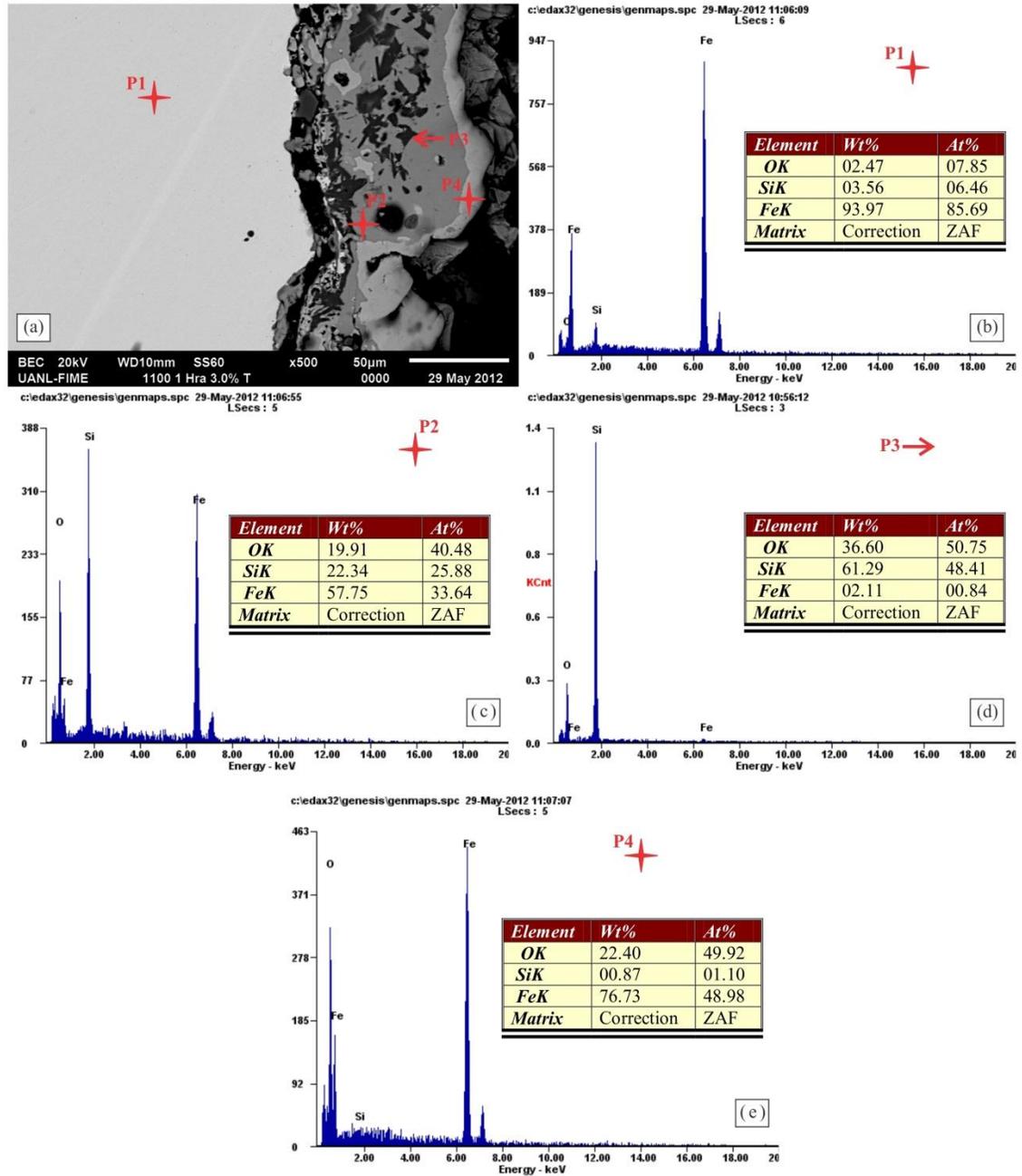


Figura 4.19. Resultados obtenidos del análisis transversal de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1100°C durante 1 hora. (a) Micrografía obtenida de la zona transversal analizada de la muestra. (b) – (e) Espectros de composición química de los puntos marcados en la micrografía del inciso (a).

La distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio a través de la zona transversal de la muestra mostrada en la Figura 4.20 corrobora la información

mencionada anteriormente ya que como es posible observar en la distribución del silicio en la muestra, existen zonas con mayor concentración las cuales corresponden precisamente a las de óxido de silicio. Es claro también que nuevamente el silicio tiende a concentrarse en las zonas más cercanas al metal.

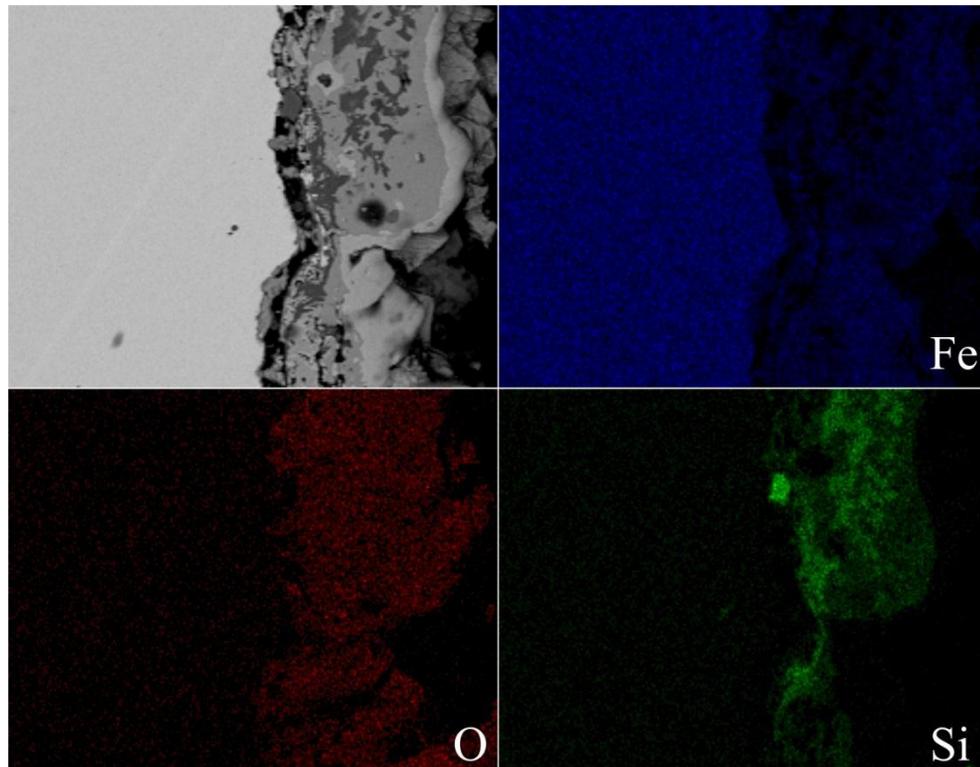


Figura 4.20. Mapeo de la distribución de hierro, oxígeno y silicio a través de la zona transversal analizada de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora.

La Figura 4.21 presenta la superficie del óxido de esta muestra en la cual se pudieron observar dos tipos distintos de morfología. La imagen del inciso (a) presenta una morfología tipo agujas mientras que la imagen del inciso (b) presenta una morfología cúbica o rectangular con formas un poco más regulares; sin embargo, a partir de la imagen (c) es posible concluir que eventualmente, las agujas coalescen para formar

las morfologías vistas en la imagen del inciso (b) por lo que la imagen del inciso (a) representa solamente una etapa previa en cuanto a la formación de óxidos.

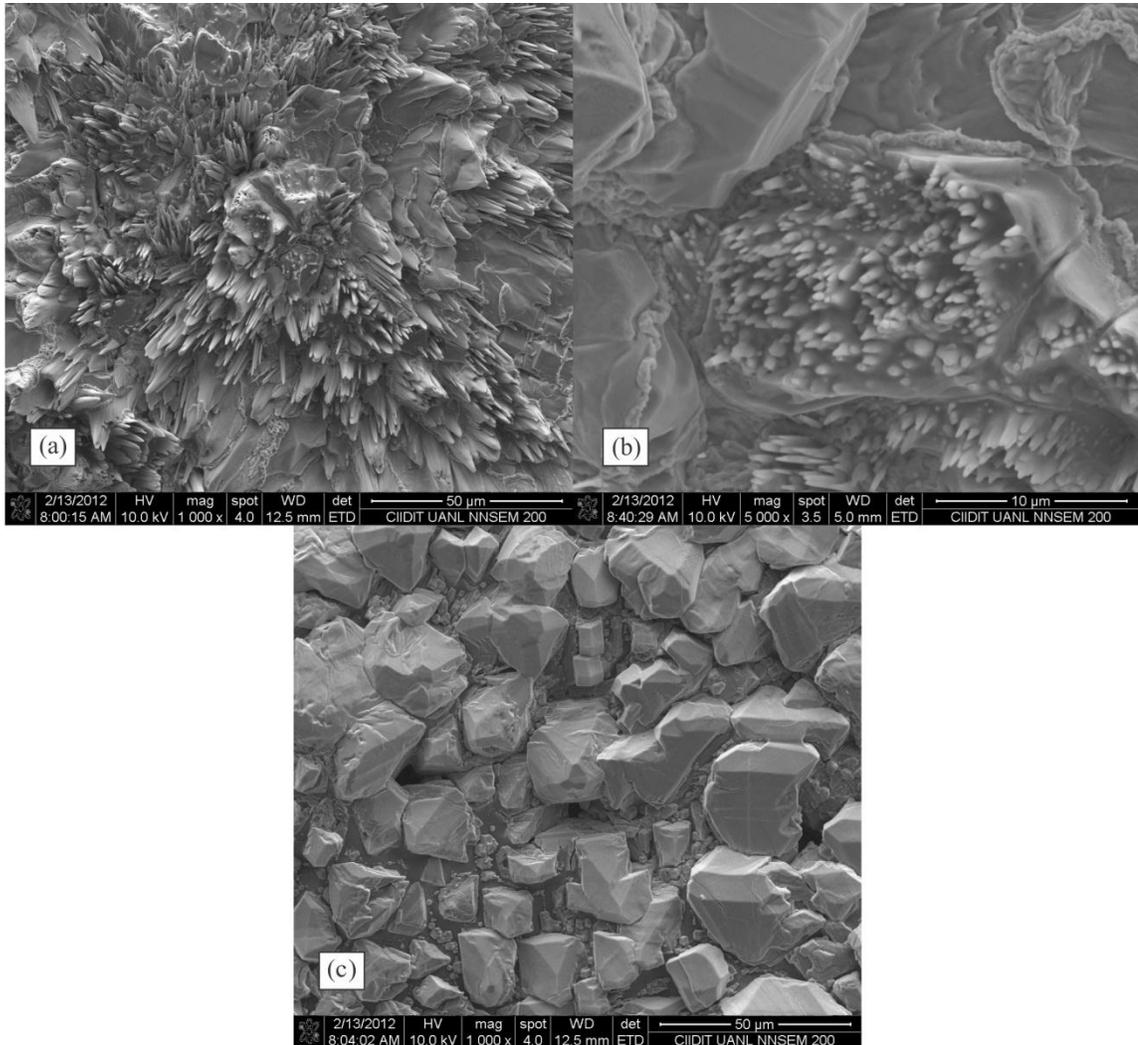


Figura 4.21. Micrografías obtenidas mediante el MEB de la superficie de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora.

4.2.4.2 Acero oxidado durante 2 horas

En la Figura 4.22 se presentan los resultados obtenidos del análisis transversal de la muestra de este material oxidada durante dos horas. Es posible apreciar que la estructura de la capa de óxido es bastante similar a la vista para la muestra de este

mismo material que fue oxidada a la misma temperatura pero durante una hora. La muestra oxidada durante dos horas no perdió su capa de óxido por completo, pero si es posible apreciar mediante la micrografía del inciso (a) de esta figura que existe una abertura en la interfaz metal-óxido bastante considerable generada precisamente por un desprendimiento de la capa de óxido. Es posible apreciar también que la mayor parte de la capa de óxido, la cual cabe señalar que es considerablemente mayor a la oxidada durante una hora, está conformada por wustita y al igual que la muestra oxidada durante una hora, esta muestra presenta una capa de óxido de silicio en la interfaz metal-óxido como puede observarse por el punto 3 cuyo espectro de composición química está presentado en la imagen del inciso (d) de la figura. Así mismo, es posible apreciar que existen zonas compuestas principalmente por fayalita como la marcada por el punto 2 en la micrografía.

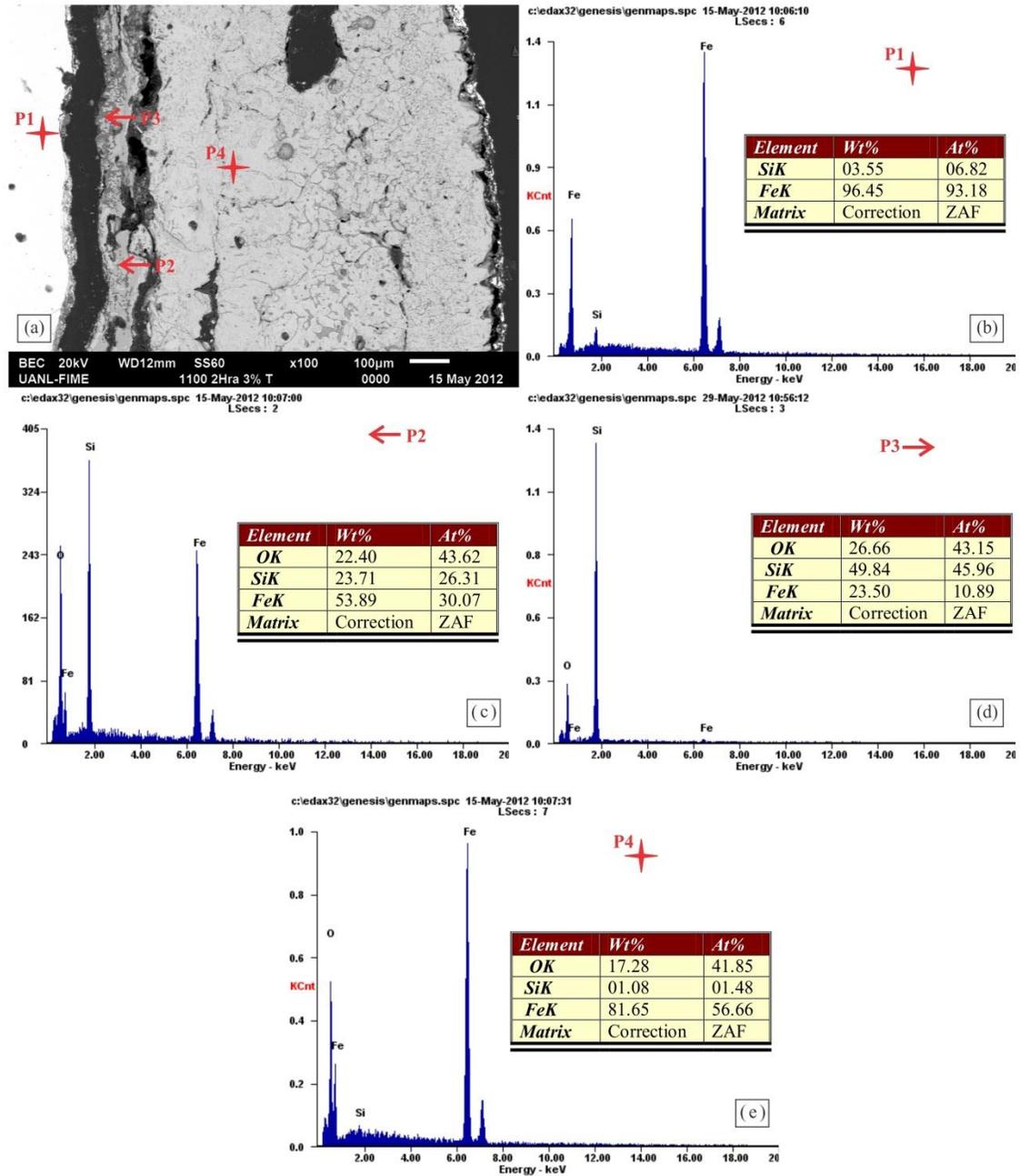


Figura 4.22. (a) Micrografía de la zona transversal analizada de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas. (b) – (e) Espectros de composición química obtenidos del análisis de los putnos marcados en la imagen del inciso (a).

En la Figura 4.23 se presenta el mapeo de la dispersión de los elementos hierro, oxígeno y silicio a través de la zona transversal de la muestra. Al igual que en la muestra

de este material oxidada a 1100°C durante una hora, fue posible apreciar que el contenido de silicio fue importante para la morfología transversal de la capa de óxido ya que solamente en las muestras oxidadas de este material fue posible observar las bandas de óxido de silicio como la que se muestra en la imagen de dispersión del silicio en la muestra, ya que se observa claramente que existen algunas zonas en las que el silicio predomina y otras zonas alrededor de esta banda en las que se observa una concentración de silicio que sugiere la presencia de fayalita.

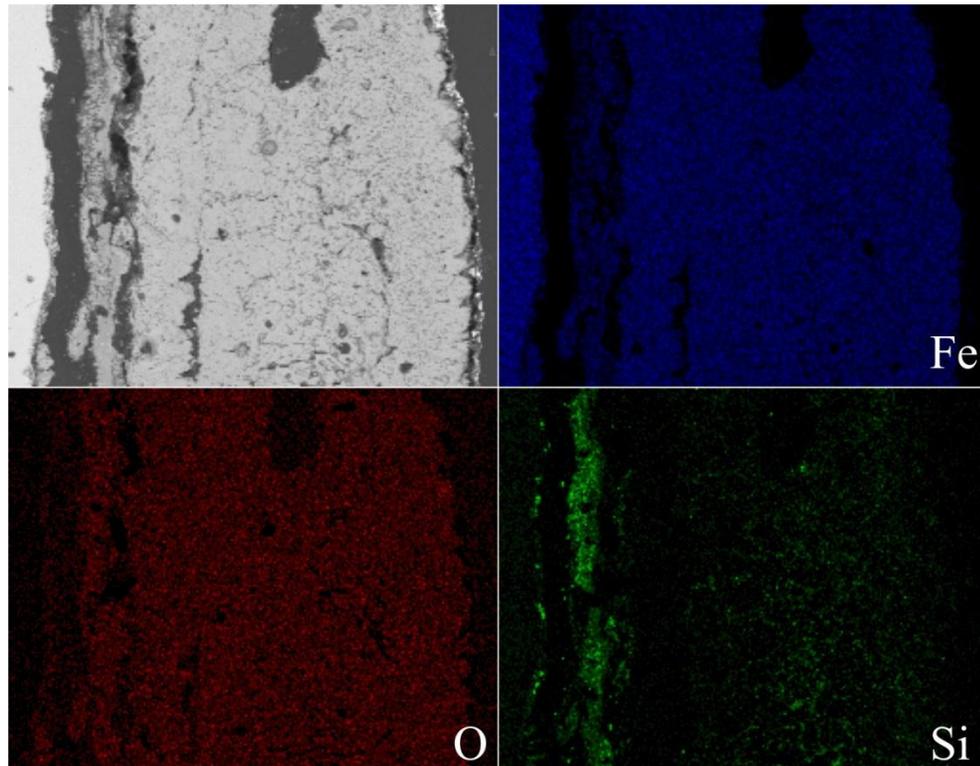


Figura 4.23. Mapeo de la distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio de la zona transversal analizada de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas.

La superficie del óxido de esta muestra es presentada en la Figura 4.24. Presenta morfologías similares a las mostradas por la muestra oxidada a 1100°C pero al tener más tiempo de exposición a alta temperatura presenta una mayor estabilidad presentando aún más uniformidad en su superficie. Como se muestra en las imágenes del inciso (a) a (c), esta muestra también presentó fracturas debido a los esfuerzos generados por el enfriamiento.

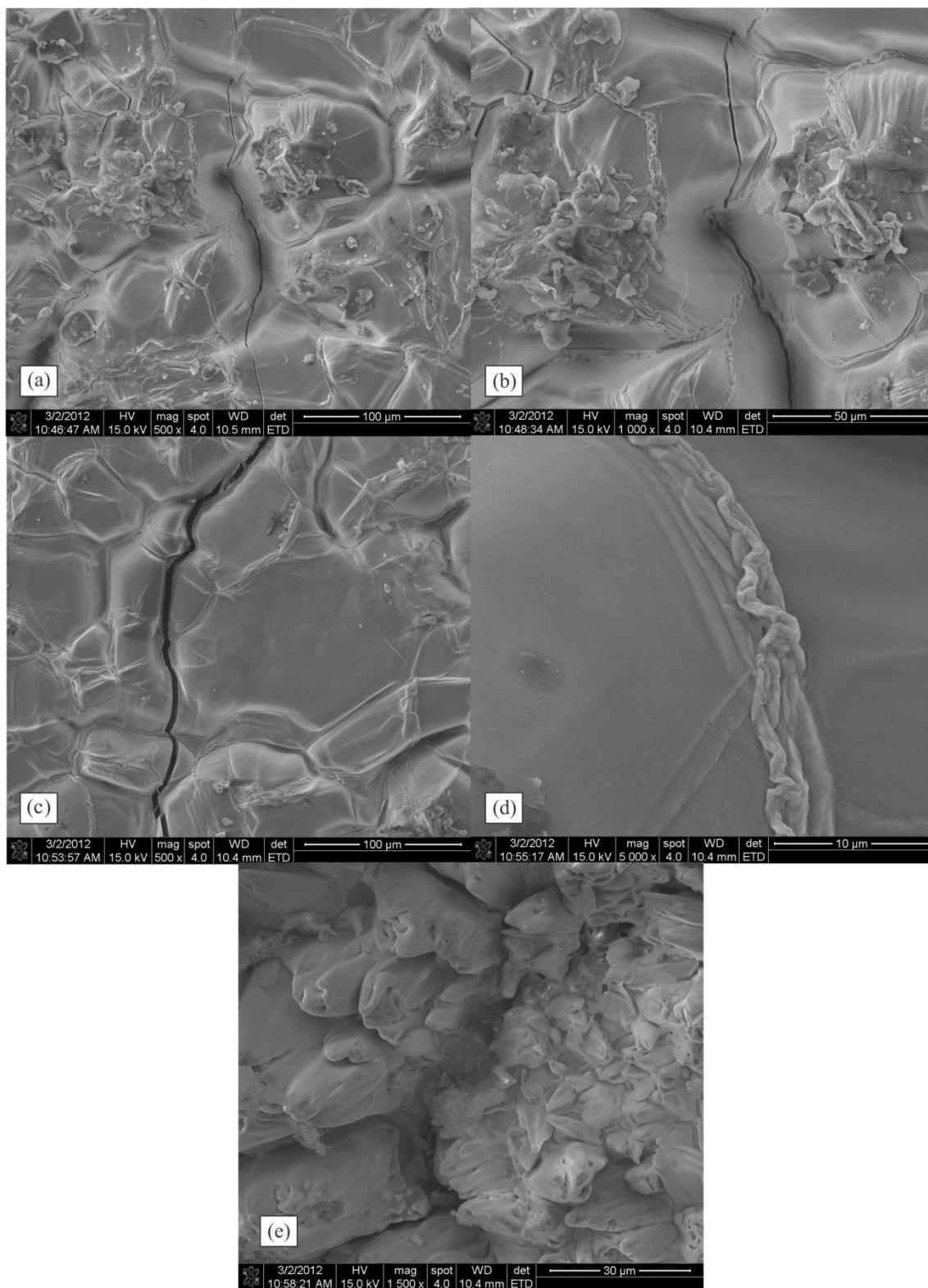


Figura 4.24. Micrografías del análisis superficial del óxido de la muestra de acero con 3.05% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas.

4.2.5 Análisis general de las muestras oxidadas a 1100°C

Las muestras oxidadas a 1100°C durante una hora y dos horas mostraron algunas similitudes. Una de ellas es la clara tendencia a del silicio a concentrarse en la interfaz metal-óxido. Además de esto también fue posible notar que todas las muestras demostraron una gran fragilidad en la parte de la capa de óxido que tiene la mayor cantidad de wustita; sin embargo, fue posible observar durante el manejo de las muestras que las muestras que menos óxido perdieron al momento del corte transversal fueron las muestras que contenían un mayor contenido de silicio y así mismo, se observó también que la capa de óxido, en particular las zonas de óxido de hierro, tendían a ser más grandes para las muestras con menor contenido de silicio y claramente, para cada material distinto, las muestras oxidadas por mayor tiempo presentaban una capa de óxido más gruesa, debido a un mayor tiempo de exposición y oportunidad de oxidación.

Fue posible observar que para las muestras con un mayor contenido de silicio (3%) existió una capa de óxido de silicio bastante consistente en la interfaz metal-óxido aparte de la capa de fayalita que en general todas las muestras presentaron, lo que permitió que existiera un menor crecimiento de la capa de óxido de hierro para estas muestras.

Además, para cada muestra analizada se realizó una medición de la capa de fayalita y sílice. En la Figura 4.25 se muestra una gráfica comparativa de las mediciones realizadas. Como es posible observar entre mayor es la concentración de silicio en el material, esta capa tiende a ser más gruesa y así mismo, para los tiempos de exposición mayores el grosor es mayor para todas las muestras.

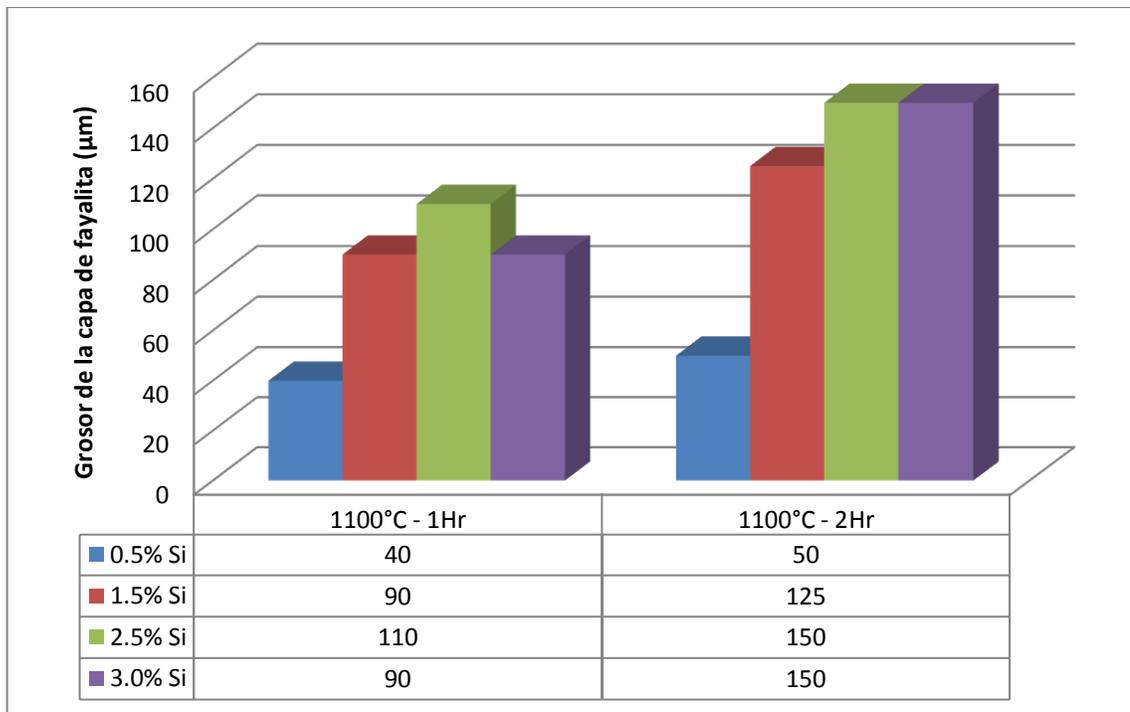


Figura 4.25. Tabla comparativa del grosor de la capa de fayalita en las muestras de acero oxidadas a 1100°C.

De las superficies de las capas de óxido estudiadas para cada contenido de silicio fue posible observar que existen diferentes morfologías y patrones de crecimiento para cada composición de silicio, aunque todas tienden a una estabilidad y homogeneidad en la superficie; por lo que se puede concluir que simplemente representan diferentes etapas en la formación de los óxidos; sin embargo, con la finalidad de conocer más a fondo este fenómeno sería necesario hacer pruebas más minuciosas sobre este aspecto en particular.

4.3 Resultados y discusión de los aceros oxidados a 1200°C

4.3.1 Acero con 0.5% de silicio

4.3.1.1 Acero oxidado durante 1 hora

De acuerdo a la literatura [28], los aceros con silicio presentan un cambio en su comportamiento a la oxidación cuando son tratados a una temperatura mayor a 1177°C debido a la existencia de una fase líquida del óxido. Como puede observarse en la micrografía (a) de la Figura 4.26, que presenta la microestructura de la primera muestra analizada cuya oxidación sucedió a 1200°C. En esta imagen el eutéctico de fayalita y la wustita presentan una morfología distinta a las vistas en las muestras oxidadas a 1100°C debido a que existió algún intervalo de tiempo en el que estuvo en fase líquida. A pesar de esto sigue mostrando al igual que las muestras oxidadas a una menor temperatura, una configuración en la que puede observarse la presencia de fayalita en la interfaz metal-óxido y una capa más abundante de wustita en el resto del óxido.

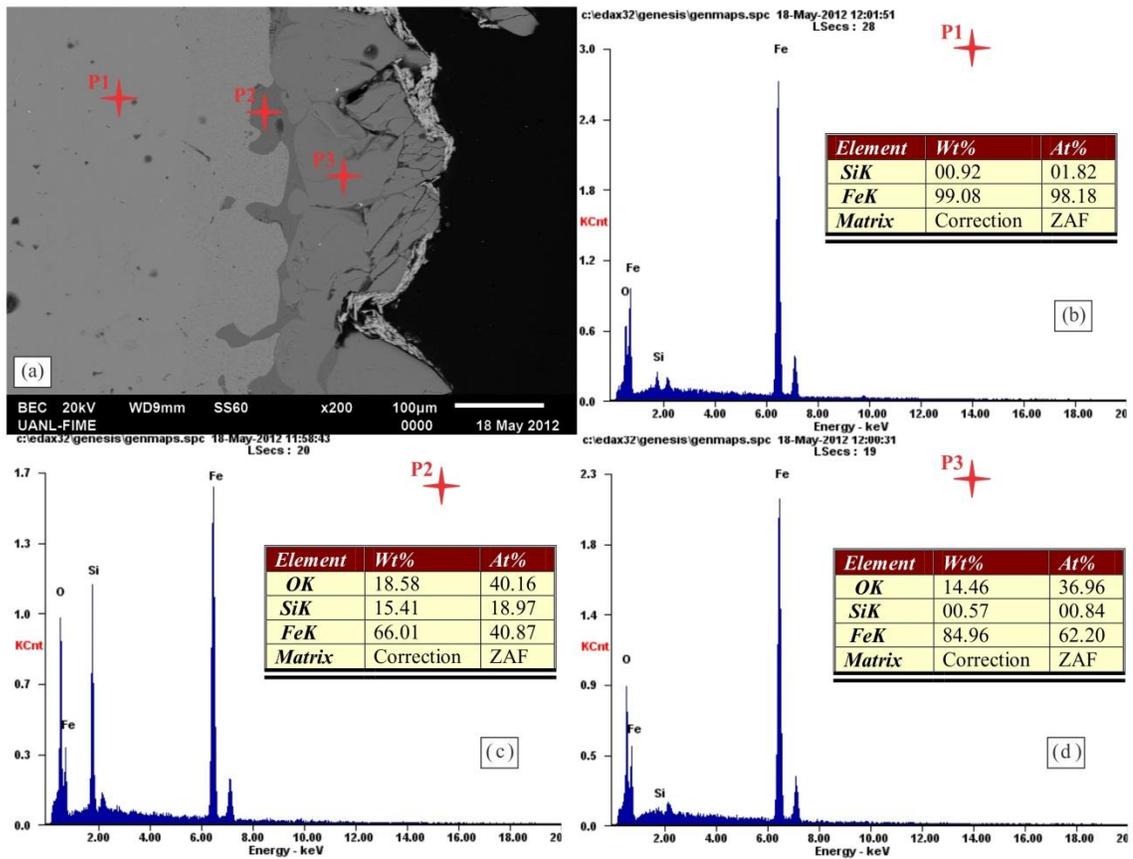


Figura 4.26. Resultados del análisis transversal de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora. (a) Micrografía de la zona analizada. (b) – (d) Espectros de composición química de los puntos mostrados en la micrografía del inciso (a).

Mediante el mapeo de la distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio a través de la zona analizada de esta muestra, la cual se presenta en la Figura 4.27, es posible notar que la mayor parte de la concentración de oxígeno en la zona se presenta obviamente en la parte de la capa de óxido y que la mayor parte de la concentración de silicio se encuentra en la interfaz metal-óxido. Es posible comprobar que el eutéctico en fase líquida penetró el sustrato de manera distinta a lo visto anteriormente para las muestras oxidadas a 1100°C, ya que existe una penetración más profunda y con una forma más concentrada y consistente.

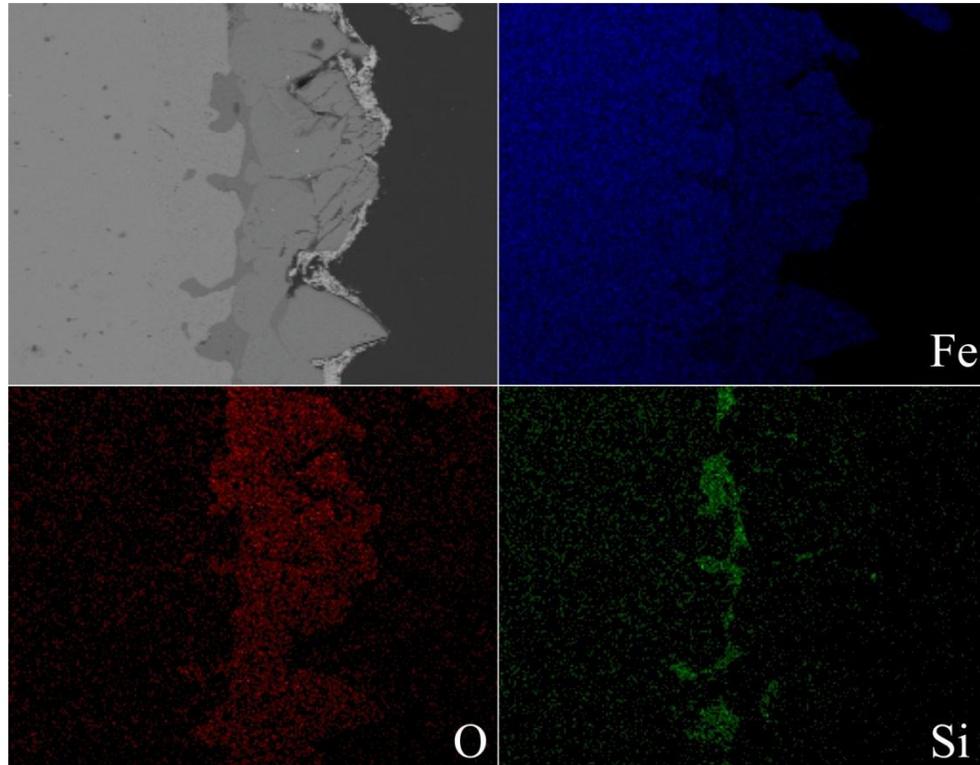


Figura 4.27. Resultados del análisis transversal de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora. (a) Micrografía de la zona analizada. (b) – (d) Espectros de composición química de los puntos mostrados en la micrografía del inciso (a).

La Figura 4.28 presenta los resultados obtenidos al analizar la superficie del óxido generado en este material. En las micrografías de las imágenes (a) y (c) de esta figura se observa que la morfología del óxido presenta en su mayor parte granos de forma triangular. Es posible observar también algunas zonas en las que estas formas triangulares se muestran unidas a otras generando así granos de mayor tamaño. La morfología del óxido presentada por esta muestra, es similar a la presentada por el mismo material oxidado a 1100°C, con la diferencia de que en algunas zonas es posible ver una morfología más uniforme debido a una posibilidad mayor de los granos pequeños de conformar granos de mayor tamaño debido a un valor mayor de temperatura de exposición.

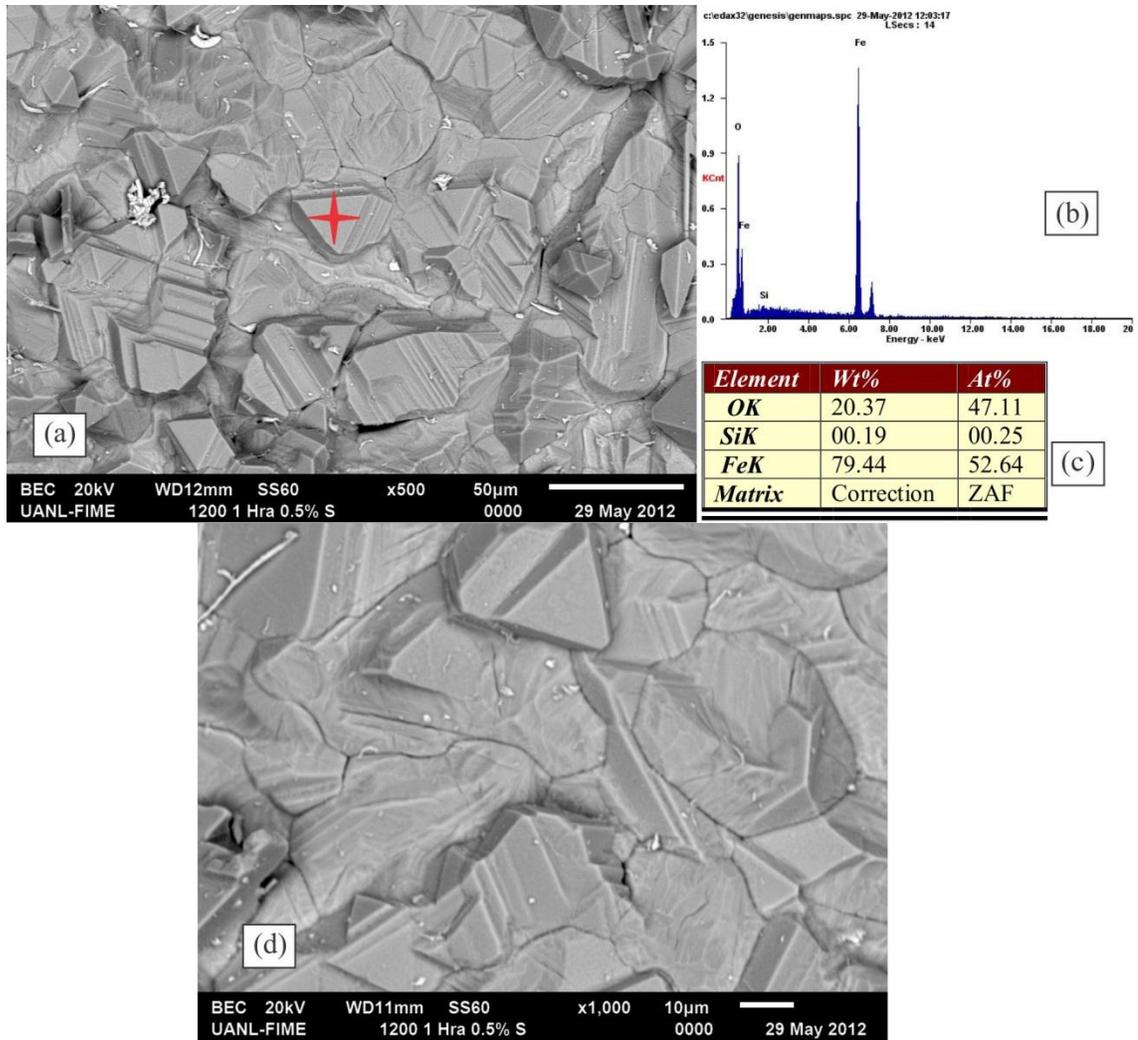


Figura 4.28. Resultados del análisis de la morfología superficial del óxido presentado por la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora.

4.3.1.2 Acero oxidado durante 2 horas

Los resultados del análisis transversal de la muestra de este acero oxidada a 1200°C durante dos horas se presentan en la Figura 4.29. Esta muestra, al igual que la muestra oxidada a esta temperatura durante menor tiempo, presentó restos del eutéctico en la interfaz metal-óxido penetrando el sustrato y la capa de wustita. Esta muestra, debido a un tiempo mayor de exposición presentó una capa de óxido mucho más gruesa

que la muestra mencionada anteriormente pero conserva la misma morfología. Así mismo, presentó un desprendimiento considerable de la mayor parte de la capa de óxido sin desprenderse por completo.

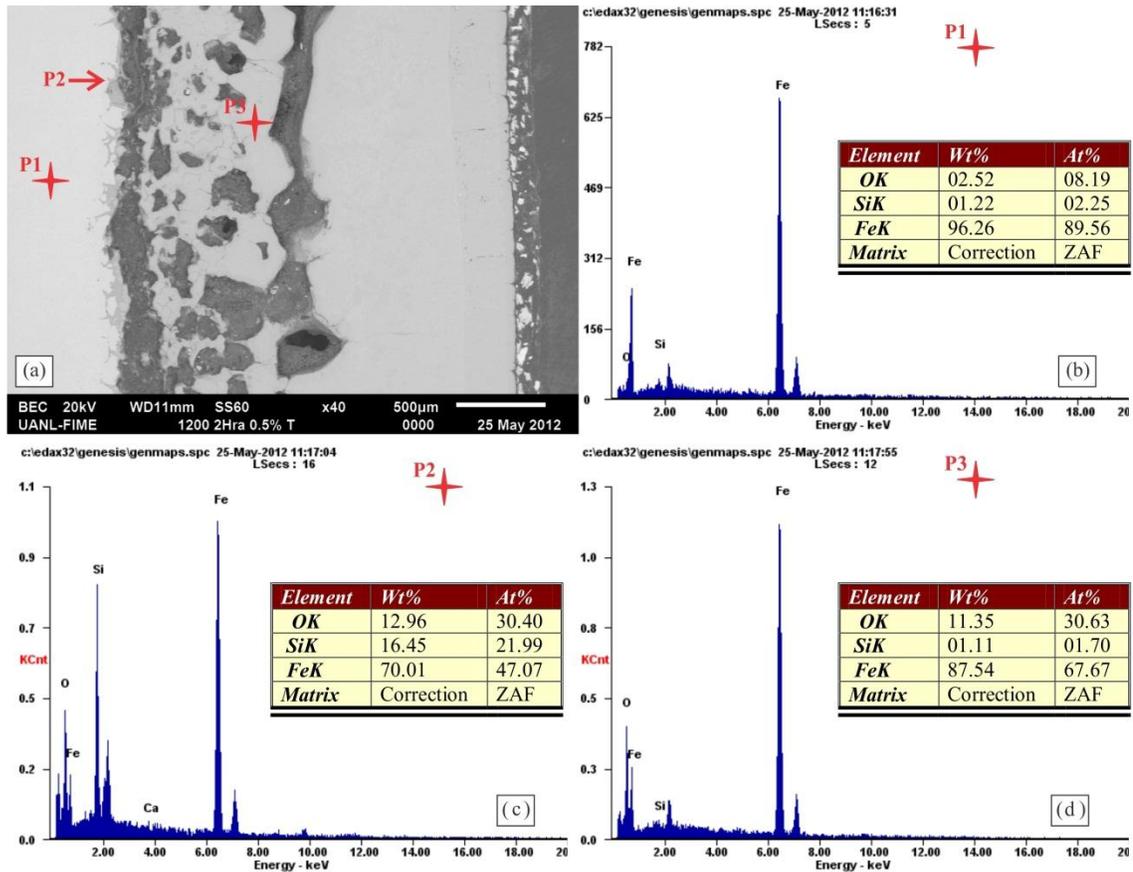


Figura 4.29. (a) Micrografía de una zona transversal de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas. (b) – (d) Espectros de composición química de los puntos marcados en la micrografía del inciso (a).

La Figura 4.30 presenta los resultados del mapeo realizado para obtener la distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio en la zona transversal de la muestra analizada. Gracias a la imagen que presenta la distribución del hierro es posible apreciar de manera más sencilla el desprendimiento originado desde la interfaz entre el

óxido y el metal. Es posible observar también como el silicio forma parte importante principalmente en la interfaz mencionada.

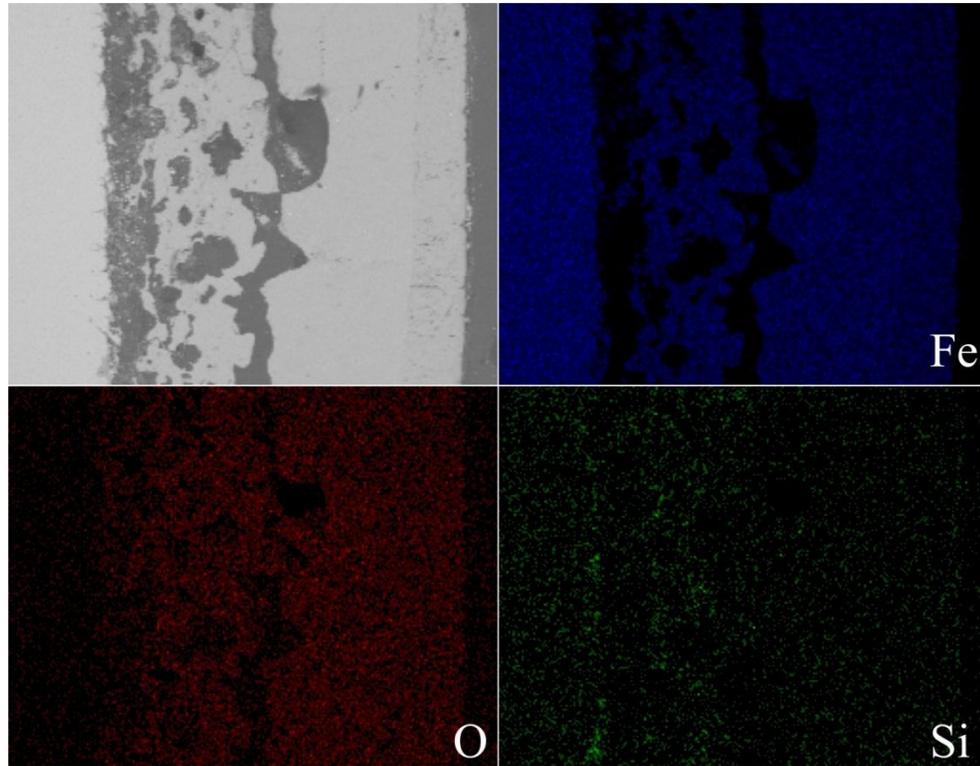


Figura 4.30. Distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio en la zona transversal de la muestra de acero con 0.5% oxidada a 1200°C durante dos horas.

En la figura 4.31 se muestran los resultados del análisis realizado a la superficie del óxido de esta muestra. Las imágenes sugieren que debido al tiempo de exposición considerablemente mayor que la muestra anteriormente mencionada y que producen una superficie más uniforme. Así mismo, es posible apreciar que existen algunas zonas más claras en los límites de grano del óxido y que de acuerdo al análisis químico realizado en esta zona en particular sugiere una mayor concentración de hierro que de oxígeno.

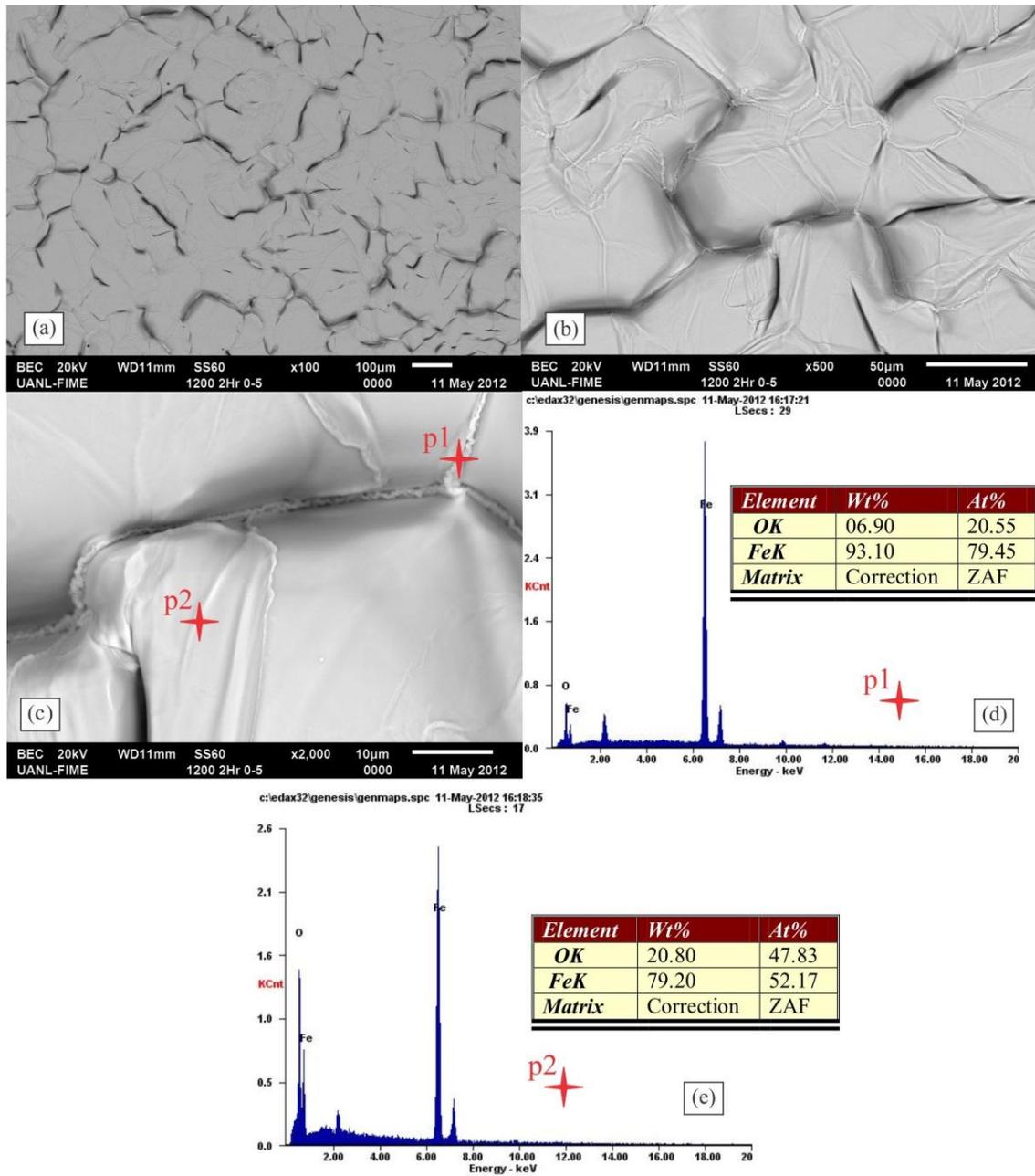


Figura 4.31. Resultados del análisis realizado a la superficie oxidada de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas.

4.3.2 Acero con 1.5% de silicio

4.3.2.1 Acero oxidado durante 1 hora

La muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora, cuyos resultados del análisis transversal se presentan en la Figura 4.32, también presentó una penetración considerable del líquido hacia el sustrato. Además, también es posible notar, que existe una grieta de gran tamaño que separa la interfaz entre el metal y la capa de óxido, y que favorece el desprendimiento de una gran parte de la capa de óxido que en su mayor parte está conformada por wustita. El líquido penetró también la capa de óxido de hierro favoreciendo la formación de grietas en dirección perpendicular a la superficie. Además, es posible apreciar que aunque existe una separación del sustrato y la mayor parte de la capa de óxido debido al agrietamiento, los surcos de la capa y el sustrato presentan continuidad entre sí lo que indica que la separación de la capa de óxido sucedió una vez que dichos surcos se habían formado, ya sea durante una etapa tardía de la oxidación o bien, durante la etapa del enfriamiento. De la micrografía mostrada en la imagen del inciso (a) de la figura es posible decir que existió también oxidación interna.

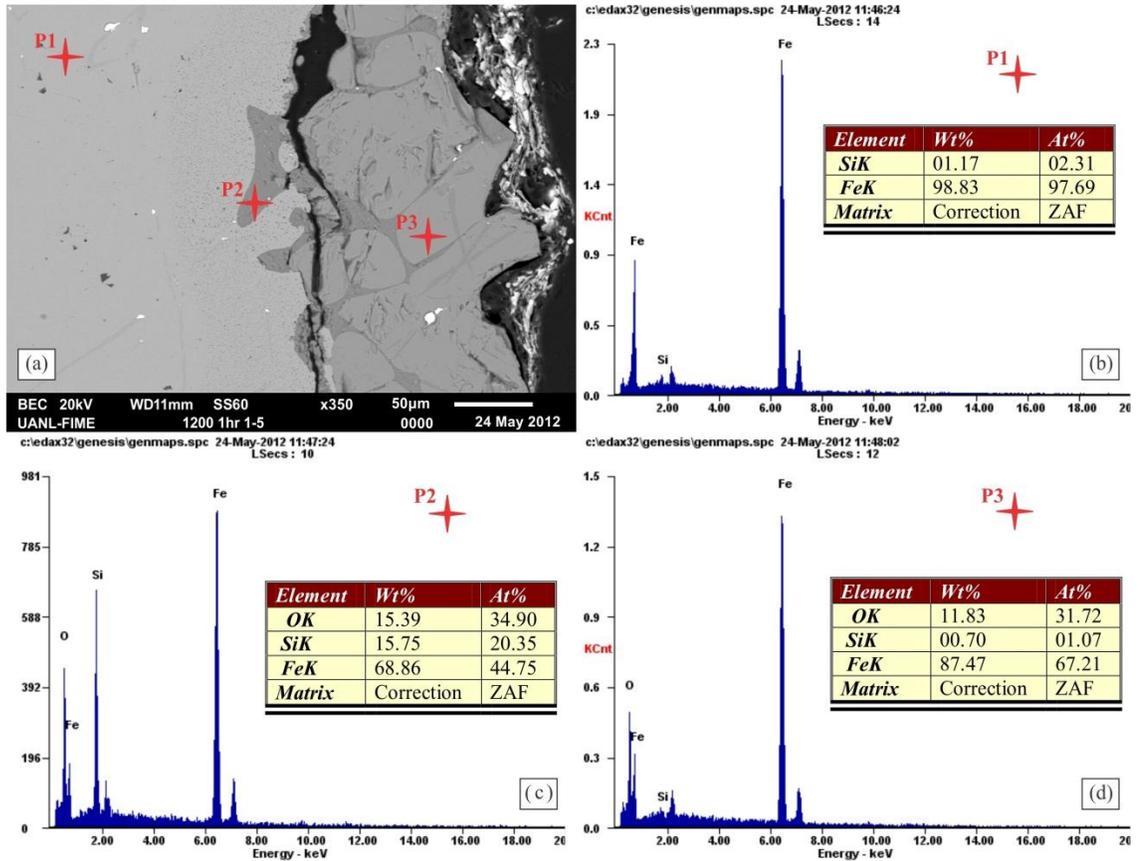


Figura 4.32. Resultados del análisis transversal realizado a la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora. (a) Micrografía de la zona transversal analizada de la muestra. (b) – (d) Espectros de composición química de los puntos mostrados en la micrografía mostrada en el inciso (a).

Las imágenes que muestran los resultados del análisis de dispersión de los elementos hierro, oxígeno y silicio en la zona analizada de la muestra presentadas en la Figura 4.33 hacen posible observar con mayor claridad la manera en que fluyó la fayalita líquida a través tanto de la capa de óxido, como del sustrato formando así grietas o caminos a través del material. Esta muestra perdió una pequeña parte de la capa de óxido más superficial por lo que no es posible asegurar si los caminos de líquido tenían un punto final dentro de la capa o si llegaban hasta la superficie.

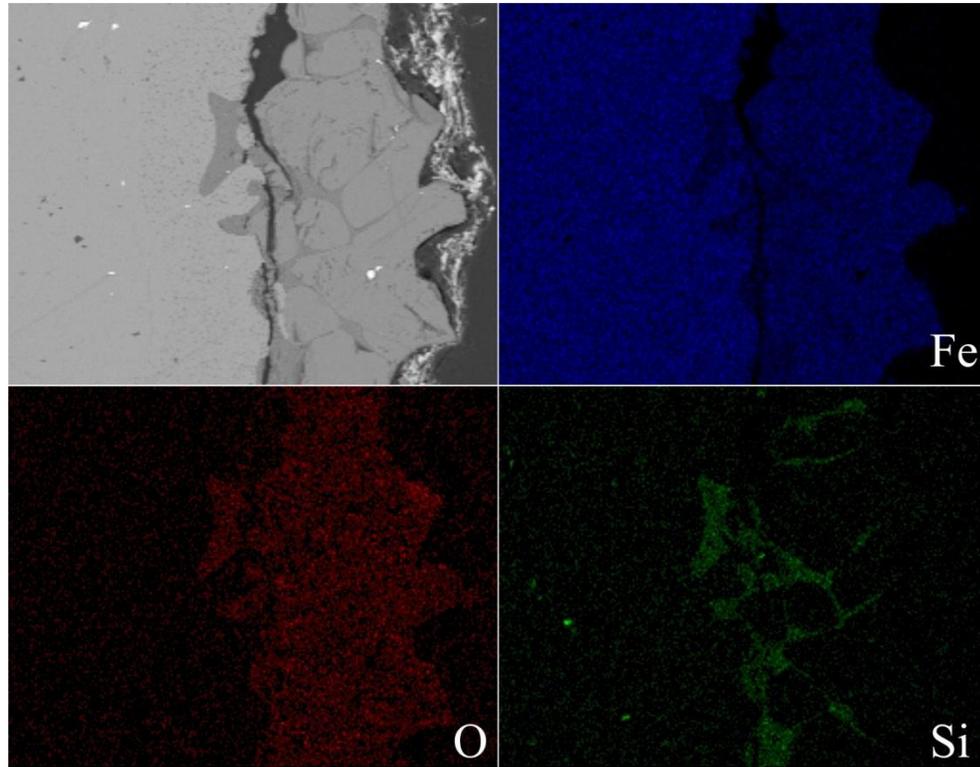


Figura 4.33. Dispersión de los elementos hierro, oxígeno y silicio a través de la zona transversal analizada de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora.

Se realizó un análisis superficial al óxido generado en esta muestra. Los resultados de dicho análisis se pueden observar en la Figura 4.34. Es posible observar que los óxidos presentan grandes diferencias respecto a las morfologías observadas por las muestras anteriormente analizadas ya que sugieren un patrón de crecimiento distinto en el que la formación de los granos de óxido sugieren un comienzo con morfologías más rectangulares, tal como se puede observar en la imagen del inciso (c) de la figura.

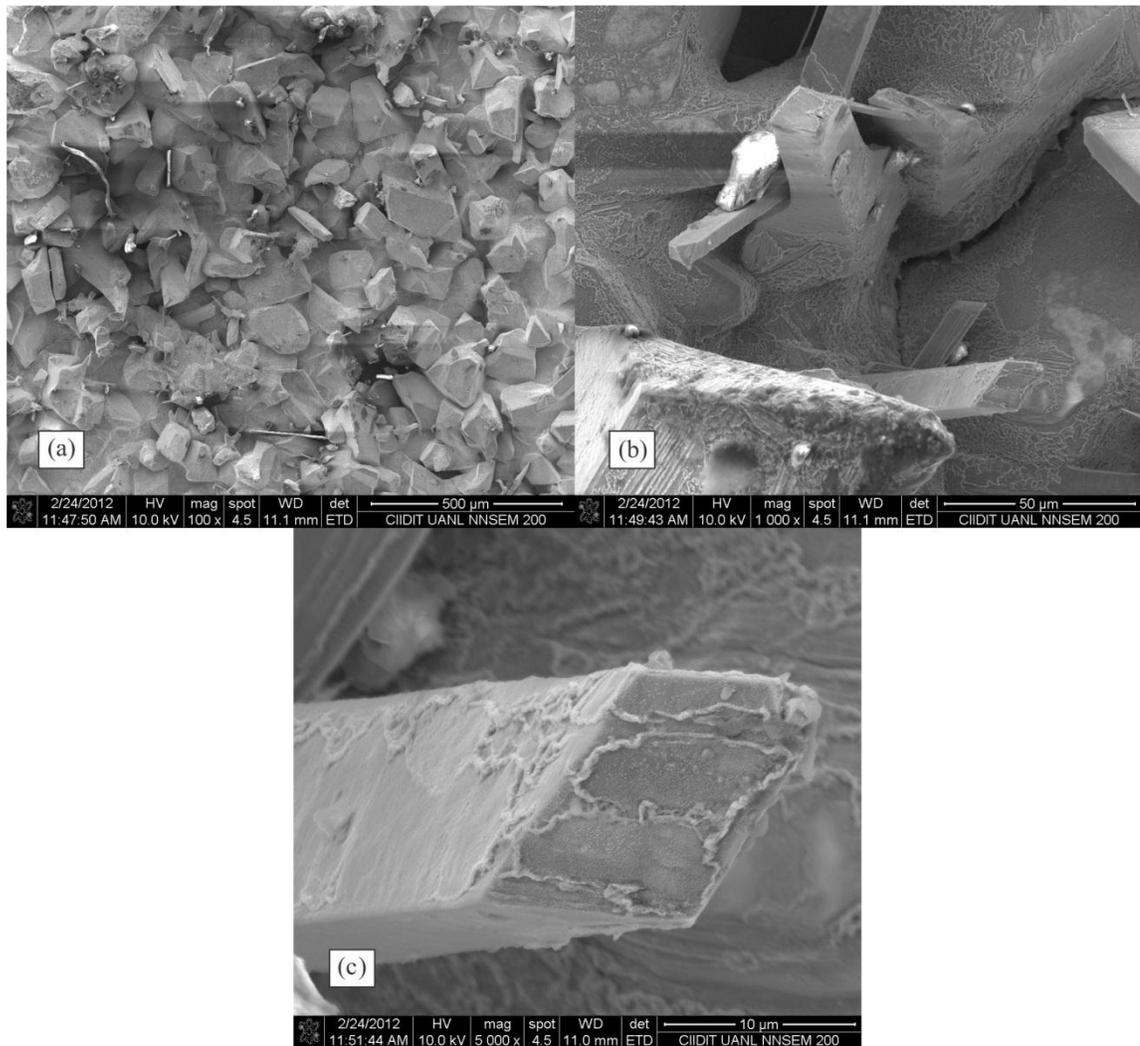


Figura 4.34. Micrografías obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido de la superficie oxidada de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora.

4.3.2.2 Acero oxidado durante 2 horas

La muestra de este acero oxidada a 1200°C durante dos horas presentó una capa de óxido de un grosor considerablemente mayor a la muestra tratada durante una hora. Parte de dicha capa de óxido se desprendió totalmente de la muestra, aun así fue posible observar la diferencia en el tamaño de la capa a diferentes horas. La Figura 4.35 muestra los resultados del análisis del corte transversal de esta muestra y del óxido que

permaneció adherido a ella. Como es posible observar en la micrografía presentada en la imagen del inciso (a) de esta figura, se observa que también hubo cierto desprendimiento de la capa que aún permaneció adherida a la muestra a partir de la interfaz metal-óxido. Al igual que la muestra oxidada a esta temperatura durante una hora presenta fayalita líquida que penetra el sustrato a una mayor profundidad y así mismo, presenta oxidación preferencial en la zona cercana a dicha interfaz. Así mismo es posible ver de nuevo los caminos generados por el líquido que surgen desde la interfaz entre el metal y el resto del óxido y que siguen hacia la superficie. También fue posible observar una mayor cantidad de grietas como en las muestras anteriores.

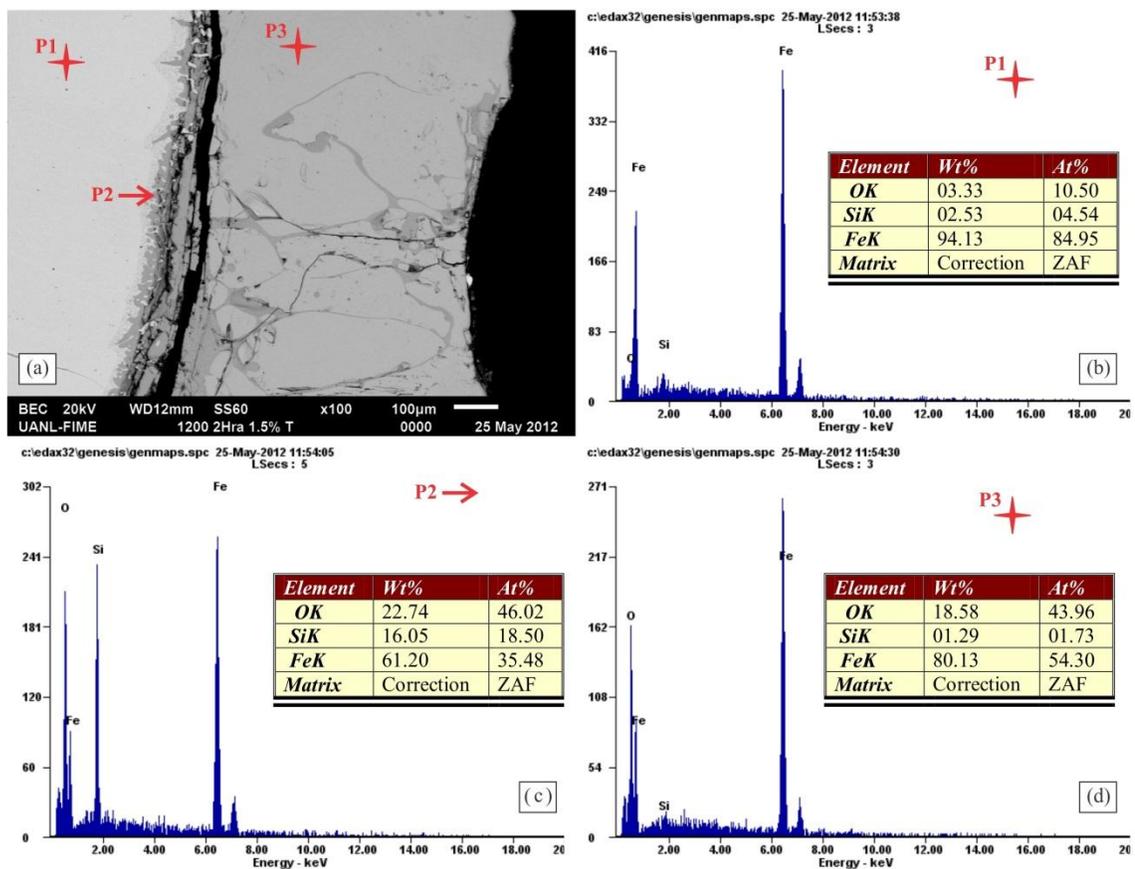


Figura 4.35. Resultados del análisis transversal de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas. (a) Micrografía de la zona analizada. (b) – (d) Espectros de composición química de los untos marcados en la micrografía del inciso (a).

La Figura 4.36 presenta los resultados del análisis realizado al resto de la capa de óxido de esta muestra que se desprendió por completo y que se analizó aparte. Como es posible observar en el lado izquierdo se presenta una clara continuación de las grietas generadas por el líquido, tal vez por efectos capilares. Se observan también algunas grietas y orificios en los que muy posiblemente existió líquido y fue imposible retener el material durante el proceso de solidificación. Esta parte del óxido está formada en su mayor parte por wustita y en la parte más externa de la capa se puede observar una fase distinta el óxido de hierro que de acuerdo a la literatura [5,14,16] posiblemente sea hematita.

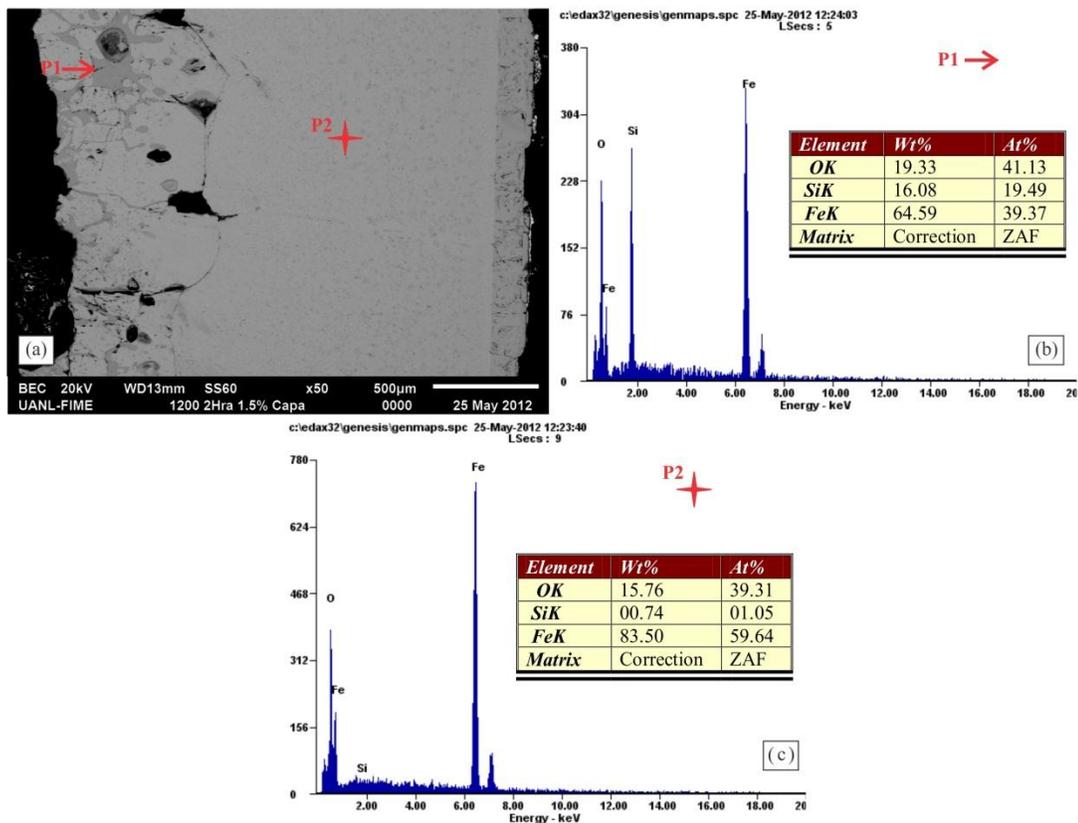


Figura 4.36. Resultados del análisis transversal de la capa de óxido desprendida de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas. (a) Micrografía de la zona transversal de la capa de óxido. (b) y (c) Espectros de composición química de los puntos marcados en la micrografía del inciso (a).

Los mapeos de distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio, realizados a la sección transversal tanto de la muestra como de la capa desprendida de óxido, presentados en las Figuras 4.37 y 4.38 respectivamente, permiten observar con mayor claridad la manera en que fluyó la fayalita líquida a través del metal y de la capa de óxido. Además es posible observar la distribución del hierro que deja clara la existencia de mayores cantidades de este elemento tanto en el metal como en la capa de wustita.

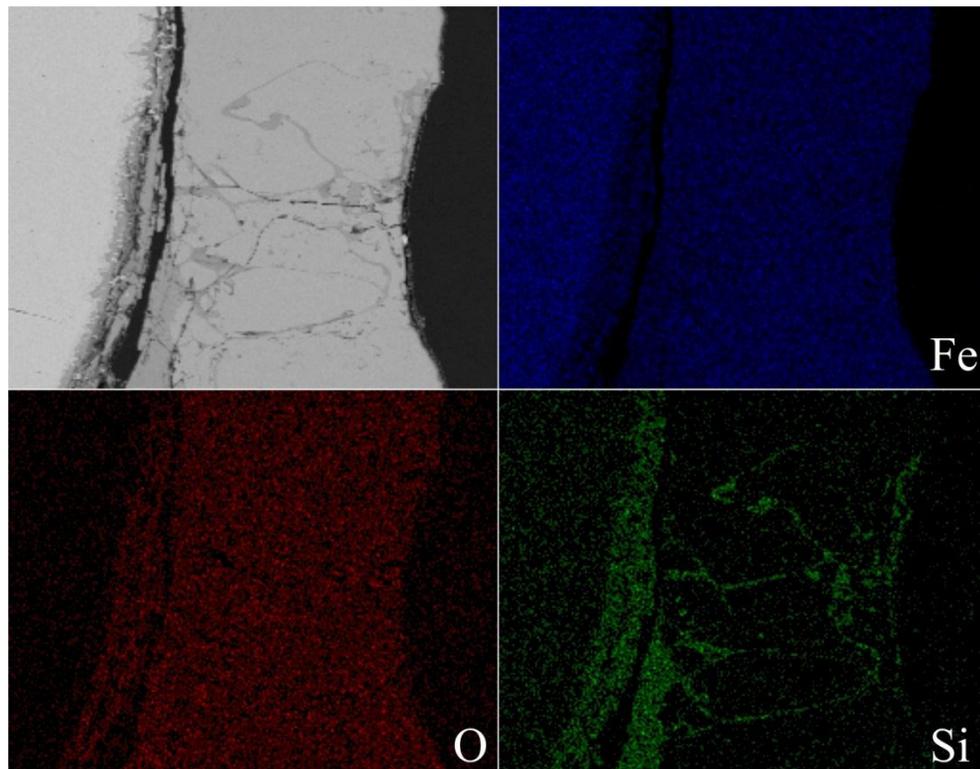


Figura 4.37. Distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio en la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas.

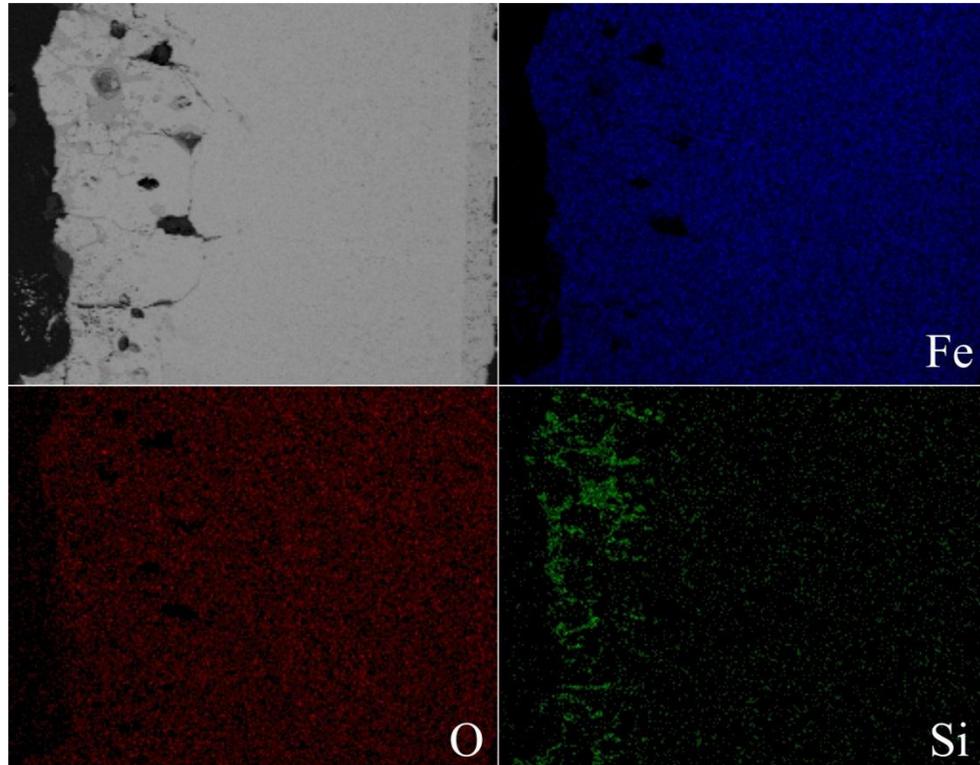


Figura 4.38. Distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio en la capa de óxido desprendida de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas.

La Figura 4.39 presenta los resultados del análisis realizado a la superficie oxidada de esta muestra la cual presentó una superficie mucho más uniforme que la muestra que se oxidó a la misma temperatura pero durante una hora, debido precisamente a un mayor tiempo de exposición. Una diferencia considerable entre esta muestra y las demás tratadas a diferentes condiciones y de diferentes materiales es la aparición de algunas porosidades superficiales; sin embargo no es posible concluir alguna particularidad sobre ello debido a que no en todas las muestras fue posible observar la capa más externa de óxido, por lo que es imposible asegurar que no existieron este tipo de poros en las demás muestras.

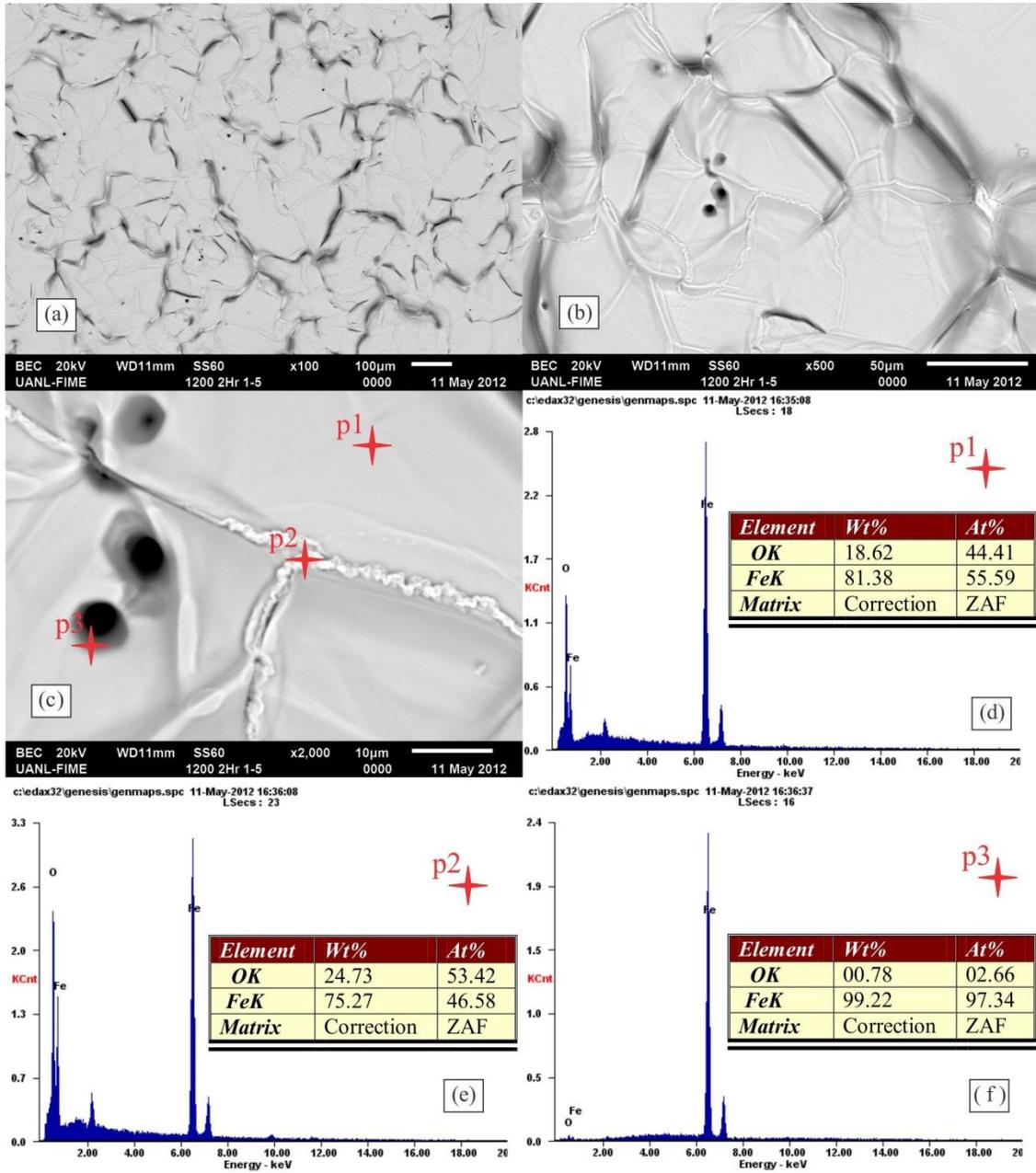


Figura 4.39. Resultados del análisis superficial del oxido generado en la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1200°C durante 2 horas. (a) – (c) Micrografías de la superficie de la muestra. (d) – (f) Espectros químicos de los puntos marcados en la micrografía del inciso (c).

4.3.3 Acero con 2.5% de silicio

4.3.3.1 Acero oxidado durante 1 hora

Las muestras de acero con 2.5% de silicio, así como las muestras de acero con 3.0% de silicio oxidadas a 1200°C presentaron un cambio considerable en la morfología de la capa de óxido respecto a las muestras con menores contenidos de silicio. En la Figura 4.40 se presentan los resultados obtenidos al analizar de manera transversal la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora. Una de las diferencias más notorias es la manera en que el eutéctico líquido, marcado en la micrografía del inciso (a) de la figura por el punto 3, ocupa una gran parte de la capa de óxido y que además, su morfología transversal sugiere un ataque severo al metal abriéndose camino por los límites de grano del mismo encapsulando finalmente algunos granos de hierro como el mostrado por el punto 5 mostrado en la micrografía. Es muy probable que estos nódulos de hierro se hayan formado debido al movimiento del silicio hacia la fayalita líquida o en una última instancia de la solidificación debido a una segregación del hierro. Es posible observar también que el óxido de hierro, en particular la wustita, no solamente aparece entre la fayalita y la interfaz óxido-gas; también existe dentro del eutéctico en forma dendrítica. Esto concuerda con los resultados obtenidos en un estudio realizado por M. Diez y coautores [28] en el que también se observaron este tipo de morfologías para muestras de acero con 3.3% de silicio tratada a 1230°C. Es importante señalar que en dicho estudio, los aceros estudiados tenían contenidos de silicio mayores a los estudiados para este proyecto siendo el acero con 3.3% de silicio el que poseía el menor contenido de este elemento. La forma dendrítica de la wustita sugiere que esta parte de la capa de óxido está formada principalmente por lo que fue

una mezcla eutéctica de wustita y fayalita, que de acuerdo al diagrama de fases de la oxidación del silicio en presencia del hierro mostrado en la Figura 2.12 presentada en el capítulo 2, existe una composición hipoeutectoide de alrededor de un 20% de SiO_2 .

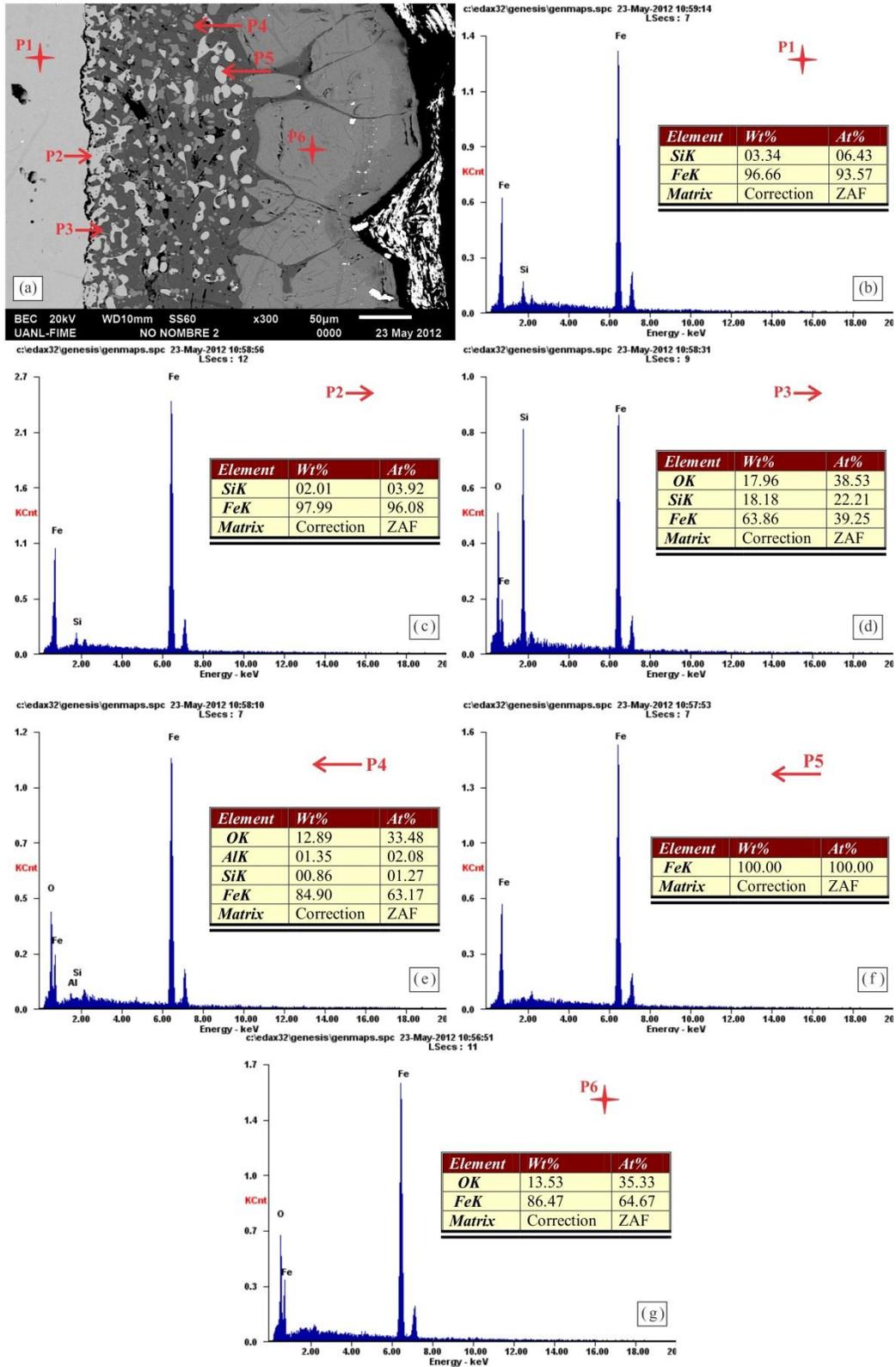


Figura 4.40. (a) Micrografía del análisis transversal de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1200°C durante 1 hora. (b) – (g) Espectros de composición química de los puntos mostrados en la micrografía del inicio (a).

La Figura 4.41 presenta el mapeo de dispersión de los elementos hierro, oxígeno y silicio realizado para esta muestra. Es posible observar mediante este mapeo y la micrografía presentada en la figura anterior que esta muestra presenta una similitud importante respecto a las demás muestras analizadas oxidadas a 1200°C que es la existencia de caminos o surcos de fayalita líquida que corren hacia la superficie.

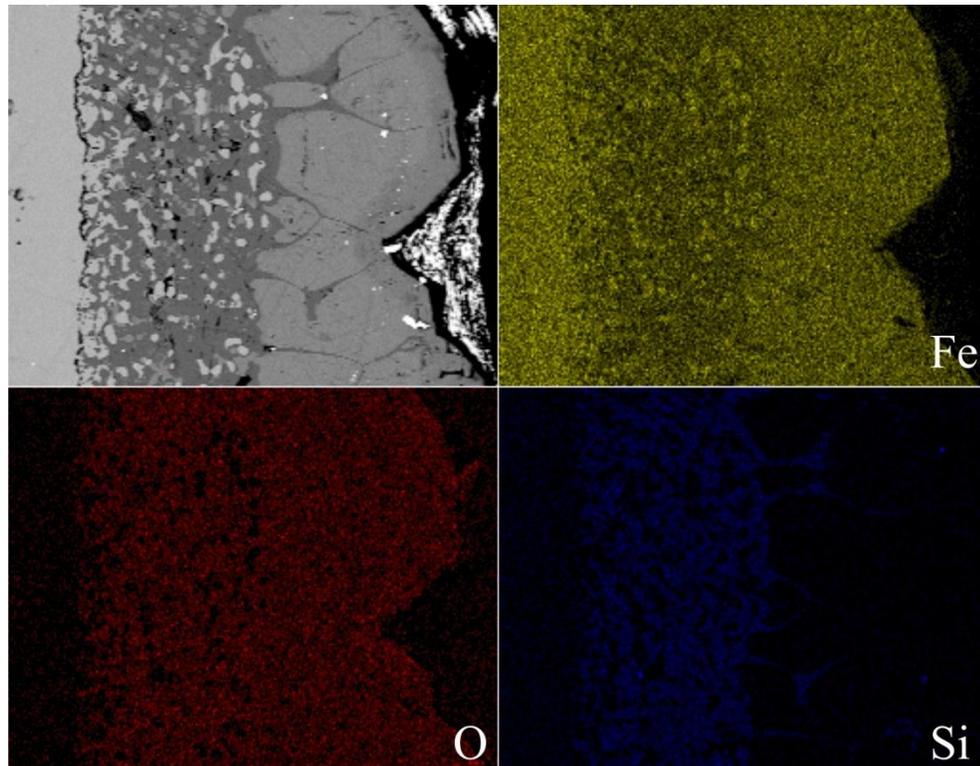


Figura 4.41. Dispersión de los elementos hierro, oxígeno y silicio de la sección transversal analizada de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora.

En la Figura 4.40 y 4.41 se presentan los resultados del análisis de la superficie oxidada de esta muestra. Esta muestra presenta diversas morfologías en la superficie de su capa de óxido y como es posible observar, algunas de ellas son similares a las vistas en muestras anteriores, tal como los granos triangulares o en forma piramidal presentados en la imagen del inciso (a) y (b) de la Figura 4.42, cuya morfología es

similar a la presentada por la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1100°C durante 1 hora. Es posible observar también que aunque una gran parte de la superficie tiende a ser uniforme, existen algunos huecos como el mostrado en la imagen del inciso (c) de la misma figura. Al analizar la muestra a mayores magnificaciones fue posible notar la presencia de estructuras de forma tubular cuya apariencia asemeja a la de gusanos. Es posible observar que estas formas corresponden claramente a la morfología presentada por las cápsulas rodeadas por el eutéctico líquido. Así mismo estas estructuras se encuentran por debajo de la capa externa del óxido y muy probablemente estas morfologías distintas del óxido son visibles debido a la caída de ciertas zonas de dicha capa. Este tipo de morfologías tubulares que presentan también una gran cantidad de huecos entre sí sugieren la presencia previa de óxido líquido entre ellas que en algún momento del proceso de oxidación pudo haberse caído, al igual que las zonas de la capa externa que hacen visibles dichas morfologías. Es posible también observar en la imagen (c) una zona en la que observa una especie de escamas de óxido alrededor de los huecos de óxido lo que permite conocer un posible mecanismo de la caída del material. En la imagen (f), particularmente es posible observar material en forma de vello, forma que comúnmente se conoce por su término en inglés como "whiskers" que debido a las morfologías observadas y a la literatura [32] sugiere la presencia de hematita.

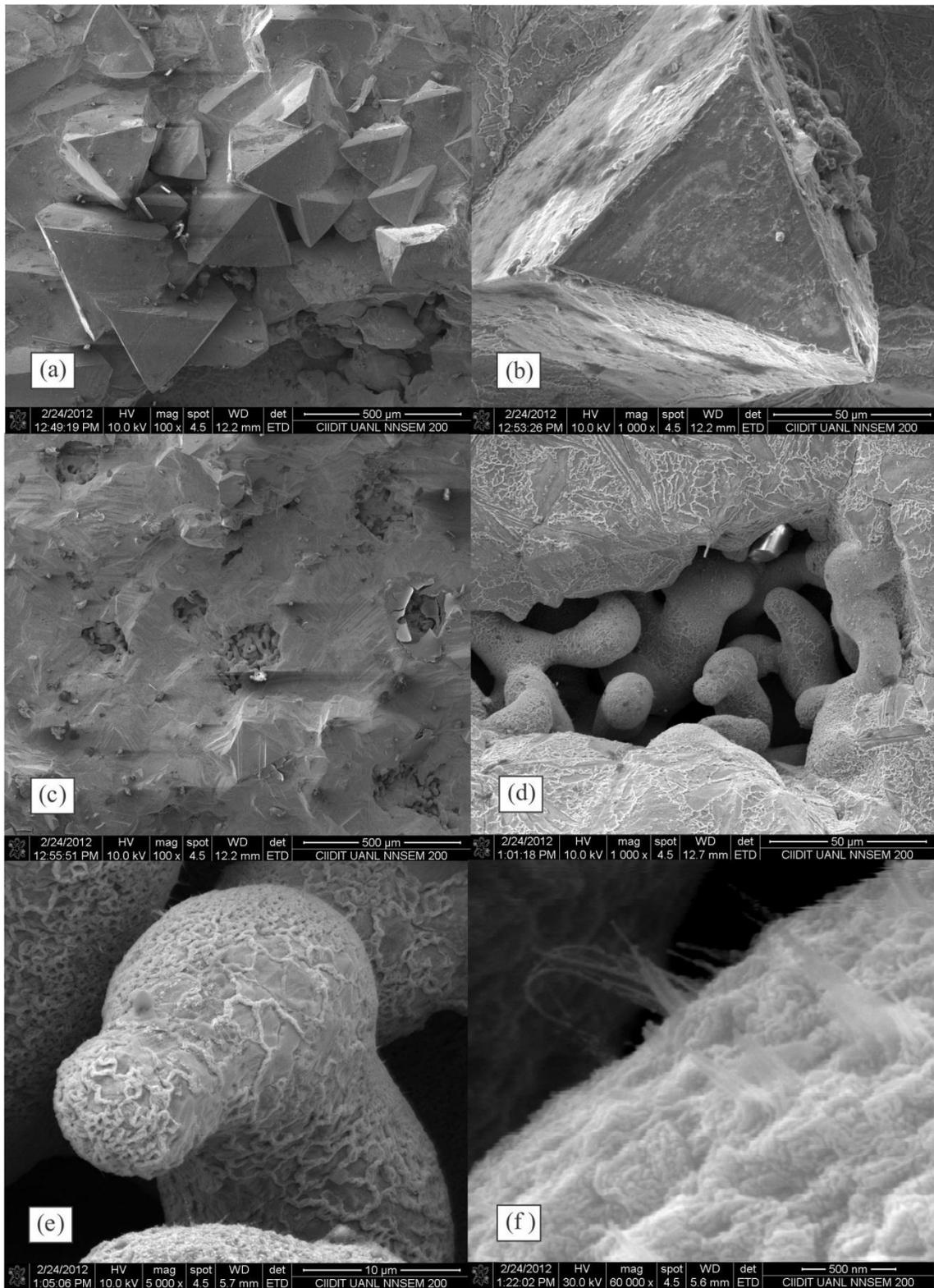


Figura 4.42. Micrografías de la superficie oxidada de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora (Primera zona analizada).

La Figura 4.43 presenta otro tipo de morfologías encontradas en la misma muestra. En la imagen del inciso (a) de esta figura se presentan algunas zonas que concuerdan con la morfología superficial regular vista en las primeras imágenes de la figura anterior. Además de esto, se puede apreciar en la zona inferior izquierda de esta imagen las morfologías tubulares tipo gusano vistas en la otra zona de la muestra; sin embargo, del lado derecho de la imagen se observan morfologías completamente distintas a las ya mencionadas de modo que se tomó una imagen a mayores aumentos de la zona. Las imágenes de los incisos (b) a (e) presentan dicha zona a diversas magnificaciones. Se observa claramente una morfología propia de crecimiento dendrítico lo que sugiere la solidificación de un material que previamente se encontró en un estado líquido lo que concuerda con las morfologías observadas en el análisis transversal de la muestra. Es importante señalar que de acuerdo a dicho análisis transversal, la mezcla estaba conformada por fayalita y wustita en estado líquido, de modo que la posibilidad de ver estas dendritas y huecos entre cada una de ellas puede ser debido a que la fayalita, antes de su proceso de solidificación se desprendió del material, de modo que solamente la wustita líquida tuvo oportunidad de solidificar durante el proceso de enfriamiento en esa zona en particular.

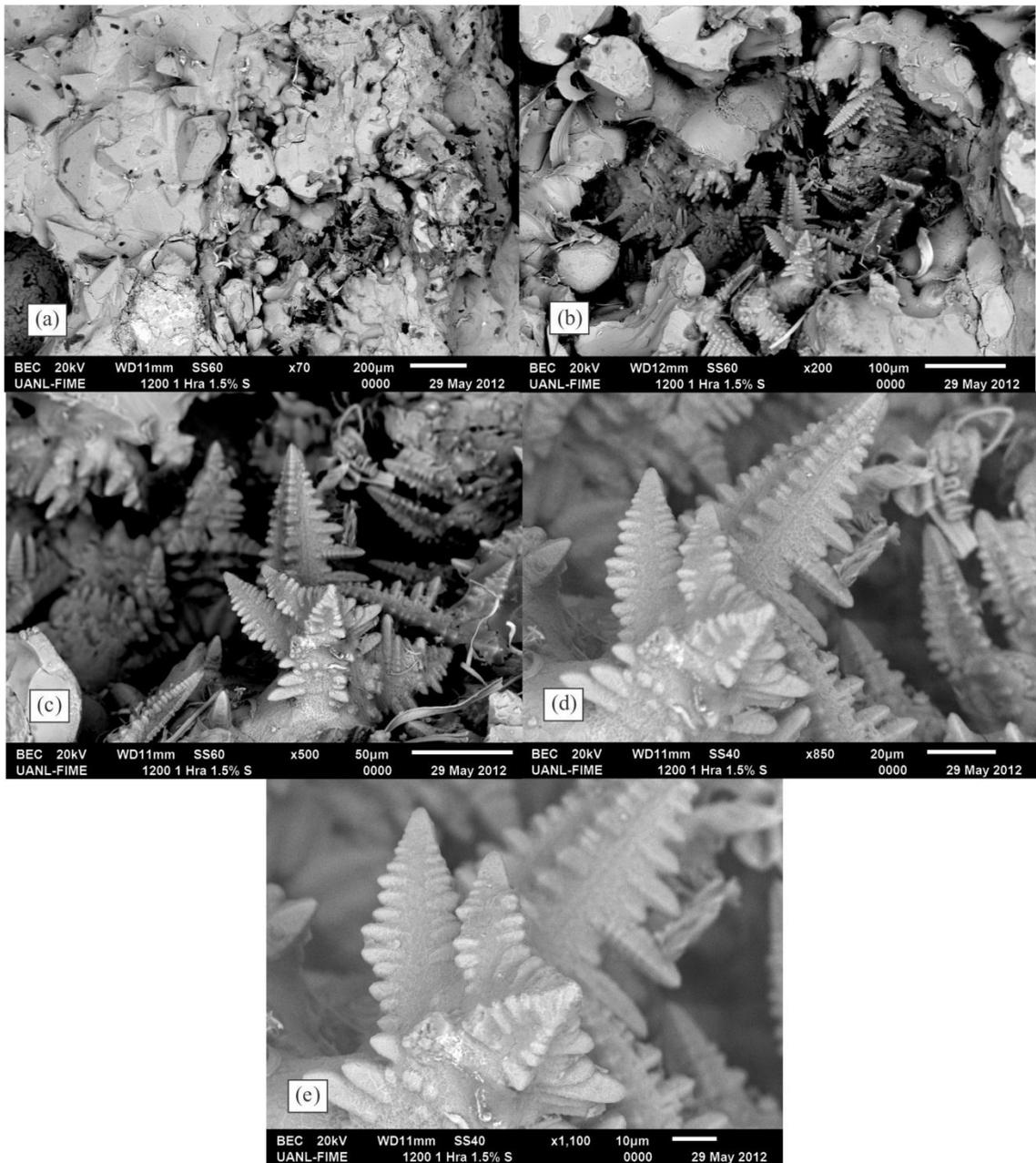


Figura 4.43. Micrografías de la superficie oxidada de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora (Segunda zona analizada).

4.3.3.2 Acero oxidado durante 2 horas

La Figura 4.44 presenta los resultados del análisis transversal de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada, también a 1200°C pero durante dos horas. Este análisis permite observar el mismo comportamiento sucedido en la muestra anterior cuya única diferencia fue el tiempo de oxidación. Es posible observar que el ataque presentado en esta muestra es mayor debido al mayor tiempo de exposición de la muestra a alta temperatura. Así mismo se observa con mayor claridad la manera en la que el óxido líquido va penetrando en el metal y encapsulándolo logrando así un mayor ataque.

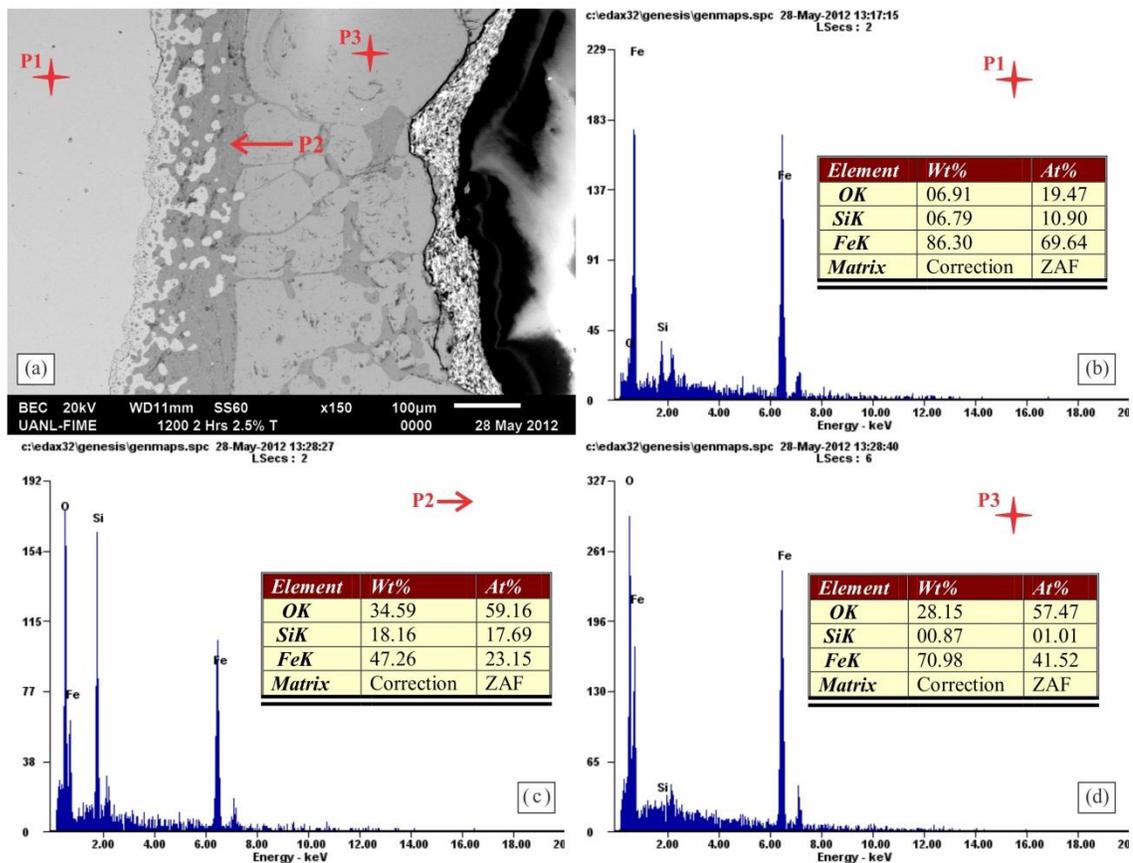


Figura 4.44. Resultados del análisis transversal de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas. (a) Micrografía de la zona transversal analizada. (b) – (d) Espectros de composición química de los puntos marcados en la micrografía del inciso (a).

La Figura 4.45 presenta el mapeo de dispersión de los elementos hierro, oxígeno y silicio a través de la zona transversal analizada para esta muestra. Gracias a este mapeo se muestran claras las similitudes de esta muestra con las vistas anteriormente al presentar caminos de óxido líquido que tienden hacia la superficie.

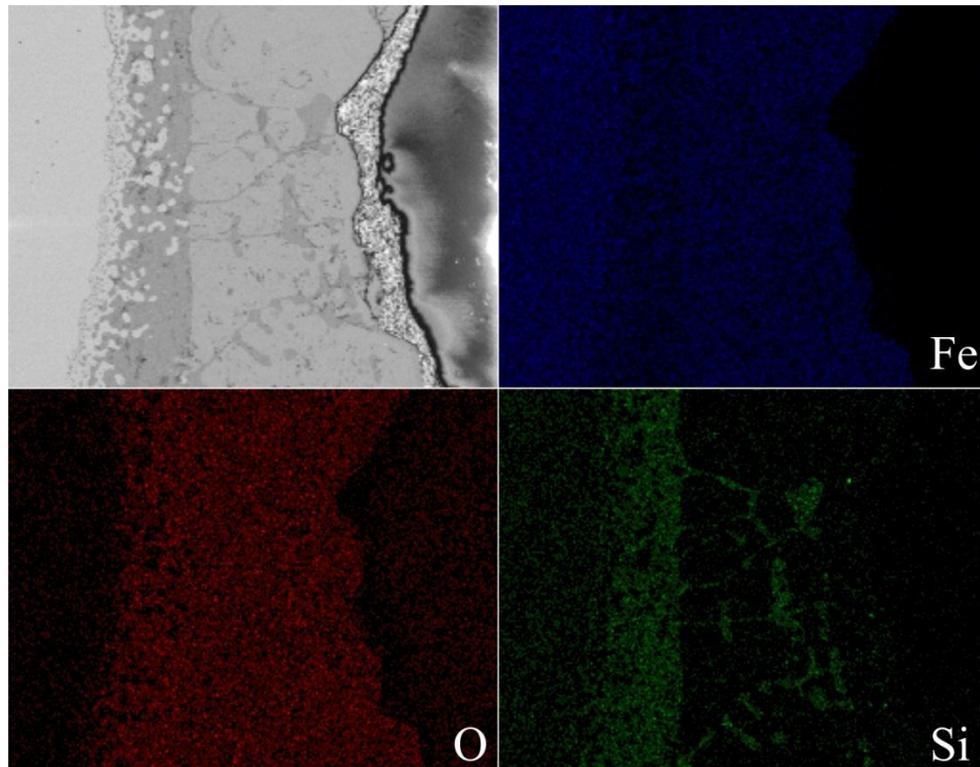


Figura 4.45. Resultados del análisis transversal de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas. (a) Micrografía de la zona transversal analizada. (b) – (d) Espectros de composición química de los puntos marcados en la micrografía del inciso (a).

De la Figura 4.46, que muestra las micrografías obtenidas del análisis de la superficie oxidada de esta muestra, es posible resaltar que a un tiempo de oxidación mayor existe una uniformización en la morfología superficial, lo que impide observar morfologías como las presentadas por la muestra oxidada bajo las mismas condiciones que esta muestra, pero con un tiempo de oxidación menor.

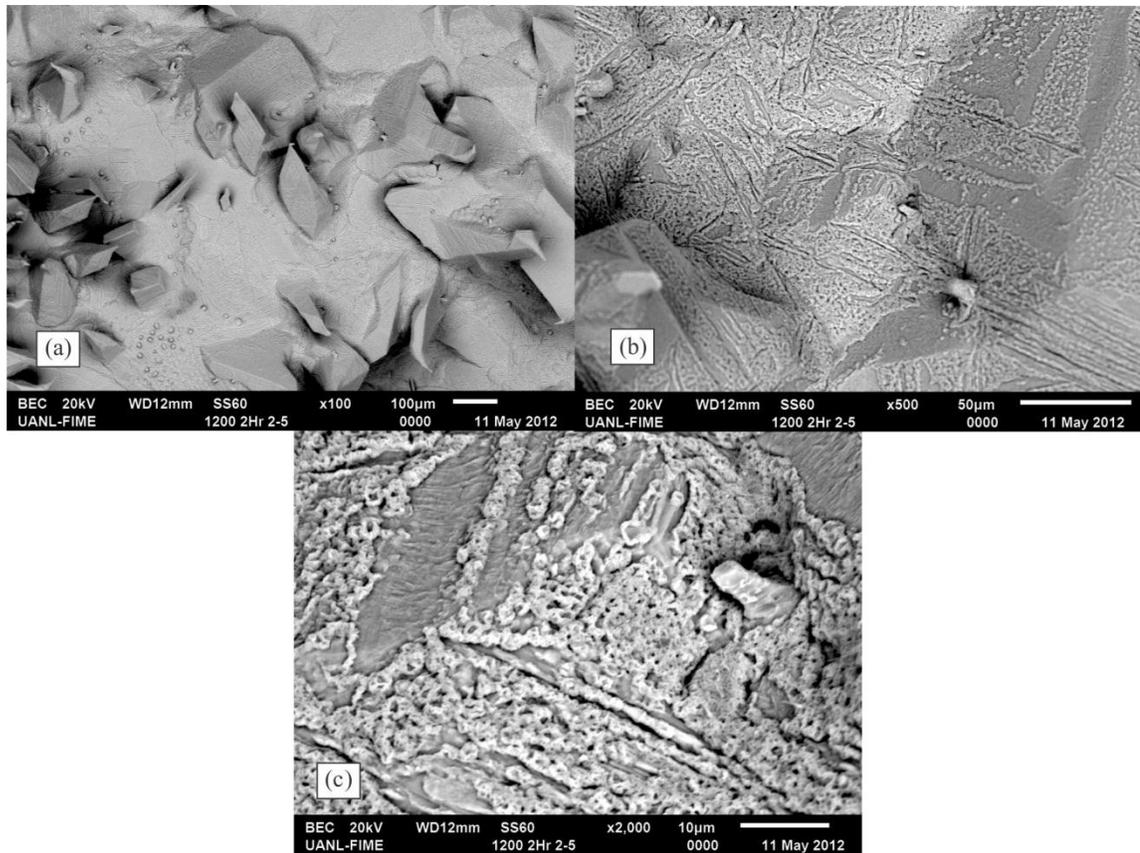


Figura 4.46. Resultados del análisis transversal de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas. (a) Micrografía de la zona transversal analizada. (b) – (d) Espectros de composición química de los puntos marcados en la micrografía del inciso (a).

4.3.4 Acero con 3.0% de silicio

4.3.4.1 Acero oxidado durante 1 hora

A continuación se presentan los resultados obtenidos del análisis de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora. En la Figura 4.47 se muestra una micrografía de una zona transversal de la muestra analizada y los espectros químicos de los puntos analizados. Como se puede observar de la micrografía, es posible detectar diferentes zonas en la capa de óxido. El punto 3 de la micrografía muestra una zona con alto contenido de óxido de silicio, lo que puede representar parte de una capa

de sílice en la interfaz entre la capa de óxido y el metal de la muestra tal como lo presentado en las muestras de acero con la misma cantidad de silicio oxidada a una temperatura menor (1100°C, Figura 4.20 y 4.22). Es posible también observar que existen nódulos de fayalita cuya morfología sugiere que esta fase se encontró en un estado líquido y solidificó. Es importante hacer notar que la capa de óxido es pequeña en comparación a las demás muestras observadas lo cual se debe a que una gran parte de la capa se desprendió durante el manejo de la muestra; sin embargo, la información que se obtiene de esta muestra es de suma importancia ya que sugiere una etapa previa del panorama general visto para las demás muestras cuyo contenido de silicio es igual o mayor a 2.5% y que han sido tratadas a 1200°C. Lo que se puede observar en la micrografía es la parte más cercana al metal de la capa de óxido y sugiere que al momento en que el oxígeno se hace presente en el sustrato y comienza la oxidación preferente del silicio, este elemento comienza a migrar hasta formar cúmulos de sílice o fayalita promoviendo una escasez del elemento en los alrededores (punto 4).

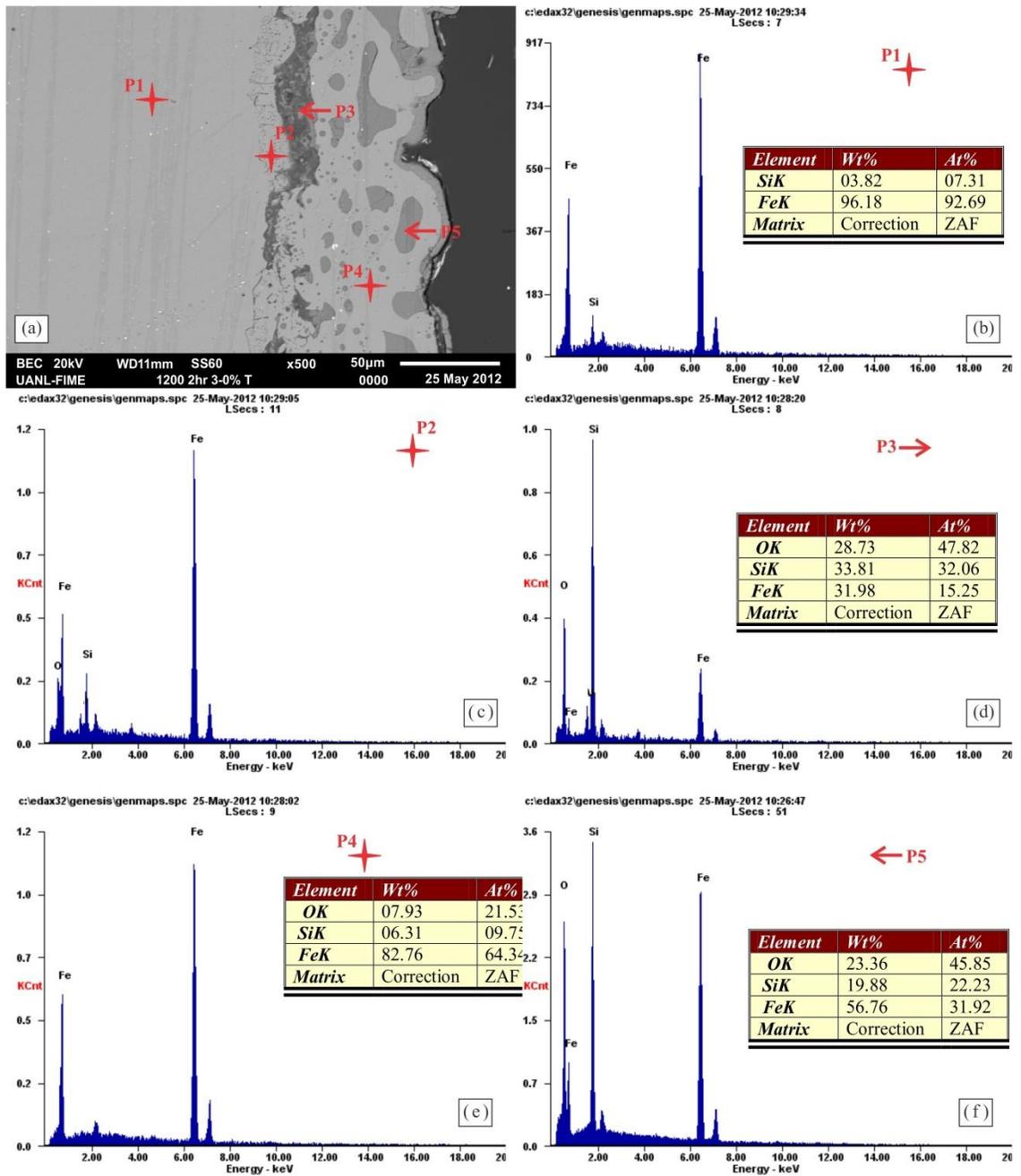


Figura 4.47. (a) Micrografía obtenida del análisis transversal realizado a la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora. (b) – (f) Espectros de composición química de los puntos marcados en la micrografía del inciso (a).

La Figura 4.48 muestra claramente la manera en la que se distribuye el silicio para formar una capa consistente de sílice y en la formación de cúmulos de fayalita. Además muestra el mapeo de la distribución de los elementos hierro y oxígeno.

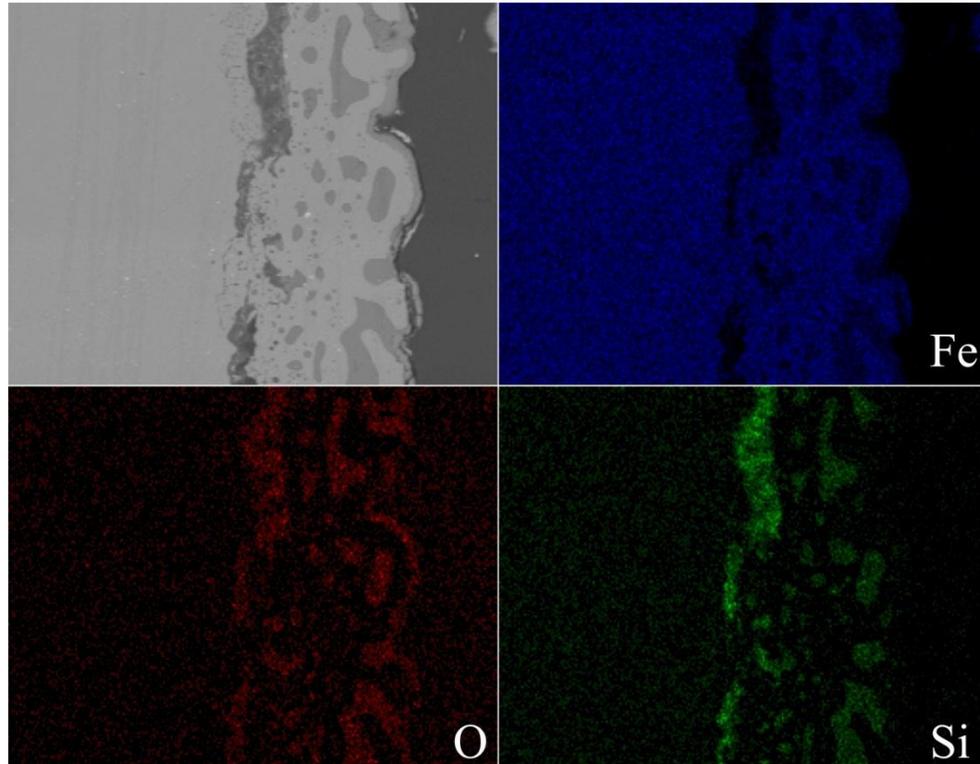


Figura 4.48. Distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio en la zona transversal analizada de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora.

La Figura 4.49 presenta las micrografías resultantes del análisis de la superficie oxidada de esta muestra. Esta muestra cuenta con morfologías superficiales vistas en las muestras anteriores formando así granos triangulares o piramidales pero a la vez, es posible visualizar algunas zonas en las que existen algunos huecos. La imagen del inciso (c) de la figura presenta este tipo de zonas que posteriormente se amplifican en las imágenes (d) y (e). Es posible observar en la imagen del inciso (d) que la superficie se torna escamosa alrededor del hueco y en la imagen (e) se pueden observar, al interior del

huevo, las morfologías tipo gusano similares a las observadas en la muestra de acero con 2.5% de silicio tratada bajo las mismas condiciones que esta muestra.

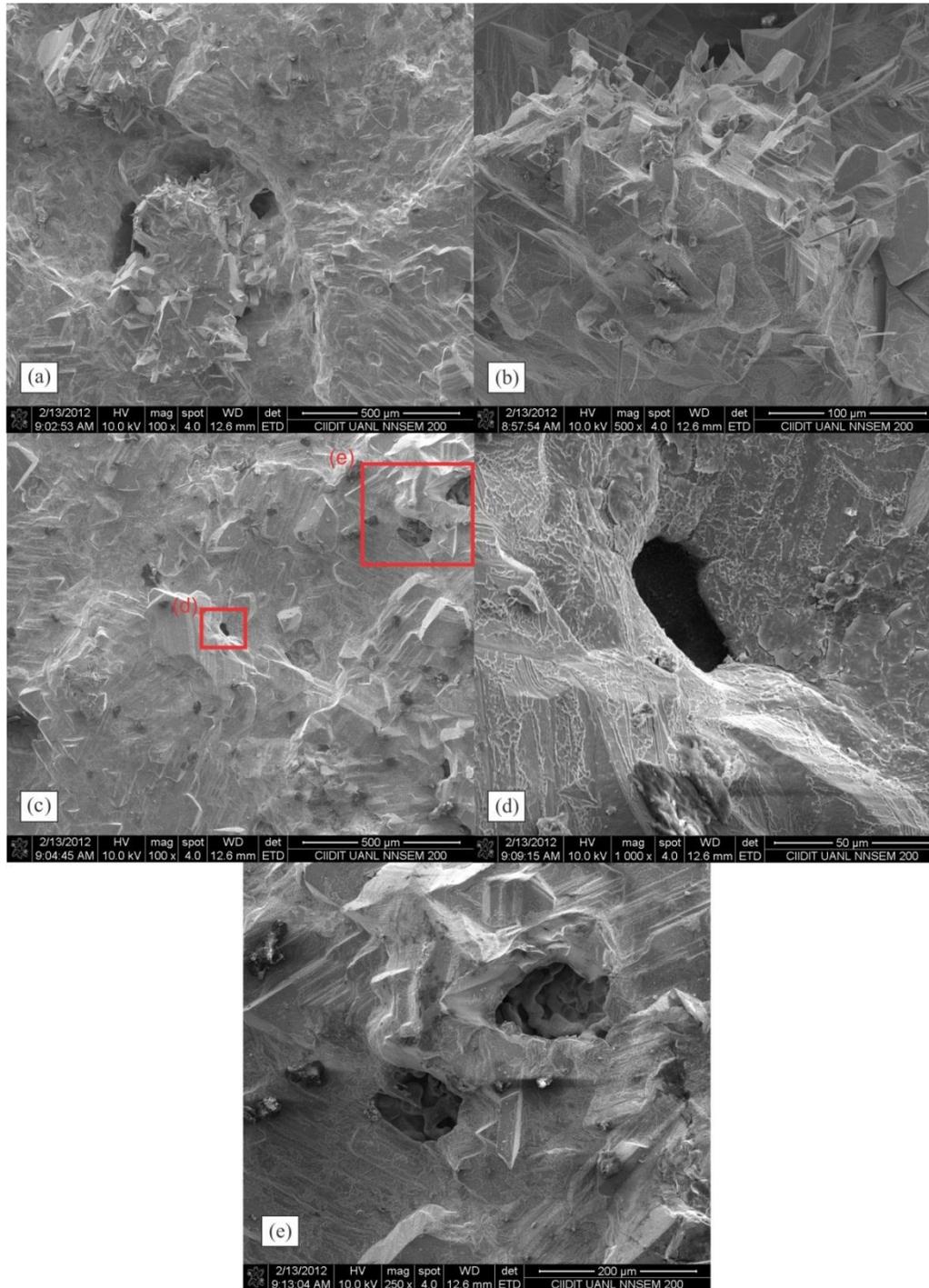


Figura 4.49. Resultados del análisis superficial de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora.

4.3.4.2 Acero oxidado durante 2 horas

Debido a que la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas no perdió su capa de óxido es posible ver de una manera más consistente mediante la Figura 4.50 la gran similitud que existe entre este material y el acero con 2.5% de silicio al oxidarse a 1200°C. Primeramente es posible observar la manera en que la fayalita líquida ataca el sustrato y así mismo la misma mezcla líquida tiende a rodear o encapsular granos del metal con déficit de silicio debido a la migración de este elemento hacia la fayalita. Es notorio que la parte más cercana al metal de la capa es sumamente similar a la morfología observada para la muestra anterior, lo que indica precisamente que la muestra oxidada a 1200°C durante una hora perdió una parte importante de la capa de óxido.

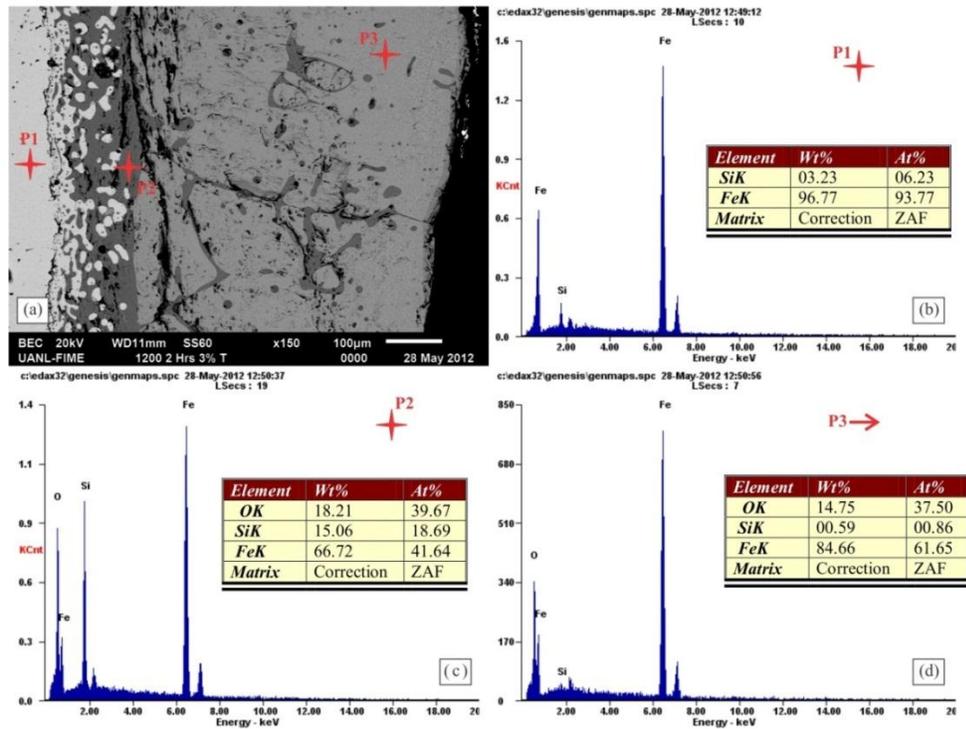


Figura 4.50. (a) Micrografía de la zona transversal analizada de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora. (b) – (d) Espectros de composición química de los puntos mostrados en la micrografía del inciso (a).

En la Figura 4.51 se presentan los resultados del mapeo de distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio realizado en la zona transversal analizada de esta muestra. Como se muestra en las imágenes, también para esta muestra la fayalita líquida atacó la parte de la capa de óxido constituida por wustita penetrándola a través de grietas formadas en dirección hacia la superficie.

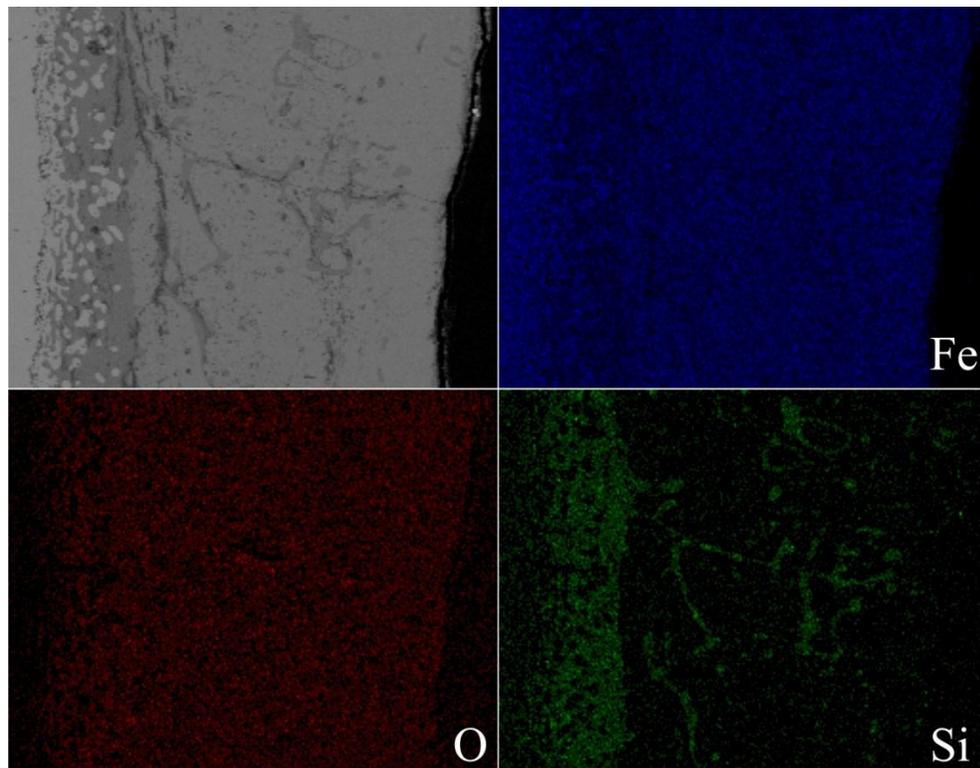


Figura 4.51. Dispersión de los elementos hierro, oxígeno y silicio a través de la zona transversal analizada de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas.

La morfología de la superficie oxidada de esta muestra, como se puede apreciar en la Figura 4.52, es más uniforme; sin embargo también presenta algunas grietas. Cabe señalar que esta muestra conservó una mayor parte de su capa de óxido por lo que no es posible ver las mismas morfologías vistas en la muestra anterior, la cual, debido a la

pérdida de una parte de su superficie, mostró algunas formas que se encontraban por debajo de ella.

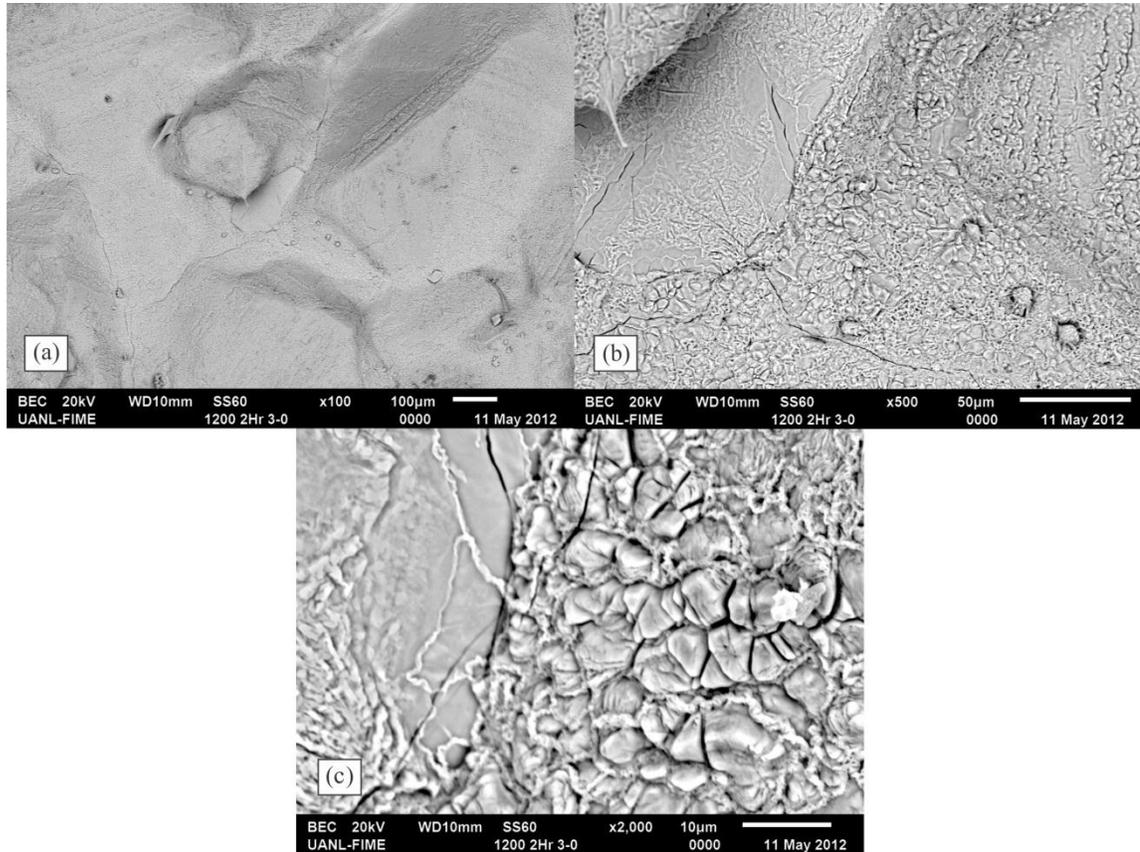


Figura 4.52. Micrografías resultantes del análisis realizado a la superficie oxidada de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas.

4.3.5 Análisis general de las muestras oxidadas a 1200°C

Existieron similitudes muy notorias entre todas las muestras oxidadas a 1200°C siendo la principal, la presencia de mezcla eutéctica líquida de fayalita y wustita en la interfaz metal-óxido como era de esperarse de acuerdo a algunos estudios realizados previamente siendo algunos ejemplos los estudios realizados por M. Díez y coautores [28] y por Fukugawa y coautores [25]. Además de esto, fue posible observar que en

todas las muestras existió un ataque severo al metal debido precisamente al óxido líquido.

Otra de las similitudes que existen entre las muestras oxidadas a 1200°C fue la existencia de grietas que favorecen el flujo de óxido líquido que tendía hacia la superficie. La mayor parte de la capa de óxido está formada por óxido de hierro y durante el tiempo en el que la fase de óxido líquida permanece en este estado, tiende a atacar el óxido de hierro desde abajo formando canales entre los granos del material. Esto concuerda con los estudios realizados por B. Sauerhammer y coautores [33] quienes estudiaron el efecto de la fase líquida en la formación del óxido a altas temperaturas en aceros aleados con aluminio y silicio.

Es importante destacar que las muestras de acero con 2.5% y 3.0% de silicio presentaron algunas diferencias considerables respecto a las muestras con 0.5% y 1.5% de silicio. En las muestras cuyo contenido de silicio es mayor, fue posible observar una capa de óxido líquido de un grosor considerablemente mayor respecto a las muestras con un contenido de silicio menor. Así mismo, esta parte de la capa presentaba morfologías diferentes. En la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada durante una hora fue posible observar la existencia de una mezcla líquida de óxido en la que fue posible detectar mezclas de fayalita y wustita que por su morfología y por la temperatura es posible decir que existió en un estado líquido y además, FeO en forma de dendritas lo que indica que previamente existió en estado líquido. Esto concuerda con los estudios realizados por M. Diez y coautores [28] quien al tratar acero con 3.32% de silicio a 1230°C encontró este tipo de morfologías, tal como se puede observar en la Figura 4.53.

Así mismo, Cheng-Hsien Yang encontró morfologías similares al tratar acero con 2% de silicio a 1200°C. Es posible observar una micrografía de sus resultados en la Figura 4.54

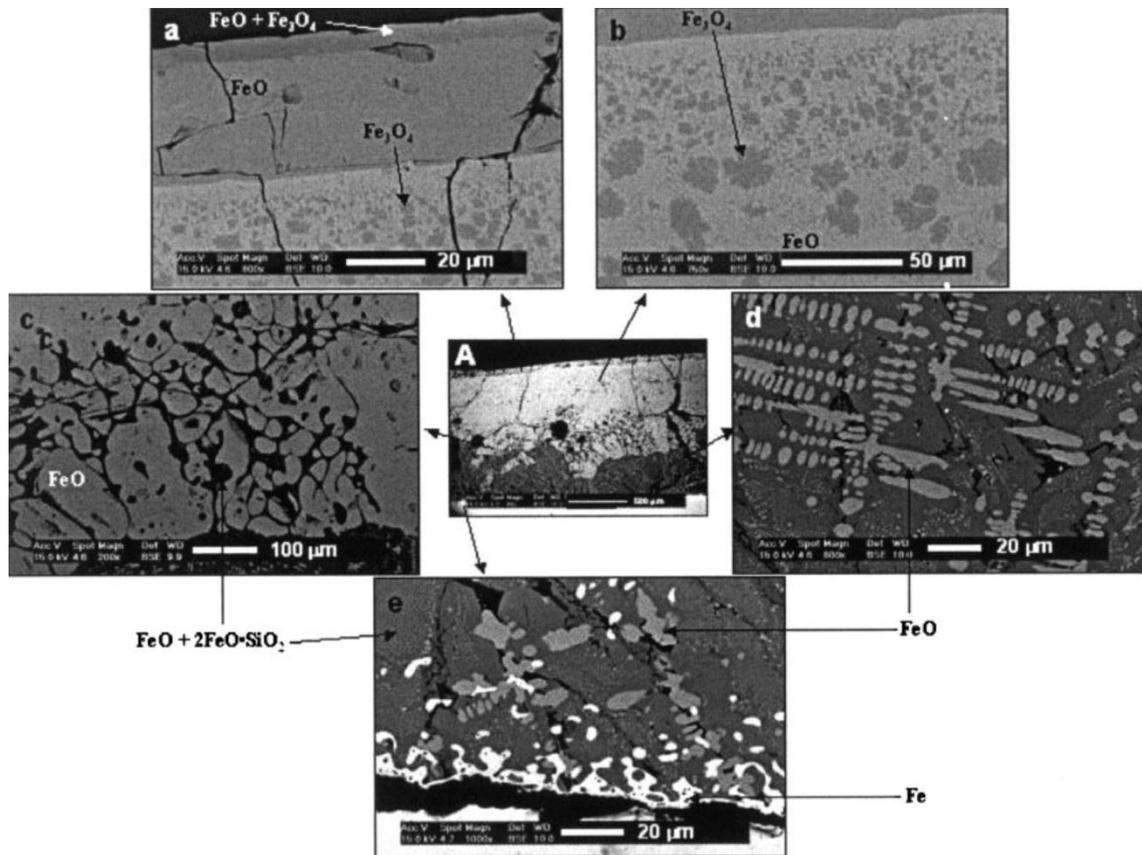


Figura 4.53. Micrografías transversales de un acero con 3.36% de silicio oxidada a 1230°C. [28]

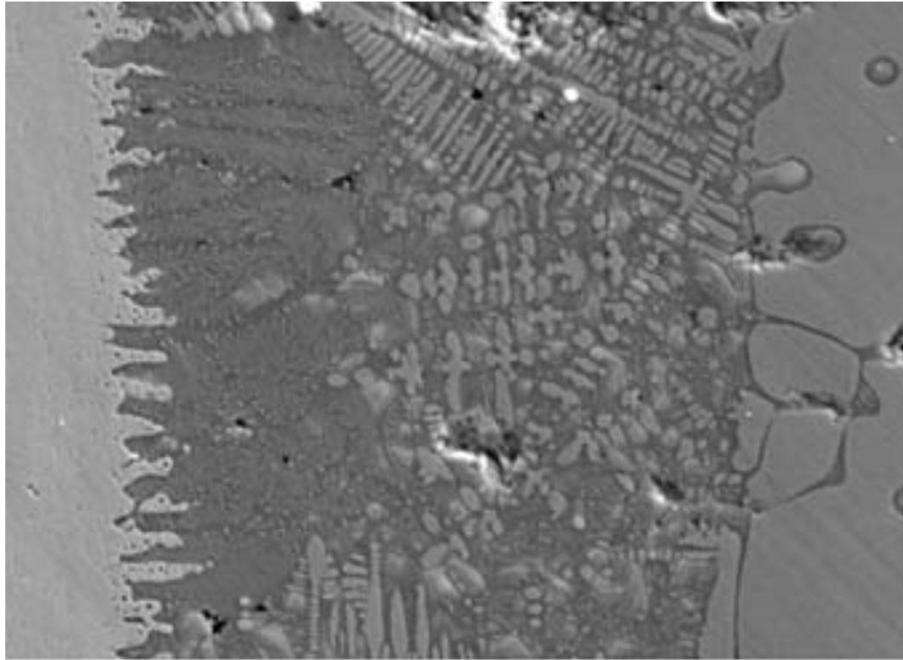


Figura 4.52. Micrografías transversales de un acero con 2% de silicio oxidada a 1200°C. [34]

Fue posible observar además un mecanismo de ataque importante para estas muestras de modo que el compuesto de óxido ($\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{SiO}_4$) líquido penetra el sustrato a través de los límites de grano encapsulando granos de FeO y del metal lo que eventualmente, una vez que sucede la solidificación del compuesto, produce una morfología tipo ancla. Este término ha sido definido por distintos autores con la finalidad de explicar el efecto que este tipo de morfología produce al promover un proceso de decapado complicado. Tal es el caso de Okita y coautores [29] quienes reportaron que el límite de grano del componente eutéctico dificultaba el proceso de decapado debido a este efecto por el cual, el óxido está firmemente conectado con el acero. Además, Tuck y Barlow [30] resaltaron que debido a la profundidad que el componente eutéctico llega a tener al momento de penetrar el sustrato dificulta los procesos de decapado.

Otro aspecto importante a mencionar es que para las muestras de acero con 3.0% de silicio oxidadas a 1200°C, fue posible observar una capa más consistente de sílice tal como sucedió para las muestras oxidadas a 1100°C. Esto concuerda con los estudios realizados por C.W. Tuck y coautores y por R.C. Logani y coautores quienes reportan la existencia de una concentración crítica de silicio para la existencia de una capa consistente de silicio capaz de proteger al hierro de una oxidación rápida añadiendo una cantidad suficiente de dicho elemento pasivante de tal modo que la capa protectora no falle. El contenido crítico reportado para lograr este efecto es cercano al 3% de silicio [35].

En la Figura 4.53 se muestra una gráfica que presenta la medición de la capa de fayalita/sílice para cada muestra oxidada a 1200°C en los distintos tiempos en los que se realizó la oxidación. Como puede apreciarse, para mayores contenidos de silicio, el espesor de la capa de fayalita es mayor, lo que concuerda con los resultados recientemente obtenidos por Gabriela Martínez y coautores [36]. Para el caso de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora, esto no se cumple, pero es debido a que no fue posible tener una medición completa debido a la ya mencionada pérdida de una gran parte de la capa de óxido. Es notorio también, que conforme los tiempos de oxidación son mayores, el grosor de la capa de fayalita también se vuelve mayor.

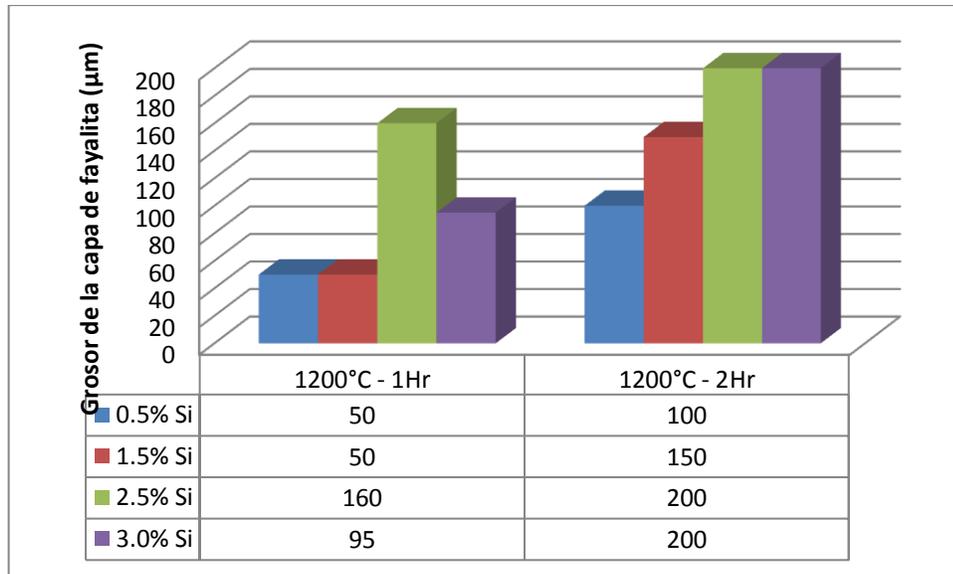


Figura 4.55. Comparación gráfica de los grosores de fayalita en la capa de óxido.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

5.1 Conclusiones

1. La composición química del material, la temperatura a la que es expuesto, así como el tiempo de exposición, son factores de suma importancia para definir el fenómeno de oxidación y los mecanismos por los cuales se rige.

2. La formación de fayalita es predominante en la interfaz metal-óxido de modo que la zona más externa de la capa de óxido está compuesta por diversos óxidos de hierro.

3. Conforme el contenido de silicio fue mayor, las muestras tendieron a formar zonas más gruesas de fayalita o sílice y capas de óxidos de hierro de menor grosor.

4. Mayores tiempos de exposición lograron zonas de fayalita o sílice de mayor grosor debido a una mayor oportunidad de difusión del silicio desde el sustrato pero también promueven óxidos de hierro más gruesos.

5. Las muestras cuyo contenido de silicio es de 3% presentaron la formación de una capa de sílice (SiO_2) continua, lo que concuerda con los estudios realizados por diferentes autores en los que señalan la existencia de un porcentaje de concentración crítico para su formación. Esto promueve un efecto pasivante, lo que indica una mayor protección a la oxidación, debido a este componente de la capa de óxido.

6. La mezcla eutéctica de fayalita y wustita que se presenta en la interfaz metal-óxido para las muestras oxidadas a 1200°C tiende a atacar el sustrato y, así mismo, el resto de la capa de óxido formada en su mayor parte por wustita formando grietas o surcos perpendiculares a la superficie.

7. Las muestras oxidadas a 1200°C cuyo contenido de silicio es mayor o igual a 2.5% presentaron diferencias considerables al compararlas con las muestras cuyo contenido es menor:

- Presentaban una capa de óxido líquido de mayor grosor con una morfología distinta presentando una mezcla de fayalita y wustita líquida revelando la existencia de una composición hipoeutectoide.
- Presentaban la formación de estructuras tipo dendritas debido a la solidificación de la wustita durante el enfriamiento.
- El sustrato fue severamente atacado por el óxido líquido el cual, a la vez, promovió la oxidación preferencial del silicio de modo que los granos del sustrato que presentaban una escasez de dicho elemento, fueron encapsulados por el eutéctico líquido formando así estructuras tipo gusano.

8. Las muestras oxidadas a 1200°C, sobre todo aquellas con contenidos mayores de silicio presentaron un ataque severo al sustrato lo que promovió la formación de estructuras tipo ancla lo que sugiere una gran dificultad para un proceso de decapado posterior. El efecto contrario sucede en las muestras oxidadas a 1100°C cuyas microestructuras sugieren que el desprendimiento de óxido sucede de manera más sencilla facilitando así un proceso posterior de descascarado y decapado.

9. Las morfologías superficiales de los óxidos estudiados sugieren que la composición química promueve diferentes mecanismos de difusión del óxido por lo que existen diferentes patrones de crecimiento para cada composición de silicio. Fue posible observar también la existencia de diferentes etapas de crecimiento de acuerdo al tiempo de oxidación de modo que las morfologías fueron distintas para las muestras oxidadas durante una hora al compararlas con las muestras oxidadas durante dos horas.

10. Los contenidos altos de silicio promueven un efecto protector durante un proceso de oxidación; sin embargo, cuando la oxidación se realiza a temperaturas mayores a la del eutéctico de wustita y fayalita (1177°C) se promueve un efecto contrario, de modo que se genera un daño más severo en el material, dificultando un proceso de decapado posterior.

5.2 Trabajo a futuro

De este trabajo surge una hipótesis importante que sugiere que los altos contenidos de silicio en los aceros dejan de tener un efecto protector si son tratados a temperaturas cercanas al eutéctico (1177°C) debido a que el daño generado en el material se vuelve más severo, lo que promueve mayores dificultades para procesos posteriores importantes para la industria de los aceros eléctricos, como lo es el decapado.

Será de suma importancia continuar este proyecto de modo que sea posible comprobar esta hipótesis realizando un proceso controlado de decapado sobre las muestras y comparar los efectos surgidos debido a los diferentes contenidos de silicio, distintas temperaturas y tiempos de oxidación. Se espera así mismo, conocer los efectos que estas condiciones generan en el acabado superficial de los aceros después del proceso de decapado.

Además, será importante conocer a fondo la cinética de oxidación para estos materiales en particular y estas condiciones de oxidación ya que permitirá conocer de manera cuantitativa los efectos causados por dichas condiciones.

REFERENCIAS

- [1] Yu-Ling Yang, Cheng-Hsien Yang, Szu-Ning Lin, Chih-Hsiung Chen, Wen-Ta Tsai, “Effects of Si and its content on the scale formation on hot-rolled steel strips”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 112, 2008, pp. 566–571.
- [2] D. Mandrino y M. Jenko, “A Study of Oxide Layers on Electrical Steels Prepared with Different Thermal Treatments”, *Vacuum*, Vol. 61, 2001, pp. 157-161.
- [3] E. J. Janitsky and M. Baeyertz, "Metals Handbook", American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1939, pp. 515-518.
- [4] O. Kubashewski y B.E. Hopkins, “Oxidation of Metals and Alloys”, Segunda edición, Butterworths, 1962.
- [5] N. Birks, G.H. Meier y F.S. Pettit, “Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals”, Segunda edición, Cambridge, 2006.
- [6] Callister, William D., “Materials Science and Engineering: An introduction”, Séptima edición, Editorial John. Wiley & Sons, 2007.
- [7] A. S. Khanna, “Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion”, ASM International, 2002.

- [8] D. R. Gaskell, "Introduction the Thermodynamics of Materials", Tercera edición, Washington, DC, Taylor and Francis, 1995.
- [9] Bradford, S. A., "Fundamentals of Corrosion in Gases", Metals Handbook, Novena edición, Volumen 13, Corrosion, ASM International, Metals Park, 1987, págs. 61-76.
- [10] G. P. Mohanty and L. V. Azaroff, *J. Chem. Phys.*, **35** (1961), 1268.
- [11] J. Crank, "Mathematics of Diffusion", Oxford, UK, Oxford University Press, 1956.
- [12] Y. Asayama, "Metal-Induced Embrittlement of Steels", *Embrittlement by Liquid and Solid Metals*, M.H. Kamdar, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1984.
- [13] T. Rosenqvist, "Phase Equilibria in the Pyrometallurgy of Sulfide Ores", *Metall. Trans. B*, Volumen 9B, 1978, págs. 337-351.
- [14] Goursat, A. G., Smeltzer, W. W., "Kinetics and morphological development of the oxide scale on iron at high temperatures in oxygen at low pressure", *Oxidation of Metals*, Volumen 6, 1973, págs. 101-116.
- [15] H. J. Engell, *Acta met.*, **6** (1958), 439.
- [16] M. H. Davies, M. T. Simnad, and C. E. Birchenall, *J. Met.*, **3** (1951), 889.
- [17] A. Bruckmann and G. Simkovich, *Corr. Sci.*, **12** (1972), 595.
- [18] W. Schwenk and A. Rahmel, *Oxid. Met.*, **25** (1986), 293.
- [19] R. H. Jutte, B. J. Kooi, M. A. J. Somers, and E. J. Mittemeijer, *Oxid. Met.*, **48** (1997), 87.

- [20] R. A. Rapp, *Corrosion*, **21** (1965), 382.
- [21] J. H. Swisher, “Internal oxidation”. *Oxidation of Metals and Alloys*, ed. D. L. Douglass, Metals Park, Ohio, ASM, 1971, ch. 12.
- [22] D. L. Douglass, *Oxid. Met.*, **44** (1995), 81.
- [23] M. Takeda, T. Ohnishi, Y. Mukai, CAMP-ISIJ 16 (2003) 1360.
- [24] T. Adachi and G. H. Meier, *Oxid. Met.*, **27** (1987), 347.
- [25] T. Fukagawa, H. Okada, Y. Maehara, ISIJ Int. 34 (1994) 906–911.
- [26] H. Odashima, M. Kitayama, ISIJ Int. 30 (3) (1990) 55–64.
- [27] Dieter Senk, S. Sridhar, M. Safi, N.J. McDonald, M. Krings, *Steel Res. Int.* 75 (10) (2004) 680–685.
- [28] M. Diéz-Ercilla, T. Ros-Yáñez, T.; R. Petrov, Y. Houbaert y R. Colás, “Oxidation of Silicon Steels”, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, Vol. 39, Num. 4, 2004, pp. 295-300.
- [29] M. Okita, A. Nagai, I. Sinagawa, K. Horinouchi, CAMPISIJ 2 (1989) 1509.
- [30] C.W. Tuck, J. Barlow, *Iron Steel* 45 (1972) 31. (1994) 906–911.
- [31] A. Chattopadhyay y T. Chanda, “Role of silicon on oxide morphology and pickling behavior of automotive steels”, *Scripta Materialia* 58 (2008) 882–885.

- [32] Q. Zhu, H.T. Zhu, A.K. Tieu y C. Kong, “Three dimensional microstructure study of oxide scale formed on a high-speed steel by means of SEM, FIB and TEM”, *Corrosion Science*, Vol. 53, 2011, pp. 3603-3611.
- [33] B. Sauerhammer, D. senk, E. Schmidt, M. Safi, M. Spiegel, y S. Sridhar, “Effect of Liquid Phase on Scale Formation During High-Temperature Oxidation of AlSi-Transformation-Induced Plasticity Steel Surfaces, Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 36B, 2005, pp.503-512.
- [34] Cheng-Hsien Yang, Szu-Ning Lin, Chih-Hsiung Chen y Wen-Ta Tsai, “Effects of Temperature and Straining on the Oxidation Behavior of Electrical Steels”, *Oxid Met*, Vol. 72, 2009, pp. 145-157.
- [35] I. Svedung y N.-G. Vannerberg, “The influence of Silicon on the oxidation properties of iron”, *Corrosion Science*, Vol. 14, 1974, pp. 391-399.
- [36] G. M. Martínez-Cázares, R. D. Mercado-Solís, R. Colás y N. F. Garza-Montes-de-Oca, “High temperature oxidation of silicon and copper–silicon containing steels”, *Ironmaking and Steelmaking*, 2012.

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1.....	34
----------------	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Energía estándar de formación de diversos óxidos como una función de la temperatura [5].....	10
Figura 2.2 Diagrama esquemático que muestra las interfaces de los reactivos de la ecuación 2.1.....	11
Figura 2.3 (a) Esquema de un defecto Schottky. (b) Ejemplo de defectos Schottky en cloruro de potasio. Las vacancias se identifican por medio de los cuadros [5,9].....	12
Figura 2.4 Óxido semiconductor tipo “n”, ZnO [5].....	14
Figura 2.5 Óxido semiconductor tipo “n”. Comportamiento por déficit de material no metálico [5].....	15
Figura 2.6 Óxido semiconductor tipo “p” NiO con vacancias de cationes y “hoyos” positivos. [5].....	16
Figura 2.7 (a) Adsorción: $\frac{1}{2}O_2(g) = O(ad)$; (b) Quimiadsorción. $O(ad)=O^-(quim) + h$; (c) ionización: $O^-(quim) = O_O + V_N + h$. Reacción global: $\frac{1}{2}O_2 + V_N + Zh$	17
Figura 2.8 Mecanismos de difusión. (a) Difusión por vacancias. (b) Difusión intersticial. (c) Difusión por desplazamiento.....	18

Figura 2.9 Diagrama de fases del sistema hierro-oxígeno [5].....	23
Figura 2.10 Los mecanismos de oxidación del hierro forman un óxido de tres capas; FeO, Fe ₃ O ₄ y Fe ₂ O ₃ por encima de los 570° mostrando los pasos de difusión y de reacciones interfaciales [5].....	24
Figura 2.11 Diagrama esquemático de oxidación de una aleación M-B.....	29
Figura 2.12 Diagrama de fases de la oxidación del silicio en presencia del hierro [28]..	31
Figura 3.1 Plan de trabajo experimental.....	33
Figura 3.2 Imagen de uno de los especímenes de este proyecto.....	35
Figura 3.3 Matriz de experimentos.....	36
Figura 3.4 Mufla marca Thermo Scientific, modelo Thermolyne.....	37
Figura 3.5 Microscopio Electrónico de Barrido.....	38
Figura 3.6 Cortadora Struers Secotom -10.....	39
Figura 4.1 (a) Micrografía de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1100°C durante 1 hora. (b)-(d) Espectros obtenidos del análisis químico puntual a los puntos 1 a 3 mostrados en la imagen del inciso (a).....	43
Figura 4.2 Distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio a través de la zona transversal de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1100°C durante 1 hora.....	44

Figura 4.3 Resultados del análisis de la superficie del óxido de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora, realizado mediante el microscopio electrónico de barrido.....	45
Figura 4.4 Resultados del análisis mediante el microscopio electrónico de barrido de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas. (a) Micrografía de la zona transversal de la muestra. (b) – (d) Espectros obtenidos del análisis químico de los puntos marcados en la micrografía de la imagen del inciso (a).....	47
Figura 4.5 Distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio a través de la zona transversal mostrada en la micrografía de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas.....	48
Figura 4.6 Micrografías de la superficie del óxido de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas.....	49
Figura 4.7 Análisis transversal de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora. (a) Micrografía de la zona transversal de la muestra. (b) – (d) Espectros obtenidos del análisis químico de los puntos marcados en la imagen del inciso (a).....	50
Figura 4.8 Distribución de los elementos Fe, O y Si en la zona transversal analizada de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora.....	51

Figura 4.9 Micrografías obtenidas del análisis de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora realizado mediante el microscopio electrónico de barrido.....	52
Figura 4.10 Resultados del análisis transversal de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas. (a) Micrografía de la zona transversal analizada. (b) – (d) Espectros químicos de los puntos marcados en la micrografía del inciso (a).....	54
Figura 4.11 Distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio en la zona transversal analizada de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas.....	55
Figura 4.12 Micrografías de la superficie del óxido de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas.....	56
Figura 4.13 Resultados del análisis transversal mediante el microscopio electrónico de barrido de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1100°C durante 1 hora. (a) Micrografía de la zona transversal analizada. (b) – (e) Espectros químicos de los puntos marcados en la micrografía mostrada en el inciso (a).....	58
Figura 4.14 Mapeo de la dispersión de hierro, oxígeno y silicio a través de la zona transversal analizada de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora.....	59

Figura 4.15 Micrografías obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido de la superficie del óxido de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora.....	60
Figura 4.16 (a) Micrografía de la zona transversal analizada mediante el microscopio electrónico de barrido de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas. (b) – (d) Espectros de composición química de los puntos marcados en la micrografía del inciso (a).....	61
Figura 4.17 Resultados obtenidos del mapeo de la dispersión de hierro, oxígeno y silicio realizado sobre la zona transversal analizada de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada durante dos horas.....	62
Figura 4.18 Imágenes obtenidas del análisis superficial del óxido de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas.....	63
Figura 4.19 Resultados obtenidos del análisis transversal de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1100°C durante 1 hora. (a) Micrografía obtenida de la zona transversal analizada de la muestra. (b) – (e) Espectros de composición química de los puntos marcados en la micrografía del inciso (a).....	65
Figura 4.20 Mapeo de la distribución de hierro, oxígeno y silicio a través de la zona transversal analizada de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora.....	66
Figura 4.21 Micrografías obtenidas mediante el MEB de la superficie de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora.....	67

Figura 4.22 (a) Micrografía de la zona transversal analizada de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas. (b) – (e) Espectros de composición química obtenidos del análisis de los puntos marcados en la imagen del inciso (a).....	69
Figura 4.23 Mapeo de la distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio de la zona transversal analizada de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas.....	70
Figura 4.24 Micrografías del análisis superficial del óxido de la muestra de acero con 3.05% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas.....	72
Figura 4.25 Tabla comparativa del grosor de la capa de fayalita en las muestras de acero oxidadas a 1100°C.....	74
Figura 4.26 Resultados del análisis transversal de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora. (a) Micrografía de la zona analizada. (b) – (d) Espectros de composición química de los puntos mostrados en la micrografía del inciso (a).....	76
Figura 4.27 Resultados del análisis transversal de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora. (a) Micrografía de la zona analizada. (b) – (d) Espectros de composición química de los puntos mostrados en la micrografía del inciso (a).....	77
Figura 4.28 Resultados del análisis de la morfología superficial del óxido presentado por la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora.....	78

Figura 4.29 (a) Micrografía de una zona transversal de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas. (b) – (d) Espectros de composición química de los puntos marcados en la micrografía del inciso (a).....79

Figura 4.30 Distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio en la zona transversal de la muestra de acero con 0.5% oxidada a 1200°C durante dos horas.....80

Figura 4.31 Resultados del análisis realizado a la superficie oxidada de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos hroas.....81

Figura 4.32 Resultados del análisis transversal realizado a la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora. (a) Micrografía de la zona transversal analizada de la muestra. (b) – (d) Espectros de composición química de los puntos mostrados en la micrografía mostrada en el inciso (a).....83

Figura 4.33 Dispersión de los elementos hierro, oxígeno y silicio a través de la zona transversal analizada de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora.....84

Figura 4.34 Micrografías obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido de la superficie oxidada de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora.....85

Figura 4.35 Resultados del análisis transversal de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas. (a) Micrografía de la zona analizada. (b) – (d) Espectros de composición química de los untos marcados en la micrografía del inciso (a).....86

Figura 4.36 Resultados del análisis transversal de la capa de óxido desprendida de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas. (a) Micrografía de la zona transversal de la capa de óxido. (b) y (c) Espectros de composición química de los puntos marcados en la micrografía del inciso (a).....	87
Figura 4.37 Distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio en la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas.....	88
Figura 4.38 Distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio en la capa de óxido desprendida de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas.....	89
Figura 4.39 Resultados del análisis superficial del oxido generado en la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1200°C durante 2 horas. (a) – (c) Micrografías de la superficie de la muestra. (d) – (f) Espectros químicos de los puntos marcados en la micrografía del inciso (c).....	90
Figura 4.40 (a) Micrografía del análisis transversal de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1200°C durante 1 hora. (b) – (g) Espectros de composición química de los puntos mostrados en la micrografía del inicio (a).....	93
Figur 4.41 Dispersión de los elementos hierro, oxígeno y silicio de la sección transversal analizada de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora.....	94
Figura 4.42 Micrografías de la superficie oxidada de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora (Primera zona analizada).....	96

Figura 4.43 Micrografías de la superficie oxidada de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora (Segunda zona analizada).....	98
Figura 4.44 Resultados del análisis transversal de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas. (a) Micrografía de la zona transversal analizada. (b) – (d) Espectros de composición química de los puntos marcados en la micrografía del inciso (a).....	99
Figura 4.45 Resultados del análisis transversal de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas. (a) Micrografía de la zona transversal analizada. (b) – (d) Espectros de composición química de los puntos marcados en la micrografía del inciso (a).....	100
Figura 4.46 Resultados del análisis transversal de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas. (a) Micrografía de la zona transversal analizada. (b) – (d) Espectros de composición química de los puntos marcados en la micrografía del inciso (a).....	101
Figura 4.47 (a) Micrografía obtenida del análisis transversal realizado a la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora. (b) – (f) Espectros de composición química de los puntos marcados en la micrografía del inciso (a).....	103
Figura 4.48 Distribución de los elementos hierro, oxígeno y silicio en la zona transversal analizada de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora.....	104

Figura 4.49 Resultados del análisis superficial de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora.....	105
Figura 4.50 (a) Micrografía de la zona transversal analizada de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora. (b) – (d) Espectros de composición química de los puntos mostrados en la micrografía del inciso (a).....	106
Figura 4.51 Dispersión de los elementos hierro, oxígeno y silicio a través de la zona transversal analizada de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas.....	107
Figura 4.52 Micrografías resultantes del análisis realizado a la superficie oxidada de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas.....	108
Figura 4.53 Micrografías transversales de un acero con 3.36% de silicio oxidada a 1230°C [28].....	110
Figura 4.54 Micrografías transversales de un acero con 2% de silicio oxidada a 1200°C [34].....	111
Figura 4.55 Comparación gráfica de los grosores de fayalita en la capa de óxido.....	113
Figura A.1 Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora.....	135
Figura A.2 Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas.....	136

Figura A.3 Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora.....	136
Figura A.4 Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas.....	137
Figura A.5 Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora.....	137
Figura A.6 Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas.....	138
Figura A.7 Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora.....	138
Figura A.8 Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas.....	139
Figura B.1 Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora.....	140
Figura B.2 Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas.....	141
Figura B.3 Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora.....	141
Figura B.4 Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas.....	142

Figura B.5 Micrografía de zona transversal de la capa de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas.....	142
Figura B.6 Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora.....	143
Figura B.7 Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas.....	143
Figura B.8 Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora.....	144
Figura B.9 Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas.....	144

APÉNDICE A

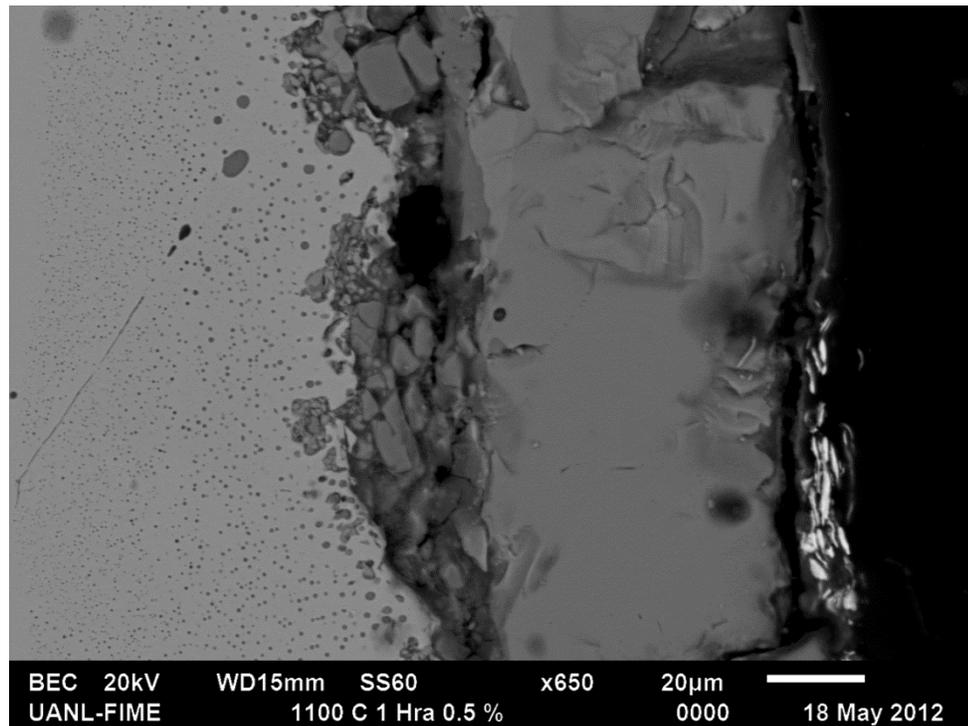


Figura A.1. Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora.

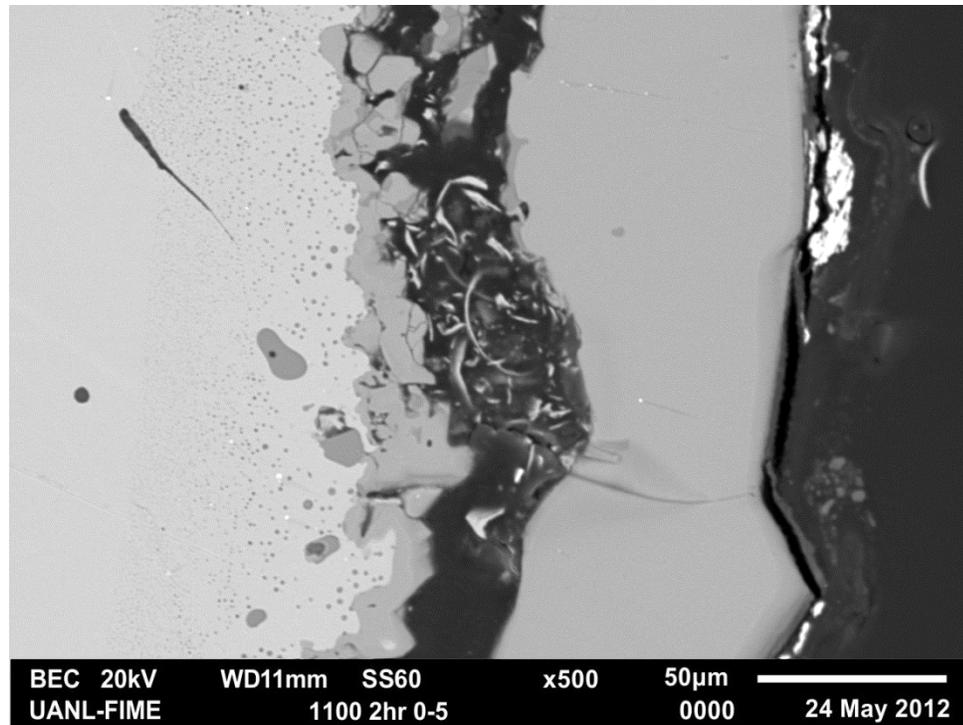


Figura A.2. Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas.

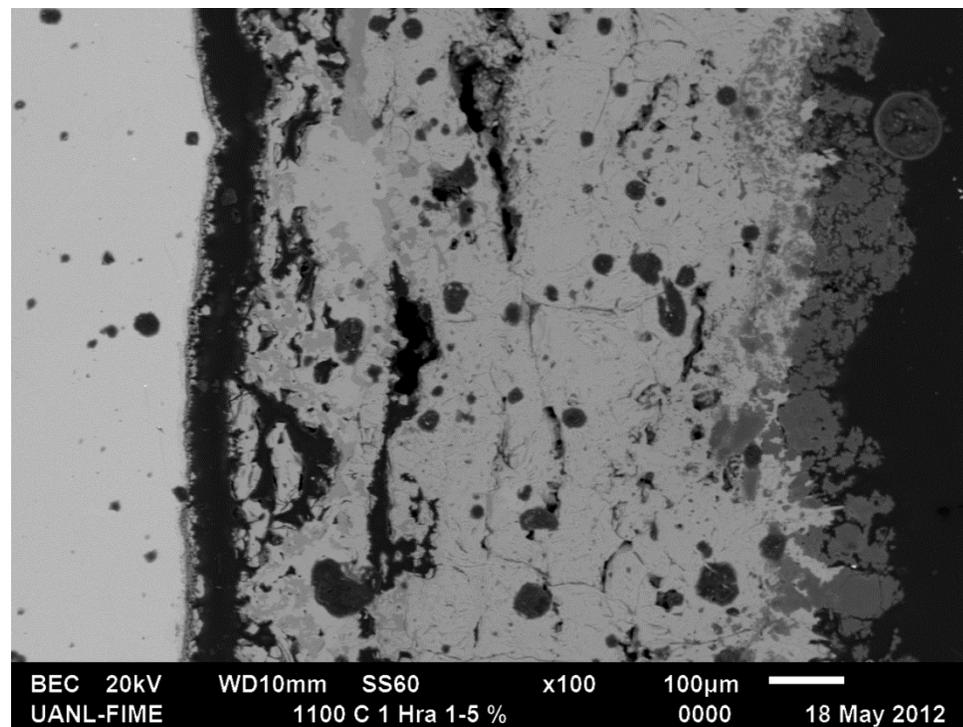


Figura A.3 Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora.

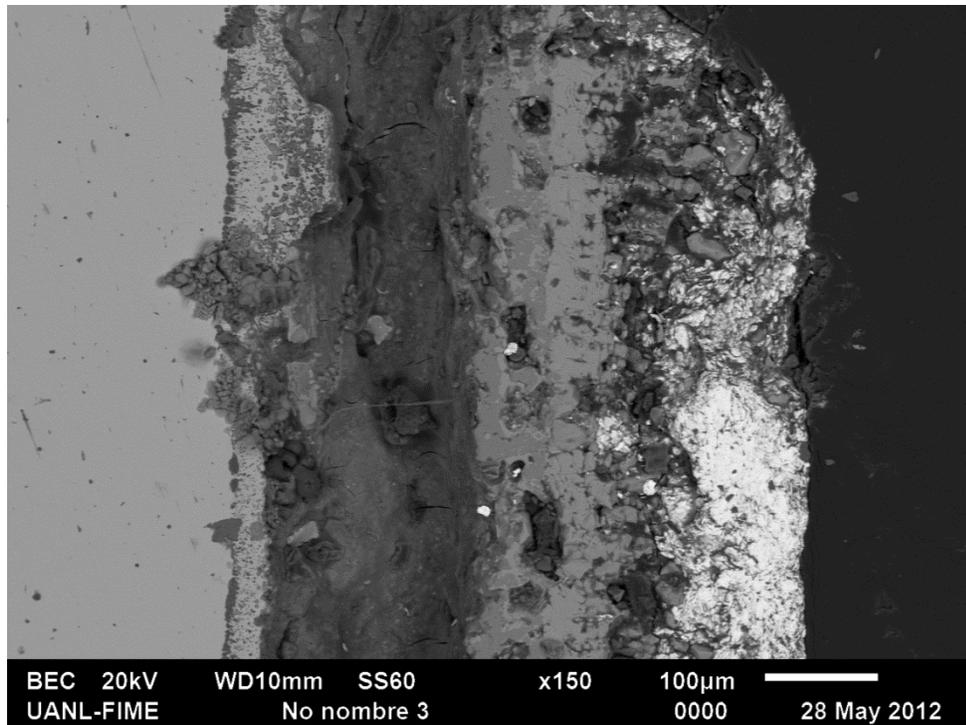


Figura A.4. Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas.

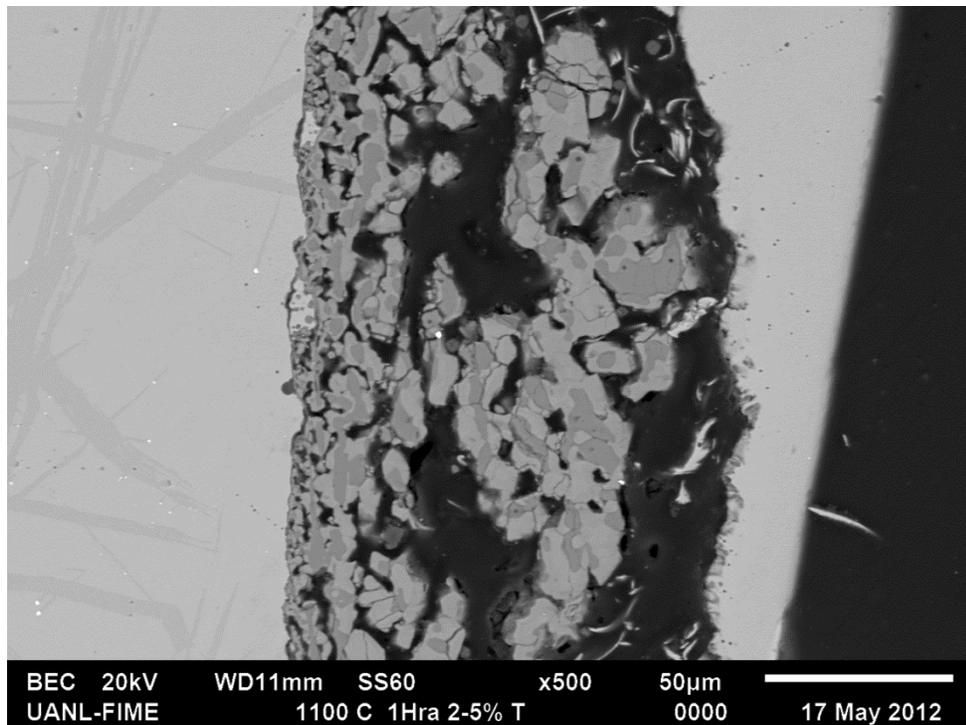


Figura A.5. Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora.

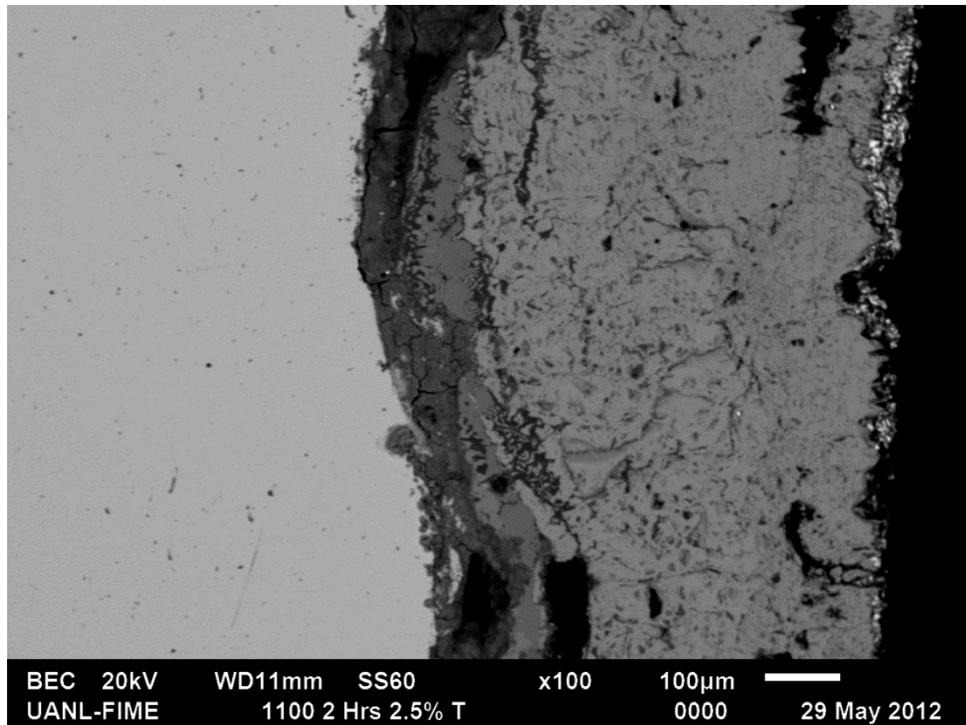


Figura A.6. Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas.

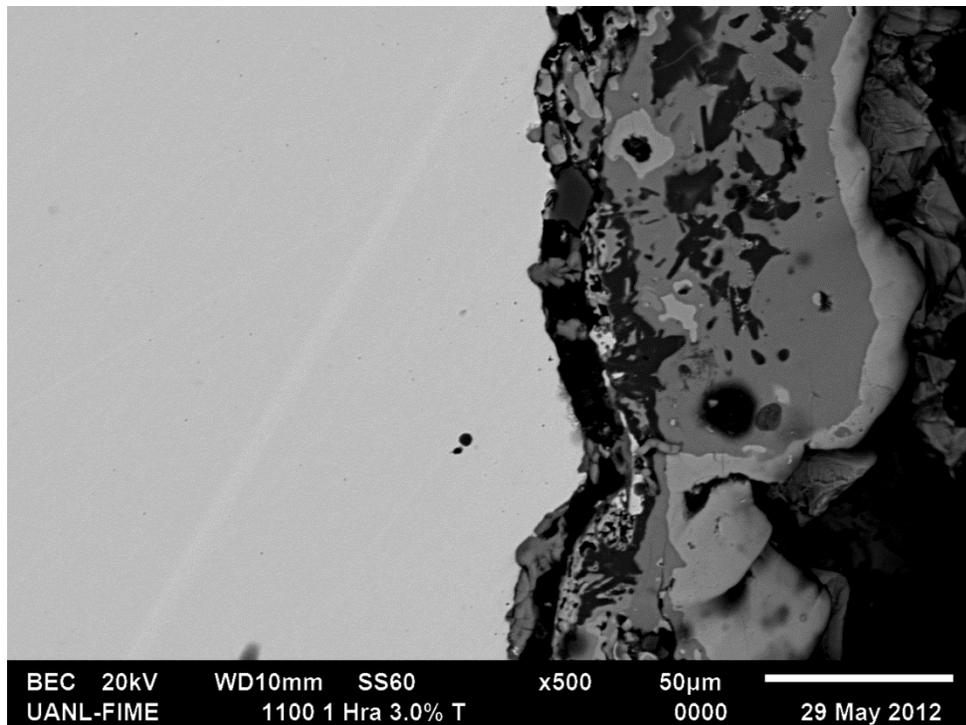


Figura A.7. Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1100°C durante una hora.

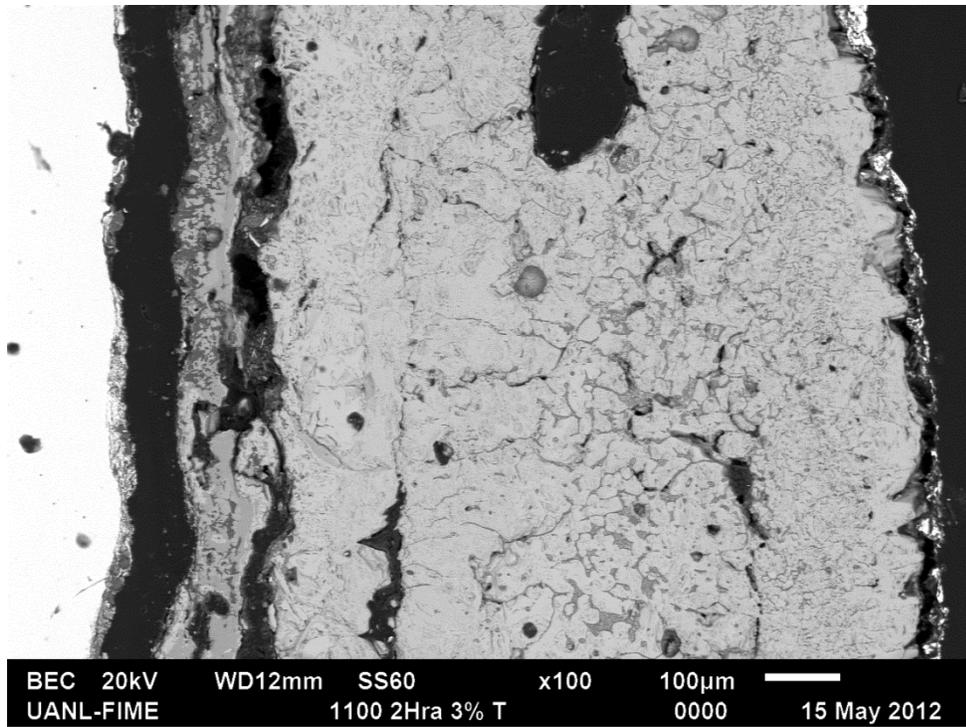


Figura A.8. Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1100°C durante dos horas.

APÉNDICE B

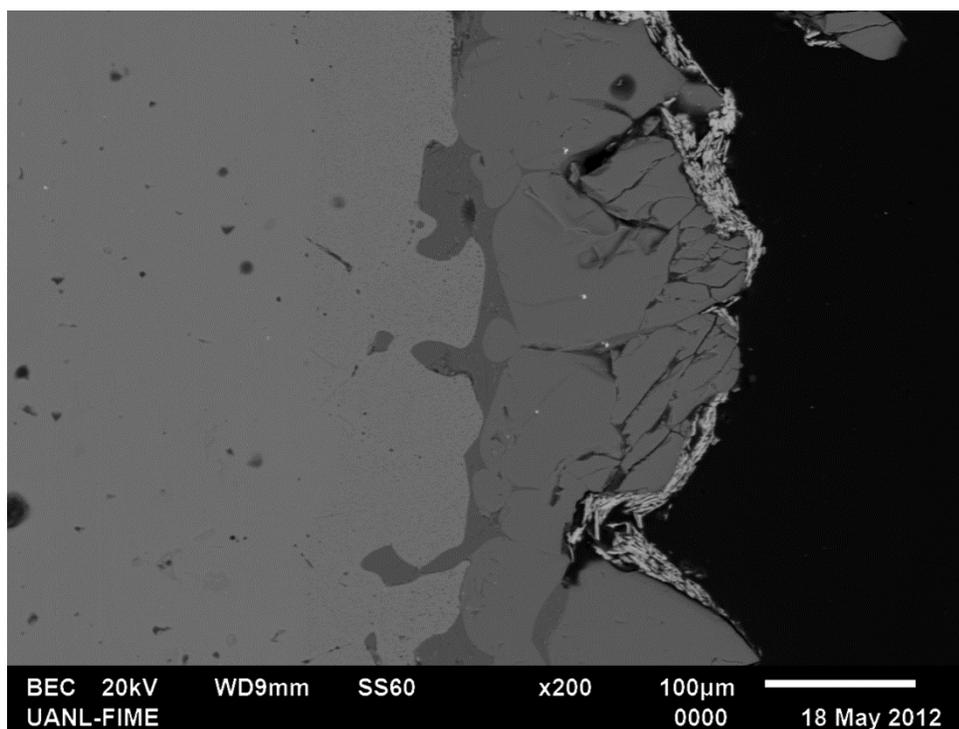


Figura B.1. Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora.

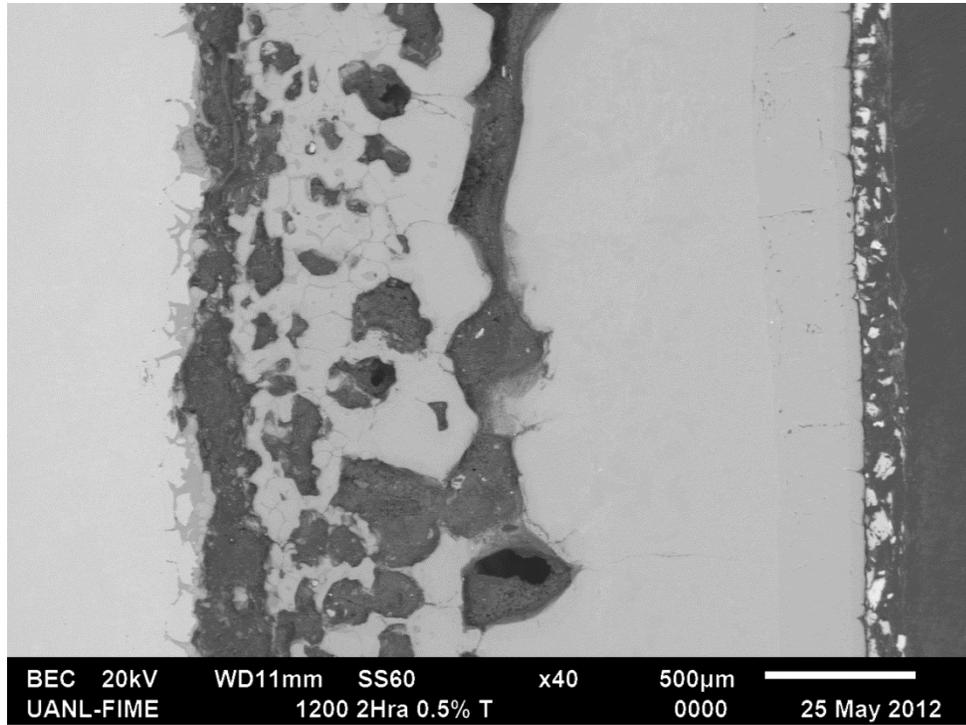


Figura B.2. Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 0.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas.

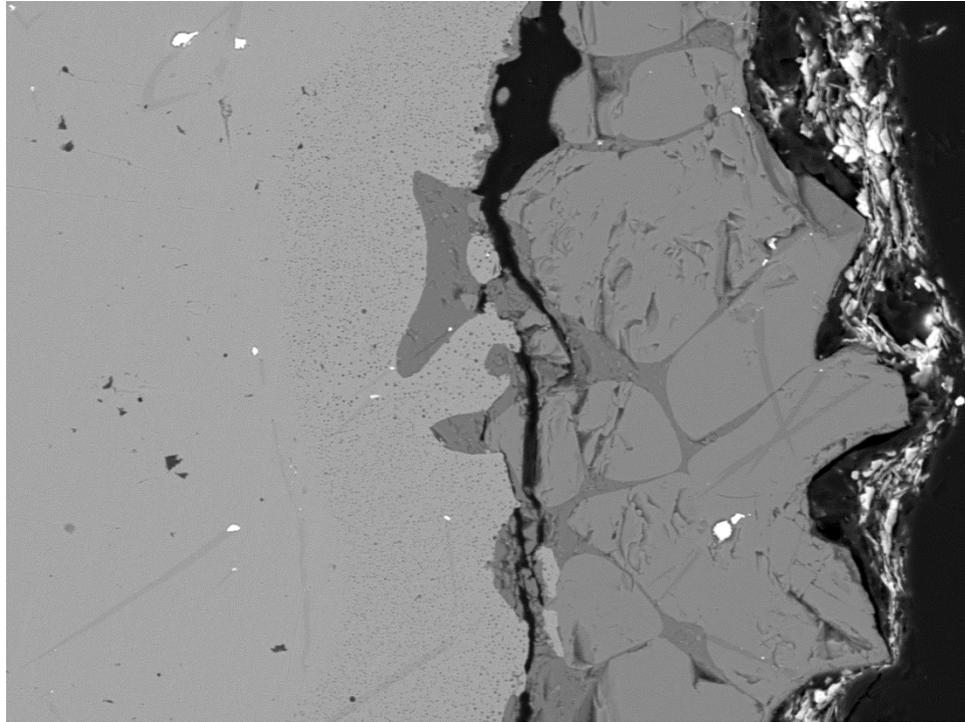


Figura B.3 Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora.

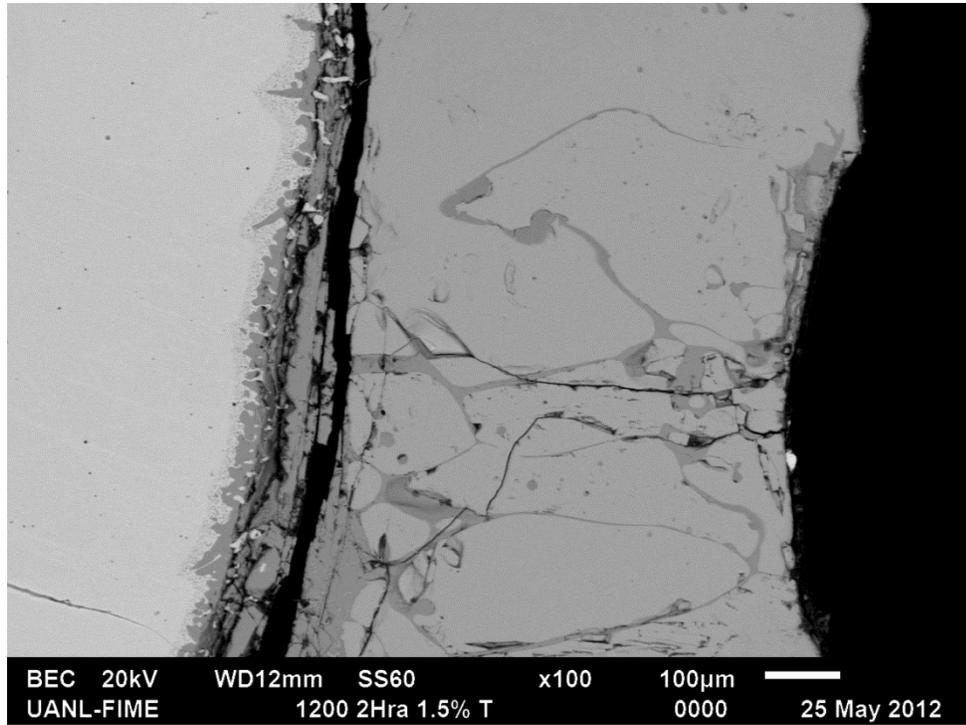


Figura B.4. Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas.

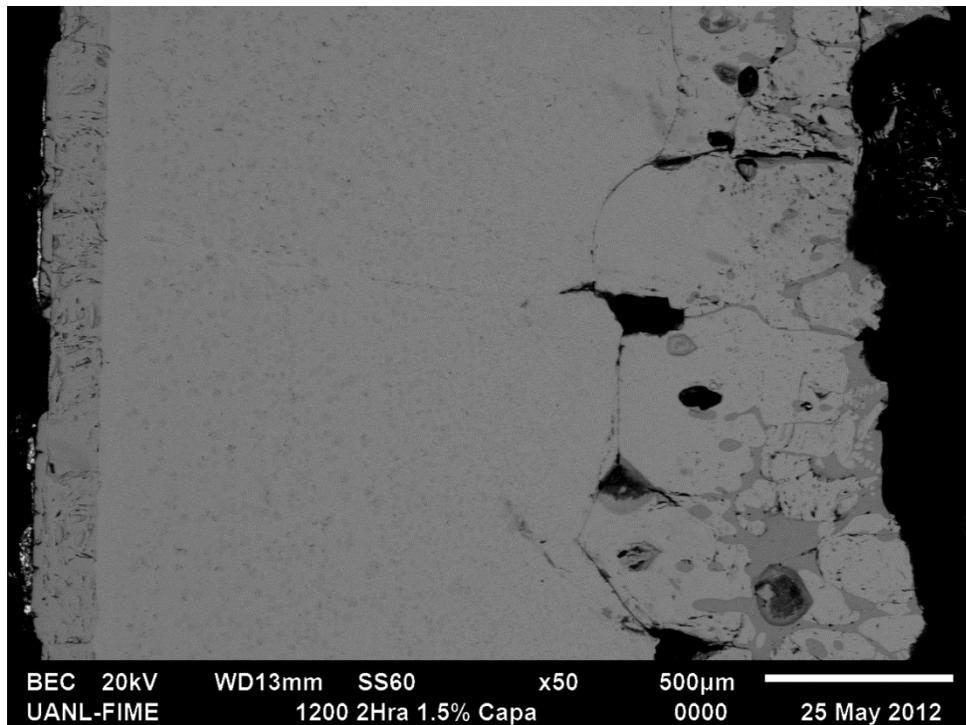


Figura B.5. Micrografía de zona transversal de la capa de la muestra de acero con 1.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas.

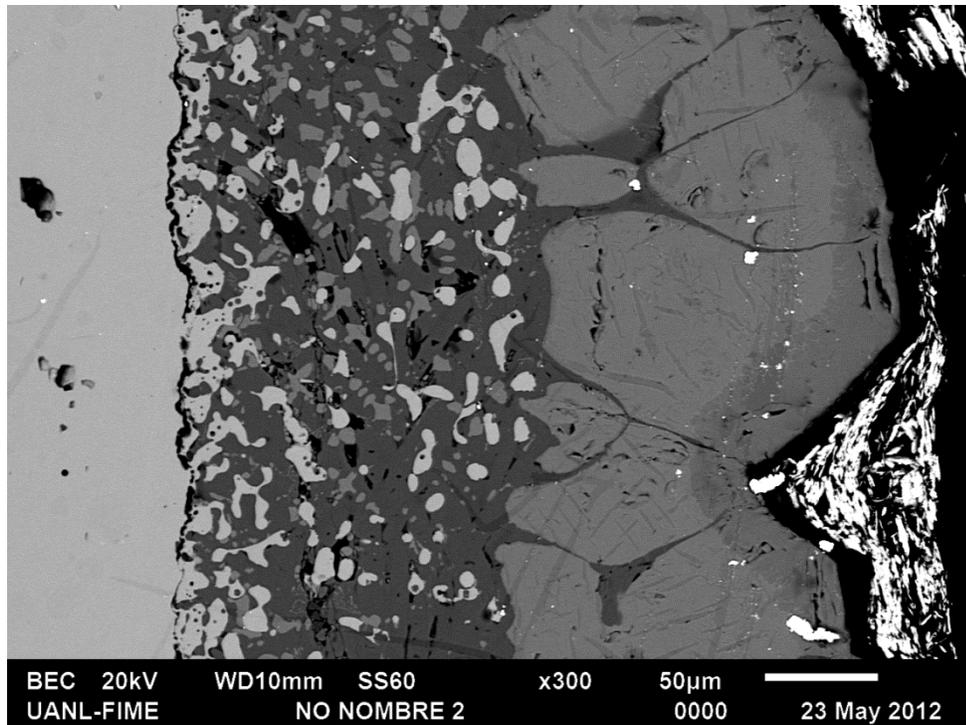


Figura B.6. Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora.

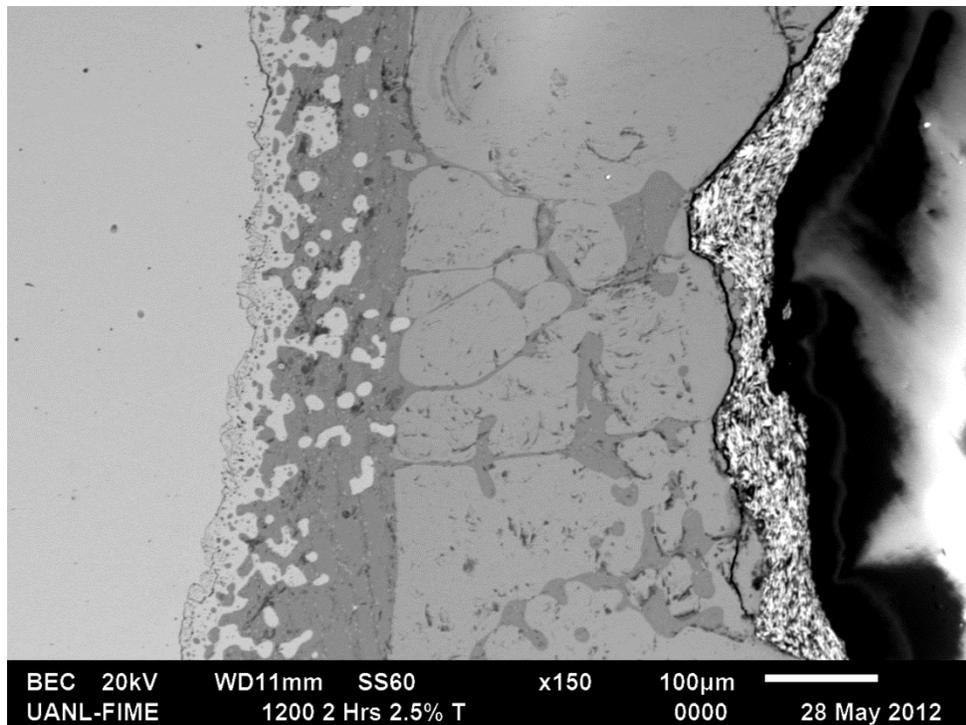


Figura B.7. Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 2.5% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas.

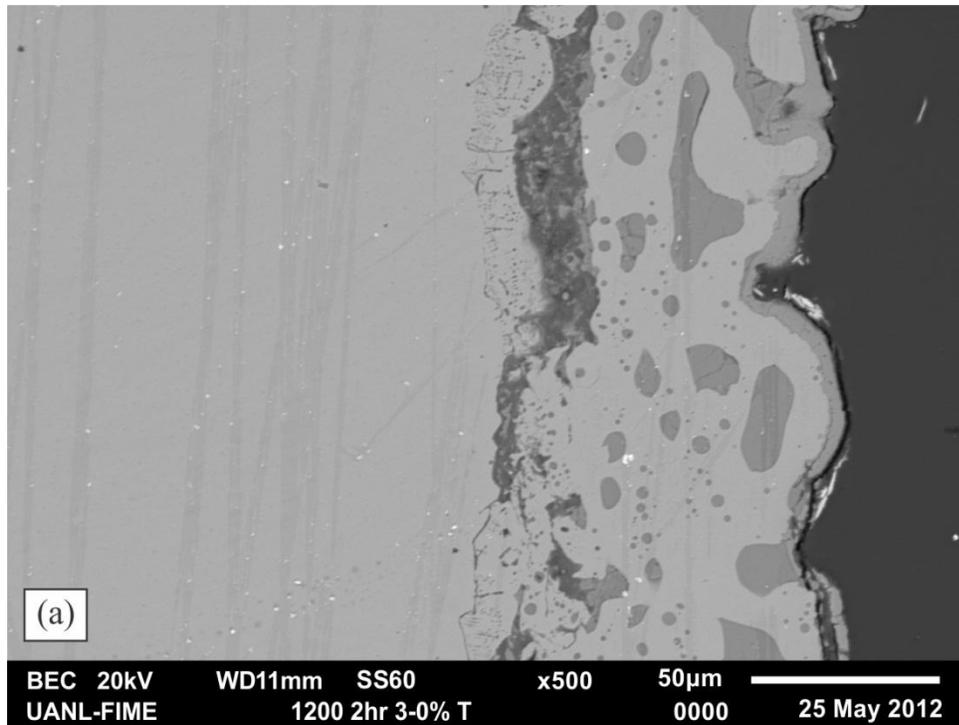


Figura B.8. Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1200°C durante una hora.

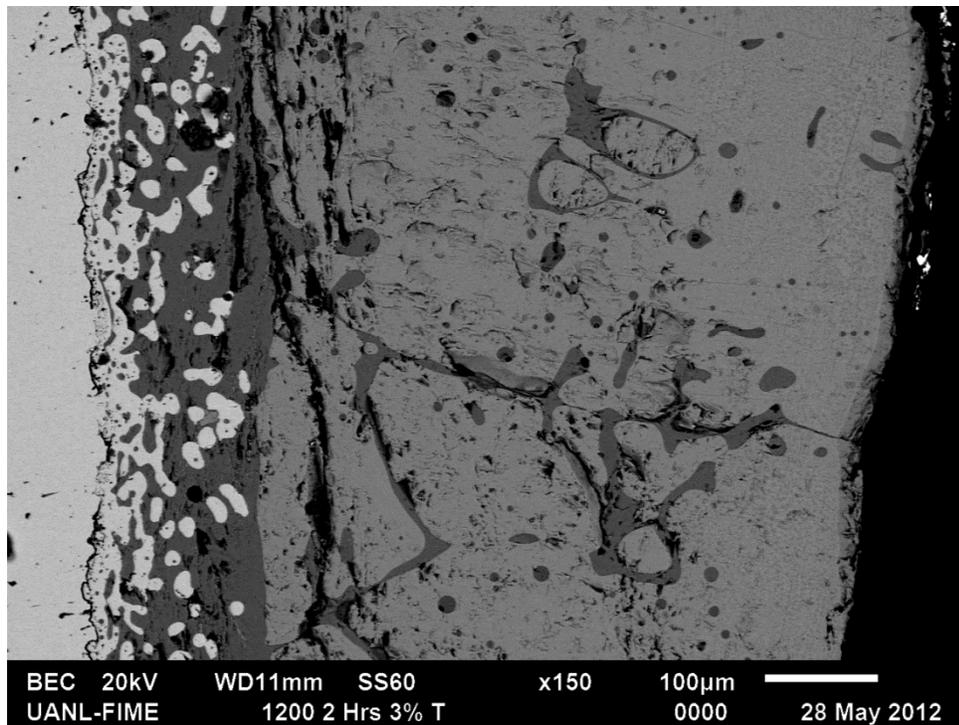


Figura B.9. Micrografía de zona transversal de la muestra de acero con 3.0% de silicio oxidada a 1200°C durante dos horas.