

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



**EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE REVENIDO EN LA
RESISTENCIA A LA OXIDACION A ALTA TEMPERATURA DE UN
HIERRO BLANCO AL ALTO CROMO PARA RODILLOS DE
LAMINACION**

POR

JAVIER HUMBERTO RAMIREZ RAMIREZ

T E S I S

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

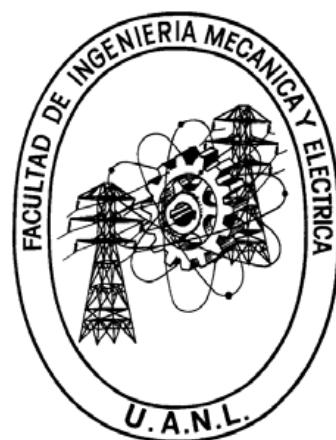
CIUDAD UNIVERSITARIA

SEPTIEMBRE DE 2012

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE REVENIDO EN LA RESISTENCIA
A LA OXIDACION A ALTA TEMPERATURA DE UN HIERRO BLANCO
AL ALTO CROMO PARA RODILLOS DE LAMINACION

POR

JAVIER HUMBERTO RAMIREZ RAMIREZ

T E S I S

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

CIUDAD UNIVERSITARIA

SEPTIEMBRE DE 2012

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

Los miembros del comité de la tesis recomendamos que la tesis **“Efecto de la temperatura de revenido en la resistencia a la oxidación a alta temperatura de un hierro blanco al alto cromo para rodillos de laminación”** realizada por el Ing. Javier Humberto Ramírez Ramírez 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 F. Garza Montes de Oca

Coasesor

Dr. Rafael Colás Ortiz

Coasesor

Dr. Juan Genescá Llongueras

Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera

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

DEDICATORIA

En especial a mis padres Javier Ramírez y Martha Olga Ramírez por su apoyo incondicional a lo largo de mi vida y en la realización de este trabajo, mi mas profunda admiración y respeto para ellos.

A mis hermanos Luis, Aldo y Pascual.

A mis abuelos

A mi novia Ana Benavides por su apoyo incondicional en cada momento.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado, el cual es una motivación para el desarrollo de la investigación en el México.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME), la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) por brindarme todos los recursos necesarios para la realización de esta tesis de maestría.

Al Dr. Nelson F. Garza Montes de Oca principalmente por sus consejos, enseñanzas, tiempo y dedicación en la revisión y seguimiento de este trabajo, además de brindarme su amistad y apoyo en cada momento.

Al Dr. Rafael Colás por su tiempo, consejos y comentarios en el trascurso de este trabajo.

ÍNDICE

RESUMEN

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES	5
2.1 Hierros blancos al alto cromo	5
2.2 Tratamiento térmico de los hierros blancos	7
2.3 Termodinámica de la formación de óxidos a alta temperatura	7
2.4 Diagrama de Ellingham-Richardson	9
2.5 Defectos estructurales en óxidos metálicos	11
2.5.1 Óxidos tipo “p”	11
2.5.1 Óxidos tipo “n”	12
2.6 Ley de Fick	14
2.6.1 Difusión en óxidos y mecanismos de difusión	15
2.6.2 Efecto Kirkendall	17
2.7 Cinética de oxidación	18
2.7.1 Crecimiento lineal	20
2.7.2 Crecimiento logarítmico	21
2.7.3 Crecimiento parabólico	22
2.8 Teoría de oxidación de Wagner	23
2.9 Oxidación del hierro	25

2.10 Oxidación del cromo	27
2.11 Oxidación en hierros blancos al alto cromo	28
2.11.1 Oxidación de aleaciones de hierro en vapor de agua	31
2.12 Oxidación interna y preferencial	33
2.13 Oxidación catastrófica	34
2.14 Medición y caracterización de óxidos	36
CAPÍTULO 3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	39
3.1 Introducción	39
3.2 Diseño Experimental	40
3.3 Plan experimental	41
3.4 Obtención de muestras	42
3.5 Análisis químico	43
3.6 Caracterización microestructural de muestras	43
3.6.1 Tratamiento térmico de las muestras	44
3.6.2 Ensayos de dureza	45
3.7 Ensayos de cinética de oxidación	45
3.7.1 Efectos del TT en la resistencia a la oxidación	45
3.7.2 Oxidación en aire seco en mufla	46
3.7.3 Efecto de la atmósfera en la resistencia a la oxidación del hierro	50
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
4.1 Análisis microestructural	53
4.1.1 Microscopía óptica (MO)	53
4.1.2 Caracterización microestructural por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	55
4.2 Dureza	59

4.3 Cinética de oxidación	61
4.3.1 Crecimiento de óxidos en diferentes atmósferas	61
4.3.1.1 Oxidación en aire seco	61
4.3.1.1.1 Caracterización superficial de los óxidos formados	64
4.3.1.1.1.1 Óxidos formados en condición de colada	64
4.3.1.1.1.2 Óxidos formados en condición TT 450°C	70
4.3.1.2 Oxidación en presencia de vapor de agua	76
CAPITULO 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	87
5.1 Conclusiones	87
5.2 Recomendaciones	88
BIBLIOGRAFÍA	90
LISTA DE TABLAS	95
LISTA DE FIGURAS	96
APÉNDICE A	101
APÉNDICE B	106
APÉNDICE C	107
APÉNDICE D	111
APÉNDICE E	116
APÉNDICE F	119
RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO	120

RESUMEN

Muestras de hierro blanco al alto cromo en condición de colada fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas de revenido (350, 450 y 550°C) y oxidadas a alta temperatura con el fin de observar el efecto del tratamiento térmico sobre la resistencia a la oxidación a alta temperatura. Las muestras se oxidaron a 650°C, temperatura representativa alcanzada por los rodillos de laminación de hierro blanco al alto cromo y que son utilizados en el proceso de laminación de acero en caliente. Las muestras se expusieron a diferentes tiempos de oxidación (15 a 240 minutos) utilizando aire seco como atmósfera oxidante. Se encontró que para todas las muestras estudiadas la cinética de oxidación fue descrita matemáticamente por un comportamiento parabólico. La capa de óxido formada durante el proceso de oxidación se caracterizó por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis de rayos-X (EDX) y difracción de rayos-X (DRX). Con los resultados obtenidos se seleccionó la condición que presentó las mejores propiedades de resistencia a la oxidación a alta temperatura y se realizaron pruebas de oxidación en diferentes atmósferas (aire y vapor de agua) en un horno tipo tubular a cinco diferentes tiempos de oxidación (60 a 300 minutos). Se encontró que la composición química de la capa de óxido formada depende de la cantidad de cromo en la matriz, así como de la atmósfera a la cual están expuestas las muestras, mostrando las fases, espinel FeCr_2O_4 , cromita $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ de óxido para las condiciones de aire seco y de hematita, Fe_2O_3 , espineles FeCr_2O_4 y $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ para las condiciones de oxidación en vapor de agua. En las muestras que se oxidaron en vapor de agua los óxidos formados pierden la capacidad de proteger las muestras, lo cual incrementa la rapidez de oxidación, la microestructura de los óxidos obtenidos en cada condición es analizada y discutida en este trabajo por medio de mecanismos de oxidación.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En la industria del acero, los rodillos de trabajo que se utilizan durante la laminación en caliente presentan diversos mecanismos de degradación los cuales afectan la calidad de la cinta que se fabrica. Uno de estos mecanismos se relaciona con la oxidación a alta temperatura, la cual sucede debido al contacto de los rodillos con el acero alcanzando temperaturas cercanas a 650°C en la superficie [1]. Este mecanismo fomenta el crecimiento de una capa de óxido, la cual afecta la calidad superficial del rodillo, la deformación de la cinta y la calidad superficial de ésta al final del proceso. Además, este mecanismo genera un desgaste severo de los rodillos, el cual está directamente relacionado con la formación de las capas de óxido, los esfuerzos generados entre las capas de óxidos, el rodillo y la lamina [1,2]. Los costos causados por estos mecanismos de degradación tienen un impacto sustancial en el precio del producto final [3].

Las aleaciones de hierro blanco adicionadas con cantidades considerables de cromo son utilizadas en la industria del acero como el material del cual se fabrican los

rodillos de laminación, esto debido a sus aceptables propiedades mecánicas tales como: dureza, resistencia al desgaste y oxidación a alta temperatura. Para obtener estas propiedades los rodillos son sometidos a tratamientos térmicos (TT) con el fin de producir una relación óptima de matriz martensítica-carburos en el material. Los TT de estas aleaciones típicamente involucran el calentamiento del material hasta la temperatura de austenitización, seguido de temple en aceite y un revenido para aliviar esfuerzos que se producen en la superficie y además favorecer la transformación de la austenita retenida. Mediante estos tratamientos la microestructura obtenida tiene las propiedades mecánicas requeridas para el proceso de laminación en caliente [4].

Las propiedades mecánicas del hierro blanco al alto cromo pueden ser mejoradas por medio de tratamiento térmico (TT). En su estado de colada o “*as cast*”, la microestructura típica del material se compone de carburos de cromo M_7C_3 y $M_{23}C_6$, (M = Fe,Cr) esto, dependiendo del nivel de cromo y carbono presente en la aleación, los cuales se encuentran dispersos en una matriz de austenita. Los carburos M_7C_3 se forman principalmente por el lento enfriamiento durante la solidificación del material [5].

En este trabajo se compararan las propiedades mecánicas y resistencia a la oxidación a alta temperatura para diferentes temperaturas de revenido (350, 450 y 550°C), mediante el estudio de la cinética de oxidación [6] y dureza para cada grupo de muestras, con el fin de obtener la temperatura a la cual el materia presenta las mejores propiedades contra la oxidación.

Hipótesis

Las variaciones en los tratamientos térmicos del hierro blanco al alto cromo afectan su resistencia a la oxidación a alta temperatura en procesos industriales tales como la laminación de acero en caliente.

Objetivo general

Determinar la temperatura de revenido a la cual el material presenta las mejores propiedades a la oxidación a alta temperatura bajo dos distintas condiciones atmosféricas, aire seco y vapor de agua.

Objetivos particulares

1. Encontrar la relación matriz-carburos que presente las mejores propiedades.
2. Analizar la cinética de oxidación del material a diferentes temperaturas de revenido.
3. Encontrar la ecuación que describa el comportamiento del material con las mejores propiedades a la oxidación a alta temperatura.
4. Estudiar los tipos de oxidación que presenta el material a diversos tiempos de oxidación.

5. En base a resultados, encontrar la temperatura de revenido con las mejores propiedades a la oxidación a alta temperatura.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Hierros blancos al alto cromo

El hierro blanco al alto cromo (>11% cromo) es una aleación hipereutéctica que incluye una matriz austenita y carburos de cromo típicamente M_7C_3 y $M_{23}C_6$, dependiendo de las cantidades de cromo y carbono presentes en la aleación [5,7]. El diagrama liquidus del sistema Fe-Cr-C es mostrado en la figura 2.1.

Elementos aleantes como el molibdeno ayudan a la estabilización de la austenita al momento de la solidificación del metal líquido. Durante la solidificación favorece el crecimiento de pequeños carburos del tipo Mo_2C para baja razón Cr/C (Cr/C=5) y del tipo M_6C en grandes razones (Cr/C=10). Típicamente la cantidad de molibdeno presente en los carburos de aleaciones de hierro blanco al alto cromo se divide en Mo_2C (50%), M_7C_3 (25%) y en la matriz (25%). Durante el tratamiento térmico este elemento inhibe

la transformación a perlita [8]. La microestructura típica de un hierro blanco al alto cromo adicionada con molibdeno se muestra en la figura 2.2.

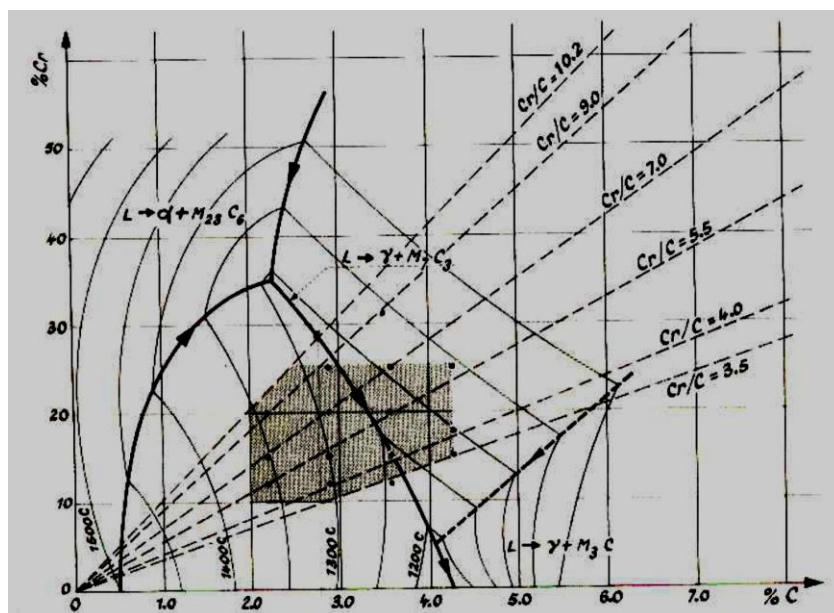


Figura 2.1 Diagrama de superficie liquidus del sistema Fe-Cr-C [7].

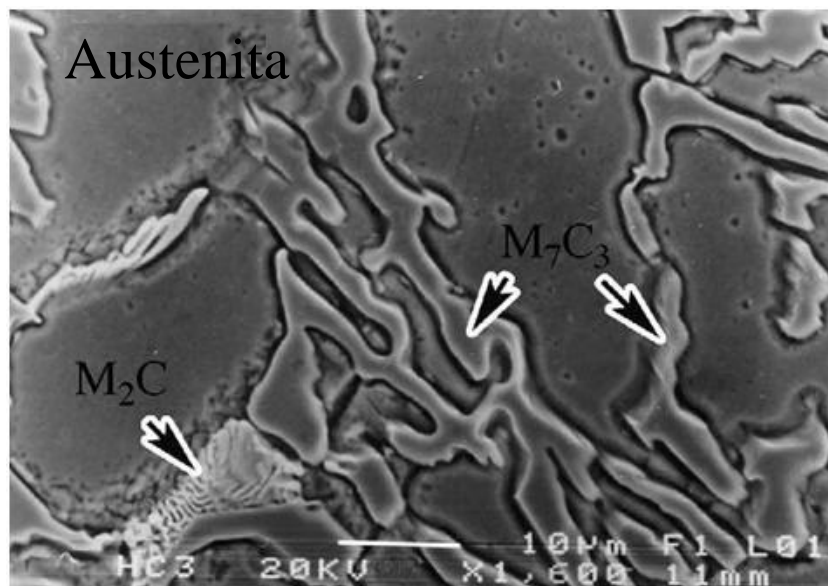


Figura 2.2 Micrografía de MEB que muestra la presencia de carburos de cromo y molibdeno, M_7C_3 y M_2C [9].

2.2 Tratamiento térmico de los hierros blancos

Debido a la baja dureza de la matriz que contienen los hierros blancos al alto cromo (austenita) en su condición de colada para aplicaciones industriales de resistencia al desgaste es necesario desestabilizar térmicamente esta fase para lograr su transformación a martensita. El tratamiento térmico a alta temperatura favorece una estructura uniforme y homogénea la cual puede ser producida por un enfriamiento controlado.

El tratamiento térmico de esta aleación consiste en elevar su temperatura hasta la temperatura de austenitización $\sim 1050^{\circ}\text{C}$, para posteriormente templearla en aceite a temperatura ambiente. Debido a la alta dureza y fragilidad del material en esta condición se realiza un tratamiento de revenido sobre la aleación a menor temperatura (550°C como máximo) con el fin de aliviar esfuerzos internos en el material, eliminar o disminuir la cantidad de austenita retenida después del temple y así mejorar sus propiedades mecánicas [4].

2.3 Termodinámica de la formación de óxidos a alta temperatura

La oxidación a alta temperatura de metales o aleaciones toma lugar cuando estos son sometidos a elevadas temperaturas en atmósferas altamente oxidantes como pueden ser aire, oxígeno, vapor de agua y otros ambientes con menor potencial, como dióxidos de carbono o sulfuros.

La reacción de oxidación en metales expuestos a alta temperatura comienza por la absorción de moléculas de oxígeno de la atmósfera, nucleación del óxido, que puede

presentar nódulos o abombamientos; formación de una capa delgada y finalmente una capa gruesa donde se pueden presentar grietas o poros.

La reacción de oxidación entre un metal (M) y el oxígeno (O₂) en su forma más simple puede ser descrita como:



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

La presión de equilibrio del oxígeno, también conocida como presión de disociación del óxido en equilibrio con el metal, es determinada por medio de la energía libre estándar de formación del óxido, la cual es descrita mediante la expresión:

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

donde ΔG^o es la energía libre de Gibbs, a_{MO_2} y a_M son las actividades del óxido y del metal (M) respectivamente y p_{O_2} la presión parcial del oxígeno. La actividad de los elementos en aleaciones es dada por $a_M = \gamma_M X_M$, donde γ_M y X_M son los coeficientes de activación y fracción molar respectivamente de M en la aleación. Considerando un comportamiento ideal, se le asignara el valor de unidad a γ_M , por lo tanto se obtiene de la ecuación (2.2):

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

o en:

$$p(O_2) = \exp\left(\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}\right) \quad (2.4)$$

la ecuación (2.4) permite determinar la presión parcial del oxígeno en equilibrio con el óxido desde la energía libre de estándar de formación.

2.4 Diagrama de Ellingham-Richardson

Las condiciones para las cuales la formación de óxido en metales puros o en aleaciones son idóneas, son determinado por el diagrama de Ellingham-Richardson figura 2.3, los cuales presentan la variación en la energía de formación estándar (ΔG°) del compuesto (óxidos, sulfuros, carburos) contra su temperatura de formación y la presión parcial de la atmósfera en la cual ocurre la reacción. Estos diagramas son utilizados para comparar la estabilidad relativa de óxidos para cada compuesto.

Una de las limitantes del diagrama de Ellingham-Richardson es que éste no toma en cuenta la cinética del crecimiento de los óxidos, además del hecho de que no proporciona información sobre la posibilidad del crecimiento de varios tipos de óxido. Solo representan las condiciones de temperatura y presión parcial a las cuales es posible la formación del óxido.

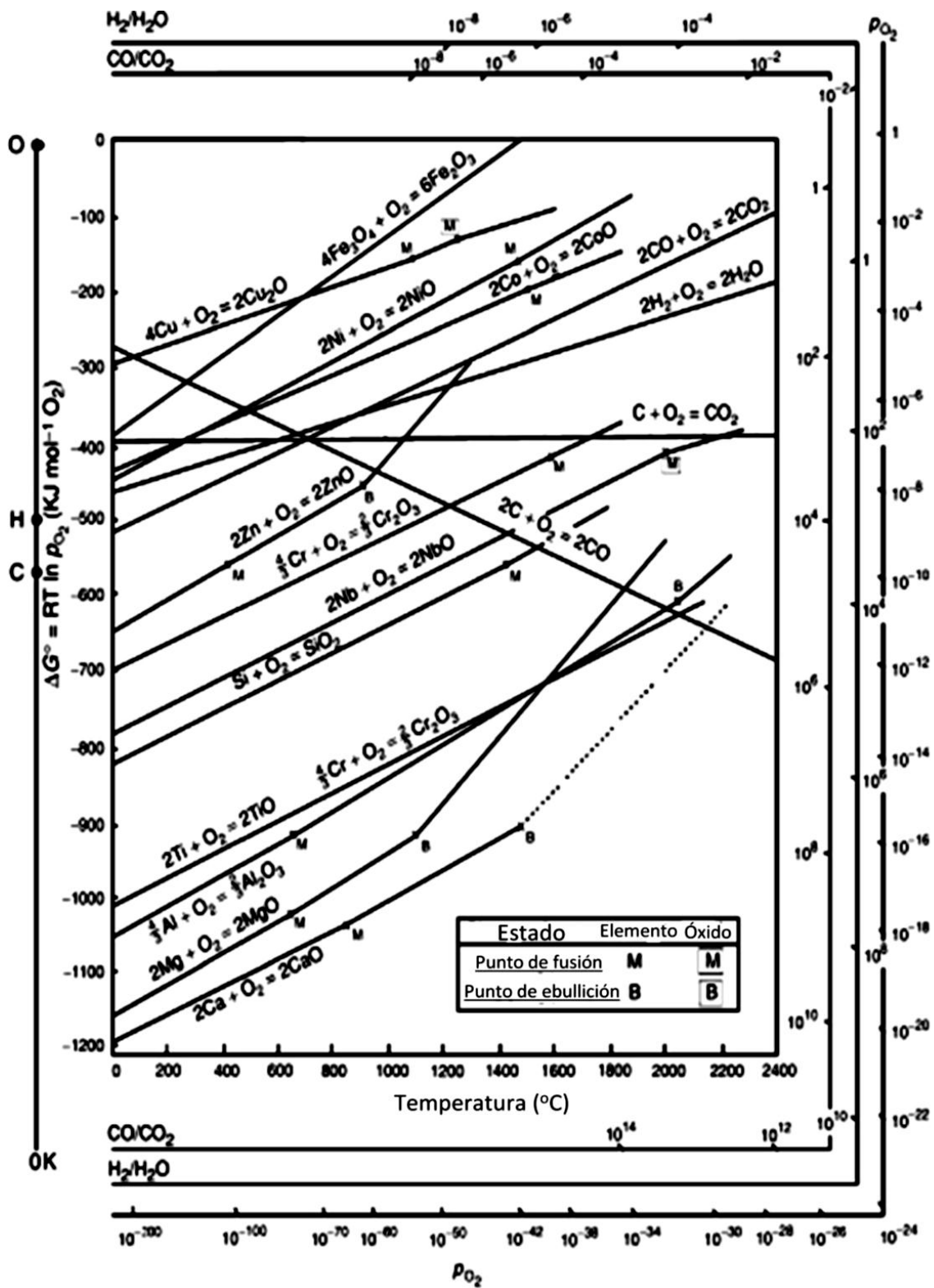


Figura 2.3 Energía libre de formación estándar de algunos óxidos como función de la temperatura [10].

2.5 Defectos estructurales en óxidos metálicos

Los compuestos no estequiométricos presentan un desequilibrio entre la cantidad de los elementos que lo componen, los semiconductores son un tipo de compuesto no estequiométrico. Un óxido es considerado semiconductor debido a que presentan conductividad tanto iónica como electrónica y, debido a esta propiedad, normalmente el crecimiento de la capa de óxido se atribuye al movimiento de los iones entre el metal y el oxígeno de la atmósfera a través de la capa inicial, una vez que es estable.

Los óxidos se pueden dividir de acuerdo al defecto iónico predominante que presentan, semiconductores positivos (tipo “p”) y los semiconductores negativos (tipo “n”).

2.5.1 Óxidos tipo “p”

Los óxidos tipo “p” se caracterizan por tener un déficit en iones metálicos o un exceso en iones de oxígeno. En el primer caso, se tiene vacancias negativas debido a la ausencia de iones positivos en la red del óxido. Como el compuesto debe ser eléctricamente neutro el carácter negativo de la vacancia se neutraliza mediante la existencia de cationes que tienen la capacidad de tener diferentes estados de valencia en términos de energía de ionización, los huecos negativos o vacancias y otros defectos en la red permiten la conducción iónica y electrónica a través del compuesto.

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

El modelo utilizado para ejemplificar los óxidos tipo “p” es el del óxido de níquel NiO el cual se muestra en la figura 2.4.

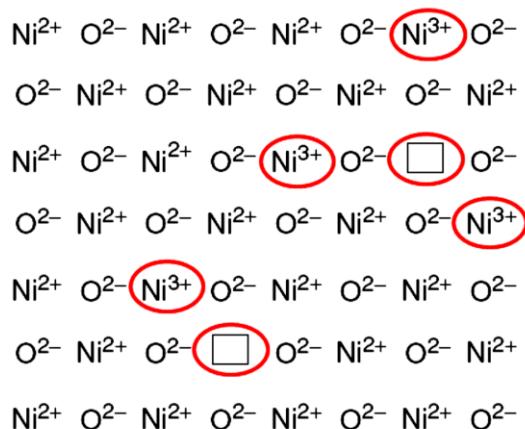


Figura 2.4 Óxido de níquel, semiconductor tipo “p” [10].

Por otra parte, al añadir pequeñas cantidades de otros elementos en el compuesto la conductividad del óxido disminuye, esto debido al aumento de defectos de cationes en la red. En el caso del NiO por ejemplo, al añadir Cr_2O_3 , el Cr^{+3} incrementa los defectos cationicos en la red, sin embargo disminuye la cantidad de iones Ni^{+3} , por lo cual hay menos defectos de electrones y por lo tanto una menor conductividad eléctrica [11].

2.5.1 Óxidos tipo “n”

En los óxidos tipo “n” se tiene un exceso de metal debido a vacancias de aniones presentes en la red; otro caso es cuando presentan un exceso de cationes en los sitios intersticiales de la celda unitaria.

Cuando existe un exceso de metal la conducción ocurre mediante el movimiento de los cationes sobre los sitios intersticiales y la conducción eléctrica por medio de la atracción del excedente de electrones excitados presentes en la banda de conducción. La conductividad en estos compuestos se reduce al existir un incremento de la presión parcial del oxígeno [12].

El exceso de cationes y un número equivalente de electrones están colocados en los sitios intersticiales de la red, esto debido a las vacancias de aniones en la red unitaria, lo cual favorece la conducción de electrones por medio de estas vacancias aniónicas [12] e igualmente ve reducida su condición por el aumento de la presión parcial del oxígeno.

Para este tipo de óxidos Moore sugirió como mejor ejemplo al óxido de berilio BeO, debido al tamaño del ion el cual es menor en comparación con el del oxígeno, lo cual promueve una difusión intersticial en el óxido [13].

Otro ejemplo de óxidos tipo “n” es el óxido de zinc ZnO, donde se muestra los electrones libres y cationes intersticiales de Zn^{+2} , figura 2.5 [10].

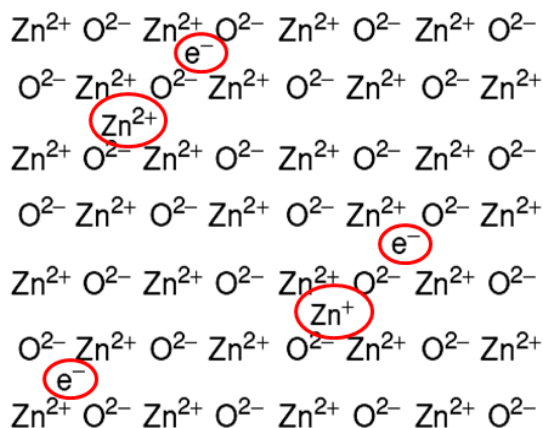


Figura 2.5 Oxido de zinc ZnO, ejemplo de óxido tipo “n”.

2.6 Ley de Fick

Como fue propuesto anteriormente, el crecimiento de los óxidos está directamente relacionado con el movimiento de materia en estado sólido, lo cual es función de la difusión y que es estudiado por las leyes de Fick, la primera ley de Fick establece que un sistema binario a temperatura y presión constante con un movimiento de átomos en una sola dirección es la forma típica que presenta el crecimiento de un óxido sobre un metal puro [14].

De acuerdo esta ley, la velocidad transferencia de masa a través de un área determinada por unidad de tiempo es proporcional al gradiente de concentración con respecto a la distancia $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$, expresándose como:

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) \quad (2.5)$$

donde J es el flujo o la cantidad de masa que difunde por unidad de tiempo a través de un área dada ($\text{g/cm}^2\text{-seg}$), D es el coeficiente de difusión el cual depende de la movilidad de los átomos (g/cm^3). El crecimiento de óxidos está más relacionada con la segunda ley de Fick, la cual relaciona la variación de la concentración del oxígeno con respecto al tiempo como:

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

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

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

Esta ecuación sugiere que el cambio de concentración de las especies metálicas y no metálicas a través de la capa es variable, es decir, que gradientes de concentración se establecen a lo largo de la capa, lo cual controla su rapidez de crecimiento o cinética.

2.6.1 Difusión en óxidos y mecanismos de difusión

El crecimiento de la capa de óxido en un metal se realiza por medio de la difusión de aniones y cationes en la superficie de interacción, es decir, entre la atmósfera y el material que se oxida. El crecimiento de esta capa depende primordialmente de variables tales como la presión parcial del oxígeno y los defectos en la red del material.

Existen diversos mecanismos de difusión, figura 2.6, en los cuales los átomos se mueven de un sitio en la red hacia otro por medio de un salto. Esto depende de la naturaleza del átomo y la estructura de la red unitaria. Los mecanismos de difusión se describen a continuación:

- a) Mecanismo de intercambio: Se efectúa cuando dos átomos intercambian su lugar dentro de la red, sin embargo este intercambio requiere una cantidad muy grande de energía con respecto a un salto en una vacancia, por lo que este mecanismo en metales no es común.
- b) Mecanismo de anillo: El intercambio atómico toma lugar entre cuatro átomos los cuales forman un círculo natural en un cristal. Este mecanismo se ve

favorecido por medio del incremento en las vibraciones de los átomos relacionado como resultado de la energía térmica.

- c) Mecanismo intersticial: Un átomo intersticial se mueve a un lugar dentro de la red cristalina obligando al átomo colocado en esta posición a moverse al sitio intersticial más cercano.
- d) Movimiento de átomo intersticial: Se realiza el movimiento de un átomo intersticial hacia la siguiente posición, sin dejar de ocupar un lugar intersticial en la red.
- e) Mecanismo de vacancia: Se realiza cuando un átomo pasa de su posición regular hacia la vacancia más cercana, Es el mecanismo más común por medio del cual los átomos más grandes se mueven dentro de la red cristalina.

Los mecanismos a) y b) se llevan a cabo en cristales perfectos debido a que no presentan espacios libres para el movimiento de los átomos, mientras c), d) y e) ocurren en cristales con defectos, los cuales tienen lugar en fenómenos tales como la oxidación.

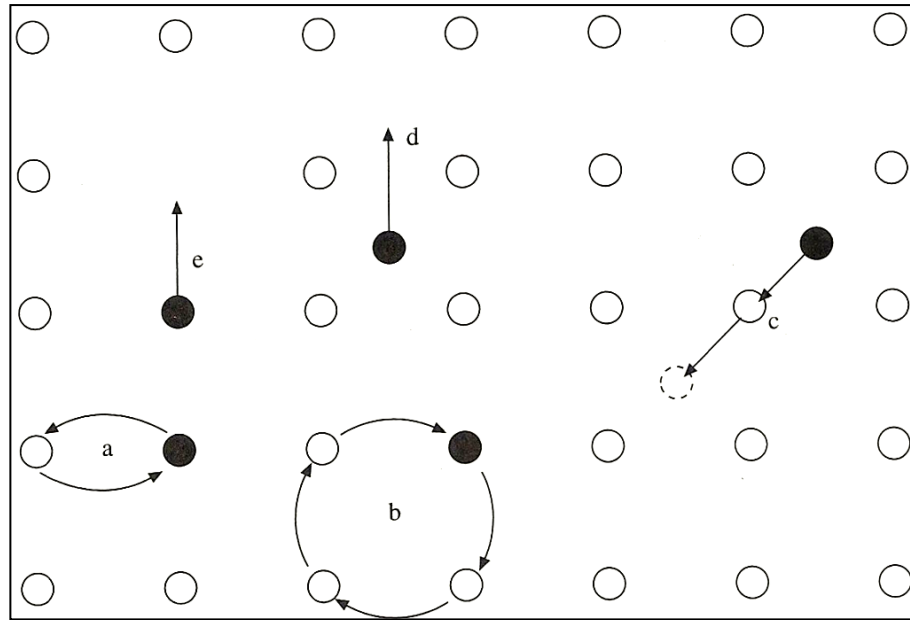


Figura 2.6 Mecanismos de difusión: a) mecanismo de intercambio, b) mecanismo de anillo, c) mecanismo intersticial, d) movimiento de átomo intersticial y e) mecanismo de vacancia [6].

2.6.2 Efecto Kirkendall

Cuando dos metales con una gran diferencia en sus coeficientes de difusión se unen, el plano que inicialmente los mantenía separados se convierte en una red de transporte entre los átomos de cada metal, esto es denominado como efecto Kirkendall [6].

El flujo de los átomos es generado a través de vacancias; las cuales reaccionan de diversas maneras para mantener el punto de equilibrio del material, ocasionando un gran número de vacancias en otra parte específica del mismo.

Cuando la concentración de vacancias se encuentra por encima del punto de equilibrio, las vacancias son disociadas en dislocaciones, límites de grano u otros defectos de red. Por otra parte, cuando se encuentran por debajo de este punto, la concentración de vacancias se da en zonas de discontinuidad. Otro resultado de esto es la porosidad resultante de una sobresaturación de vacancias favoreciendo la formación de huecos dentro de la red.

En estudios realizados por Smigelskas y Kirkendall se pudo demostrar que los átomos de zinc y cobre se mueven a diferente velocidad a través del latón a cierta concentración y temperatura [15]. Por su parte Pfeil demostró que las marcas en el sistema son causadas por la diferencia en velocidad de difusión entre los aniones y cationes en los óxidos [16].

El efecto Kirkendall ha sido observado en aleaciones y también tiene lugar en óxidos dobles [17] el cual se manifiesta como la formación de espacios vacíos que son indicativo de la difusión de materia en estado sólido y la formación de una gran cantidad de vacancias que coalescen.

2.7 Cinética de oxidación

Como ya se mencionó anteriormente para tener una mejor comprensión del fenómeno de oxidación además de los diagramas de Ellingham-Richardson es necesario conocer la rapidez de oxidación del metal o su cinética de oxidación.

La velocidad de crecimiento es una manifestación de que tan rápido ocurre la reacción entre el oxígeno y los componentes metálicos, por lo tanto, la ecuación que describe el crecimiento de un óxido en un metal depende de un gran número de factores

como pueden ser: temperatura, presión parcial del oxígeno, preparación de la superficie y la existencia de un tratamiento térmico previo en el metal, es decir la microestructura.

La razón de crecimiento en la reacción de oxidación puede ser descrita por 3 tasas de crecimiento: lineal, parabólica y logarítmica. Otra tasa de crecimiento que se presenta es el crecimiento paralineal, el cual es la combinación de un crecimiento parabólico y lineal, siendo cualquiera de ambos el inicial. La figura 2.6 se presentan las principales razones de crecimiento para óxidos.

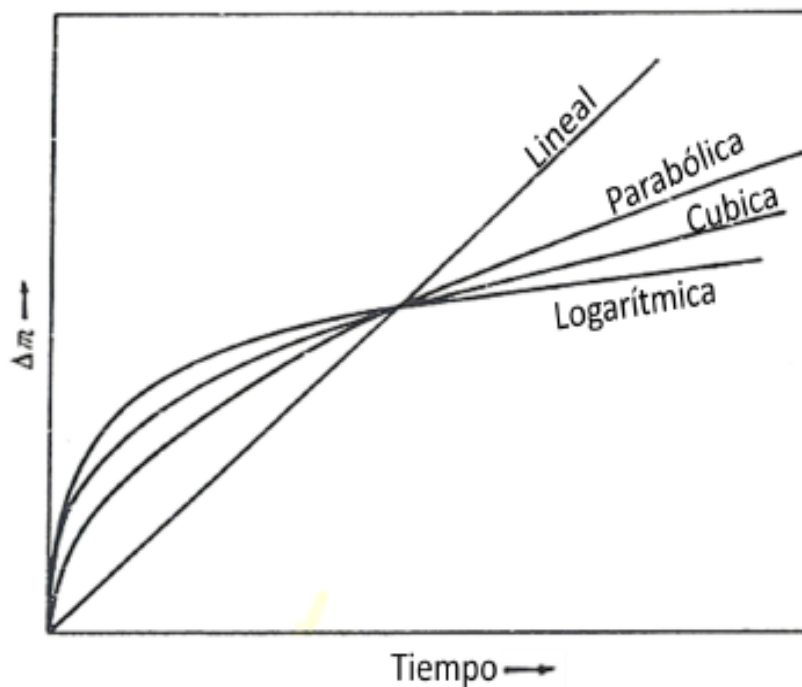


Figura 2.7 Relación de oxidación-tiempo [18].

2.7.1 Crecimiento lineal

La razón de crecimiento lineal en un óxido representa la formación de óxido constante con respecto al tiempo y es independiente de la cantidad de oxígeno en la atmósfera previamente consumido en la reacción. La razón de la reacción es directamente proporcional al tiempo:

$$x = k_1 t + D \quad (2.8)$$

donde x es el cambio en masa (g), K_1 es el coeficiente de crecimiento lineal, t es el tiempo de exposición.

La razón de crecimiento lineal está normalmente asociada con la formación de capas no protectoras y que son propensas a desarrollar grietas o defectos que facilitan la reacción entre el metal y el oxígeno.

Aleaciones de magnesio-aluminio expuestas a una temperatura de 200-550°C en atmósfera oxidante pueden ser tomadas como ejemplo típico de sistemas que presentan oxidación con una tasa de crecimiento lineal [18]. Diversos trabajos realizados por Leontis y Rhines [19], así como Roberson y Rapp [20] encontraron el mismo comportamiento para materiales como el manganeso y el nobio, los cuales fueron expuestos a altas temperaturas, 475-572°C y 1000°C respectivamente.

2.7.2 Crecimiento logarítmico

Este crecimiento se presenta en oxidación de metales a bajas temperaturas, para las cuales el espesor de la capa de óxido se consideraría dentro del régimen de películas delgadas de óxido (1000 Å). La velocidad de reacción comienza con un crecimiento muy acelerado para después pasar a un régimen de crecimiento moderado o lento.

Se puede presentar en dos formas crecimiento logarítmico directo e inverso, los cuales son representados matemáticamente mediante las ecuaciones 2.9 y 2.10, respectivamente:

$$x = K \log t + A \quad (2.9)$$

$$\frac{1}{x} = B + K' \log t \quad (2.10)$$

donde x es el cambio en masa (g) como resultado de la oxidación, t es el tiempo y K y K' son los coeficientes de la tasa de crecimiento directo e indirecto, respectivamente.

La teoría para este comportamiento está basada en el transporte tanto de iones como de electrones a través de la capa de óxido el cual está descrito normalmente por relaciones de mecánica cuántica, ejemplos de comportamiento logarítmico directo e indirecto fueron observados por Vermilyea [21] en la oxidación de tántalo con oxígeno a temperaturas de 50-100°C el crecimiento del óxido fue logarítmico directo, mientras que a temperaturas comprendidas entre 200-300°C un comportamiento logarítmico inverso fue observado.

2.7.3 Crecimiento parabólico

El crecimiento de la capa ocurre con una continua disminución en la velocidad de oxidación. La tasa de crecimiento es descrita por la siguiente ecuación:

$$x^2 = 2K_p t + C \quad (2.11)$$

donde x es el cambio en masa, K_p el coeficiente de crecimiento parabólico y t es el tiempo.

La mayoría de los metales y aleaciones observan un comportamiento de oxidación parabólico a altas temperaturas. El mecanismo físico que controla la ocurrencia de este tipo de comportamiento es la difusión de iones o electrones a través de la capa inicial de óxido.

Gulbransen y Andrews [22] encontraron un comportamiento de oxidación parabólico para el cromo de alta pureza expuesto bajo una atmósfera oxidante a alta temperatura comprendida entre 700 y 900°C. En estudios de oxidación realizados en el hierro por Pilling y Bedworth [23] se encontró que a temperaturas mayores a 250°C y bajo diferentes atmósferas oxidantes, el comportamiento de este material es frecuentemente parabólico.

2.8 Teoría de oxidación de Wagner

Wagner [24] desarrolló la teoría de crecimiento de la capa de óxido sobre la superficie de un metal como un proceso ideal, de esta teoría derivó la teoría de oxidación parabólica descrita anteriormente, ecuación (2.11). La teoría de Wagner supone los siguientes principios:

1. La capa de óxido es compacta y está perfectamente adherida al sustrato.
2. La velocidad de crecimiento es controlada por la migración de iones o electrones a través de la capa de óxido.
3. El equilibrio termodinámico es establecido en ambas superficies de contacto metal-óxido y óxido-gas.
4. La capa de óxido muestra una pequeña desviación en la estequiometría, por lo tanto, el flujo de iones es independiente de las posiciones dentro de la capa.
5. Existe equilibrio termodinámico a través de la capa de óxido.
6. La capa de óxido es de mayor espesor en comparación con las distancias donde los efectos de la carga espacial se producen (doble capa eléctrica).
7. La solubilidad del oxígeno en el metal debe ser despreciada (no hay formación de óxidos internos).

El gradiente de actividad química entre ambas superficies de contacto metal-óxido y óxido-gas se establece a través de la capa de óxido. Este fenómeno es debido a

la migración de iones tanto metálicos como no metálicos a través de la capa en direcciones opuestas. Esta migración de iones cargados propicia la migración de iones metálicos de la superficie a través de la capa hacia la atmósfera. Tomando en cuenta las reacciones descritas, figura 2.8, la migración de iones es el resultado de una transferencia de carga entre la migración de cationes, iones y electrones a través de la capa de óxido.

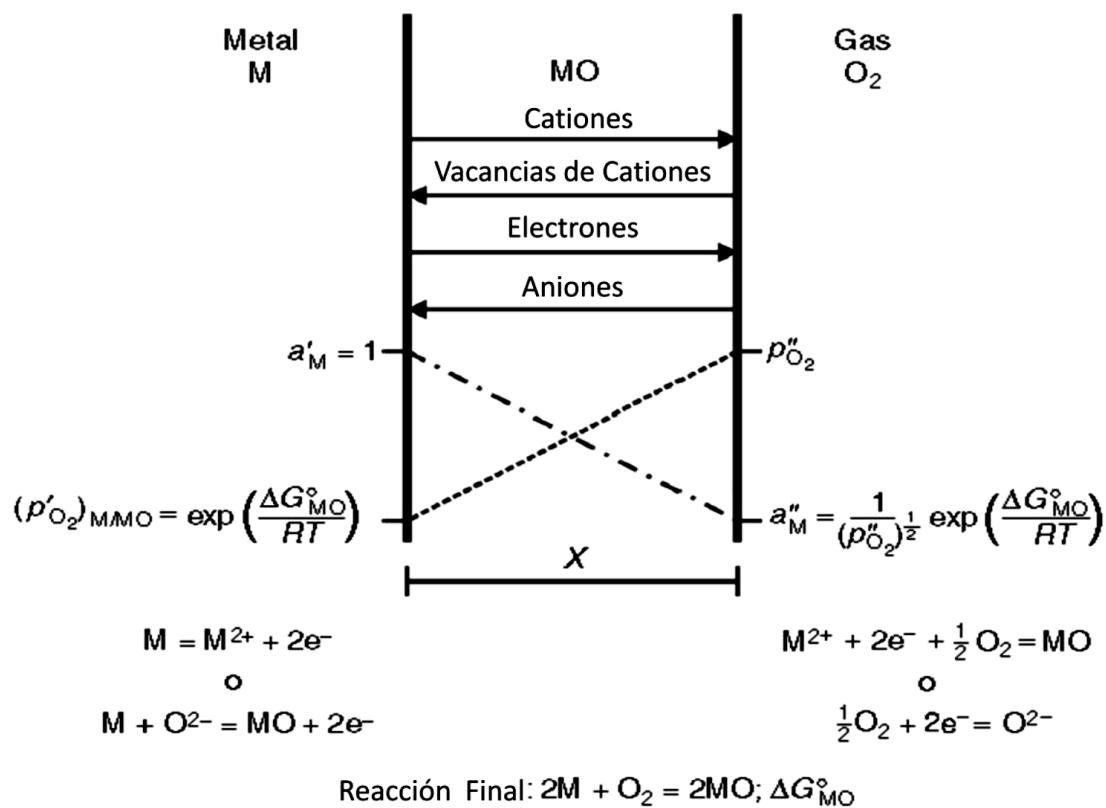


Figura 2.8 Diagrama de formación de óxido de acuerdo a la teoría de Wagner.

La capa de óxido es generada por el flujo de partículas, la cual es descrita por la siguiente ecuación:

$$J_i = c_i v_i \quad (2.12)$$

donde J_i es el flujo de partículas en la dirección x de la partícula, c_i la concentración molar y v_i la velocidad de arrastre la cual genera el crecimiento de la capa de óxido [10].

La velocidad de crecimiento es debida al flujo de aniones y cationes a través de la capa de óxido la cual puede ser expresadas por las ecuaciones, (2.13) y (2.14) respectivamente:

$$\frac{dx}{dy} = \left(\frac{-1}{RT} \int_{\mu_M^i}^{\mu_M^o} D_C d\mu_M \right) \frac{1}{x} \quad \text{Ec. 2.13}$$

$$\frac{dx}{dy} = \left(\frac{-1}{RT} \int_{\mu_A^i}^{\mu_A^o} D_A d\mu_A \right) \frac{1}{x} \quad \text{Ec. 2.14}$$

donde D_A y D_M son los coeficientes de difusión del anión (no metal) y metal respectivamente, μ_A y μ_M son los potenciales químicos en la superficie de contacto metal-óxido μ^o y óxido-gas μ^i .

2.9 Oxidación del hierro

Cuando el hierro es oxidado a alta temperatura (mayor a 570°C), crece una capa compuesta por 3 óxidos, wustita, FeO, magnetita, Fe₃O₄ y hematita, Fe₂O₃.

La wustita, FeO, es un semiconductor tipo “p”, el cual presenta un déficit de metal; debido a la alta concentración de vacancias en cationes presenta una alta movilidad de cationes y electrones. Engell [25,26] encontró un rango muy amplio de estequiometria para la wustita, Fe_{0.88}O a Fe_{0.95}O a 1000°C. Por debajo de 570°C no existe la formación de este óxido, figura 2.9, debido a su inestabilidad y las capas son

normalmente compuestas por las otras dos especies de óxido de hierro, magnetita y hematita.

La magnetita, Fe_3O_4 , además de ser un semiconductor tipo “p” con exceso de iones de oxígeno, presenta bivalencia, Fe^{2+} con estructura octaédrica y Fe^{3+} tetraédrica, en ambos casos los iones difunden por medio de las vacancias presentes en las estructuras. Por esta característica a este compuesto se le considera un espinel inverso.

Por su parte la hematita, Fe_2O_3 presenta dos estructuras, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ la cual es romboédrica y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cúbica. La hematita es un semiconductor tipo “n” en el cual los aniones difunden. A temperaturas por encima de 400°C sólo se presenta $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por lo cual sólo ésta es considerada [27].

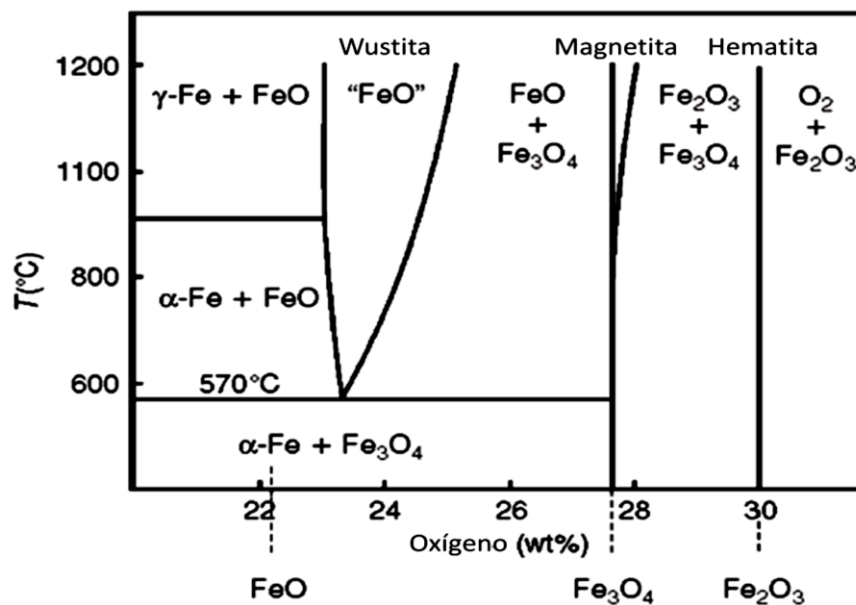


Figura 2.9 Diagrama de fases hierro-carbono [10].

La gran cantidad de defectos presentes en la wustita favorece un crecimiento mayor con respecto a las demás capas, magnetita y hematita, esto fomenta que la proporción de espesor entre las capas de 95:4:1 respectivamente, que ha sido observada a temperaturas comprendidas entre 800 y 1000°C [28].

El mecanismo de oxidación del hierro por encima de 570°C, la difusión, y las reacciones entre las superficies de contacto del óxido son mostradas en la figura 2.10.

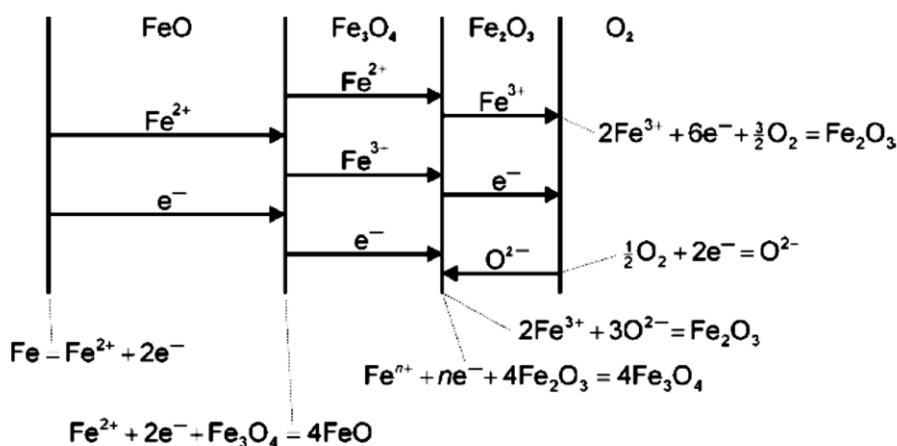


Figura 2.10 Mecanismo de oxidación del hierro por encima de 570°C [10].

Se ha reportado para el hierro un comportamiento parabólico al exponerlo a atmósferas oxidantes de aire y oxígeno a temperaturas mayores a 250°C [29,30,31,32].

2.10 Oxidación del cromo

La oxidación del cromo tiene un crecimiento de capa única Cr₂O₃. Cr₂O₃ también llamado cromita, se le considera un conductor tipo “p” [33,34,35,36]. Las características

más importantes de la oxidación del cromo es la evaporación del óxido CrO_3 en presencia de atmósferas con agua y el abombamiento de la capa de óxido, lo que desarrolla esfuerzos compresivos dentro de la capa y favorece su fractura y posterior remoción. La figura 2.11 muestra los efectos mencionados.

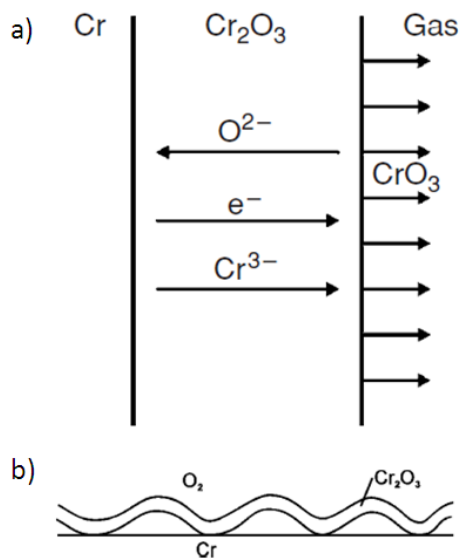


Figura 2.11 a) Proceso de evaporación del óxido CrO_3 y b) Abombamiento de la capa de óxido.

La resistencia a la oxidación del cromo es superior a la mayoría de los metales y se utiliza como elemento aleante en aleaciones metálicas resistentes a la oxidación debido a la habilidad de formar capas muy protectoras que reducen considerablemente la rapidez de oxidación de la aleación [18].

2.11 Oxidación en hierros blancos al alto cromo

Las aleaciones comerciales de hierro-cromo presentan las mejores propiedades contra la oxidación a alta temperatura. En aleaciones con bajo contenido de cromo no se

aprecia la formación de zonas de oxidación interna, esto debido a la mayor velocidad de crecimiento de la capa exterior de óxido comparada con la rapidez de disolución de oxígeno en la aleación, con lo cual la formación de estas zonas es despreciable [10].

En las primeras etapas de oxidación de aleaciones Fe-Cr, éstas presentan un rápido crecimiento hasta un espesor de capa de 1000 Å. Tan pronto como la capa se forma se lleva a cabo un efecto de protección, el cual está directamente relacionado con la formación de $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ o FeCr_2O_4 . La velocidad de oxidación de estas aleaciones se incrementa normalmente con respecto a la presión parcial de oxígeno en la atmósfera [37,38,39].

Al incrementar la cantidad de cromo en la aleación, el espesor de la capa de wustita comienza a disminuir debido al bloqueo de iones de Fe^{2+} en los defectos por la formación de islas de FeCr_2O_4 , creando una mezcla de espinel $\text{Fe}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ y la omisión de la capa FeO, la figura 2.11 muestra este proceso.

En estudios de la oxidación de aleaciones Fe-Cr, Fernández y Belzunce, encontraron que la rapidez de oxidación seguía un comportamiento parabólico en una atmósfera oxidante de aire convencional a temperaturas comprendidas entre 500 y 600°C, observando la formación de pequeñas nucleaciones de óxido en las fronteras de la red interdentrítica de carburos [40].

Neville y col. identificaron dos factores importantes que determinan el comportamiento de oxidación de este tipo de aleación que son: 1) la proporción matriz-carburos de cromo y 2) la cantidad de cromo en la matriz. En su investigación, ellos observaron que a partir de un contenido de 12%Cr en peso en la aleación la formación

de una capa protectora Cr_2O_3 comienza en la superficie del material y es determinante para el control de la velocidad de oxidación [41].

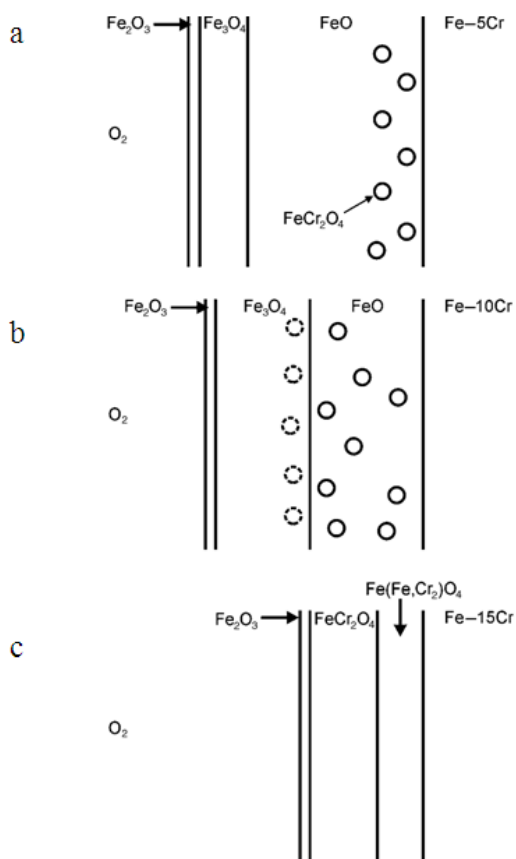


Figura 2.12 Diagramas esquemáticos de la morfología de la capa de óxido en:
a) Fe-5%Cr, b) Fe-10%Cr y c) Fe-15%Cr [10].

Ostwald y Grabke estudiaron la oxidación de aleaciones Fe-Cr a 600°C y observaron que la difusión del cromo hacia la interfase óxido-gas puede ser acelerada por medio del aumento en la cantidad de dislocaciones presentes en la microestructura de la aleación como resultado del calentamiento a esta temperaturas [42].

Zhang y col. sugieren al espinel FeCr_2O_4 y a la hematita dopada con cromo $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ como las capas protectoras importantes en la oxidación a alta temperatura de aleaciones Fe-Cr. Esta protección está relacionada con la reducción del parámetro de red del óxido causada por la aleación de iones positivos, reduciendo la velocidad de difusión del iones Fe en el óxido y por lo tanto disminuyendo la velocidad de crecimiento [43].

2.11.1 Oxidación de aleaciones de hierro en vapor de agua

La presencia de vapor de agua en la atmósfera en las cuales las aleaciones de hierro son oxidadas afecta la rapidez de crecimiento y la composición de los óxidos formados. En su forma mas simple el vapor de agua afecta la plasticidad de la capa de óxido. McCarron y Shulz en estudios de oxidación aleaciones de Fe-Cr en vapor de agua propusieron que la plasticidad del óxido disminuye, y por lo tanto, la habilidad para remover la capa de óxido aumenta [44]. Por otra parte, Tuck y col, proponen que la presencia de vapor de agua en la oxidación de aleaciones Fe-Cr favorece una disminución en la resistencia a la fractura en la superficie de contacto metal-óxido [45].

Además de modificar las propiedades mecánicas y de crecimiento de los óxidos de hierro, el vapor de agua causa el aumento en la concentración de iones positivos (H^+), lo cual puede influir en las propiedades de difusión en la oxidación a altas temperaturas [46].

La evaporización de algunos óxidos puede ser incrementada por el efecto del vapor de agua en la atmósfera oxidante, fenómeno que está directamente relacionado con a la formación de hidroxilos. En el caso del cromo, la formación del hidroxilo de cromo, $\text{CrO}_2(\text{OH})_4(\text{g})$, es promovida la cual favorece la difusión de iones de oxígeno a través del óxido [47,48,49].

Uno de los problemas más comunes encontrados en la oxidación de aleaciones Fe-Cr con alto contenido de cromo (mayor al 12%) en presencia de vapor de agua es la tendencia a aumentar el desprendimiento de la capa de óxido Cr_2O_3 en condiciones de oxidación a alta temperatura [50]. En estudios realizados por Othman y Zhang en aleaciones de Fe-Cr en vapor de agua a 600, 700 y 950°C se observó la gran influencia que tiene la presencia o ausencia de vapor de agua en la atmósfera oxidante en la rapidez de oxidación. Mientras en oxígeno seco crece una capa protectora a base de cromia, esta capa no está presente en presencia de vapor de agua lo cual aumenta considerablemente la rapidez de oxidación [51].

Nakai y col. encontraron una gran cantidad de hidrógeno disuelto en una aleación Fe-Cr-C en comparación con hierro de alta pureza al exponerlos a alta temperatura, y donde la fase $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ se formaba preferencialmente. Por otra parte, se presentó una gran dependencia de la atmósfera (aire seco o vapor de agua) en la velocidad de crecimiento de la fase $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ en la aleación Fe-Cr-C, mientras en el hierro de alta pureza no se presentó este fenómeno [46].

De igual manera, Jianian y col. encontraron la existencia de un periodo de incubación de la fase Cr_2O_3 durante la oxidación a alta temperatura (1000°C) de una aleación Fe-Cr en vapor de agua. Ellos observaron que para esta aleación la fase Cr_2O_3 no puede mantener su capacidad de protección por la presencia de grietas y posterior desprendimiento de la capa de óxido lo cual favorece la formación de núcleos de óxido poroso ricos en hierro [52].

Pujilaksono y col. estudiaron la oxidación de varias aleaciones Fe-Cr en oxígeno seco y húmedo a 600°C, encontrando un comportamiento intermedio en el crecimiento de óxidos entre el hierro y el cromo. En aire seco el comportamiento para aleaciones de

10-25% Cr es un crecimiento de una capa protectora de óxido similar al encontrado en cromo puro (Cr_2O_3). Mientras en oxígeno húmedo, en etapas iniciales se presentó la formación de una capa protectora similar a las condiciones de oxígeno seco pero después de un período de incubación, esta capa perdió sus propiedades protectoras, favoreciendo una oxidación acelerada, fenómeno directamente relacionado con la evaporación del $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ que se formó a partir de la reacción del $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ con vapor de agua [53].

2.12 Oxidación interna y preferencial

La oxidación interna es un proceso que se caracteriza por el crecimiento de precipitados de óxido dentro del material. El proceso ocurre debido a la disolución del oxígeno en el metal una vez que atravieza la capa de óxido como resultado de una diferencia de presiones parciales de oxígeno entre la capa de óxido y el metal. El oxígeno difunde y reacciona con uno o varios de los elementos aleantes presentes en el metal formando zonas por debajo de la superficie del metal.

La oxidación interna sucede si se tienen las condiciones a continuación descritas [6]:

1. La energía libre de formación (ΔG°) del metal base de la aleación es mayor a la energía de formación del óxido interno BO_v .
2. El material base debe tener la suficiente capacidad de difundir la suficiente cantidad de oxígeno para provocar una reacción en el interior del material. Esto es $B(\text{dif}) + vO(\text{dif}) = BO_v$.
3. La concentración de elementos aleantes debe ser menor a la requerida para la transición de oxidación interna a externa.

4. La cinética de difusión del metal base es mayor a la presente en la capa de óxido, permitiendo una mayor difusión del oxígeno hacia el interior del material base.

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

La oxidación preferencial es descrita como la oxidación de un elemento aleante para crear una capa protectora sobre el material base. Este proceso es el principio utilizado para la protección de aleaciones y recubrimientos utilizados a alta temperatura.

Los elementos más importantes que promueven la formación de zonas de oxidación interna y zonas con oxidación preferencial en aleaciones de hierro son el cromo (cromita), silicio (fayalita) y aluminio (alúmina) [10].

2.13 Oxidación catastrófica

La oxidación catastrófica puede ser considerada como un fenómeno que favorece la degradación acelerada de un metal puro o aleación. Esta se caracteriza por la formación de compuestos volátiles [18].

En el caso de aleaciones Fe-Cr la oxidación catastrófica es provocada por la evaporación de $CrO_2(OH)_3$ y que se forma mediante la reacción de $(Fe,Cr)_2O_3$ con vapor de agua en atmósferas que incluyen este compuesto. La evaporación de este compuesto

favorece la conversión de la capa protectora de óxido rica en cromo en hematita, el cual no es considerado un óxido protector y que favorece el incremento de la rapidez de oxidación en metales que presentan este fenómeno. La figura 2.13 muestra las etapas de oxidación a alta temperatura de una aleación Fe-Cr en condiciones de oxígeno húmedo como atmósfera oxidante.

Pujilaksono y col. encontraron un efecto similar al descrito atribuyendo la aparición de capas de hematita en forma de espinel debido a la disminución de la cantidad de cromo presente en capa protectora de óxido [53].

Jianian y Longjiang estudiaron aleaciones de Fe-Cr en atmósferas de oxígeno húmedo donde encontraron el crecimiento de nódulos de óxidos ricos en hierro formados preferencialmente en esquinas o bordes, lugar donde comenzaba la oxidación catastrófica. Además, ellos encontraron una relación entre el aumento de la oxidación con respecto a la cantidad de vapor de agua en la atmósfera y una disminución de ésta al aumentar la cantidad de cromo en la aleación [52].

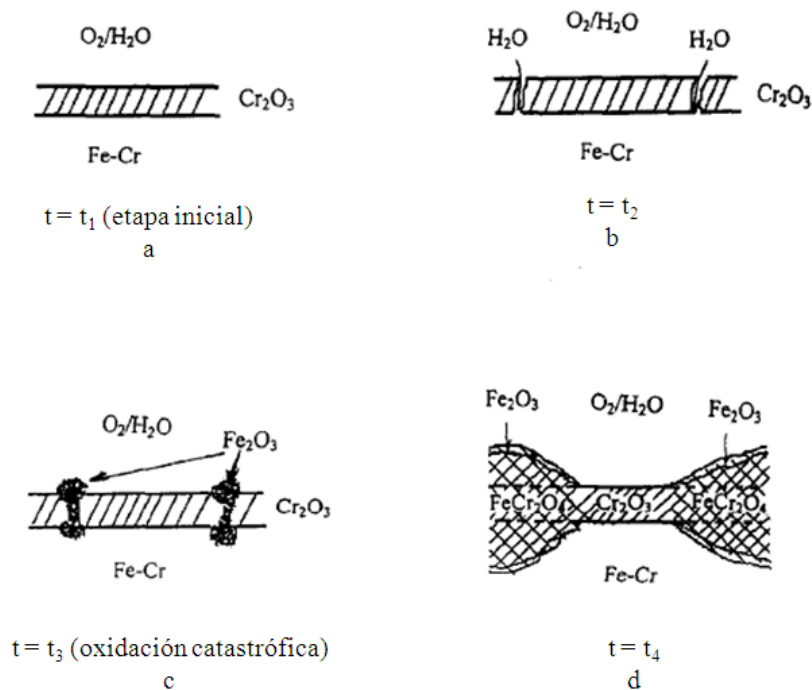


Figura 2.13 Diagrama esquemático del mecanismo de oxidación a alta temperatura en aleaciones Fe-Cr en presencia de oxígeno húmedo

Autores como Nakai [46] y Othman [51] en estudios independientes emitieron conclusiones similares en donde la oxidación catastrófica es atribuida a la presencia de vapor de agua en la atmósfera oxidante así como la evaporación del cromo de la capa protectora dando como resultado una aceleración en el crecimiento del óxido rico en hierro a partir de nódulos presentes en la capa.

2.14 Medición y caracterización de óxidos

Como ya se comentó anteriormente, para tener una mayor comprensión del proceso de oxidación es necesario comprender además de la termodinámica de

formación, la cinética de crecimiento de los óxidos. Para esto existen diversos métodos los cuales serán descritos a continuación.

La cinética de oxidación es parte importante en estudios de oxidación a alta temperatura ya que ayuda a comprender la velocidad de crecimiento y el comportamiento del material en diversos escenarios, temperaturas y atmósferas.

El método más utilizado para la medición de la cinética de oxidación es la gravimetría, el cual tiene como principio la medición del cambio en masa con respecto al tiempo. Existen variantes de este método como lo es el análisis termogravimétrico, el cual realiza mediciones en tiempo real mediante una termobalanza.

La principal ventaja de este método es la medición simultánea del cambio en masa en varias muestras así, como la comparación del material con diferentes porcentajes o tratamientos térmicos en la aleación.

Los estudios se pueden realizar a una misma temperatura variando el tiempo de exposición del material a la atmósfera oxidante, llamado oxidación isotérmica. Otra alternativa es realizar ciclos de oxidación, donde la muestra es sometida a un programa de ciclos de oxidación y enfriamiento por ciertos periodos de tiempo; la medición de la masa se realiza después de cada ciclo, para obtener información acerca de la estabilidad de la muestra bajo estas condiciones.

Algunos autores describen otros métodos de medición para la obtención de la cinética de oxidación [6,18], las cuales se muestran a continuación:

1. Mediciones de consumo de oxígeno
2. Mediciones manométricas o volumétricas.
3. Mediciones electrométricas y propiedades de los óxidos.
4. Métodos ópticos.

La caracterización de óxidos puede ser realizada por diversas técnicas, esto para obtener la información del crecimiento, características, composición y estructura de la capa de óxido.

Información adicional se obtiene mediante el estudio de la sección transversal de las muestras [6]:

1. La formación de diferentes capas de óxidos y su secuencia de crecimiento.
2. La composición de las capas.
3. La porosidad y adherencia entre las diferentes capas.
4. La distribución de los elementos utilizando mapeos de rayos-X.
5. La concentración de los elementos.

Las técnicas que pueden ser utilizadas para este propósito son: el microscopio óptico, el microscopio electrónico de barrido (MEB), espectroscopia de rayos-X en el MEB, microscopio de transmisión de electrones (MET) y la difracción de rayos-X.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Introducción

La oxidación a alta temperatura de metales es un fenómeno complejo que depende de variables termodinámicas, dentro de las cuales las principales que rigen este fenómeno son: la presión parcial del oxígeno, el tiempo y la temperatura a las cuales el material está expuesto.

En la industria del acero, los rodillos de laminación que se utilizan durante el trabajo en caliente presentan diversos mecanismos de degradación los cuales afectan la calidad de la cinta que se fabrica. Uno de los mecanismos se relaciona con la oxidación a alta temperatura la cual sucede en la interacción del material caliente (mayor a 650°C) con el rodillo. Este mecanismo afecta la calidad superficial del rodillo, la deformación de la cinta e indudablemente la calidad superficial del material trabajado; generando desgaste debido a la formación de capas de óxido y los esfuerzos generados entre las

capas de óxidos, el rodillo y la lamina. Los costos causados por estos mecanismos de degradación tienen un impacto sustancial en el precio del producto final.

La selección de la geometría de las muestras es primordial para obtener el fenómeno deseado, esto debido a los esfuerzos que son generados en el crecimiento de los óxidos a alta temperatura.

En este capítulo se presenta el desarrollo experimental que fue elaborado para cumplir con los objetivos de esta investigación en un hierro blanco al alto cromo al 17% en peso.

3.2 Diseño Experimental

Con la finalidad de determinar el comportamiento de la oxidación a alta temperatura del hierro blanco al alto cromo, se diseñó un programa de experimentos para analizar este fenómeno en condiciones cercanas al proceso real.

La experimentación que se utilizó para el estudio de la cinética de oxidación a alta temperatura fue dividida en 4 etapas:

- a) Caracterización microestructural del material en condición de colada.
- b) Caracterización microestructural del material con los diferentes tratamientos térmicos.

- c) Cinética de oxidación en dos diferentes atmósferas (aire y aire + vapor de agua).
- d) Morfología superficial y microestructura de las capas de óxido.

3.3 Plan experimental

En la figura 3.1 se muestra de forma esquemática los pasos que se siguieron durante la experimentación.

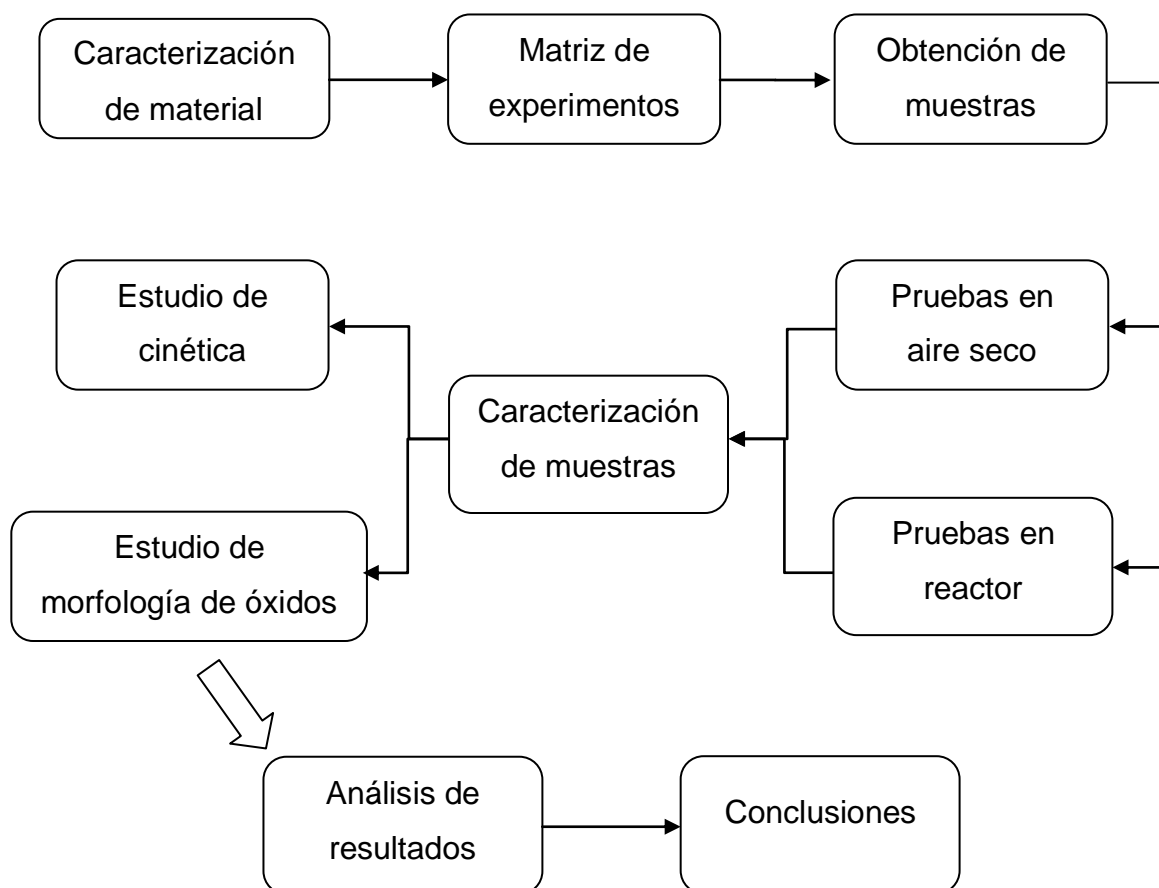


Figura 3.1 Diagrama esquemático del trabajo experimental.

3.4 Obtención de muestras

Las muestras del hierro blanco al alto cromo se obtuvieron a partir de una barra de hierro blanco al alto cromo. El material fue fundido en un horno de inducción de atmósfera inerte. Una vez fundido el hierro, se agregaron los elementos de aleación para producir una composición final de 18%Cr, 2%Ni y 1%Mo. El hierro líquido se vació en un molde de hierro nodular enterrado en arena y se dejó solidificar lentamente, figura 3.2.

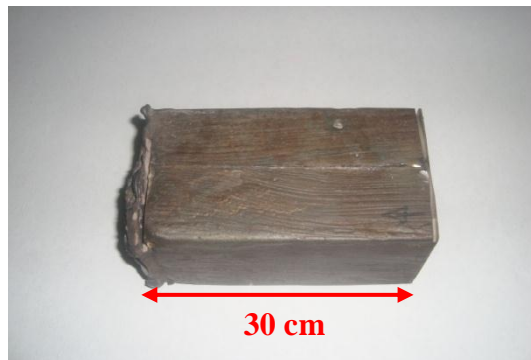


Figura 3.2 Hierro blanco en condición de colada.

Para la caracterización microestructural y los ensayos de oxidación las muestras fueron cortadas con dimensiones 5 x 15 x 15 mm mediante la técnica de erosión por hilo debido a la alta dureza del material.

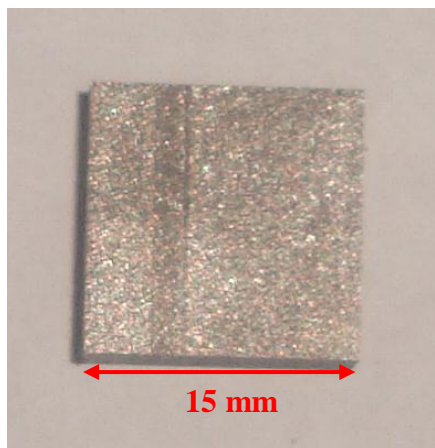


Figura 3.3 Dimensiones de los especímenes para las pruebas.

3.5 Análisis químico

Mediante la técnica de espectrofotometría fue posible determinar la composición química de las muestras de acero la cual se presenta en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Composición química del hierro blanco al alto cromo.

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	P	S	Fe
2.75	0.8	0.9	17.75	1.30	1.2	0.2	<0.04	<0.02	Bal

3.6 Caracterización microestructural de muestras

Una vez cortadas las muestras se caracterizaron por técnica de microscopía óptica y de barrido. Antes del análisis, las muestras fueron preparadas siguiendo procedimientos metalográficos convencionales que incluyeron desbaste del material con diferentes lijas

de carburo de silicio y etapas de pulido final utilizando pastas de diamante de 3 y 1 μm , respectivamente. Las muestras se analizaron en un microscopio óptico marca NIKON EPIPHOT, el cual cuenta con un analizador de imágenes CLEMEX VISIO PE acoplado al mismo, el cual es mostrado en la figura 3.4. Adicionalmente las muestras fueron analizadas en un microscopio electrónico marca FEI NANO NOVA200. Mediante imágenes obtenidas con estos instrumentos fue posible obtener la fracción en volumen de los carburos para el material en condición de colada y tratado térmicamente.



Figura 3.4 Microscopio óptico y equipo para análisis de imágenes.

3.6.1 Tratamiento térmico de las muestras

El tratamiento térmico realizado a las probetas consistió en calentar en un horno tipo mufla hasta la temperatura de austenitización por 1 hora para posteriormente templarlas en aceite. Después de esto, las muestras fueron sometidas a un tratamiento

térmico de revenido, el cual consistió en calentar las muestras hasta tres temperaturas distintas (350, 450, 550°C) por 30 minutos seguidas de un temple en aceite. En total se obtuvieron 5 muestras para cada condición.

3.6.2 Ensayos de dureza

Los ensayos de microdureza Vickers en el hierro blanco al alto cromo se realizaron utilizando un microdurómetro marca SHIMADZU HMV-2 aplicando una carga normal de 4.90 N por un tiempo de 15 segundos, se realizaron un total de 20 indentaciones por muestra para obtener el promedio de cada condición.

3.7 Ensayos de cinética de oxidación

3.7.1 Efectos del TT en la resistencia a la oxidación

El primer objetivo de esta investigación fue el de analizar el efecto del tratamiento térmico sobre la resistencia a la oxidación de los hierros a alta temperatura. Para estos experimentos se cortaron las piezas de cada condición de tratamiento térmico y se siguieron los mismos procedimientos metalográficos para la caracterización microestructural de las muestras. Después, las muestras fueron calentadas hasta 650°C por varios tiempos de oxidación utilizando aire seco como atmósfera oxidante. La cinética de oxidación para cada condición se obtuvo al graficar el cambio en masa entre el área promedio de las muestras antes y después del ensayo de oxidación con respecto al tiempo de oxidación (ver ecuación 3.1)

Es necesario mencionar que se debe tener un control estricto en el manejo y almacenamiento de las muestras para su análisis debido a que cualquier desprendimiento de la capa de óxido puede afectar los resultados obtenidos. A continuación se presentan el procedimiento detallado.

3.7.2 Oxidación en aire seco en mufla

Se realizó una matriz de experimentos para el estudio de la cinética de oxidación del hierro, en la figura 3.5 es mostrada la matriz.

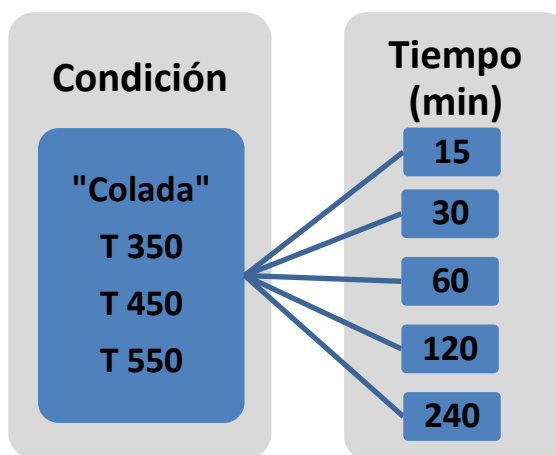


Figura 3.5 Matriz de experimentos para la cinética de oxidación en horno tipo mufla.

Se utilizó un horno tipo mufla FELISA FE-340, figura 3.6, para la oxidación de las muestras con aire como atmósfera oxidante. En esta etapa se utilizaron 20 muestras a oxidar a una temperatura de 650°C.



Figura 3.6 Horno de tipo mufla utilizado para las pruebas de oxidación y tratamiento térmico.

La rampa de calentamiento utilizada para la oxidación en la mufla se diseñó de tal manera que las muestras llegaran a la temperatura deseada en 5 minutos. Posteriormente el enfriamiento se realizó por convección natural fuera de la mufla, en la figura 3.7 se muestra un ejemplo para las muestras oxidadas a 650°C por 30 minutos.

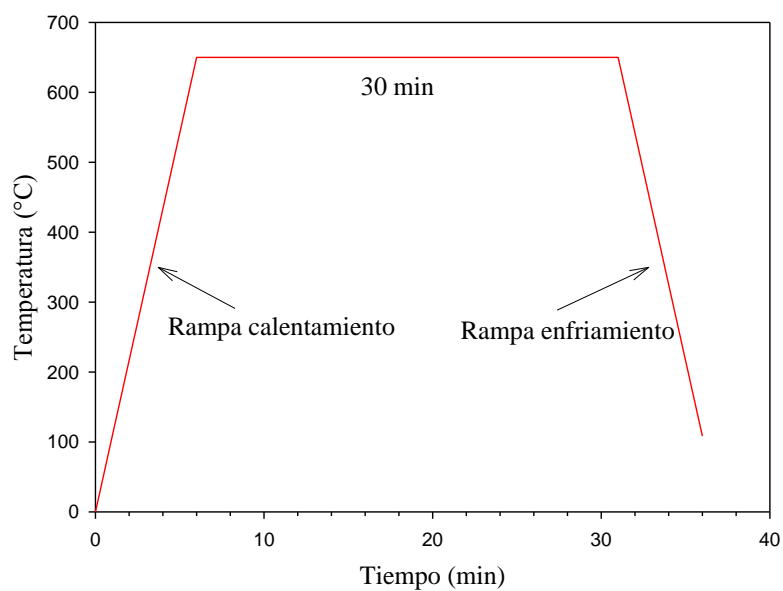


Figura 3.7 Ejemplo de curva típica para una muestra oxidada a 30 minutos.

Para disminuir el porcentaje de error en la experimentación se identificó cada una de las muestras con un código único. Las muestras fueron limpiadas con acetona en un baño de ultrasonido para eliminar cualquier tipo de impureza previo a la medición del valor de la masa inicial, ésta se realizó en una báscula digital marca RADWAG AS220/C/2 la cual cuenta con una precisión de 0.1 mg.

Como se comentó previamente, se oxidaron las muestras en la mufla mediante radiación, en aire convencional como atmósfera oxidante, en diferentes tiempos de 15 a 240 minutos a una misma temperatura 650°C y posteriormente fueron enfriadas por convección natural.

Posteriormente se registró el valor de la masa m_f , con el fin de determinar el cambio en masa por unidad de área de la muestra $\frac{\Delta m}{A}$, mediante la balanza antes mencionada:

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

donde m_i , m_f y A representan los valores de masa, antes, después de la prueba y el área promedio de la muestra respectivamente.

Una vez obtenidos los valores de masa se realizó el recubrimiento de las muestras con oro en equipo de evaporación iónica marca DENTON VACUUM LLC DESK II, para asegurar la correcta conducción de electrones al momento del análisis por medio de microscopia electrónica de barrido, mediante un MEB FEI NANO NOVA200, figura 3.8.



Figura 3.8 Microscopio electrónico de barrido.

Después del análisis de la superficie de las muestras oxidadas por MEB, las muestras se recubrieron con pintura de plata para evitar el desprendimiento de la capa de óxido y obtener información de la microestructura de los óxidos formados en la superficie, los cortes transversales de las muestras se realizaron en una cortadora automática marca STRUERS ACCUTAN 5 con disco de carburo de boro. Posterior al corte, las muestras se montaron en resina epóxica de retención de borde para ser preparadas para análisis metalográfico por medio de MEB mediante el desbaste de la superficie a analizar por medio de lijas de diferentes tamaños de grano (80, 220, 500, 800, 1200 y 2400), seguido de un pulido fino con suspensión de diamante de 3 y 1 μm .

Con la información obtenida se realizaron las curvas de cinética de oxidación para cada condición, se seleccionó la condición que registró la mayor resistencia a la

oxidación a alta temperatura para realizar el estudio en 2 atmósferas diferentes (flujo de aire seco y flujo de vapor de agua).

3.7.3 Efecto de la atmósfera en la resistencia a la oxidación del hierro

Una vez seleccionada la condición con mejores propiedades a la oxidación a alta temperatura se realizó la matriz de experimentos mostrada en la figura 3.9, se utilizó un horno tubular LINDBERG BLUE UP150 adecuado para obtener ambas atmósferas oxidantes, flujo de aire seco y flujo de vapor de agua, figura 3.10.

De igual manera, se obtuvo una rampa de calentamiento para las muestras de 15 minutos para alcanzar la temperatura deseada 650°C, en una atmósfera inerte (gas argón) para posteriormente inyectar la atmósfera oxidante, en este caso, aire seco o vapor de agua.

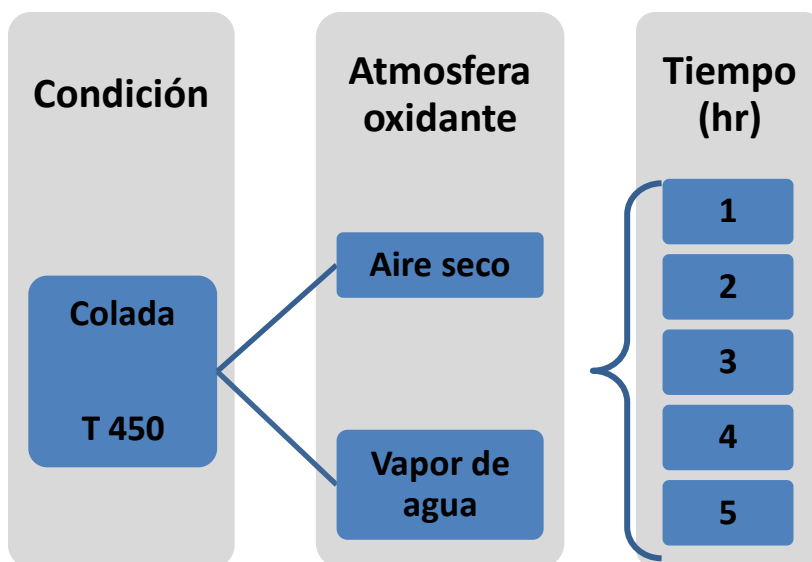


Figura 3.9 Matriz de experimentos para la cinética de oxidación en diferentes atmósferas.

El tratamiento térmico realizado a las muestras se llevo a cabo de la misma manera descrita anteriormente, obteniendo 10 muestras para las pruebas en el horno tubular.

Se utilizó el mismo procedimiento para identificación, limpieza y medición de las masas de las muestras descrito anteriormente.



Figura 3.10 Reactor de oxidación.

Las condiciones seleccionadas para la condición de flujo de aire convencional como atmósfera oxidante fue de 300 cc/min constantes, mientras que para el vapor de agua son 75 cc/min con vapor de agua a 85 °C, la temperatura del vapor de agua fue

monitoreada mediante un termómetro digital FLUKE 54 II por medio un termopar colocado en el matraz bola. Se utilizaron termopares tipo K con un rango de trabajo de $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El horno tubular fue adecuado para las pruebas de flujo e aire y vapor de agua, se realizó la fabricación e instalación de tapas de acero inoxidable en cada extremo del tubo, se instaló un compresor de 25 litros de capacidad y un sistema de evaporación de agua a base de una manta térmica marca Thermo scientific con capacidad de 1 litro y un termómetro ya descrito anteriormente.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis microestructural

4.1.1 Microscopia óptica (MO)

En la figura 4.1 se muestran las microestructuras del material en las diferentes condiciones utilizadas en la experimentación, a) condición de colada, b) TT 350°C, c) TT 450°C y d) TT 550°C. La microestructura consiste en una matriz de austenita y carburos (condición de colada, a) y martensita (condiciones templadas, b, c y d), en una red dispersa de carburos de cromo y molibdeno M_7C_3 y M_2C , respectivamente.

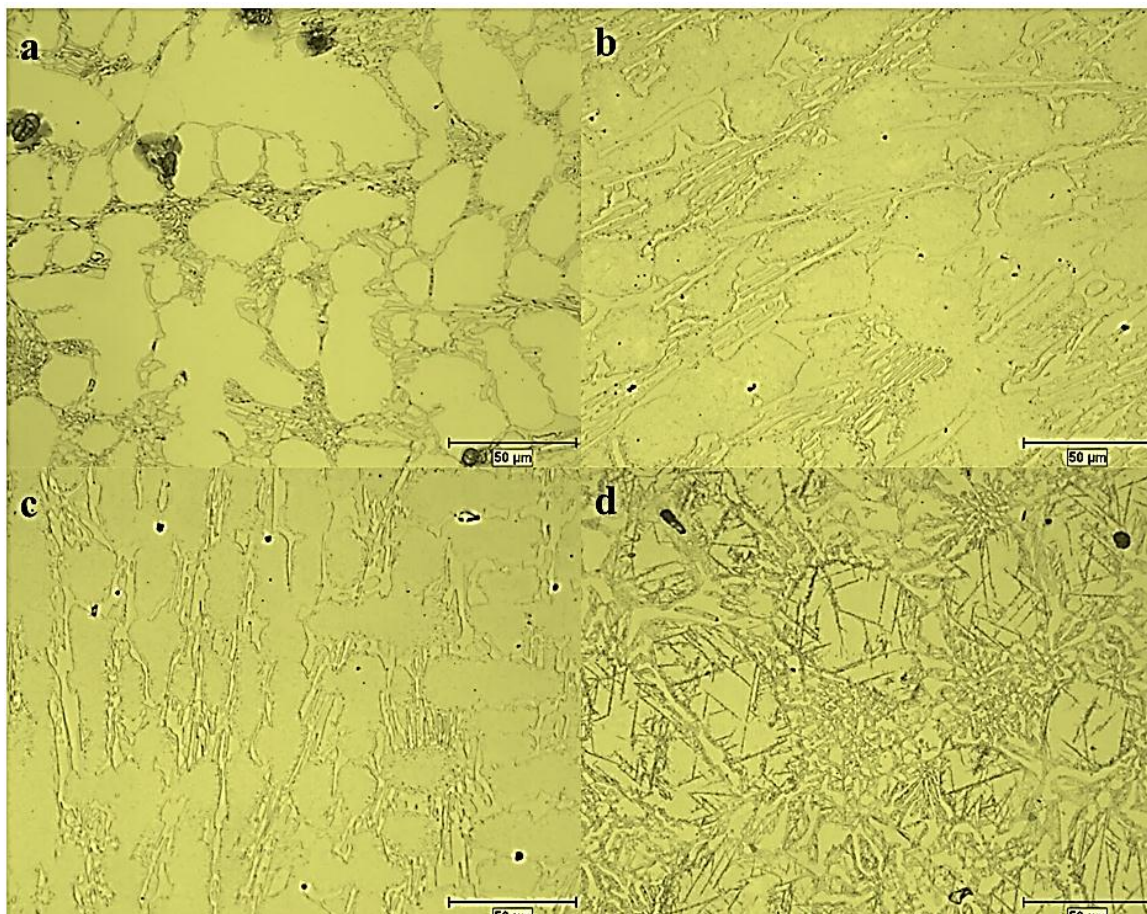


Figura 4.1 Microestructura en las diferentes condiciones: a) condición de colada, b) TT 350°C, c) TT 450°C y d) 550°C (400x).

Con los datos obtenidos mediante un programa analizador de imágenes se obtuvo la fracción de área de carburos de las micrografías correspondientes a cada condición. La figura 4.2 muestra los resultados obtenidos, donde se puede observar en la condición de colada se presenta un 31% de carburos dispersos en la microestructura, con respecto a los tratamientos térmicos, se puede apreciar una tendencia lineal de decremento del porcentaje de carburos presentes en la microestructura conforme aumenta la temperatura de revenido, donde los valores para cada condición son 28% para TT 350, 21% para TT 450 y 14% para TT 550°C.

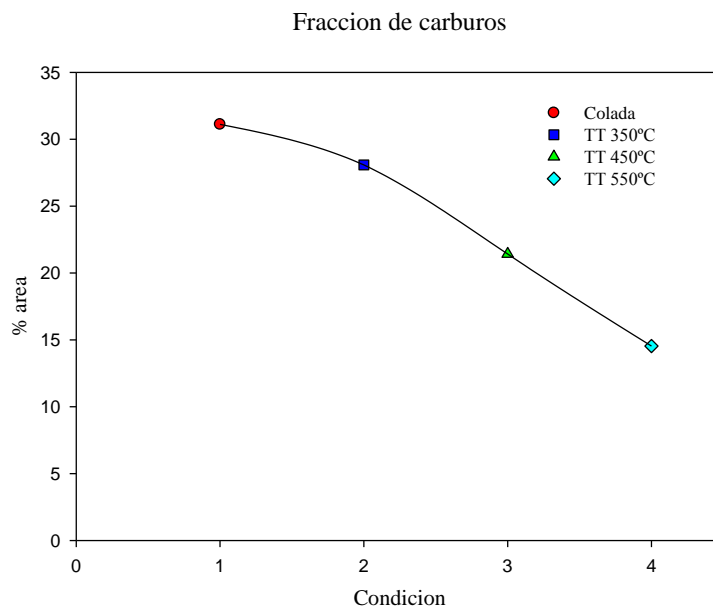


Figura 4.2 Porcentaje de área de carburos por condición.

4.1.2 Caracterización microestructural por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB) en el análisis microestructural para determinar la composición química y morfología de los carburos presentes en las muestras. En la figura 4.3 se muestran los espectros de espectropía de rayos-X para el material estudiado en sus diferentes condiciones. En todos los casos existe una red dispersa de carburos de cromo M_7C_3 , el cual toma la forma de una estructura de barras hexagonales y M_2C de molibdeno con estructura FCC [5].

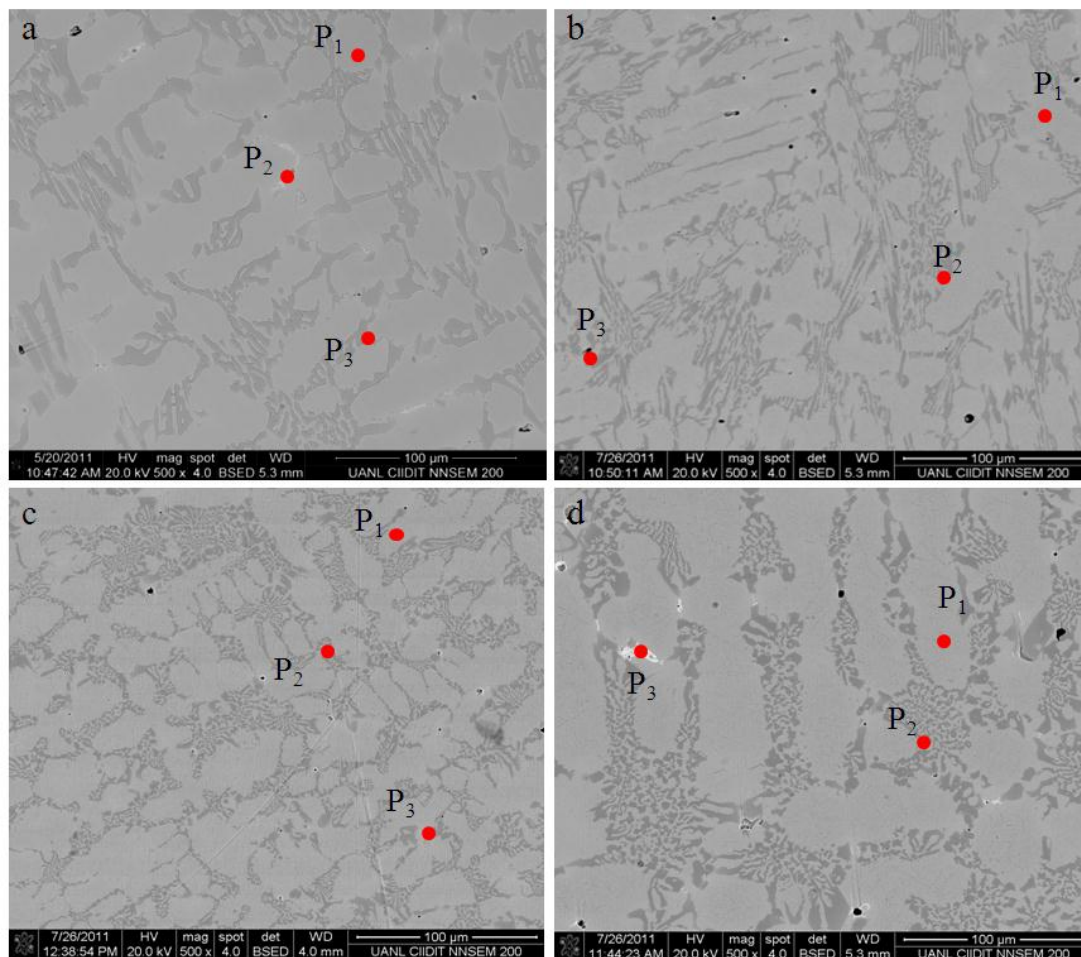


Figura 4.3 Microestructura de las diferentes fases en cada condición, a) condición de colada, b) TT 350, C) TT 450 y d) 550°C.

Una micrografía de mayor magnificación de la zona marcada como P₂ en la figura 4.3 a), figura 4.4, muestra la morfología típica de los carburo de molibdeno que fueron encontrados en la microestructura y que asemejan tener una microestructura similar al esqueleto de pescado (*herringbone* structure por su nombre en inglés), lo cual concuerda con estudios realizados por Bedolla-Jancuinde y col [9] en hierros blancos de alto cromo. El espectro mostrado en la figura 4.5 comprueba la presencia de molibdeno en el punto P₂ en la figura 4.3 a). La microestructura y estructura presente de los carburos de cromo M₇C₃ en las figuras 4.3 b) y c) son muy parecidas, en la figura 4.6 se muestra el espectro para el punto P₂ de la figura 4.3 c), mientras en el caso de la figura

4.3 d) se observa una disolución y globalización de carburos y por consiguiente una menor cantidad con respecto a las figuras b) y c). En la condición de colada, figura 4.3 a), presenta una mayor cantidad de carburos en su microestructura en una matriz de austenita, sin embargo esta no tiene las propiedades para aplicaciones industriales de resistencia al desgaste.

Los espectros de composición química restantes para cada punto marcado en las imágenes se presentan en el Apéndice A.

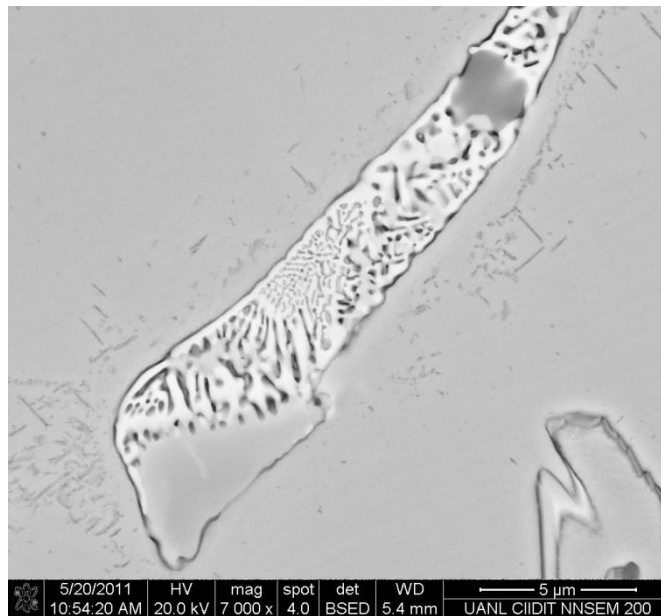


Figura 4.4 Carburo de molibdeno de estructura esqueleto de pescado, punto P₂ de la figura 4.3 a) a una magnificación de 7,000 aumentos.

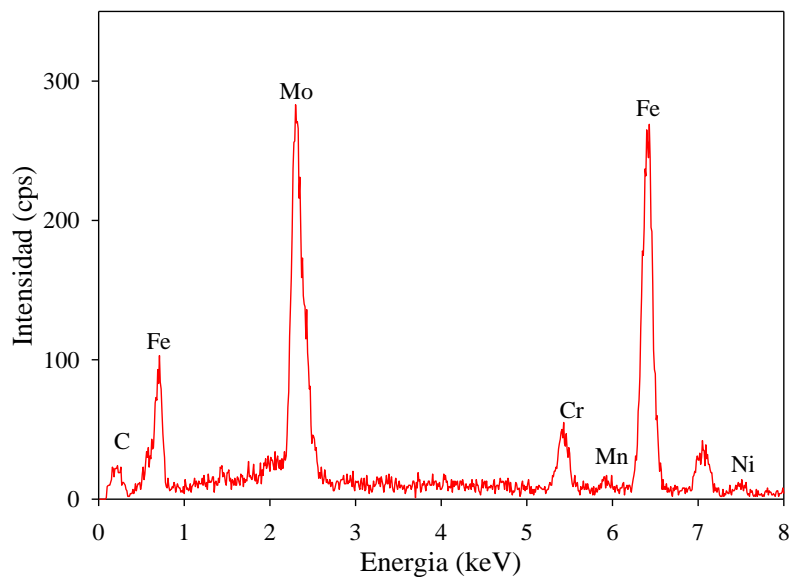


Figura 4.5 Espectro de composición química de la zona P₂ en la figura 4.3 inciso a).

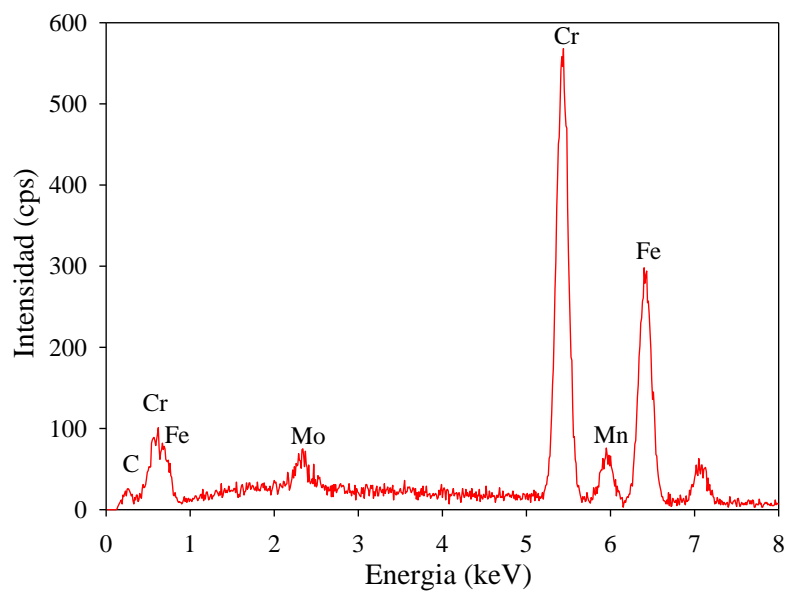


Figura 4.6 Espectro de composición química de la zona P₂ en la figura 4.3 inciso c).

4.2 Dureza

La Tabla 4.1 muestra los valores de microdureza Vickers de las muestras del hierro blanco al alto cromo en las diferentes condiciones, tanto en condición de colada como los diversos tratamientos térmicos. Los resultados son valores promedio de 20 indentaciones realizadas.

Tabla 4.1 Dureza del material en las diferentes condiciones estudiadas.

Condición	Dureza (HV)
Colada	511
TT 350	658
TT 450	635
TT 550	449

De la Tabla 4.1 se observa en las muestras tratadas térmicamente a 350 y 450°C los valores de dureza son muy cercanos entre si y mucho mayores a los valores de dureza de las muestras en condición de colada y las muestras tratadas a 550°C los cuales presentan valores muy bajos. En base a esto es posible proponer que las mejores propiedades de resistencia a la abrasión (que son función de la dureza del material) de las aleaciones estudiadas podría ser obtenidas siguiendo la ruta de tratamiento térmico que fue aplicada a las muestras TT 350 y TT 450 y que presentan los niveles de dureza similares a los estudiados en herramientas para trabajo en caliente fabricadas por este material y que fueron estudiadas por S. Spuzic y col, I. Fernández y F.J. Belzunce y L. Hua-Nan y col [3,40,54].

El número de dureza Vickers de la aleación fue gráficamente como una función del área que ocupan los carburos en la aleación como función de su condición y su tratamiento térmico, figura 4.7. Comparando los valores de dureza y fracción de área de carburos en las muestras tratadas térmicamente, es posible decir que existe una relación entre estas dos propiedades, es decir, el número de dureza Vickers aumenta cuando la fracción de carburos presentes en el material se incrementa, es decir, a mayor área de carburos, mayor número de dureza. Con respecto a la temperatura de revenido, el reducir la temperatura de revenido, favorece la permanencia de los carburos en la matriz y disminuye la disolución, lo cual pudo ser observado en la figura 4.3 d) en la cual se observa que el área que ocupan los carburos es mucho menor. Sorprendentemente la muestra en condición de colada resulto con un número mayor de dureza que la muestra tratada térmicamente a 550°C, esto debido, a la mayor cantidad de carburos presentes en la matriz durante esta condición.

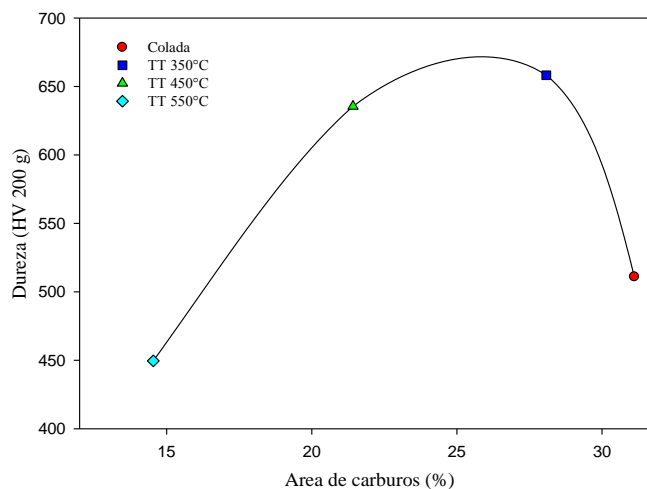


Figura 4.7 Dureza Vickers del material en cada condición en función del área de carburos.

4.3 Cinética de oxidación

A continuación se muestran los resultados obtenidos en el fenómeno de oxidación a alta temperatura bajo diferentes atmósferas, así como la morfología de los óxidos formados en las muestras.

4.3.1 Crecimiento de óxidos en diferentes atmósferas

4.3.1.1 Oxidación en aire seco

La figura 4.8 muestra la cinética de oxidación de las diferentes condiciones estudiadas y en donde es posible apreciar el comportamiento parabólico, ecuación (2.2), que describe este fenómeno. Este comportamiento coincide con observaciones realizadas en estudios previos para la misma aleación en la cual se reporta un comportamiento parabólico en la oxidación a alta temperatura de una aleación similar [18]. Los datos obtenidos y que representan el cálculo de la cinética de oxidación para cada condición en la figura 4.5 se encuentran en el Apéndice B.

En la gráfica es posible observar el efecto del tratamiento térmico en las propiedades de resistencia a la oxidación a alta temperatura que presenta el hierro blanco. Es de hacer notar que la mejor resistencia a la oxidación la presentan las muestras que fueron revenidas a 450°C, esto en base al menor incremento de masa experimentado por esta muestra comparado con el de las otras condiciones y que es considerablemente menor.

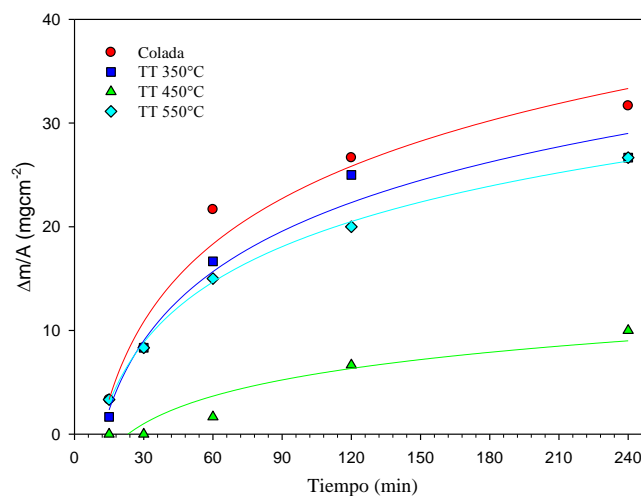


Figura 4.8 Cinética de oxidación en horno tipo mufla.

Estudios realizados por Fernández y Belzunce [40], reportaron que para este tipo de aleaciones, la cantidad de cromo de la matriz incrementa o disminuye la resistencia a la oxidación. Tomando en cuenta este postulado se encontró que, para el presente estudio, la cantidad de cromo en la matriz ésta directamente relacionada con las propiedades contra la oxidación a alta temperatura. La figura 4.9 muestra la relación de cromo existen en la matriz en cada condición utilizada en este proyecto. Donde se observa en la condición TT 450°C la cantidad de cromo presente en la matriz es mayor con respecto a las demás y presenta las mejores condiciones de resistencia a la oxidación. Con esta información se comprueba y se propone que el disminuir la temperatura de revenido favorece un enriquecimiento de cromo en la matriz y una mejor resistencia a la oxidación a alta temperatura

Por otra parte, estudios realizados por Zhang y col [43] sobre la resistencia a la oxidación a alta temperatura en hierros blancos con diferentes contenidos de cromo en la matriz y cantidad de volumen de carburos en la estructura, encontraron mejores propiedades de resistencia a la oxidación a alta temperatura con respecto a la mayor cantidad de cromo presente en la matriz. Sin embargo, en las muestras con mayor

contenido de volumen de carburos en la microestructura no presentaron buenas propiedades contra la oxidación, esto debido a la forma en la cual procede el crecimiento de óxido en estos materiales y el cual se desarrolla en los límites carburo-matriz.

Además, en la figura 4.7 en donde se muestra el porcentaje de área de carburos, se observa que la muestra TT 450°C está por encima de las condiciones de colada y TT 550°C, y por debajo de TT 350°C, por lo cual se puede atribuir las mejores propiedades contra la oxidación a alta temperatura presentes en las muestras TT 450°C a la relación de porcentaje de cromo en la matriz y la cantidad de carburos presentes en la microestructura.

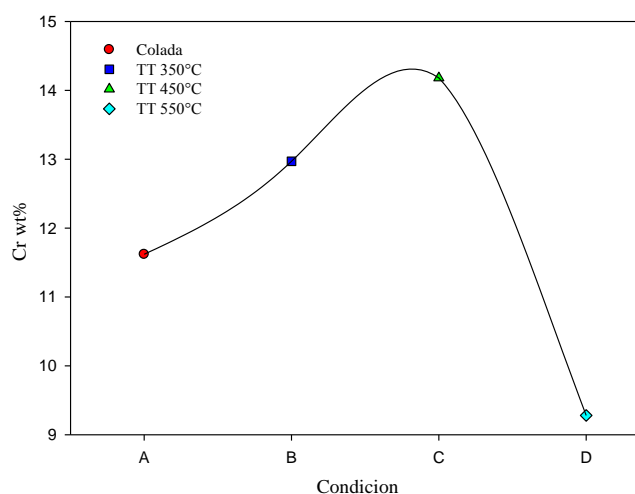


Figura 4.9 Porcentaje en peso de cromo presente en la matriz.

La Tabla 4.2 muestra los coeficientes de oxidación parabólica (k_p) obtenidos de los datos de la cinética de crecimiento del óxido para las diferentes condiciones, donde se puede observar la diferencia entre las velocidades de crecimiento de las condiciones, la condición TT 450°C presenta la menor velocidad de crecimiento con respecto a las demás indicativo de su alta resistencia a la oxidación.

Tabla 4.2 Coeficiente de oxidación parabólica (k_p) para las diferentes condiciones estudiadas.

Condición	k_p ($\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{sec}^{-1}$)
Colada	2.1701×10^{-4}
TT 350	1.867×10^{-4}
TT 450	5.18×10^{-6}
TT 550	1.7354×10^{-4}

4.3.1.1.1 Caracterización superficial de los óxidos formados

En esta sección se muestran las características morfológicas de los óxidos obtenidos en la experimentación realizada en el horno tipo mufla.

Se tomaron las condiciones de colada y TT 450°C para analizar la capa de óxido obtenida debido a que estas son las condiciones que presentan tanto mejores como peores propiedades contra la oxidación a alta temperatura. Los primeros resultados que a continuación se muestran, son el análisis superficial de las muestras en condición de colada oxidadas a alta temperatura.

4.3.1.1.1.1 Óxidos formados en condición de colada

Para el análisis de formación de la capa de óxido y sus diferencias con respecto a los tiempos de exposición, por lo cual seleccionaron las muestras expuestas durante 1 y 4 horas en el horno tipo mufla, las demás condiciones (TT350 y TT550°C) se encuentran

en los Apéndices C, D y E, en los que se presentan la morfología superficial, análisis por EDAX y secciones transversales, respectivamente.

La figura 4.10 muestra la superficie de la muestra en condición de colada expuesta a 1 hora a una atmósfera oxidante de aire convencional.

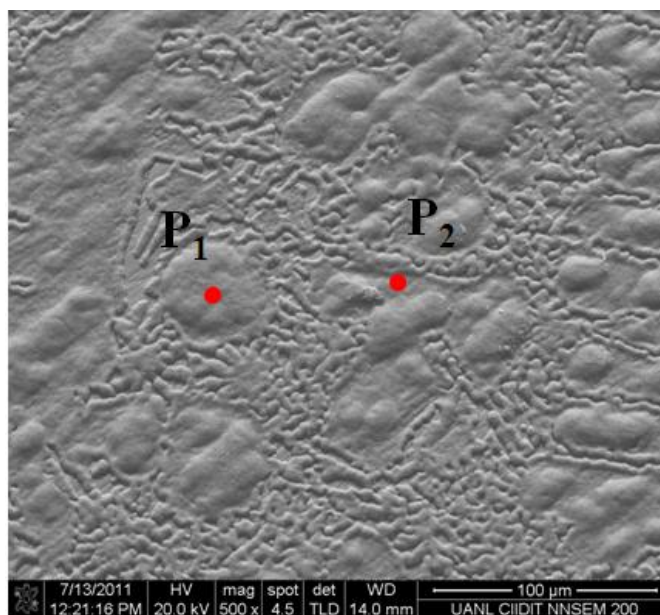


Figura 4.10 Micrografía de MEB obtenida de la condición de colada expuesta a 1 hora.

Se observa en la figura el crecimiento de óxido tipo nodular como lo marca el punto P_1 , además de la oxidación preferencia en los límites de entre la matriz y la red de carburos. Este comportamiento es típico de las aleaciones de hierro con alto contenido de cromo, en las figuras 4.11 y 4.12 se muestran los análisis por EDX en el MEB de los puntos P_1 y P_2 , respectivamente, marcados en la figura 4.10. El punto P_1 sugiere una gran cantidad de cromo, hierro y oxígeno lo cual, debido a los componentes del óxido y al lugar donde se realiza el análisis, se sugiere la formación de hematita dopada con cromo $(Fe,Cr)_2O_3$ sobre la matriz de la aleación. En contraste, el punto P_2 sugiere una

menor cantidad de oxígeno comparada con la presente en el nódulo. Lo que puede estar relacionado con la oxidación lenta de un carburo de cromo, dado que la cantidad de cromo que se registro en el análisis de este punto, figura 4.12, es considerablemente mayor que la registrada en la matriz.

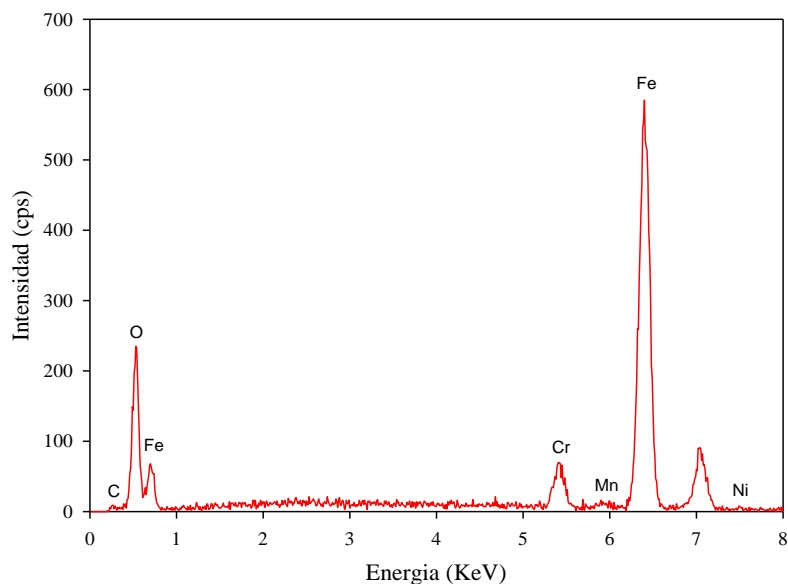


Figura 4.11 Espectro de composición química de la zona P₁ en la figura 4.10.

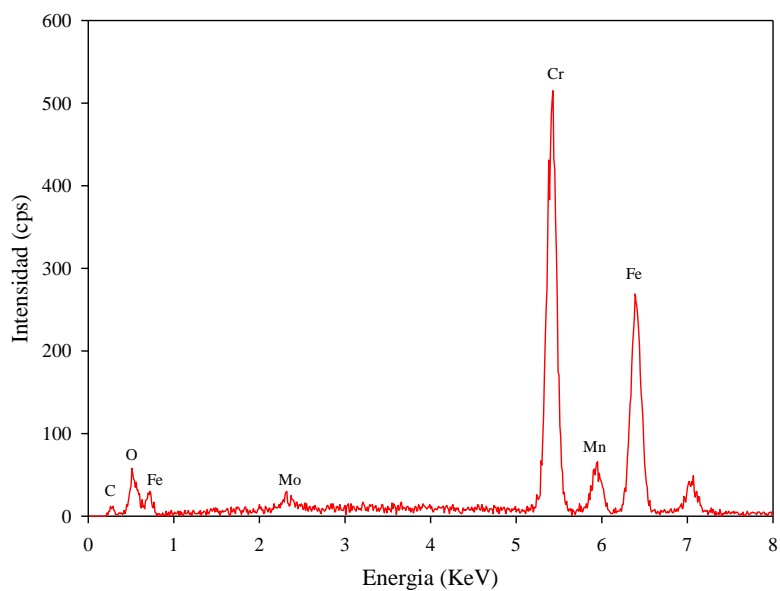


Figura 4.12 Espectro de composición química de la zona P₂ en la figura 4.10.

Los resultados obtenidos de la muestra en condición de colada oxidada durante 4 horas se presentan en la figura 4.13. El espectro de composición obtenido del análisis de rayos-X en el MEB de los puntos P_1 y P_2 , se muestran en las figuras 4.14 y 4.15, al igual que el caso anterior, se hace notar la diferencia en cantidad de cromo que se registra en el análisis y que sugiere la oxidación de la matriz y carburos respectivamente. La diferencia entre esta muestra y la oxidada a 1 hora es la morfología de la capa. A 1 hora de oxidación es posible identificar los lugares que marcan la existencia de carburos lo que sugiere que la capa es de un espesor mayor. Por otro lado, desde 4 horas la oxidación en aire seco estas zonas siguen siendo evidentes pero existen menos nódulos en la superficie, lo que sugiere un crecimiento lateral del óxido, así como un crecimiento de óxido más evidente en la muestra oxidada durante 4 horas, figura 4.13 con respecto a la figura 4.10.

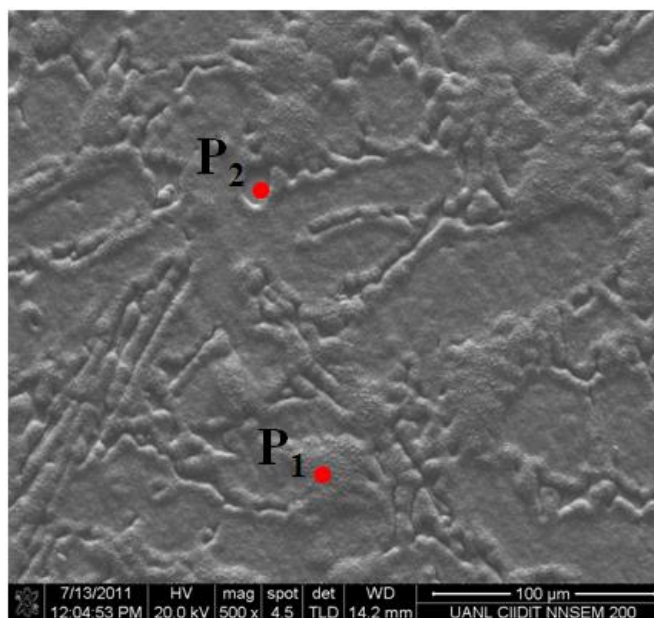


Figura 4.13 Micrografía de MEB obtenida de la condición de colada expuesta a 4 horas.

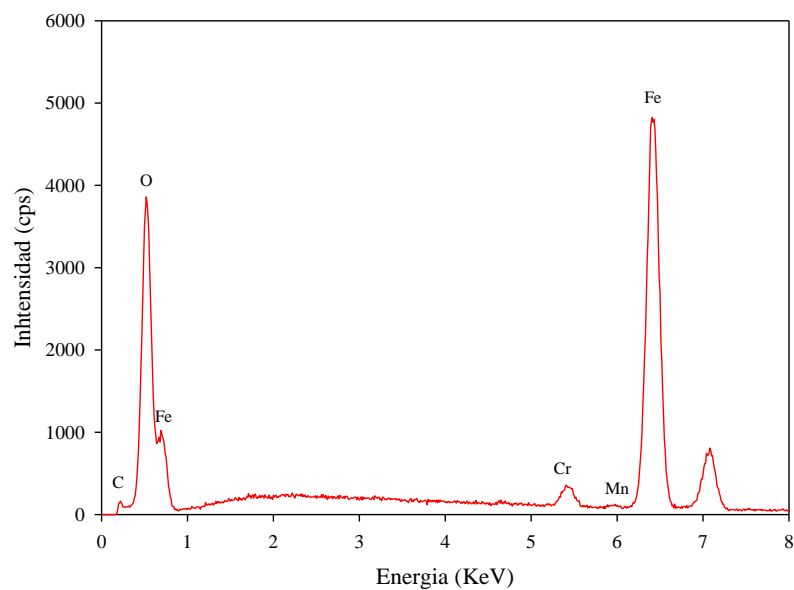


Figura 4.14 Espectro de composición química de la zona P₁ en la figura 4.13.

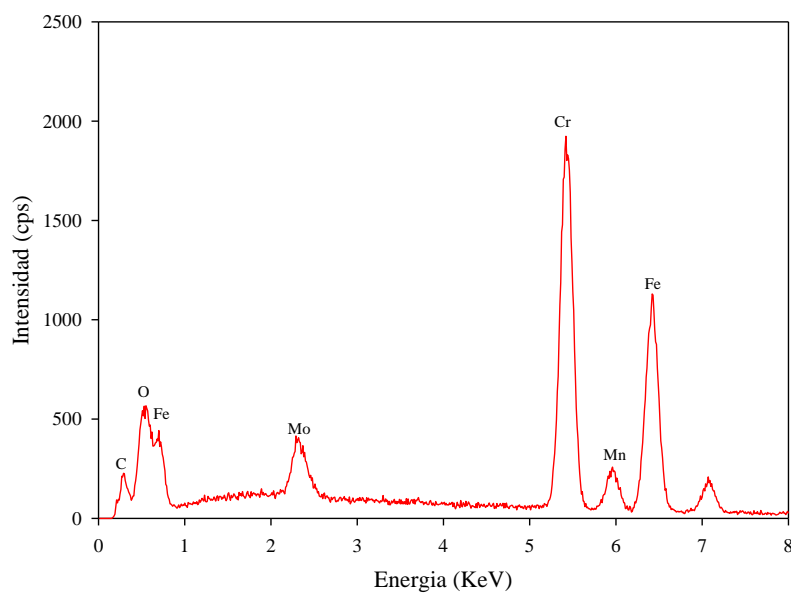


Figura 4.15 Espectro de composición química de la zona P₂ en la figura 4.13.

Además se puede observar la mayor cantidad de oxígeno en el análisis por EDAX entre las figuras 4.11 y 4.14, lo que sugiere que existe una mayor cantidad de este elemento y podría ser una indicación que la capa, bajo esta condición, tiene un espesor mayor.

En la figura 4.16 se presenta una imagen de electrones retrodispersados y el mapeo de rayos-X de los elementos presentes en la capa para la sección transversal de la muestra en la figura 4.13. De esta figura es posible comprobar que: 1) el crecimiento de óxido se realiza mediante la oxidación de la matriz en las interfaces carburo-matriz, 2) que la capa esta compuesta de 2 fases, una rica en cromo localizada en la interfase óxido-metal y una rica en hierro y que crece después de la capa mencionada y 3) existencia de porosidad en la capa como un indicativo de difusión en estado sólido y que prueba que el crecimiento es parabólico, estas observaciones coinciden con el trabajo realizado por Zhang y col [43], con respecto a que el crecimiento de óxido en este tipo de aleaciones se desarrolla en la interfase matriz-óxido y una mayor oxidación en la matriz la cual cuenta con menor cantidad de cromo disuelta en la red.

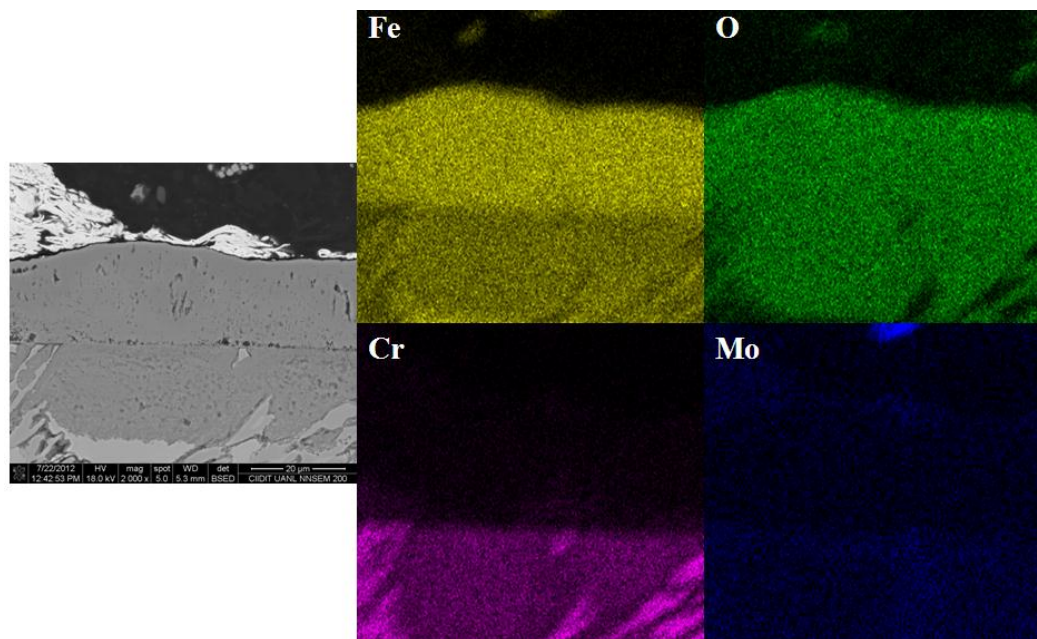


Figura 4.16 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en la condición de colada expuesta a 4 horas en horno tipo mufla.

4.3.1.1.1.2 Óxidos formados en condición TT 450°C

La condición TT 450°C presentó las mejores propiedades de resistencia a la oxidación a alta temperatura con respecto a las demás condiciones en las pruebas realizadas en el horno tipo mufla, en la figura 4.17 se muestra la superficie de la muestra oxidada a 1 hora. Es de hacer notar que no existe una oxidación considerable de la superficie si la muestra es comparada con la muestra en condición de colada. Alternativamente, los espectros de composición, figura 4.18 y 4.19, tomados de los puntos P₁ y P₂ señalan una cantidad muy baja de oxígeno en la superficie lo que sugiere, que efectivamente, la oxidación de la aleación en esta condición de tratamiento térmico es mucho menor y que obedece a: 1) una matriz con un contenido rico en cromo y 2) una gran cantidad de carburos que reducen la cantidad de matriz disponible para oxidar.

Las figuras 4.18 y 4.19 muestran los puntos P₁ y P₂, respectivamente. Se puede observar la diferente morfología en el crecimiento de la capa de óxido de la figura 4.17 con respecto a la figura 4.10 en condición de colada expuesta a las mismas condiciones de oxidación, donde en la figura 4.7 se puede observar una mayor cantidad de óxido en la superficie.

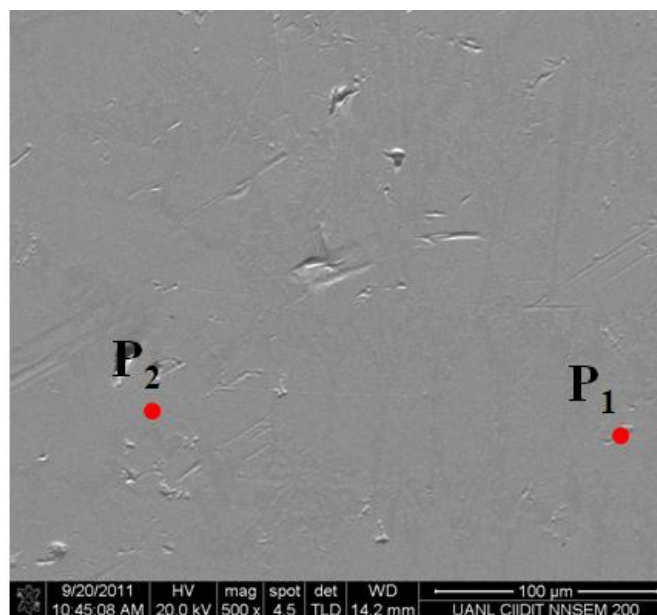


Figura 4.17 Micrografía de MEB obtenida de la condición TT 450°C expuesta a 1 hora.

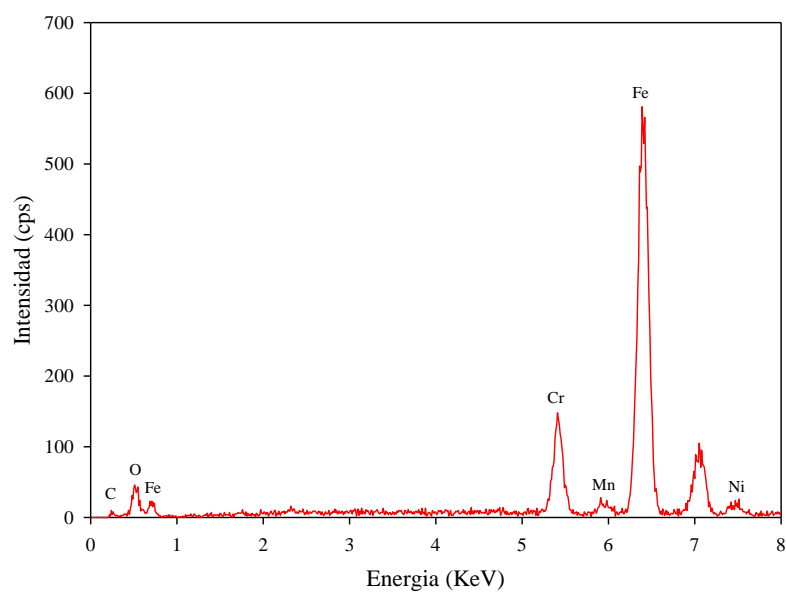


Figura 4.18 Espectro de composición química de la zona P₁ en la figura 4.17.

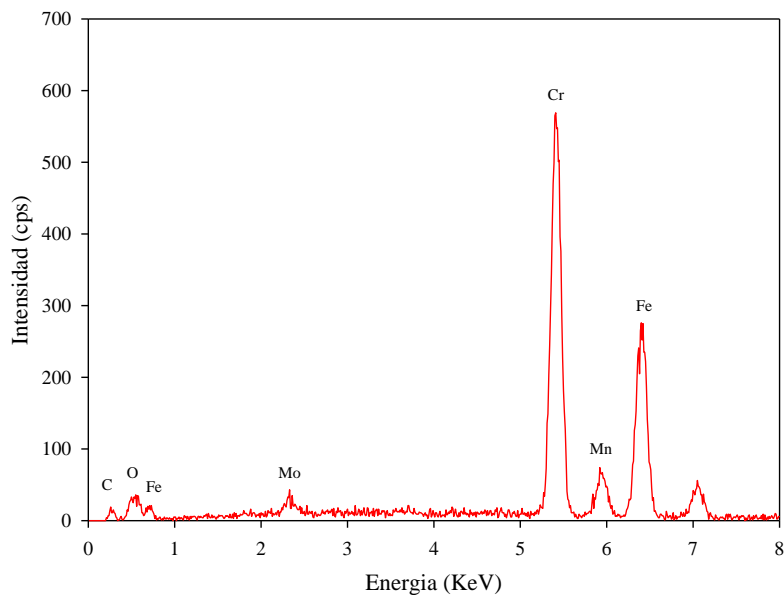


Figura 4.19 Espectro de composición química de la zona P₂ en la figura 4.17.

La muestra expuesta a 4 horas en condición TT 450°C fue analizada y a continuación se presentan los resultados obtenidos. La figura 4.20 muestra la superficie de la muestra.

Las figuras 4.21 y 4.22 muestran la información obtenida de los puntos P₁ y P₂, respectivamente, mediante la técnica EDAX en el MEB, donde se puede apreciar que la cantidad de oxígeno presente en el punto P₁ es mayor al registrado en el punto P₁ de la figura 4.18 lo que sugiere una mayor cantidad de óxido en la superficie y se puede apreciar en la figura 4.20.

La figura 4.23 muestra la sección transversal de la muestra, donde se puede apreciar una capa en la superficie del sustrato compuesta en su mayor parte de cromo, la oxidación del sustrato es menor comparada con la oxidación de la figura 4.16, condición de colada, además, la capa rica en cromo presente en esta región es mucho menor comparada con la que se formó en la muestra en condición de colada, por lo cual, la oxidación de esta muestra para esta condición, depende de la rapidez de crecimiento de

la fase hematita, la cual se aprecia en la figura con un espesor mayor y con una gran cantidad de espacios vacíos generados por la acumulación de vacancias y que sugieren que el crecimiento parabólico calculado en los experimentos es correcto.

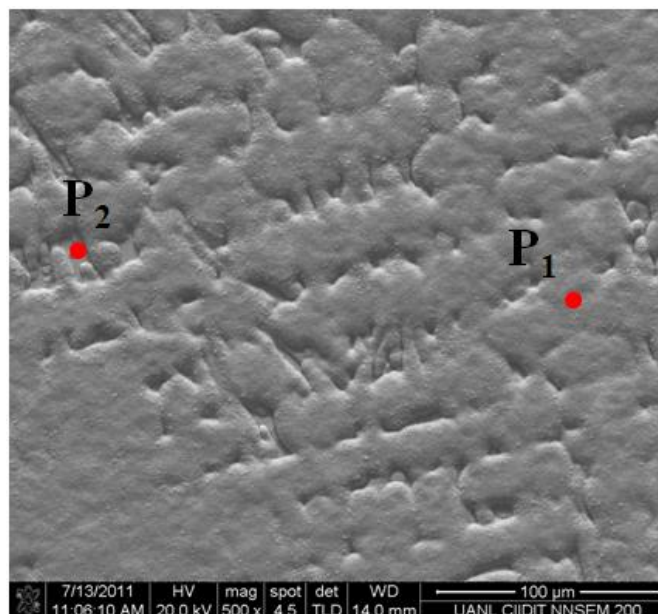


Figura 4.20 Micrografía de MEB obtenida de la condición TT 450°C expuesta a 4 horas.

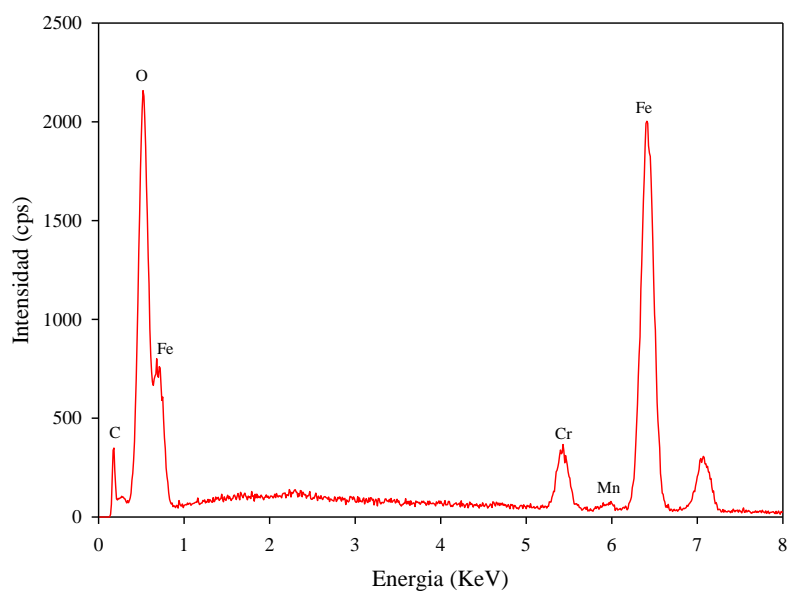


Figura 4.21 Espectro de composición química de la zona P_1 en la figura 4.20.

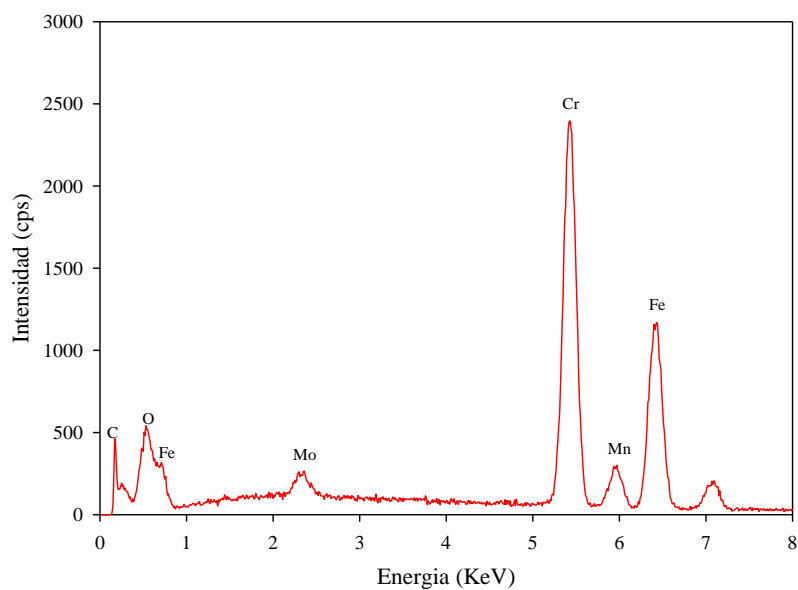


Figura 4.22 Espectro de composición química de la zona P₂ en la figura 4.20.

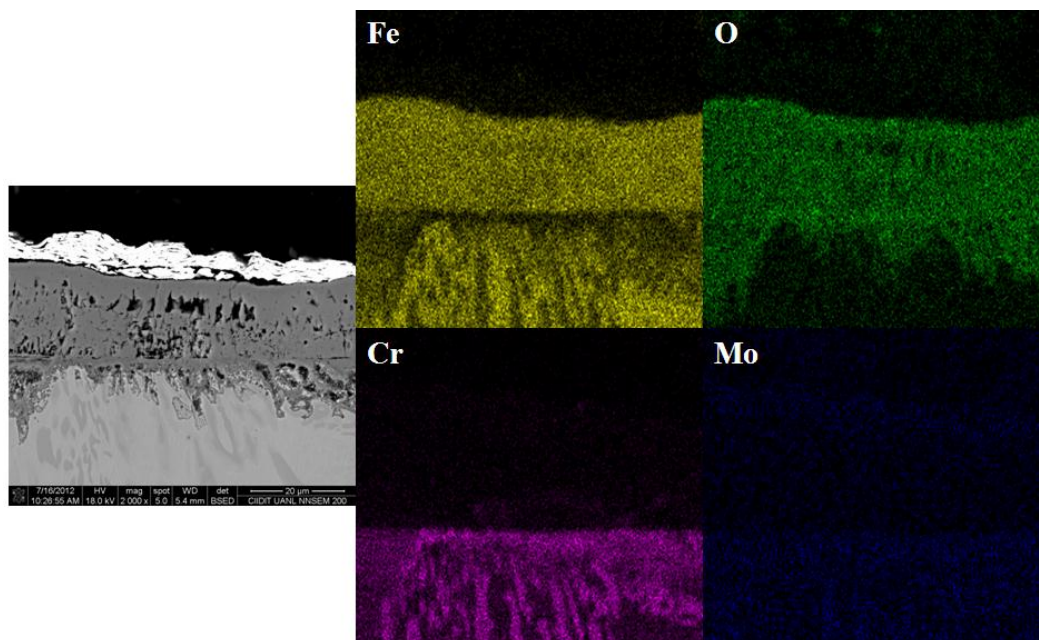


Figura 4.23 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en la condición TT 450°C expuesta a 4 horas en horno de inducción tipo mufla.

A continuación se presentan los resultados del análisis de difracción de rayos-X para las condiciones de colada y TT 450°C expuestas durante 4 horas. En el Apéndice F se encuentran los análisis para las condiciones TT350 y TT550°C expuestas a 4 horas.

Se puede apreciar en ambas gráficas el crecimiento de los óxidos $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ y FeCr_2O_4 los cuales son característicos en este tipo de aceros cuando son expuestos a condiciones de oxidación a alta temperatura en aire seco como atmósfera oxidante [53]. La diferencia recae simplemente en la cantidad de óxido que se presenta para una u otra condición. Por otro lado, la diferencia en el tamaño de grano, donde en el caso de la condición de colada, figura 4.3 a) es mucho mayor al presentado en TT 450°C, figura 4.3 c), ha sido reportado por Peraldi [55] en aleaciones con un tamaño de grano fino promueven una mayor difusión del cromo y por lo tanto una mayor resistencia a la oxidación. Además, se puede determinar la existencia de una capa más gruesa en la condición de colada con respecto a la TT 450°C debido a una mayor intensidad de las fases presentes en ambas muestras.

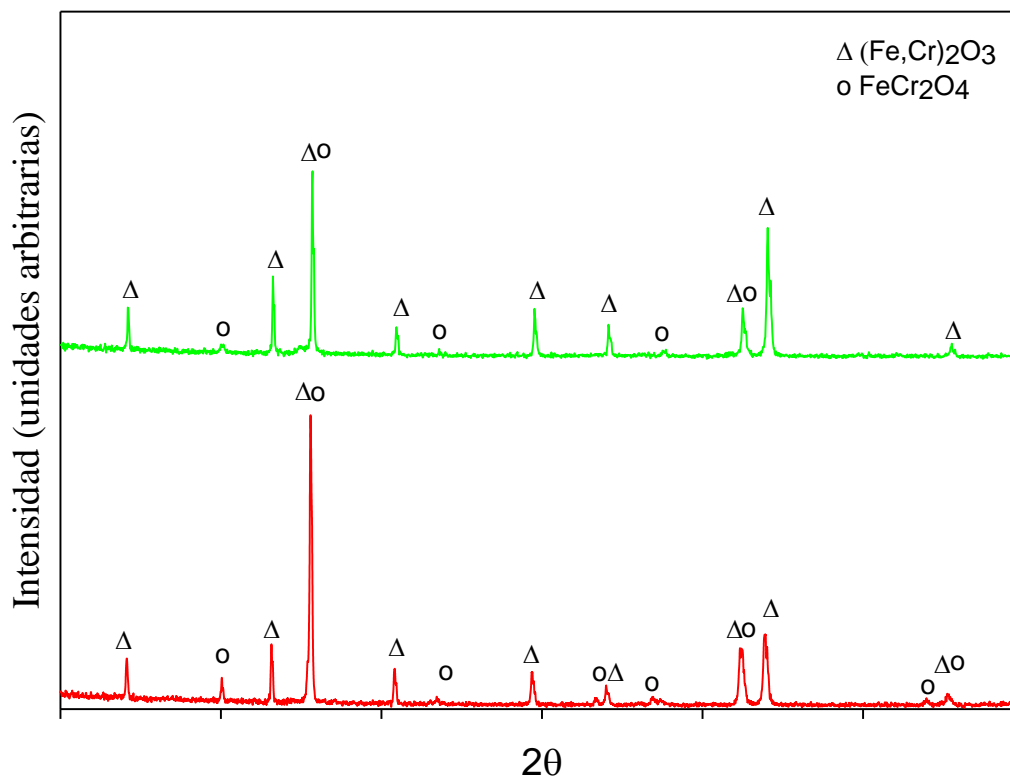


Figura 4.24 Espectros de difracción de rayos-X de las muestras en condición de colada (roja) y TT 450°C (verde) expuestas a 4 horas.

Con la información presentada en esta sección y los trabajos realizados anteriormente [40,43] se respalda la información obtenida por la cinética de oxidación la cual muestra las excelentes propiedades que presenta la condición TT 450°C en aire seco como atmósfera oxidante.

4.3.1.2 Oxidación en presencia de vapor de agua

Además de las pruebas en muflas, se realizaron pruebas en un horno tubular con el fin de estudiar el efecto de diferentes atmósferas oxidantes, como puede ser aire seco y con vapor de agua. Las condiciones de la aleación que se estudiaron fueron la

condición de colada y TT 450°C las cuales presentaron la mayor y menor resistencia a la oxidación a alta temperatura. Esto para comparar el crecimiento de las capas de óxido en las diferentes atmósferas en cada una de las condiciones. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

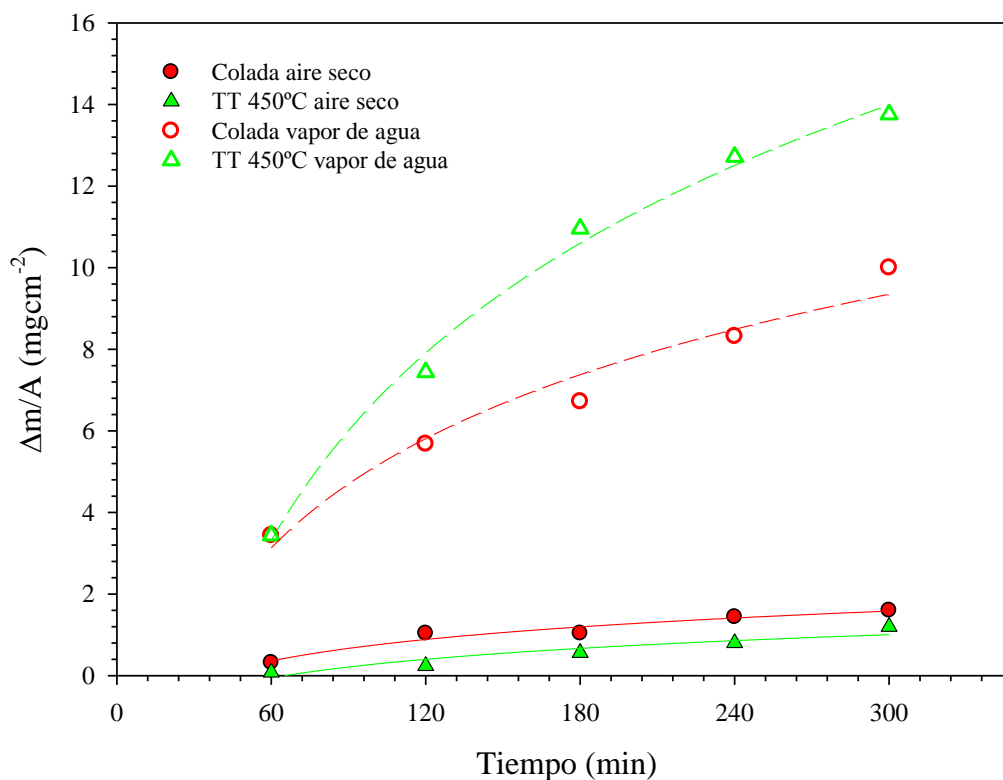


Figura 4.25 Cinética de oxidación en diferentes atmósferas.

En la figura 4.25 se muestra la cinética de oxidación obtenida para las diferentes atmósferas oxidantes. Los datos correspondientes para el cálculo de las cinéticas presentadas de la figura 4.26 se muestran en el Apéndice B. En la figura 4.25 se puede apreciar, que las muestras expuestas a aire seco como atmósfera oxidante presentan la misma tendencia presentada en las pruebas realizadas en el horno tipo mufla, donde la

condición TT 450°C presenta la mejor resistencia a la oxidación a la alta temperatura como fue observado con anterioridad.

Por otra parte, las muestras oxidadas en la mezcla vapor de agua + aire seco como atmósfera oxidante presentaron un mayor incremento en masa ganada con respecto a las muestras oxidadas sólo en aire, lo cual se ve relegado en una mayor cinética de oxidación. Los coeficientes de oxidación parabólica (k_p) para vapor de agua se presentan en la Tabla 4.3, donde se puede observar la condición TT 450°C presenta una velocidad de crecimiento mayor en la atmósfera que contiene agua.

Tabla 4.3 Coeficientes de oxidación parabólica (k_p) de las muestras oxidadas en vapor de agua + aire seco.

Condición	k_p ($\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{sec}^{-1}$)
Colada	6.9014×10^{-5}
TT 450	9.9059×10^{-5}

La mayor velocidad de oxidación presentada por las muestras TT 450°C oxidadas en vapor de agua podría estar relacionada en primera instancia con la falta de habilidad de los óxidos para proteger la aleación de la oxidación y la formación de los hidróxidos $\text{CrO}_2(\text{OH})$ y $\text{Cr}(\text{OH})_3$ lo cual ha sido previamente reportado por Saunders [54], en estudios realizados en aceros con 9% de cromo, donde la rápida difusión del cromo para crear la capa protectora eventualmente origina una disminución en la superficie provocando una falla en la capa protectora de cromia Cr_2O_3 , debido a la volatilidad que presenta ese compuesto en presencia de vapor de agua como atmósfera oxidante.

En las figuras 4.26 y 4.30 se puede apreciar en las muestras expuestas a vapor de agua una morfología de óxido de tipo “whisker” el cual ha sido reportado como la morfología típica de óxidos de hierro que crecen en presencia de vapor de agua. Este mecanismo está asociado con una rápida difusión de iones Fe a través de la capa de óxido, lo cual puede ser correcto dado que las cinéticas de oxidación obtenidas bajo esta condición e incluso en la condición de oxidación en aire seco resultaron parabólicas [55,56]. Además se puede apreciar que la oxidación de la superficie de las muestras, en condición de colada, figura 4.36, y TT 450°C, figura 4.30, presenta una mayor formación de “whiskers”, los cuales son más abundantes para la muestra tratada térmicamente. Por otro lado, es posible apreciar la formación de una capa porosa de óxido cuando este compuesto crece sobre la superficie de los carburos, lo cual puede ser relacionado sin duda con el incremento en la rapidez de oxidación de las muestras y que frecuentemente en los óxidos formados en atmósferas con vapor de agua, donde el vapor de agua utiliza las micro-fracturas y los poros como mecanismo de trasportación de protones (H^+) [54].

En las figuras 4.27, 4.28 y 4.29 se presenta el análisis mediante la técnica de espectroscopia de rayos-X EDX en el MEB, de los puntos P_1 , P_2 y P_3 , respectivamente. Donde se puede apreciar en la figura 4.29 una disminución de la cantidad de cromo con respecto a la figura 4.28, lo cual podría estar relacionado con la volatilidad del cromo en la aleación debido a como se aprecia en la imagen este óxido crece en la superficie de un carburo de cromo.

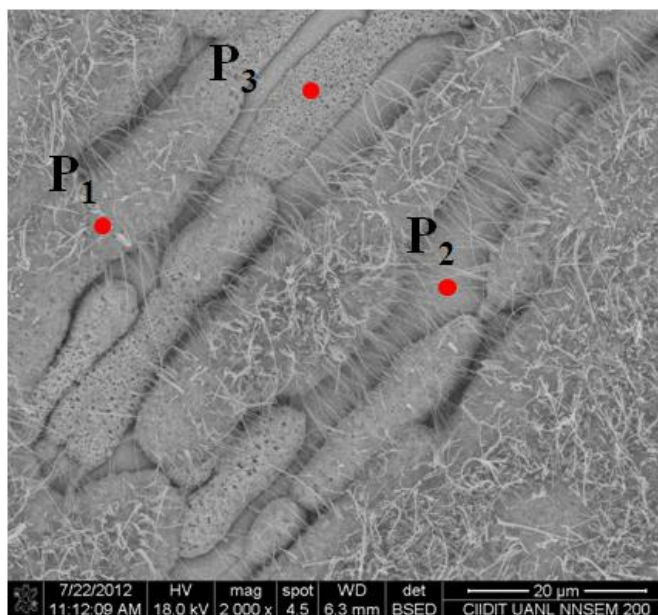


Figura 4.26 Micrografía de MEB obtenida de la condición de colada oxidada a 4 horas en vapor de agua.

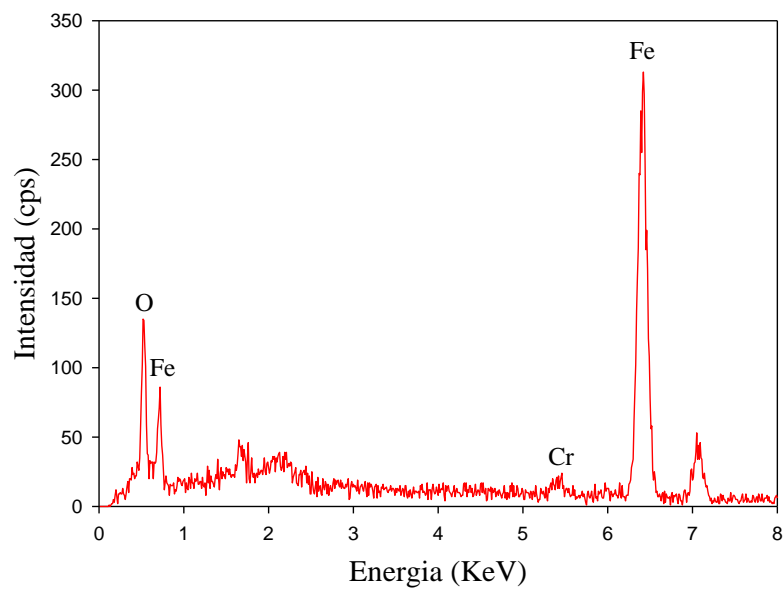


Figura 4.27 Espectro de composición química de la zona P₁ en la figura 4.24.

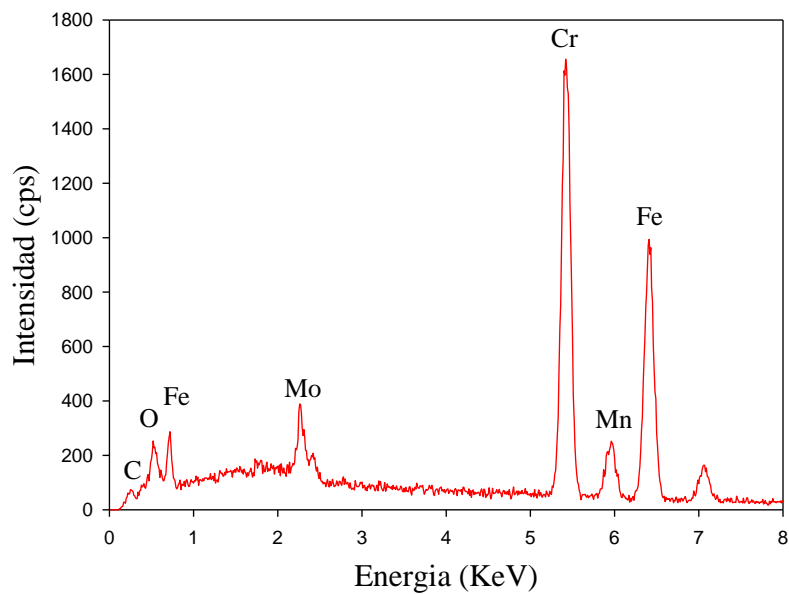


Figura 4.28 Espectro de composición química de la zona P₂ en la figura 4.24.

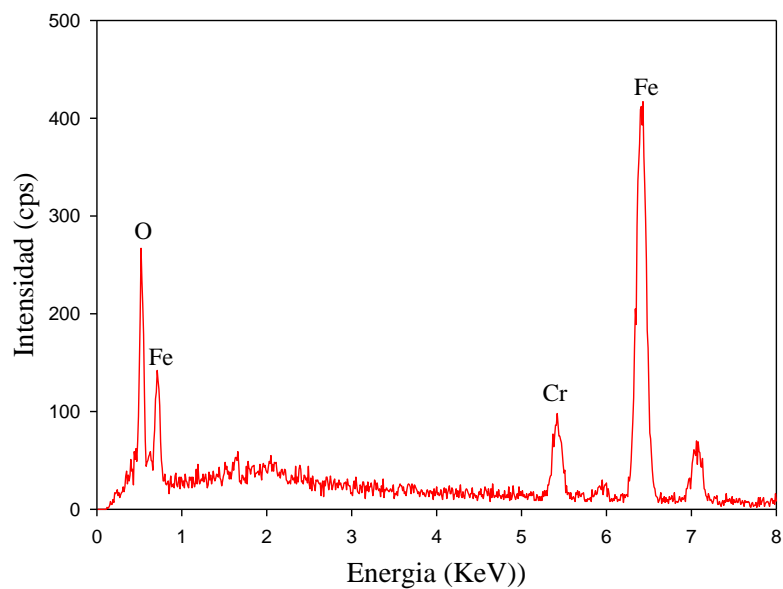


Figura 4.29 Espectro de composición química de la zona P₃ en la figura 4.24.

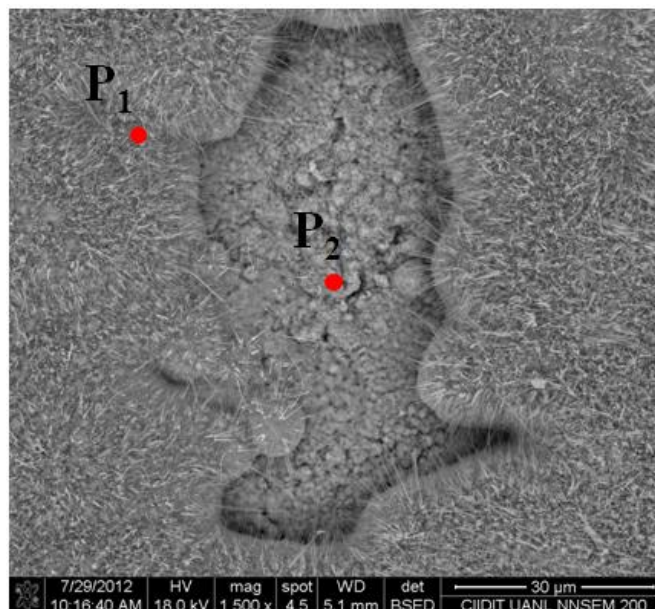


Figura 4.30 Micrografía de MEB obtenida de la condición TT 450°C oxidada a 4 horas en vapor de agua.

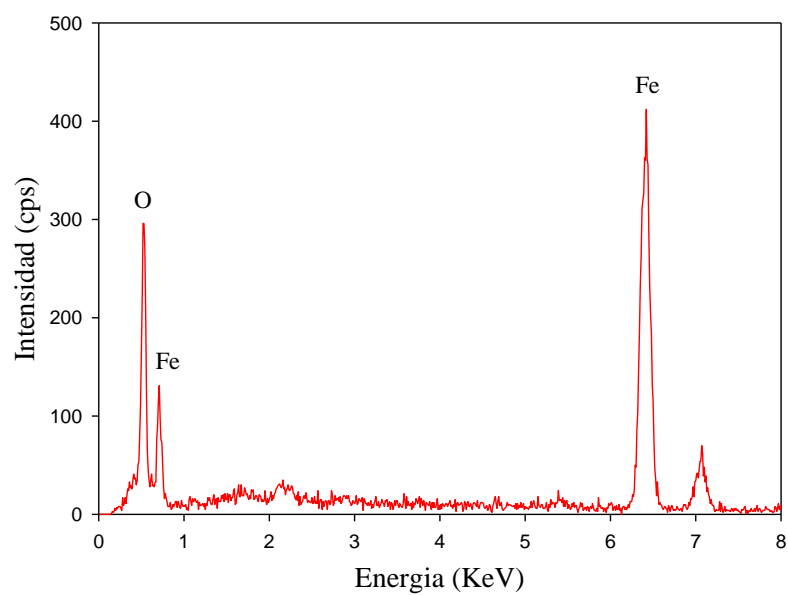


Figura 4.31 Espectro de composición química de la zona P₁ en la figura 4.25.

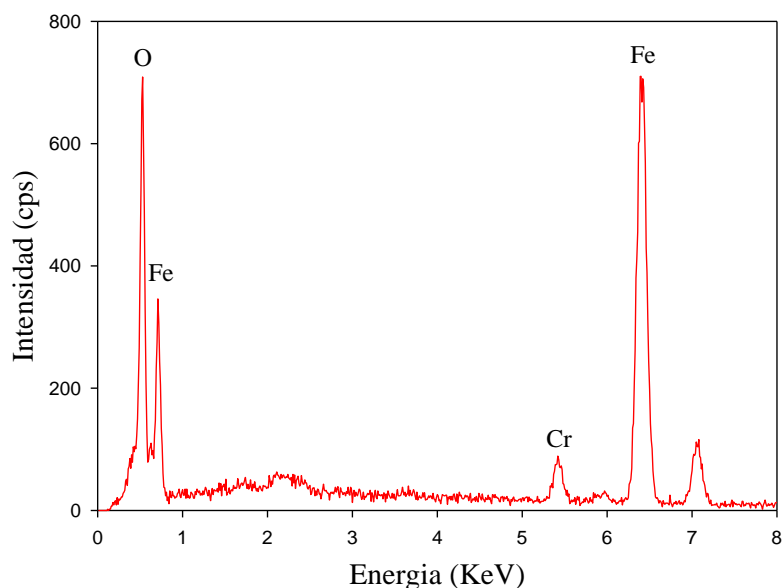


Figura 4.32 Espectro de composición química de la zona P₂ en la figura 4.25.

De igual manera, el análisis por espectroscopía de rayos-X, EDX, en el MEB en la figura 4.32, muestra una pequeña cantidad de cromo en la capa porosa en el centro de la imagen lo cual puede ser relacionado a la volatilidad del cromo en los carburos.

La oxidación preferencial del cromo corresponde a la separación de la capa de óxido cromita Cr_2O_3 de la superficie de contacto metal-óxido permitiendo el crecimiento de la capa de óxido hematita en esta zona [57] y provocando la oxidación acelerada por la fractura de la capa de cromita en etapas iniciales [58], lo cual se aprecia en la figura 4.33, sección transversal de la muestra TT450°C expuesta a 4 horas en vapor de agua, mientras en la figura 4.34 se observa la muestra de condición de colada en la misma atmósfera donde la oxidación es menor a la registrada en la condición TT 450°C. Además se marcan las capas de óxido presentes en las muestras en condición de colada y TT 450°. En el Apéndice C se muestran micrografías superficiales de ambas muestras donde se observan las fracturas del óxido.

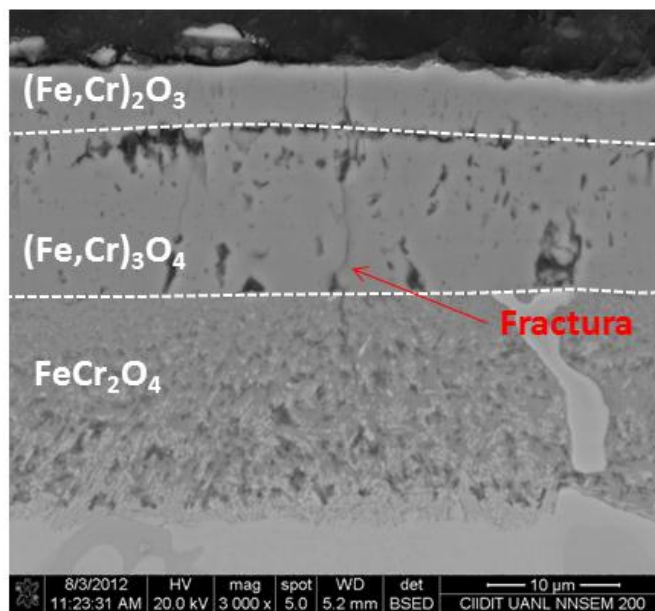


Figura 4.33 Micrografía de MEB de la sección transversal de la muestra TT 450°C oxidada durante 4 horas a vapor de agua.

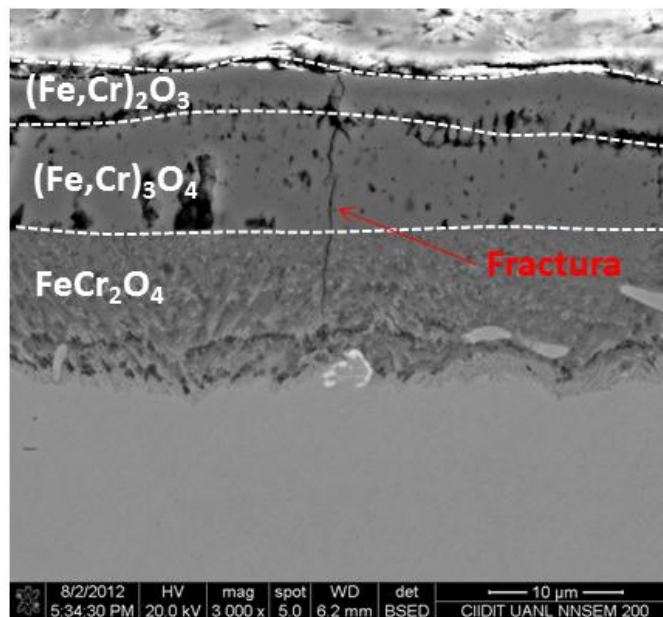


Figura 4.34 Micrografía de MEB de la sección transversal de la muestra en condición de colada oxidada durante 4 horas a vapor de agua.

Las tres capas óxido presentes en las figuras 4.33 y 4.34 son, hematita dopada con cromo $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ en la parte superior, en la capa intermedia se puede apreciar magnetita dopada con cromo $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ y la capa de abajo es cromita FeCr_2O_4 , las cuales crecen debido a la separación de la capa de óxido hematita por efecto del vapor de agua en la atmósfera oxidante, lo cual crea espacio disponible para la nucleación y crecimiento de la capa de óxido magnetita, ambas capas están dopadas por la difusión del cromo a través de ambas capas debido a 1) la cantidad de cromo en la aleación y 2) al tipo de atmósfera.

Los espectros de difracción de rayos-X se muestran en las figuras 4.35 y 4.39, en ambas atmósferas, aire seco y vapor de agua expuestas durante 4 horas, donde se puede observar el crecimiento de las fases de hematita dopada con cromo $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ y cromita FeCr_2O_4 en aire seco, y hematita dopada con cromo $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$, magnetita dopada con cromo $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ y cromita FeCr_2O_4 en vapor de agua.

La falla de la capa protectora de cromita en aleaciones Fe-15%Cr y Fe-20%Cr, está normalmente asociada por la formación de hematita en la superficie de contacto metal-óxido la cual interactúa con la difusión del H_2 provocando la siguiente reacción [52] $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Cr} + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{FeCr}_2\text{O}_4 + 5\text{H}_2)$, en las figuras 4.35 y 4.36 se puede apreciar que existe una mayor cantidad de la fase FeCr_2O_4 en las muestras oxidadas en vapor de agua + aire seco al igual que una mayor intensidad, lo cual es indicativo de una mayor cantidad de óxido presente en las muestras.

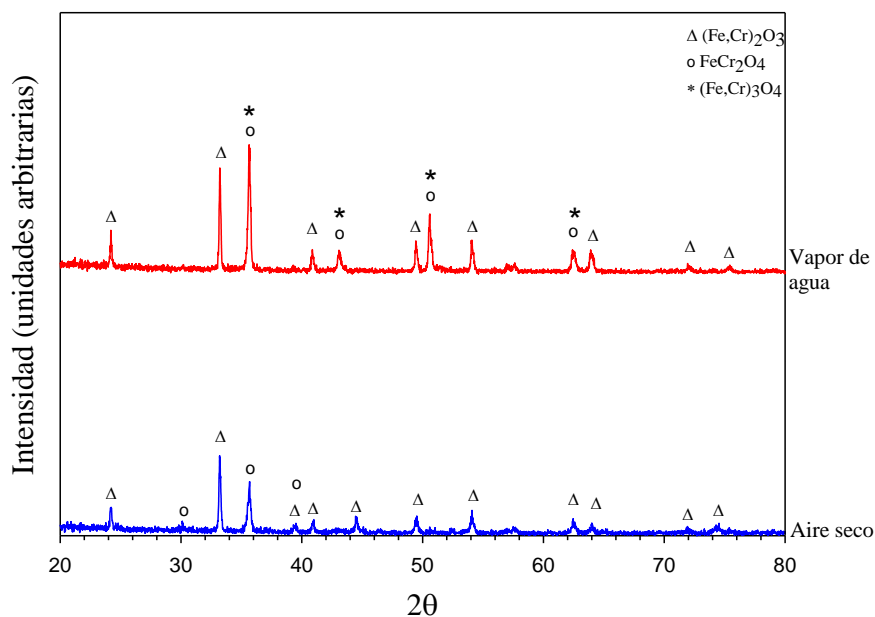


Figura 4.35 Espectros de difracción de rayos-X de las muestras en condición de colada expuestas a aire seco y vapor de agua durante 4 horas.

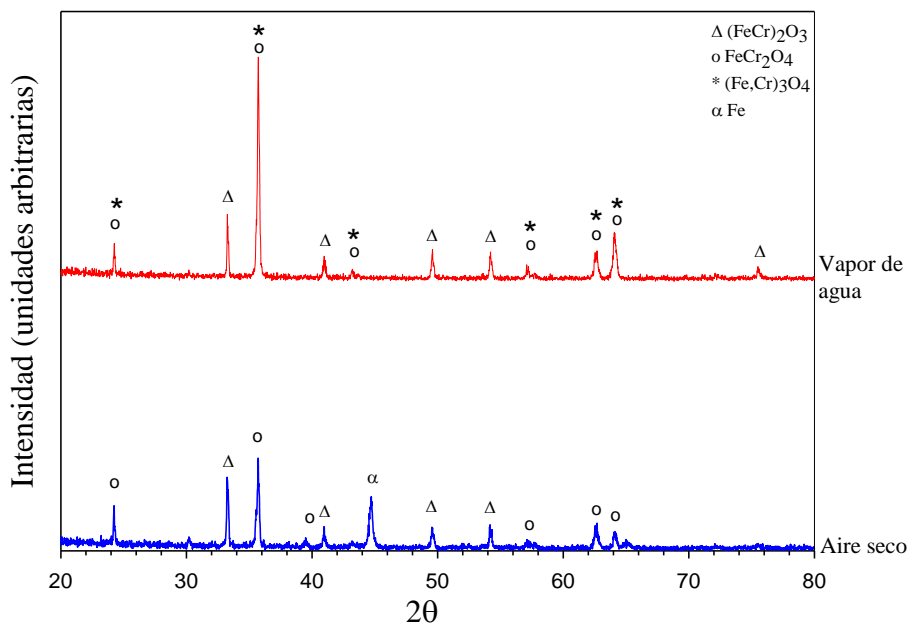


Figura 4.36 Espectros de difracción de rayos-X de las muestras en condición TT 450°C expuestas a aire seco y vapor de agua durante 4 horas.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

- 1 El hierro blanco al alto cromo analizado presentó la tendencia de oxidación parabólica de acuerdo a la ley de Wagner.
- 2 Al realizar un tratamiento térmico en el material es posible mejorar las propiedades de oxidación a alta temperatura por medio de la transformación de la matriz austenita a martensita y la formación de una red de carburos más uniforme.
- 3 La relación cantidad de cromo en solución sólida disuelta en la matriz después del tratamiento térmico determina las propiedades contra la oxidación a alta temperatura del hierro blanco al alto cromo. La mejor resistencia a la oxidación fue encontrada para las muestras con tratamiento de revenido a 450°C presentando las mejores propiedades contra la oxidación a alta temperatura en condiciones de aire seco.

- 4 La cantidad de cromo en la aleación favorece el crecimiento de $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ y FeCr_2O_4 cuando las muestras son oxidadas en aire seco y $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$, $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ y FeCr_2O_4 cuando las muestras son en vapor de agua. El número de óxidos formados en la segunda condición prueban que en vapor de agua el crecimiento de la capa es mayor y más rápido.
- 5 El hierro blanco al alto cromo en vapor de agua como atmósfera oxidante presenta una mayor oxidación comparada en condiciones de aire seco, aun y cuando el flujo suministrado del vapor de agua es mucho menor al de aire seco. La presencia de vapor de agua en la atmósfera oxidante favorece la aparición de fracturas en la capa lo cual promueve una oxidación acelerada debido a la volatilidad del cromo en la aleación y el crecimiento de la capa de óxido $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ y, por consiguiente, el desprendimiento y la pérdida de la capacidad de proteger por parte de la capa de óxido $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$.
- 6 Las muestras TT 450°C presentaron una mayor oxidación en vapor de agua debido a la formación de tres capas de óxido, el incremento en la plasticidad de las capas y por la volatilidad del cromo presente en la matriz favore una oxidación acelerada.

5.2 Recomendaciones

- 1 Realizar pruebas a diferentes flujos de vapor de agua para evaluar el impacto del mismo en la oxidación a alta temperatura.
- 2 Realizar pruebas de oxidación cíclica para los óxidos que se obtienen en vapor de agua y aire seco con el fin de estudiar la resistencia de los óxidos en condiciones de esfuerzos térmicos y compararlas con el comportamiento de aceros rápidos para rodillos de laminación.

- 3 Evaluar el comportamiento de los óxidos en condiciones dinámicas bajo el efecto de cargas con el fin de estudiar el papel que desempeñan estos sobre el desgaste de la aleación en condiciones de laminación en caliente.

BIBLIOGRAFÍA

1. N.F. Garza-Montes-de-Oca y W.M. Rainforth, "Wear mechanisms experienced by a work roll grade high speed steel under", *Wear*, Vol. 267, 2009, pp. 441–448.
2. C. Vergne, C. Boher, "Influence of oxides on friction in hot rolling: Experimental investigations and tribological modelling", *Wear*, Vol. 260, 2006, pp 957–975.
3. S. Spuzic, K.N. Strafford, C. Subramanian, G. Savage, "Wear of hot rolling millrolls", *Journal Wear*, Vol. 176, 1994, pp 261–271.
4. A.E. Karantzalis, A. Lekatou y E. Diavati, "Effect of Destabilization Heat Treatments on the Microstructure of High-Chromium Cast Iron: A Microscopy Examination Approach", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 18, 2009, pp 1078-1085.
5. B. Hinckley y K.E. Dolman, "SEM investigation of heat treated high-chromium cast irons", *Materials forum*, Vol. 32, 2008, pp 55-71.
6. S. Khanna, "Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion", Second edition, ASM International, 2004.
7. R.S. Jackson, "The austenite liquidus surface and constitutional diagram for the Fe-Cr-C metastable system", *Journal of the Iron and Steel Institute*, 208, 1970, pp. 163-167.
8. F. Maratray y R. Usseglio-Nanot, "Factor Affecting the Structure of Chromium-Molybdenum White Iron", *Climax Molybdenum S.A. Paris Publication*, 1970.
9. A. Bedolla-Jacuinde, R. Correa, J.G. Quezada y C. Maldonado, "Effect of titanium on the as-cast microstructure of a 16%chromium white iron", *Journal Material Science and Engineering*, Vol. 398, 2005, pp. 297-308.
10. N. Birks, G.H. Meier y F.S. Pettit, "Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals", Segunda edición, Cambridge, 2006.
11. K. Hauffe y A. L. Vierk, "Electrical Conductivity of Zinc Oxide with Added Foreign Oxides", *Phys. Chem.* Vol.196, 1950, pp.160-180.

12. C. Wagner, "Theory of Ordered Mixture Phases III Appearances of Irregularity in Polar Compounds as a Basis for Ion Conduction and Electron Conduction", *Z. Phys. Chem. (B.)*, Vol.22, 1933, pp.181-194.
13. W. J. Moore, "Parabolic Rate Constants and Diffusion Mechanisms in Oxides and Sulfides", *Z. Elektrochemie*, Vol. 63, 1959, pp.794-798.
14. S. A. Bradford. "Fundamental of Corrosion in Gases". Department of Mining Metallurgical and Petroleum Engineering, University of Alberta. *Metals Handbook*, Octava edición, pp. 61 a 76.
15. A. D. Smigelskas y E. O. Kirkendall, "Zinc Diffusion in Alpha Brass", *Transactions AIME*, Vol. 171, 1947, pp.130-142.
16. L. B. Pfeil, "The Oxidation of Iron and Steel at High Temperatures", *Journal of Iron and Steel Inst.*, Vol. 119, 1929, pp.501-547, Vol. 123, 1931, pp.237-255.
17. W. Seith y T. Heumann, "Diffusion in Metallen", Segunda edición, Springer, Berlin, 1955.
18. O. Kubaschewski y B. E. Hopkins, "Oxidation of Metals and Alloys", segunda edición, Londres, 1962.
19. T. E. Leontis y E.N. Rhines, "Rates of high temperature oxidation of magnesium and magnesium alloys", *Transactions AIME* , Vol. 166, 1946, pp.265-294.
20. J. A. Roberson y R. A. Rapp, "The Observation of Markers During the Oxidation of Columbium", *Transactions AIME* , Vol. 239, 1967, pp.1527.
21. D.A. Vermilyea, "The Oxidation of tantalum at 50-350°C", *Acta -metallurgica*, Vol. 6, 1958, pp. 166-171.
22. E.A. Gulbransen and K.F. Andrews, "Kinetics of the oxidation of chromium", *Journal of the electrochemical Society*, Vol. 104, 1957, pp. 334-338.
23. N. B. Pilling y R.E. Bedworth, "The Oxidation of Metals at High Temperatures", *Journal Institute of Metals*, Vol. 29, 1923, pp.529-591.
24. C. Wagner, "Theory of the Tranishing Process", *Z. Phys. Chem. (B.)*, Vol. 21, 1933, pp.25-41.
25. H. J. Engell, "Untersuchungen über Thermodynamik und Zusammensetzung des Wüstits", *Archiv. Eisenhüttenwesen*, Vol. 28, Num. 2, 1957, pp.109-115.

26. H. J. Engell, "The Concentration Gradient of Iron-Ion-Vacancies in Wustite Scaling Films and the Mechanism of Oxidation of Iron", *Acta Metallurgica*, Vol. 6, 1958, pp.439-445.
27. M. H. Davies, M. T. Simnad y C. E. Birchenall, "On the Mechanism and Kinetics of The Scaling of Iron", *Transactions AIME, Journal of Metals*, Vol. 3, 1951, pp.889.
28. W. Schwenk y A. Rahmel, "Theoretical Considerations on Phase Boundary Reactions and Mass Transfer During the Oxidation of Iron", *Oxidation of Metals.*, Vol. 25, Nos. 5/6 1986, pp.293-303.
29. M. H. Davies, M. T. Simnad y C. E. Birchenall, "On the Mechanism and Kinetics of The Scaling of Iron", *Transactions AIME, Journal of Metals*, Vol. 3, 1951, pp.889-896.
30. A. B. Winterbottom, "Optical Studies of Metal Surfaces", *Journal of Iron and Steel Inst.*, Vol.165,1950, pp.9-22.
31. K. Heindlhofer y B. M. Larsen, *Trans. Amer. Soc. Steel Treat.*, Vol. 21, 1933, pp.865-895.
32. N. B. Pilling y R.E. Bedworth, "The Oxidation of Metals at High Temperatures", *Journal Institute of Metals*, Vol. 29, 1923, pp.529-591.
33. E.A. Gulbransen and J.W. Hickman, *Transactions of the America Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, Vol. 171, 1947, pp. 306.
34. S. Miyake, *Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemistry Research, Tokyo*, Vol 29, 1936, pp. 31.
35. S. Miyake, *Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemistry Research, Tokyo*, Vol 31, 1937, pp. 161.
36. J. Paidassi, *Transactions of the America Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, Vol. 197, 1953, pp.1570.
37. D.J. McAdam and G.W. Geil, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Vol. 23, 1939, pp. 63.
38. H.J. Yearian, E.C. Randell y T.A. Longo, *Corrosion Science*, Vol. 12, 1956, pp. 515.
39. H.J. Yearian, W.D. Derbyshire y J.F. Radavich, *Corrosion Science*, Vol. 13, 1957, pp. 597.
40. I. Fernández y F.J. Belzunce, "Wear and oxidation behaviour of high-chromium white cast iron", *Journal of Materials Characterization*, Vol. 59, 2008, pp. 669-674.

41. A. Neville y col, "Characterization and Corrosion Behaviour of high-Chromium White Cast Irons", *Journal of Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 37A, 2006, pp. 2339-2347.
42. C. Ostwald y H.J. Grabke, "Initial oxidation and chromium diffusion. I. Effects of surface working on 9-20%Cr steels", *Corrosion Science*, Vol. 46, 2004, pp. 1113-1127.
43. A. Zhang, J. Xing y W. Lu, "Oxidation behaviour of high Cr cast iron", *Acta Metallurgica Sinica (English edition)*, Vol. 6, 1993, pp. 447-452.
44. R.L. McCarron and J.W. Shulz, "The effects of water vapour on the oxidation behaviour of some heat resistant alloys", *Proceeding Symposium on hingh Temperature Gas-Metal Reactions in Mixed Environments*, New York, AIME, 1973, pp.360.
45. C.W. Tuck, M. Odgers y K. Sachs, *Corrosion Science*, Vol. 9, 1969, pp. 271.
46. M. Nakai y col, "Correlation of high-temperature steam oxidation with hydrogen dissolution in pure iron and ternary high-chromium ferritic steel", *ISIJ Intrernational*, Vol. 45, 2005, pp. 1066-1072.
47. H. Asteman y col, *Oxidation of Metals*, Vol. 54, 2000, pp. 11.
48. H. Asteman y col, *Corrosion Science*, Vol. 44, 2002, pp. 2635.
49. J.E. Segerdahl y col, *Materials Corrosion*, Vol. 53, 2002, pp. 247.
50. M.C. Maris-Sida, G.H. Meier y F.S. Pettit, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 34A, 2003, pp. 2609.
51. N.K. Othman, J. Zhang y D.J. Young, "Water vapour effects on Fe-Cr alloy oxidation", *Oxidation of Metals*, Vol. 73, pp. 337-352.
52. S. Jianian, Z. Longjiang and L. Tiefan, "High-temperature oxidation of Fe-Cr alloys in wet oxygen", *Oxidation of metals*, Vol. 48, 1997, pp. 347-356.
53. B. Pujilaksono y col, "Oxidation of binary FeCr alloys (Fe-2.25Cr, Fe-10Cr, Fe-18Cr and Fe-25Cr) in O₂ and in O₂ + h₂o environment at 600°C", *Oxidation of metals*, Vol. 75, pp. 183-207.
54. L. Hua-Nan, S. Michiru, N. Mikio y O. Keisaku, "Abrasion resistance of high Cr cast irons at an elevated temperatures", *Wear*, Vol. 250, 2001, pp. 71-75.

55. R. Peraldi y B.A. Pint, "Effect of Cr and Ni contents on the oxidation behavior of ferritic and austenitic model alloys in air with water vapor", *Oxidation of metals*, Vol. 61, 2004, pp. 463-479.
56. S.R.J. Saunders, M. Monteiro y F. Rizzo, "The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review", *Progress in Materials Science*, Vol. 53, 2008, pp. 775-837.
57. G.M. Raynaund y R.A. Rapp, "In situ observation of whiskers, pyramids and pits during high temperature oxidation of metals", *Oxidation of Metals*, Vol. 22, 2005, pp. 1227-1230.
58. R.L. Tallman y E.A. Gulbransen, *Journal of Electrochemistry Soc*, Vol. 114, 1967, pp. 89-102.
59. J. Ehlers y col., "Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments", *Corrosion Science*, Vol. 48, 2006, pp. 3428-3454.
60. A. Galerie y col, "Mechanisms of chromia scale failure during the course of 15-18Cr ferritic stainless oxidation in water vapour", *Mater High Tem*, Vol. 22, 2005, pp. 105-120.

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1 Composición química del hierro blanco al alto cromo.....	43
Tabla 4.1 Dureza del material en las diferentes condiciones estudiadas.	59
Tabla 4.2 Coeficiente de oxidación parabólica (k_p) para las diferentes condiciones estudiadas.	64
Tabla 4.3 Coeficientes de oxidación parabólica (k_p) de las muestras oxidadas en vapor de agua + aire seco.....	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Diagrama de superficie liquidus del sistema Fe-Cr-C [7].....	6
Figura 2.2 Micrografía de MEB que muestra la presencia de carburos de cromo y molibdeno, M_7C_6 y M_2C [9].....	6
Figura 2.3 Energía libre de formación estándar de algunos óxidos como función de la temperatura [10].....	10
Figura 2.4 Óxido de níquel, semiconductor tipo “p” [10].....	12
Figura 2.5 Óxido de zinc ZnO, ejemplo de óxido tipo “n”.	13
Figura 2.6 Mecanismos de difusión: a) mecanismo de intercambio, b) mecanismo de anillo, c) mecanismo intersticial, d) movimiento de átomo intersticial y e) mecanismo de vacancia [6].....	17
Figura 2.7 Relación de oxidación-tiempo [18].....	19
Figura 2.8 Diagrama de formación de óxido de acuerdo a la teoría de Wagner.....	24
Figura 2.9 Diagrama de fases hierro-carbono [10].	26
Figura 2.10 Mecanismo de oxidación del hierro por encima de 570°C [10].....	27
Figura 2.11 a) Proceso de evaporación del óxido CrO_3 y b) Abombamiento de la capa de óxido.....	28
Figura 2.12 Diagramas esquemáticos de la morfología de la capa de óxido en: a) Fe-5%Cr, b) Fe-10%Cr y c) Fe-15%Cr [10].....	30
Figura 2.13 Diagrama esquemático del mecanismo de oxidación a alta temperatura en aleaciones Fe-Cr en presencia de oxígeno húmedo.....	36
Figura 3.1 Diagrama esquemático del trabajo experimental.	41
Figura 3.2 Hierro blanco en condición de colada.	42

Figura 3.3 Dimensiones de los especímenes para las pruebas.	43
Figura 3.4 Microscopio óptico y equipo para análisis de imágenes.....	44
Figura 3.5 Matriz de experimentos para la cinética de oxidación en horno tipo mufla.	46
Figura 3.6 Horno de tipo mufla utilizado para las pruebas de oxidación y tratamiento térmico.	47
Figura 3.7 Ejemplo de curva típica para una muestra oxidada a 30 minutos.	47
Figura 3.8 Microscopio electrónico de barrido.	49
Figura 3.9 Matriz de experimentos para la cinética de oxidación en diferentes atmósferas.	50
Figura 3.10 Reactor de oxidación.	51
Figura 4.1 Microestructura en las diferentes condiciones: a) condición de colada, b) TT 350°C, c) TT 450°C y d) 550°C (400x).	54
Figura 4.2 Porcentaje de área de carburos por condición.	55
Figura 4.3 Microestructura de las diferentes fases en cada condición, a) condición de colada, b) TT 350, C) TT 450 y d) 550°C.....	56
Figura 4.4 Carburo de molibdeno de estructura esqueleto de pescado, punto P ₂ de la figura 4.3 a) a una magnificación de 7,000 aumentos.	57
Figura 4.5 Espectro de composición química de la zona P ₂ en la figura 4.3 inciso a).....	58
Figura 4.6 Espectro de composición química de la zona P ₂ en la figura 4.3 inciso c).....	58
Figura 4.7 Dureza Vickers del material en cada condición en función del área de carburos.....	60
Figura 4.8 Cinética de oxidación en horno tipo mufla.	62
Figura 4.9 Porcentaje en peso de cromo presente en la matriz.	63

Figura 4.10 Micrografía de MEB obtenida de la condición de colada expuesta a 1 hora.	65
Figura 4.11 Espectro de composición química de la zona P ₁ en la figura 4.10.....	66
Figura 4.12 Espectro de composición química de la zona P ₂ en la figura 4.10.....	66
Figura 4.13 Micrografía de MEB obtenida de la condición de colada expuesta a 4 horas.....	67
Figura 4.14 Espectro de composición química de la zona P ₁ en la figura 4.13.....	68
Figura 4.15 Espectro de composición química de la zona P ₂ en la figura 4.13.....	68
Figura 4.16 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en la condición de colada expuesta a 4 horas en horno tipo mufla.....	69
Figura 4.17 Micrografía de MEB obtenida de la condición TT 450°C expuesta a 1 hora.	71
Figura 4.18 Espectro de composición química de la zona P ₁ en la figura 4.17.....	71
Figura 4.19 Espectro de composición química de la zona P ₂ en la figura 4.17.....	72
Figura 4.20 Micrografía de MEB obtenida de la condición TT 450°C expuesta a 4 horas.	73
Figura 4.21 Espectro de composición química de la zona P ₁ en la figura 4.20.....	73
Figura 4.22 Espectro de composición química de la zona P ₂ en la figura 4.20.....	74

Figura 4.23 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en la condición TT 450°C expuesta a 4 horas en horno de inducción tipo mufla.....	74
Figura 4.24 Espectros de difracción de rayos-X de las muestras en condición de colada (roja) y TT 450°C (verde) expuestas a 4 horas.....	76
Figura 4.25 Cinética de oxidación en diferentes atmósferas.	77
Figura 4.26 Micrografía de MEB obtenida de la condición de colada oxidada a 4 horas en vapor de agua.	80
Figura 4.27 Espectro de composición química de la zona P ₁ en la figura 4.24.....	80
Figura 4.28 Espectro de composición química de la zona P ₂ en la figura 4.24.....	81
Figura 4.29 Espectro de composición química de la zona P ₃ en la figura 4.24.....	81
Figura 4.30 Micrografía de MEB obtenida de la condición TT 450°C oxidada a 4 horas en vapor de agua.	82
Figura 4.31 Espectro de composición química de la zona P ₁ en la figura 4.25.....	82
Figura 4.32 Espectro de composición química de la zona P ₂ en la figura 4.25.....	83
Figura 4.33 Micrografía de MEB de la sección transversal de la muestra TT 450°C oxidada durante 4 horas a vapor de agua.	84
Figura 4.34 Micrografía de MEB de la sección transversal de la muestra en condición de colada oxidada durante 4 horas a vapor de agua.....	84
Figura 4.35 Espectros de difracción de rayos-X de las muestras en condición de colada expuestas a aire seco y vapor de agua durante 4 horas.	86

Figura 4.36 Espectros de difracción de rayos-X de las muestras en condición
TT 450°C expuestas a aire seco y vapor de agua durante 4 horas.....86

APÉNDICE A

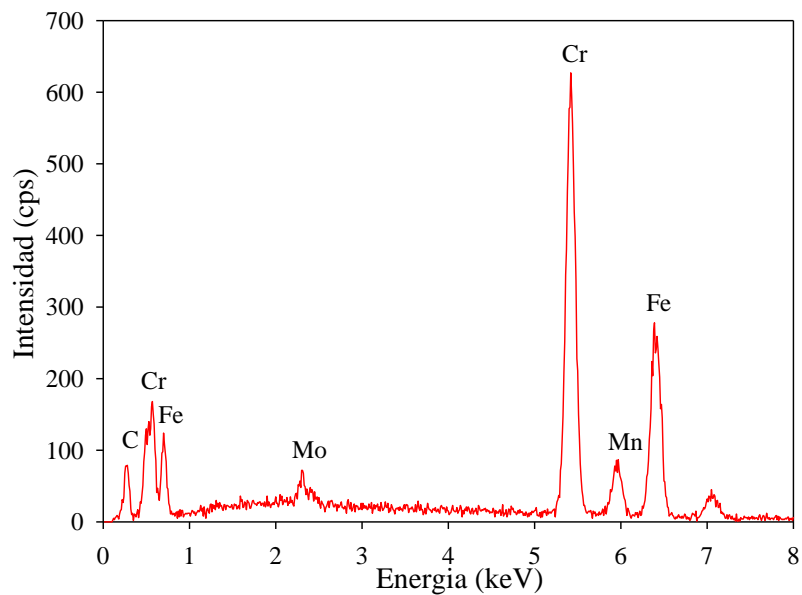


Figura A.1 Espectro de composición química de la zona P₂ en la figura 4.3 inciso a).

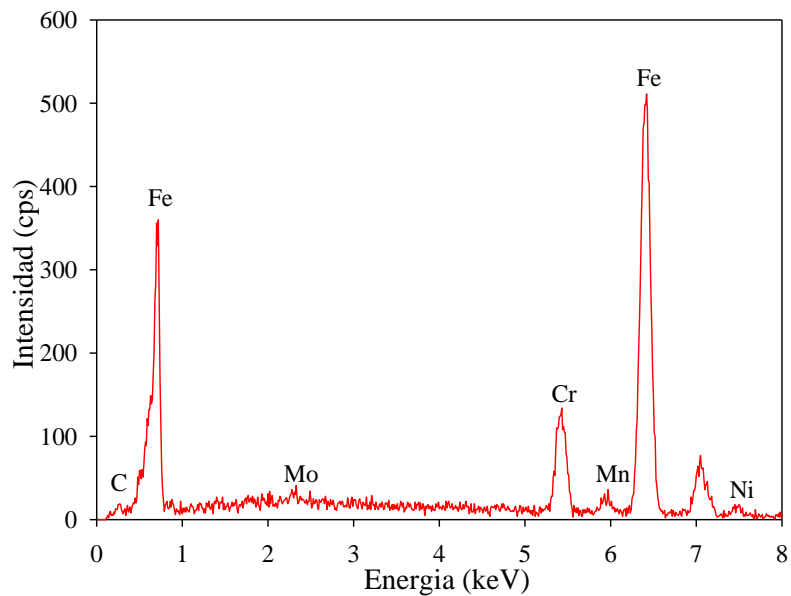


Figura A.2 Espectro de composición química de la zona P₃ en la figura 4.3 inciso a).

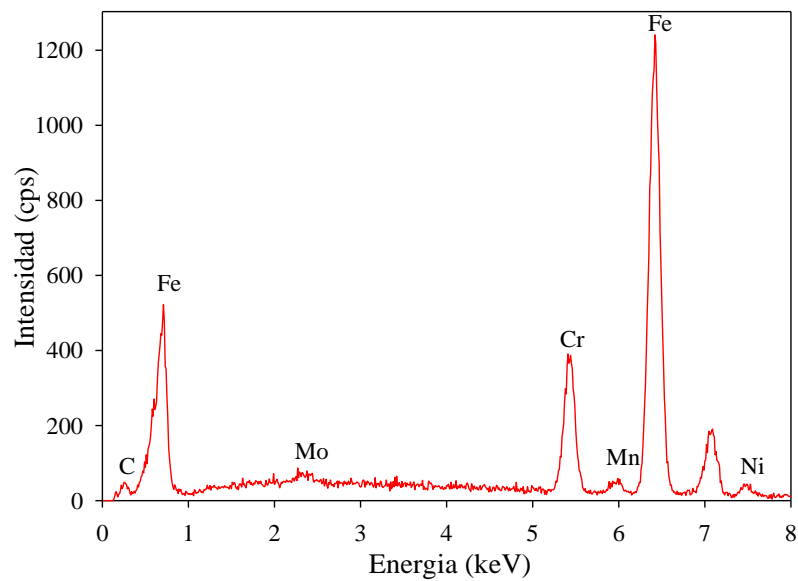


Figura A.3 Espectro de composición química de la zona P₁ en la figura 4.3 inciso b).

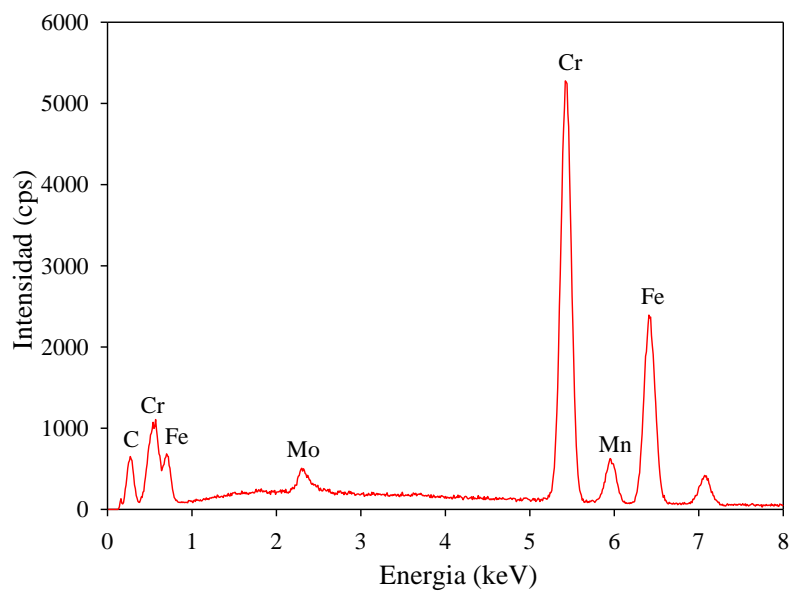


Figura A.4 Espectro de composición química de la zona P₂ en la figura 4.3 inciso b).

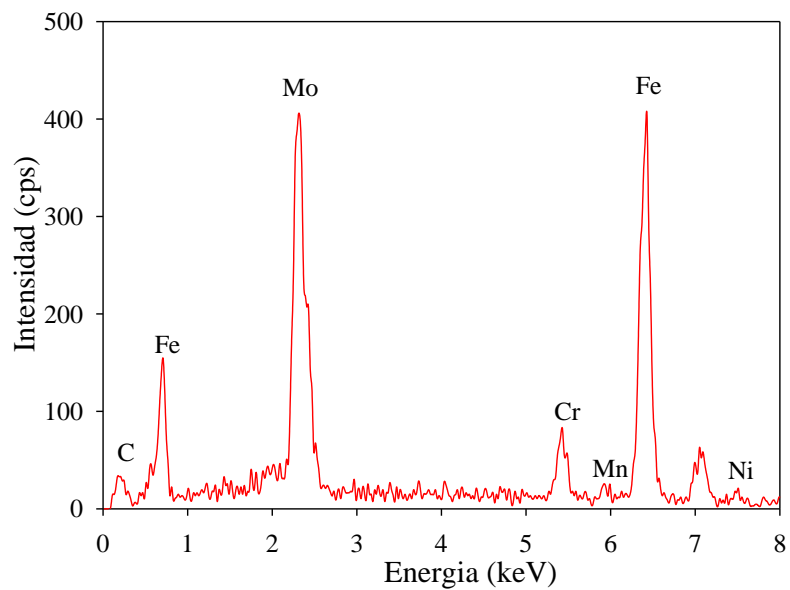


Figura A.5 Espectro de composición química de la zona P₃ en la figura 4.3 inciso b).

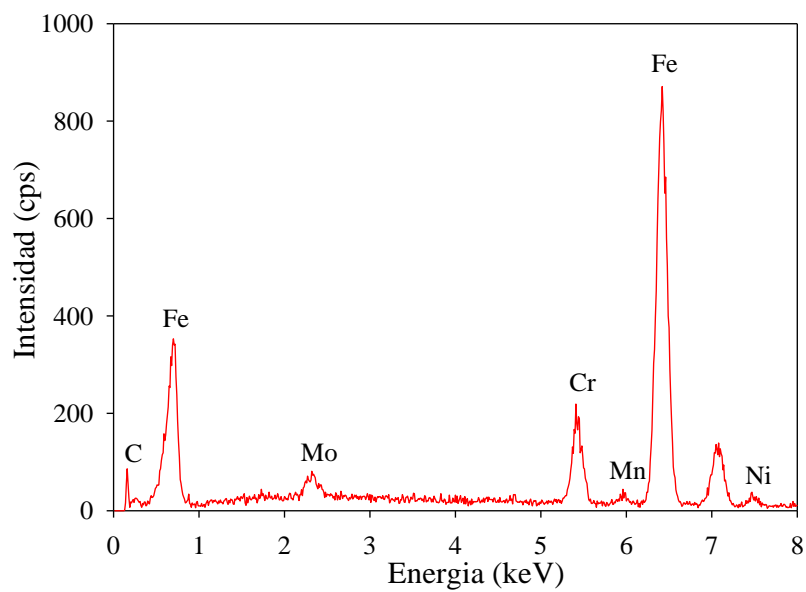


Figura A.6 Espectro de composición química de la zona P₁ en la figura 4.3 inciso c).

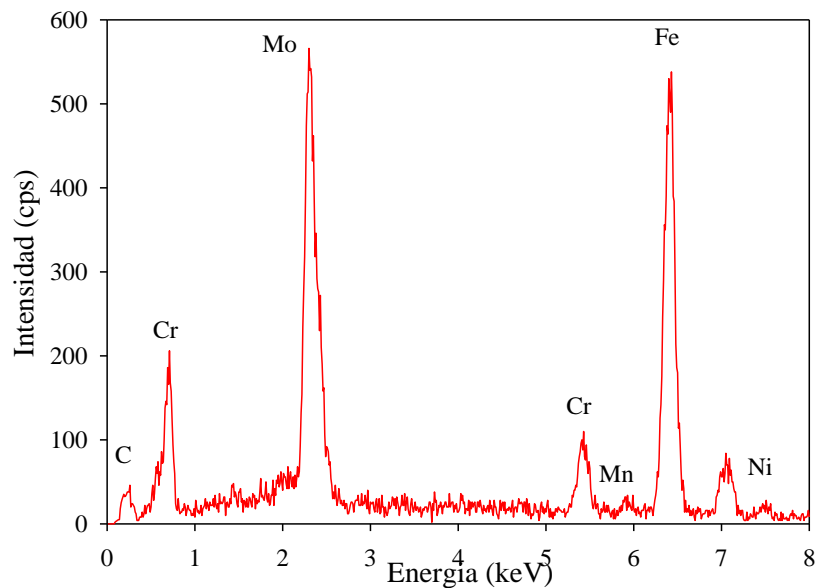


Figura A.7 Espectro de composición química de la zona P₃ en la figura 4.3 inciso c).

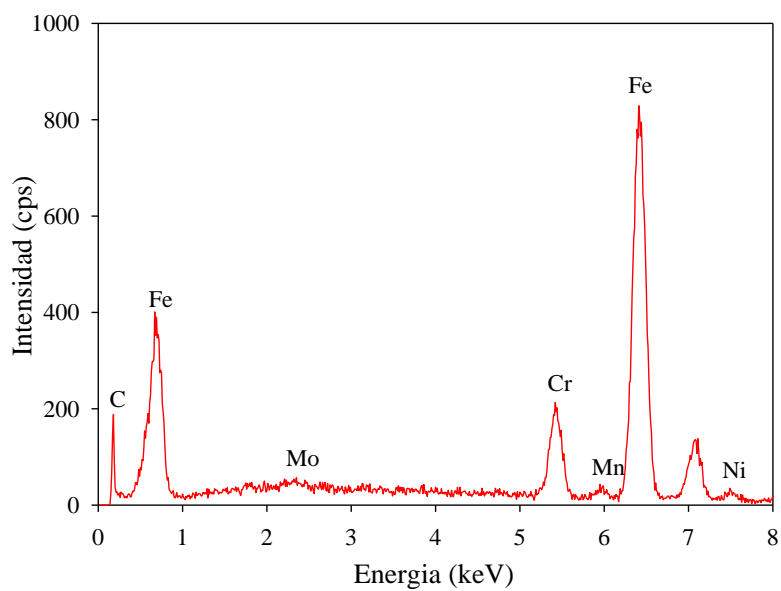


Figura A.8 Espectro de composición química de la zona P₁ en la figura 4.3 inciso d).

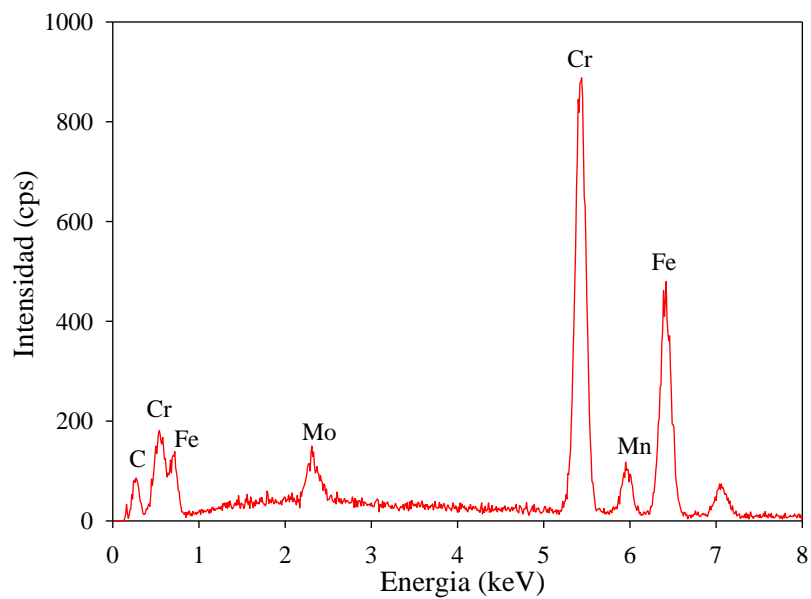


Figura A.9 Espectro de composición química de la zona P₂ en la figura 4.3 inciso d).

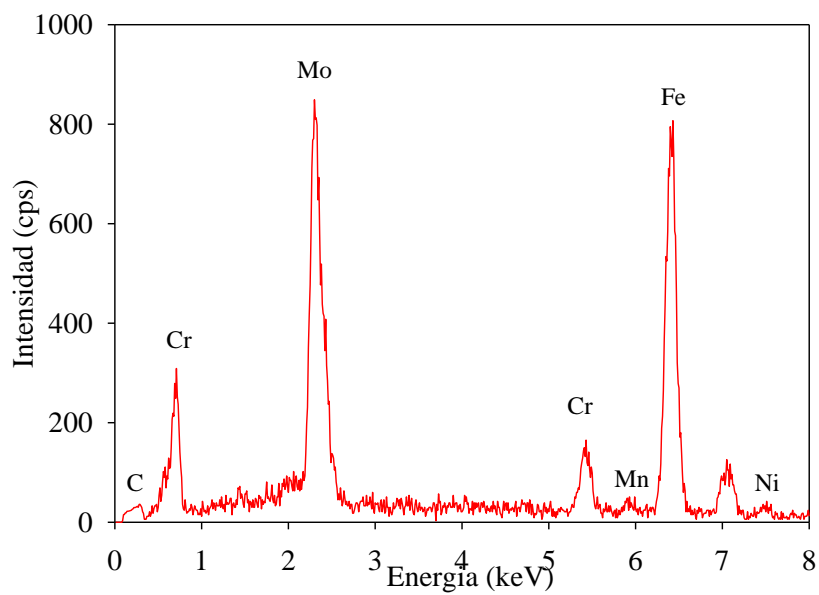


Figura A.10 Espectro de composición química de la zona P₃ en la figura 4.3 inciso d).

APÉNDICE B

Tabla B.1 Datos cinética de oxidación en horno de inducción tipo mufla.

$\Delta m/A$ (mgr/cm ²)				
Tiempo (min)	Colada	TT 350	TT 450	TT 550
15	3.33	1.67	0.00	3.33
30	8.33	8.33	0.00	8.33
60	21.67	16.67	1.67	15.00
120	26.67	25.00	6.67	20.00
240	31.67	26.67	10.00	26.67

Tabla B.2 Datos cinética de oxidación en horno de inducción tubular en diferentes atmósferas.

$\Delta m/A$ (mg/cm ²)				
Tiempo (min)	Aire seco		Vapor de agua	
	Colada	TT 450	Colada	TT 450
60	0.32	0.08	3.44	3.44
120	1.04	0.24	5.68	7.44
180	1.04	0.56	6.72	10.96
240	1.44	0.8	8.32	12.72
300	1.6	1.2	10	13.76

APÉNDICE C

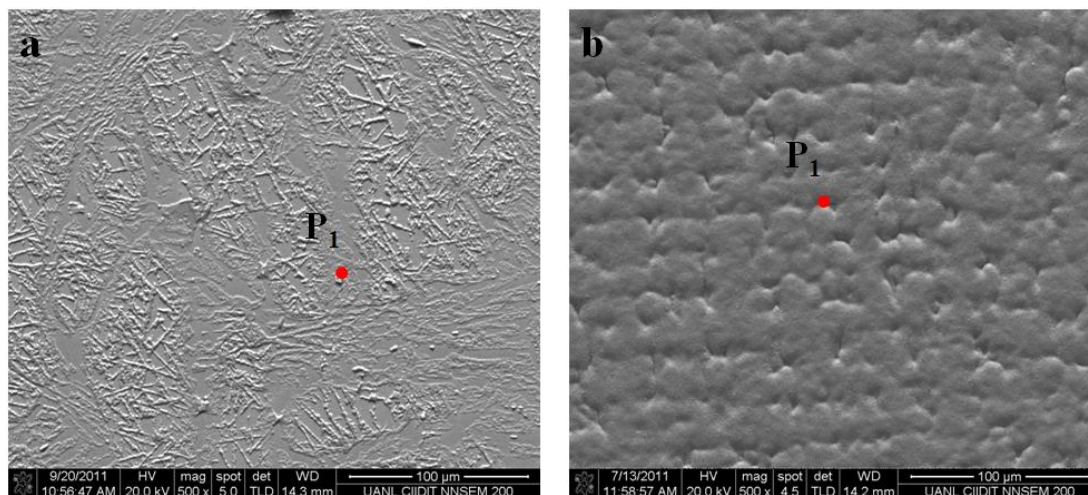


Figura C.1 Micrografía de MEB obtenida de la condición TT 350°C expuesta a 1 a), y 4 horas b).

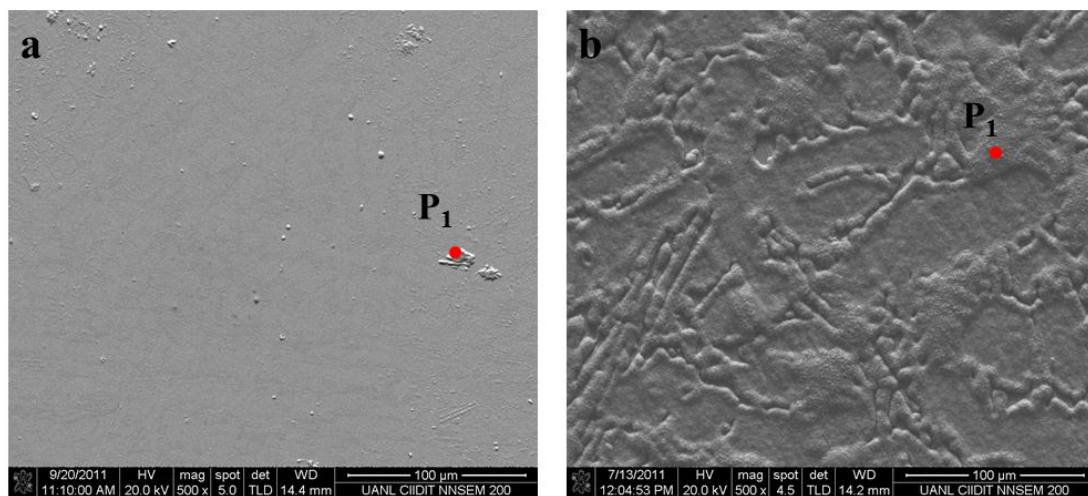


Figura C.2 Micrografía de MEB obtenida de la condición TT 550°C expuesta a 1 a), y 4 horas b).

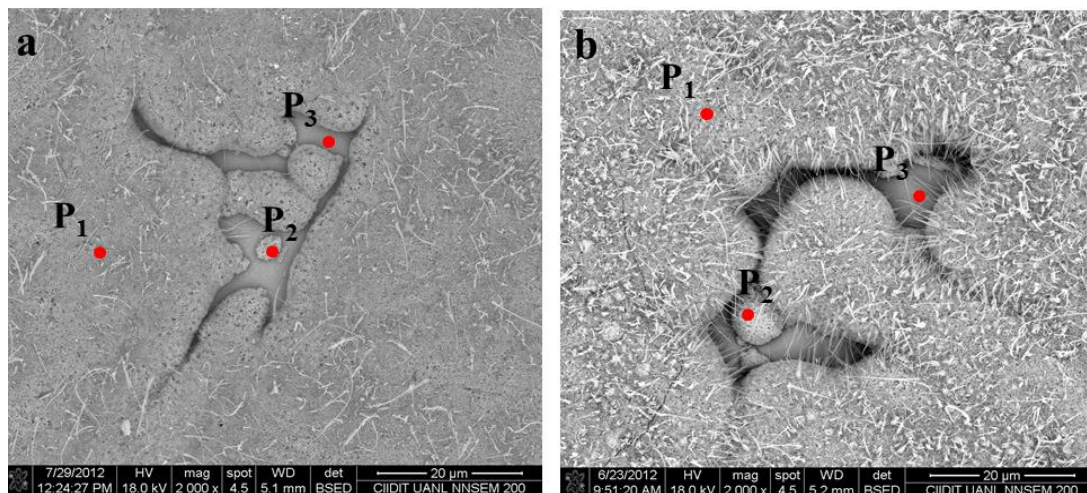


Figura C.3 Micrografía de MEB obtenida de las condiciones de colada (a) y TT 450°C (b) expuesta a vapor de agua durante 2 horas.

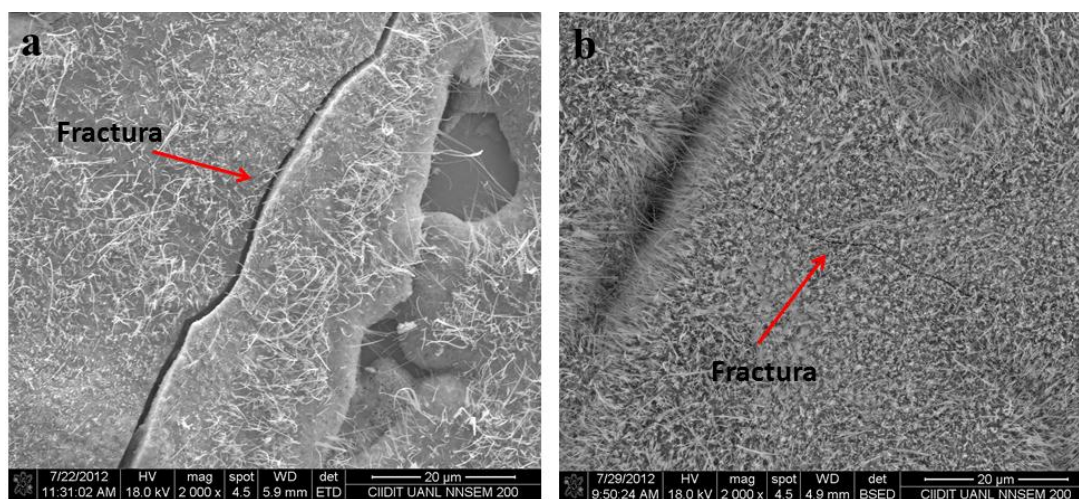


Figura C.4 Micrografías de MEB de las condiciones de colada (a) y TT 450°C (b), expuestas a vapor de agua durante 4 horas, mostrando fracturas en la capa de óxido.

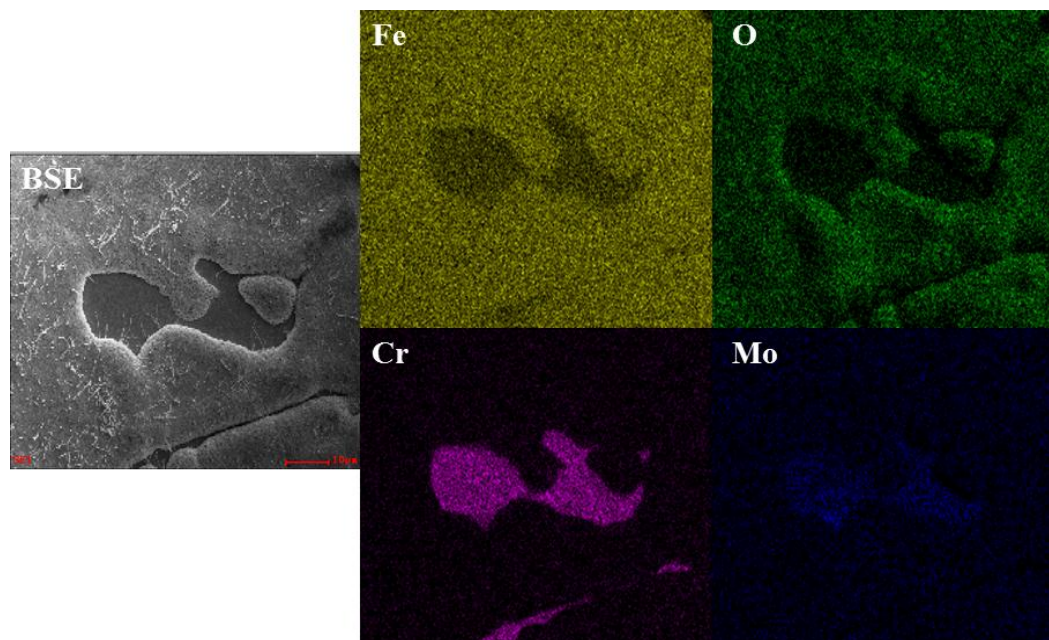


Figura C.5 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en la condición de colada expuesta a 2 horas en vapor de agua.

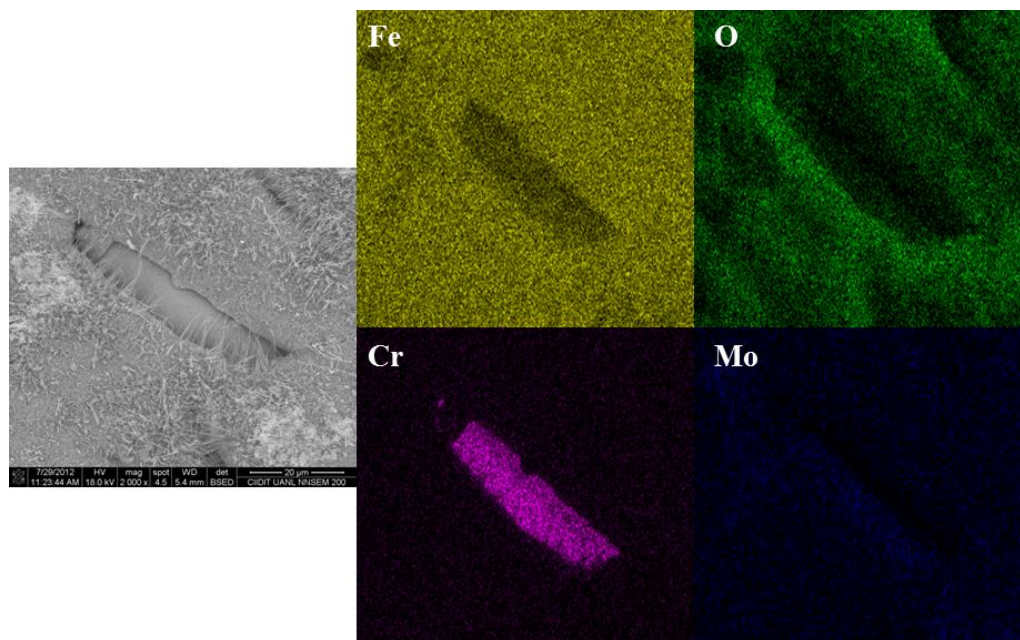


Figura C.6 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en la condición TT 450°C expuesta a 2 horas en vapor de agua.

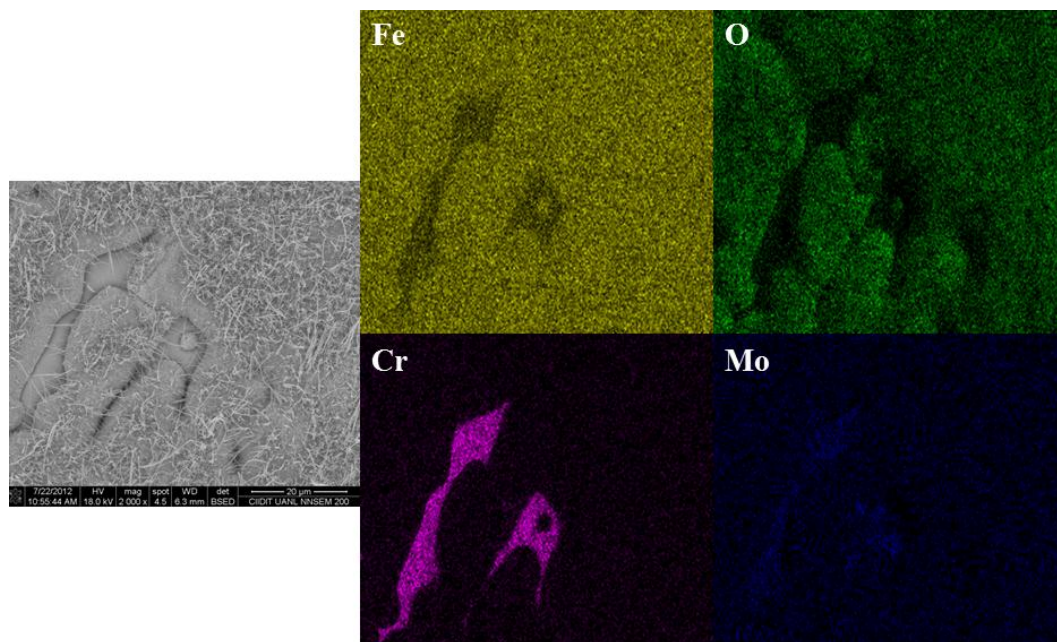


Figura C.7 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en la condición de colada expuesta a 4 horas en vapor de agua.

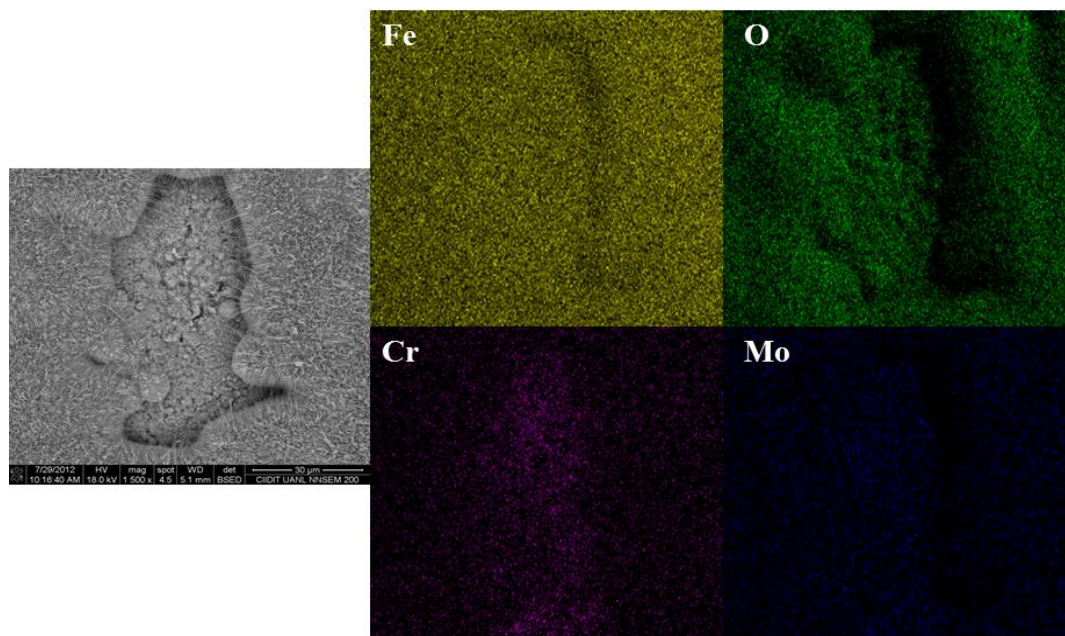


Figura C.8 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en la condición TT 450°C expuesta a 4 horas en vapor de agua.

APÉNDICE D

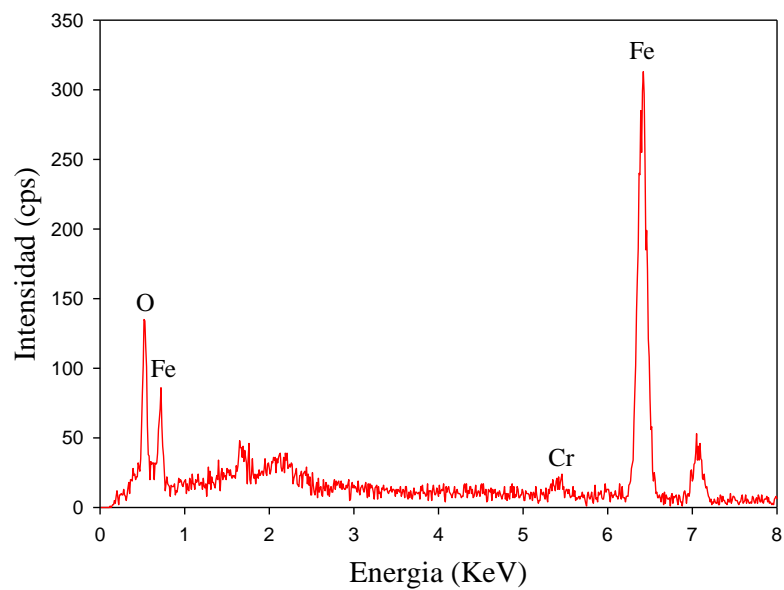


Figura D.1 Espectro de composición química de la zona P₁ en la figura C.1 inciso a).

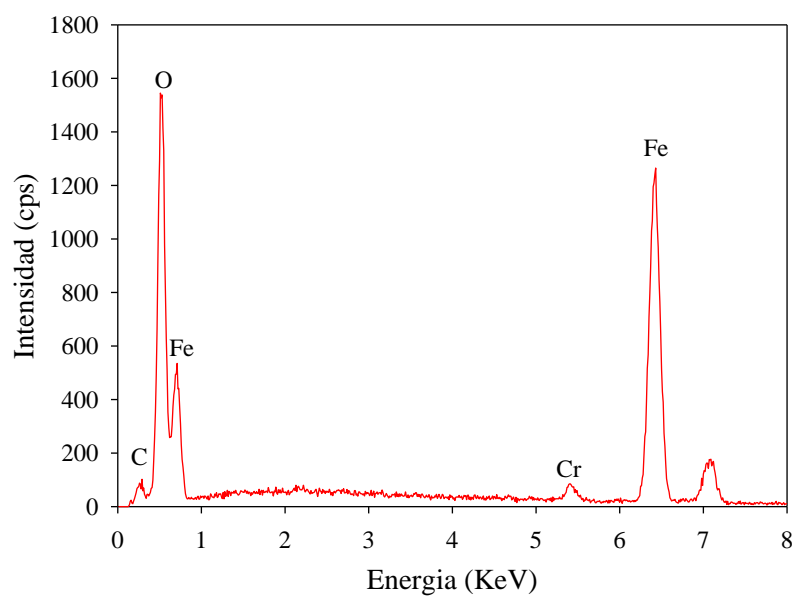


Figura D.2 Espectro de composición química de la zona P₁ en la figura C.1 inciso b).

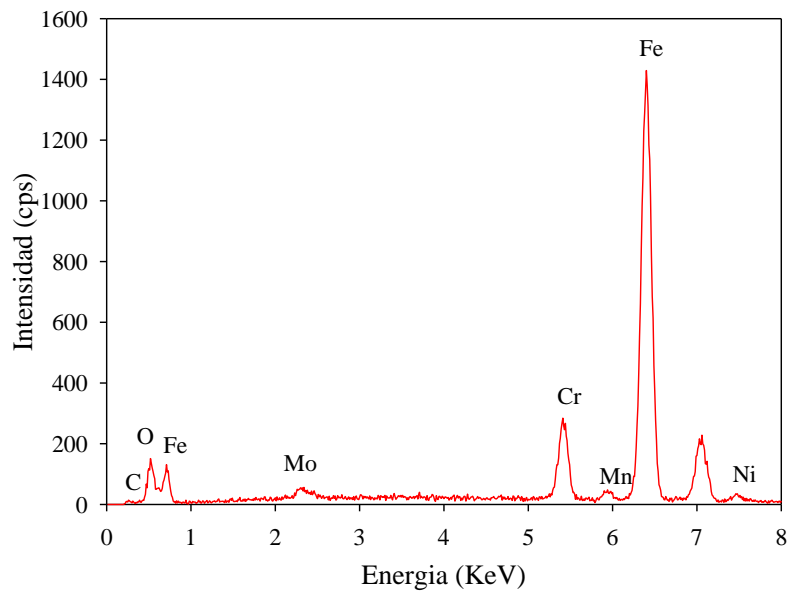


Figura D.3 Espectro de composición química de la zona P₁ en la figura C.2 inciso a).

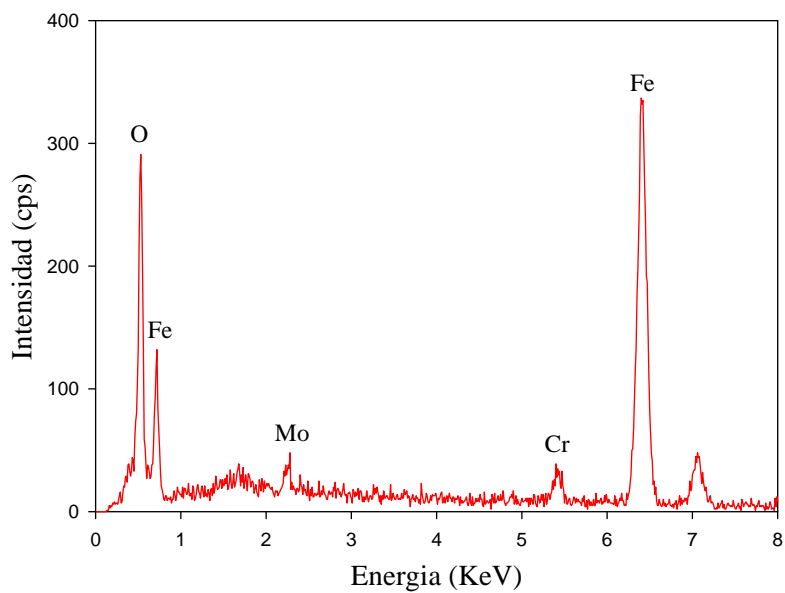


Figura D.4 Espectro de composición química de la zona P₁ en la figura C.2 inciso b).

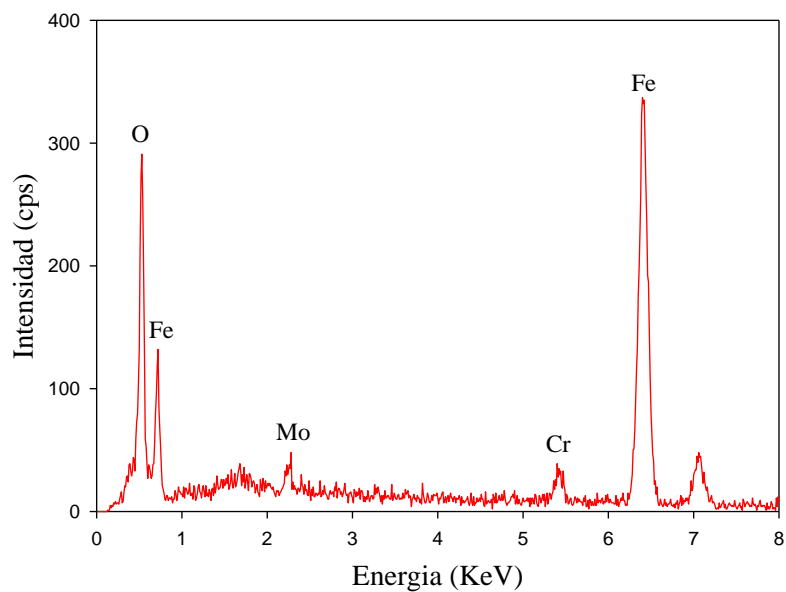


Figura D.5 Espectro de composición química de la zona P₁ en la figura C.3 inciso a).

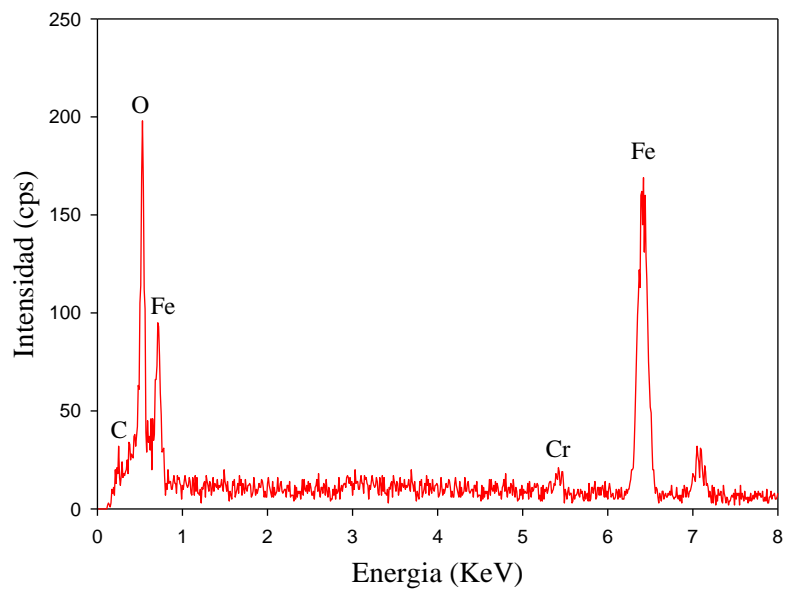


Figura D.6 Espectro de composición química de la zona P₂ en la figura C.3 inciso a).

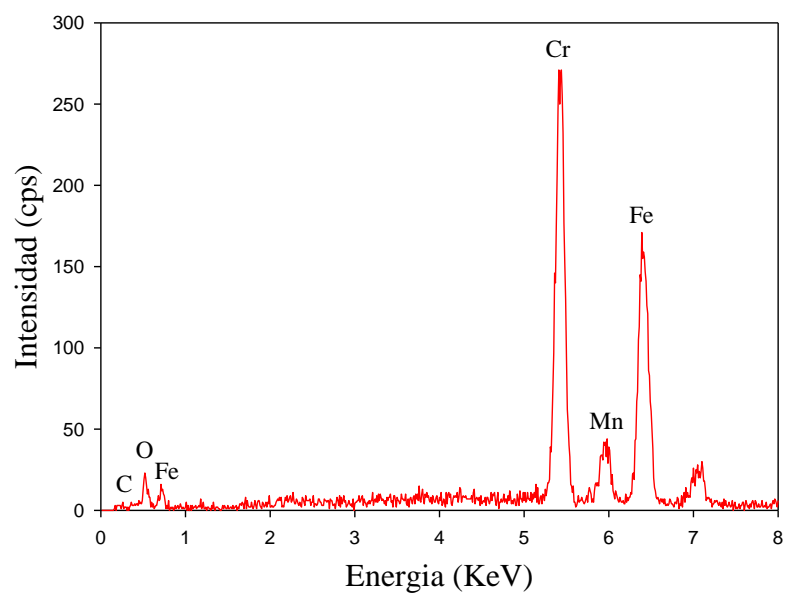


Figura D.7 Espectro de composición química de la zona P₃ en la figura C.3 inciso a).

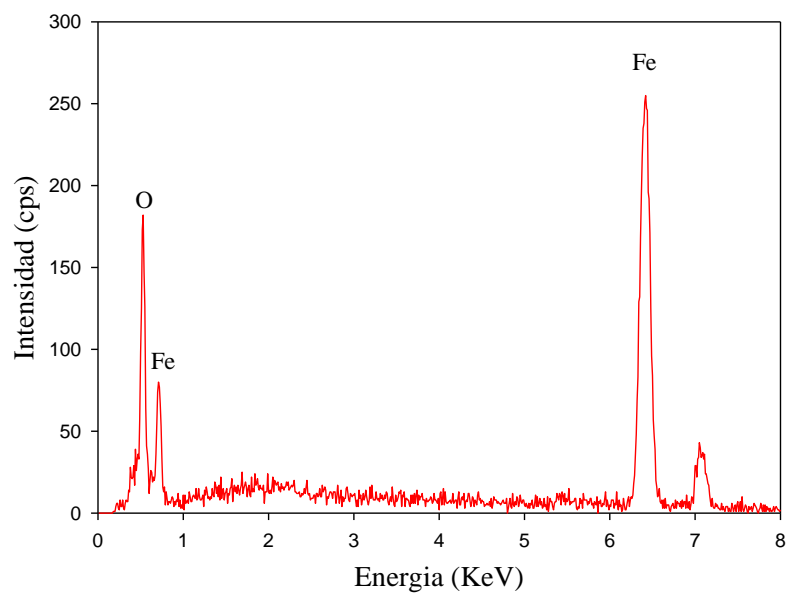


Figura D.8 Espectro de composición química de la zona P₁ en la figura C.3 inciso b).

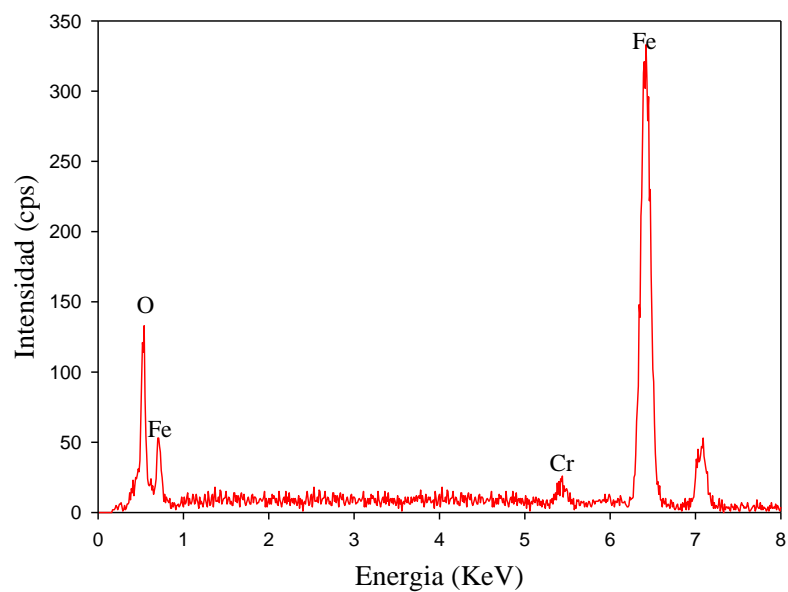


Figura D.9 Espectro de composición química de la zona P₂ en la figura C.3 inciso b).

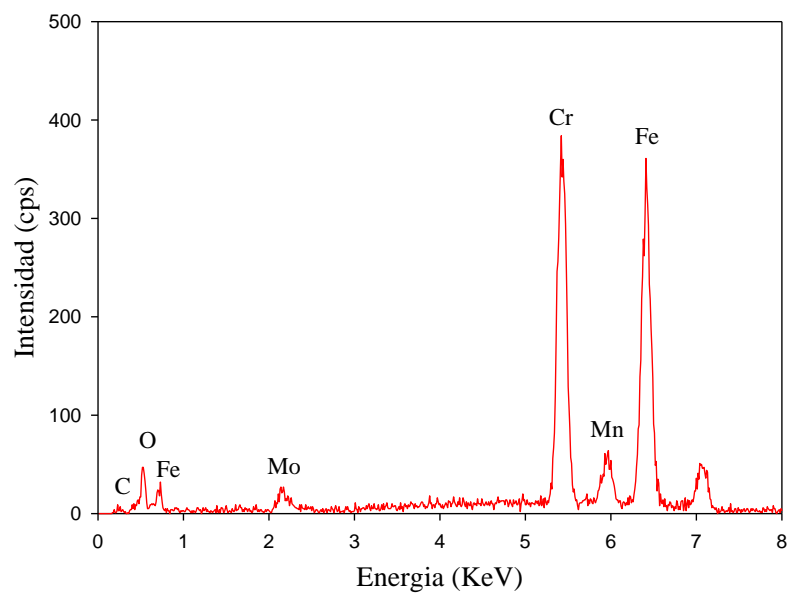


Figura D.10 Espectro de composición química de la zona P₃ en la figura C.3 inciso b).

APÉNDICE E

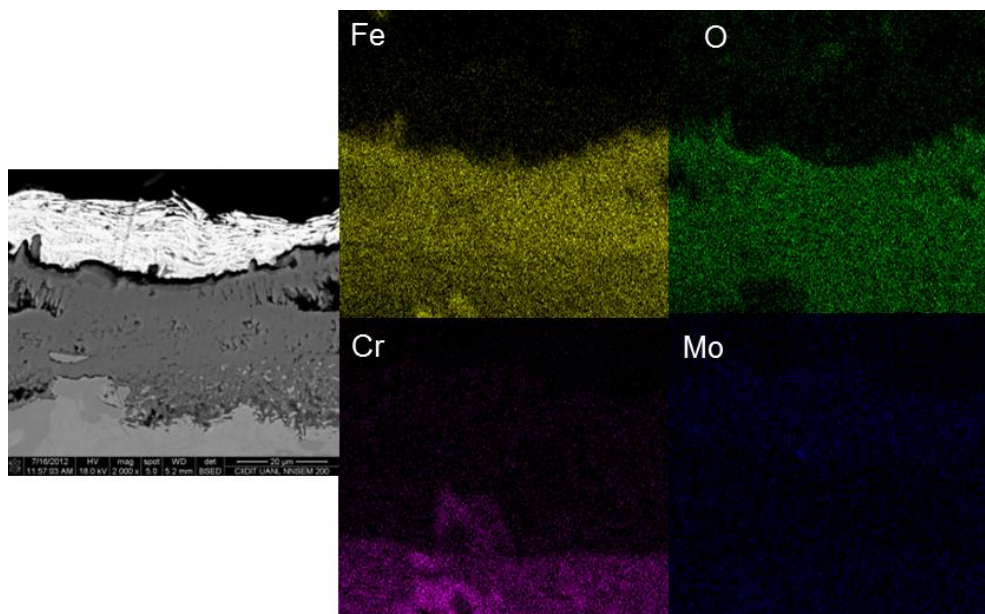


Figura E.1 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en la condición TT 350°C expuesta a 4 horas en horno de inducción tipo mufla.

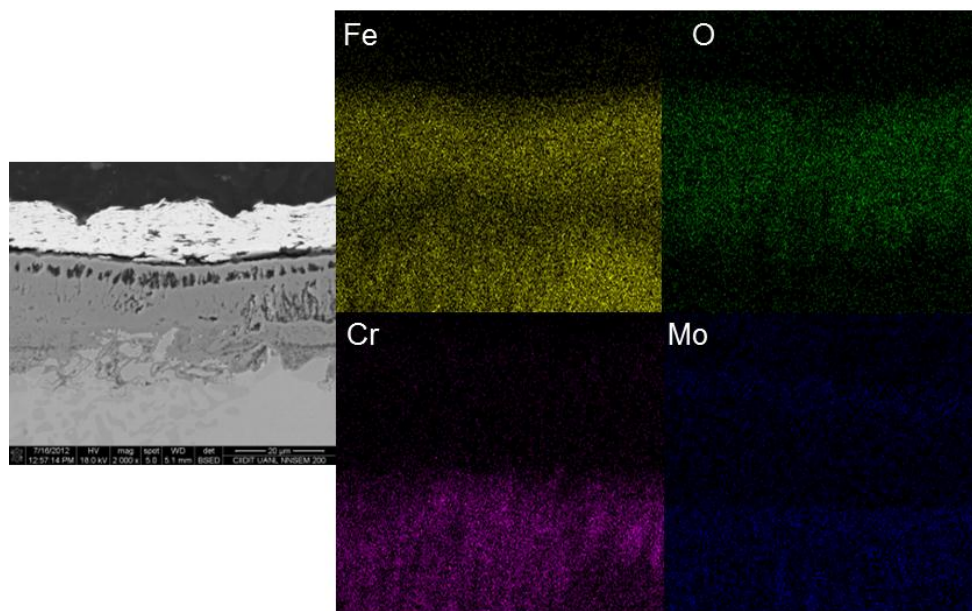


Figura E.2 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en la condición TT 350°C expuesta a 4 horas en horno de inducción tipo mufla.

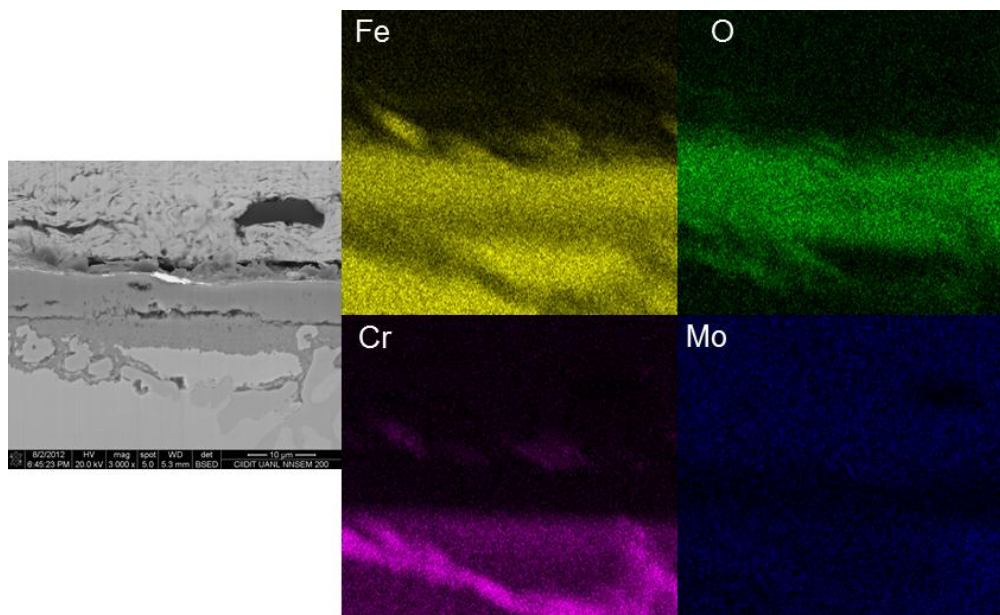


Figura E.3 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en la condición de colada expuesta 2 horas a vapor de agua.

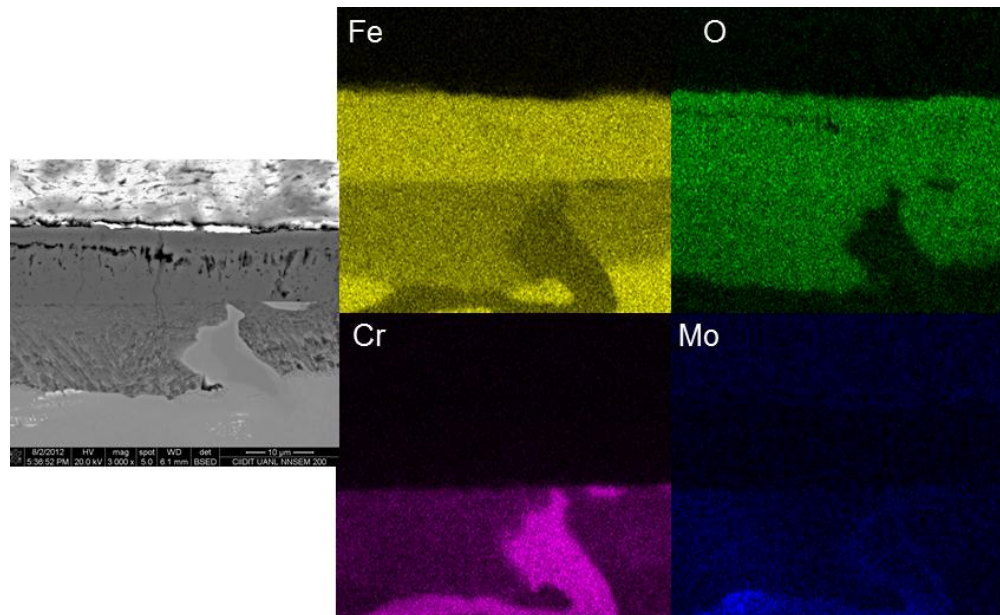


Figura E.4 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en la condición de colada expuesta 4 horas a vapor de agua, figura 4.30.

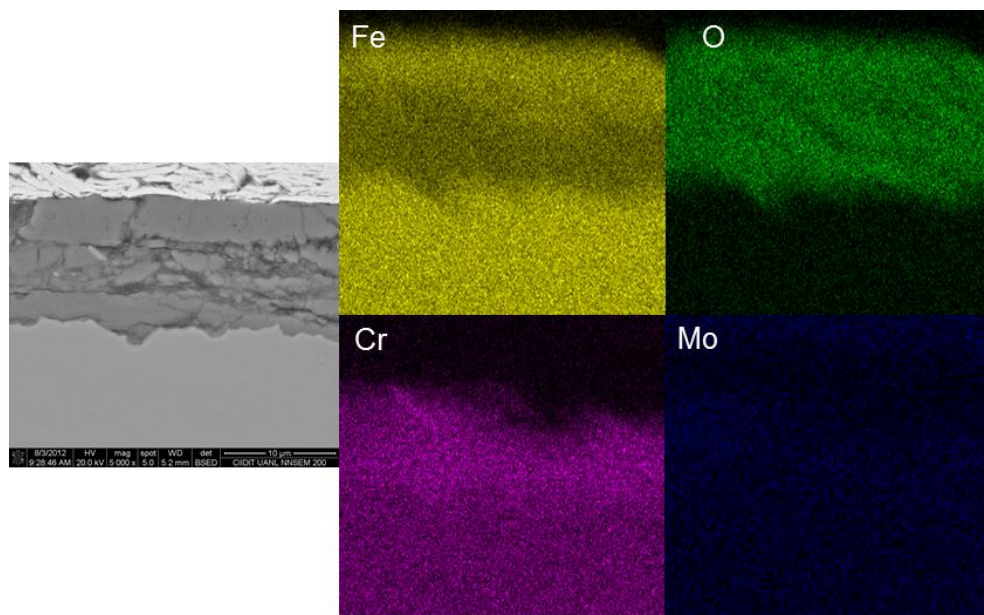


Figura E.5 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en la condición TT 450°C expuesta 2 horas a vapor de agua.

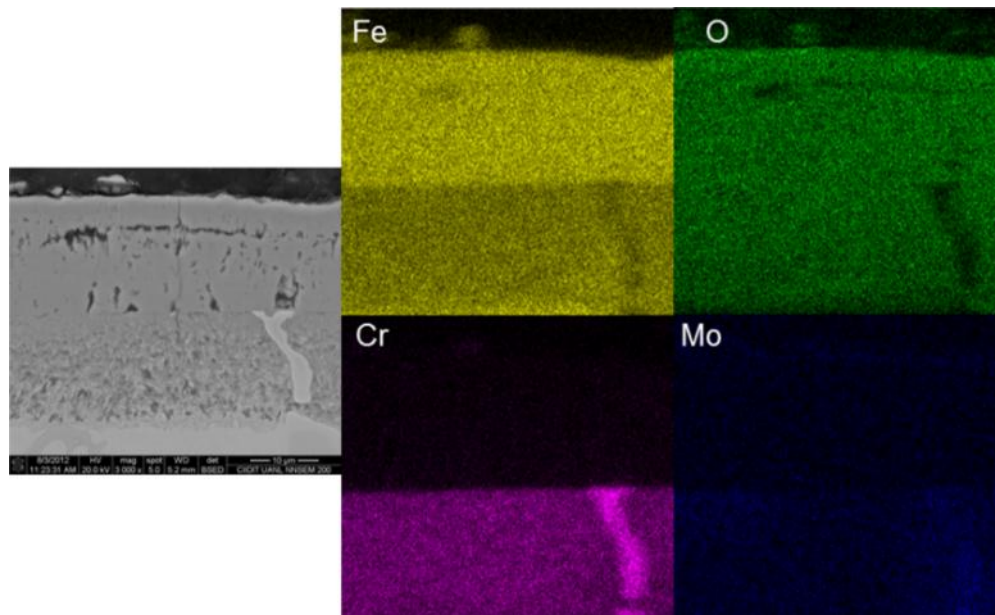


Figura E.6 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en la condición TT 450°C expuesta 2 horas a vapor de agua, figura 4.31.

APÉNDICE F

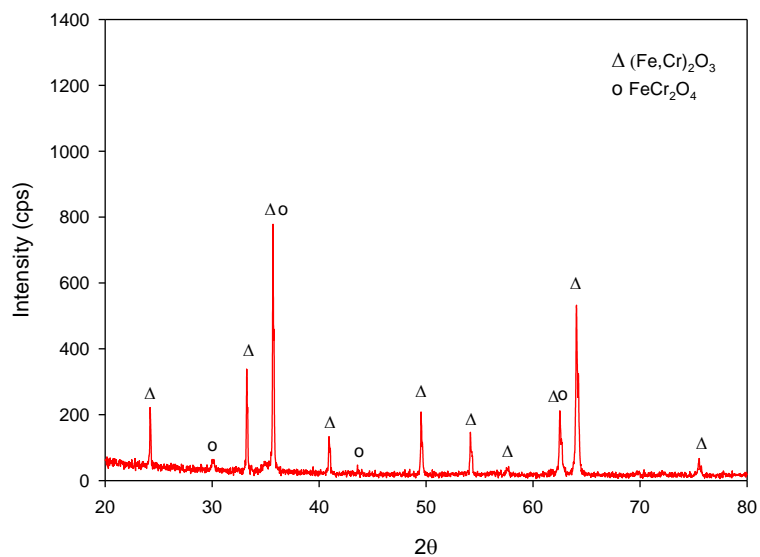


Figura F.1 Espectro de difracción de rayos-X de la muestra en condición TT 350°C oxidada a 4 horas.

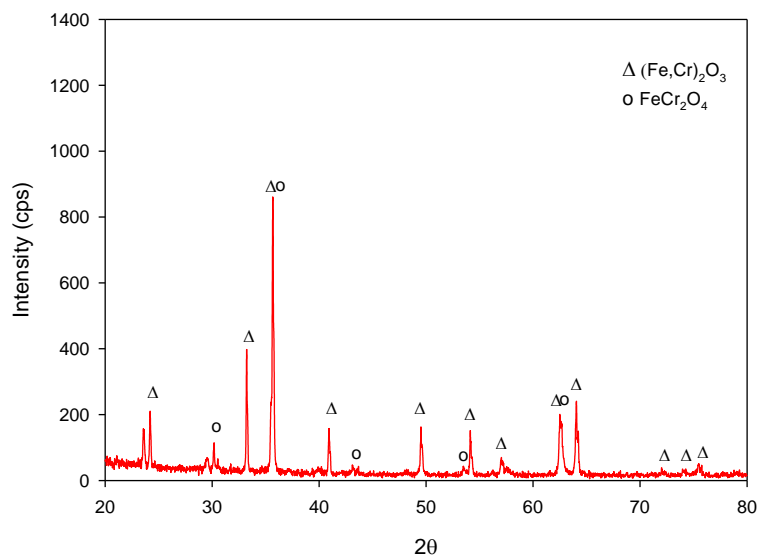


Figura F. 2 Espectro de difracción de rayos-X de la muestra en condición TT 550°C oxidada a 4 horas.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Javier Humberto Ramírez Ramírez

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

Tesis: “Efecto de la temperatura de revenido sobre la resistencia a la oxidación a alta temperatura de un hierro blanco al alto cromo para rodillos de laminación”.

El Ing. Javier Humberto Ramírez Ramírez nació el 29 de agosto de 1984, es hijo del Ing. Javier Ramírez Rivera y de la Sra. Martha Olga Ramírez García. Cursó sus estudios de Licenciatura en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León y obtuvo el grado de Ingeniero Mecánico Electricista en 2008. Laboró en la industria metal-mecánica del 2004 al 2010, en 2010 comienza la Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales, en Marzo del 2011 comienza a trabajar en el área de investigación de oxidación a alta temperatura.

El Ing. Javier Ramírez tiene experiencia en el área de mantenimiento a maquinaria, electricidad, oxidación a alta temperatura e investigaciones metalúrgicas.