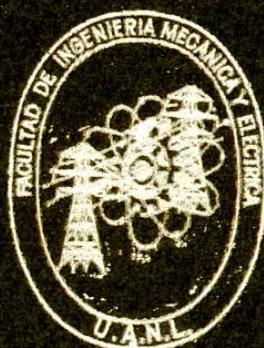


**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA
Y ELECTRICA**



**COMPORTAMIENTO DE LOS ACEROS REFRACTARIOS
AISI 304 Y HP40+Nb SOMETIDOS A ALTAS
TEMPERATURAS Y UNA ATMOSFERA OXI-CARBURIZANTE**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
MAESTRIA EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA
MECANICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

PRESENTA

JOSE LUIS CAVAZOS GARCIA

MONTERREY, N. L.

DICIEMBRE DE 1993

TM
TA462
C3
c.1

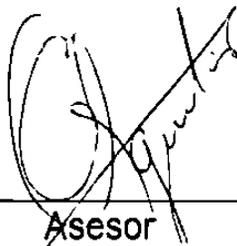
8



1080072488

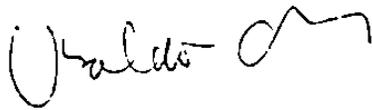
M
TAHAP
C3





Asesor

Dr. Juan Antonio Aguilar Garib



Co-Asesor

Dr. Ubaldo Ortiz Mendez



Co-Asesor

Dr. Abraham Velasco Téllez

DEDICATORIA

Con todo mi amor para mi esposa.

María del Consuelo

y mis hijos

José Luis

Rocío del Consuelo

AGRADECIMIENTOS.

A la FAC. DE ING. MECANICA Y ELECTRICA

Y dentro de ella.

Al Ing. José Antonio Gonzalez Treviño, por todo su apoyo incondicional.

Al Dr. Juan Antonio Aguilar, por su valioso asesoramiento.

Al Dr. Ubaldo Oritz, por su apoyo.

A HYLSA

Y dentro de ella.

Al Ing Ricardo Viramontes, por su apoyo administrativo.

Al Dr. Abraham Velasco, por sus valiosos consejos y recomendaciones.

Al Ing. Sergio Caballero, por su incalculable ayuda teórica y práctica.

A I CONACYT por su apoyo económico.

A todos mis maestros y amigos del DIMAT.

INDICE

PAGINA

RESUMEN

CAPITULO I. INTRODUCCION	1
CAPITULO II. ANTECEDENTES.	3
2.1.- Introducción	3
2.2.- Oxidación	3
a).- Introducción	3
b).- Termodinámica de la Oxidación	3
c).- Cinética de Oxidación	6
d).- Ecuaciones de Crecimiento de Oxidos	8
e).- Teoria de Oxidación de Wagner	10
f).- Estructura de Oxidos	12
g).- Oxidación Interna	15
h).- Oxidación del Hierro y sus Aleaciones	15
2.3.- Carburización.	16
a).- Introducción.	16
b).- Variables.	17
c).- Consideraciones Termodinámicas	19
d).- Cinética de Crecimiento.	21
e).- Microestructura	22
f).- Mecanismo de Carburización.	23

2.4.- Oxi - Carburización.	23
a).- Introducción.	23
b).- Atmósferas.	24
c).- Variables	24
d).- Condiciones Termodinámicas	24
e).- Cinética de Crecimiennto	25
f).- Mecánica de Oxi-carburización	25

CAPITULO III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL **27**

3.1.- Introducción	27
3.2.- Caracterización de los Aceros	27
3.3.- Presión y Temperatura.	30
3.4.- Tipo de Gas.	30
3.5.- Presión Parcial de Oxígeno y Actividad de Carbón	30
3.6.- Muestras	31
3.7.- Procedimiento de Prueba	31

CAPITULO IV. RESULTADOS

4.1.- Introducción	33
4.2.- Incremento en Peso	33
4.3.- Espesor de la Capa Decromizada	34
4.4.- Microestructura	34

CAPITULO V.- DISCUSION.	44
5.1.- Introducción	44
5.2.- Incremento en peso Contra Tiempo	44
5.3.- Evolución Microestructural	46
a).- Acero AISI 304	46
b).- Acero HP40 + Nb.	51
5.4.- Capa Decromizada	51
5.5.- Carburización Interna	56
5.6.- Actividad de Carbón.	58
a).- Actividad de Carbón en el Gas	58
b).- Actividad de Carbón en la Superficie	61
5.7.- Diagramas de Estabilidad de Fases	62
CAPITULO VI. CONCLUSIONES	71
REFERENCIAS	72

RESUMEN

Se estudian los aceros refractarios AISI 304 (18% Cr, 8% Ni) y HP40+Nb (25% Cr, 35% Ni), sometidos a temperaturas de 700, 800 y 850 °C en una atmósfera oxi - carburizante de una composición particular denominada gas R. (H₂, CO, CO₂, CH₄ y N₂), durante un tiempo de exposición de hasta 300 horas. Se obtienen la cinética de incremento en peso en función del tiempo, corroborando un modelo que sigue un comportamiento parabólico lo cual indica la presencia de un mecanismo difusional. Se analiza el comportamiento del incremento en espesor en función del tiempo, de una capa decromizada, encontrando que en general obedece la segunda ley de Fick. Con esta información integrada a consideraciones termodinámicas se propone un mecanismo global que describe a la oxi-carburización de aleaciones Cr - Ni - Fe.

Los pruebas de temperatura se realizan en un horno eléctrico (Reactor) y un TGA (Termogravimetric analyzer), las muestras son analizadas por medio de microscopía óptica y electrónica, se utiliza una micro balanza para el pesado de las muestras que se probaron en el horno.

CAPITULO I

INTRODUCCION

En procesos industriales, materiales metálicos son expuestos a la acción de atmósferas corrosivas a altas temperaturas (700 a 1200 °C). Según su composición estas atmósferas se pueden clasificar como: oxidantes, carburizantes y sulfurizantes. En la mayoría de los casos se manejan combinaciones que dan como resultado atmósferas oxi-carburizantes, oxi-sulfurizantes, etc. Uno de los casos mas comunes es la atmósfera oxi-carburizante, sobre la cual trata este trabajo. La mayoría de estas atmósferas esta formado por mezclas de: CO, CO₂, CH₄, H₂ y H₂O, las cuales se encuentran en procesos tales como la reducción directa del mineral de hierro.

Según sea la composición del gas, éste puede causar oxidación, carburización o ambas, esto depende entre otros de la presión parcial de oxígeno y la actividad del carbón presentes.

La oxi-carburización es la principal causa de degradación del metal o aleaciones sometidos a ese tipo de atmósfera a alta temperatura.

Para comprender los mecanismos de degradación por estos fenómenos, es necesario basarse en consideraciones termodinámicas tales como, diagramas de Ellingham y diagramas termodinámicos de estabilidad de fases, además de consideraciones cinéticas tales como, difusión, precipitación y la evolución micro estructural. Una vez comprendidos estos mecanismos, se

podrá hacer una mejor evaluación de la corrosión que pueda existir sobre el material y así poder contrarrestar sus efectos .

En un principio los investigadores desarrollaban materiales que estructuralmente soportan altas temperaturas, pero con el tiempo se han modificado para resistir las atmósferas corrosivas, así, ahora existen materiales que se han clasificado como refractarios. En la mayoría de estos aceros la aleación esta basada en los elementos Cr y Ni. La principal función del níquel es mantener una estructura austenítica y así aumentar la resistencia mecánica a alta temperatura. La principal función del cromo es formar una capa de cromita Cr_2O_3 .

El objetivo de este trabajo es conocer la cinética de crecimiento y la evolución microestructural de los aceros HP40 + Nb. y AISI 304 al exponerlos a temperaturas de 700, 800, y 850 °C y una atmósfera particular oxi-carburizante, esto en el inicio de su vida útil. (aproximadamente 300 horas).

CAPITULO II

ANTECEDENTES

2.1.- INTRODUCCION.

El mecanismo de oxi-carburización se puede simplificar analizando por separado los mecanismos de oxidación y carburización, para después integrarlos como oxi-carburización.

2.2.-OXIDACION.

2.2 a).-Introducción:

Aunque la oxidación es un término que se encuentra asociado a los cambios de valencia de los elementos, también es empleado en la reacción del oxígeno o aire sobre la superficie seca de un metal (sin agua o acuosas) formando una capa sobre la superficie llamada óxido.

2.2 b).- Termodinámica de la oxidación.

La tendencia de un metal a oxidarse, así como cualquier otra reacción espontánea, está indicada por el cambio de energía libre, (ΔG), que acompaña la formación del óxido. Para que esta reacción sea espontánea la ΔG debe de ser negativa. La energía libre liberada por la combinación de una cantidad fija (1 mol) de agente oxidante con el metal, a presión constante es llamada

energía libre estándar de la reacción, ΔG° , esta energía está relacionada con el cambio del calor de reacción estándar, ΔH° , y con el cambio de entropía estándar, ΔS° . La variación de energía libre estándar con el cambio de la temperatura absoluta para algunos óxidos a presión constante, esta representado por el diagrama de la Fig.1, conocido como el diagrama de Ellingham.

Los metales que se oxidan más lentamente (nobles) están en la parte superior del diagrama mientras en la parte baja se encuentran los metales más reactivos. Sin embargo algunos de estos últimos (Al, Ti, Zr.) resisten a la oxidación a temperatura ambiente formando una capa delgada de óxido en la superficie que evita que la reacción de oxidación continúe hacia el interior. El valor de ΔG° disminuye con el aumento de la temperatura (se hace menos negativo) por lo que los óxidos se vuelven menos estables. Al aumentar la temperatura se puede llegar a $\Delta G^{\circ} = 0$. Esto es conocido como la temperatura de disociación estándar donde el óxido está en equilibrio con el elemento puro y el oxígeno a una presión de una atmósfera. En el caso del oro el óxido no es estable a temperatura ambiente, para la plata se disocia al calentarla a 200 °C aproximadamente. Otros óxidos tales como el Mg, Ca, Si, Ti, se disocian a muy elevadas temperaturas. Sin embargo la energía libre es afectada por la presión, de ahí que la energía libre por mol de cualquier fase gaseosa varia con la presión P(atm.), teniendo que: $G(P) = G^{\circ} + RT \ln P$ donde a la fase sólida relativamente no le afecta. Entonces, para la reacción metal + oxígeno = metal oxidado, la reacción dentro de las condiciones estándar

$$\Delta G^{\circ} = G^{\circ} \text{ óxido} - G^{\circ} \text{ metal} - G^{\circ} \text{ oxígeno}$$

y la presión del oxígeno se tiene, $\Delta G = \Delta G^{\circ} - RT \ln P_{O_2}$. La reacción está en equilibrio cuando $\Delta G = 0$ por lo tanto: $P_{O_2} = \exp(\Delta G^{\circ}/RT)$, esta P_{O_2} es la presión

de disociación de equilibrio del óxido a una temperatura T. Si la presión del oxígeno esta por debajo de esta P_{O_2} el óxido se disociará , si esta por encima, el óxido será estable.

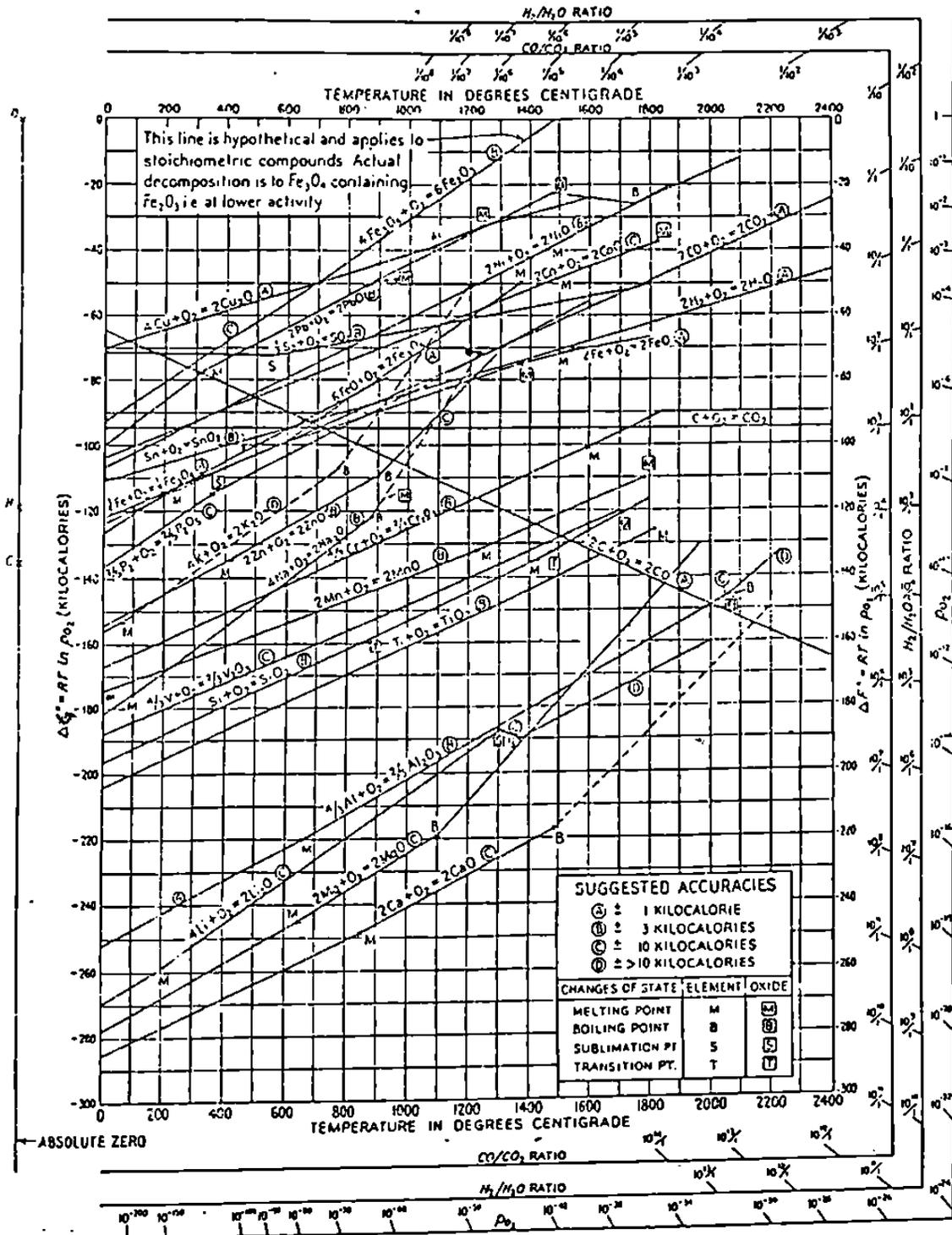


Fig. Nº 1.- Energía libre estandar de formación para diferentes óxidos de metales en función de la temp.

Los óxidos metálicos más comunes tienen muy baja presión de disociación 10^{-5} atm. aprox. (10^{-10} Pa), a temperaturas de recocido ordinarios, por eso se oxidan rápidamente en ausencia de una atmósfera reductora. El cambio de energía libre estándar, ΔG° , se relaciona también con una constante de equilibrio, K, de la reacción. Para una reacción como la siguiente $\text{Me} + \text{O}_2 = \text{MeO}_2$ la constante de equilibrio es, $K = a_{\text{MeO}_2} / a_{\text{Me}} p_{\text{O}_2}$ basada en la ley de acción de masas. La actividad de las masas del metal sólido y el óxido son igual a uno, y la del oxígeno es su presión parcial dentro de las condiciones de equilibrio. La constante de equilibrio a presión constante medida en atmósferas es por lo tanto $K_p = 1 / p_{\text{O}_2}$, por lo que $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$. de donde:

$$K_p = 1 / p_{\text{O}_2} = \exp(-\Delta G^\circ / RT)$$

2.2 c)- Cinética de la oxidación.

Como se vio en la sección anterior el cambio de energía libre predice si la reacción de oxidación se puede llevar a cabo o no, pero no dice con que rapidez se efectúa. Durante la oxidación las primeras moléculas de oxígeno que están enlazadas químicamente se disocian al ser adsorbidas por los átomos de la superficie del metal. Este proceso que involucra disociación e ionización es conocido como quimisorción. Después de adsorber varias capas atómicas, el óxido empieza a formar núcleos sobre los granos de la base del metal en sitios favorables tales como dislocaciones e impurezas atómicas. Cada región nucleada crece, encontrándose unas con otras hasta que se forma una capa sobre toda la superficie completa. Los óxidos están por lo tanto compuestos de granos o cristales, y exhiben fenómenos tales como la

recristalización, crecimiento de granos, defectos de red como sucede en un metal.

La rapidez de crecimiento depende de si la capa de óxido que se forma es homogénea y continua, o si es porosa o tiene grietas, la primera se puede considerar como una capa protectora y la segunda como no protectora. En la capa protectora, se forma una capa que aísla la superficie del metal del oxígeno por lo que será más difícil la reacción. En cambio, en la superficie no protectora, los poros y las grietas darán acceso directo al oxígeno con el metal lo que hará más fácil la reacción y la capa de óxido seguirá creciendo. Un método por el cual se puede decir si una capa es protectora o no, lo realizaron Pilling-Bedworth (Ref. 1), en el que obtuvieron la razón del volumen del óxido formado al volumen del metal de aportación, Md/nmD , donde M es el peso molecular del óxido, D la densidad de óxido, m y d , el peso atómico del metal y su densidad, n , el número de átomos de metal en la fórmula molecular de la sustancia de que esta compuesta la cascarilla (para $Al_2O_3, n=2$). Si Md/nmD es menor de la unidad, la capa de óxido será no protectora y la capa seguirá creciendo fácilmente, si Md/nmD es mayor que la unidad, la capa de óxido será protectora y tendrá que buscar otra forma para seguir creciendo, pero si la relación es mucho mayor de la unidad, se pueden generar esfuerzos internos de compresión muy grandes y provocar grietas, lo cual es perjudicial puesto que expone la superficie al oxígeno, reaccionando y aumentando la capa de óxido más rápido. La Tabla 1 muestra la relación de Pilling-Bedworth para diferentes metales.

<u>Oxidos Protectores</u>			<u>Oxidos no Protectores</u>		
Be-1.59	Si-2.27	Fe-1.77	Li-0.57	Cd-1.21	Sb-2.35
Cu-1.68	Cr-1.99	Co-1.99	Na-0.57	Ti-1.95	W -3.40
Al-1.28	Mn-1.79	Ni-1.52	K -0.45	Mo-3.40	Ta-2.33
Pd-1.60	Pb-1.40	Ce-1.16	Ag-1.59	Cb-2.61	U -3.05

Tabla N° 1.- Relación de volumen Oxido - Metal

2.2 d).- Ecuaciones de crecimiento de óxidos.

El crecimiento del óxido con respecto al tiempo se puede relacionar en función al crecimiento del espesor de la capa de óxido, o con respecto al aumento en peso que sufre el metal al irse agregando el óxido, en este caso se comparará como crece el espesor del óxido respecto al tiempo. El primer mecanismo encontrado corresponde a un crecimiento proporcional del espesor con respecto al tiempo lo cual da una línea recta, Fig.2, (Ref. 5) el espesor está representado por "Y", y el tiempo por "t", la ecuación da $dY/dt = k$, de donde $Y = kt + \text{Const.}$ donde, k es una constante. Este comportamiento lo siguen óxidos de metales que tienen una relación Md/nmD menor a 1, en este caso la capa de óxido es muy porosa y agrietada por lo que el oxígeno siempre está en contacto con la superficie del metal, por lo tanto la reacción es muy fácil y crece la capa de óxido continuamente.

La segunda ecuación sigue un comportamiento parabólico. $dY/dt = k'/Y$ por lo que $Y^2 = 2k't + \text{Const.}$ donde k' es una constante. Este comportamiento lo siguen metales oxidados que tienen una relación Md/nmD mayor a la unidad, donde se forma una capa de óxido protectora y la única forma de que pueda seguir creciendo esta capa es a través de difusión de iones y migración de

electrones a través del óxido, la rapidez de formación por lo tanto es inversamente proporcional al espesor de la capa de óxido. Este comportamiento lo tienen muchos metales tales como Cu, Ni, Fe, Cr y Co., al someterlos a altas temperaturas.

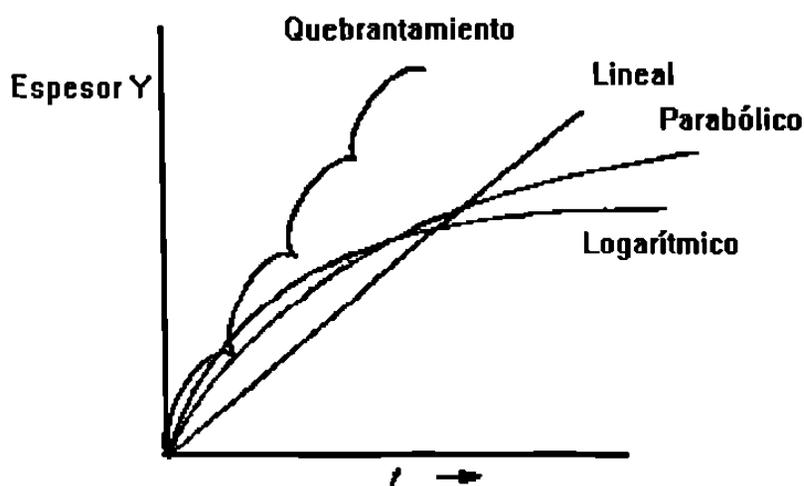


Figura 2.- Diferentes mecanismos de oxidación en metales.

Para las películas protectoras relativamente delgadas, como las que se forman en la oxidación inicial o durante la oxidación a temperaturas bajas se encuentra que $dY/dt = k''/t$ o $Y = k'' \ln(t/\text{const.} + 1)$, esta ecuación es llamada logarítmica, Fig. 2. Dicha fórmula expresa el comportamiento de muchos metales durante la oxidación inicial, entre los que se incluyen Cu, Fe, Zn, Ni, Pb, etc. El mecanismo exacto no está completamente entendido pero en general se puede decir que este comportamiento logarítmico se debe al efecto de un campo eléctrico dentro de capas muy delgadas de óxido asistiendo el transporte iónico a través del óxido.

Dentro de condiciones muy específicas existen otros tipos de comportamientos como el cúbico $dY/dt = t^2$ o $Y^3 = k'''t + \text{Cons.}$ o pueden existir

entre parabólico y cúbico, pero estos suceden muy raramente y no se tratarán aquí.

Cuando se tienen grandes esfuerzos en la capa de óxido protectora pueden causar fallas y agrietamientos, dando lugar a un efecto llamado "break-away" (Quebrantamientos). Repetidos "break-away", pueden hacer que un comportamiento parabólico se convierta en uno aproximadamente lineal, como se muestra en la Fig. 2.

2.2 e).- Teoría de oxidación de Wagner.

Cuando ciertos metales se oxidan se ha encontrado que los iones metálicos emigran de su superficie hacia el exterior a través de la capa de óxido formada. Este hecho lo descubrió primeramente Pfeil (Ref. 2), el cual pintó una superficie de hierro con una pintura a base de Cr_2O_3 , observando que después de un tiempo esa pintura estaba enterrada bajo una capa de óxido de hierro la cual se desarrolló por la difusión de los iones de Fe hacia el exterior a través de Cr_2O_3 , y reaccionaron con el oxígeno en la interfase óxido-gas. De manera similar Wagner demostró con estudios cuantitativos que son iones Ag^+ y no S^- los que emigran a través de SAg_2 (Ref. 3). Colocando dos pastillas de SAg_2 sobre Ag, encima de las cuáles colocó azufre fundido Fig,3 demostró que después de una hora a 220°C la pastilla de SAg_2 inferior, próximo al Ag no ganó ni perdió peso, mientras que la pastilla superior en contacto con S, gana peso, el cual es químicamente equivalente a la pérdida en peso de la placa metálica.

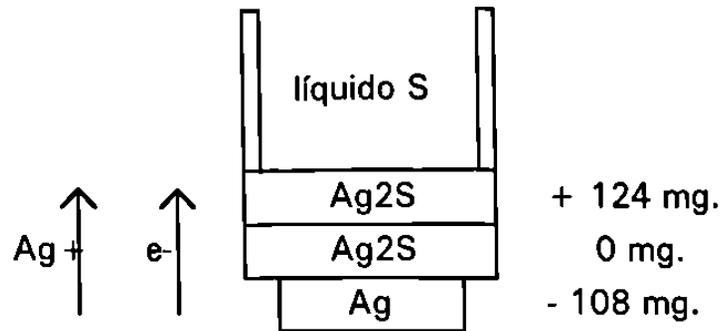


Figura 3. Difusión de plata a través de Ag_2S

Wagner demostró que suponiendo que independientemente de la migración de Ag^+ y electrones, se podía calcular la velocidad de reacción observada a partir de datos independientes fisicoquímicos y derivó una expresión para la constante de velocidad parabólica, cuya versión simplificada es

$$k = E n_3 (n_1 + n_2) x / F$$

donde E es la fuerza electromotriz (fem) de la pila en acción, deducida por medio del potencial o por datos de la energía libre; n_1, n_2, n_3 , son respectivamente, los números de transferencia medios del electrón, del anión, y del catión dentro de la película formada por los productos de reacción; x, es la conductividad específica media de la sustancia que constituye la película; y F es la constante de Faraday. La constante k procede de la reacción $dw/dt = kAY$, donde dw/dt es la velocidad de formación de la sustancia de la película en equivalentes/seg; A es el área; e Y es el espesor. El valor calculado de k, para la Ag en su reacción con S a 220°C es de $2 \text{ a } 4 \times 10^{-6}$ mientras que el valor observado es de 1.6×10^{-6} equiv./cm.seg. Para el Cu sometido a oxidación a 1000°C y 100 mm de presión de O_2 , los valores de k calculados y observados son respectivamente, $(6 \text{ y } 7) \times 10^{-9}$ equiv/cm.seg. El excelente acercamiento entre los valores teóricos y prácticos confirman la validez del patrón sugerido

por Wagner para el proceso de oxidación dentro de la región para la cual se aplica la ecuación parabólica. La ecuación para encontrar k es tanto para la difusión de cationes como de iones, o de ambos en la capa de óxido formada como producto de la reacción. Algunos metales, por ejemplo Ti y Zr, se oxidan en parte por migración de iones de oxígeno, o, vía las vacancias del anión en los correspondientes óxidos exteriores. En la Fig. 4 se muestra de una forma esquemática la difusión de los cationes de un metal, M, los electrones, e, y los aniones de O .

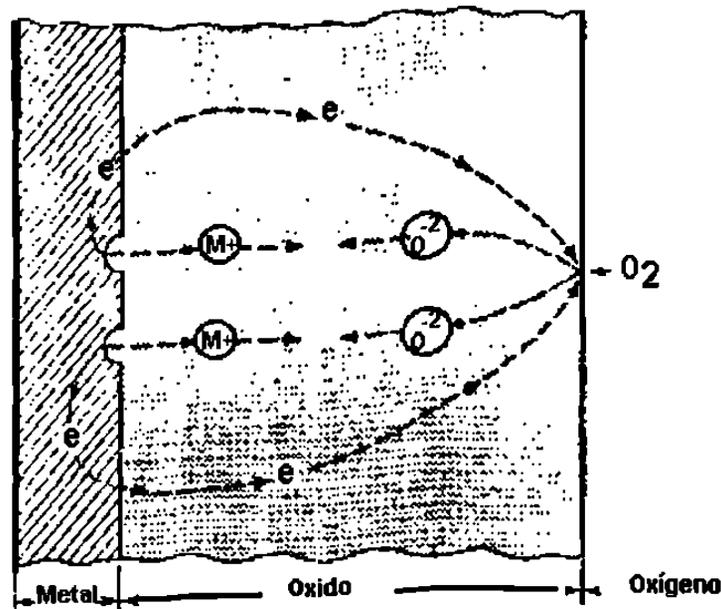


Figura 4.- Ilustración esquemática del proceso electroquímico que ocurre durante la oxidación gaseosa

2.2 f).- Estructura de óxidos.

En general todos los óxidos tienen componentes no estequiométricos, es decir, su composición real está desviada de su fórmula molecular. Algunos óxidos tienen en exceso iones metálicos y otros tienen deficiencias (o el equivalente en deficiencias) o exceso de iones oxígeno. En la fig. 5a) se

muestra un óxido con exceso de metal, el óxido de cinc, ZnO. en esta se representan dos iones de cinc ocupando sitios intersticiales en la red, también están 4 electrones para mantener la electroneutralidad. En esta estructura la corriente es llevada por los electrones y el transporte iónico es llevado por los iones Zn a través de los intersticios. El óxido de cinc es llamado semiconductor tipo n (portador negativo) debido a que lleva una corriente electrónica cargada negativamente (electrones). Otros semiconductores tipo n son: CdO, TiO₂, Al₂O₃, Si₂O y PbO₂. El óxido de níquel, NiO, que se muestra en la fig. 6a), es un óxido con deficiencia en iones metálicos, por lo cual existen vacancias en la estructura, que están representadas por cuadros. Para cada vacancia de un ion níquel, hay dos iones con valencia tres positiva en posición normal en la red. Esos iones trivalentes pueden ser considerados como un ion divalente y uno asociado a la ausencia de electrón la vacancia. La conductancia electrónica sucede por la difusión de esa carga positiva de la ausencia del electrón, y por lo tanto ese óxido es llamado tipo p (portador positivo). El transporte iónico ocurre por difusión de las vacancias de níquel. Otros óxidos de este tipo p son FeO, Cu₂O, Cr₂O₃, y CoO.

En algunos casos la rapidez de corrosión puede ser aumentada o disminuida al agregarle pequeñas cantidades de otro metal con cationes de diferentes valencia. Por ejemplo en la Fig. 6b) se agregó al óxido de níquel una cantidad pequeña de litio que es monovalente, para mantener la neutralidad electrónica el número de vacancias disminuye y por lo tanto la rapidez de oxidación disminuye. Por otra parte si en lugar de litio agregamos cromo que es trivalente, Fig.6c), el número de cargas positivas aumenta y la única forma para mantener el equilibrio electrónico es teniendo más vacancias, por lo tanto, la rapidez de oxidación aumenta. Ahora bien si se realiza el mismo experimento

en el óxido de cinc se obtendrán resultados en sentido contrario, puesto que el litio tiene menos carga positiva, por lo que hay que generar mas cationes de cinc para mantener el equilibrio electrónico y por lo tanto la rapidez de oxidación aumenta Fig. 5b). En cambio si se le agrega cationes de aluminio trivalente, la carga positiva aumenta, y para mantener el equilibrio electrónico debe existir un número menor de cationes de cinc, por lo que la rapidez de corrosión disminuye, Fig. 5c).

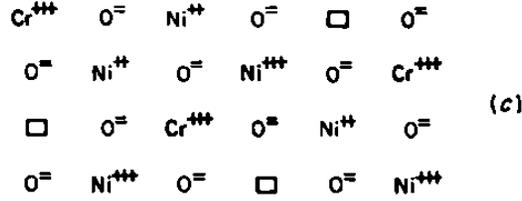
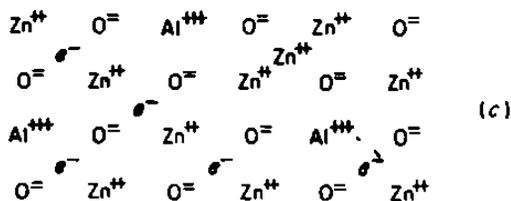
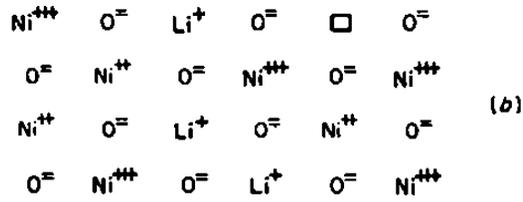
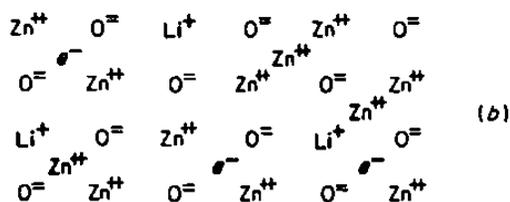
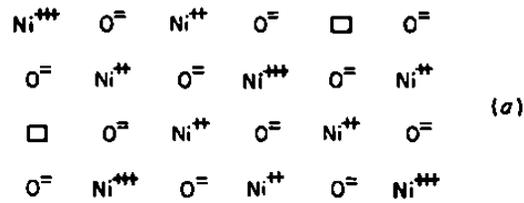
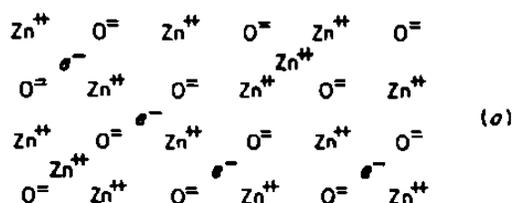


Figura 5.- ESTRUCTURA DE UNA RED IDEALIZADA DE ZnO.

- a).- ZnO PURO
- b).- ADICION DE Li (+1)
- c).- ADICION DE Al (+3)

Figura 6.- ESTRUCTURA DE UNA RED IDEALIZADA DE NiO.

- a).- NiO PURO
- b).- ADICION DE Li (+1)
- c).- ADICION DE Cr (+3)

Por esta razón, trazas de impurezas tienen un papel muy importante en las propiedades de los semiconductores, también afectan de manera apreciable la rapidez de oxidación en los metales protegidos por películas semiconductoras. Por otra parte los elementos de aleación presentes en grandes porcentajes por ejemplo >10%Cr-Ni, afectan la rapidez de oxidación por la fuerte alteración de la composición real y estructura de la película.

2.2 g).- Oxidación interna.

En ocasiones que el oxígeno difunde más rápidamente que el metal lo cual hace que al mismo tiempo que se forma la capa de óxido, el oxígeno penetre en el metal formando precipitaciones de partículas de óxidos en el interior. A este fenómeno se le denomina corrosión interna siendo mas favorable en las aleaciones que en elementos puros y el mecanismo es al parecer por difusión del O_2 en la aleación el cual reacciona con los componentes aleantes de mayor afinidad por el O_2 que el metal base antes de que estos puedan difundirse a la superficie. De acuerdo con el mecanismo controlado por difusión, se ha encontrado que la penetración en la subcapa crece según la ley parabólica (Ref. 4)

2.2 h).- Oxidación del hierro y sus aleaciones.

La oxidación del hierro es un poco más compleja porque forma tres tipos diferentes de óxidos cuyas proporciones cambian con la temperatura y la presión del O_2 . Algunos datos difieren por la gran cantidad de aleaciones que se pueden hacer al variar el carbón.

Los investigadores reportan (Ref. 6) que la capa de óxido formada a 600 °C y 1 atm. durante 100 min, esta compuesta por dos capas una interior FeO del mismo peso de la capa exterior de Fe₃O₄. A 1000°C durante 25 min. se forma una cascarilla de tres capas compuestas por 95 % FeO, 1% Fe₃O₄. y menos del 1% Fe₂O₃. Fig. 7

Por debajo de 570 °C el FeO es inestable y si se forma algo por encima de esta temperatura se descompone a temperatura ambiente en Fe₃O₄ mas Fe.

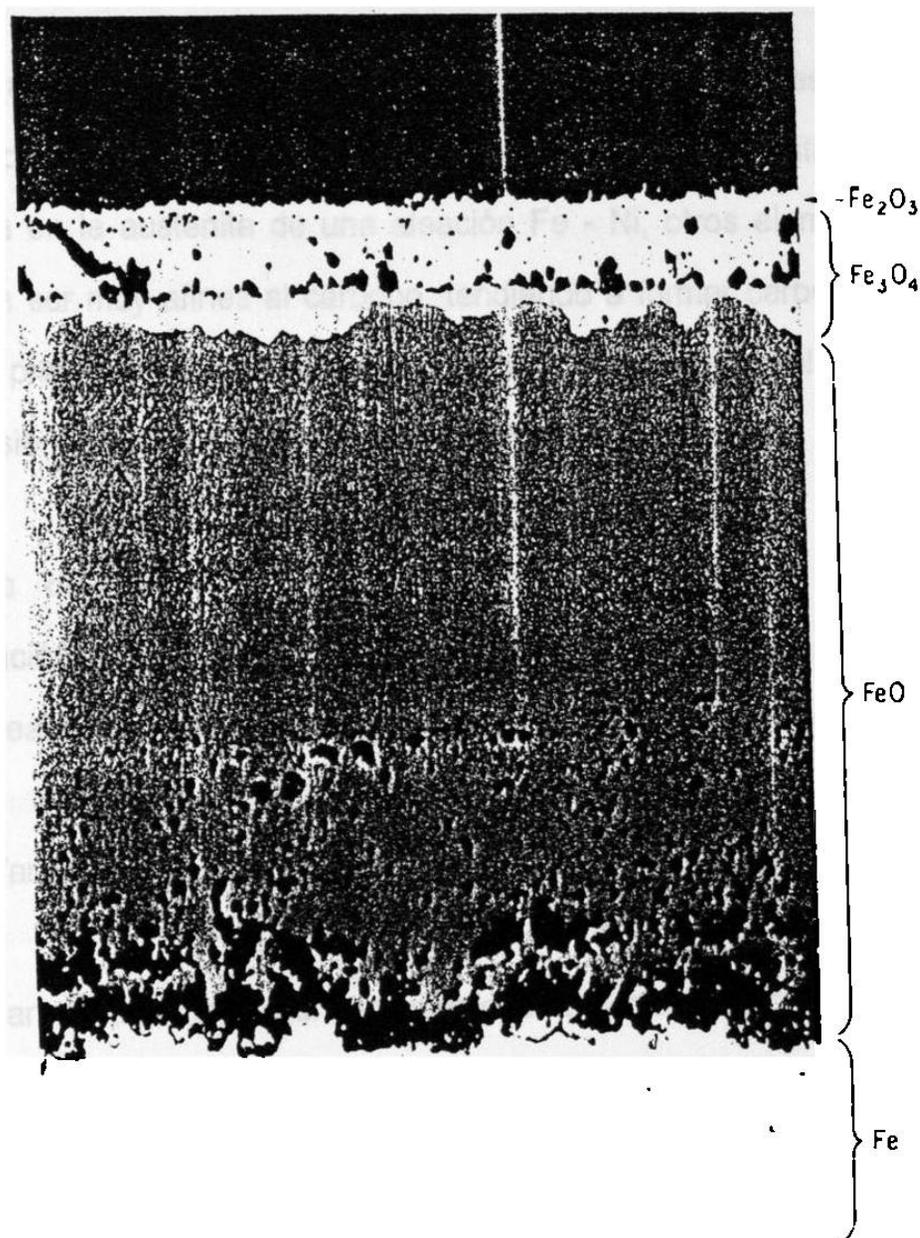


Figura 7. Capas de óxidos formados sobre hierro expuesto al aire

Por debajo de unos 400 °C algunos resultados indican que la capa puede consistir en su mayor parte de Fe_3O_4 con algo de Fe_2O_3 .

2.3.- CARBURIZACION

2.3 a)- Introducción.

La carburización es una de las causas más comunes para degradar una aleación sometida a altas temperaturas. Aunque la solubilidad del carbono es buena en la austenita de una aleación Fe - Ni, otros elementos aleantes tienden a ser muy afines al carbono, tendiendo a formar carburos. Esto hace que las propiedades mecánicas,(Ref. 9) y físicas además del comportamiento de corrosión cambien desfavorablemente.(Ref. 10)

La degradación corrosiva de los materiales, ha acelerado la investigación, la evaluación y el desarrollo de aleaciones que resistan estos medios reactivos a alta temperatura.

2.3 b).-Variables.

Para estudiar la carburización se debe tener una atmósfera que contenga gases con solo compuestos de carbono como son el metano, etileno etc, y abstenerse de oxígeno o azufre para que realmente suceda solo la carburización.

El estudio por lo general se lleva a cabo a temperaturas entre 800 y 1000 °C donde se desarrollan la mayor parte de los procesos que involucran la carburización.

Los aceros que mayor resistencia tienen a la carburización son los aleados con cromo y níquel, variando la composición química se puede observar su reacción a la carburización.

La superficie de trabajo se puede simular en el laboratorio puliendo el material con lija de SiC grado 180, (Refs. 12 y 14).

La variable más importante en la carburización es la actividad de carbón del gas que actúa sobre el material, este es una mezcla de H₂ y metano (CH₄), variando el metano para obtener diferentes concentraciones o actividades de carbono.(Refs. 11, 12 y 13).

La actividad del carbono es fundamental en la carburización ya que si esta es pequeña puede ser que no cause ningún efecto o uno despreciable, pero si ésta es grande los resultados pueden ser de una alta carburización desfavorable para el material. Las actividades de carbono mas utilizadas son 0.3 y 0.8 como baja y alta respectivamente.(Refs.11 y12)

El gas que se utiliza es una mezcla de H₂ y CH₄ como se mencionó anteriormente. Para obtener la actividad del carbono se varía la relación H₂ / CH₄ siguiendo la constante de equilibrio termodinámico.

La actividad del carbono para un gas con H₂ y CH₄ (Ref. 12). se expresa como:

$$a_c = \exp\left[\frac{-\Delta G}{RT}\right] \cdot \frac{X_{CH_4}}{(X_{H_2})^2 p} \quad \text{ec. 1}$$

Donde:

ac = Actividad del carbono

R = Constante de los gases

T = Temperatura (°C)

p = Presión del gas (MPa)

X_{CH₄} = Fracción mol de CH₄

X_{H₂} = Fracción mol de H₂

2.3 c).- Consideraciones termodinámicas.

La reacción de un gas multicomponente conteniendo O₂ y C, actuando en una aleación es compleja. Para saber cual reacción puede ocurrir o cual puede ser el comportamiento esperado, se puede auxiliar con los diagramas de estabilidad de fases. Estos diagramas indican a una temperatura dada las fases estables que se pueden presentar al variar la actividad de uno u otro elemento.

Los cálculos hechos para la construcción de un diagrama de estabilidad de fase, se basan en el establecimiento de los rangos de estabilidad de los posibles productos de corrosión formados por la reacción de los gases

con los elementos metálicos de mayor presencia en la aleación, siendo estos Fe, Cr y Ni. Una de las formas más simples para representar esos datos es la representación de diagramas binarios, involucrando dos de los reactivos, por ejemplo gases conteniendo C/O. Sin embargo, considerando las aleaciones, se tiene que superponer diagramas de algunos elementos como el Fe, Cr y Ni.

La figura 8.(Ref. 14), muestra las condiciones de carburización / oxidación para el Cr.

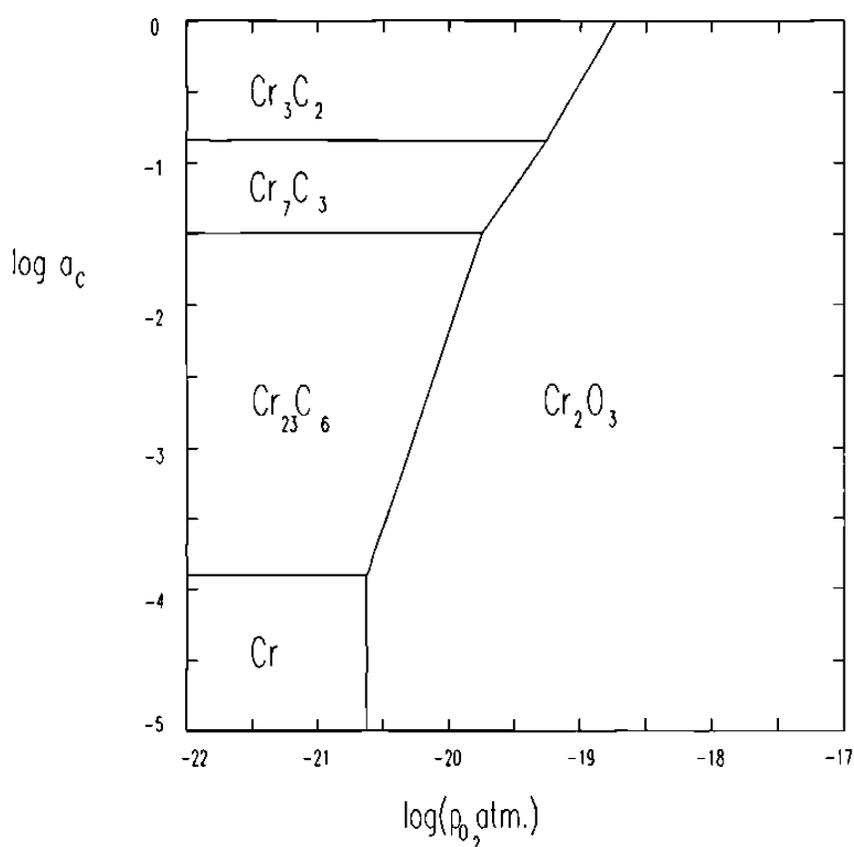


Figura 8.- Diagrama de estabilidad de fases para Cr-C-O a 1000°C.

Las fronteras de fases dibujadas en la figura 8 para elementos puros no existen en la práctica, las actividades de esos metales en sistemas de aleación serán considerablemente menores a la unidad y entonces las fronteras entre

los elementos y sus óxidos y carburos, serán cambiadas a diferentes niveles de oxígeno y carbono

Los diagramas de estabilidad de fase predicen que es lo que va a suceder pero no señala la rapidez a la cual se llevará a cabo.

2.3 d).- Cinética de crecimiento.

La cinética de corrosión sobre una aleación, es la rapidez con la cual esta aleación se corroe, para su medición se utilizan métodos termogravimétricos, las cuales consisten en pesar la muestra sometida a la acción de los gases y la temperatura deseada, a diferentes tiempos y graficar la diferencia en peso de la muestra contra el tiempo a que sometida. Una vez hecho esto se ve que tipo de comportamiento sigue una función que puede ser, lineal, parabólica, logarítmica o una combinación de ellas.

Para el caso de la carburización el comportamiento seguido por la mayoría de las aleaciones es parabólico, donde la constante de velocidad depende de la actividad del carbono (la cual es una medida de la concentración efectiva) y la temperatura.(Ref. 13).

Para bajas concentraciones de carbono ($a_c = 0.3$) la rapidez de corrosión es muy baja, en cambio para una de ($a_c = 0.8$), la rapidez de corrosión aumenta considerablemente. Por otro lado al incrementar la temperatura, la rapidez de corrosión aumenta. La figura 9 (Ref.11), muestra una gráfica de como varía la velocidad de corrosión con respecto a la actividad de carbono y la temperatura.

La constante de velocidad parabólica se puede encontrar con la relación que se muestra a continuación.

$$(\Delta W)^2 = 2kt \quad \text{ec. 2}$$

Donde: ΔW = Cambio en peso

k = Constante de velocidad

t = Tiempo de exposición.

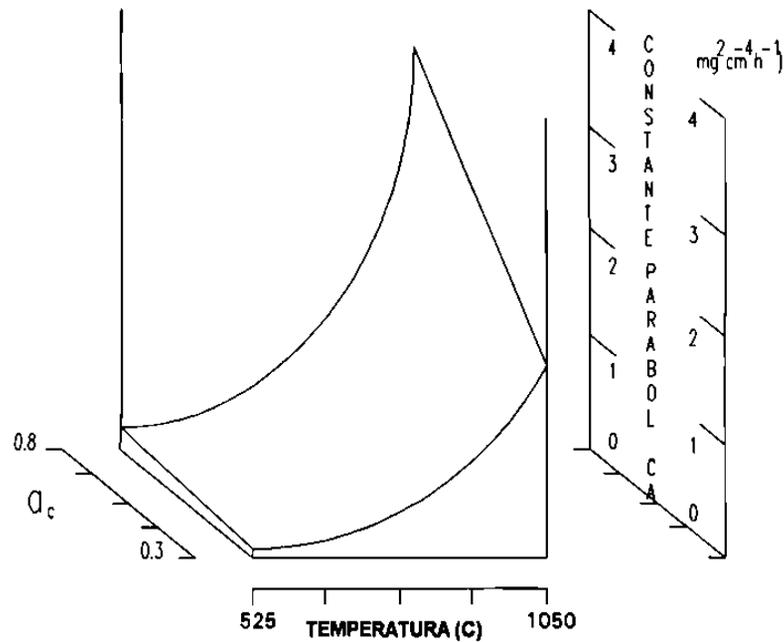


Figura 9.- Constante de rapidez parabólica en función de D_c y la temperatura.

2.3 e).- Microestructura.

Para analizar la microestructura se utilizan aparatos tales como el microscopio óptico, SEM (Microscopio electrónico de barrido), EPMA (Microscopio electrónico de transmisión con espectrometro de rayos x), etc.

Al tratar el fenómeno de la carburización se considera que la superficie de la aleación esta preoxidada debido a que la presión parcial de oxígeno para formar cromita es mucho menor que la presión atmosférica.

1.3 f).- Mecanismo de la carburización.

El mecanismo de la carburización está en función de la temperatura, la actividad del carbón y del tiempo, aparte de las condiciones de la superficie. Este mecanismo se rige por un proceso de difusión del carbón en una base de austenita. Se sabe que el carbón es disuelto en la austenita a alta temperatura, pero dentro de la aleación existen otros elementos como por ejemplo el cromo que son muy afines por el carbón formando carburos, Este proceso de carburización se inicia en las fronteras de los granos donde existen zonas de muy alta energía, Al principio forman un carburo $M_{23}C_6$ (M es principalmente Cr y Fe) posteriormente empiezan a aparecer mas carburos dentro de los granos difundiendo por los defectos que existen tales como dislocaciones y vacancias, conforme difunde más carbón al interior se tiene un exceso de este y los carburos formados $M_{23}C_6$ se transforman en M_7C_3 teniendo entonces dos capas, una interior de $M_{23}C_6$ y otra exterior de M_7C_3 . Aunque la difusión del carbón es transgranular, la mayor parte se difunde a lo largo de las fronteras de los granos, debido a que son las zonas de más alta energía

2.4.- OXI - CARBURIZACION.

2.4 a).- Introducción.

La mayor parte de las atmósferas industriales que actúan sobre un metal, están compuestas por oxígeno y carbón. Es poco común encontrar uno u otro aislados. Por esta razón es más probable que existan los mecanismos de oxidación y carburización al mismo tiempo, a esta combinación se le llama oxi-carburización.

2.4 b).- Atmósferas.

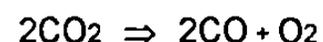
Las atmósferas son por lo general mezclas de CO, CO₂, CH₄ y H₂O, las cuales desarrollan potenciales de O₂ y C que pueden causar oxidación y carburización.

2.4 c).- Variables.

Las variables tales como la temperatura, condición de la superficie y composición química fueron tratadas en la sección 2.3 b), con excepción de la presión parcial de oxígeno, la cual debe ser lo suficientemente grande para que pueda suceder la oxidación. Se ha demostrado que trabajando a temperaturas tan altas entre 700 y 1000 °C, esta presión en condiciones de equilibrio termodinámico debe ser mayor de 10⁻²² atm. (Ref. 12).

2.4 d).- Condiciones termodinámicas.

Las principales reacciones que se dan en el gas mencionado son:



Estas reacciones dan el potencial químico del O₂ y el C, que se representan por la presión parcial de oxígeno y la actividad del carbón.

En estos casos se utilizan diagramas que relacionan el metal, con la presión parcial de oxígeno y la actividad del carbón a una temperatura fija, estos diagramas se denominan. Diagramas de Estabilidad de Fases, o Diagramas de estabilidad Termodinámicos. Estos diagramas representan las condiciones donde los compuestos del metal son estables. Estas zonas dependen de la presión parcial de oxígeno, la actividad del carbón y la temperatura. Se puede observar uno de ellos en la Fig. 8.

2.4 e).- Cinética de crecimiento.

El fenómeno de oxi-carburización es la combinación de dos cinéticas que se rigen por la difusión y que son parabólicas, por lo que la cinética será un comportamiento similar y las curvas de crecimiento en peso contra tiempo serán parabólica, teniendo una ecuación igual a la mostrada en el punto 1.3f. (ec. 2).

2.4 f).- Mecanismos de oxi-carburización.

En la mayoría de los casos la atmósfera a tratar contiene oxígeno con una presión parcial mayor de 10^{-22} , que junto al carbón que proporciona el gas tratan de ocupar posiciones sobre la superficie, el oxígeno actúa más rápido que el carbón formando una capa de cromita que avanza rápidamente hasta abarcar toda la superficie, en ese momento el carbón quiere entrar pero ya le es muy difícil puesto que para atravesar la capa de cromita tiene que hacerlo por medio de los defectos existentes en el óxido tales como vacancias, dislocaciones y fronteras de grano, esto lo hace a través de difusión y es muy

lento. El carbón que llegó a la superficie antes que se formara la cromita difunde al interior del material a través de las vacancias, dislocaciones, fronteras de granos y fallas de apilamiento de dislocaciones que se denominan subgranos. El carbón que difundió junto con el ya existente en el interior al mantenerse a una temperatura elevada forman carburos secundarios que pueden ser del tipo $M_{23}C_6$ o M_7C_3 , estos carburos pueden llegar a rodear un subgrano aislándolo completamente del material, siendo los carburos muy frágiles con cualquier esfuerzo pueda dar origen al desprendiendo el subgrano. Esto se puede considerar como un factor que contribuye al origen de un mecanismo de corrosión llamado Metal Dusting. (Ref 20)

En el caso de los aceros inoxidable el cromo viaja a la superficie a reaccionar con el oxígeno para formar la cromita (Cr_2O_3), Al suceder esto el carbón que queda liberado viaja al interior de la aleación formando carburos secundarios en planos preferenciales. Esto deja una zona con menos cromo y carbón a la cual unos llaman decromizada y otros decarburizada según lo que estén analizando. Esta zona crece con el tiempo al mantener el material a la misma temperatura.

CAPITULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1.- INTRODUCCION.

Como se mencionó anteriormente el objetivo de este trabajo consiste en someter a los aceros, HP40 + Nb y AISI 304 a una atmósfera particular que se llamara gas R, a temperaturas de 700, 800 y 850 °C, manteniéndolas por un tiempo aproximado de 300 hrs. para después obtener datos sobre el aumento en peso en función del tiempo y la evolución microestructural en la superficie de los aceros. Con esta información se proporciona una descripción de la cinética de oxi-carburización. El procedimiento experimental incluye la caracterización de los aceros a tratar como se describe a continuación.

3.2.- CARACTERIZACION DE LOS ACEROS.

La composición química de los aceros analizados se muestra en la tabla N° 2.

	Cr	Ni	Si	C	Fe	Mn	Nb
AISI 304	17.7	7.62	1.0	0.08	72.6	1.0	0
HP40 + Nb	25.0	35.0	1.0	0.4	36.6	1.0	1.0

Tabla N° 2.- Composición Química de los aceros HP40 + Nb y AISI 304. (% en peso).

La caracterización arrojó los siguientes resultados:

AISI 304.- Acero rolado en caliente, granos equiaxiales donde la matriz es austenítica y la frontera de los granos están formados por carburos primarios del tipo $M_{23}C_6$ (M es principalmente Cr). Se ven maclas en dirección del rolado. fig.10.



Figura 10. Estructura del acero AISI 304. (100X, ataque electrolítico).

HP40 + Nb.- Estructura dendrítica, clásica de aceros vaciados, centrifugado, matriz austenítica con segregaciones en la frontera de grano del tipo carburos primarios posible M_7C_3 (M principalmente Cr.) (Ref. 21) , Fig. 11. Las segregaciones están en forma laminar de austenita y carburos. Fig. 12.

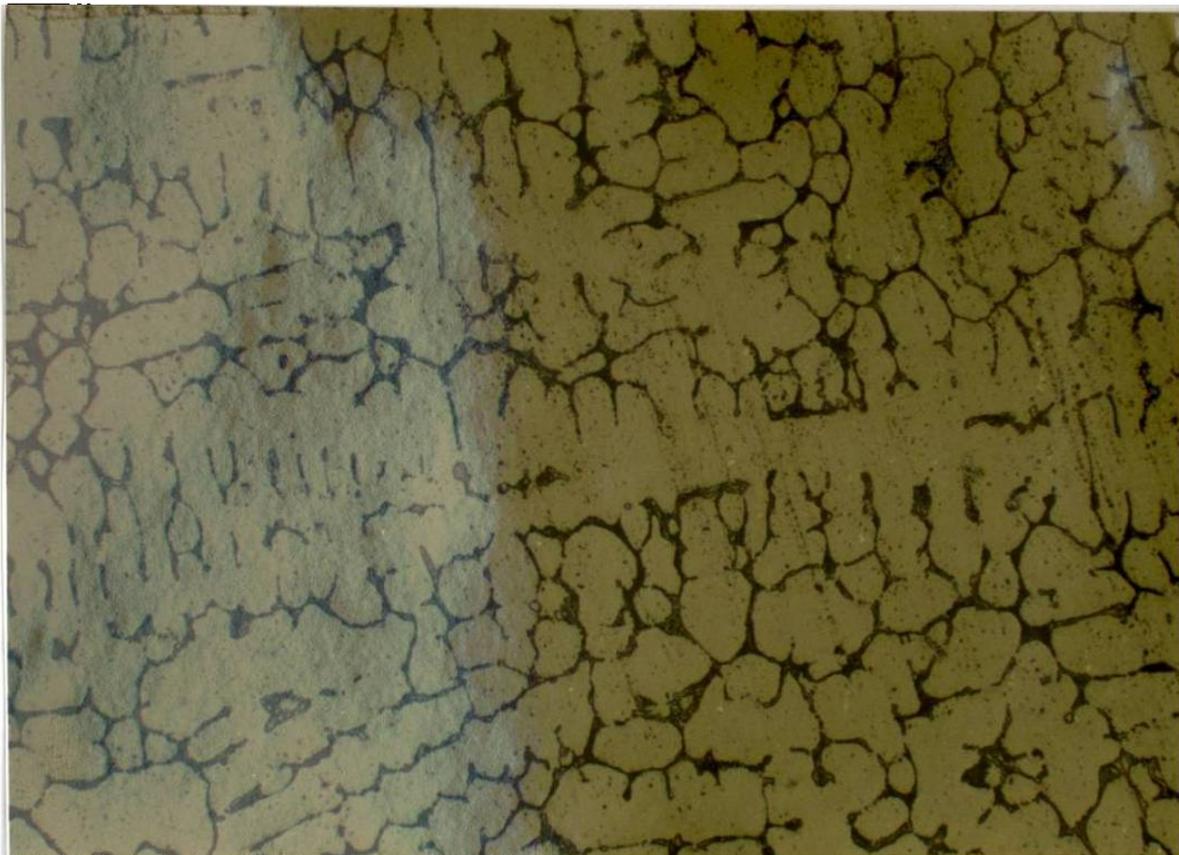


Figura 11. Estructura del acero HP40 + Nb.(100X, Ataque electrolítico)

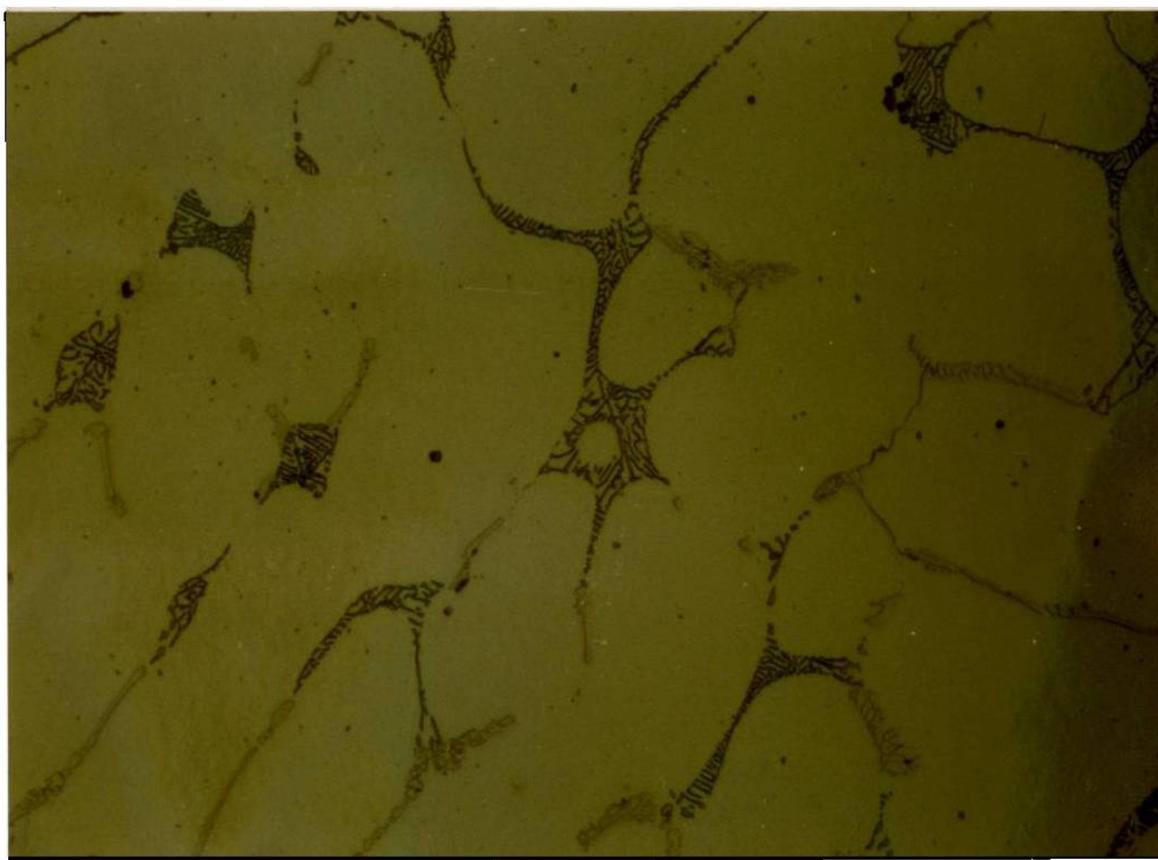


Figura 12. Estructura perlítica del acero HP40 + Nb.(400X, Ataque electrolítico).

3.3.- PRESION Y TEMPERATURA.

La presión de trabajo es de 1.1 atm.

Las temperaturas de interés son de 700, 800 y 850 °C.

3.4.- TIPO DE GAS.

El gas utilizado llamado gas R, tiene la composición. (% en vol.) mostrada en la Tabla 3

H ₂ O	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂
0.8	74.0	15.3	5.9	3.3	0.5

Tabla 3.- Composición del gas R (% en volumen).

3.5.- PRESION PARCIAL DE OXIGENO Y ACTIVIDAD DE CARBON.

La presión parcial de oxígeno y la actividad del carbón casi no varían con respecto a las superficies de los dos aceros, por lo que se considera igual, en cambio varia en función de la temperatura. Estas propiedades termodinámicas se obtuvieron con un paquete computacional y son las mostradas en la Tabla 4.

Temp. °C	p _{O₂} (atm.)	a _c
700	0.9 x 10 ⁻²²	0.157
800	0.1 x 10 ⁻¹⁹	0.105
850	0.8 x 10 ⁻¹⁹	0.082

Tabla 4.- p_{O₂} y a_c en función de la temperatura

3.6.- MUESTRAS.

Las muestras de los aceros probados son pequeños cupones de 10X5X1 mm. Estos fueron pulidos con lija 180° de SiC.

3.7.- PROCEDIMIENTO DE PRUEBA.

El primer paso es obtener los cupones cortándolos de los tubos de acero, estos se pulieron con lija 180° SiC, posteriormente fueron medidos, limpiados mediante ultrasonido y pesados en una balanza con una precisión hasta 0.001 mgr y por último identificados.

Una vez hecho esto se colocan 5 o 6 cupones de un acero dentro de un pequeño horno eléctrico con temperatura controlada (Reactor). Se calientan las muestras en una atmósfera inerte N₂, una vez que la temperatura se ha estabilizado al valor dado por la prueba se cambia el N₂ por el gas de interés (gas R). Conforme pasa el tiempo se van sacando los cupones uno por uno en intervalos de tiempo aproximadamente iguales. El enfriamiento y calentamiento del horno para sacar cada cupón se realiza en la misma atmósfera inerte, para asegurar que el proceso de corrosión se realice a la temperatura deseada.

Una vez sacados los cupones se pesan con todo y la cascarilla, después se limpian con ultrasonido y se vuelven a pesar, para conocer exactamente la cantidad de materia que ahora forma parte de la muestra. Posteriormente se analizan en un estereoscopio y se le toman fotos, después se montan en una resina conductora, se pulen hasta llegar al grado de alúmina de 0.05×10^{-3} mm. Ya pulidas se atacan electrolíticamente con ácido oxálico al 10% en agua

destilada, entonces se analizan al microscopio para observar como avanza el grado de oxidación y carburización, aparte se mide el espesor de la capa decromizada. Posteriormente se llevan las muestras al microscopio electrónico de barrido (SEM).

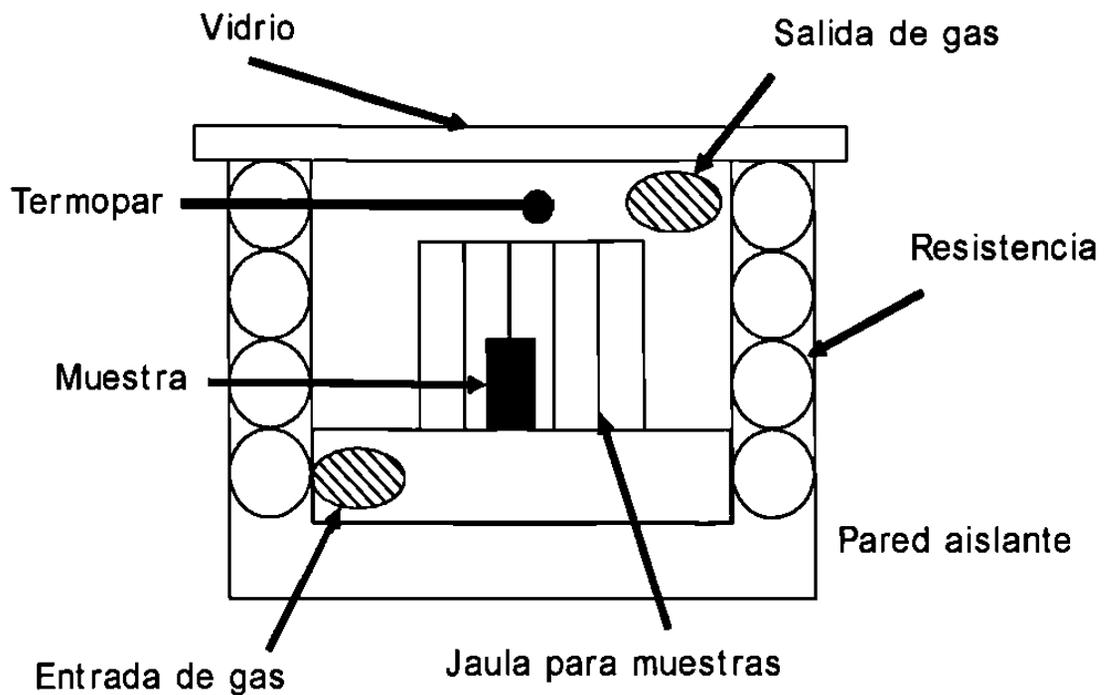


Figura 13.- Horno eléctrico (Reactor).

Después se gráfica el aumento en peso contra tiempo para obtener la cinética de corrosión, se gráfica también el aumento del espesor de la capa decromizada contra tiempo para observar como avanza.

CAPITULO IV

RESULTADOS

4.1.- INTRODUCCION.

Una vez realizadas las pruebas descritas anteriormente, se procedió a recopilar los datos de aumento en peso de los cupones y el aumento en espesor de una capa decromizada, la cual va de la superficie de las muestras hacia el interior de las mismas. Estos datos se graficaron con respecto al tiempo y se obtuvieron los siguientes resultados.

4.2.- INCREMENTO EN PESO CONTRA TIEMPO.

Se realizaron dos tipos de gráficas. En las primeras se graficó el aumento en peso por unidad de área en (mgr/cm^2) elevado al cuadrado $(\Delta W)^2$ en contra el tiempo (t) en hrs. esto para evaluar como se ajusta el incremento en peso a una forma parabólico, Figs. 14 a, b y c. En las segundas se grafica el aumento en peso (ΔW) en mg/cm^2 contra tiempo (t) en hrs. para evaluar la cinética de crecimiento en peso ajustada a la de una parábola. figs. 15 a, b y c.

Las gráficas se realizaron sobre los aceros HP40 + Nb. y AISI 304 a las temperaturas de 700, 800 y 850 °C.

De las gráficas se obtuvieron las constantes de velocidad de crecimiento para los dos aceros y las diferentes temperaturas, tabla N° 5.

Temp. °C	AISI 304	HP40 + Nb.
700	0.087×10^{-4}	0.045×10^{-4}
800	0.901×10^{-4}	0.404×10^{-4}
850	6.32×10^{-4}	3.55×10^{-4}

Tabla N° 5.- Constantes de cinética de peso en aceros HP40+Nb y AISI 304 en función de temp.
($\text{mgr}^2/\text{cm}^2 \text{ hr.}$)

4.3.- ESPESOR DE LA CAPA DECROMIZADA CONTRA TIEMPO.

Una vez montadas y pulidas las muestras de los aceros, se tomaron datos del espesor de la capa decromizada para cada una de las muestras, diez mediciones para cada una, obteniéndose el promedio y su dispersión, hecho esto se grafica el aumento de espesor (X) en micras, contra la raíz cuadrada del tiempo en horas ($t^{1/2}$), obteniendo en todas una recta. Figs.16 a, b, c, d, e y f.

4.4.- MICROESTRUCTURA.

Las muestras fueron analizadas mediante microscopia óptica y electrónica, obteniendo los siguientes resultados.

Todas las muestras tienen una capa de óxido formada sobre la superficie, esta capa esta constituida principalmente por cromita (Cr_2O_3). Figs. 17 y 18.

En todas las muestras se ve una zona que va de la superficie hacia el interior, que tiene un contenido de cromo y carbón menor que la de la matriz, esto es debido a que el cromo viaja al exterior a formar cromita y el carbón viaja al interior y se disuelve o forma carburos secundarios. El decremento del cromo en esta zona es lineal. Figs. 18 y19.

En los aceros AISI 304 aparecen carburos internos en zonas de alta energía, no apareciendo esto, o en una proporción muy pequeña en los aceros HP40+Nb. Figs. 17 y 18.

En la parte posterior a la zona decromizada se ven carburos alineados en forma paralela o preferencial, esto es mayor en los aceros AISI 304 que en los HP40+Nb. fig. 19.

En los aceros AISI 304 se encontraron subgranos casi despegados del material indicando un factor para el inicio de Metal Dusting. Fig. N° 20

PRUEBA A 700 °C

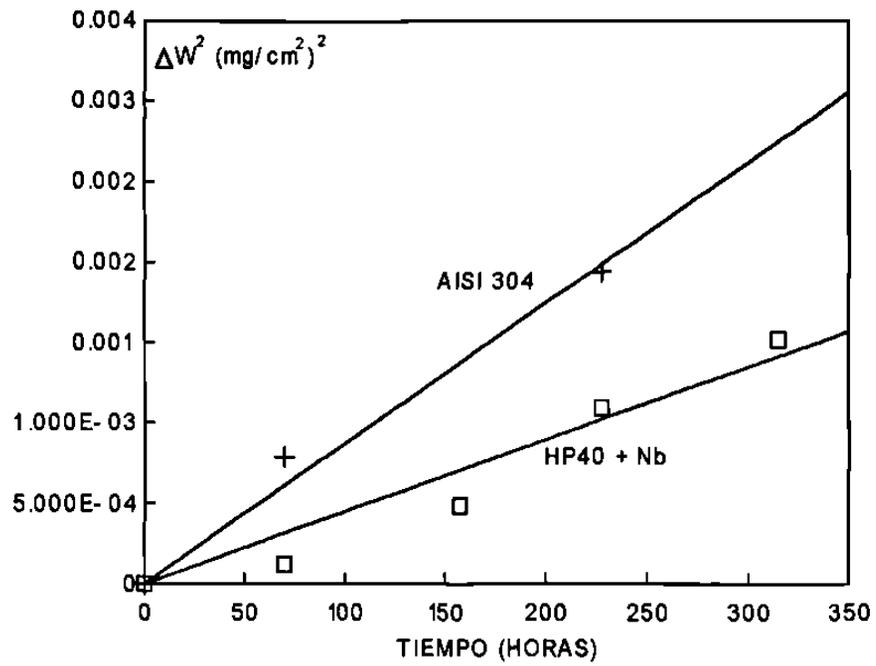


Figura 14a). Cuadrado del incremento en peso para las aleaciones AISI 304 y HP40+Nb.

PRUEBA A 800 °C

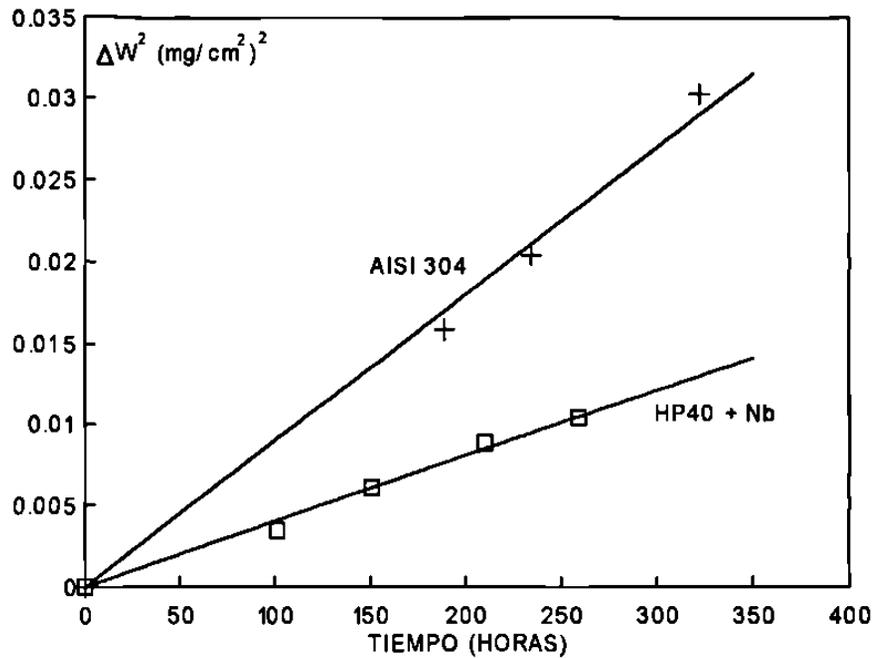


Figura 14 b). Cuadrado del incremento en peso para las aleaciones AISI 304 y HP40+Nb .

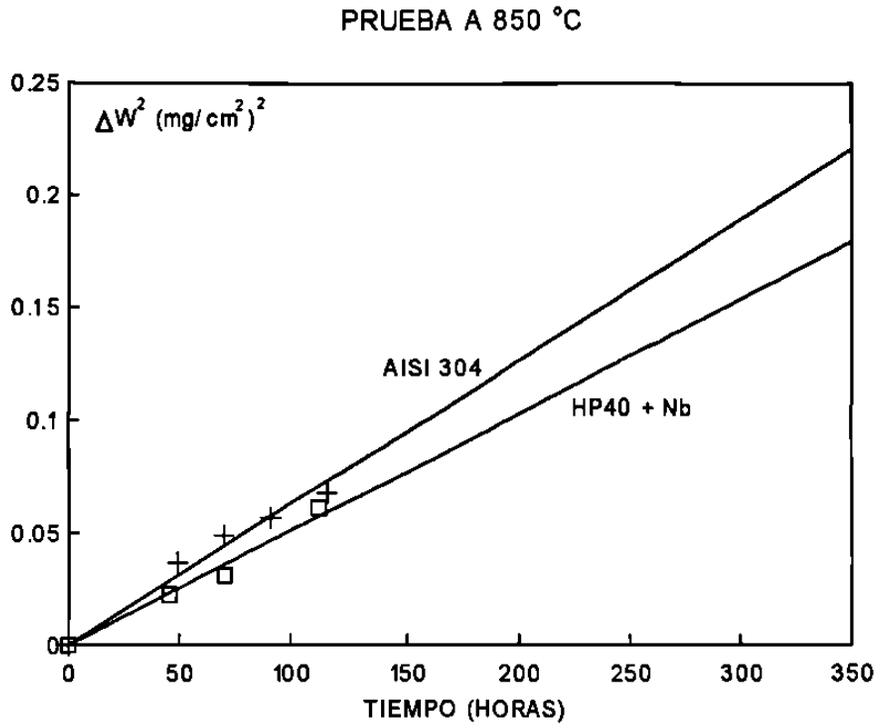


Figura 14 c). Cuadrado del incremento en peso para las aleaciones AISI 304 y HP40+Nb.

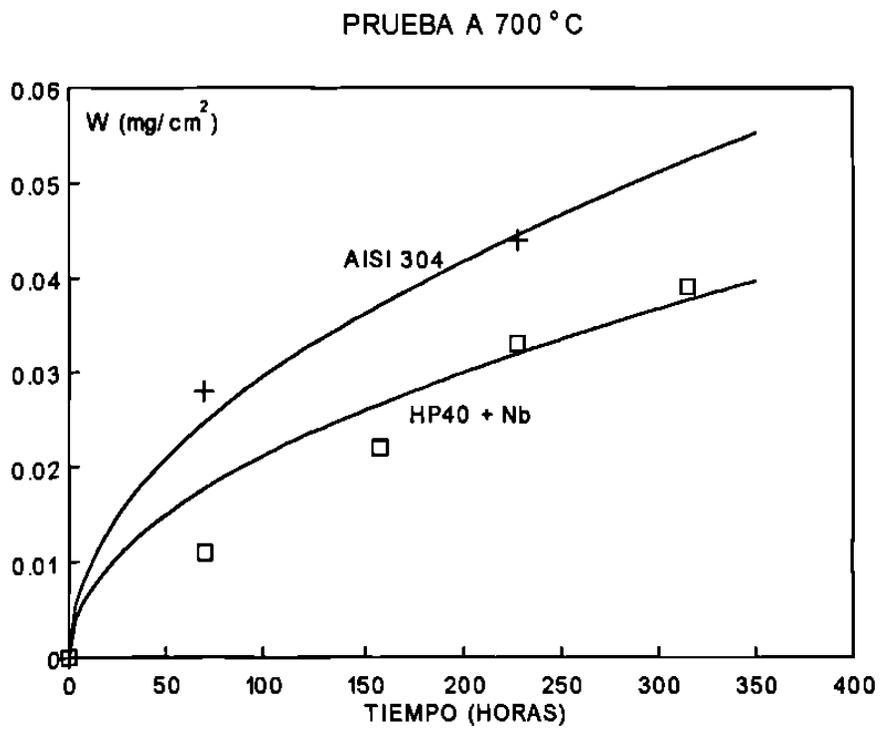


Figura 15 a). Incremento en peso para las aleaciones AISI 304 y HP40 + Nb.

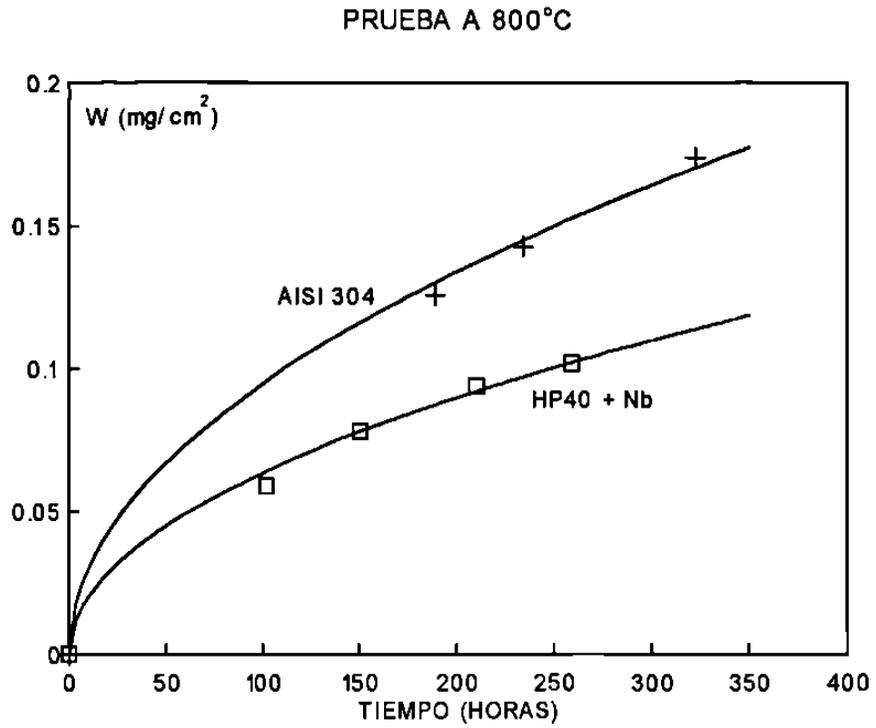


Figura 15 b). Incremento en peso para las aleaciones AISI 304 y HP40 + Nb.

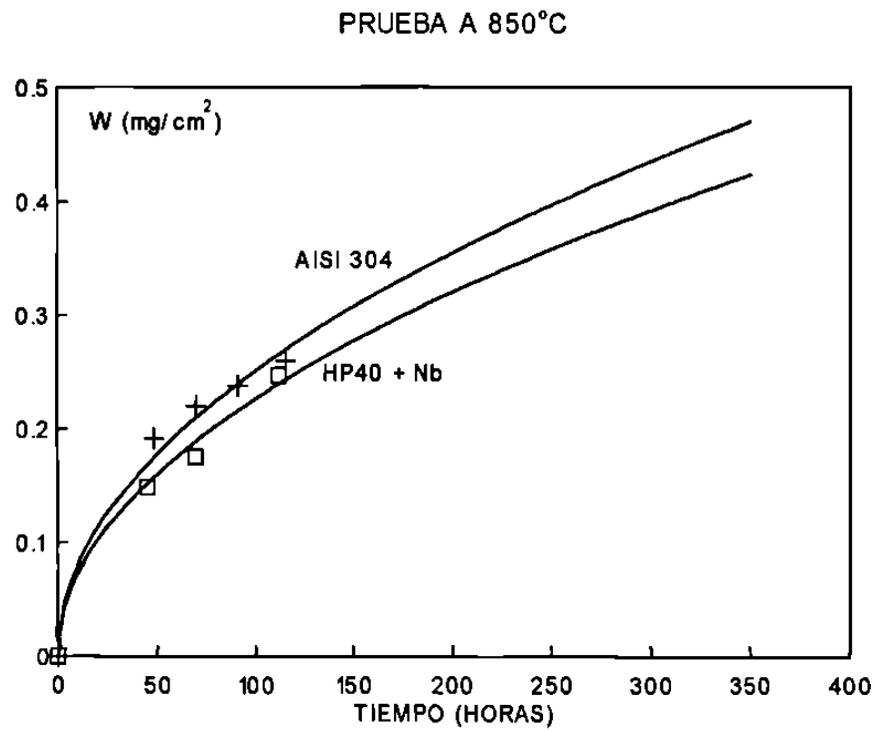


Figura 15 c). Incremento en peso para las aleaciones AISI 304 y HP40 + Nb.

ACERO AISI 304 A 700 °C

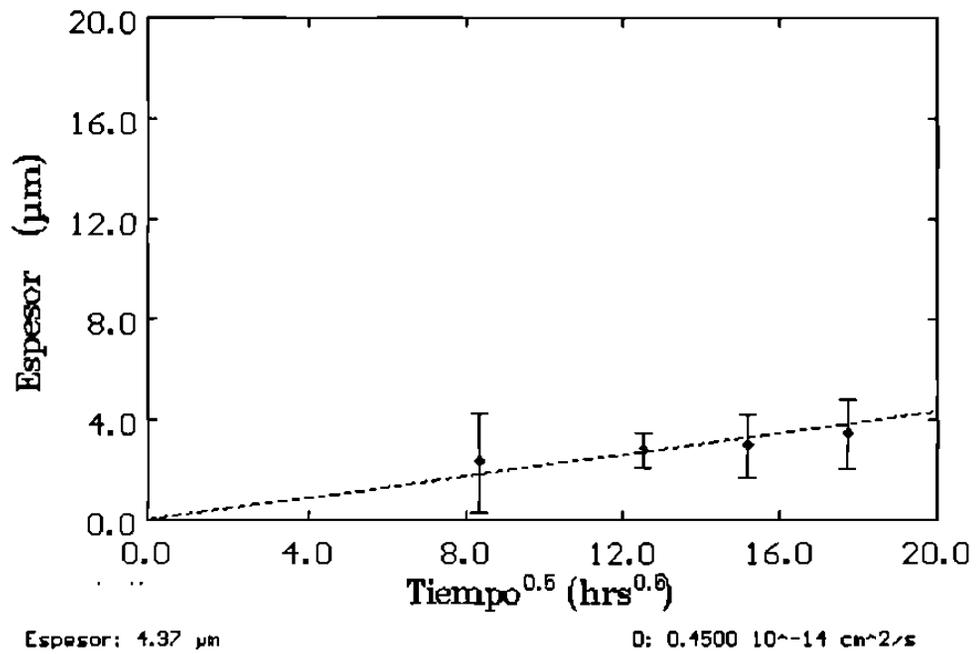


Figura 16 a). Cinética de la capa decromizada en aceros AISI 304 a 700 °C

ACERO HP40 + Nb A 700 °C

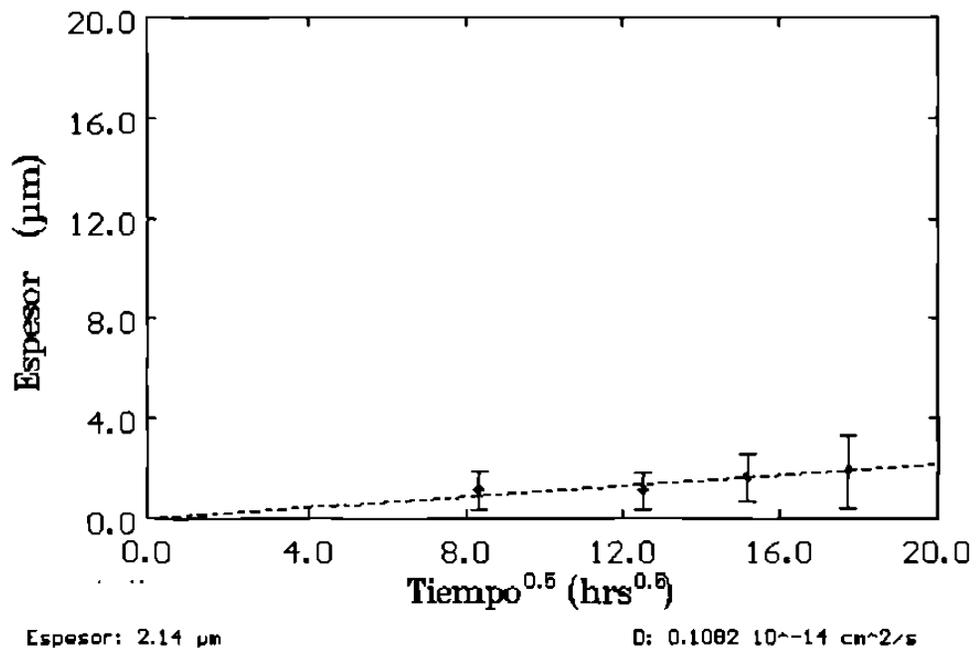


Figura 16 b). Cinética de la capa decromizada en aceros HP40 + Nb a 700 °C

ACERO AISI 304 A 800 °C

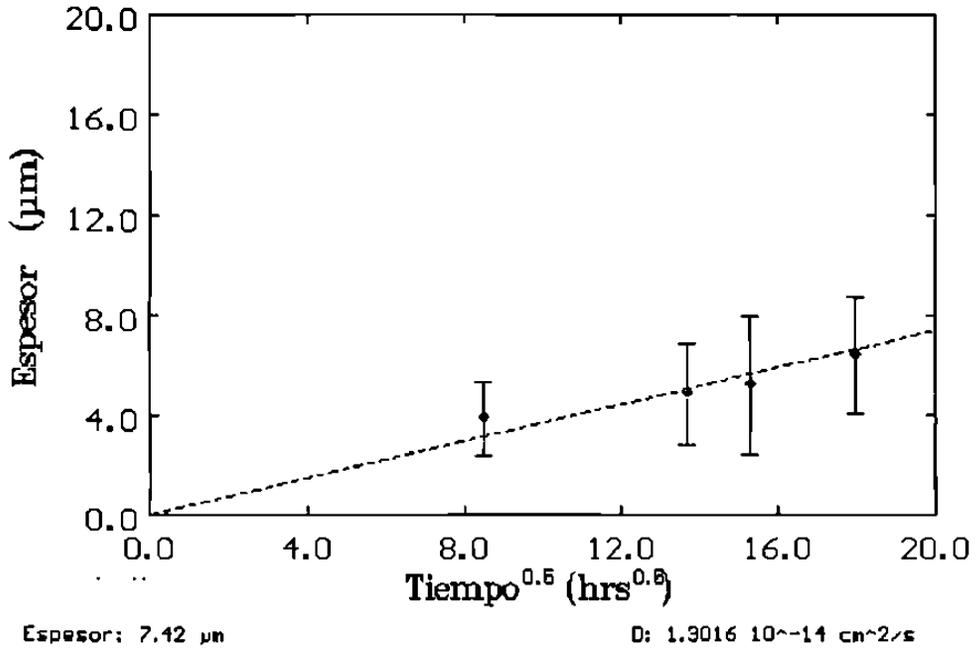


Figura 16 c). Cinética de la capa decromizada en aceros AISI 304 a 800 °C

ACERO HP40 + Nb A 800 °C

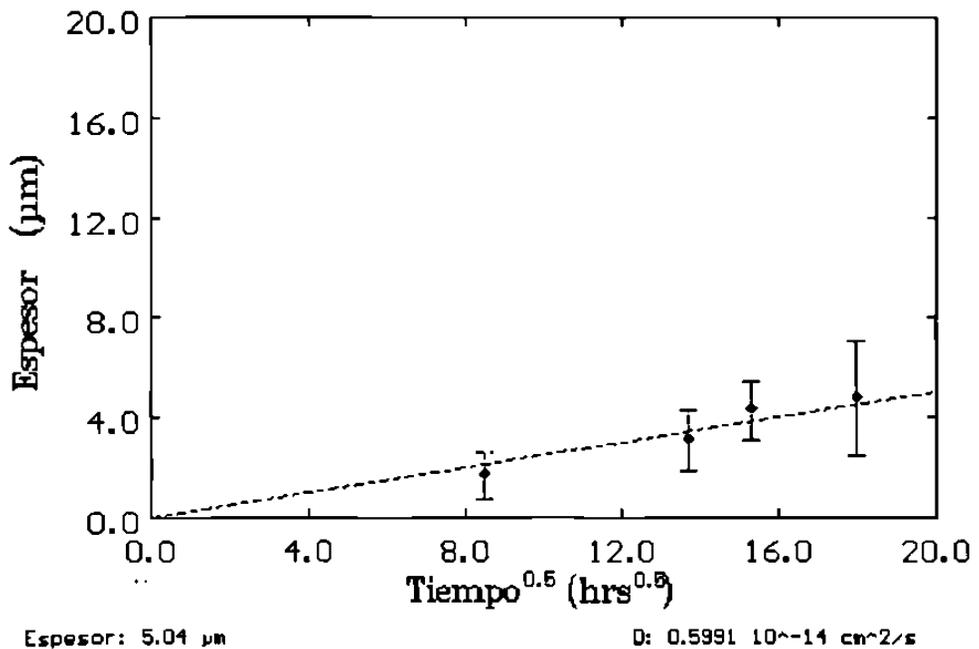


Figura 16 d). Cinética de la capa decromizada en aceros HP40 + Nb a 800 °C

ACERO AISI 304 A 850 °C

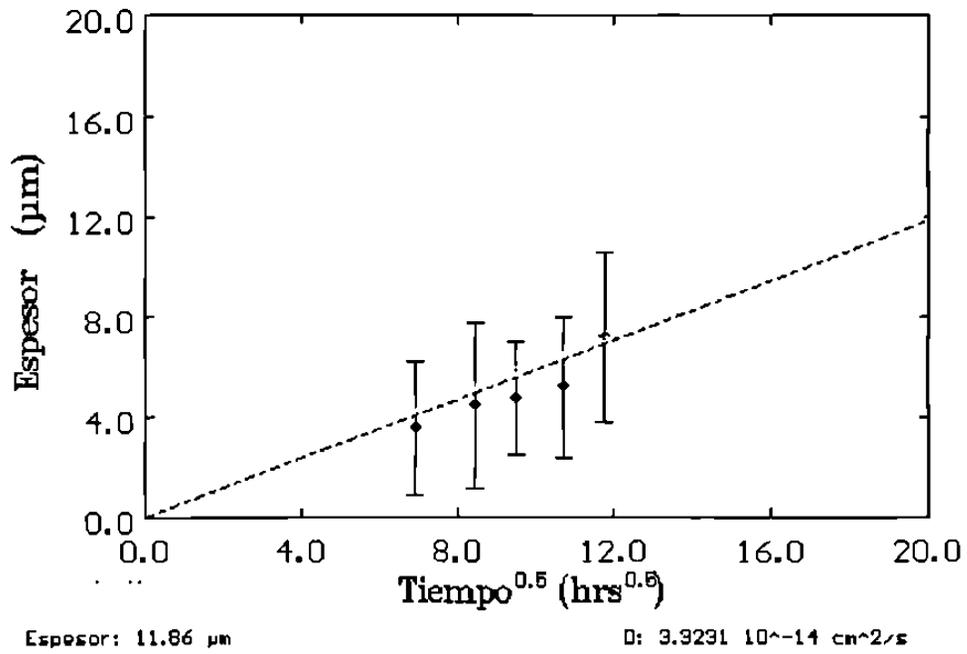


Figura 16 e). Cinética de la capa decromizada en aceros AISI 304 a 850 °C

ACERO HP40 + Nb A 850 °C

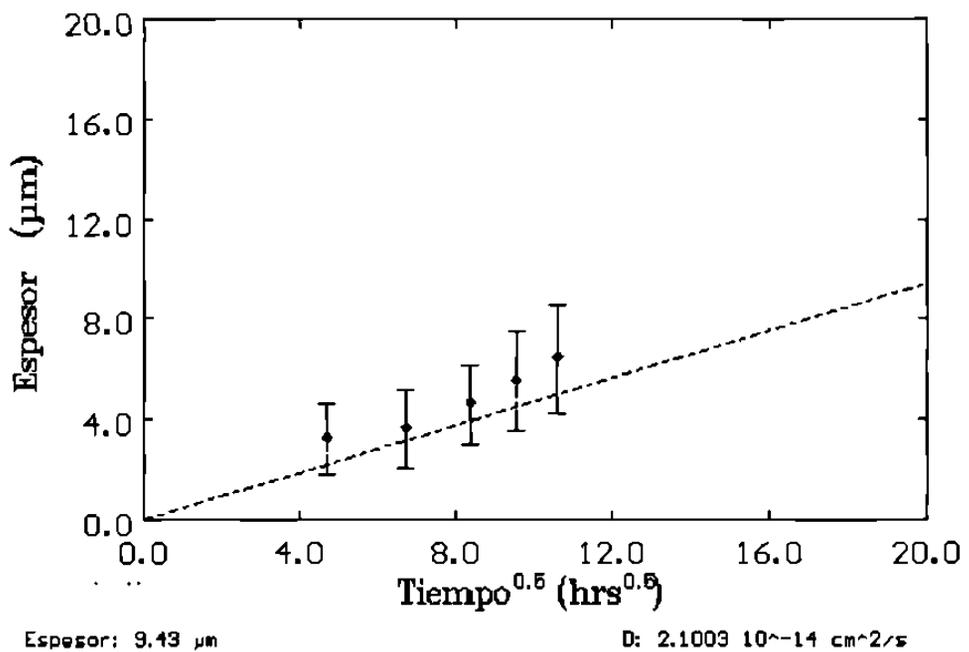


Figura 16 f). Cinética de la capa decromizada en aceros HP40 + Nb a 850 °C



Figura. 17.- Acero AISI 304 (400 X) a 800 °C (Vista de capa oxidada y carburos preferenciales).

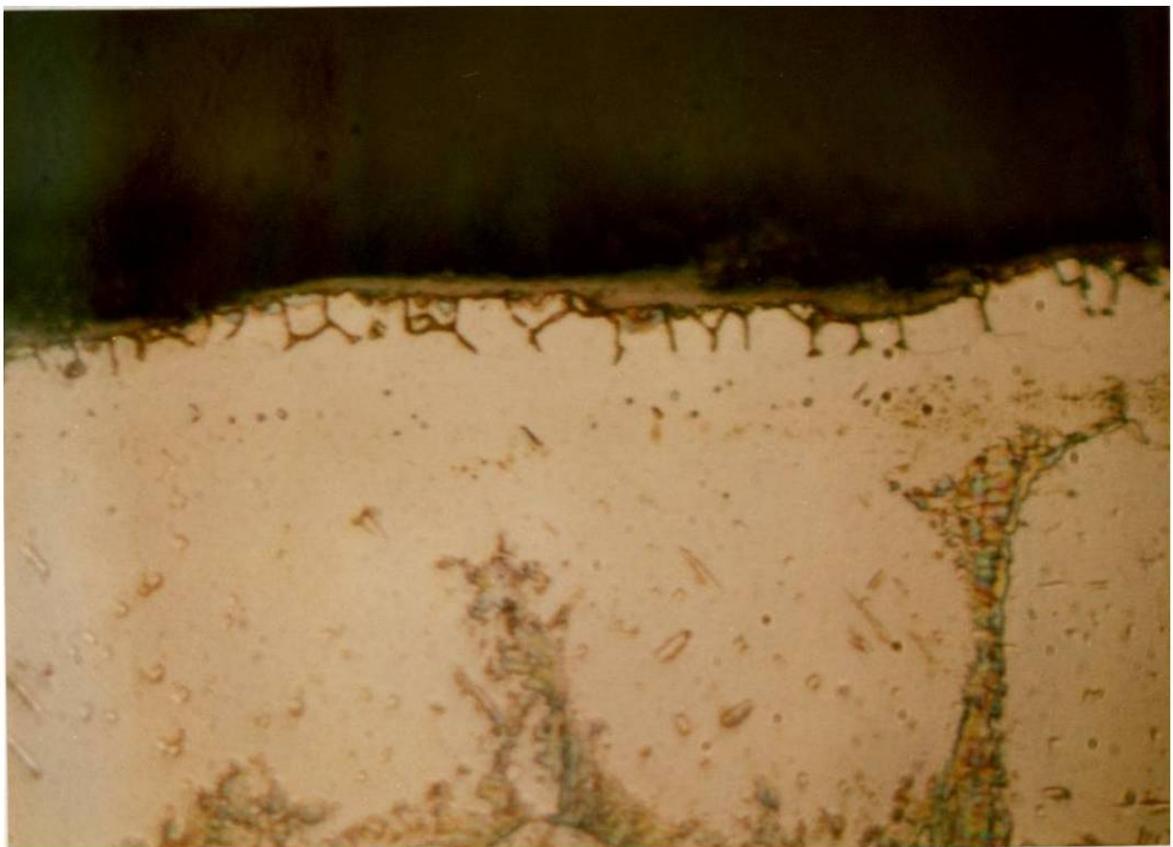


Figura 18.- Acero HP40 + Nb. (1000 X) a 800 °C. (Vista de óxido y carburos preferenciales).

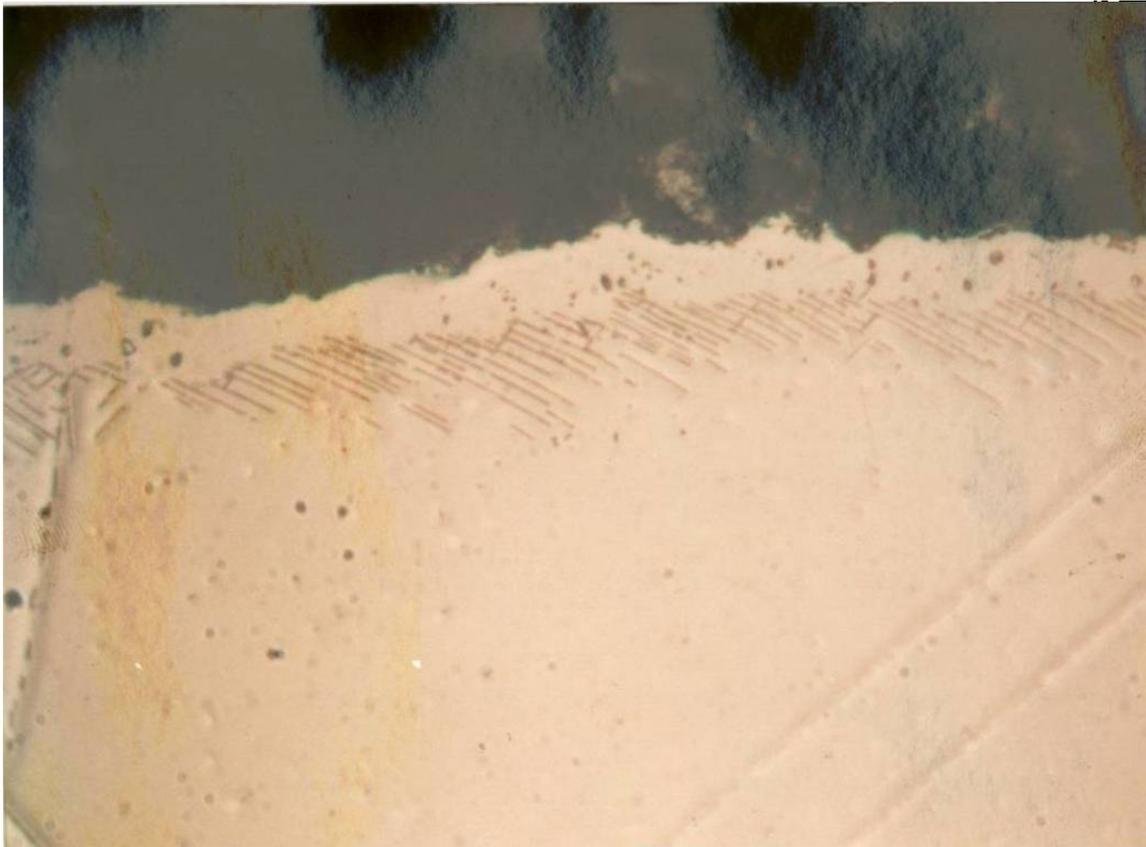


Figura 19.- Acero AISI 304 (1000 X) a 700 °C. (Capa decromizada y carburos secundarios).

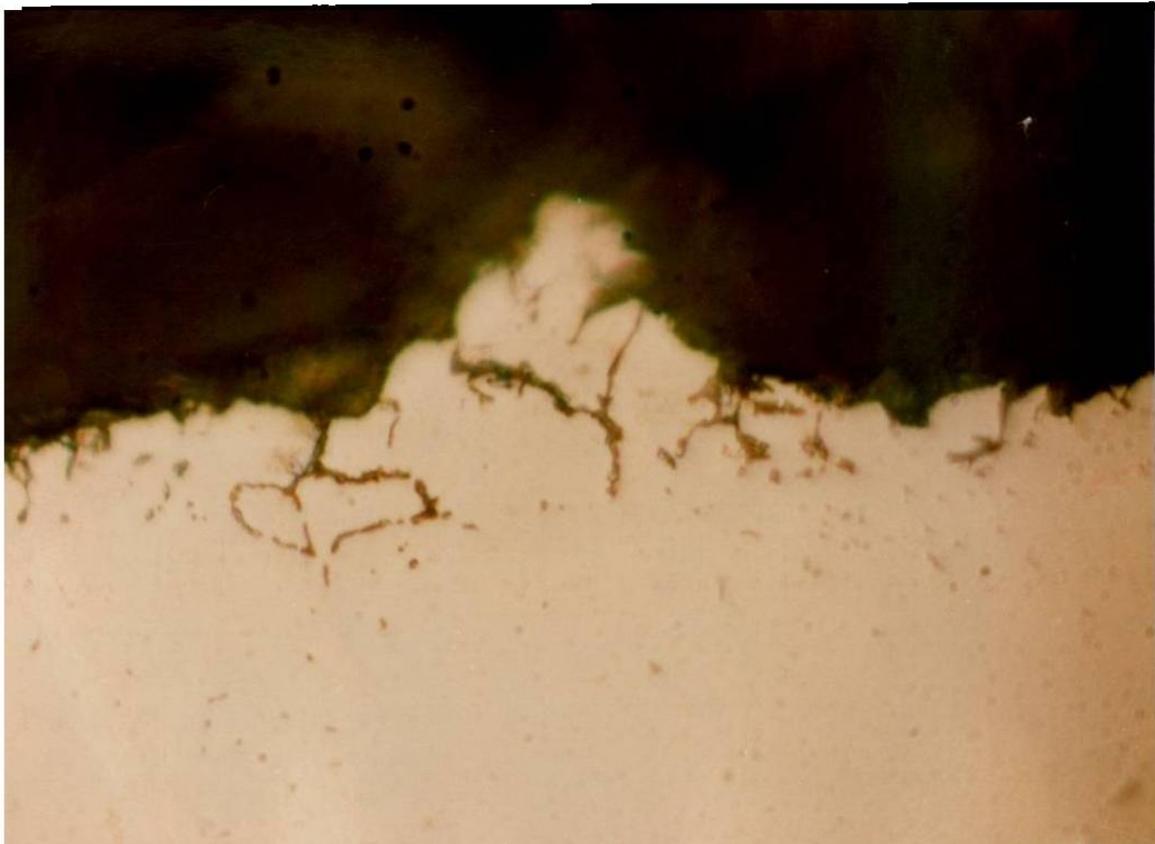


Figura 20.- Acero AISI 304. (1000 X) a 850 °C. (Factor de inicio de Metal Dusting)

CAPITULO V

DISCUSION

5.1.- INTRODUCCION.

En este capitulo se discuten los resultados del análisis de las pruebas con respecto al espesor de la capa decromizada en función del tiempo, la variación de la actividad del carbón y diagramas de estabilidad de fases. Se toma en cuenta que todo lo analizado corresponde únicamente al inicio de la vida útil de los aceros. (Aprox. 300 horas).

5.2.- INCREMENTO EN PESO CONTRA TIEMPO.

Con los resultados obtenidos se comenzó a graficar analizando algunos tipos de ajustes como son el lineal, parabólico, logarítmico y cúbico, ya que estos pueden proporcionar información sobre el mecanismo. El que más se aproximó fue un comportamiento parabólico, el cual sugiere un mecanismo difusional (Teoría de Wagner). Este ajuste se puede observar en las figuras 14 a, b y c, con estos se obtuvo el parámetro de la descripción cinética:

$$\Delta W^2 = 2 k t$$

ΔW es el incremento en peso por unidad de área (mgr / cm^2), $2k$ es la constante de rapidez de incremento en peso ($\text{mgr}^2 / \text{cm}^4 \text{ hrs}$), t es el tiempo (hrs.). Despejando la constante se obtuvieron los valores mostrados en la tabla

5. En las figuras 15 a, b y c, se puede observar las curvas de aumento en peso contra el tiempo.

Para el caso de la atmósfera utilizada, el aumento en peso es debido a la formación de una capa de óxido, en su mayor parte óxido de cromo Cr_2O_3 (cromita) sobre la superficie de los aceros, aparte de una carburización interna.

Se puede observar que el aumento en peso es mayor en el acero AISI 304 que en el HP40 + Nb para todas las temperaturas, aparte el aumento en peso en ambos aceros es mayor conforme aumenta la temperatura. Este comportamiento corresponde a procesos térmicamente activados de la forma de Arrhenius, $D=A\exp(-Q/RT)$.

Otra causa de que la constante de rapidez de aumento en peso aumente conforme aumenta la temperatura, es debido a que la presión parcial de oxígeno aumenta en función de la misma, esto hace que exista una mayor disponibilidad de oxígeno sobre la superficie y se forme más fácilmente la capa de óxido. En el caso del acero AISI 304, tanto el oxígeno como el carbón reaccionan en la superficie de la aleación disputándose el área. Al poco tiempo el óxido la cubre totalmente el área dejando carbón atrapado entre la capa de óxido y la superficie de la aleación, después este carbón difunde hacia el interior del acero formando carburos internos aumentando así el peso de la muestra. En cambio el acero HP40 + Nb debido a que tiene un porcentaje mayor en cromo forma la capa de óxido más rápido no dejando entrar al carbón, por lo que no forma carburos o los acepta en muy poca cantidad.

Cuando la temperatura es de 700 °C la presión parcial de oxígeno es muy pequeña, del orden de 10^{-22} atm. esta presión esta casi en el límite del equilibrio en el cual el cromo no se oxida y la actividad del carbón es muy baja, por esta razón el incremento en peso es muy pequeño en ambos aceros. A 800 y 850 °C la presión parcial de oxígeno aumenta estando en el orden de 10^{-19} atm. y la actividad de carbón disminuye, por lo que el incremento en peso aumenta principalmente por oxidación.

5.3.- EVOLUCION MICROESTRUCTURAL.

5.3 a).- Acero AISI 304.

La condición inicial se muestra en la fig.10, es un acero rolado en caliente con granos equiaxiales, la mayor parte de la matriz es austenítica y los contornos de los granos son carburos principalmente del tipo $M_{23}C_6$ (M = Cromo), se notan también maclas de deformación.

Al someter el acero a la atmósfera corrosiva y elevarle la temperatura, el gas comienza a reaccionar con la aleación, el oxígeno y el carbón tratan de ganar lugares sobre la superficie, el oxígeno reacciona con el cromo contenido en el acero formando cromita, entre menos disponibilidad de cromo en la aleación mayor cantidad de carbón se deposita sobre la superficie mientras se forma la capa de óxido. Una vez que la capa de cromita cubre toda la superficie de la muestra ya no existe una forma directa para que el carbón llegue a la aleación teniéndolo que hacer por difusión lo cual es más difícil.

El elemento que reacciona más rápido para formar la capa de óxido sobre la superficie es le Cromo, esto se puede constatar por medio de

microscopia electrónica de barrido (SEM). La figura 21 muestra un barrido lineal detectando oxígeno, se observa como en la capa formada sobre la superficie se incrementa la concentración de este elemento, lo cual indica que es un óxido, por otra parte se analizó un punto de esa capa y se tiene que en su mayor parte es un óxido de cromo (cromita), figura 22. Otro ensayo con el microscopio electrónico mediante un barrido de la superficie hacia el interior tomando individualmente cada elemento Cr, Ni, Fe y C (Figura 23), muestra que el único elemento que abandona el acero en gran cantidad es el cromo, los demás se mantienen prácticamente constantes lo que indica que no viajan al exterior o lo hacen cantidades poco significativas. Por lo tanto el cromo que viaja al exterior lo hace para reaccionar con el oxígeno formando cromita. Al abandonar el cromo a la aleación se genera una capa que va de la superficie hacia el interior del acero, la cual tiene una concentración de cromo menor que la aleación (Fig. 23), esta capa va aumentando conforme pasa el tiempo debido al crecimiento de la capa de cromita en la superficie. Después de cierto tiempo llega el momento en que el cromo es insuficiente en la superficie de la aleación como para seguir formando cromita entonces el Fe viaja junto con el cromo formando sobre la superficie un espinel de $Cr,Fe;O_2$ este espinel tiene más defectos que la cromita por lo que el carbón puede difundir hacia el metal más fácilmente. Al abandonar el cromo la red de la matriz, genera esfuerzos internos.

Por otro lado, el carbón depositado en la superficie antes de que se formara la capa de cromita se disuelve en la aleación y difunde hacia el interior a través de vacancias, dislocaciones y fronteras de subgranos (Fig. 17), este carbón reacciona formando carburos secundarios posiblemente del tipo $M_{23}C_6$ (M= Cr,Fe) lo que hace que la red tenga menos cromo disponible para formar

cromita en la superficie. Debido a que los carburos viajan al interior por caminos preferenciales se lleva a cabo un fenómeno importante que sucede cuando los carburos rodean todo un subgrano, figuras 20 y 24. en ese momento como los carburos son muy frágiles en comparación del acero, cualquier esfuerzo generado hace que el subgrano se desprenda del acero teniendo así un decremento en masa. Esto es un factor que puede considerarse en el inicio de un fenómeno conocido como Metal Dusting.

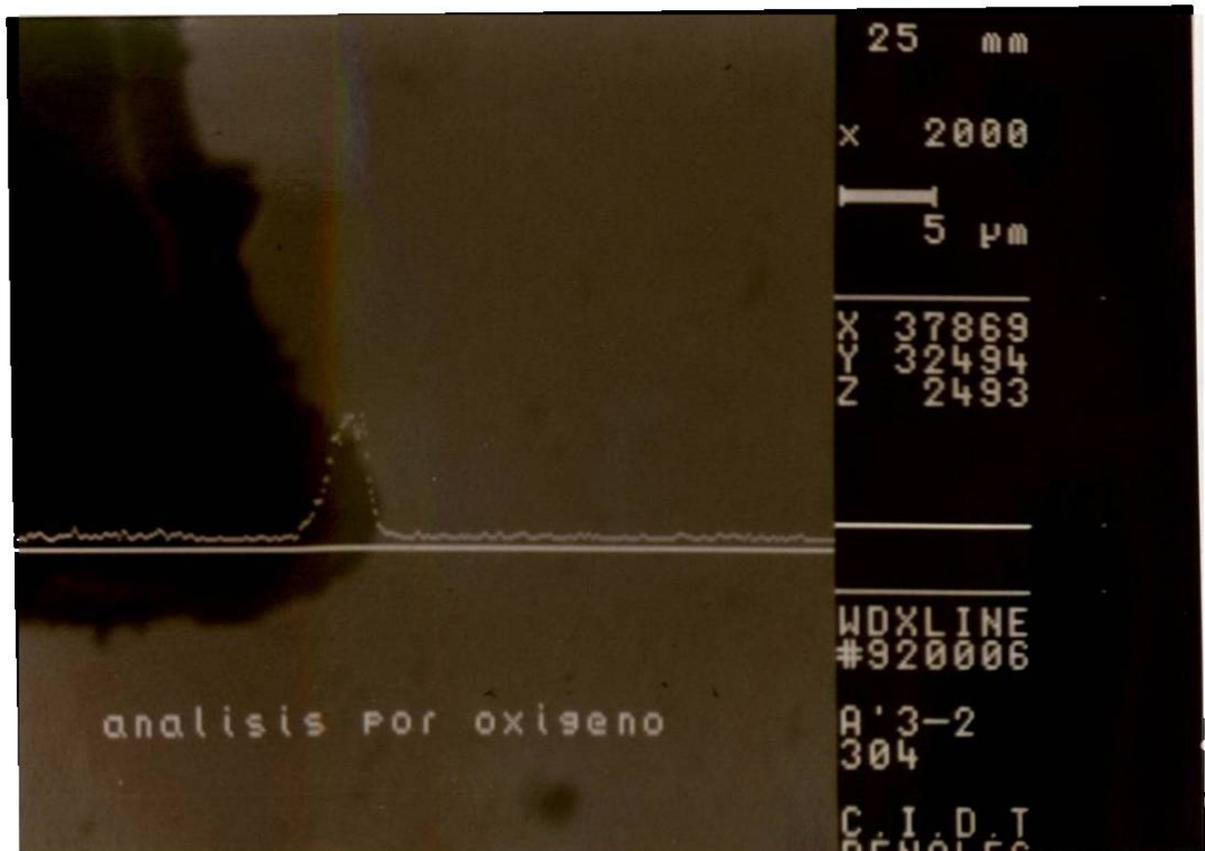
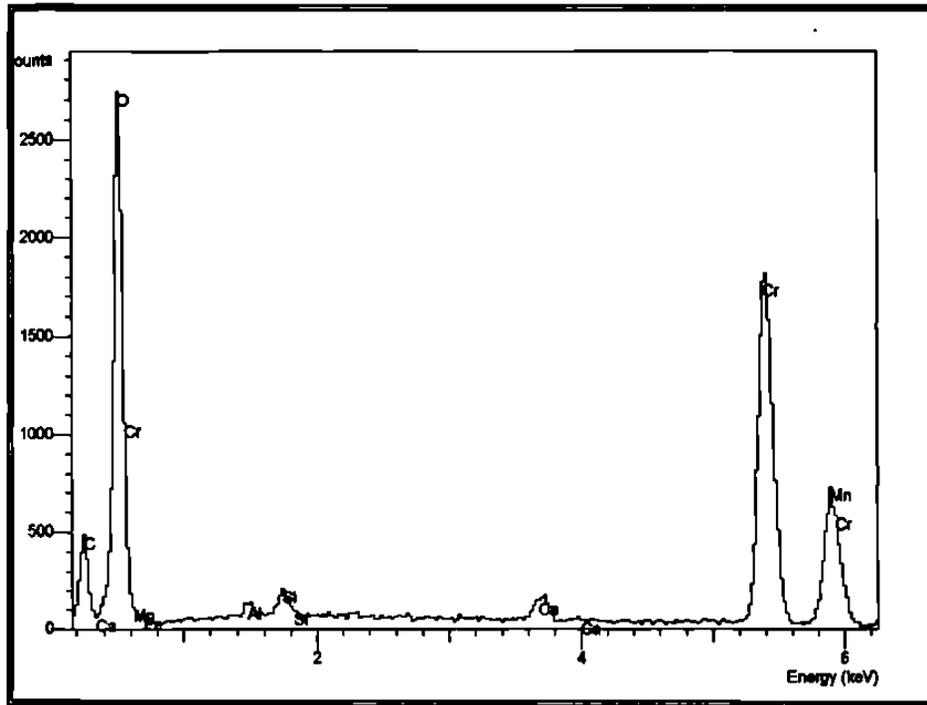


Figura 21. Análisis de la concentración de oxígeno de la superficie hacia el interior de un acero AISI 304 sometido a 800 °C y 150 hrs (SEM 2000 X).



Cr oxide spectrum

Figura 22. Espectro del óxido de cromo en un acero AISI 304 sometido a 800 °C y 250 hrs.

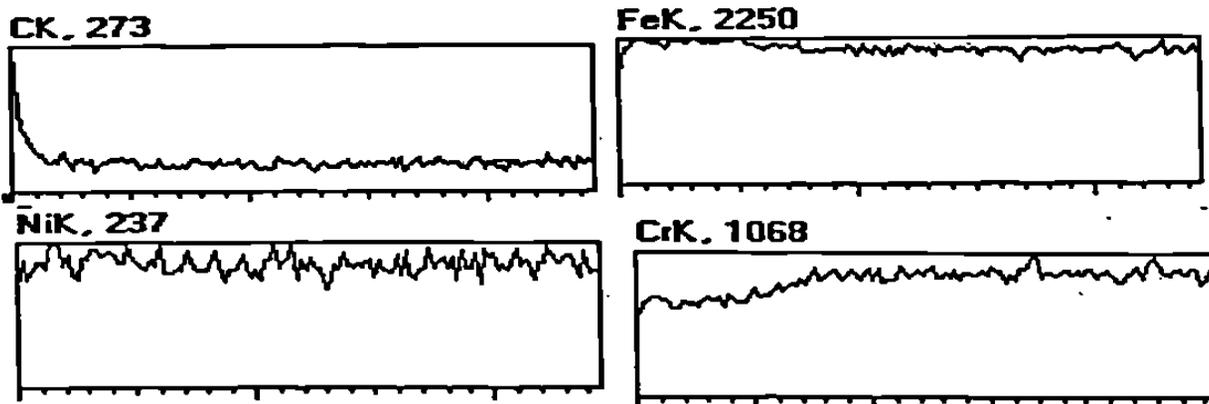


Figura 23. Variación de la concentración de varios elementos de la superficie hacia el interior en un acero AISI 304 sometido a 800 °C y 250 hrs. Analizado por WDX.

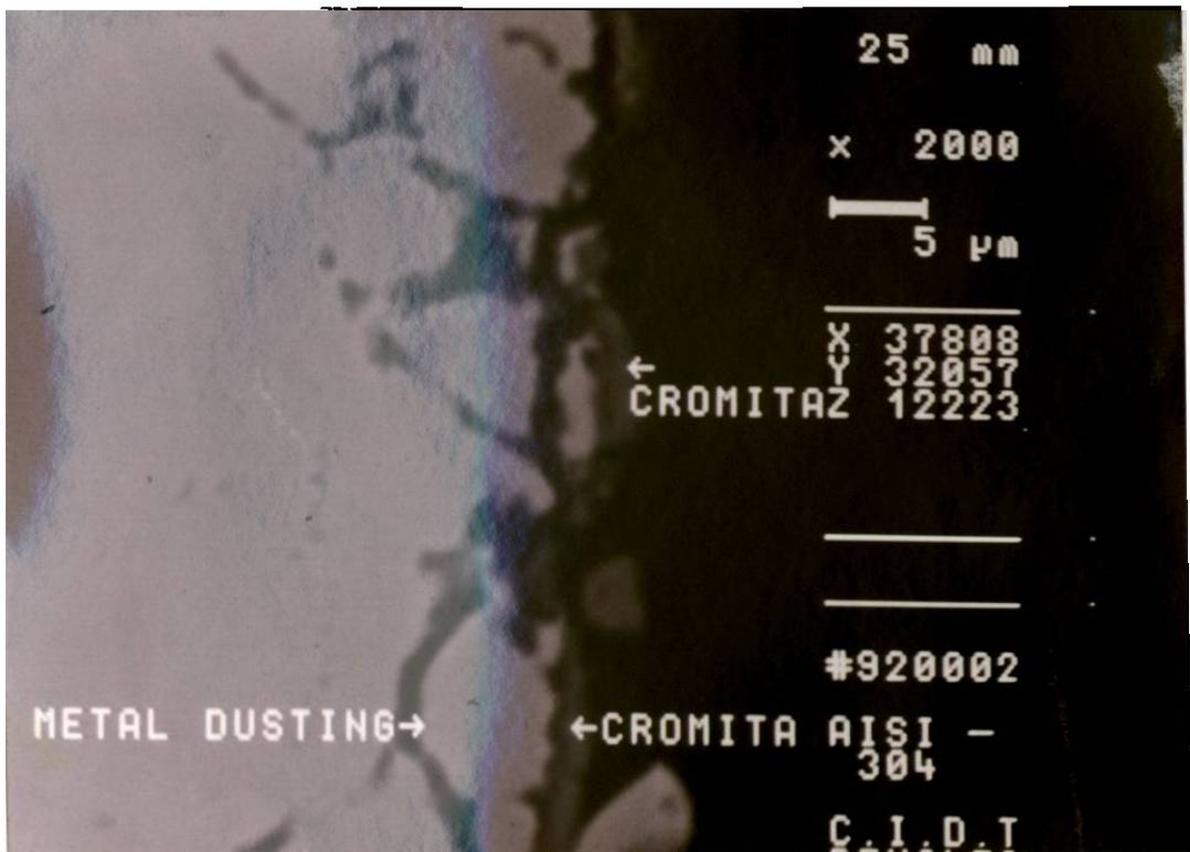


Figura 24. Zonas de cromita y carburos en límites de subgranos en un acero AISI 304 (2000X) SEM.

5.3 b). Acero HP40 + Nb.

La condición inicial del acero HP40 + Nb es mostrado en las figuras 11 y 12, es una estructura dendrítica clásica de un acero vaciado y centrifugado con matriz austenítica debido al alto contenido en níquel y fronteras de grano en forma perlítica con laminillas de austenita y carburos M_7C_3 (Ref. 21).

Al someter el acero al gas y elevarle la temperatura, se tiene que el cromo viaja a la superficie y reacciona con el oxígeno formando cromita, solo que en este caso existe más cromo que en el AISI 304 por lo que rápidamente se forma una capa de cromita homogénea y continua, no dejando que el carbón actúe sobre la superficie directamente, teniéndolo que hacer por difusión a

través de la capa de óxido lo cual es en una forma muy lenta. Si los esfuerzos internos generados en el acero por el abandono del cromo provocan algunas microgrietas en la cromita, éstas son cubiertas por más cromita debido a que se tiene el suficiente cromo en el acero para generarla, por esta razón se dificulta la entrada del carbón al acero, al no entrar el carbón no se forman carburos y por lo tanto el fenómeno de carburización se ve disminuido. Si la capa de cromita es homogénea y continua le será un poco más difícil crecer y junto con la poca carburización el incremento en peso será más lento que en el AISI 304. Esto indica que la resistencia a la oxi-carburización del acero HP40 + Nb es mejor que el AISI 304.

5.4.- CAPA DECROMIZADA.

Como se menciona anteriormente el elemento de la aleación que viaja del interior hacia la superficie es el cromo, Fig. 23. Esto hace que comience a existir de la superficie hacia el interior un pequeño espesor conteniendo menos cromo que el promedio existente en el interior de la aleación, a este espesor con menos cromo se le conoce como capa decromizada. Se encontró que el espesor de esta capa decromizada crece en función del tiempo para todas las muestras, ajustando los valores de aumento del espesor (x), contra la raíz cuadrada del tiempo (t) resulta una recta, por lo tanto se puede decir que el aumento de espesor es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo, de donde se puede obtener una constante (K) al hacer la proporcionalidad una igualdad:

$$x = \alpha t^{1/2} \quad \text{o} \quad x = K t^{1/2}$$

La ecuación obtenida es un modelo clásico de difusión donde la K está en función del coeficiente de difusividad del elemento Cr en los aceros. Aplicando la segunda ley de Fick para difusión, las condiciones a la frontera y la K obtenida, se puede encontrar el coeficiente de difusividad del cromo en los aceros HP40 + Nb y AISI 304.

La segunda ley de Fick establece que: (D = Constante)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

La solución particular de esta ecuación para el caso a tratar es la siguiente:

$$\frac{C_x - C_s}{C_o - C_s} = \text{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad \text{ec. (3)}$$

C_x = Concentración de cromo en el punto a analizar

C_o = Concentración inicial en el acero

C_s = Concentración de cromo en la superficie

x = Distancia de la capa decromizada

D = Coeficiente de difusión del cromo en el acero analizado

t = tiempo

Las condiciones iniciales y a la frontera son:

Para x=0, t=0.- C_x = C_o

Para x=x₁, t=0.- C_o = Constante

Para $x=0$, $t=t_1$.- $C_x = \text{Constante}$,

Para $x=x_1$, $t= t_1$.- $C_x = 0.9999 C_o$

En $C_x = 0.9999 C_o$ se consideró así para utilizar la función error puesto que el cociente del lado izquierdo de la ecuación tres dará 0.9999, para esta cantidad, el argumento de la función error es 2.7 (Ref. 22). por lo tanto:

$$2.7 = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

Despejando el coeficiente de difusión (D) se tiene:

$$\mathbf{D = 0.034 (x / t^{1/2})^2 \quad \text{ec. (4)}}$$

Como se ve en la ecuación 4 el coeficiente de difusión está en función directa de la pendiente del espesor de la capa decromizada y la raíz cuadrada del tiempo, las figuras 16 a, b, c, d, e y f, muestra estas gráficas para los dos aceros y todas las temperaturas.

La tabla 6 muestra que el coeficiente de difusión del cromo en el acero AISI 304 es mayor que el HP40 + Nb, y en ambos casos aumenta conforme se incrementa la temperatura.

Material	700 °C	800 °C	850 °C
AISI 304	0.45×10^{-14}	1.3×10^{-14}	3.32×10^{-14}
HP40 + Nb	0.11×10^{-14}	0.6×10^{-14}	2.1×10^{-14}

Tabla Nº 6.- Coef. de difusión del cromo en aceros AISI 304 y HP40+Nb a diferentes temps. en (cm²/seg)

Teniendo el coeficiente de difusión a diferentes temperaturas se puede obtener la energía de activación para los aceros analizados, esto mediante la ecuación de Arrhenius que dice:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad \text{ec (5)}$$

Si se grafica $\ln(D)$ contra $1/T$ se tiene una recta cuya pendiente es $-Q/R$. Estas gráficas se muestran en las figuras 25 y 26, de estas se tiene la pendiente y despejando se obtiene el energía de activación para el cromo en los aceros analizados.

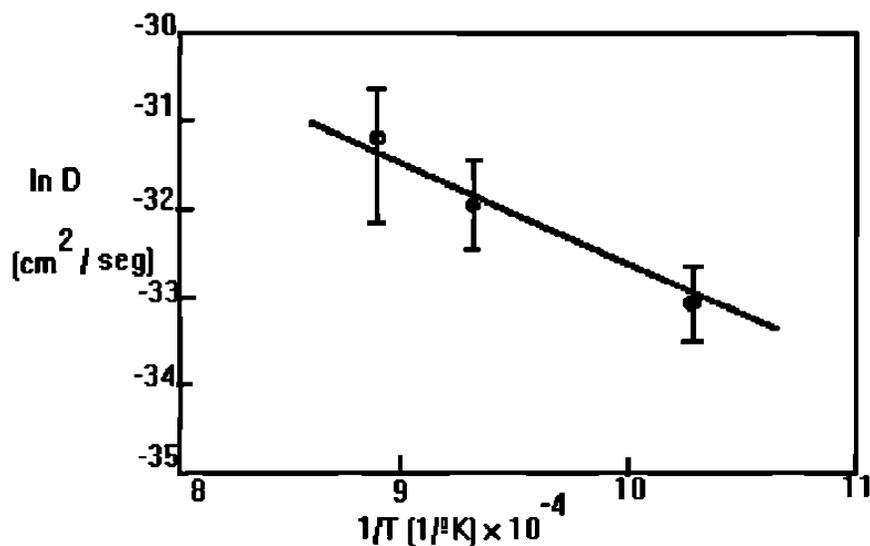


Figura 25.- Gráfica de ($\ln D$ contra $1/T$) para el cromo en aceros AISI 304.

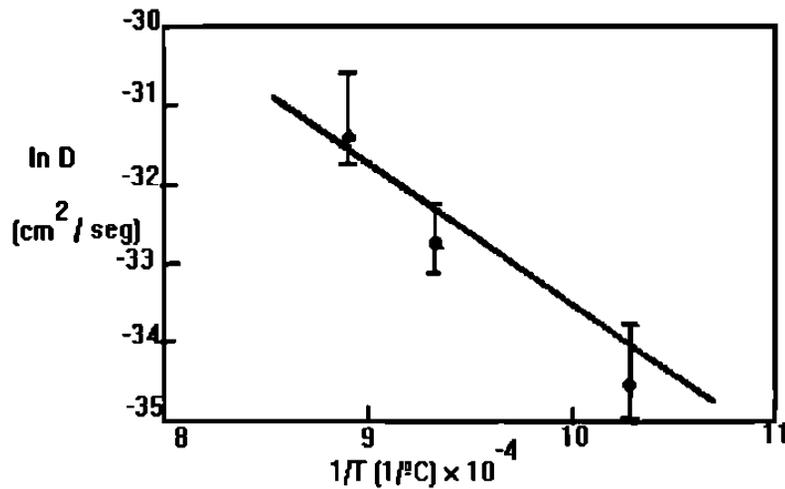


Figura 26.- Gráfica de ($\ln D$ contra $1/T$) para el cromo en aceros HP40 + Nb.

De las figuras 25 y 26 se obtiene $-Q/R$ y despejando se tiene la energía de activación. La tabla N° 7 muestra la energía de activación para los dos aceros analizados.

Material	Energía de Activación
AISI 304	100,000
HP40 + Nb	153,000

Tabla N° 7 Energía de Activación del cromo en aceros AISI 304 en (Joules/ mol)

La energía de activación es mayor en el acero HP40 + Nb que en el AISI 304.

El hecho de que la energía de activación del acero AISI 304 sea menor que la del HP40 + Nb, es debido en su mayor parte por la diferente composición química de los aceros. Mientras que en el AISI 304 se tiene 18% Cr y 8%Ni, en el HP40 + Nb se tiene 25%Cr, 35%Ni y 1%Nb, lo que hace que la red de este

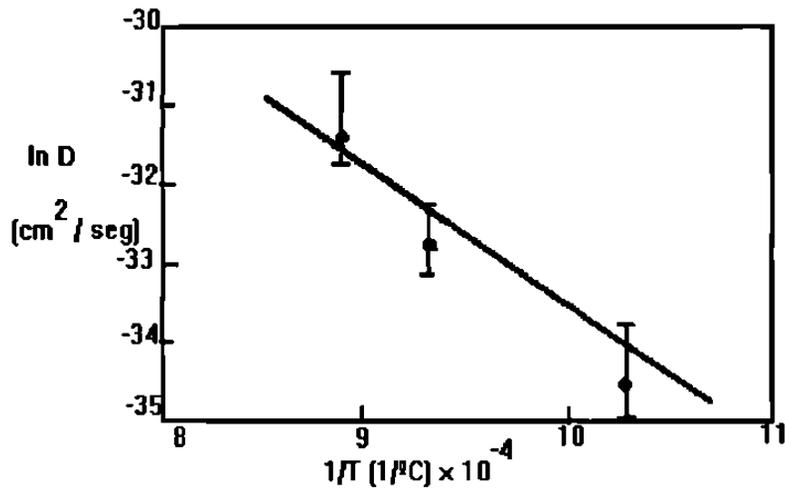


Figura 26.- Gráfica de (ln D contra 1/T) para el cromo en aceros HP40 + Nb.

De las figuras 25 y 26 se obtiene $-Q/R$ y despejando se tiene la energía de activación. La tabla N° 7 muestra la energía de activación para los dos aceros analizados.

Material	Energía de Activación
AISI 304	100,000
HP40 + Nb	153,000

Tabla N° 7 Energía de Activación del cromo en aceros AISI 304 en (Joules/ mol)

La energía de activación es mayor en el acero HP40 + Nb que en el AISI 304.

El hecho de que la energía de activación del acero AISI 304 sea menor que la del HP40 + Nb, es debido en su mayor parte por la diferente composición química de los aceros. Mientras que en el AISI 304 se tiene 18% Cr y 8%Ni, en el HP40 + Nb se tiene 25%Cr, 35%Ni y 1%Nb, lo que hace que la red de este

último este más distorsionada teniendo más obstáculos que hacen más difícil la difusión del cromo en el HP40 + Nb que en el AISI 304.

5.5.- CARBURIZACION INTERNA.

Viendo hacia el interior después de la capa decromizada aparecen unas bandas paralelas de carburos figuras 27 y 28, esto es debido a la migración hacia el interior del carbón que deja el cromo al salir a formar cromita y parte del que logra pasar de la superficie, mientras se mantiene la temperatura alta el carbón esta en forma de solución reacciona formando carburos internos preferencialmente en los la familia de planos (100), probablemente del tipo M_7C_3 o $M_{23}C_6$ y como están en planos paralelos así aparecen en el material. Por lo general estas zonas de carburización que están después de la capa decromizada se encuentran donde existe muy poca carburización interna preferencial.

Los aceros AISI 304 muestran mayor carburización interna después de la capa decromizada, (figura 27), que los aceros HP40 + Nb puesto que los primeros pueden absorber más carbón en la superficie difundiendo para luego formar carburos secundarios, en cambio los segundos (figura 28), debido al poco carbón que atrapa en la superficie presentan poca de carburización interna.

Algunos investigadores designan a la zona decromizada como zona decarburizada, se considera que se le puede llamar de cualquier forma según el interés que se tenga por una u otra.



Figura 27. Carburización interna en aceros AISI 304 (400 X). Atacada electrolyticamente.

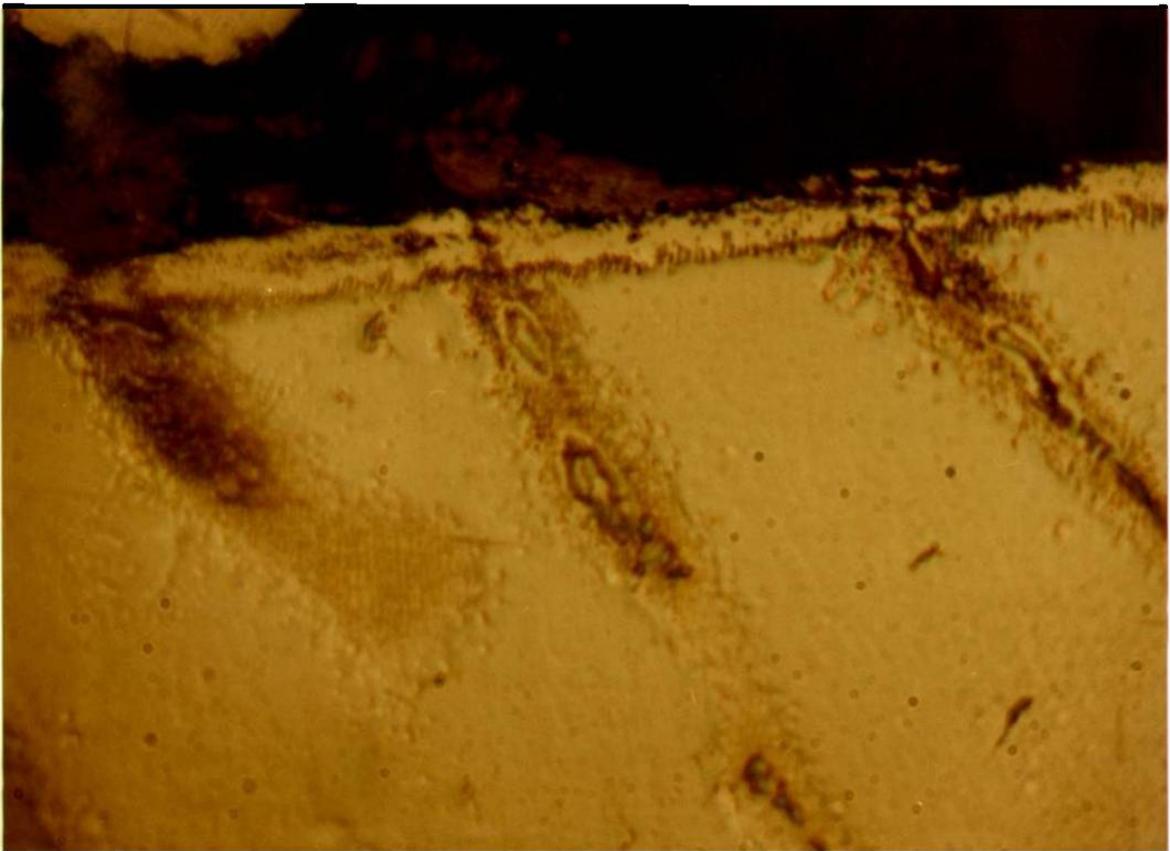


Figura 28. Carburización interna en un acero HP40 + Nb. (1000X). Atacada electrolyticamente.

5.6.- ACTIVIDAD DEL CARBON

Existen dos aspectos importantes con respecto a la actividad de carbón, el primero corresponde a la actividad en el gas y el segundo a la actividad en la superficie de la muestra.

5.5 a).- Actividad del carbón en el gas.

En la figura 29 se muestra la curva de ganancia en peso de una muestra de HP40 + Nb con actividad de carbón unitaria, Por otra parte la curva con actividad de 0.3 corresponde a la ganancia en peso que tendría la muestra con tal actividad.

Así, aceptando la expresión parabólica:

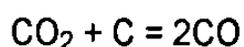
$$(\Delta W)^2 \Rightarrow f(a_c)k'$$

En donde: $f(a_c)$ puede ser lineal como lo propone J.F.Norton (Ref 14) en la figura 9.

	Gas I	GasII	Gas T
H ₂	70.53	--	50.51
H ₂ O	1.26	--	0.9
CO	15.05	--	10.77
CO ₂	6.59	0.13	4.74
CH ₄	4.71	89.15	24.63
N ₂	1.88	0.96	1.56
C _n H _{2(n+1)}	--	9.56	6.84

Tabla 8. Análisis de gases usados.

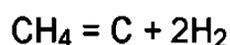
Ahora, tomando en cuenta los datos de Norton y Kneeshaw (Ref. 14) en los que reportan los resultados de un experimento con H₂O y CO (Tabla 8) con una actividad de carbón de 0.3 este investigador propone curvas que se encuentran bastante cercanas a las que se presentan en este trabajo con actividad unitaria, así lo que se puede deducir es que la actividad real del carbón está regida por varias reacciones fuera del equilibrio, de manera que la reacción Boudouard.



con la constante de equilibrio.

$$k_b = \frac{p_{\text{CO}}^2}{a_c p_{\text{CO}_2}} \quad a_c = \text{actividad del carbón.}$$

y la reacción para el rompimiento del metano.



con la constante de equilibrio.

$$k_m = \frac{p_{\text{H}_2}^2 a_c}{p_{\text{CH}_4}}$$

existen en competencia y no rigen de manera individual el valor de la actividad del carbón, de hecho, al suponer que la atmósfera utilizada está en equilibrio se

encuentra que debe depositar carbón (La actividad es unitaria en todo el rango de temperatura) como se muestra en la figura 30.

Por otro lado al considerar individualmente las reacciones anteriores (Boudouard y rompimiento de metano) y tomando el valor de la actividad del carbón como función de la constante de equilibrio y de la composición de la atmósfera, se presenta el caso mostrado en la figura 31. En esta figura se observa como al incrementar la temperatura la actividad gobernada por la reacción de Boudouard disminuye (lo cual resulta que el CO sea más estable a alta temperatura) en cambio con respecto a la reacción de rompimiento de metano ocurre lo contrario (el CH_4 es menos estable a alta temperatura). En esta gráfica se ha sobrepuesto una atmósfera con mayor contenido de metano con la finalidad de resaltar lo sensible que es la actividad del carbón a tal condición. En este punto se presenta una disyuntiva respecto a la participación de cada una de las reacciones en el proceso.

Algunos investigadores han trabajado con atmósferas compuestas exclusivamente de metano e hidrógeno de manera que no existen dudas sobre la actividad del carbón en la atmósfera y de paso, no se tiene oxígeno que favorezca la oxidación (punto que se discute posteriormente). Sin embargo, en las plantas industriales más comunes esta condición no es frecuente, ya que las atmósferas normalmente no son binarias.

Pruebas realizadas con gas T (Ref.23) en la que se tomaron muestras del gas a la salida del reactor muestran que la composición no corresponde a la de un gas en equilibrio (Tabla N° 9), de este análisis se desprende además que la reacción del rompimiento del metano no se lleva a cabo completamente, lo cual justifica en cierta forma que los resultados que se presentan en la figura 32 en

la que la ganancia en peso con una actividad supuestamente unitaria tiende a ser como la reportan Norton y Kneeshaw (Ref. 14) con una actividad de 0.3. En la figura 32 se muestra además la curva que se obtiene cuando se expone la muestra compuesta exclusivamente de CO. Esta prueba se llevo a cabo en un TGA (Termogravimetric Analyzer) e incluye el carbón depositado sobre la muestra.

	Gas a la salida	Gas al equilibrio
H ₂	66.69	81.16
H ₂ O	1.06	3.94
CO	11.44	8.09
CO ₂	2.56	1.93
CH ₄	16.65	3.09
N ₂	1.4	1.17
C _n H _{2(n+1)}	0.2	--

Tabla 9. Análisis de los gases en equilibrio y dentro de la cámara del reactor.

5.5 b).- Actividad del carbón en la superficie.

Si se acepta que la magnitud de la constante parabólica depende de la actividad del carbón en la atmósfera, se debe aceptar también que la diferencia entre las actividades del carbón en la muestra y en el gas proporcionan una fuerza motriz para que el fenómeno ocurra. Para considerar el aspecto que se refiere a la actividad del carbón en la muestra se puede aceptar la proposición de Gaskell (Ref. 24) en que la actividad en la austenita depende solamente de la composición y no de la temperatura mediante la expresión:

$$\ln a_c^\gamma = \ln \frac{N_c^\gamma}{N_{Fe}^\gamma} + 6.6 \left(\frac{N_c^\gamma}{N_{Fe}^\gamma} \right) \quad \text{ec. (6)}$$

en donde a_c^γ es la actividad del carbón en la austenita, N_c^γ y N_{Fe}^γ son respectivamente las masas (Molares) de carbón y hierro en la austenita. Sin embargo, el material aquí estudiado no puede ser considerado así, ya que existen concentraciones muy altas de otros aleantes, aunque los valores de actividad siempre son pequeños. Una forma más simple sería considerar la actividad del carbón en la muestra es nula y que la constante es solo el producto de la actividad del carbón en el gas. Aunque con varias atmósferas sería posible inferir el valor de la actividad del carbón en la muestra mediante :

$$k = k'(a_c^g - a_c^\gamma)$$

se dificulta por la incertidumbre de la actividad real del gas, es decir que esto solo sería válido en el caso de atmósferas binarias (ejem. C - CH₄) tal como experimentó Gaskell para proponer la ecuación 6. Otra manera de estimar la actividad del carbón sería mediante la figura 33 la cual muestra las curvas de isoactividad para un sistema hierro carbón.

5.6.- DIAGRAMAS DE ESTABILIDAD DE FASES.

En las pruebas realizadas se encontró que además de la carburización existía oxidación, esto explica porque la ganancia en peso se similar a la reportada por otros investigadores, aun cuando aquí la actividad del carbón es mucho menor.

El fenómeno de oxi-carburización puede ser descrito mediante diagramas de estabilidad de fases.

Las fronteras cinéticas se calculan modificando la actividad de las especies de manera que los dominios de fase coincidan con los datos experimentales, entonces mediante el auxilio de ambas herramientas se pueden construir diagramas de estabilidad de fases cuyas fronteras estén gobernadas por la cinética. Sin embargo esto es discutible porque condiciones de flujo pueden modificar la presión de equilibrio.

Para poder determinar la sensibilidad del diagrama a la actividad de las especies se asume en principio valores de actividad iguales a las concentraciones, resultando los diagramas de la figuras 34 a, b, c

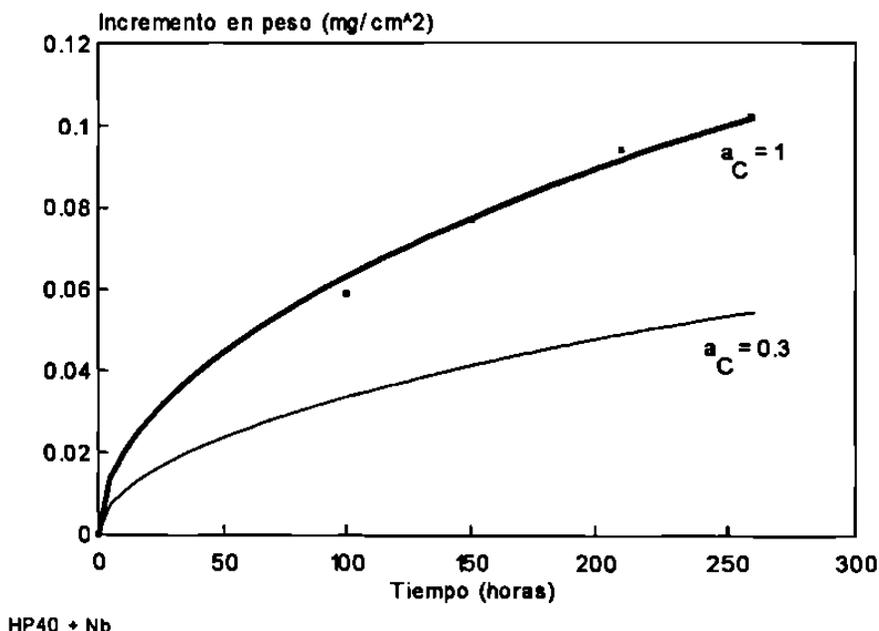


Fig. No. 29. Efecto de la Actividad de del carbón sobre la corrosión.

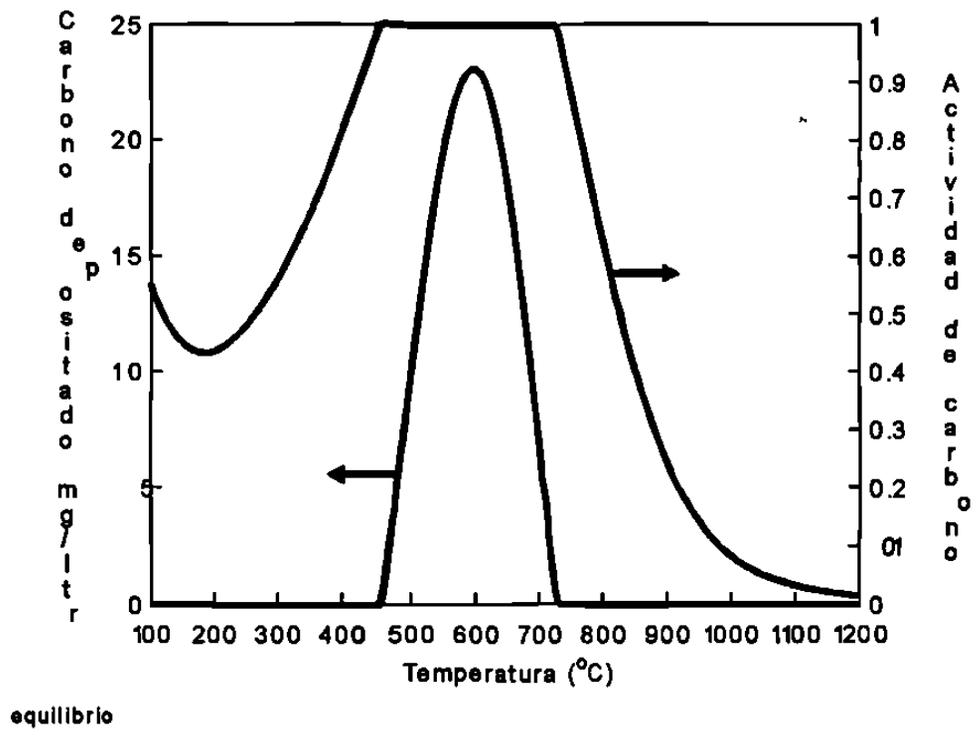


Figura 30. Potencial de carburización del gas R

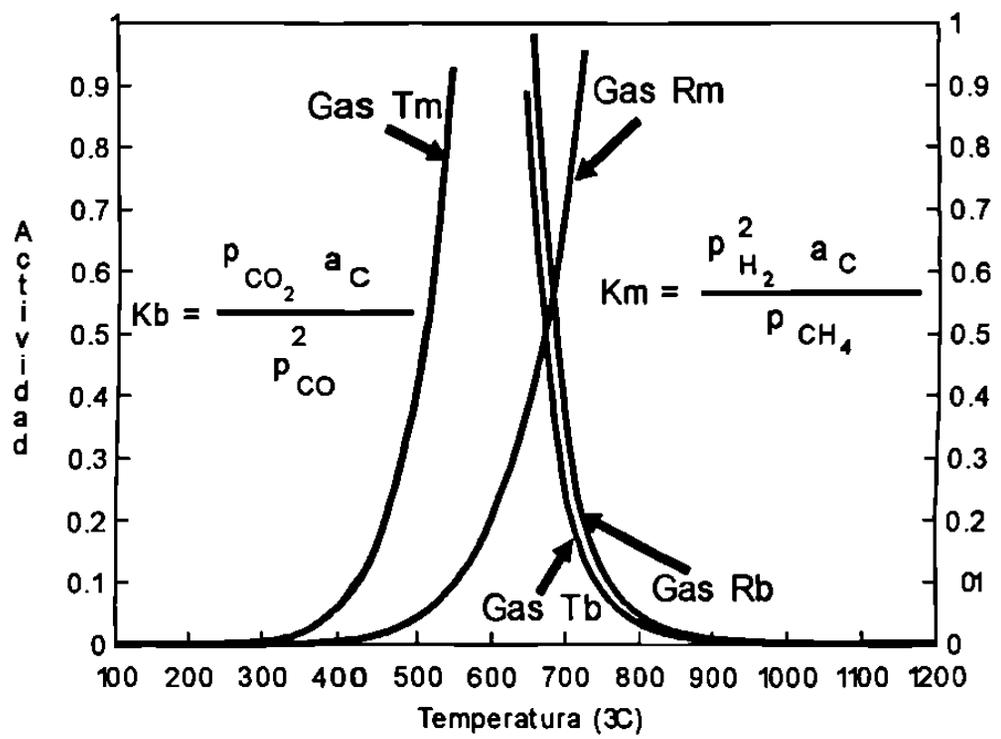


Figura 31. Actividad de carbón del gas T y del gas R como función de los equilibrios Boudouard y rompimiento de metano.

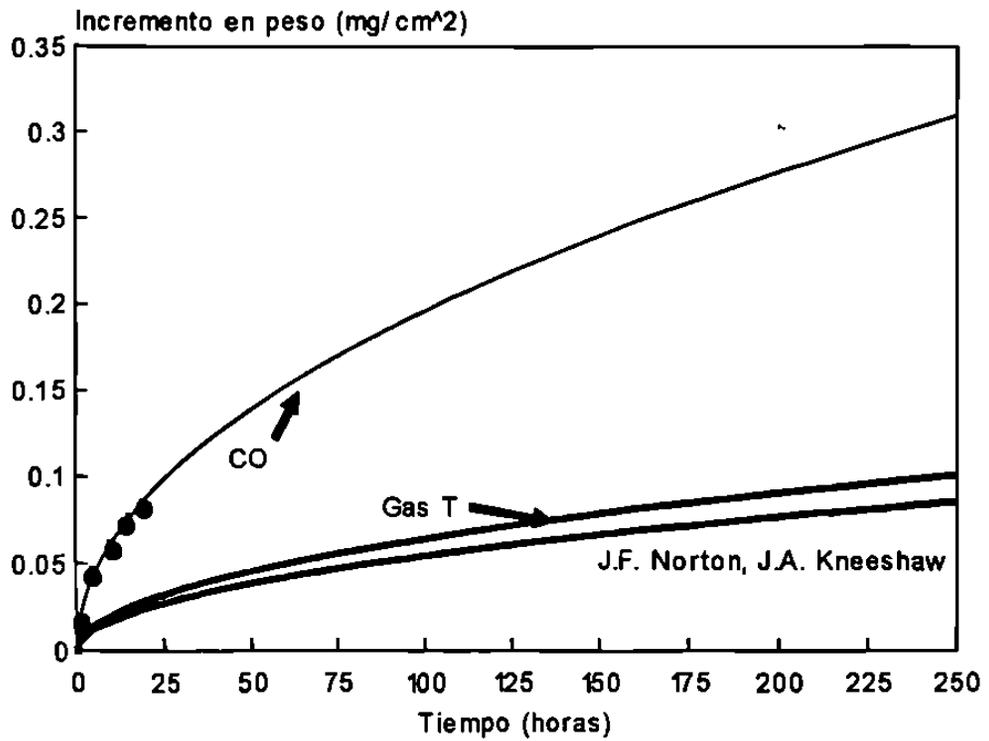


Figura 32. Ganancia en peso de muestras de HP40 + Nb sometidas a diferentes atmósferas

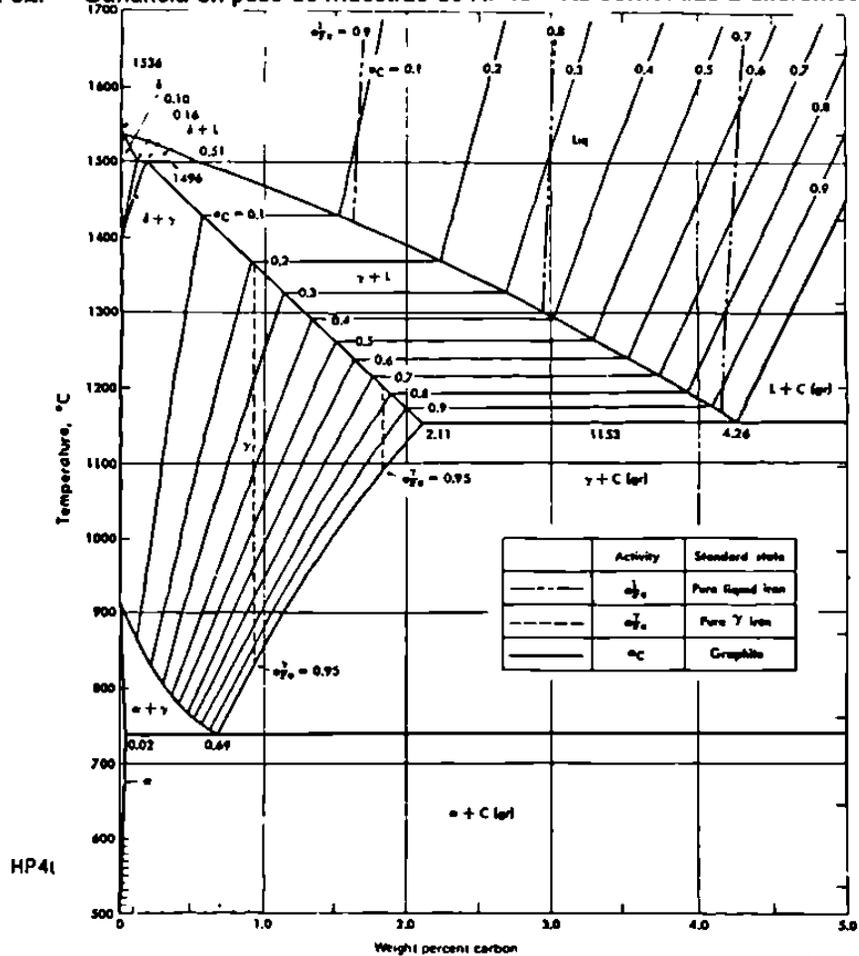


Figura 33. Diagrama para el sistema hierro carbón mostrando las líneas de isoactividad

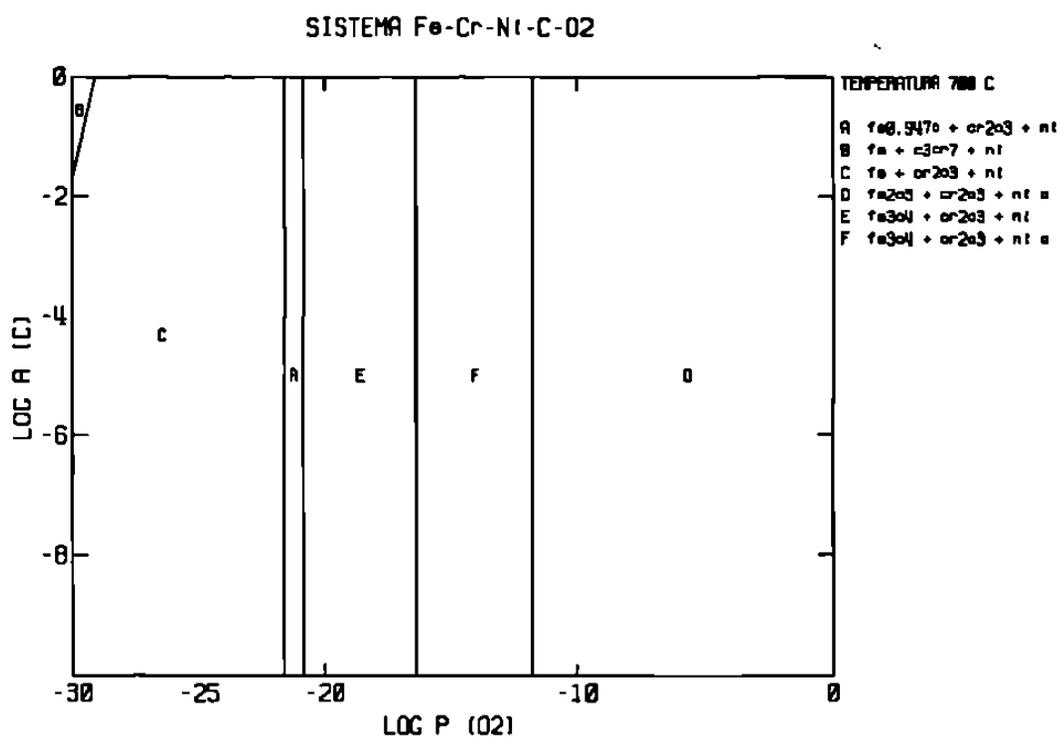


Figura 34 a). Diagrama de equilibrio de fases para Fe, Cr, Ni, C, O₂ a 700 °C

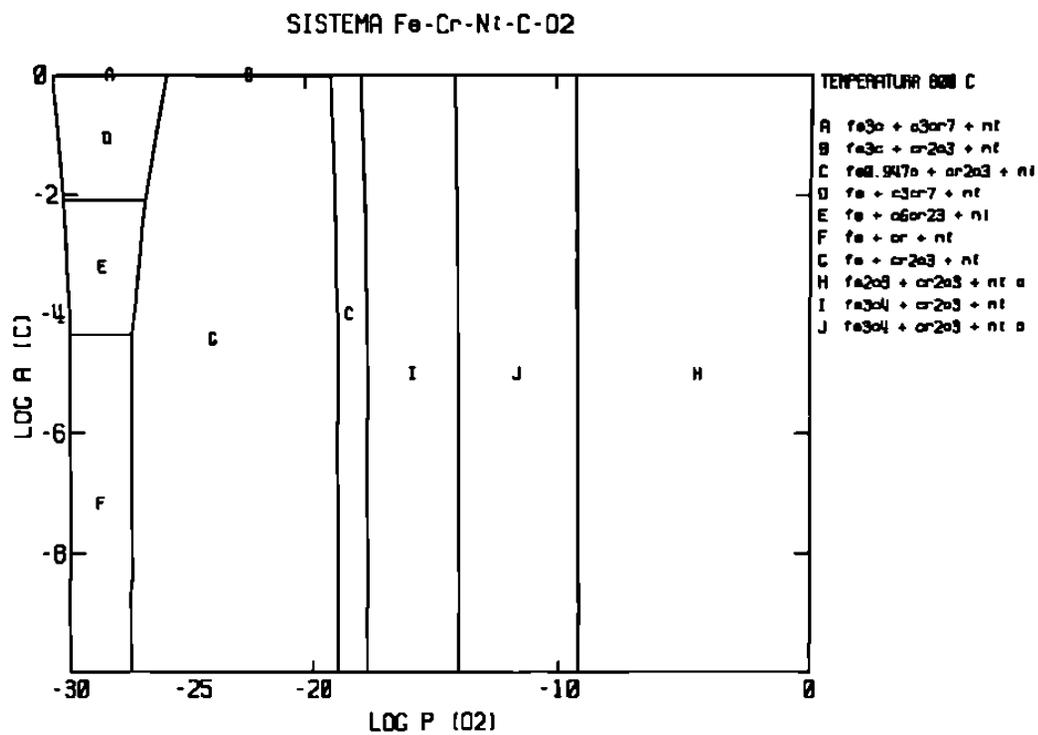


Figura 34 b). Diagrama de equilibrio de fases para Fe, Cr, Ni, C, O₂ a 800 °C

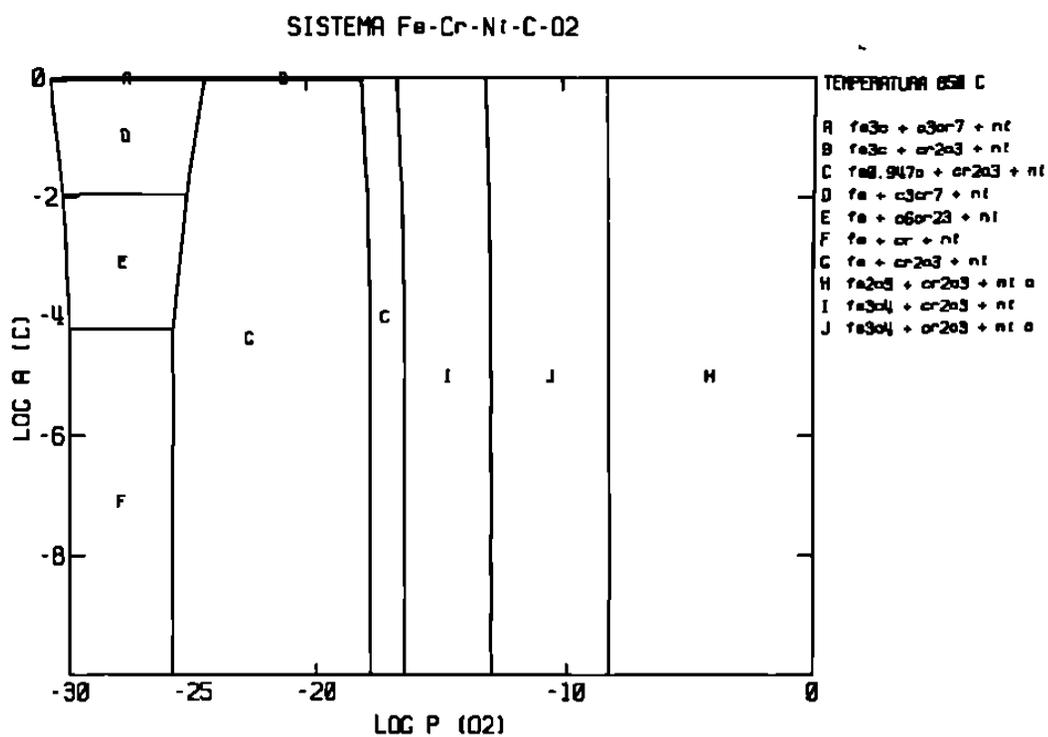


Figura 34 c). Diagrama de equilibrio de fases para Fe, Cr, Ni, C, O₂ a 850 °C

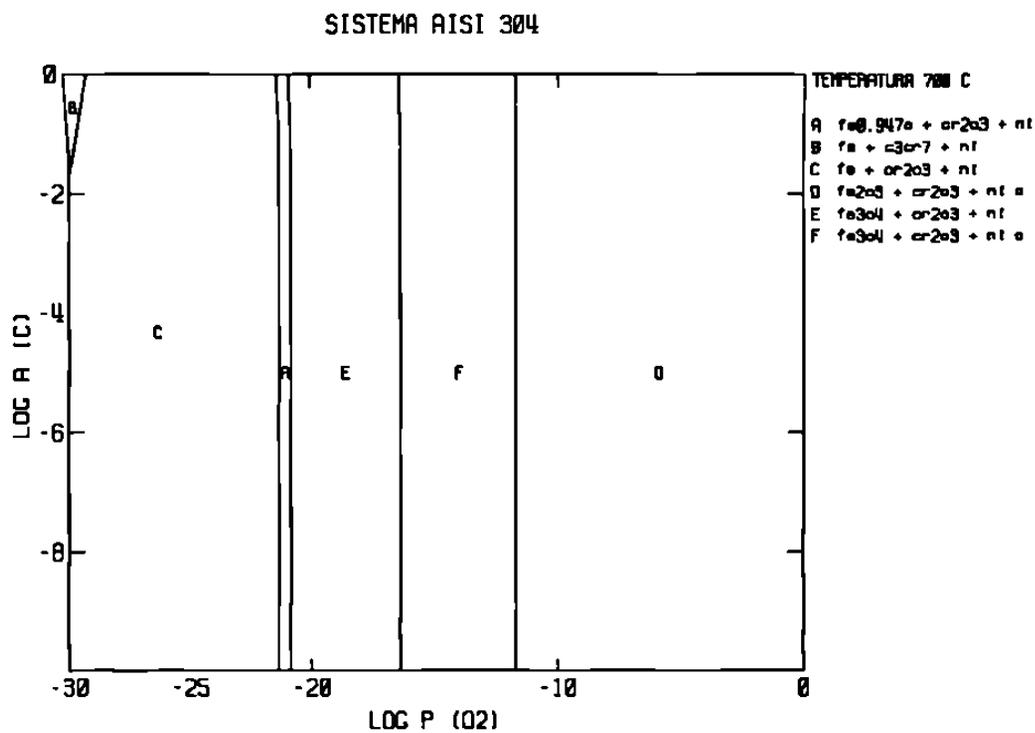


Figura 34 d). Diagrama de equilibrio de fases para aceros AISI 304 a 700 °C

SISTEMA AISI 304

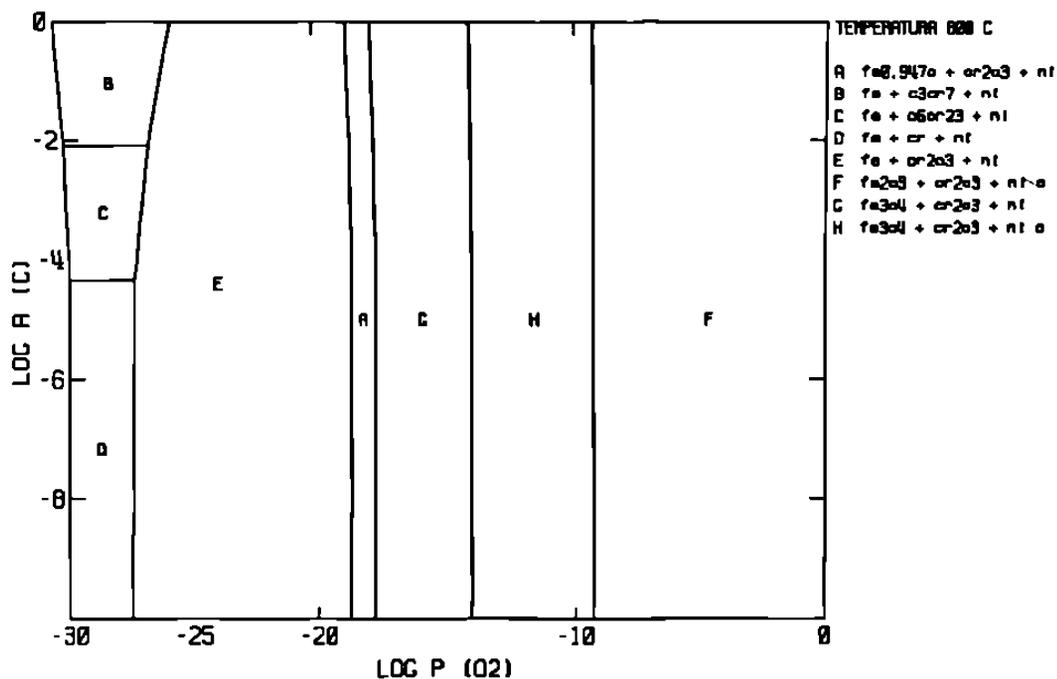


Figura 34 e). Diagrama de equilibrio de fases para aceros AISI 304 a 800 °C

SISTEMA AISI 304

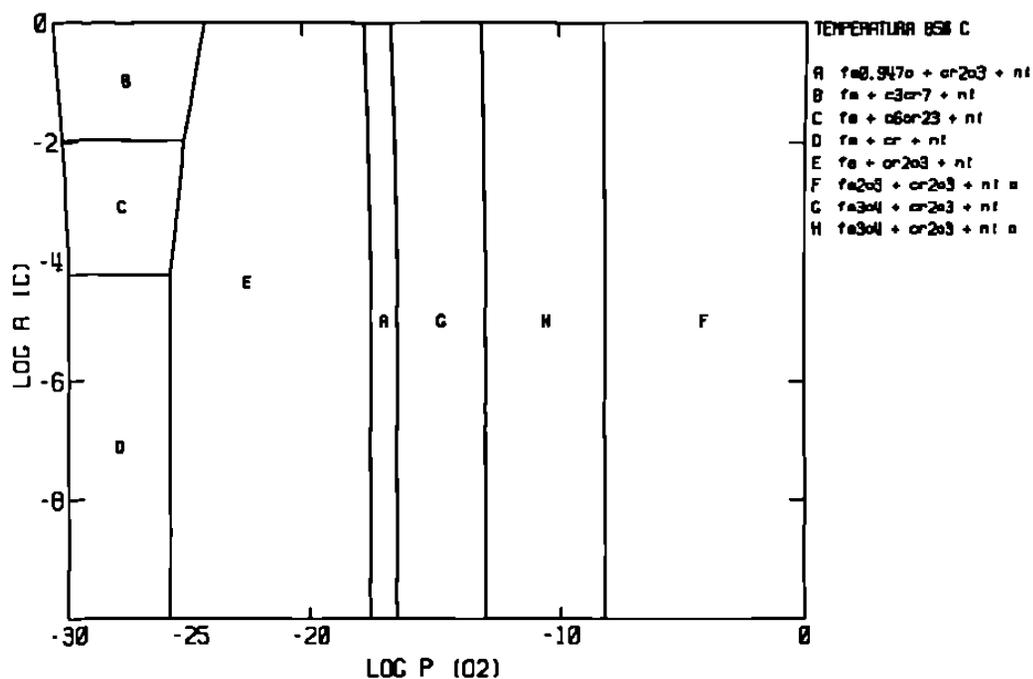


Figura 34 f). Diagrama de equilibrio de fases para aceros AISI 304 a 850 °C

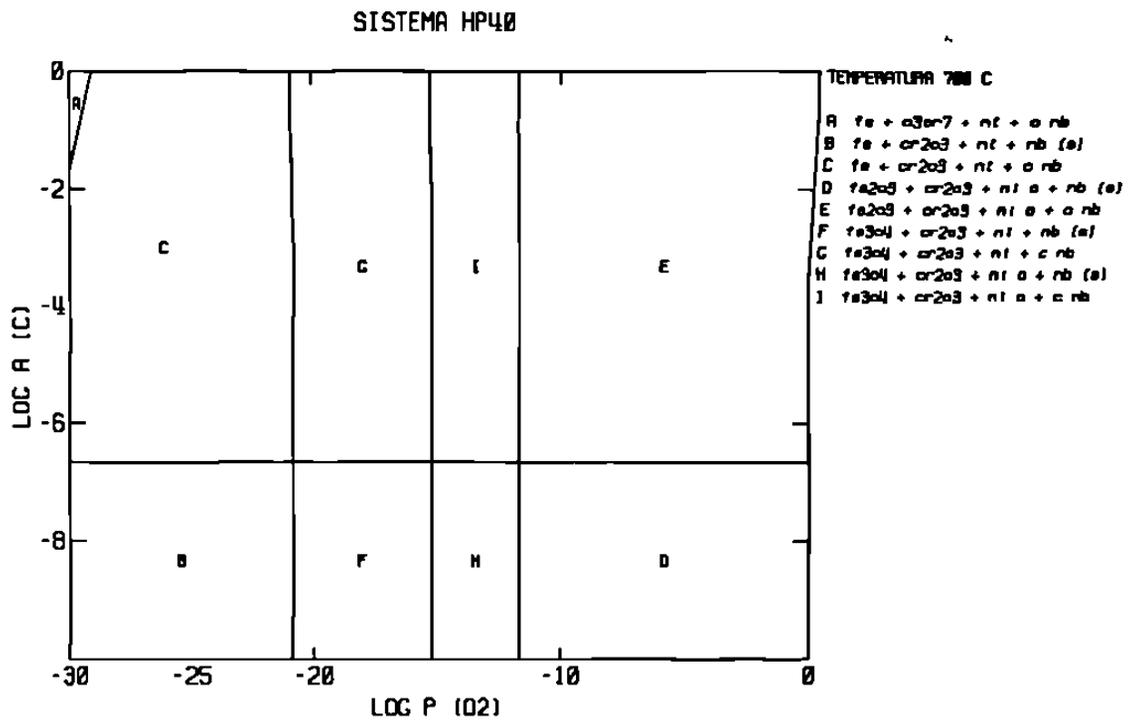


Figura 34 g). Diagrama de equilibrio de fases para aceros HP40 + Nb a 700 °C.

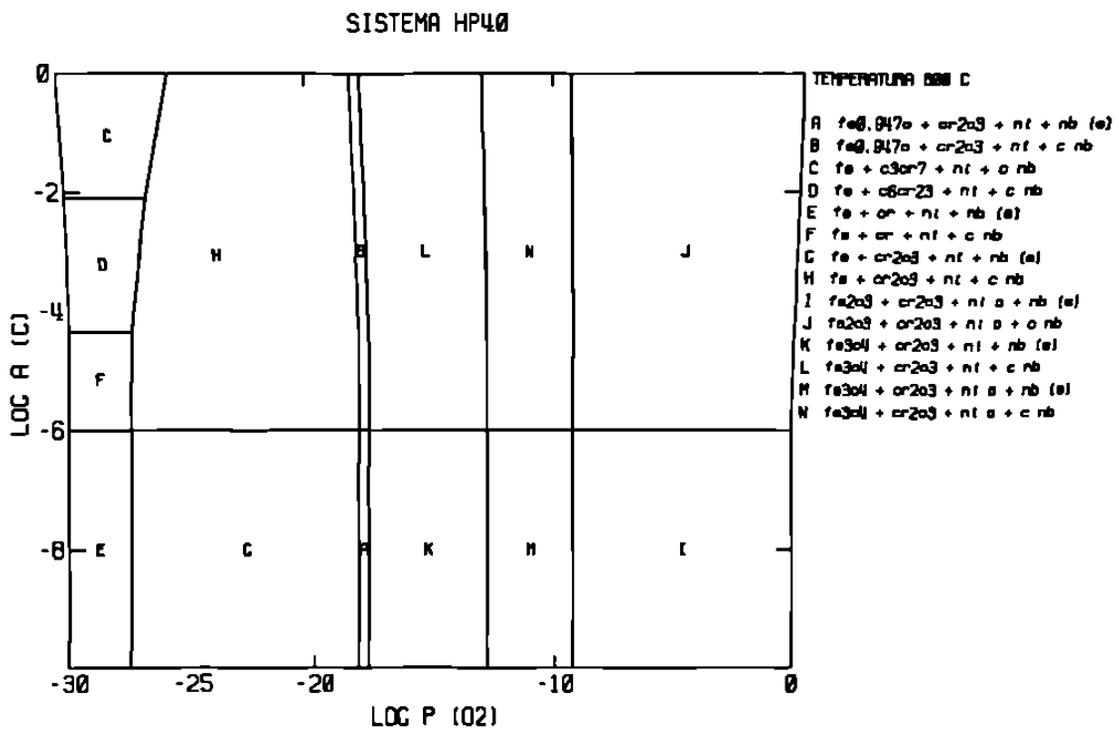


Figura 34 h). Diagrama de equilibrio de fases para aceros HP40 + Nb a 800 °C.

SISTEMA HP40

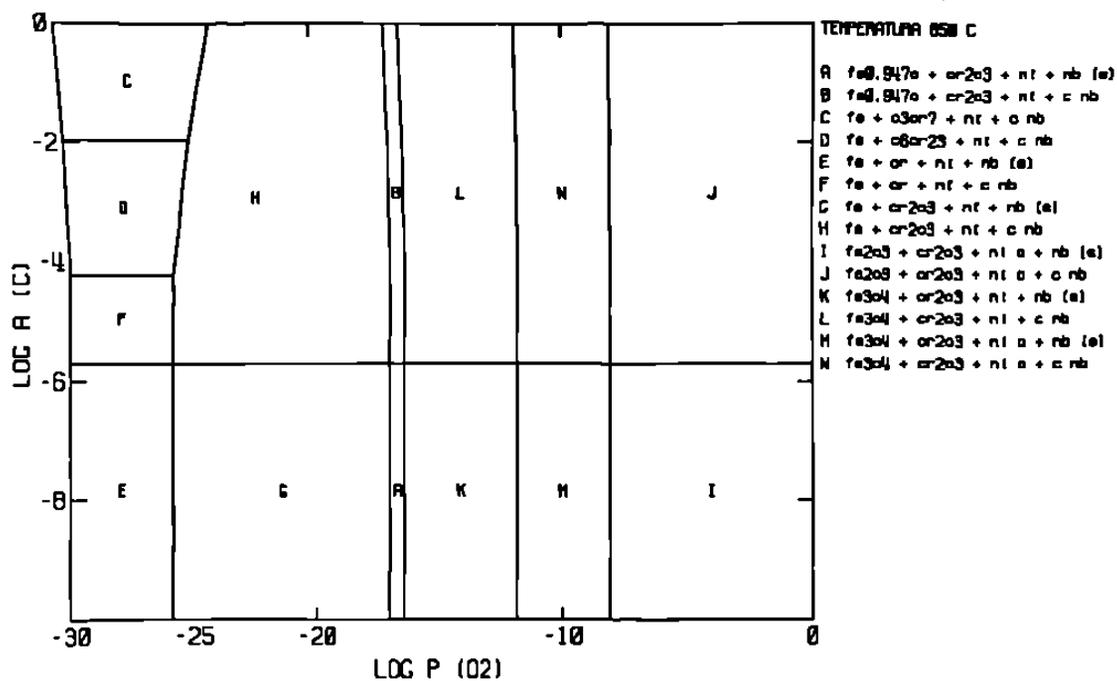


Figura 34 i). Diagrama de equilibrio de fases para aceros HP40 + Nb a 850 °C.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

- * El acero HP40 + Nb es más resistente a la oxi-carburización que el AISI 304
- * El mecanismo de la oxi- carburización es parabólico siguiendo el principio de la difusión.
- * La constante de rapidez en incremento en peso ($2k$) se eleva al incrementar la temperatura.
- * El cromo es fundamental para que el acero resista la oxi-carburización, debido que es el que emigra a la superficie a formar cromita, a mayor contenido de cromo, mayor resistencia a la oxi-carburización.
- * El espesor de la capa decromizada se incrementa en función del tiempo siguiendo un comportamiento parabólico, cumpliendo con un mecanismo difusional regido por la segunda ley de Fick.
- * El coeficiente de difusión es mayor en el acero AISI 304 que en el HP40 + Nb incrementándose en ambos aceros al elevar la temperatura.
- * La energía de activación es mayor en el acero HP40 + Nb que en el AISI 304.

REFERENCIAS

- 1.- B.Chalmers."Physical Metallurgy", John Wiley. New York 1959, p.445
- 2.- L. Pfeil,F. Iron and Steel Inst. 1929 p. 119,520
- 3.- C. Wagner,Z. Physik.Chem. 1933 b21,25
- 4.- Rhines,F.N. Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 1942 p.318
- 5.- Smallman,R.E. Modern Physical Metallurgy, Butterworths 1976
- 6.- West, John M. Corrosion y Oxidacion Fundamentos, Limusa,1986
- 7.- Uhlig, H. Corrosion and Corrosion Control, John Wiley, 1971
- 8.- Fontana and Greene, Corrosion Engineering, Mc Graw Hill, 1978
- 9.- R:W.Swindeman,M.Gold. Developments in ferrous alloy technology for high temperature service.,Journal of ressure Vessel Technology., may 1991, Vol. 113,pag.136/140

- 10.- K.Bongartz, D.F.Lupton, H.Schster. A Model to predict Carburization Profiles in high temperature alloys. Metallurgical Transactions A., ASM., Vol. 11a., Nov 1980., pag. 1883/1893.
- 11.- J.F.Norton, J.Barnes. High temperature carburization of nickel-chromium steels exposed to low-oxygen activity H₂-CH₄ atmospheres with and without the addition of sulphur-bearing species., Comm of the Eur Communities, Petten, Neth, 1982, pag 178-9
- 12.- J.F.Norton, L.Blidegn, S.Canetoli, P.D.Frampton. Factors affecting the high temperature carburization behaviour of chromium-nickel alloys in gaseous environments., Verlag Chemie GGmbH, D-6940 Weinheim, 1981
- 13.- B.S.Terry, J.Wright, D.J.Hall. A Model for prediction of carburisation in steels for ethylene production furnaces. Institution of Corrosion Science & Technology, Exeter House, 48 Holloway Head, Birmingham B1 1Nq, UK, 1987 211-234.
- 14.- J.F.Norton, J.A.Kneeshaw. The influence of alloy composition upon the corrosion behaviour of 25Cr-35Ni-Fe alloys exposed to mixed gaseous oxidising/sulphidising/carburising Atmospheres. Elsevier Applied Science Publishers, Crown House, Linton Road, Barking, Essex IG11 8JU, UK, 1987, 173-194.

- 15.- P.D.Bottomley, J.A.Kneeshaw, J.F.Norton.,High temperature corrosion of selected high alloys steels in carburising - sulphidising - oxidising atmospheres relating to coal conversion processes., Reactivity of solids, Part A, Dijon, France,aug 1984, 21-31.
- 16.- S.Kameswari., The application of DTA to hot corrosion studies of chromium and nickel powders and nimonic 80A., Journal of thermal analysis, Vol 31 (1986), 813-824.
- 17.- H.J.Grabke, P.Papaiacovou. Effects of alloying elements on the oxidation and sulfidation of Fe-Cr-Ni alloys., 8th European Congress on corrosion. Vol 1, Paris, France, Nov 1985, 19-21.
- 18.- D.J.Hall,M.Kamal, R.F.Atkinson. Carburisation behaviour of HK 40 steel in furnaces used for ethilene production. The IUPAC Conference on the Chemistry of Materials al high temperatures, Harwell,7-10 sep. 1981.
- 19.- G.W.Castellan, Fisicoquímica, Iberoamericana.
- 20.- R.F.Hochman, J.H.Burson. The Fundamentals of Metal Dusting., 31st Midyear Meeting of de of the American Petroleum Institute´s. Houston Texas. Mayo 10 1966
- 21.- J.O.Molina. Evolución Microestructural del Acero Refractario HP40 + Nb sometido a Altas Temperaturas, Tesis Doctoral, U.A.N.L. Mty, N.L. Mayo 1992.

- 22.- H.S.Carslaw,J.C.Jaeger,. Conduction of Heat in Solids, Oxford. 1976
- 23.- U.Ortiz, J.Aguilar, J.L.Cavazos,R.Viramontes, Carburization of HP40 and AISI 304 Alloys by Reducing Gas Atmospheres, 1993 Materials Week, TMS, Pittsburgh. Junio de 1993.
- 24.- D.R.Gaskell, Introduction to Metalurgical Thermodynamics, Mc. Graw Hill.

