

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA DE
ACEROS CON SILICIO Y COBRE

POR

GABRIELA MARGARITA MARTÍNEZ CÁZARES

T E S I S

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

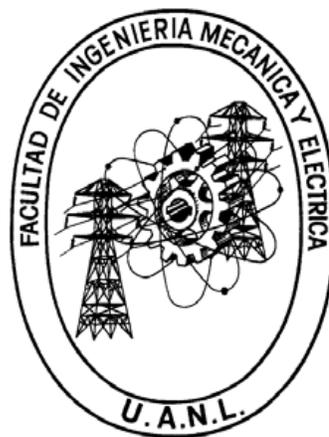
CIUDAD UNIVERSITARIA

JULIO DE 2011

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA DE
ACEROS CON SILICIO Y COBRE

POR

GABRIELA MARGARITA MARTÍNEZ CÁZARES

T E S I S

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

CIUDAD UNIVERSITARIA

JULIO DE 2011

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 “**Oxidación a Alta Temperatura de Aceros con Silicio y Cobre**” realizada por la Ing. Gabriela Margarita Martínez Cázares sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales

El Comité de Tesis

Asesor

Dr. Nelson Federico Garza Montes de Oca

Coasesor

Dr. Rafael Colás Ortiz

Coasesor

Dr. Juan Genescá Llongueras

Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera

San Nicolás de los Garza, N. L., Julio del 2011

DEDICATORIA

A Dios por darme la oportunidad de vivir esta linda experiencia, por permitirme crecer profesionalmente y poner en mi camino las personas indicadas que contribuyeron a que esto se llevara a cabo.

Además, con todo mi amor, admiración y respeto a mis padres, que han sido un apoyo incondicional a lo largo de mi vida y un gran ejemplo a seguir.

A mi hermano que amo con todo mi corazón y es el mejor regalo que mis padres y Dios me pudieron regalar.

A Diego que aparte de ser mi novio, ha sido mi amigo, compañero laboral, maestro y un gran apoyo para la realización de esta tesis.

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. Al Fondo de Cooperación Internacional en Ciencia y Tecnología (FONCICYT) por su apoyo económico en particular para la realización de este proyecto.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME), a la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT), por facilitar sus equipos e instalaciones durante el desarrollo del proyecto.

Al Dr. Nelson F. Garza Montes de Oca por, aparte de ser un gran maestro, ser un gran amigo y transmitirme sus conocimientos con paciencia, dedicación y motivarme en todo momento a seguir adelante. También, por a lo largo de todo el proyecto estar conmigo enseñándome a realizar las cosas por medio del ejemplo.

Al Dr. Rafael Colás, mi padre en la ciencia, por invitarme a trabajar en el proyecto, apoyarme incondicionalmente en todo momento y confiar en mí. Asimismo, por siempre tener un chiste o comentario de aliento en momentos de desesperación.

A la Dra. Martha Guerrero, el Dr. Luis Leduc y el Dr. Alberto Pérez que me apoyaron, me brindaron su confianza, confiaron en mí y se ganaron sin duda alguna mi cariño y admiración.

A todos mis amigos que a lo largo de estos dos años han vivido conmigo esta nueva aventura que Dios me regalo y estuvieron al pendiente de mí, echándome porras para que terminara a tiempo.

ÍNDICE

RESUMEN

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES	5
2.1 Termodinámica de la Formación de Óxidos	5
2.2 Diagramas de Ellingham	7
2.3 Mecanismos de Oxidación	10
2.3.1 Defectos de estructura en los óxidos	10
2.3.2 Tipos de óxidos según sus defectos	11
2.3.2.1 Óxidos tipo “n”	11
2.3.2.2 Óxidos tipo “p”	13
2.4 Difusión Iónica	15
2.4.1 Mecanismos de difusión	15
2.4.1.1 Mecanismo de intercambio	17
2.4.1.2 Mecanismo de anillo	17
2.4.1.3 Mecanismo intersticial	17
2.4.1.4 Movimiento de átomo intersticial	17
2.4.1.5 Mecanismo de vacancia	18
2.5 Ley de Fick	18
2.6 Efecto Kirkendall	19

2.7 Comportamiento de Óxidos	20
2.7.1 Cinética de oxidación logarítmica	22
2.7.2 Cinética de oxidación parabólica	24
2.7.3 Cinética de oxidación lineal	25
2.7.4 Cinética de oxidación combinada	26
2.7.5 Teoría de Wagner	27
2.8 Oxidación de Metales Puros	30
2.8.1 Oxidación del hierro	30
2.8.2 Oxidación del silicio	32
2.8.3 Oxidación del cobre	35
2.9 Oxidación Interna	37
2.10 Métodos de Medición	38
2.11 Métodos de Caracterización	40
CAPÍTULO 3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	42
3.1 Introducción	42
3.2 Diseño de Experimentación	43
3.2.1 Caracterización del material recibido	43
3.2.2 Cinética de oxidación	46
3.2.2.1 Oxidación en bobina del inductor	47
3.2.2.2 Análisis termogravimétrico	53
3.2.3 Estudio de morfología superficial de óxidos obtenidos	56
3.3 Plan Experimental	57
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
4.1 Caracterización Microestructural de los Aceros	59
4.1.1 Microscopía óptica (MO)	59

4.2 Cinética de Oxidación	61
4.2.1 Introducción	61
4.2.2 Cinética de crecimiento de óxidos en bobina de inducción	62
4.2.2.1 Acero con silicio	62
4.2.2.2 Acero con cobre	66
4.2.3 Estudio termogravimétrico (TGA)	70
4.2.3.1 Acero con silicio	71
4.2.3.2 Acero con cobre	73
4.2.4 Caracterización de óxidos formados	75
4.2.4.1 Acero con silicio oxidado a 950°C	76
4.2.4.2 Acero con silicio oxidado a 1100°C	82
4.2.4.3 Acero con silicio oxidado a 1150°C	88
4.2.4.4 Acero con cobre oxidado a 950°C	93
4.2.4.5 Acero con cobre oxidado a 1100°C	99
4.2.4.6 Acero con cobre oxidado a 1150°C	106
4.3 Morfología superficial de óxidos obtenidos	114
4.3.1 Morfología superficial del acero con silicio oxidado a 1150°C	115
4.3.2 Morfología superficial del acero con cobre oxidado a 1150°C	120
CAPITULO 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	126
5.1 Conclusiones	126
5.2 Trabajo futuro	128
REFERENCIAS	130
LISTA DE TABLAS	136
LISTA DE FIGURAS	137
APÉNDICE A	148

APÉNDICE B	153
APÉNDICE C	156
APÉNDICE D	160
APÉNDICE E	170
RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO	174

RESUMEN

La oxidación isotérmica, de dos aceros con bajo contenido de carbono (0.001% a 0.085%wtC) que contienen altos contenidos de silicio (2.42%wtSi) y cobre (0.31%wtCu), fue estudiada mediante análisis con el fin de determinar su cinética de oxidación, la cual para ambos materiales fue regida por un comportamiento parabólico. Los aceros fueron oxidados en una bobina de inducción y expuestos a tres diferentes temperaturas, representativas de procesos de manufactura como la laminación en caliente del acero, durante tres diferentes tiempos de oxidación (5, 10 y 20 min) en atmósfera oxidante (aire convencional) y después de su oxidación fueron enfriadas por convección forzada (aire). Las fases de óxido formadas en la capa durante la oxidación isotérmica fueron caracterizadas usando microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis de rayos-x (EDAX). La microestructura de las capas de óxido formadas depende del contenido de silicio en cada acero, además se observó enriquecimiento de cobre a 1100°C especialmente al exponerlo durante 20 minutos. El efecto de los altos contenidos de los elementos aleantes en la cinética de oxidación, la microestructura de los óxidos en la capa formados en ambos aceros es estudiado por las teorías de mecanismos de oxidación y discutido en este trabajo.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Los metales y en particular los aceros al ser expuestos a altas temperaturas presentan transformaciones de fase, cambio de cristalografía, oxidación y diversos fenómenos los cuales varían dependiendo de la temperatura, atmósfera, tiempo y esfuerzos a los cuales sean sometidos o trabajados.

Se da el nombre de aceros aleados a los aceros que además de los elementos principales (hierro, carbono, cromo, níquel, vanadio), contienen también cantidades relativamente importantes de otros elementos como silicio y manganeso. La función primordial de los elementos de aleación es la de facilitar su procesado y obtener las propiedades adecuadas según el uso que los productos de acero vayan a tener.

El proceso de fabricación de productos de acero normalmente incluye etapas de calentamiento de piezas de este material hasta temperaturas cercanas a los 1200°C. Estas operaciones normalmente tienen como fin principal homogenizar la microestructura del material y facilitar su procesamiento o bien tratarlo térmicamente con el fin de obtener ciertos componentes microestructurales.

La afinidad del hierro y el oxígeno a esas temperaturas es muy alta, lo que se refleja como la oxidación de la superficie del acero a una rapidez, normalmente controlada por la temperatura. La oxidación de la superficie de los aceros complica los procesos de trabajo y genera pérdidas en el volumen de la pieza, lo que afecta la calidad superficial del acero, y eventualmente el daño de las herramientas de trabajo utilizadas para procesarlo.

En la actualidad, el proceso de reciclaje de automóviles como una opción para obtener chatarra así como la necesidad de bajar los consumos de energía, se abre un campo importante en la investigación de aceros con cobre y silicio.

El estudio de la oxidación de acero a alta temperatura es importante para conocer:

- a) Como reaccionan los metales al ser expuestos a una atmósfera o una temperatura en particular.
- b) Como controlar su reacción con el oxígeno u otros gases que contienen oxígeno.
- c) Como se puede proteger un metal contra este fenómeno.
- d) Como seleccionar la composición química de los materiales adecuados que serán expuestos a alta temperatura.

El cobre en el acero es considerado como un elemento contaminante, difícil de remover y causante de problemas técnicos en procesos siderúrgicos como la laminación de acero en caliente. Esto es debido a que las temperaturas del proceso superan el punto de fusión de este metal, permaneciendo en estado líquido sobre la superficie y dificultando los procesos de reducción de espesor del acero [1].

Por otra parte, la presencia de silicio en los aceros, mejora las propiedades eléctricas de los aceros que contienen este material. Además, incrementa su resistencia a la oxidación debido a la formación de un óxido protector llamado fayalita (Fe_2SiO_4), pero éste normalmente tiende a incrustarse en el acero durante la laminación en caliente, lo que dificulta el proceso de remoción en el decapado de la cinta y produce pérdidas considerables de material [1].

En este trabajo se propone el estudio de la oxidación a alta temperatura que se presenta en aceros bajo condiciones de temperatura similares a las encontradas en los procesos de laminación en caliente con el fin de observar y determinar, el efecto de los elementos aleantes cobre y silicio en la rapidez de formación de óxidos y las fases de óxido presentes en la capa una vez formada.

1.2 Objetivo General de la Investigación

Estudiar la cinética de formación de óxidos en la superficie de aceros con silicio y con cobre al ser expuestos a altas temperaturas en atmósferas oxidantes utilizando una matriz de variación de tiempo y temperatura de exposición.

1.2.1 Objetivos Específicos

- a) Analizar la cinética de formación y crecimiento de los óxidos formados a altas temperaturas en los aceros.
- b) Determinación de las fases que componen dichos óxidos.
- c) Estudio del comportamiento de las fases formadas y como afectan los aceros.

1.3 Hipótesis

Variando las condiciones y los tiempos de exposición del acero a alta temperatura es posible reducir, controlar y en algunos casos evitar la oxidación de los aceros al trabajarse en procesos industriales tales como la laminación en caliente.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Termodinámica de la Formación de Óxidos

Los aceros al ser sometidos a altas temperaturas presentan fenómenos importantes como transformaciones de fase y oxidación de la superficie dependiendo de la temperatura, atmósfera y del estado de esfuerzos a los cuales sean sometidos.

La oxidación es un fenómeno común que se presenta al exponer un metal a altas temperaturas. La oxidación de un metal o de una aleación se lleva a cabo cuando se calienta a alta temperatura en una atmósfera rica en oxígeno o compuestos que contienen este elemento tales como vapor de agua, aire o un gas de combustión como CO y CO₂ entre otros. El producto de la reacción entre un sistema metálico y oxígeno, es llamado óxido.

La oxidación se describe como una interacción química que se lleva a cabo entre un metal (M) y el oxígeno (O₂) y puede representarse en su forma más simple por la siguiente ecuación:



donde los subíndices *s* y *g* denotan el estado físico en que se encuentra el elemento en estado sólido y gaseoso respectivamente. Termodinámicamente la reacción se encuentra estable y el óxido se formará por lo regular en la superficie del metal (interfase metal-gas). Esto ocurre cuando el potencial del oxígeno que se encuentra en el ambiente o en la atmósfera oxidante, es mayor que la presión parcial en equilibrio que se encuentra en el óxido formado.

La presión parcial en equilibrio del oxígeno, también es llamada presión de disociación del óxido en equilibrio con el metal y se determina por medio de la energía libre de formación del óxido. La energía libre de la reacción de formación del óxido (Ec.2.2), puede determinarse de la siguiente manera:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln \left(\frac{a_{MO_2}}{a_M p_{O_2}} \right) \quad \text{Ec.2. 2}$$

donde ΔG° es la energía libre de Gibbs, a_{MO_2} y a_M son las actividades del óxido y del metal respectivamente, p_{O_2} la presión parcial de oxígeno del sistema, R y T son la constante universal de los gases y la temperatura en unidades absolutas respectivamente. La actividad en las aleaciones metálicas está dada por $a_M = \gamma_M X_M$, donde γ_M es el coeficiente de actividad del metal y X_M es la

fracción molar del metal (M) en la aleación. Si se considera con un comportamiento ideal, la oxidación de la aleación, γ_M será igual que la unidad. Sustituyendo en Ec. 2.2 se tiene:

$$\Delta G^o = RT \ln p_{O_2} \quad \text{Ec.2. 3}$$

o en:

$$p_{O_2} = \exp\left(\frac{\Delta G^o}{RT}\right) \quad \text{Ec.2. 4}$$

de la expresión en la Ec.2.4, se puede determinar la presión parcial del oxígeno en equilibrio con el óxido, desde la energía libre de formación.

2.2 Diagramas de Ellingham

La determinación exacta de las condiciones bajo las cuales tendrá lugar la formación de un óxido requiere involucrar variables termodinámicas de importancia.

Los diagramas de Ellingham permiten conocer en que momento se llevará a cabo una reacción de oxidación o de reducción, partiendo de variables termodinámicas conocidas como la temperatura, la energía libre y la presión parcial del ambiente en que se encuentra expuesto el metal. Además, estos diagramas son útiles para comparar directamente la estabilidad de los óxidos. En este caso, entre más negativo sea el valor de la energía libre de Gibbs (ΔG^o), es decir, entre más abajo del diagrama se localice, se considera que la reacción de formación del óxido es más estable.

Estos diagramas trazan la energía libre de formación (ΔG°) en función de la temperatura y las presiones de varios gases como se muestra en la Figura 2.1.

Las líneas en el diagrama presentan cambios en su pendiente en los puntos donde se lleva a cabo un cambio de transformación de fase en el metal. La transformación produce un cambio en las curvas causado por un cambio de estado como: licuefacción, ebullición, entre otros.

La estabilidad relativa de los óxidos en cierto sistema termodinámico, se puede determinar directamente a partir de la posición que ocupan en el diagrama, como se mencionó anteriormente. Por ejemplo, en la Figura 2.1 se puede ver que el CaO es el óxido más estable, ya que se encuentra en la posición más baja del diagrama y así mismo, se puede apreciar que el Cu_2O , es el menos estable por su posición superior en el diagrama.

Los diagramas de Ellingham pueden, construirse para cualquier clase de compuestos. Además de óxidos, es posible graficar el comportamiento de sulfuros, nitruros y carburos.

La principal desventaja de estos diagramas, es que sólo indican si es posible que una reacción de oxidación se lleve a cabo partiendo de datos como la presión parcial del oxígeno y de la temperatura, mas no indican a que velocidad sucede este fenómeno, es decir, no proporcionan la cinética de la reacción. Además, no indican la secuencia de reacción de los óxidos cuando más de uno es posible. Los gráficos y cálculos de la cinética de oxidación se logran a partir de datos termodinámicos y tasas de crecimiento.

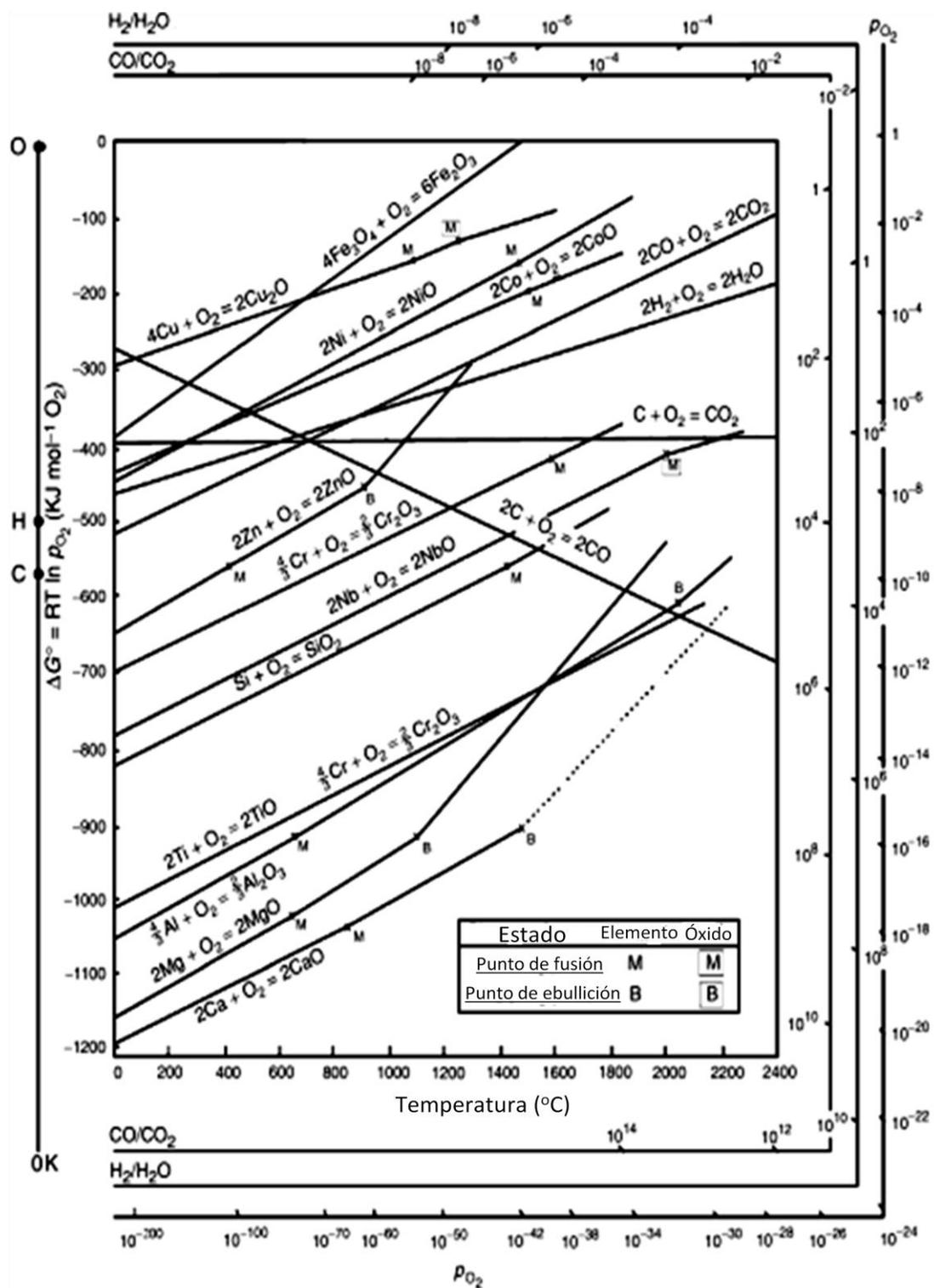


Figura 2.1 Energía libre de formación de algunos óxidos en función de la temperatura [1]

2.3 Mecanismos de Oxidación

La clasificación de los óxidos según los defectos presentes en sus estructuras se presenta en esta sección. Además, la influencia de estos defectos en los mecanismos por el cual las capas de óxido en sistemas metálicos crecen, es descrita a continuación.

2.3.1 Defectos de estructura en los óxidos

Al exponer un metal a altas temperaturas este reacciona con el oxígeno, fenómeno que se representa mediante la formación de capas de óxido en la superficie del metal. La oxidación de un metal se lleva a cabo mediante el movimiento iónico del metal a través de la capa por medio de difusión en el estado sólido, el cual no puede realizarse si no existieran defectos cristalinos en el material que permitieran tal movimiento.

Un sólido cristalino es aquel en el cual sus átomos, cationes o aniones están perfectamente acomodados en su celda unitaria. Cabe mencionar que un sólido perfecto existe sólo a temperaturas cercanas al cero absoluto, por lo que a temperatura ambiente, un sólido puede presentar diferentes tipos de defectos puntuales que pueden ser vacancias o elementos en posiciones intersticiales.

En general, los óxidos son considerados como semiconductores debido a que presentan conducción iónica y electrónica, es decir movimiento de iones y electrones a través de ellos con el fin de que la capa crezca. Es importante

mencionar que la clasificación de los óxidos como semiconductores, se basa de acuerdo al tipo de defecto iónico que estos presentan.

2.3.2 Tipos de óxidos según sus defectos

Los compuestos no estequiométricos son aquellos que no presentan proporciones equilibradas de sus componentes, al contrario de un compuesto estequiométrico que presenta una proporción definida o carácter neutro. Un compuesto no estequiométrico es considerado un semiconductor, como los óxidos.

Según su comportamiento los óxidos se dividen en dos clasificaciones: semiconductores positivos (óxidos tipo “p”) y semiconductores negativos (óxidos tipo “n”).

2.3.2.1 Óxidos tipo “n”

Este tipo de óxidos son llamados semiconductores tipo “n” (negativos), se presentan de dos maneras 1) por exceso de iones de metal y 2) por déficit de aniones en la celda unitaria

Los óxidos tipo “n” que tienen exceso de metal presentan cationes intersticiales en la celda unitaria, debido a que los átomos regularmente son más pequeños que el oxígeno, se acomodan en los intersticios de la red. Moore

[2] sugirió que el BeO puede ser el mejor ejemplo de esto, debido a que el pequeño tamaño del ion berilio le permite su difusión intersticial en el óxido.

Wagner [3] propuso que el exceso de cationes y un número equivalente de electrones están colocados en los intersticios en la red, debido a las vacancias aniónicas en la red, por lo tanto, se podría ejemplificar claramente que tendría falta de O^{2-} para reaccionar con el metal.

Los óxidos conducen la electricidad por medio del movimiento de electrones libres y vacancias aniónicas, por lo que presentan una disminución en la conductividad eléctrica al aumentar la presión del componente negativo (oxígeno) o al agregar cationes de valencia más baja y en cambio al agregar cationes de valencia más alta, se incrementa la conductividad eléctrica [3].

La Figura 2.2 muestra un ejemplo de este tipo de óxido, en la que presentan electrones libres y cationes intersticiales de Zn^{2+}

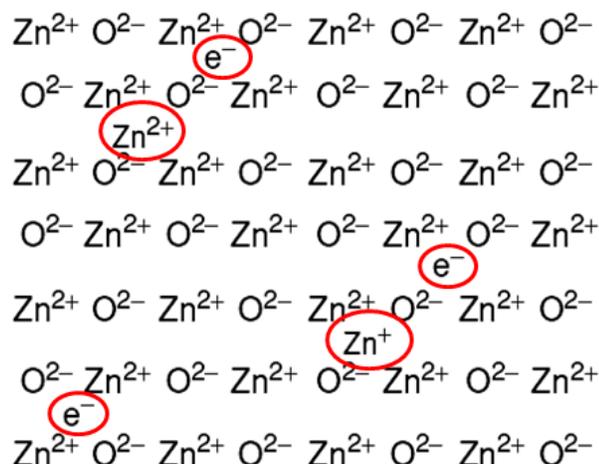


Figura 2.2 Óxido tipo "n", ZnO [1].

Ejemplos de óxidos con exceso de metal son: BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, CeO₂, ThO₂, UO₃, U₃O₈, TiO₂, ZrO₂, V₂O₅, Nb₂O₅, Ta₂O₅, MoO₃, WO₃, MnO₂, Fe₂O₃, MgFe₂O₄, NiFe₂O₄, ZnFe₂O₄, ZnCo₂O₄, ZnO, CdO, Al₂O₃, MgAl₂O₄, ZnAl₂O₄, Tl₂O₃, In₂O₃, SiO₂, SnO₂, PbO₂ [4].

2.3.2.2 Óxidos tipo “p”

En este caso, los óxidos pueden carecer de iones de metal o así mismo, tener un exceso de iones de no metal (aniones), en este caso se puede decir que tienen un exceso de oxígeno (O⁻²). Estos compuestos mantienen su neutralidad por medio de cationes que incrementan su valencia, y que por lo tanto favorecen la creación de vacancias, formando así “hoyos” o sitios altamente positivos.

Este tipo de óxido se denomina óxidos semiconductores tipo “p” y conducen corriente por medio de sus hoyos positivos. La Figura 2.3 muestra un ejemplo de este tipo de óxido, en la que cationes que han aumentado su valencia y ocasionando vacancias u hoyos positivos se muestran claramente. El número de iones con valencias más altas es igual al número de vacancias que estarán presentes en la red, considerando que los defectos en la red es lo que determina la conductividad electrónica.

Wagner [5,6] predijo que la conductividad electrónica de un óxido tipo p depende de la presión de oxígeno. El exceso de oxígeno en la interfase óxido-gas crea más vacancias en la red, lo que promueve la migración de los iones metálicos y electrones en el interior de la red, formando nuevos defectos, que a su vez continúan promoviendo el movimiento de iones e incrementan la

conductividad electrónica del óxido. Puede entonces afirmarse, que la conductividad eléctrica es proporcional a la cantidad de hoyos positivos presentes en la estructura del óxido.

Por otra parte, la conductividad eléctrica decrece al incorporar otros compuestos y reducir las vacancias catiónicas en la red. Por ejemplo, al agregar Cr_2O_3 al NiO , el Cr^{3+} incrementa los defectos catiónicos en la red [7], pero a su vez disminuye la concentración de iones de Ni^{3+} , por lo que hay menos defectos de electrones y por lo tanto la conductividad electrónica disminuye.

Ejemplos de este tipo de óxido son: UO_2 , Cr_2O_3 (<1250°C), MgCr_2O_4 , FeCr_2O_4 , CoCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 , WO_2 , MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , FeO , NiO , CoO , Co_3O_4 , PdO , Cu_2O , Ag_2O , CoAl_2O_4 , NiAl_2O_4 , Ti_2O , GeO , PbO y Fe_3O_4 [4].

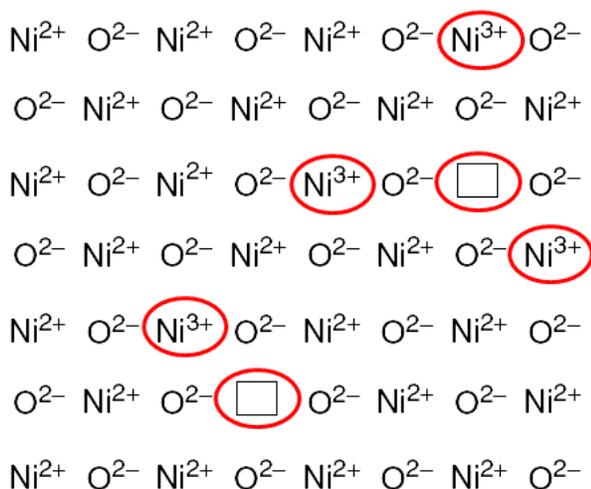


Figura 2.3 Óxido semiconductor tipo "p", NiO [1].

2.4 Difusión Iónica

Las vacancias en un sólido están en constante movimiento alrededor de su red y cuando una vacancia acumula suficiente energía puede moverse a un sitio vecino. Este movimiento aleatorio de vacancias en un sólido se conoce como difusión.

Una concentración no homogénea en un sólido causa la difusión de átomos o iones por medio de vacancias o intersticiales.

A pesar de que esto involucra distancias pequeñas, la difusión se incrementa con la temperatura, por lo que en sólidos, juega un papel importante en muchas reacciones de estado sólido, como pueden ser la razón de crecimiento de un óxido, el sinterizando de sistemas cerámicos y el deslizamiento o flujo de un material a alta temperatura.

2.4.1 Mecanismos de difusión

La oxidación de un metal se lleva a cabo por medio de difusión iónica, la cual depende inicialmente de los defectos que se encuentren en el metal, en el cual los iones del metal reaccionan directamente con los aniones del oxígeno.

La difusión en óxidos se efectúa por medio de un movimiento iónico de manera que si se tuviera una imagen de una sección transversal, se puede

decir que los iones de la superficie reaccionan con el oxígeno de la atmósfera en la cual estén expuestos incrementando la cantidad de óxido formado.

En un sólido cristalino, una vacancia atómica se mueve de un lugar a otro y este movimiento se puede explicar por medio de varios mecanismos, relacionados con los defectos que pueden existir dentro del mismo. La Figura 2.4 muestra los diferentes tipos de mecanismos por los cuales se puede llevar a cabo la difusión iónica.

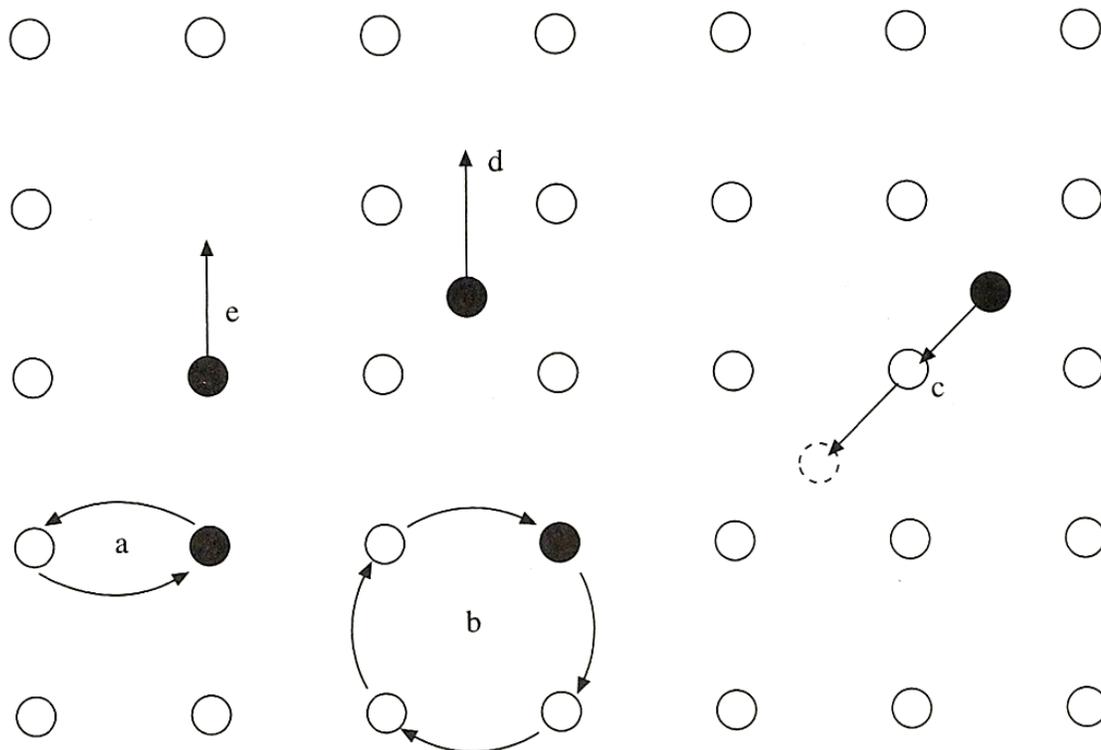


Figura 2.4 Mecanismos de desplazamiento de difusión. a) Mecanismos de intercambio, b) Mecanismo de anillo, c) Mecanismo intersticial d) Movimiento de átomo intersticial y e) Mecanismo de vacancia [4].

2.4.1.1 Mecanismo de intercambio

Este mecanismo involucra átomos, los cuales intercambian lugares entre sí. Este mecanismo no es muy común en los metales, debido a que involucra mucha más energía.

2.4.1.2 Mecanismo de anillo

En este mecanismo el movimiento de los átomos se puede efectuar simplemente con el incremento en la frecuencia de vibración generada por la temperatura. Se lleva a cabo entre cuatro átomos, en los que al vibrar cambian lugares unos con otros, formando un anillo o círculo.

2.4.1.3 Mecanismo intersticial

Este mecanismo es simple y se presenta cuando un átomo intersticial se mueve a un lugar de la red cristalina, pero a su vez moviendo y obligando a otro átomo con posición dentro de la red, a pasar a un lugar intersticial.

2.4.1.4 Movimiento de átomo intersticial

Este mecanismo se lleva a cabo cuando un átomo intersticial se mueve simplemente de un lugar intersticial al que sigue, pero se mantiene como un intersticial en la red.

2.4.1.5 Mecanismo de vacancia

Es uno de los mecanismos más comunes, ya que un átomo con posición regular dentro de la red, pasa a la vacancia más cercana.

Los mecanismos de intercambio y de anillo, se presentan en cristales perfectos, y los otros mecanismos se llevan a cabo en cristales imperfectos, ya que si no tienen defectos, no pueden efectuarse los movimientos, y por consiguiente como es el objeto de este estudio, no podría llevarse a cabo la oxidación de un metal.

2.5 Ley de Fick

El gradiente de concentración $\partial c/\partial x$ determina si ocurre o no difusión. Si $\partial c/\partial x=0$, representa que no hay difusión, pero si da un valor positivo indica que existe flujo de átomos a través del plano [4].

De acuerdo a la primera ley de Fick, un sistema binario a temperatura y presión constante con un movimiento de átomos en una sola dirección es la forma típica que presenta la difusión en un óxido que se forma en un metal puro [8].

Esta ley establece que el flujo de transferencia de masa es proporcional al gradiente de concentración ($\partial c/\partial x$) de un área por unidad de tiempo. Esto

quiere decir que la cantidad de soluto m que difunde en cierta sección A por segundo es proporcional a la concentración del gradiente, por lo tanto:

$$J = -D(\partial c/\partial x) \quad \text{Ec. 2. 5}$$

donde J es el flujo o la masa que difunde en un área por unidad de tiempo con cierto gradiente de concentración $(\partial c/\partial x)$, D es el coeficiente de difusión, el cual generalmente es calculado y se encuentra en tablas. Entonces la razón de concentración de “ c ”, en un punto donde la concentración del gradiente es $\partial c/\partial x$ y para la difusión de los elementos en un óxido, la concentración del oxígeno cambia con el tiempo, la segunda ley de Fick dice [4]:

$$(\partial c/\partial t) = (\partial/\partial x) [D * (\partial c/\partial x)] \quad \text{Ec. 2. 6}$$

o, si D se toma como independiente de la concentración, se tiene:

$$(\partial c/\partial t) = D (\partial^2 c/\partial x^2) \quad \text{Ec. 2. 7}$$

2.6 Efecto Kirkendall

Cuando dos metales con gran diferencia en sus coeficientes de difusión, se mezclan, se genera una diferencia en cuanto al transporte de materia en el plano, comienza a separarlos dejando marcas en el material, este fenómeno se denomina efecto Kirkendall.

Este fenómeno se genera por un flujo de vacancias generadas por la diferencia de coeficientes de difusión, este flujo de vacancias permite que se genere una gran concentración de vacancias en una zona específica.

La forma simple de este efecto es la destrucción de vacancias por dislocaciones, límites de grano u otra discontinuidad. Por otro lado, en la reacción inversa, la concentración de vacancias se dá en zonas de discontinuidad, en donde la concentración de vacancias se encuentra por debajo de su punto de equilibrio. Además una reacción adicional se lleva a cabo por precipitación de vacancias que forman vacios dentro del la red. Esto se aprecia visualmente mediante porosidades resultantes, las cuales son muy comunes.

De esta manera Smigelskas y Kirkerdall [9], demostraron que los átomos del zinc y el cobre se mueven a diferente velocidad en el latón a cierta concentración y temperatura. Pfeil [10] había demostrado que las marcas, eran causadas por la diferencia de velocidades entre cationes y aniones en los óxidos.

El efecto Kinkerdall se presenta constantemente en aleaciones [11] y también en óxidos dobles.

2.7 Comportamiento de Óxidos

Los diagramas de Ellingham no toman en cuenta la rapidez de formación de un óxido y para la determinación de ésta, es necesario hacer uso de cálculos

y métodos de medición que ayuden a determinar el comportamiento que sigue un sistema metálico o cerámico al ser expuesto a altas temperaturas bajo condiciones oxidantes. Entre los datos más comunes para determinar la cinética de crecimiento de un óxido se encuentran: la medición en ganancia de peso del metal y la medición del espesor de la capa del óxido formado. Estas variables, al graficarlas contra el tiempo, determinan la razón de crecimiento de una capa de óxido.

Hay ocasiones en las que es posible que se forme más de una fase de óxido, y en estos casos la cinética no puede predecir cuál es la composición que se formará bajo ciertas condiciones, y aquí es donde es necesario considerar los diagramas termodinámicos de formación para diferentes óxidos.

Si se lleva a cabo un estudio combinado de conocimientos termodinámicos en conjunto con conocimientos de cinética de formación, se puede obtener más información acerca del comportamiento de un óxido, lo que produce un mejor entendimiento del comportamiento del mismo.

Es muy importante considerar la cinética de oxidación en cuestiones de diseño mecánico, ya que se puede estimar la vida de un material tomando en cuenta la temperatura y el ambiente al cual estará expuesto.

Según el comportamiento que siga la razón de cinética de formación del material, existen 3 relaciones matemáticas que describen el crecimiento de los óxidos que son: crecimiento lineal, crecimiento parabólico y crecimiento logarítmico.

Existe una cuarta clasificación considerada la combinación de 2 de las principales, la cual es denominada paralineal, que es la representación de dos fenómenos distintos. La Figura 2.5 muestra las 3 principales razones de crecimiento para la cinética de oxidación de metales y aleaciones.

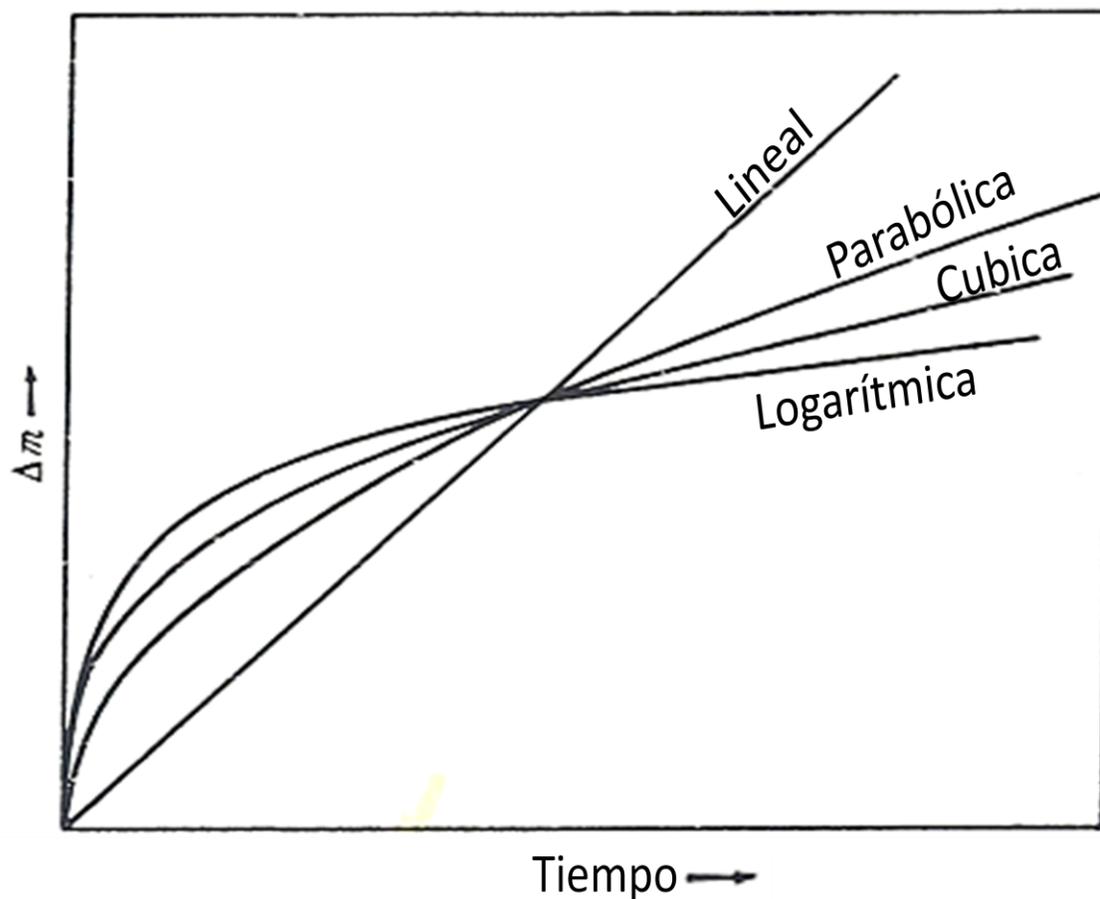


Figura 2.5 Relaciones de oxidación contra el tiempo [12]

2.7.1 Cinética de oxidación logarítmica

Este tipo de comportamiento se relaciona con capas delgadas de óxido. En la mayoría de los metales esta razón de crecimiento se presenta al oxidar a

sistemas metálicos o cerámicos bajas temperaturas y tiempos de oxidación cortos.

Este comportamiento se caracteriza por un incremento pronunciado de la variable que se usa para medir la oxidación en tiempos cortos, es decir, al inicio de la exposición del metal a la atmósfera oxidante para después disminuir la velocidad y mostrar un crecimiento lento que se mantiene casi constante.

Existe una variación de este comportamiento descrito por un logaritmo inverso, en la cual como su nombre lo indica, su comportamiento es inverso al anterior descrito, es decir, su razón de crecimiento al inicio de la reacción se muestra lenta y después se incrementa rápidamente conforme transcurre el tiempo.

A continuación se muestran las ecuaciones que rigen el comportamiento logarítmico directo y el de logarítmico inverso:

$$\text{Comportamiento logarítmico directo:} \quad x = K \log(t) + A \quad \text{Ec.2. 8}$$

$$\text{Comportamiento logarítmico inverso:} \quad \frac{1}{x} = B + K' \log(t) \quad \text{Ec.2. 9}$$

donde x representa, comúnmente, el cambio en masa por la oxidación o el espesor de la capa del óxido formado, t indica el tiempo al cual se llevo a cabo la oxidación y K y K' son los coeficientes del comportamiento logarítmico según sea directo o inverso. Por otro lado, A y B representan constantes de integración.

Ejemplos de esta razón de crecimiento obtenidos al oxidar muestras de materiales metálicos en aire u oxígeno son el zinc y el aluminio. [12]. El zinc en el rango de 225°C y 375°C oxida siguiendo un comportamiento logarítmico según datos obtenidos por Vernon y col. [13] y Moore y col. [14]. El aluminio a temperaturas inferiores a 350°C presenta oxidación logarítmica inversa según Shimizu y col. [15].

2.7.2 Cinética de oxidación parabólica

El comportamiento de oxidación parabólico se presenta principalmente en capas de óxido de espesor considerable, por lo que se puede decir que este comportamiento es característico de oxidación a muy altas temperaturas y periodos de tiempo largos.

Este comportamiento establece que el crecimiento del óxido ocurre con un decremento en la razón de oxidación. Por lo que la razón de la reacción es inversamente proporcional al espesor de la capa de óxido o al peso del óxido formado.

El crecimiento de la capa se lleva a cabo por una difusión uniforme de los iones metálicos y no metálicos que forman la capa de óxido. Wagner [12] formuló una expresión de acuerdo a muchas variables termodinámicas para explicar este comportamiento y que puede ser representado matemáticamente por la ecuación:

$$x^2 = 2K_p t + C$$

Ec.2. 10

donde K_p es el coeficiente de crecimiento parabólico en unidades de espesor de capa de óxido o en cambio en masa, x indica el cambio en masa por la oxidación o el espesor de la capa del óxido formado, t indica el tiempo al cual se lleva a cabo la reacción y C es una constante de integración.

El hierro, el cobre y el silicio son algunos ejemplos de metales que oxidan de acuerdo a esta relación (en aire u oxígeno) [12]. Ipat'ev y Tikhomirov [16] obtuvieron que el hierro puro al exponerlo a 600°C y 990°C en aire seco sigue un comportamiento parabólico perfecto.

En el intervalo de temperaturas comprendido entre 200°C y 1000°C, el cobre presenta una oxidación parabólica, como fue corroborado por Valensi [17], mientras que el silicio presenta este comportamiento en el intervalo de temperaturas comprendido entre 500°C y 950°C como fue reportado por McAdam y Geil [18].

2.7.3 Cinética de oxidación lineal

El crecimiento de óxidos que siguen un comportamiento lineal muestra una tendencia proporcional con el tiempo y puede decirse que el crecimiento bajo este régimen depende directamente de la cantidad de metal consumido en la reacción.

La ecuación que representa este comportamiento es:

$$x = K_1 t + D \qquad \text{Ec.2. 11}$$

donde K_1 es el coeficiente de crecimiento lineal que se da en unidades de espesor de capa de óxido o en cambio en masa, x indica el cambio en masa por la oxidación o el del espesor de la capa del óxido formado, t indica el tiempo al cual el material estuvo bajo condiciones de oxidación y D es una constante de integración.

El manganeso y el niobio son algunos ejemplos de metales que oxidan de acuerdo a la razón de crecimiento lineal [12].

El manganeso entre 475°C y 574°C oxidado en oxígeno puro presentó oxidación lineal de acuerdo con el estudio realizado por Leontis y Rhines [19] mientras que el niobio a 1000°C siguió este comportamiento esto según el trabajo realizado por Roberson and Rapp.[20].

2.7.4 Cinética de oxidación combinada

Existen casos en los que la cinética de crecimiento de un metal no sigue ningún comportamiento específico de los tres antes mencionados. Por lo que debe seguirse una razón de crecimiento correspondiente a otra ley, la cual por lo regular es una combinación de las tres principales.

Algunos metales se oxidan a bajas temperaturas y siguen un comportamiento de tipo cúbico, el cual matemáticamente es una combinación de la cinética de crecimiento lineal con la cinética de crecimiento tipo logarítmica. El Talio presenta este tipo de oxidación al exponerlo a aire húmedo entre 25°C y 75°C [21].

Otro comportamiento que también puede presentarse a altas temperaturas es el paralineal. Este comportamiento normalmente se caracteriza por un inicio que sigue una tendencia parabólica pero que después muestra valores de incremento de espesor o ganancia en masa que siguen una rapidez lineal. Esto es normalmente asociado con la formación de grietas y defectos a través de la capa de óxido lo cual facilita el suministro de oxígeno al metal que se encuentra a alta temperatura.

El titanio a 850°C sigue esta razón de oxidación como fue reportado por Kofstad y col. [22], además el niobio expuesto a 500°C muestra este tipo de comportamiento según Catcarth y col. [23].

2.7.5 Teoría de Wagner

La teoría de Wagner [24] está relacionada con el espesor de los óxidos formados en un metal, es decir su crecimiento con respecto al tiempo. Esta teoría toma en cuenta las siguientes consideraciones:

1. Inicialmente se forma una capa muy delgada de óxido la cual es compacta y está perfectamente adherida al sustrato que la contiene.
2. La migración de los iones o electrones a través de la capa es el mecanismo que controla el proceso.
3. Todo se encuentra en equilibrio termodinámico perfecto, las interfases metal-óxido y óxido-gas.
4. El óxido muestra sólo una pequeña desviación de la estequiometría, entonces, el flujo iónico es independiente de la posición dentro de la capa.

5. El equilibrio termodinámico es establecido localmente a través de la capa.
6. El espesor del óxido es en comparación con las distancias a las que los efectos de carga espacial se producen (doble capa eléctrica).
7. La solubilidad del oxígeno en el metal es despreciada.

Se supone un equilibrio termodinámico en las interfases metal-óxido y óxido-gas, además que los gradientes de actividades en ambos (metal y no metal) se establecen en el óxido formado.

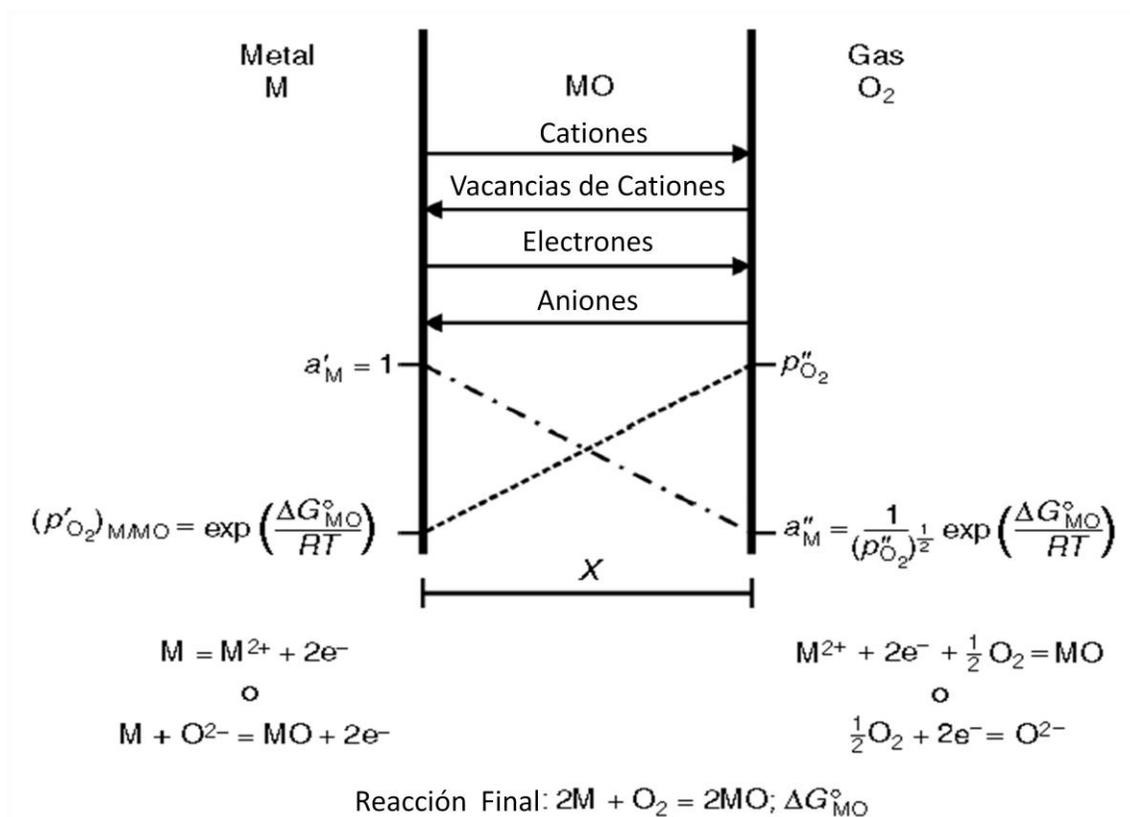


Figura 2.6 Diagrama de formación de capa de óxido de acuerdo a la teoría de Wagner [1].

Debido a estas diferencias en concentración, los iones de metal y los iones del óxido tienden a cruzar por la capa en direcciones opuestas, debido a su carácter eléctrico traslado de iones causa un campo eléctrico en la capa como consecuencia al transporte de los electrones de metal a la atmósfera.

El traslado de cationes, aniones y electrones, entonces esta balanceado y no hay transferencia de carga eléctrica a través de la capa de óxido, esto como resultado de la migración de iones.

El flujo de las partículas en la dirección x generará un crecimiento de la capa del óxido, éste dependerá de la concentración de los iones y de la fuerza o velocidad de la partícula (v_i). El flujo de los iones J_i se puede expresar como [1]:

$$J_i = c_i v_i \quad \text{Ec. 2. 12}$$

siendo c_i la concentración molar por cm^{-3} . Se puede decir que la velocidad de crecimiento del óxido por el flujo de cationes o aniones a través de la capa se puede expresar considerando el movimiento de cationes como [1]:

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{-1}{RT} \int_{\mu_M'}^{\mu_M''} D_c d\mu_M \right) \frac{1}{x} \quad \text{Ec. 2. 13}$$

y para los aniones:

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{-1}{RT} \int_{\mu_A'}^{\mu_A''} D_A d\mu_A \right) \frac{1}{x} \quad \text{Ec. 2. 14}$$

donde D_A y D_M , son los coeficientes de difusión del metal y del no metal (anión) a través de la capa, μ_A y μ_M representan los potenciales químicos desde la interfase metal-óxido (μ') y óxido-gas (μ'') respectivamente. Y el resultado se expresa en unidades correspondientes al espesor de la capa. Otra forma muy simplificada de representar la teoría de Wagner es describir el crecimiento de la capa de óxido como se mostró en la ecuación 2.10.

2.8 Oxidación de Metales Puros

Es importante saber que la mayoría de los metales, excepto los metales nobles, forman capas de óxido incluso a temperatura ambiente [4]. El comportamiento de la oxidación de los metales depende de sus propiedades, como punto de fusión, estructura, capacidad de disolver el oxígeno, etc.

Además dependiendo de estas propiedades, serán los óxidos formados, el tipo de óxido, su morfología, sus propiedades, entre otras, las cuales dependen de la temperatura, la atmósfera y el tiempo al cual estarán expuestos.

2.8.1 Oxidación del hierro

Cuando el hierro se oxida a temperaturas mayores a 575°C forma tres óxidos estables que son: wustita (FeO), magnetita (Fe_3O_4) y hematita (Fe_2O_3), por lo que el hierro es un buen ejemplo de un óxido multicapa.

El diagrama de fases del hierro-oxígeno se presenta en la Figura 2.7, en la que se aprecia claramente que no existe presencia de wustita por debajo de 570°C . Por lo tanto cuando el hierro oxida por debajo de esta temperatura sólo se presentan dos capas de óxidos, la magnetita y la hematita. Por encima de esta temperatura se forma wustita después del metal.

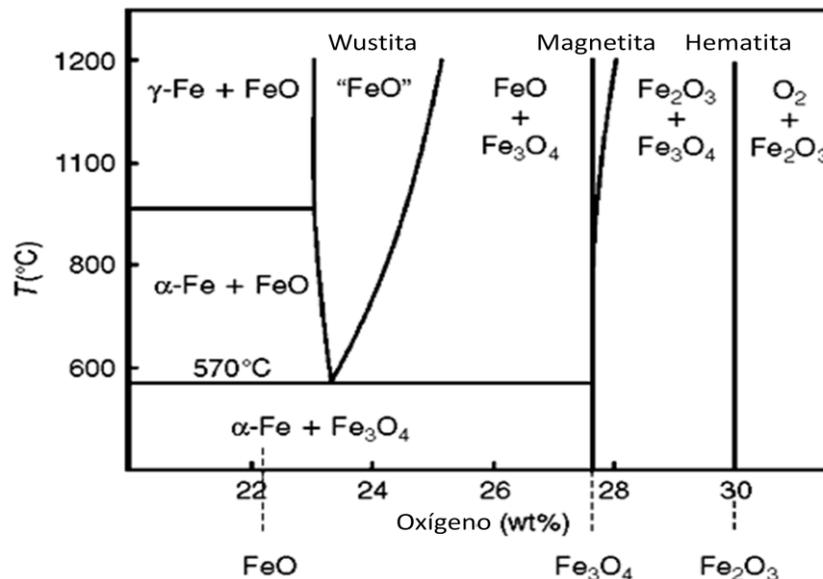


Figura 2.7 Diagrama de fases de hierro-oxígeno [1].

La wustita, FeO , es un semiconductor tipo-p que presenta déficit de metal y puede existir en un amplio rango de estequiometría de acuerdo a Engell [25,26]. Como tiene concentración de vacancias catiónicas, la movilidad de iones o electrones es muy grande.

La magnetita, Fe_3O_4 , es un espinel inverso, el cual tiene iones divalentes Fe^{2+} que ocupa estructura octaédrica y la mitad de los iones Fe^{3+} presentan estructura tetraedral. Al igual que la wustita existe con exceso de aniones (oxígeno), por lo que es un semiconductor tipo-p.

La hematita, Fe_2O_3 , es un semiconductor tipo-n, en el que los aniones difunden en gran parte, existe en dos formas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con estructura romboedra y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en estructura cúbica. La magnetita al oxidarse por debajo de los 400°C forma siempre $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [27].

El mecanismo de oxidación del hierro para formar sus tres capas de óxido por encima de los 570°C, se muestra en la Figura 2.8.

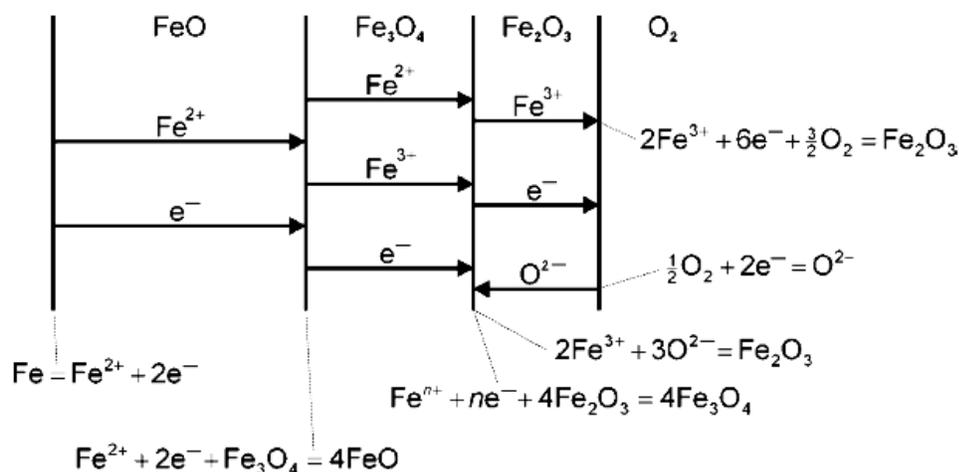


Figura 2.8 Mecanismo de oxidación del hierro por encima de 570°C [1].

Por encima de 250°C la oxidación del hierro ha sido reportada como parabólica al exponerlo al aire u oxígeno [27, 28, 29,30]. El crecimiento de la wustita es mucho más rápido que el de la magnetita y la hematita, por lo que se caracteriza por formar capas de óxido gruesas. La relación de la capa con FeO: Fe₃O₄: Fe₂O₃ es 95: 4: 1 a 1000 °C [31].

2.8.2 Oxidación del silicio

El silicio es un elemento que posee alta resistencia a la corrosión, tiende a formar capas delgadas de óxido protector a lo largo del sustrato al ser aleado con el hierro. Suele formar capas de óxido muy delgadas, como las obtenidas por Law [32] al exponer el silicio de 730°C a 1030°C a bajas presiones de oxígeno.

Más al ser expuesto a muy altas temperaturas fomenta la oxidación interna mediante la formación de fayalita ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) la cual al superar su eutéctico de 1177°C [33,34] forma un óxido líquido.

La Figura 2.9 muestra el diagrama de fases correspondientes a la oxidación del silicio en presencia del hierro [35].

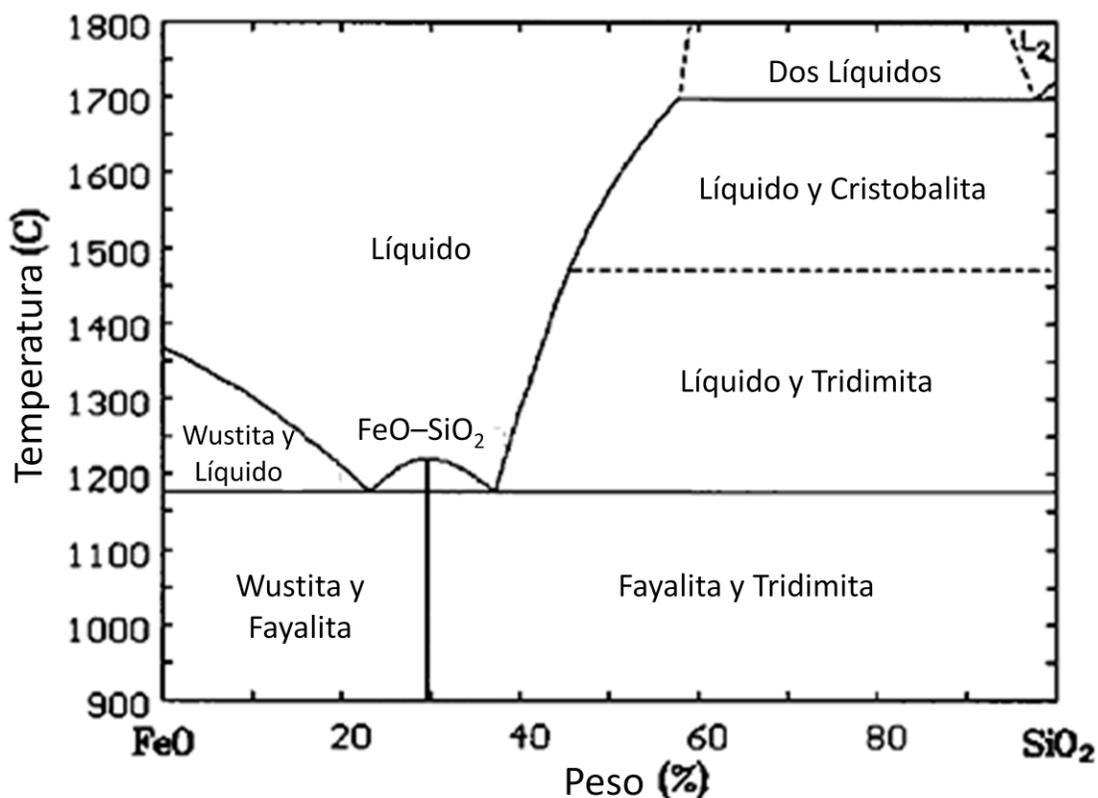


Figura 2.9 Sistema binario de FeO-SiO₂ [35].

La oxidación del silicio ha sido reportada como parabólica por McAdam y Geil [11], como resultado de exponer entre 500 y 950°C . Además un estudio realizado por Evans y Chatterji [36] de exponer el silicio de 1200°C a 360°C durante 24 horas, obtuvieron cristobalita al analizar la fase en rayos-x, aunque la tridimita es la forma más estable a estas temperaturas.

Altas concentraciones de silicio, hasta 3%, pueden incrementar la resistencia a la corrosión cuando este elemento está presente en el hierro [12]. El silicio oxida preferencialmente en el acero [12], pero dificulta la difusión iónica para la formación de óxidos.

El estudio de la oxidación a alta temperatura de aceros con silicio en el rango 700°C a 1200°C ha sido reportado y discutido por varios investigadores recientemente, entre ellos Hou y Stringer [37] los cuales oxidaron acero con silicio a 1100°C durante 20 a 50 horas y presentaron una gran cantidad de oxidación interna la cual la atribuyen al contenido del silicio en el acero.

Esto fue corroborado por Zhang y col. [38], quienes oxidaron aleaciones hierro-silicio con diversos contenidos de silicio y concluyeron que la oxidación interna incrementa con respecto al contenido de silicio en el acero.

Mandrino y col. [39] estudiaron la morfología superficial de los óxidos formados en un acero con 2% en peso de silicio y concluyeron que al incrementar la temperatura a 1040°C, el espesor de la capa de fayalita se incrementaba y por lo tanto el espesor de los óxidos de hierro disminuía.

Además Parezanovic y col.[40] y Kusabiraki y col. [41] estudiaron el efecto de la variación de diversos contenidos de silicio en aceros, y como repercutían estos en la oxidación interna y la morfología superficial de los óxidos.

2.8.3 Oxidación del cobre

El cobre al oxidarse forma dos óxidos, el óxido cúprico (CuO) que es un óxido anfotérico y el óxido cuproso (Cu_2O) que por sus propiedades es considerado un óxido tipo-p.

El óxido cúprico, es un óxido negro tienen hoyos electrónicos en su banda de valencia e igual número de electrones en bandas cercanas a la valencia. Así, la corriente fluye por migración de hoyos electrónicos en los niveles de baja energía de enlace y por electrones en los niveles de mayor energía de enlace.

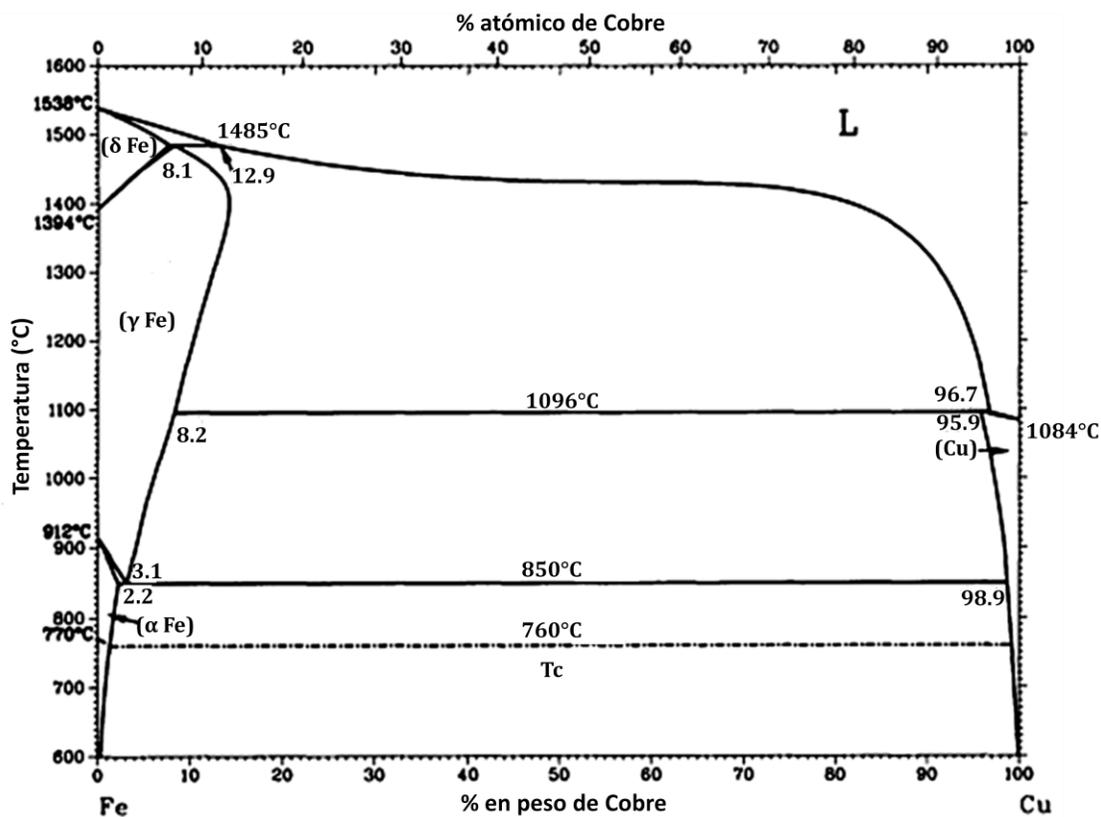


Figura 2.10 Diagrama binario de Fe-Cu [42].

La Figura 2.10 muestra el diagrama binario de la adición de cobre al hierro. Esta adición (0.8%-2.2%wt) mejora la resistencia a la oxidación del hierro al ser expuesto a altas temperaturas en el aire [43,44], por lo regular de entre 200°C y 1000°C la oxidación del cobre básicamente es descrita mediante un comportamiento parabólico [12].

Las capas de óxido formadas, por lo regular contienen menos cobre que la aleación, los límites de grano o la interfase óxido-metal las cuales suelen presentar enriquecimiento de cobre [43]. La afinidad del cobre con el oxígeno es menor que la que presenta el hierro con el oxígeno.

Estudios y análisis de la oxidación a alta temperatura del cobre y sus aleaciones en el rango de 700°C y 1100°C se han llevado a cabo por diversos investigadores. Por ejemplo, Fasell y col.[45] reportaron que por encima de los 700°C (en oxígeno) la oxidación del cobre se representa por medio de un comportamiento parabólico.

Sherwood y Shatynski [46] oxidaron un acero de bajo contenido de carbono con 0.29% en peso de cobre de 5 a 30 minutos a 900°C, 1000°C y 1100°C en TGA y observaron un comportamiento parabólico al graficar las ganancias de masa en contra del tiempo.

Además recientemente, Webler y Sirdhar [47] en su investigación de oxidación a alta temperatura de aleaciones Fe-Cu, con 0.3% en peso de cobre, al exponerlo a 1150°C durante 1, 5 y 10 minutos obtuvieron curvas de cinética de crecimiento con comportamiento parabólico.

Y en un trabajo posterior reportan la formación de fases líquidas de cobre líquido en la interfase, atribuyendo a este fenómeno, la falta de adhesión de las fases de óxido de hierro formadas expresando como el desprendimiento de la capa.

2.9 Oxidación Interna

Se le llama oxidación interna al proceso en el que el oxígeno difunde dentro de una aleación o metal y causa una precipitación de óxidos de una o más elementos.

Para que ocurra este fenómeno es necesario [1]:

- 1) El valor de ΔG° de formación del óxido metálico soluto, BO_v , debe ser más negativo que el ΔG° de formación del óxido metálico base.
- 2) El valor de ΔG° de la reacción $B+vO = BO_v$ debe ser negativo. Entonces, el metal base debe tener la solubilidad y difusividad para el oxígeno el cual es suficiente para establecer la actividad requerida para disolver oxígeno O en la reacción.
- 3) La concentración del soluto de la aleación debe ser más bajo que el requerido para la transición de oxidación interna a externa
- 4) Ninguna capa en la superficie debe prevenir la disolución del oxígeno en la aleación al inicio de la oxidación.

El oxígeno se disuelve en la base del metal y difunde hacia el interior a través de la matriz metálica que contiene partículas de óxido previamente precipitado. La nucleación de los precipitados se establece paralela a la

superficie de la muestra por la difusión del oxígeno hacia el interior y la difusión hacia el exterior de soluto.

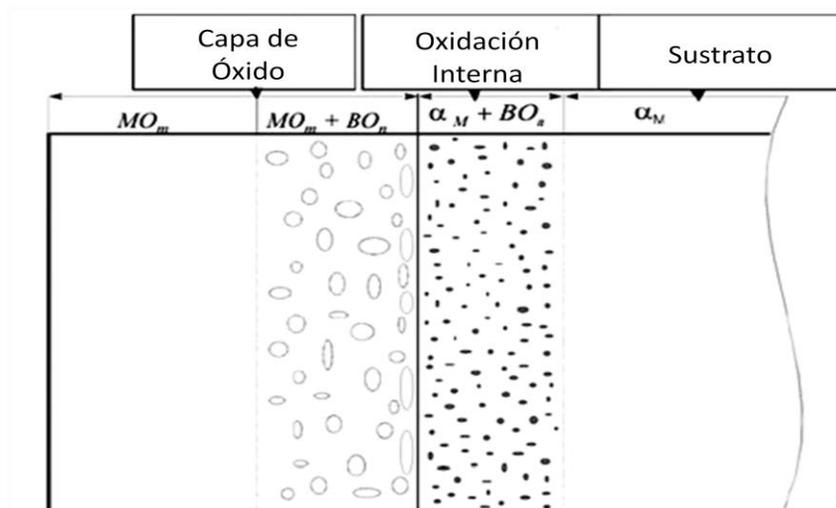


Figura 2.11 Diagrama de oxidación interna de una aleación M-B [48].

2.10 Métodos de Medición

El estudio de la oxidación a alta temperatura involucra el conocimiento de variables teóricas y experimentales para la medición de la cinética de oxidación.

Las principales mediciones para obtener el comportamiento con el cual crece un óxido se llevan a cabo mediante la medición del incremento de masa y mediante la medición del espesor de la capa formada en el metal.

Existen métodos continuos y discontinuos para la obtención de la cinética de oxidación de un material. El método más importante y utilizado para la obtención de curvas del comportamiento de crecimiento de un óxido de forma continua, es la medición termogravimétrico (TGA por sus siglas en ingles).

El TGA, requiere de una muestra pequeña de metal que se coloca dentro de un crisol en una balanza. La ganancia en masa se mide de manera continua a lo largo de la exposición del metal a la temperatura deseada, por lo que se obtienen curvas detalladas y precisas de la cinética de oxidación. Mas detalles del mecanismo principal de este método y características básicas de los equipos se puede consultar en las referencias [1,12].

Otra forma de elaborar curvas del comportamiento de la oxidación es graficando puntos específicos obtenidos de las mismas condiciones en una oxidación isotérmica, los cuales se unen para obtener una curva y analizar su tendencia.

Para la determinación del comportamiento cinética de oxidación que rige el crecimiento de los óxidos en un metal se aplican los conocimientos teóricos y las ecuaciones correspondientes a cada ley que se encuentran en el subtema 2.7 de este Capítulo.

También se pueden obtener las curvas a través de la medición del espesor de la capa del óxido contra el tiempo, los cuales al igual que con la ganancia de masa al ser unidos correctamente forman una curva que indica la tendencia de ley que rige el crecimiento. El espesor de la capa de un óxido se puede llevar a cabo en un microscopio óptico (MO) o microscopio electrónico de barrido (MEB).

Existen otros métodos de medición no comunes, que determinan el comportamiento de la oxidación a alta temperatura, los cuales se detallan en la referencia [12]. Estos métodos de medición son:

- a) Mediciones de consumo de oxígeno.
- b) Mediciones manométricas.
- c) Mediciones volumétricas.
- d) Mediciones electrométricas.
- e) Métodos ópticos.
- f) Mediciones de propiedades de los óxidos.

2.11 Métodos de Caracterización

El objetivo de efectuar un análisis del óxido es que éste contiene gran información acerca del mecanismo de formación, de la cinética que rige su crecimiento, las fases que lo conforman, las propiedades que posee, la estructura, entre otros. Por lo que es necesario efectuar un análisis en la sección transversal, en la morfología superficial o solamente en el óxido desprendido del metal en el que se ha formado y para llevar a cabo este análisis se requiere del uso de equipos con resoluciones y métodos precisos para efectuar las caracterizaciones del óxido formado.

El análisis más común de un óxido es la caracterización de la sección transversal, ya que esta zona da información sobre:

- a) Diferentes fases de óxidos formados y la secuencia en que fueron formados.
- b) La composición de diferentes capas.
- c) La adherencia del óxido, la porosidad, la adherencia entre varias capas de óxidos.
- d) La distribución de varios elementos a través de la capa del óxido usando mapeos de rayos-X.
- e) La concentración de varios elementos.

Para llevar a cabo una buena caracterización, las muestras deben ser preparadas metalográficamente para obtener buenos resultados. La preparación óptima de un óxido se describe en la referencia [1] y en la sección de procedimiento experimental de este trabajo de investigación.

Existen diversos métodos de caracterización de óxidos, los cuales se describen detalladamente, en cuanto su procedimiento y características típicas de los equipo en la referencia [1,12]. Las técnicas más comunes para la caracterización de un óxido formado en un metal y sus ventajas son:

- a) Microscopio óptico (MO): Su simplicidad lo hace ser el método más usado para la caracterización de muestras, ya que sólo requiere de preparación metalográfica previamente al análisis.
- b) Microscopio electrónico de barrido (MEB): Ya que cuenta con diversos haz de electrones y más aumentos que el MO, se obtienen imágenes de gran resolución que permiten llevar a cabo un mejor análisis de los resultados obtenidos.
- c) Microscopio de transmisión de electrones (MET): Su alta resolución permite obtener micrografías del orden del nano.
- d) EDAX: Permite obtener espectros de composición química puntual, lineal o por zonas en una muestra, además cuenta con elaboración de mapas de concentración de elementos lo que permite obtener datos previos a la difracción de rayos-X para la determinación de fases.
- e) Difracción de rayos-X: Mediante la difracción de planos cristalográficos determina la composición de fases, dando resultados plenamente confiables.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Introducción

La oxidación de metales a alta temperatura, es un fenómeno muy complejo que involucra variables termodinámicas de importancia pero puede considerarse que en su forma más simple, las tres principales variables que gobiernan este fenómeno son: la temperatura, la presión parcial de oxígeno y el tiempo al que el material está expuesto a alta temperatura.

La geometría de las muestras que experimentan el fenómeno de oxidación a alta temperatura también desempeña un papel muy importante en este proceso debido a la magnitud de los esfuerzos que se generan durante el crecimiento de los óxidos, por lo cual la selección de la geometría del espécimen es primordial para lograr reproducir el fenómeno deseado. En este capítulo se presenta el desarrollo experimental que fue elaborado para cumplir

con los objetivos de esta investigación de dos distintas composiciones de aceros al carbono con 2.42% en peso de Si y 0.31% en peso de Cu.

3.2 Diseño de Experimentación

En esta sección se presenta el diseño de experimentos. Se consideraron las mismas condiciones de prueba para ambos materiales, con el fin de realizar un estudio comparativo del comportamiento de los óxidos que se forman en el acero con silicio y en el acero con cobre.

Para realizar el estudio de la cinética de formación de los óxidos a alta temperatura, la experimentación se dividió en 4 etapas que fueron:

- a) Caracterización microestructural del material recibido
- b) Cinética de oxidación
- c) Morfología superficial del óxido

3.2.1 Caracterización del material recibido

Las muestras de acero aleado con silicio se obtuvieron de un planchón de 100 mm de largo, 70 mm de ancho y 35 mm de espesor como producto de colada continua y que fue sujeto al proceso de laminación en caliente en un molino de laminación utilizado con fines experimentales. Por otro lado, las muestras de acero con cobre se obtuvieron de placas de 42 mm de largo, 50 de ancho y 20 mm de espesor, provenientes de un acero estructural producidas por un fabricante de la localidad.

En la Figura 3.1 se presentan los materiales recibidos para el proyecto, donde M1 es el acero con cobre y M2 es el acero con silicio.



Figura 3.1 Materiales recibidos para el proyecto

Previo al maquinado de las probetas se realizó la caracterización microestructural del material recibido. Para ello se cortó una sección rectangular de 15 mm por 10 mm del material en una cortadora automática (STRUERS ACCUTAN 5) utilizando un disco de diamante.

Después del corte, las piezas fueron montadas en resina epóxica convencional (STRUERS MULTIFAST) para su preparación metalografía que consistió en un desbaste con lijas convencionales (80, 220, 500, 800, 1200 y 2400) y de un pulido fino con paños duros con suspensión de diamante DIALDUO de $3\mu\text{m}$ y suspensión de SiO_2 coloidal de $1\mu\text{m}$ hasta obtener

acabado espejo. Posteriormente, las muestras fueron atacadas con NITAL 2% para revelar su microestructura.

La caracterización microestructural de las muestras se efectuó en un microscopio óptico (NIKON EPIPHOT), que se muestra en la Figura 3.2. La obtención de las imágenes se realizó por medio del analizador de imágenes CLEMEX VISIO PE que está acoplado al microscopio.

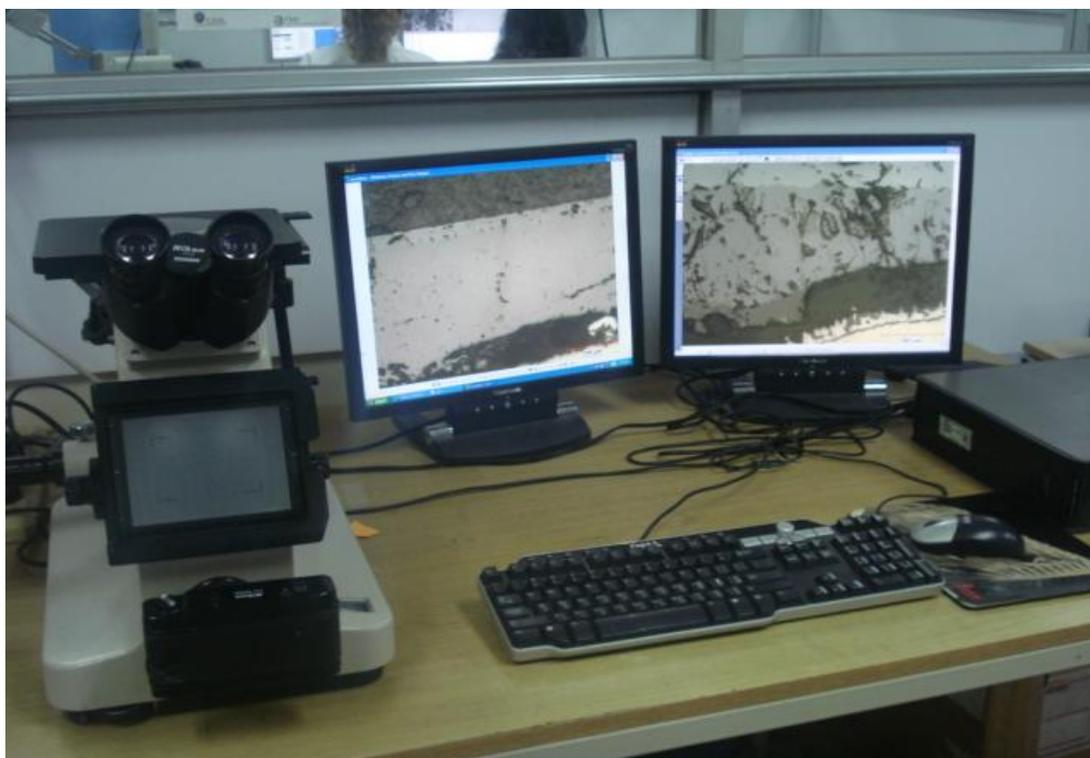


Figura 3.2 Microscopio óptico y equipo para análisis de imágenes.

Alternativamente a la caracterización de la microestructura de los aceros, se realizó el análisis químico de muestras representativas utilizando un espectrómetro de chispa (EspectroLab LA-E-0004) mediante el cual se obtuvo un valor promedio de tres mediciones de los elementos presentes en el acero.

Tabla 3.1 Composición química de los aceros

MATERIAL	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu
M1	0.085	0.33	1.23	0.018	0.029	0.120	0.036	0.140	0.0001	0.310
M2	0.001	2.42	0.19	0.010	0.005	0.025	0.012	0.018	0.350	0.008

Así mismo se realizaron pruebas de microdureza en ambos aceros utilizando un microdurómetro marca SHIMADZU HMV-2 aplicando una carga normal de 19.5 N por un tiempo de 15 segundos. Los resultados de los valores de dureza de ambos materiales se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Durezas Vickers de los materiales a estudiar.

MATERIAL	DUREZA VICKERS
M1	194 HV
M2	170 HV

3.2.2 Cinética de oxidación

Se llevó a cabo una serie de pasos diferentes para cada uno de los estudios en particular. Para disminuir la magnitud del error en las mediciones, se recomienda que se siga un estricto control en el trato y manejo a todas las muestras, ya que puede haber pérdida de óxido lo que afecta directamente los resultados. El procedimiento para cada estudio se menciona detalladamente a continuación.

3.2.2.1 Oxidación en bobina del inductor

En la Figura 3.3 se muestra la matriz de experimentos para el estudio de la cinética de oxidación de los aceros. Las pruebas se realizaron en la bobina de un horno de inducción AMERITHERM (Figura 3.4) utilizando aire como atmósfera oxidante.

La temperatura de las probetas se registro mediante una tarjeta de adquisición de datos (NATIONAL INSTRUMENTS USB – 9211A) por medio de termopares conectados al material de prueba. Los termopares utilizados fueron del tipo K los cuales tienen un rango de trabajo de -200°C a $+1200^{\circ}\text{C}$. Para esta etapa de la experimentación, se planteo una matriz inicial de 18 muestras para oxidación.



Figura 3.3 Diseño de matriz de experimentos para el estudio de la cinética de oxidación a alta temperatura.



Figura 3.4 Horno de inducción (izquierdo) y bobina del inductor donde se oxidaron las muestras (derecha).

La geometría de las muestras a oxidar consistió en probetas cilíndricas, de 10 mm de diámetro y 15 mm de altura con un barreno de 1.58 mm de diámetro taladrado hasta una profundidad de 5 mm esto para permitir la presencia de un termopar para registrar la temperatura durante los ensayos (Figura 3.5).

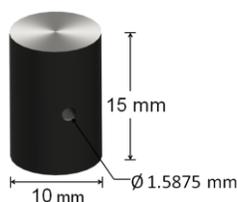


Figura 3.5 Geometría de las probetas para el estudio de la cinética de oxidación en el horno inductor.

Para las pruebas de oxidación, la rampa de calentamiento en el horno inductor se diseñó de tal manera que se pudiera llegar a la temperatura deseada en un minuto. Después de la prueba de oxidación, el enfriamiento de las probetas fue aplicando aire seco (convección forzada). La Figura 3.6 muestra un ejemplo de la metodología descrita, para una muestra oxidada a 950 °C durante 5 minutos.

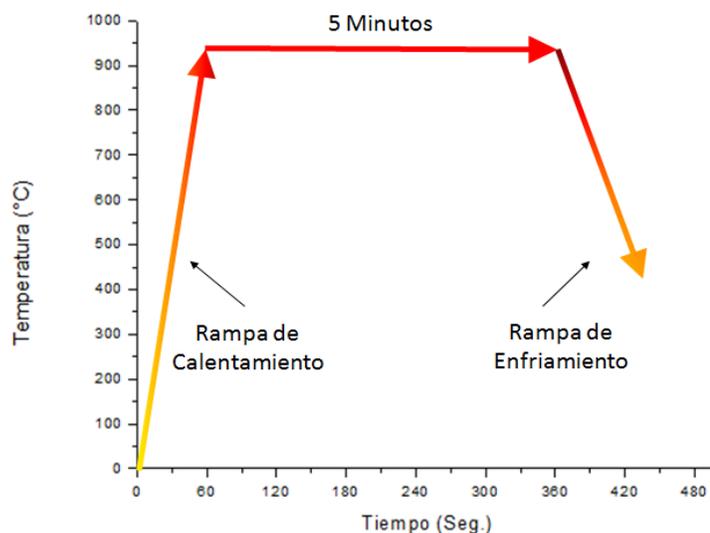


Figura 3.6 Ejemplo de curva típica de temperatura para 950°C, durante 5 min.

De la matriz de experimentación planteada previamente, se identificaron las muestras mediante un código personalizado para cada una de ellas. Previo a cada ensayo, las muestras se limpiaron con acetona en un baño de ultrasonido para eliminar cualquier tipo de impureza, antes de registrar el valor de masa inicial, operación que se realizó a cabo en una balanza digital (OHAUS E12140) que tiene una precisión de 0.1mg.

Como fue comentado previamente, las muestras se oxidaron la bobina de un inductor (Figura 3.7) mediante calentamiento por corriente parasitas, en

atmósfera oxidante (aire convencional), durante tiempos de 5,10 y 20 min a tres temperaturas distintas que fueron 950°C, 1100°C y 1150°C para después del tiempo de oxidación ser enfriadas por convección forzada con aire seco (Figura 3.8).

Cuando la muestra se encontraba a temperatura ambiente, se procedió a registrar el valor de masa (m_f) utilizando la misma balanza analítica que fue descrita anteriormente, con el fin de determinar el cambio en masa Δm de la probeta mediante:

$$\Delta m = m_f - m_i \quad \text{Ec.3.1}$$

donde m_i y m_f representan los valores de masa de la probeta, antes y después de las pruebas.

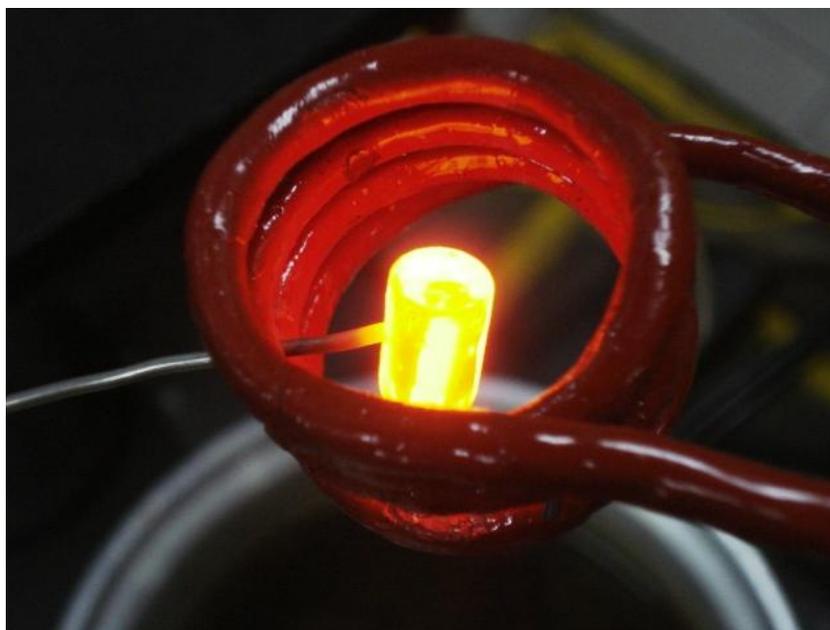


Figura 3.7 Oxidación en bobina de inducción para estudio de cinética de oxidación

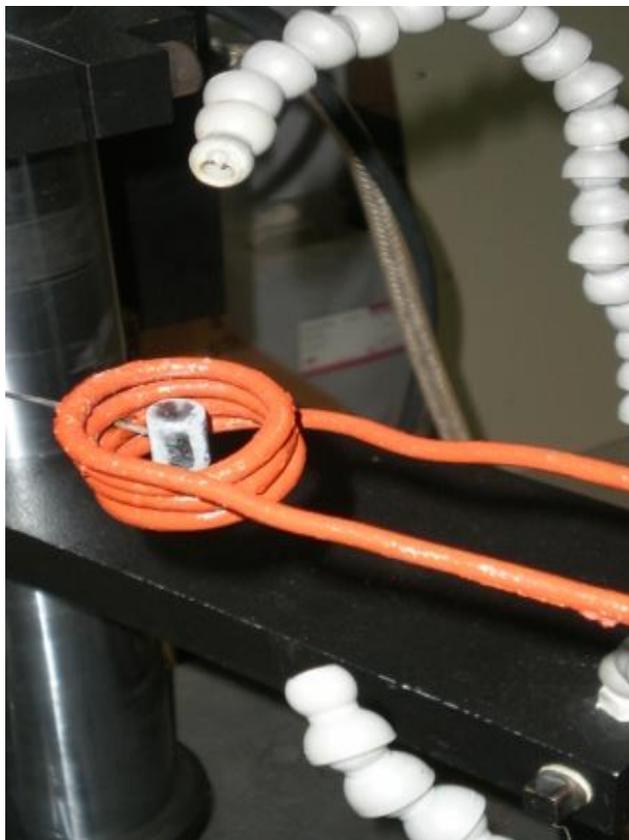


Figura 3.8 Enfriamiento de muestras por convección forzada

Después de registrar los valores de masa, las muestras fueron recubiertas con un adhesivo a base de cianoacrilato para preservar la capa de óxido. Con la finalidad de caracterizar la microestructura de los óxidos formados, las muestras fueron cortadas transversalmente a lo largo del cilindro en una cortadora automática con disco de diamante (STRUERS ACCUTAN 5).

Después del corte, las muestras fueron montadas en resina epóxica de retención de borde (STRUERS DUROFAST) y fueron preparadas para análisis metalográfico mediante un desbaste con lijas (80, 220, 500, 800, 1200 y 2400) y un pulido fino con suspensión de diamante DIALDUO de $3\mu\text{m}$ y suspensión de

SiO₂ coloidal de 1µm para posteriormente ser atacadas químicamente con NITAL 2%.

Algunas muestras fueron caracterizadas por microscopía óptica (NIKON EPIPHOT) y la obtención de las imágenes se realizó por medio del analizador de imágenes CLEMEX VISIO PE.

Las muestras fueron también preparadas para caracterización por microscopía electrónica de barrido en un microscopio de emisión de campo marca FEI (NANO NOVA200). Previo al análisis en el MEB, las muestras fueron recubiertas en una evaporadora de grafito (JEOL JEE-400) para asegurar la conducción de los electrones al momento del análisis en el MEB.



Figura 3.9 Microscopio electrónico de barrido

3.2.2.2 Análisis termogravimétrico

Un estudio paralelo a la cinética de oxidación a alta temperatura con aire en la bobina de un inductor, se realizó mediante termogravimetría (TGA) utilizando un equipo marca SHIMADZU el cual se presenta en la Figura 3.10.



Figura 3.10 Analizador de Termogravimetría (TGA-STA-PT-1600)

La matriz de experimentos se presenta en la Figura 3.11. Para cada temperatura, se realizaron 3 pruebas para la validación de los resultados obtenidos.



Figura 3.11 Matriz de experimentación para cinética de oxidación a alta temperatura con aire como atmósfera oxidante, en TGA

Debido a la sensibilidad del equipo, fue necesario preparar una geometría y acabado superficial especiales. Ya que el equipo mide el cambio de masa con respecto al tiempo, la masa inicial de la muestra es muy importante. La cantidad de masa que se requiere por cada muestra varía entre 40 y 50 mg. Debido a las características del equipo, las muestras deben cortarse en forma de disco con un diámetro de aproximadamente 4 mm y un espesor menor a un mm.

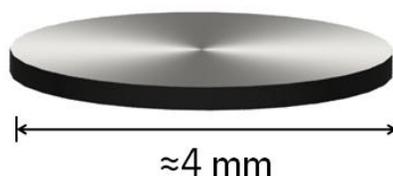


Figura 3.12 Probetas para estudio de cinética de oxidación mediante termogravimetría (TGA).

Los discos obtenidos, fueron pulidos con lijas convencionales (#80) para formar los discos hasta obtener el diámetro requerido y para la obtención de la masa requerida se efectuó un electropulido según la recomendación del Handbook ASM-Vol9 [49] hasta obtener la masa deseada.

Una vez obtenidos los discos en sus dimensiones y peso final, las muestras se limpiaron con acetona en un baño de ultrasonido (Aquasonic 50) por 20 min.

Para el calentamiento en TGA, se utilizó la máxima velocidad de calentamiento del equipo (40°C por minuto), y el enfriamiento se llevo a cabo por convección natural.

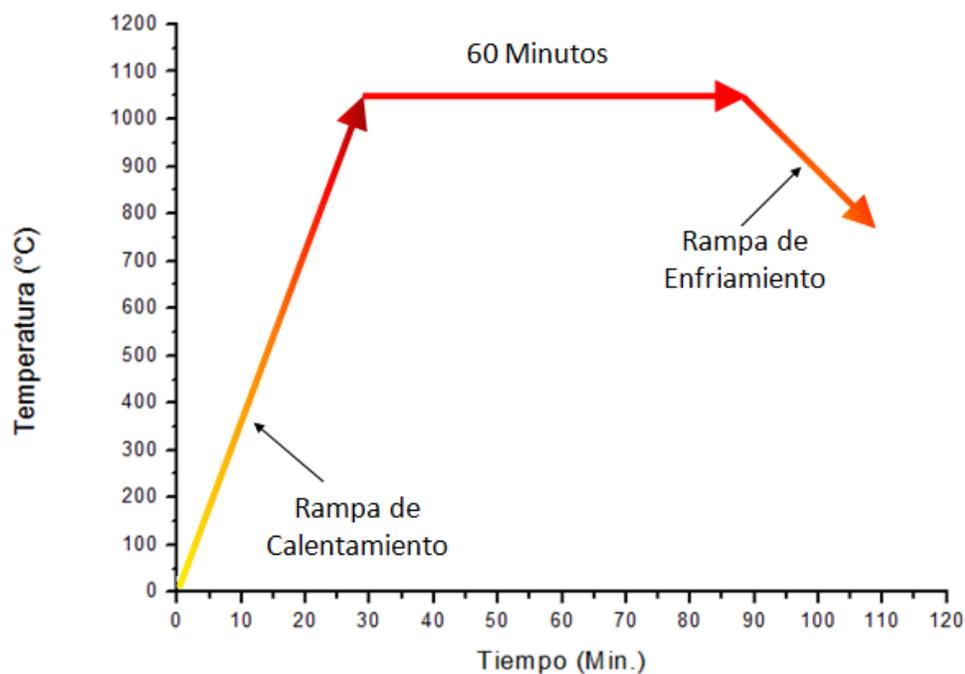


Figura 3.13 Ejemplo de rampas de calentamiento y enfriamiento para el estudio de cinética de oxidación a 1100°C, en TGA.

Después del calentamiento, las muestras se oxidaron en el TGA bajo condiciones isotérmicas y se obtuvo la medición continua de la masa en el software del equipo. (Figura 3.10).

3.2.3 Estudio de morfología superficial de óxidos obtenidos

Para el estudio de morfología superficial se estudiaron los óxidos obtenidos de los experimentos en la bobina del inductor, con la temperatura más alta (1150 °C), ya que es la temperatura más crítica dentro de la matriz de experimentación, en tiempos de oxidación de 5 y 20 minutos para ambos materiales (Figura 3.14).



Figura 3.14 Matriz de experimentos para morfología superficial de óxidos.

El diseño de experimentos para estas pruebas, es decir las curvas de las rampas de calentamiento, tiempo de retención y enfriamiento fueron los mismos

que se utilizaron para el análisis de la cinética de oxidación previamente mostrado en la Figura 3.6.

Para el análisis de la morfología superficial del óxido se identificaron las muestras mediante un código para personalizarlas. Las muestras se limpiaron con acetona para eliminar cualquier tipo de impureza antes de oxidarlas.

Después de cada prueba, la base de cada cilindro fue desprendida con cuidado especial debido a la fragilidad del óxido. Estas superficies se adhirieron a una placa aluminio con pintura de plata como adhesivo, y para hacerlas conductoras del flujo de electrones, se recubrieron con grafito en una evaporadora JEOL JEE-400.

Rasgos distintivos de la morfología superficial de las muestras fueron analizados en el microscopio electrónico de barrido que se muestra en la Figura 3.9, utilizando los modos de electrones secundarios y retrodispersados, con varios voltajes de aceleración y varias distancias de trabajo. Adicionalmente, cuando fue requerido, análisis químico puntual o por mapeo de rayos X fue realizado en el mismo instrumento, utilizando el equipo acoplado al MEB y el software EDAX.

3.3 Plan Experimental

A continuación se presenta un resumen de la ruta seguida para elaborar el trabajo experimental.

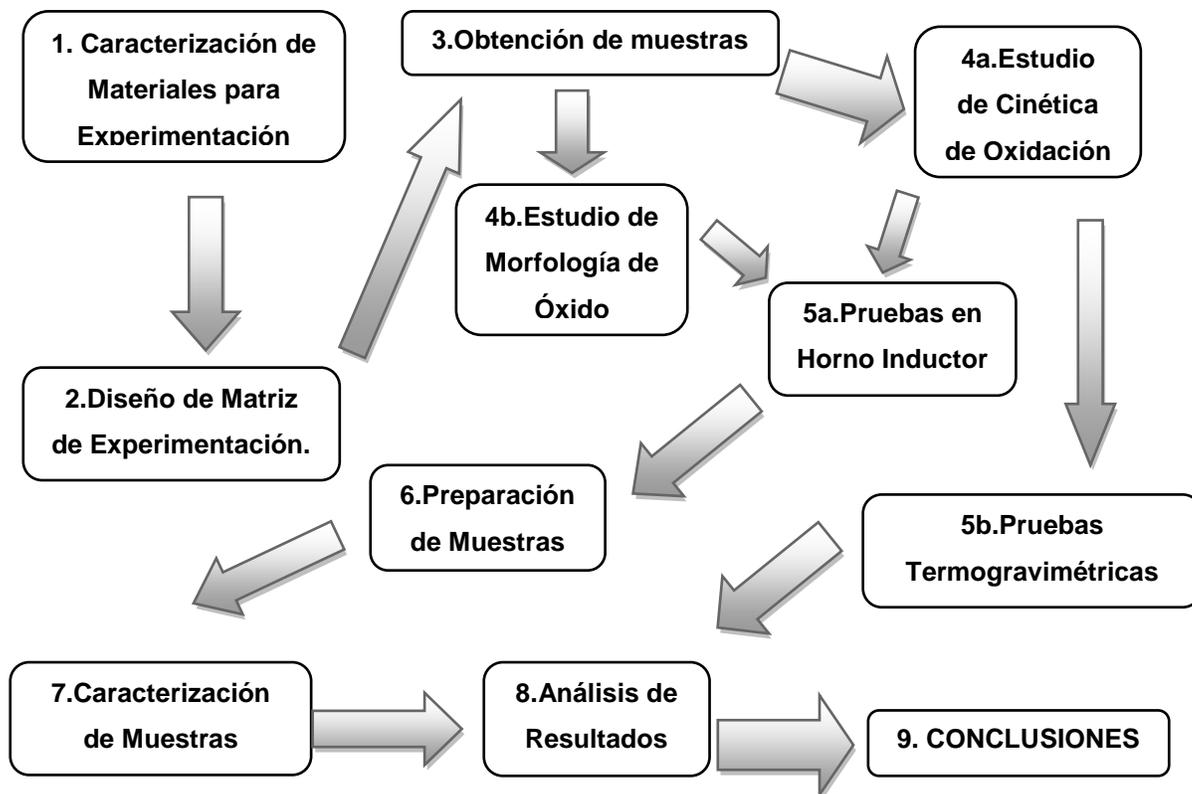


Figura 3.15 Esquema de trabajo para el proyecto.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización Microestructural de los Aceros

4.1.1 Microscopia óptica (MO)

La Fig. 4.1 muestra una imagen de microscopia óptica de la microestructura del acero con silicio. Se observa una microestructura compuesta principalmente por la fase ferrita típica de este tipo de aceros [50] los cuales por su contenido de silicio no pasa por la austenita.

La dureza vickers obtenida para este material fue de 170 HV (Tabla 3.2) el cual es común para este tipo de aceros cuando no han sido sometidos a deformación plástica de consideración.

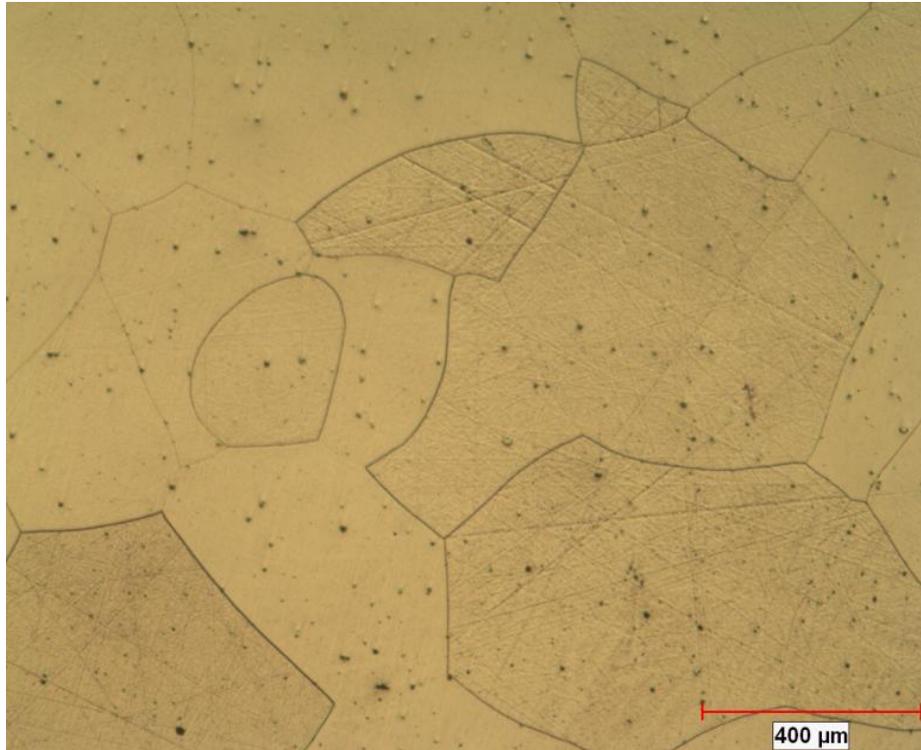


Figura 4.1 Micrografía en MO de acero con silicio

La Fig. 4.2 muestra la micrografía de la microestructura del acero con cobre. Se observó una microestructura compuesta por granos más pequeños conformados de una mezcla de fases, ferrita y perlita [51]. La ferrita como es una fase que se obtiene por medio de una transformación de austenita y presenta estructura bcc [50]. Además la cementita (Fe_3C) es un carburo de estructura ortorrómbica [52].

La saturación de carbono en el acero, que al no poder disolver más, forma zonas de enriquecimiento que al combinarse con ferrita, forma la mezcla de fases conocida como perlita, la cual comúnmente aparece en forma de pequeñas laminillas intercaladas de dichas fases [50]. El valor de dureza vickers obtenido para este material fue de 194 HV (Tabla 3.2).

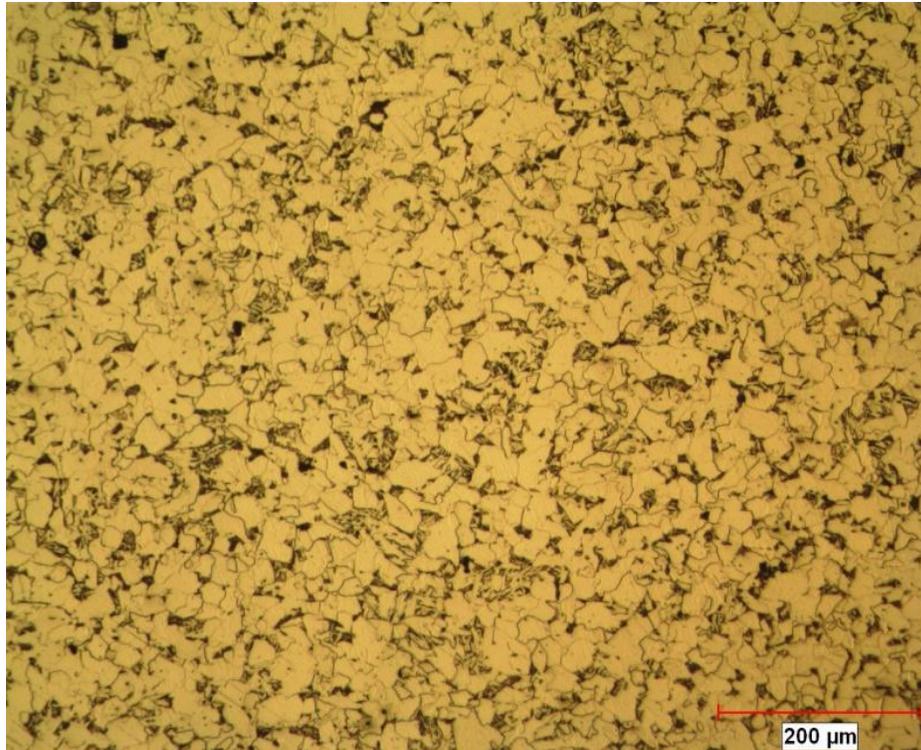


Figura 4.2 Micrografía en MO de acero con cobre, se aprecia ferrita (granos claros) y perlita (granos oscuros).

4.2 Cinética de Oxidación

4.2.1 Introducción

En esta sección se muestran y analizan los resultados obtenidos del estudio de cinética de oxidación de los aceros con silicio y con cobre, además de la morfología de los óxidos formados en la superficie de las probetas de ambos materiales.

Se realizaron diferentes pruebas y estudios para determinar este fenómeno, el cual se apoya en la termodinámica y la cinética, que además de describir la tasa de crecimiento de los óxidos en el material, ayuda a considerar la formación de más de una fase. Por lo que en conjunto con los datos obtenidos para los gráficos de cinética que determinan el comportamiento de su crecimiento, se requiere de una caracterización posterior de las capas de óxido formadas.

Los gráficos de temperatura contra el tiempo obtenidos mediante el sistema de adquisición de datos utilizado en este estudio, se encuentran en el Apéndice A.

4.2.2 Cinética de crecimiento de óxidos en bobina de inducción

4.2.2.1 Acero con silicio

La cinética de crecimiento de los óxidos formados en el acero con silicio fue determinada mediante la medición del cambio de masa resultante de la exposición del a alta temperatura (Δm). La Tabla 4.1 muestra los incrementos de masa obtenidos en cada una de las condiciones.

La Fig. 4.3 muestra gráficamente los incrementos de masa obtenidos del estudio de oxidación a alta temperatura del acero con silicio en la bobina del inductor, para la determinación de su comportamiento de cinética de crecimiento.

Tabla 4.1 Incrementos de masa (mg.) en Acero con Silicio

Tiempo de Oxidación	950°C	1100°C	1150°C
5 min.	5.4	33.3	135.8
10 min.	5.5	40.2	309.4
20 min.	5.6	56	364.5

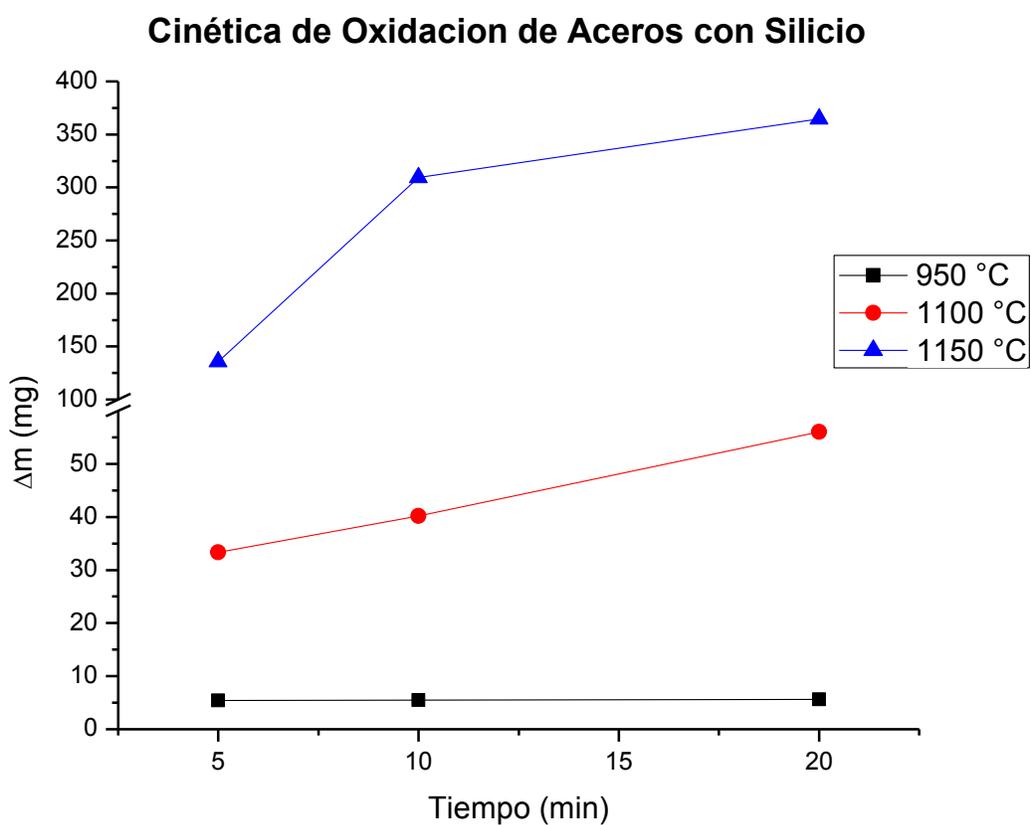


Figura 4.3 Cinética de crecimiento de óxidos de acero con silicio

La oxidación del acero con silicio, en este intervalo de temperaturas se ha reportado con crecimiento parabólico el cual se rige por la ley de Wagner

[26]. Los incrementos de masa que se presentaron en este estudio concordaron con dicha ley y es por esto, que puede establecerse que a estas temperaturas, la difusión de los iones metálicos y no metálicos a través de la capa de óxido controlan el crecimiento de la capa.

Las verificaciones correspondientes a la cinética de crecimiento parabólica para este acero, se presentan en las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6, para cada uno de las temperaturas estudiadas.

En todos los casos estudiados, se tiene un buen ajuste estadístico a una relación lineal, lo que sugiere que los comportamientos parabólicos propuestos son correctos.

Además, se observó una cinética de crecimiento lenta en comparación con la oxidación parabólica de otros aceros estudiados bajo condiciones de oxidación similares [12].

El bajo incremento de masa que presentó este acero al ser expuesto a altas temperaturas es debido a su alto contenido de silicio.

El silicio incrementa la resistencia a la oxidación del acero y presenta oxidación preferencial, esto significa que este elemento se oxida primero que el hierro, formando una capa protectora de SiO_2 que restringe la tasa de difusión del hierro para la formación de óxidos del mismo [53].

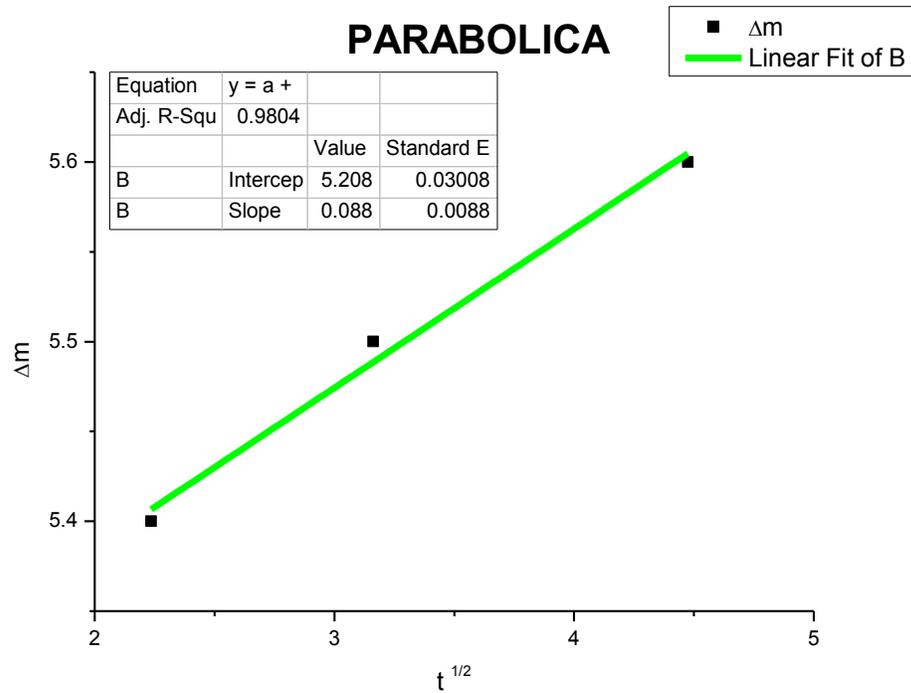


Figura 4.4 Verificación de cinética de crecimiento del acero con silicio a 950°C

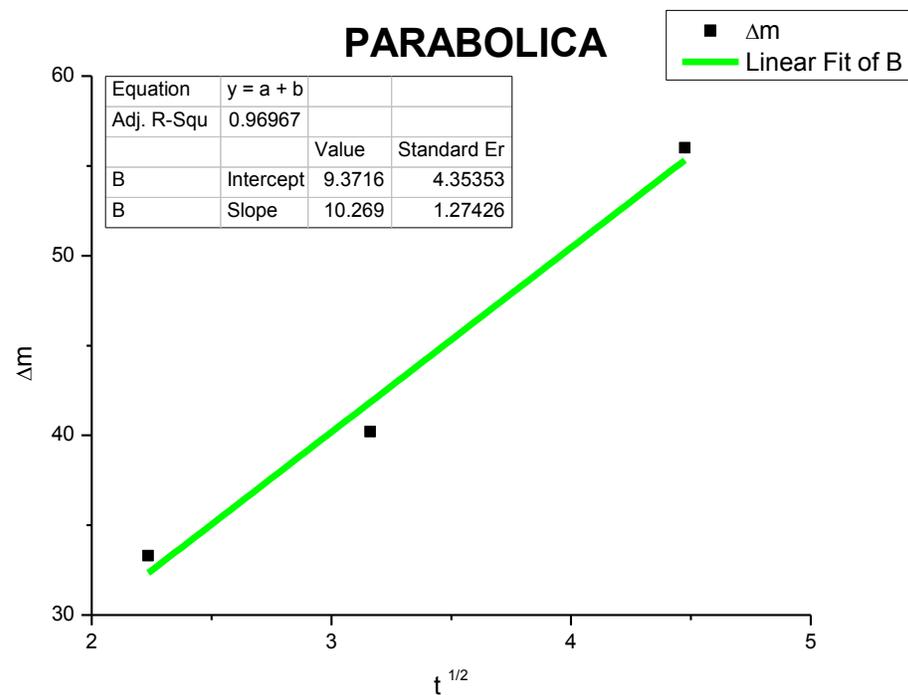


Figura 4.5 Verificación de cinética de crecimiento del acero con silicio a 1100°C

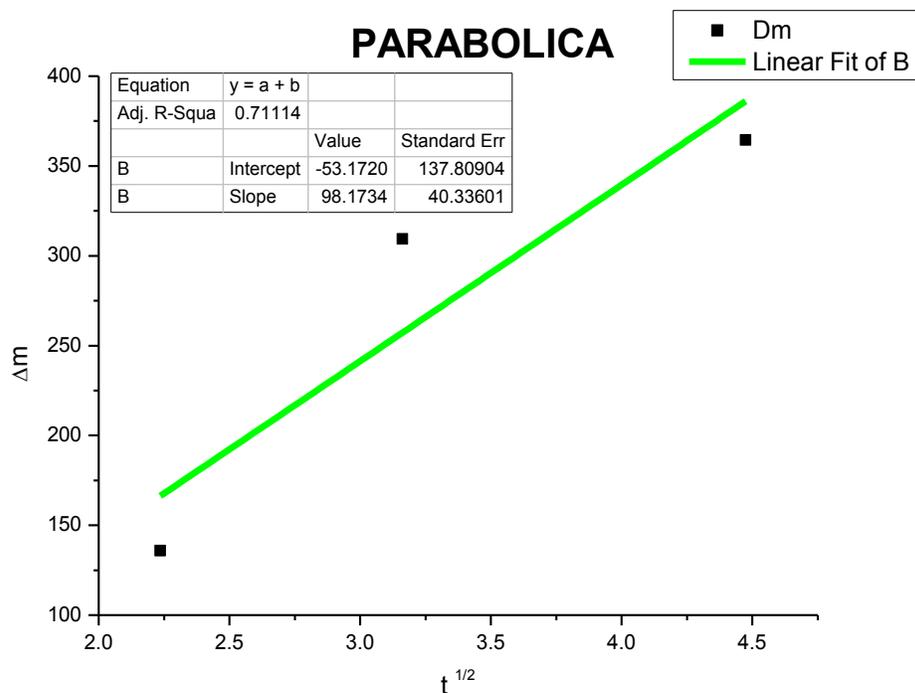


Figura 4.6 Verificación de cinética de crecimiento del acero con silicio a 1150°C

4.2.2.2 Acero con cobre

La cinética de crecimiento de los óxidos formados en el acero con cobre, de igual manera que el acero con silicio, se determinó mediante la medición del cambio en masa posterior a la oxidación de las muestras. La Tabla 4.2 muestra los valores de incrementos de masa obtenidos en cada una de las condiciones a las que fue expuesto el material.

La Fig. 4.7 muestra gráficamente los incrementos de masa contra el tiempo obtenidos del estudio de oxidación a alta temperatura del acero con cobre en la bobina del inductor.

Tabla 4.2 Incrementos de masa (mg.) en acero con cobre

Tiempo de Oxidación	950°C	1100°C	1150°C
5 min.	36.4	51.3	92.3
10 min.	45.2	101.8	148.4
20 min.	68.8	183.4	187.6

Cinética de Oxidación de Aceros al Cobre

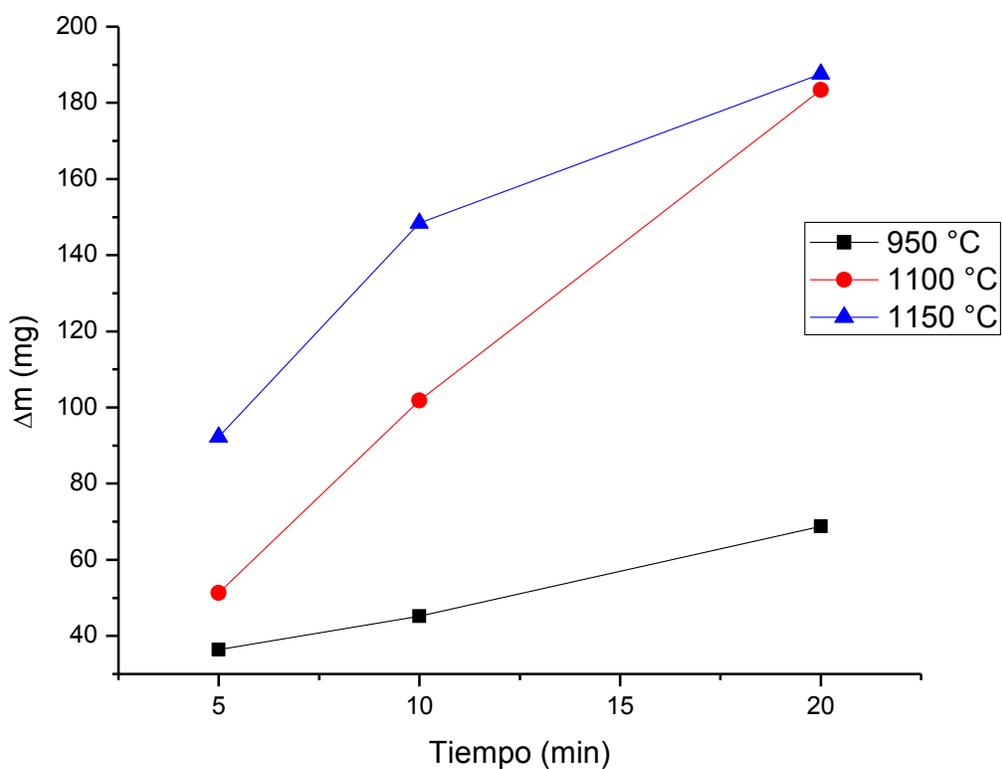


Figura 4.7 Cinética de crecimiento de óxidos de acero con cobre

Las curvas obtenidas en este estudio para el acero con cobre también mostraron un comportamiento parabólico y que concuerda con estudios previamente reportados en la literatura [12]. Las gráficas de verificación correspondientes a la cinética de crecimiento parabólica para cada una de las temperaturas a las cuales se realizó el estudio se presentan en las Figuras 4.8, 4.9 y 4.10.

Para este acero, el contenido de cobre, además del contenido de silicio, indudablemente incrementan su resistencia a la oxidación al reducir la difusión del hierro, lo cual se ve reflejado en los valores de incrementos de masa, los cuales al ser comparados con el acero con silicio son más altos.

Este fenómeno puede explicarse en base al contenido de silicio de cada acero. Por un lado el acero con silicio presenta un 2.42% en peso de silicio mientras que el acero con cobre presenta un 0.33 %.

Puede decirse que a mayor contenido de silicio, mayor resistencia a la oxidación a alta temperatura debido a que existe una probabilidad mayor para la formación de óxidos combinados de hierro-silicio [54].

El acero con cobre al tener un contenido más bajo de silicio en comparación con el otro, tiene un incremento mayor de masa que se refleja en una capa de óxido con mayor espesor, facilitado por una difusión constante de especies iónicas y electrónicas a través de las capas formadas.

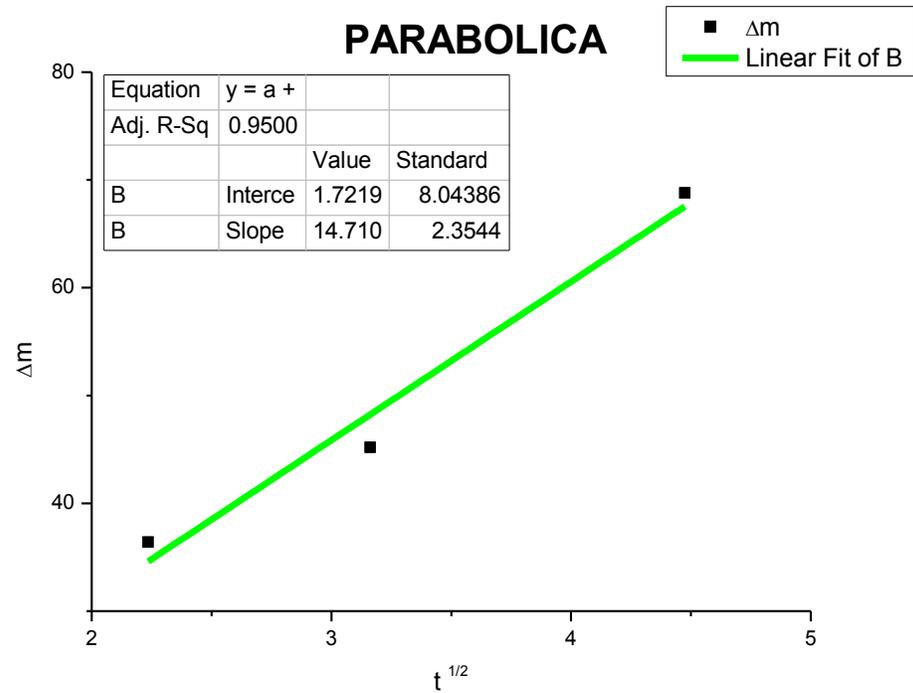


Figura 4.8 Verificación de cinética de crecimiento del acero con cobre a 950°C

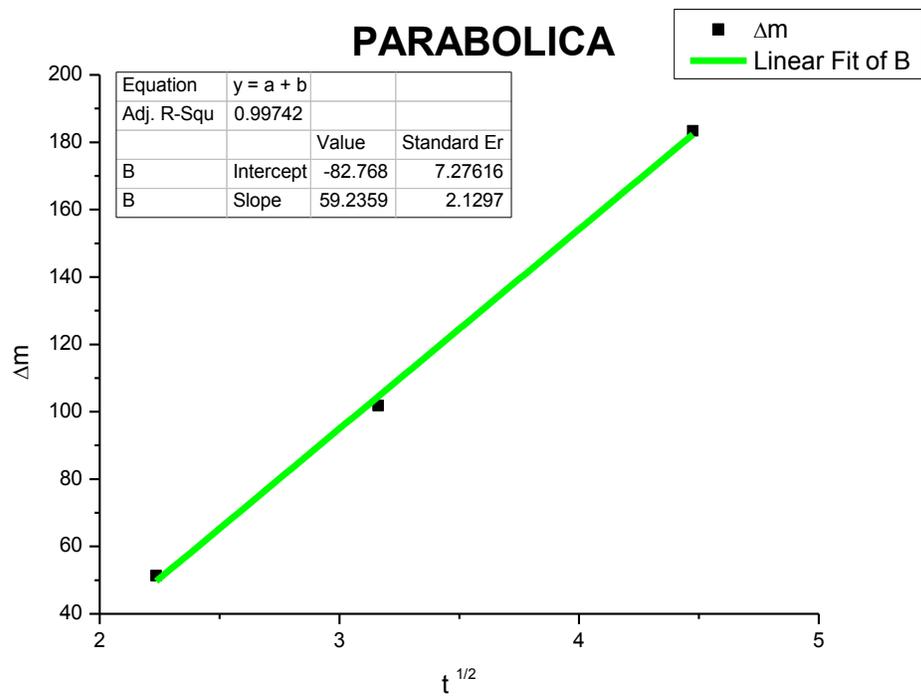


Figura 4.9 Verificación de cinética de crecimiento del acero con cobre a 1100°C

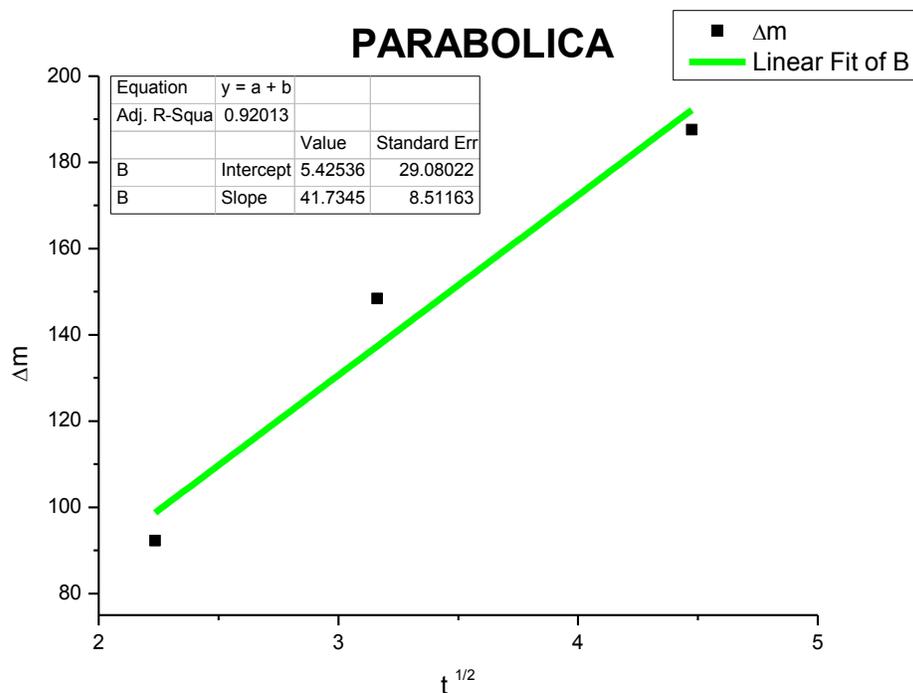


Figura 4.10 Verificación de cinética de crecimiento del acero con cobre a 1150°C

4.2.3 Estudio termogravimétrico (TGA)

El estudio termogravimétrico es considerado uno de los estudios más importantes para la determinación de cinética de oxidación, ya que se obtiene el incremento de masa continuo conforme pasa el tiempo, obteniendo curvas más detalladas que los gráficos con incrementos de masa puntuales.

En este estudio se reprodujo el estudio de la cinética de oxidación para ambos aceros de la bobina del inductor en un equipo para termogravimetría. Los resultados se presentan a continuación.

4.2.3.1 Acero con silicio

Los gráficos obtenidos en el TGA, para el acero con silicio se presentan en esta sección. Cada condición fue repetida 3 veces para confirmar la veracidad de los resultados obtenidos en este estudio de cinética de oxidación a alta temperatura.

Los gráficos de incremento de masa contra el tiempo mostrados en las Figuras 4.11 y 4.12, muestran la ganancia de masa continua obtenida de mantener durante una hora la misma temperatura de oxidación (1100 y 1150°C).

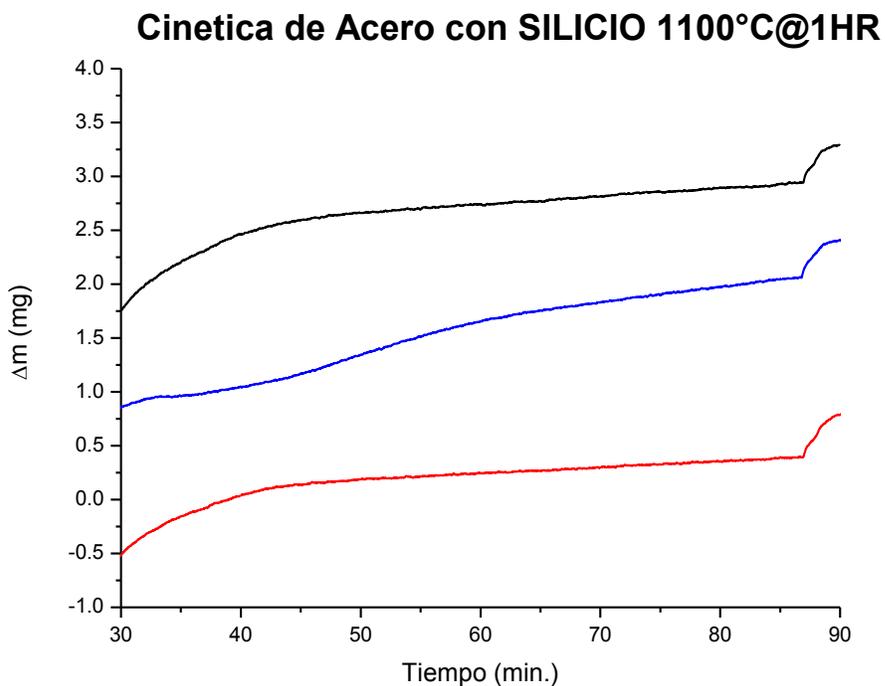


Figura 4.11 Cinética de oxidación para 1100°C en TGA.

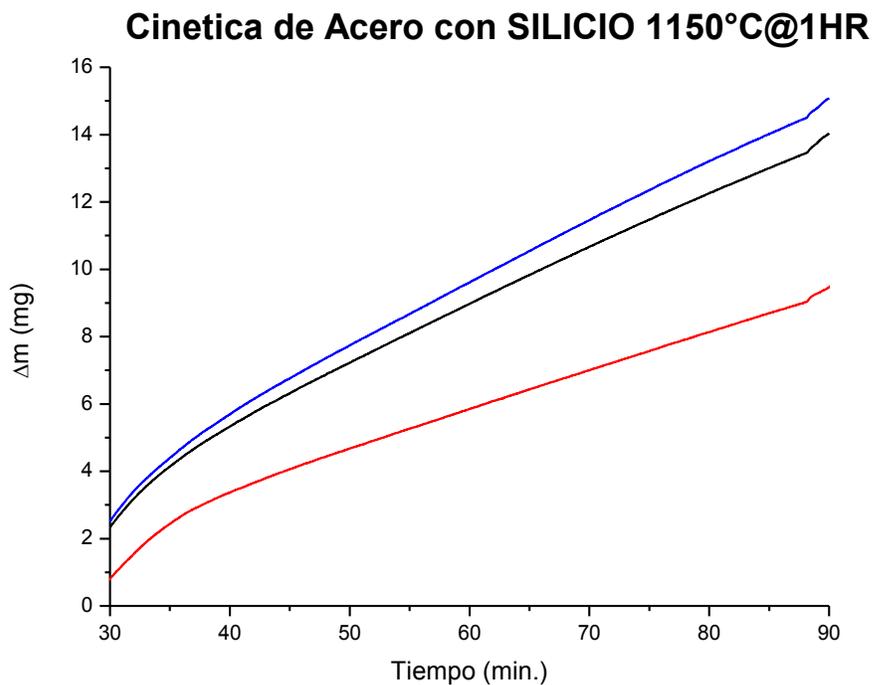


Figura 4.12 Cinética de oxidación para 1150°C en TGA.

Es de hacer notar que se obtuvo mucho error en la medición al oxidar a 950°C, debido a problemas de calibración que se presentaron en el equipo, por lo que, puede decirse que los resultados obtenidos por este método para la oxidación de acero con silicio a 950°C no son confiables por lo que no se presentan aquí.

Las curvas de temperatura obtenidas por el sistema de adquisición de datos del equipo, incluyendo el calentamiento y el enfriamiento de las muestras se encuentran en el Apéndice A.

Las variaciones que se observan en la Figura 4.11 para los valores de incremento de masa para cada prueba, pueden deberse al acabado superficial que se obtuvo de cada muestra después del electropulido.

De cualquier modo se tiene repetitividad en las curvas y puede decirse que el comportamiento parabólico rige el fenómeno de oxidación bajo estas condiciones los bajos valores de masa se deben al pequeño tamaño de la muestra.

Similar al estudio de cinética de oxidación en la bobina del inductor, para estas pruebas se presentó un bajo incremento de masa que debe de ser asociado con el alto contenido de silicio en el acero, lo que incrementa la resistencia a la oxidación y dificulta la difusión de especies a través de la capa de óxido.

Los resultados obtenidos previamente, para el acero con silicio pero en probetas con diferente geometría pueden decirse que son correctos al menos para el caso de las pruebas realizadas a 1100 y 1150°C.

4.2.3.2 Acero con cobre

Las Figuras 4.13 a 4.14 muestran la cinética de crecimiento de óxidos para el acero con cobre. Puede decirse que para la temperatura más baja y la temperatura más alta utilizadas en este estudio se presentó un comportamiento parabólico, lo que concuerda con los datos obtenidos en las pruebas que se realizaron en la bobina de inducción.

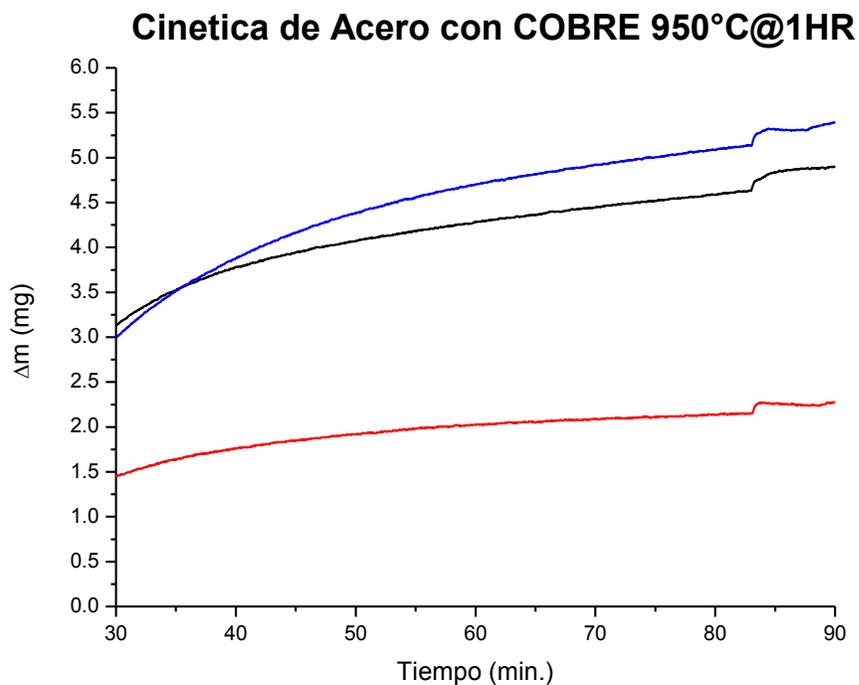


Figura 4.13 Cinética de oxidación para 950°C en TGA.

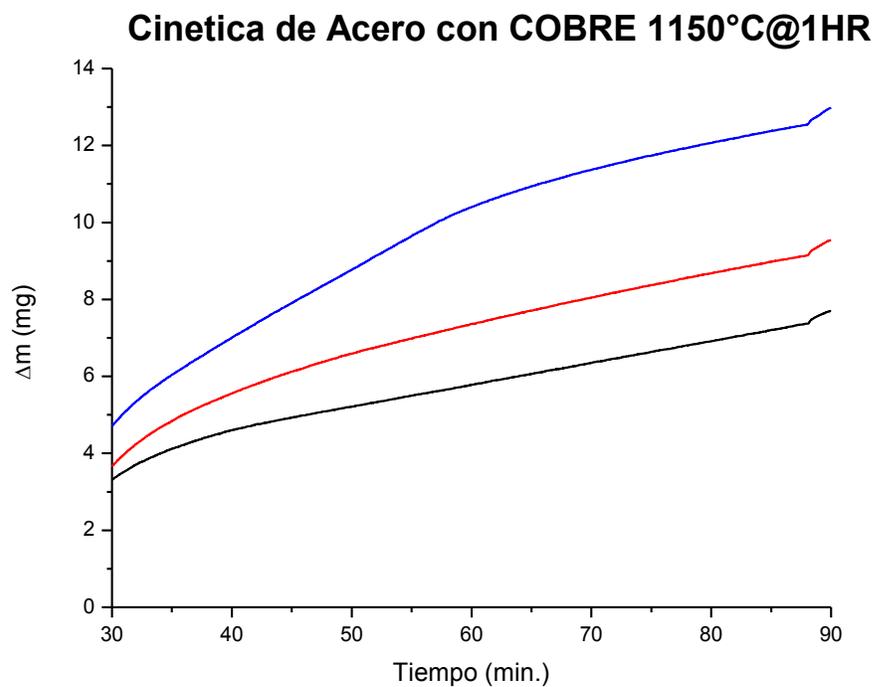


Figura 4.14 Cinética de oxidación para 1150°C en TGA.

En estas pruebas se observa un bajo incremento de masa que pudiera estar relacionado con la presencia en el acero de silicio y cobre. Si los resultados de este estudio se comparan con el acero con silicio se observa que las ganancias de masa fueron más significativas para el acero con cobre, relacionando nuevamente esta variación con el contenido de silicio en ambos aceros y la forma en que este elemento modifica la oxidación a alta temperatura de estos materiales.

En ambos materiales a 1150°C el comportamiento de las curvas es el mismo, mostrando un comportamiento parabólico, el cual casi al finalizar el tiempo de oxidación presentó un incremento de masa abrupto, que puede relacionarse con la fractura de la capa del óxido como fue previamente observado por Kubaschewski [12].

Al fracturarse la capa de óxido, el espacio libre en la fractura actúa como un pasadizo de fácil tránsito que permite que el oxígeno de la atmósfera reaccione con los iones de hierro del sustrato, favoreciendo el incremento de masa de los especímenes.

4.2.4 Caracterización de óxidos formados

Para poder comprender el comportamiento del crecimiento y formación de los óxidos de un material es necesario llevar a cabo una caracterización que arroje datos específicos que ayuden a realizar un análisis más detallado. Para obtener datos confiables la preparación de la muestra es de suma importancia, por lo que en este estudio se llevó a cabo una preparación especial para la caracterización de óxidos que fue propuesta por Chen y Yuen [55].

En particular, para este estudio, el conocer los componentes y espesores de la capa de óxido en función de la temperatura, ayudaría en gran parte a determinar las características del proceso adecuado para remover esta capa posterior a la oxidación. Este es un aspecto a considerar de suma importancia en procesos de manufactura como la laminación en caliente de aceros, ya que el óxido formado influye directamente en la calidad superficial del mismo, incluso después de ser removido [56]. Al conocer como, donde y cuando se forman los óxidos en un material se puede manipular las condiciones para obtener resultados óptimos respecto a la formación de óxidos en aceros.

La caracterización de los óxidos presentes en las muestras, así como el análisis químico que se efectuó por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de rayos-X (EDAX). En esta sección se presenta la caracterización por MEB de los óxidos obtenidos de exponer durante 20 minutos a diferentes temperaturas el acero con silicio y el acero con cobre.

Las micrografías de las demás condiciones, sus espectros y mapeos de rayos-X, por simplicidad, se encuentran en los Apéndices B, C, D y E.

4.2.4.1 Acero con silicio oxidado a 950°C

La Figura 4.15 muestra la micrografía obtenida en el MEB del óxido formado de exponer la muestra a 950°C durante 20 minutos al aire. Las Figuras 4.16 y 4.17 muestran los espectros de composición química de cada uno de los puntos marcados en la micrografía. Adicionalmente, la Figura 4.18 muestra el mapeo de rayos-X realizado a la zona mostrada en la micrografía.

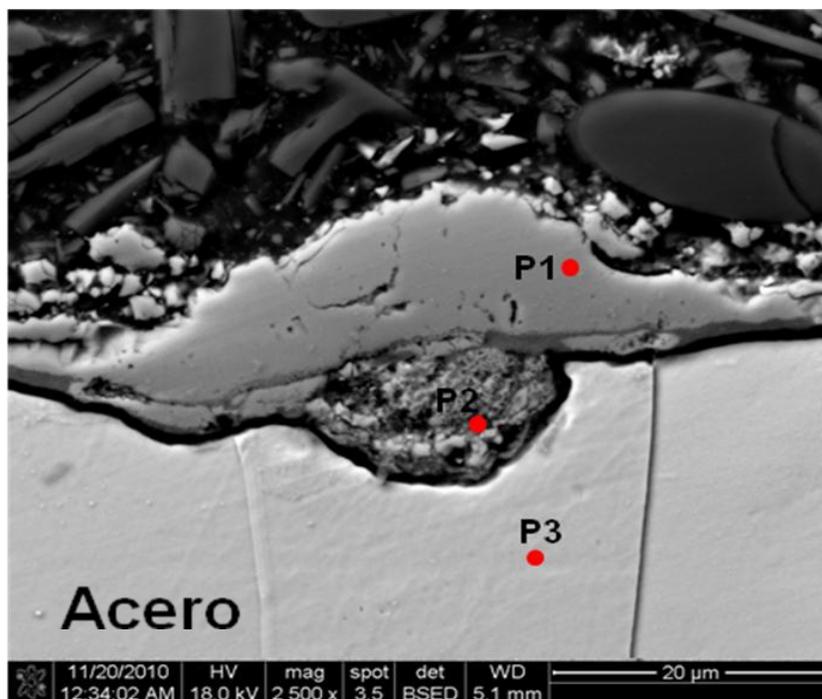


Figura 4.15 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con silicio oxidada a 950°C durante 20 min

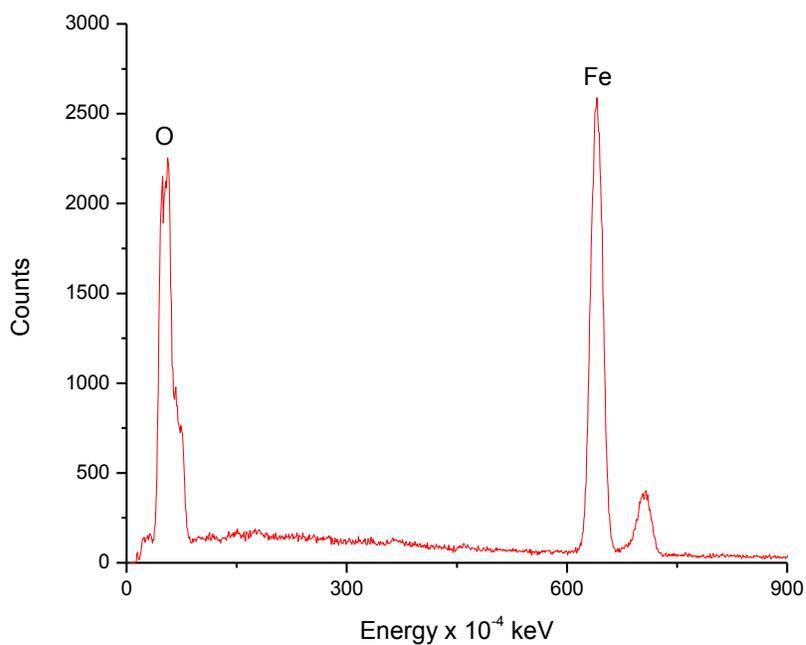


Figura 4.16 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.15.

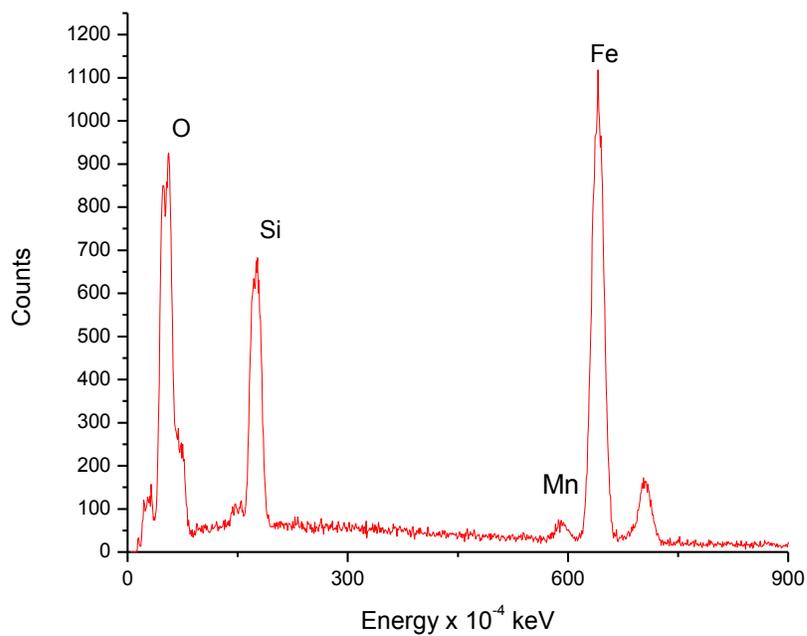


Figura 4.17 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura 4.15.

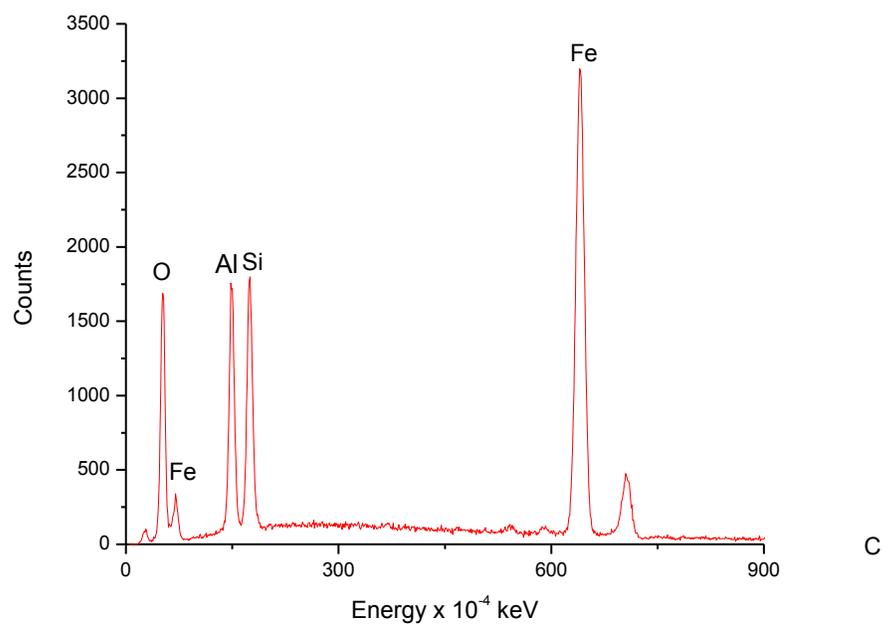


Figura 4.18 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura 4.15.

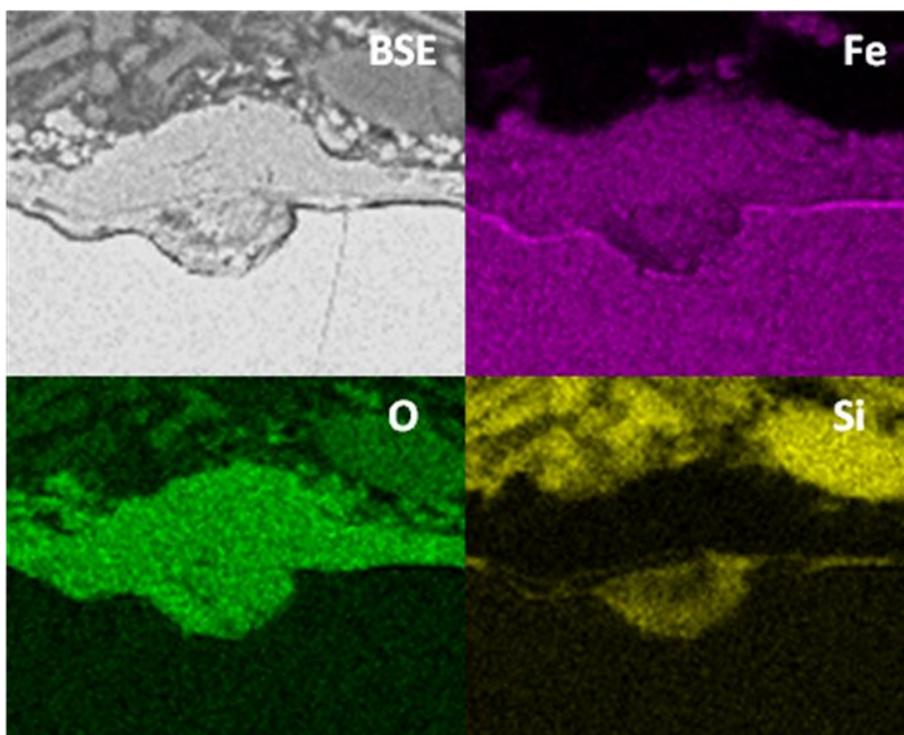


Figura 4.19 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos en el acero con silicio oxidado a 950°C.

La caracterización del acero al silicio en los 3 tiempos de oxidación para esta temperatura fue muy similar en cuanto a composición de fases y morfología de óxido, variando solamente en el espesor de capa.

Al exponer la muestra a 950°C, se formó una muy pequeña capa de óxido no constante en forma de montículos denominados “nódulos”, que presenta irregularidades de espesor y se observa claramente en la micrografía de la Figura 4.15.

Estos nódulos se forman por la concentración de elementos en ciertas zonas, antes de difundir y formar una capa constante en el material. Este

fenómeno puede ser indicativo de una cinética de reacción lenta, lo que se refleja en un crecimiento de óxido localizado hacia la superficie antes de crecer lateralmente.

La formación de nódulos en aceros con silicio concuerda con los estudios realizados por T. Amano y col.[57] los cuales proponen que el crecimiento de los nódulos en acero se incrementa conforme pasa el tiempo de oxidación (Fig.4.20) hasta que una capa uniforme de material crece en la superficie del acero.

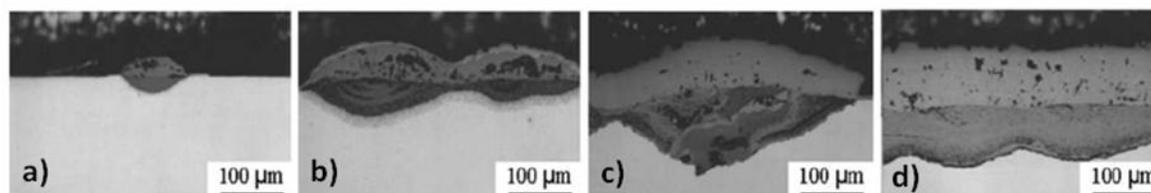


Figura 4.20 Sección transversal de un acero con 3% de silicio expuestas en oxígeno por a) 5 min, b) 30 min, c) 120 min, d) 300min. [57].

La presencia del alto contenido de silicio en el material, hace que presente una alta resistencia a la oxidación, lo que en los estudios de cinética de crecimiento se presentó como una baja ganancia en peso y en este análisis de fases de óxido formadas se presenta como capas de óxido cuyo espesor se reduce conforme el porcentaje de silicio en el acero aumenta.

Esto se corrobora mediante la Figura 4.21 que ha sido tomada del trabajo realizado por Ishitsuka y col. [58] para varios contenidos de silicio debido a la formación de la fayalita donde me muestra evidentemente lo antes mencionado.

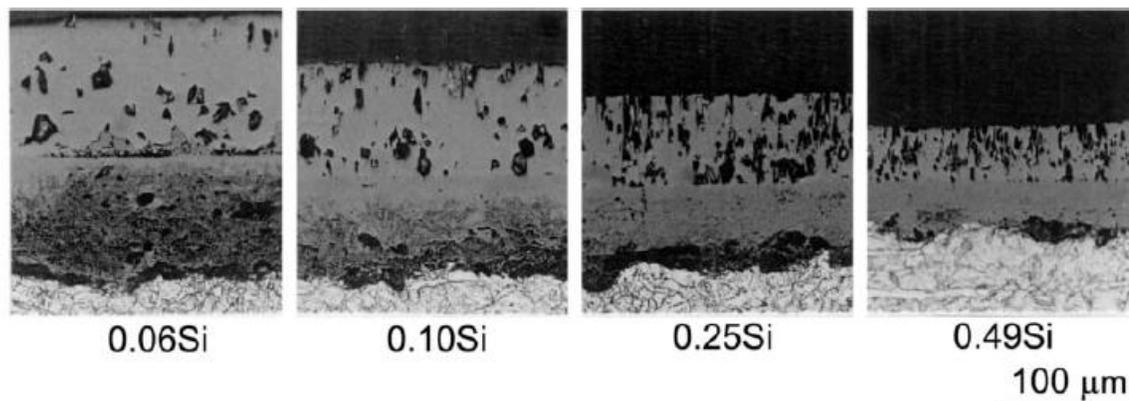


Figura 4.21 Micrografía de MO de aceros con diversos contenidos de silicio expuestos a 700°C durante 200 hrs [58].

Los espectros de composición química que fueron obtenidos del análisis puntual así como también como el mapeo de concentración de elementos en la muestra mediante rayos-X dieron como resultado que para esta temperatura existe una alta concentración de silicio, hierro y oxígeno en la zona localizada inmediatamente después de la interfase metal-óxido.

Debido al contenido de estos elementos en esta sección de la capa total, y la temperatura de oxidación puede considerarse que esta porción de la capa de óxido corresponde a la presencia de fayalita (Fe_2SiO_4), espinel de óxido que se forma mediante la reacción de sílice (SiO_2) y wustita (FeO) y que ha sido ampliamente identificada en aceros con contenidos similares de silicio [59].

Seguido de esta zona de alto contenido de silicio, se aprecia que solamente existen hierro y oxígeno. Esta porción de la capa corresponde a la fase wustita y que representa la totalidad del nódulo como puede observarse en la zona P2 de la Figura 4.15 y en el espectro del mismo punto en la Figura 4.16.

De acuerdo a la literatura referente a la oxidación de aceros, y para este caso en particular, wustita, crece en mayor proporción en relación con los otros óxidos de hierro existentes. Es de esperarse que magnetita y hematita estuvieran presentes en la capa de óxido, pero estas no fueron detectadas en el MEB mediante electrones retrodispersados como comúnmente son detectadas. Puede decirse que el movimiento de hierro a través de fayalita y wustita no fue lo suficientemente rápido como para promover el crecimiento de estas fases y por lo tanto, el de la capa.

La Figura 4.19 presenta la concentración de silicio, hierro y oxígeno en la capa del óxido, en la cual puede observarse el crecimiento irregular de esta capa la cual se atribuye a la formación, concentración y distribución de nódulos de wustita. Esta información corrobora que los resultados obtenidos del estudio a 950°C son correctos.

4.2.4.2 Acero con silicio oxidado a 1100°C

La Figura 4.22 muestra la micrografía obtenida en el MEB del óxido formado de exponer la muestra durante 20 minutos a 1100°C al aire. Las Figuras 4.23, 4.24 y 4.25 muestran los espectros de composición química de cada uno de las zonas de la micrografía.

Además, la Figura 4.26 muestra el mapeo de concentración de elementos por rayos-X realizado a la muestra.

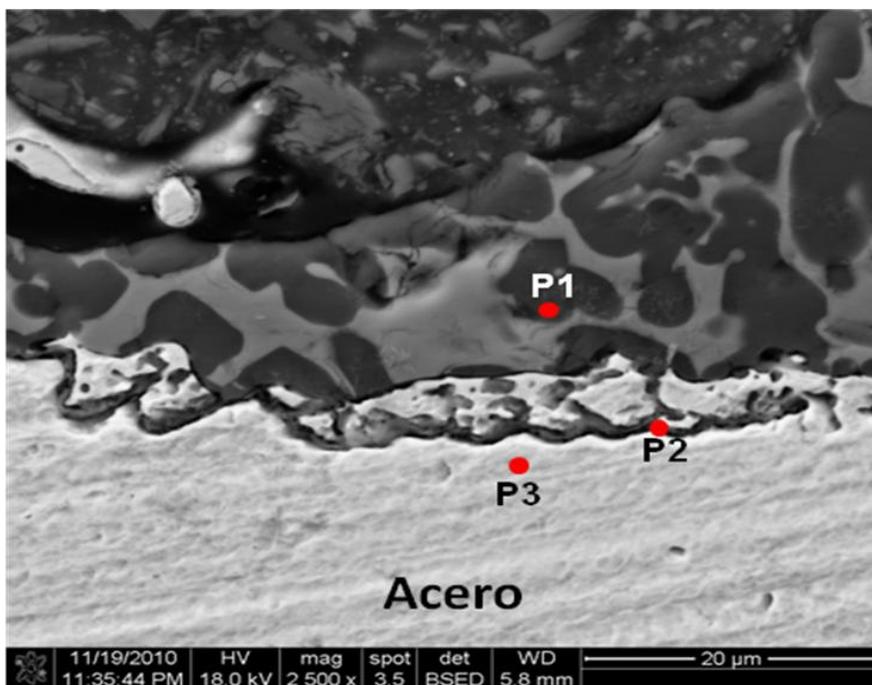


Figura 4.22 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con silicio oxidada a 1100°C durante 20 min

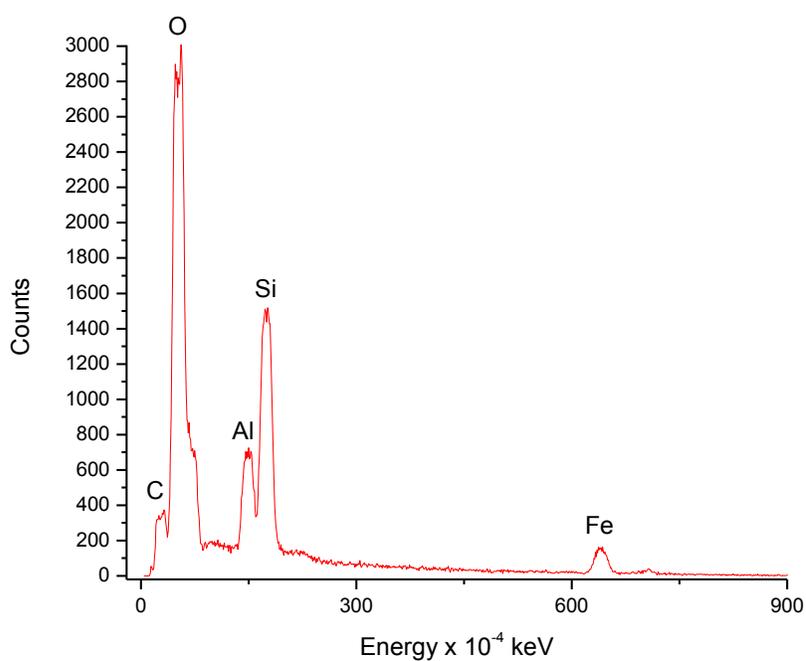


Figura 4.23 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.22

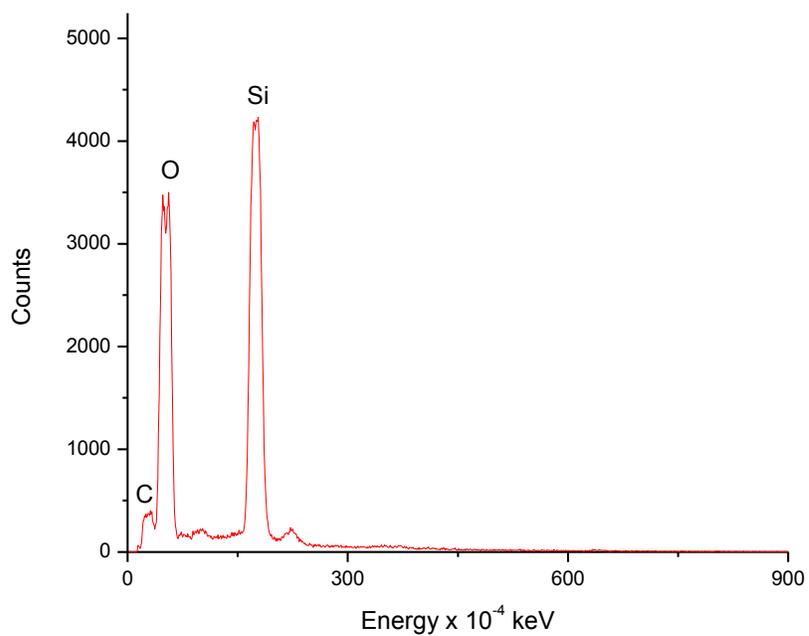


Figura 4.24 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura 4.22

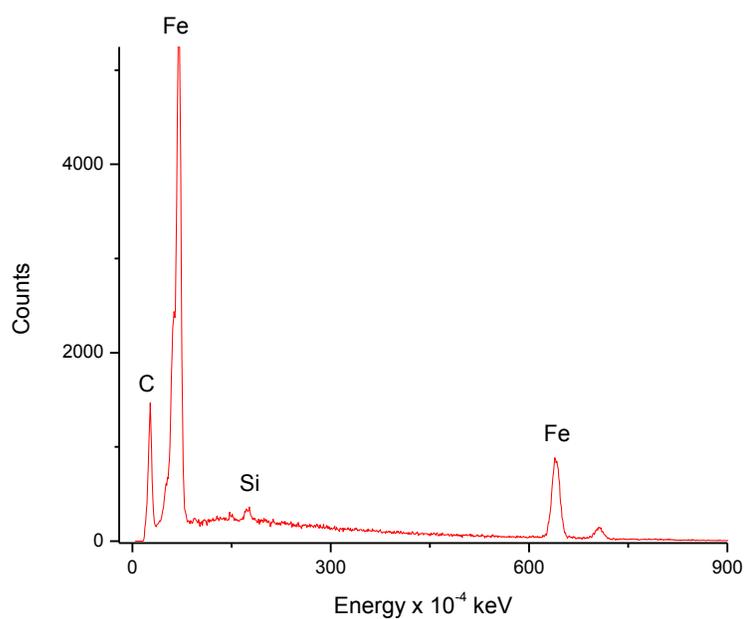


Figura 4.25 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura 4.22

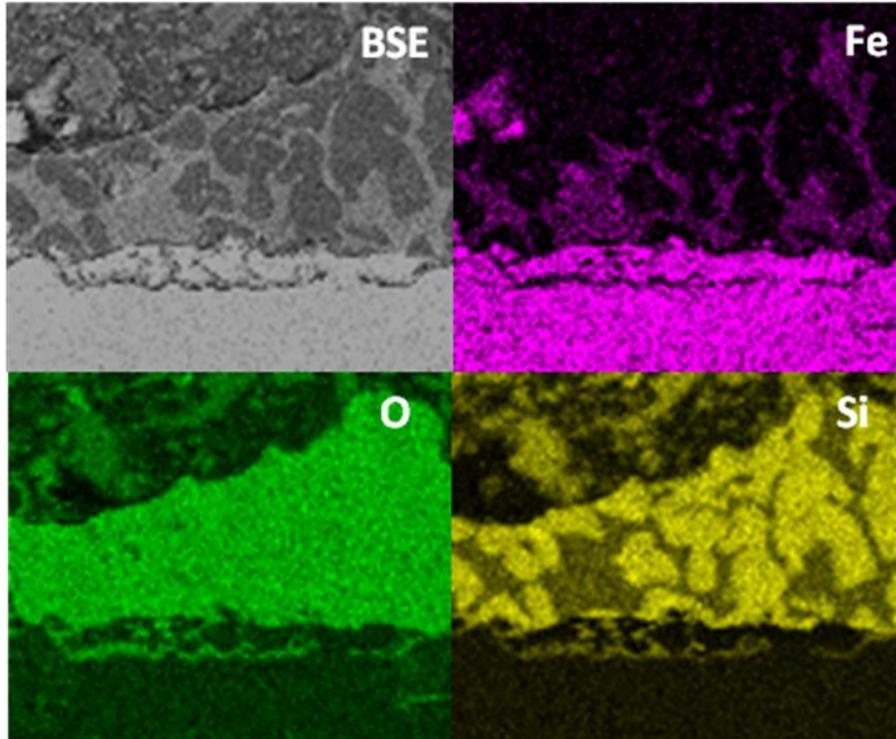


Figura 4.26 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos en el acero con silicio oxidado a 1100°C.

A 1100°C se presentó una mezcla de fases, la cual se aprecia en la Figura 4.22. Los espectros puntuales de composición química y los mapas de concentración de elementos en la muestra, mostraron que la capa de óxido formada en este acero, contiene un alto porcentaje de silicio, lo cual sugiere que para la temperatura de oxidación y el contenido de este elemento en el acero, esta capa de óxido está compuesta por una mezcla de fayalita y wustita.

El acero presenta zonas las cuales desarrollan oxidación interna. El contraste obtenido por el MEB mas la información obtenida de los mapas de rayos X sugiere la presencia de fayalita como la zona oscura en la muestra.

La zona denominada P2 también corresponde a la fayalita, pero en su fase inicial de formación, por la que en el espectro de la Figura 4.24 se muestra el pico correspondiente al silicio con mayor concentración que el pico del oxígeno.

La Figura 4.27 muestra los resultados obtenidos por Díez-Ercilla y col. [35], en su estudio de un acero con 3.36 % en peso de Si, en el cual muestras metálicas fueron calentadas en un horno durante 50 min a 1000 y 1100°C respectivamente. La microestructura de la fayalita obtenida por estos investigadores, es muy similar a la que se muestra la Figura 4.22 para el acero con silicio de este estudio.

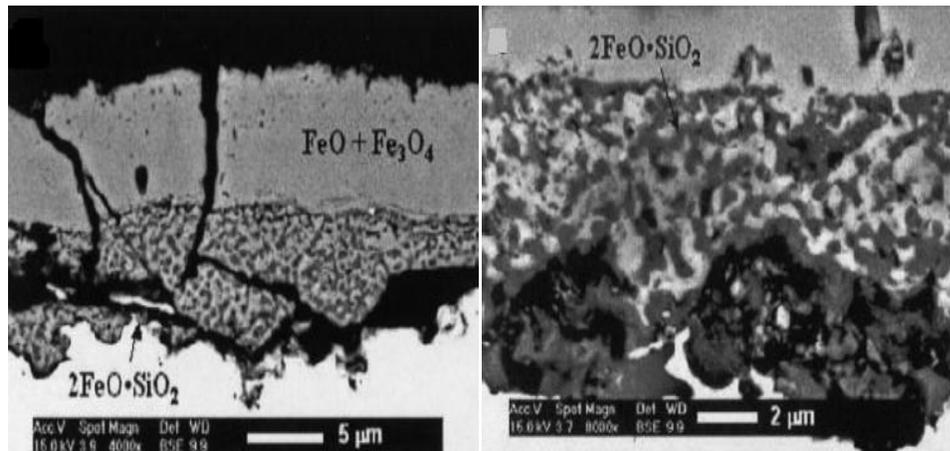


Figura 4.27 Micrografías de MEB de un acero con 3.36% Si oxidado a 1000°C [35]

La oxidación que se presenta por debajo de la interfase metal-óxido que se muestra a 1100°C, es promovida por un enriquecimiento de silicio en la superficie del metal, en comparación con la cantidad total contenida en el acero.

Este enriquecimiento de silicio en la superficie, impide la difusión del hierro, reaccionado con el oxígeno, formando silica SiO_2 por lo tanto, incrementando la resistencia a la oxidación.

En este estudio, se muestra evidencia de esto por medio del mapeo de rayos-X de la Figura 4.26 en la cual, la presencia de oxígeno en el sustrato es muy alta y puede traducirse como un problema de importancia en procesos de deformación de aceros a alta temperatura, debido a que el óxido se encuentra incrustado en el acero y no puede ser removido con ataques químicos convencionales.

Este inconveniente ha impulsado investigaciones para controlar este fenómeno en proceso de manufactura como la laminación en caliente. En la Figura 4.28 se muestran los resultados obtenidos por Fukaga y col. [56] en su investigación a un acero comercial con 0.54 % en peso Si, laminado en caliente en el cual, los óxidos formados muestran características muy similares a los óxidos obtenidos en las condiciones experimentales de este estudio.

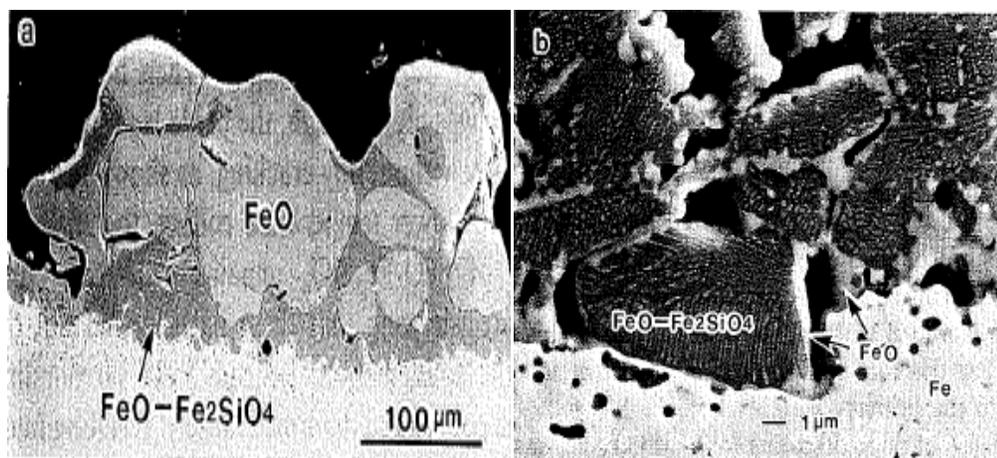


Figura 4.28 Micrografías de MEB (a) Óxido remanente en acero comercial con 0.54% en peso de Si después de descamado de óxido primario (b) Óxido formado por el efecto de la temperatura de laminado del acero [56].

4.2.4.3 Acero con silicio oxidado a 1150°C

La Figura 4.29 muestra la micrografía obtenida en el MEB del óxido formado después de exponer la muestra a 1150°C durante 20 minutos al aire.

Las Figuras 4.30, 4.31 y 4.32 muestran los espectros de composición química de cada uno de los puntos mostrados en la micrografía. Además la Figura 4.33 muestra el mapeo de rayos-X realizado a la muestra para obtener la concentración de los elementos presentes en el óxido.

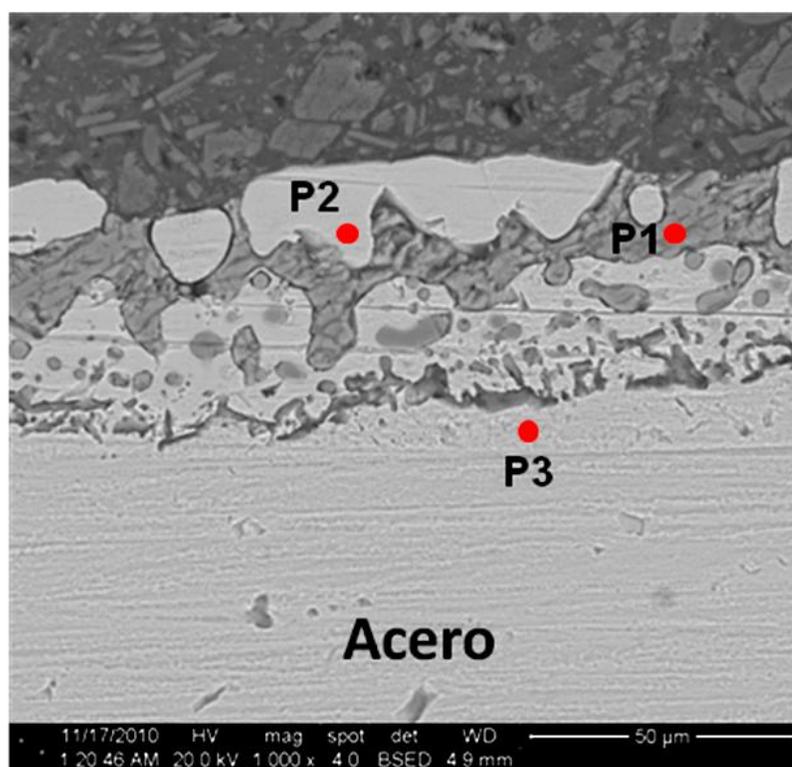


Figura 4.29 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con silicio oxidada a 1150°C durante 20 min

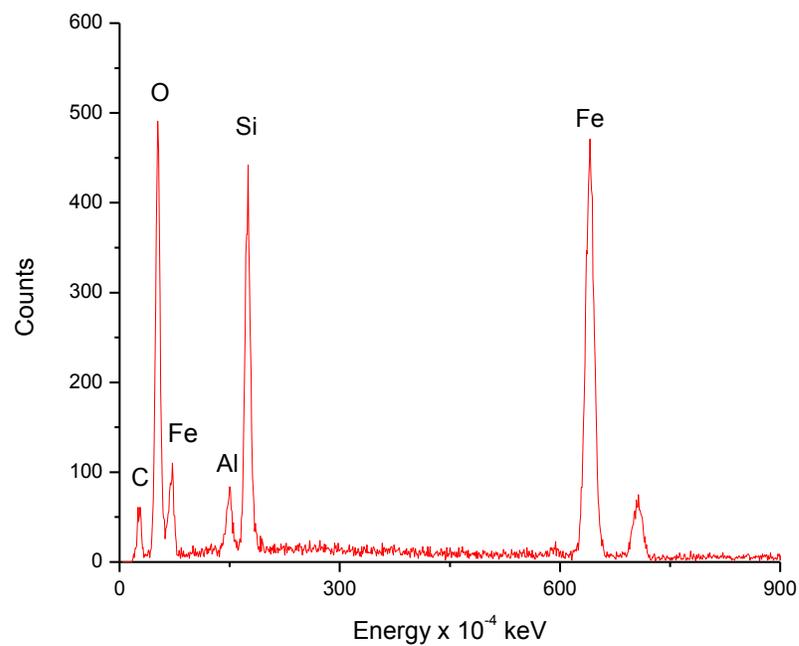


Figura 4.30 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.29

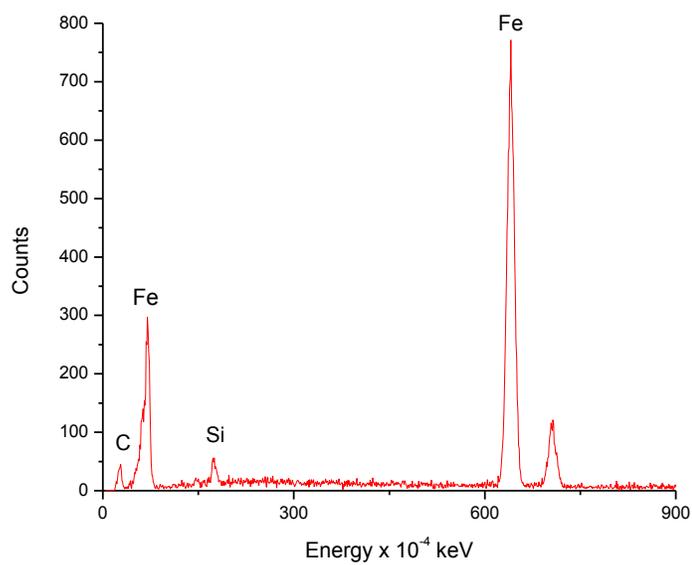


Figura 4.31 Espectro de composición química de las zonas P2 y P3 en la Figura 4.29

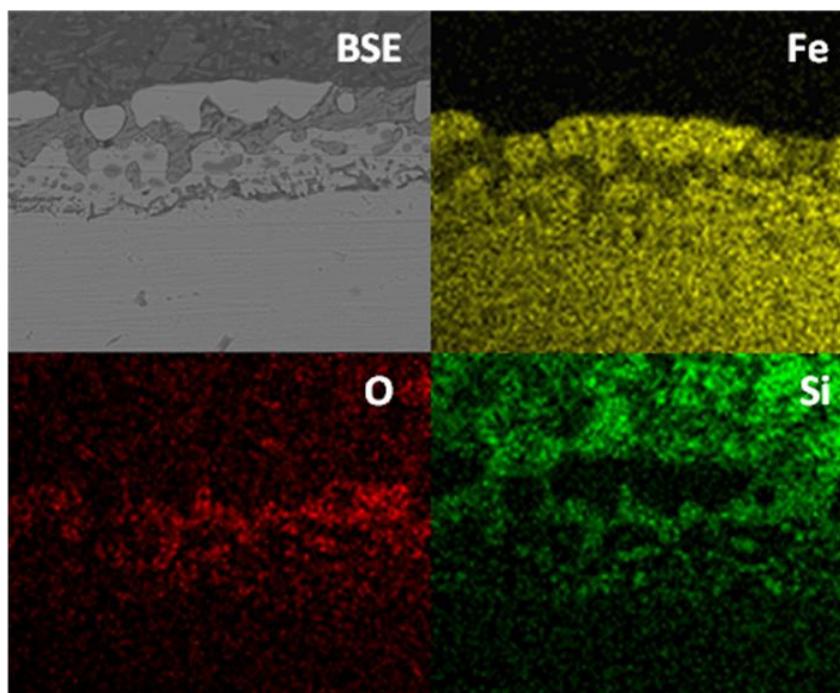


Figura 4.32 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en el acero con silicio oxidado a 1150°C

Como puede apreciarse en la Figura 4.32, se presentó una alta concentración de hierro, silicio y oxígeno en la interfase óxido-metal lo que sugiere la formación de fayalita en este sitio. Dicha capa se muestra con un aspecto irregular, que presenta zonas en las que el óxido parecería ser formado en sitios preferenciales y que muestra acero no oxidado. Esto podría estar directamente relacionado con la formación del compuesto fayalita en fase líquida fenómeno que es muy probable, si se toma en cuenta que la temperatura de fusión de este compuesto (1177°C) es muy cercana a la temperatura de la prueba (1150°C).

Es importante señalar que durante la rampa de calentamiento (Apéndice A Figura A.3), se llegó a un máximo de temperatura de 1180 °C para después estabilizarse en 1150°C, factor que favoreció la formación de este compuesto

en fase líquida. La morfología irregular de la capa obedece a diferentes concentraciones de silicio en el sustrato. Además, es posible distinguir en la capa de óxido una mezcla de wustita y fayalita.

Asimismo se observó la formación de óxidos por debajo de la superficie del sustrato para esta temperatura y para todos los tiempos de oxidación. Podemos establecer que particularmente, el estudio de la oxidación a esta temperatura es de suma importancia por su cercanía al punto eutéctico de fayalita es decir 1177°C [35].

El espectro de rayos X obtenido para la zona P1 comprueba la existencia de un alto contenido de silicio en el óxido lo que sugiere la existencia de fayalita en la base del metal. Por otro lado, los espectros de las zonas P2 Y P3 son iguales indicando la presencia del acero sin oxidar por encima del óxido. Esto sugiere la nucleación de fayalita en sitios preferenciales en el acero, tal vez en los cuales se existen inclusiones o defectos cristalinos.

Esta capa de óxido (fayalita) tiende a crecer hacia dentro del acero. Conforme se incrementa la temperatura y transcurre el tiempo para el cual el material está expuesto a la atmósfera oxidante, se incrementa la cantidad de silicio la capa de óxido y posiblemente la tendencia a formar fases de sílice (SiO_2).

El mapeo de rayos-X que se muestra en la Figura 4.32 corrobora por medio de la concentración de elementos presentes en la muestra, que el acero está por encima del óxido, además de la presencia de una mezcla de fayalita y wustita en la interfase del metal, lo que sugiere la penetración del óxido hacia

dentro de la muestra desplazando el sustrato hacia la superficie debido a la oxidación preferencial del silicio promovida por un aumento en la rapidez de difusión de este metal y que se incrementa al incrementar la temperatura.

Al igual que en esta investigación, Szabó y Dénes [60] mostraron que la oxidación de aceros con silicio producidos comercialmente, se localiza principalmente por debajo de la interfase metal-óxido y mencionan la concentración del silicio y la formación de fayalita como una ventaja y desventaja para procesos industriales como la laminación en caliente de aceros.

Su ventaja es que se incrementa la resistencia a la oxidación pero la desventaja es que si penetra por los límites de grano y es difícil que se lleve a cabo un proceso de decapado uniforme en el óxido, ya que no se podrá penetrar a esas zonas de óxido incrustado como se muestra en la Figura 4.33 en la cual se observa gran similitud con los resultados obtenidos en este estudio.

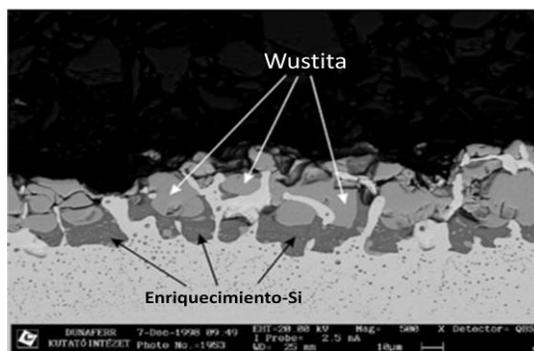


Figura 4.33 Micrografía de MEB de un acero comercial con 0.35% Si [60]

En la Figura 4.34 se muestra la comparación de la oxidación realizada en este estudio de exponer por 5 minutos las muestras a 1150°C y el resultado

obtenido por Szabó [60] al exponer un acero con 0.35% de Si a 1250°C. (Los espectros de los puntos de la Figura 4.34 (a) se encuentran en el Apéndice D).

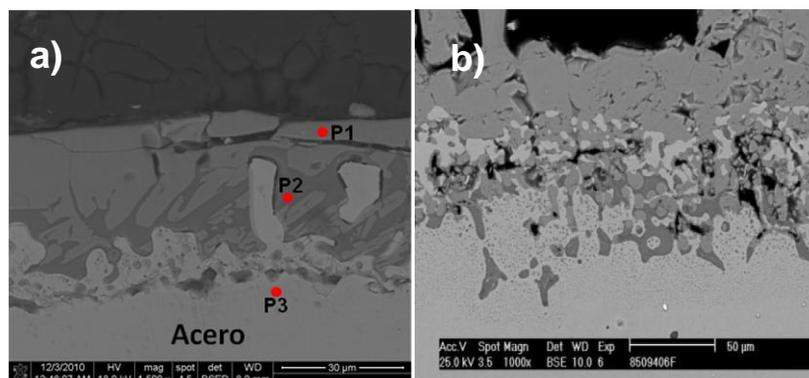


Figura 4.34 Micrografías de MEB, a) Resultado obtenido en este estudio a 1150°C@5min. b) Resultado de un acero con 0.35%wtSi a 1250°C [60]

Como se muestra en las Figuras no se tiene una capa uniforme de óxido lo cual dificulta: 1) La difusión de especies a través para crear una capa uniforme y 2) Un proceso posterior de remoción de óxido (decapado), en los cuales sería prácticamente imposible remover óxidos que se encuentran localizados profundamente en el acero.

4.2.4.4 Acero con cobre oxidado a 950°C

La Figura 4.35 muestra la micrografía obtenida en el MEB del óxido formado exponerla exponer la muestra a 950°C durante 20 minutos al aire. Las Figuras de la 4.36 a la 4.39, muestran los espectros de composición química de cada uno de los puntos de la micrografía. Además la Figura 4.40 muestra el mapeo de rayos-X realizado a la muestra para obtener su concentración de elementos.

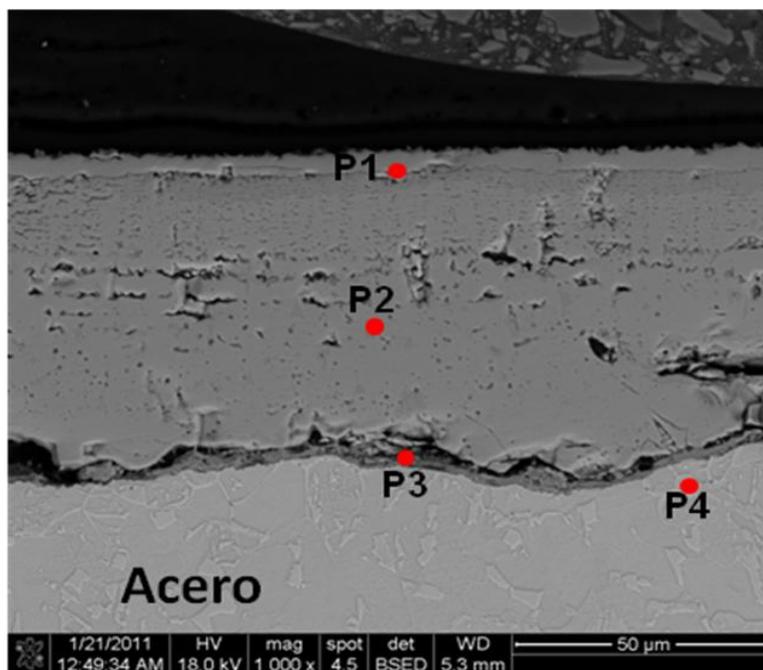


Figura 4.35 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con cobre oxidada a 950°C durante 20 min

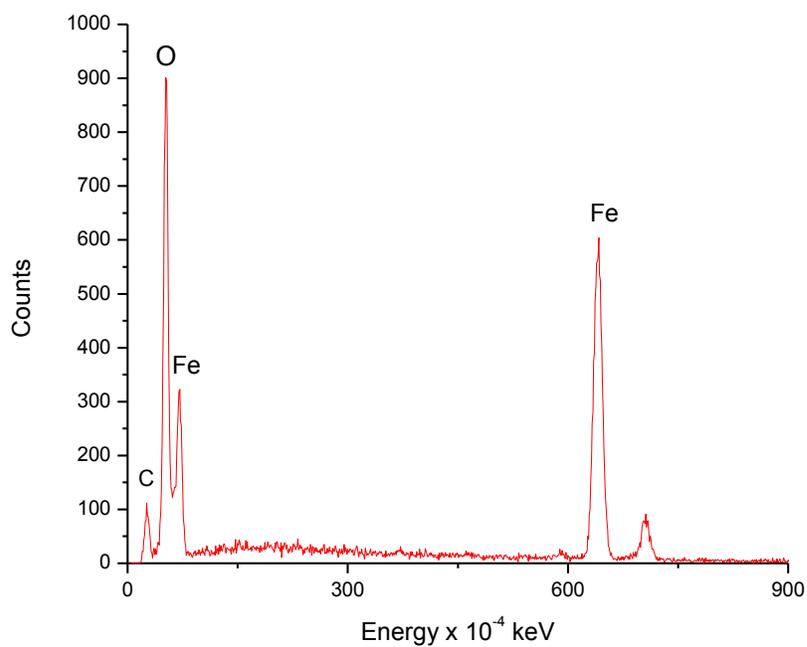


Figura 4.36 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.35

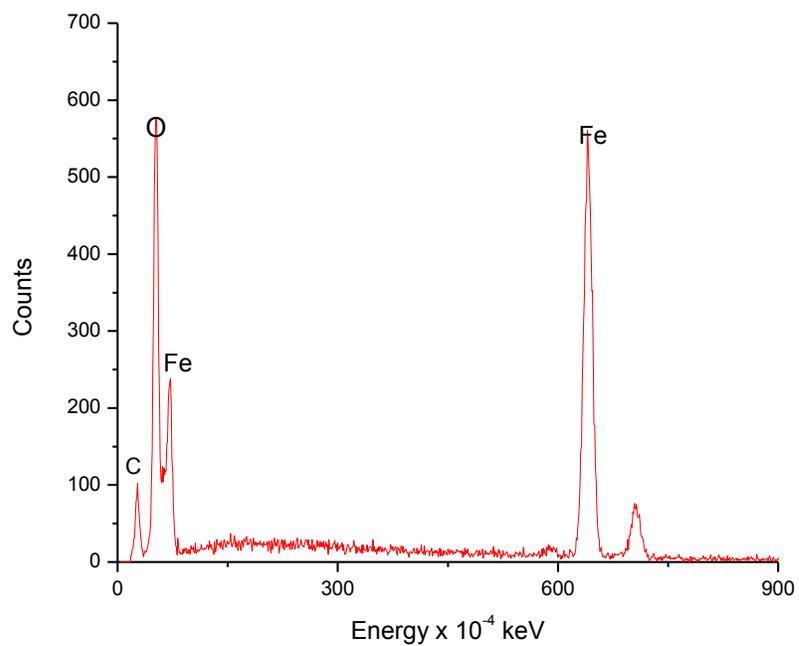


Figura 4.37 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura 4.35

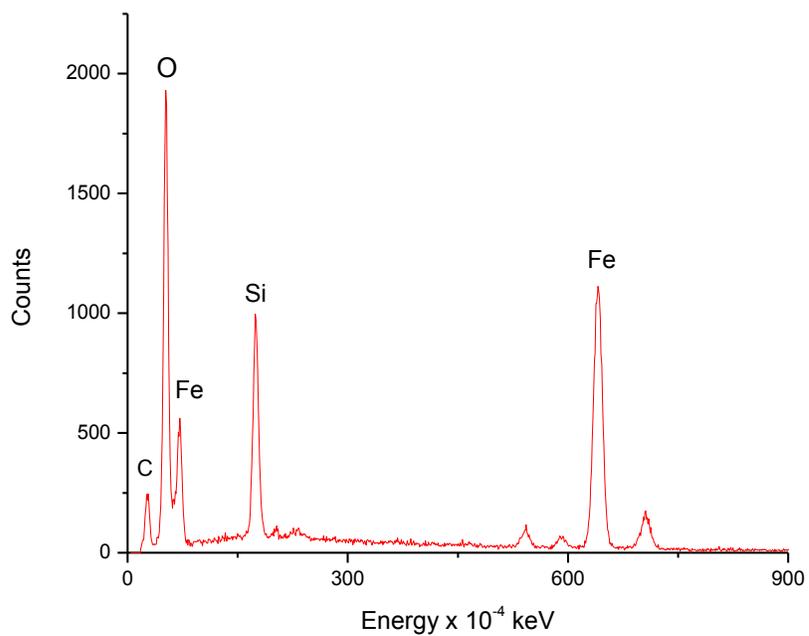


Figura 4.38 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura 4.35

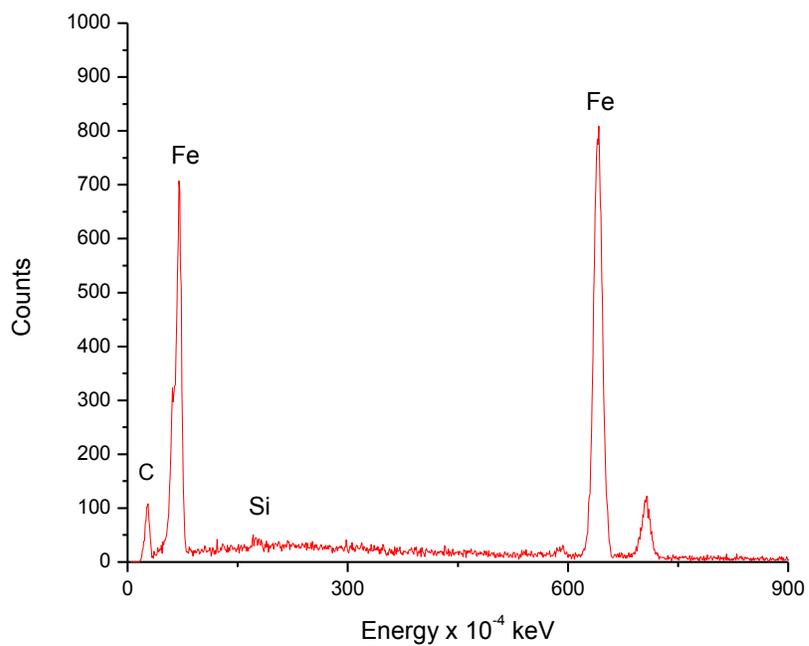


Figura 4.39 Espectro de composición química de la zona P4 en la Figura 4.35

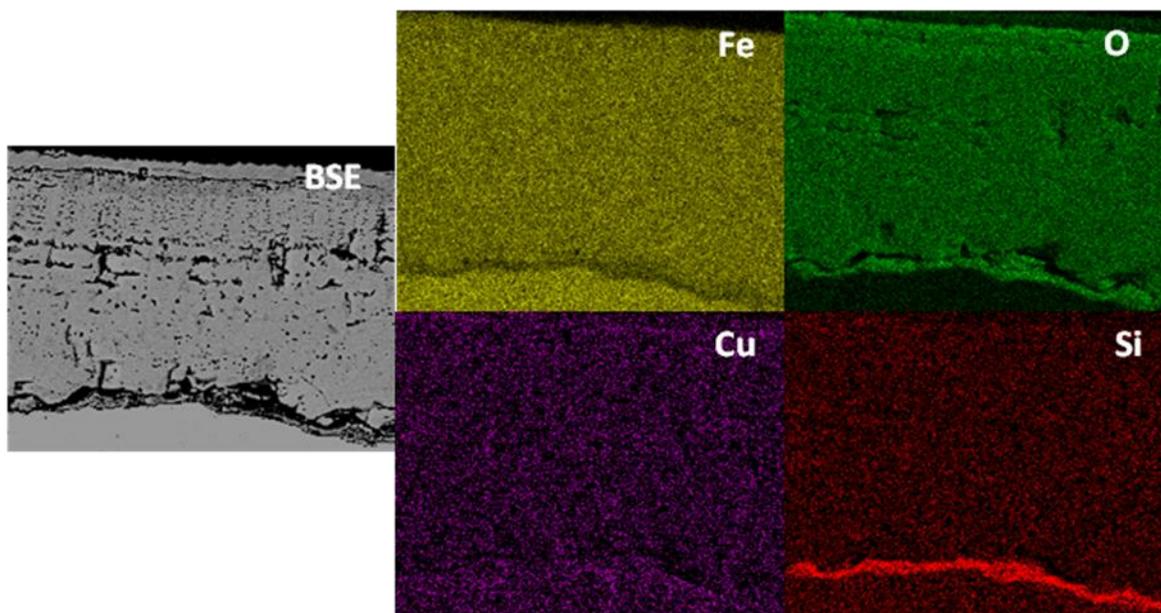


Figura 4.40 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en el acero con cobre oxidado a 950°C

Para las tres temperaturas del estudio, este acero tiene como característica principal que presentó el régimen típico de oxidación de un acero de bajo contenido de carbono (Figura 4.35). Suárez y col., obtuvieron resultados similares al oxidar un acero ULC a 950°C durante una y dos horas respectivamente usando como atmósfera oxidante el aire [59].

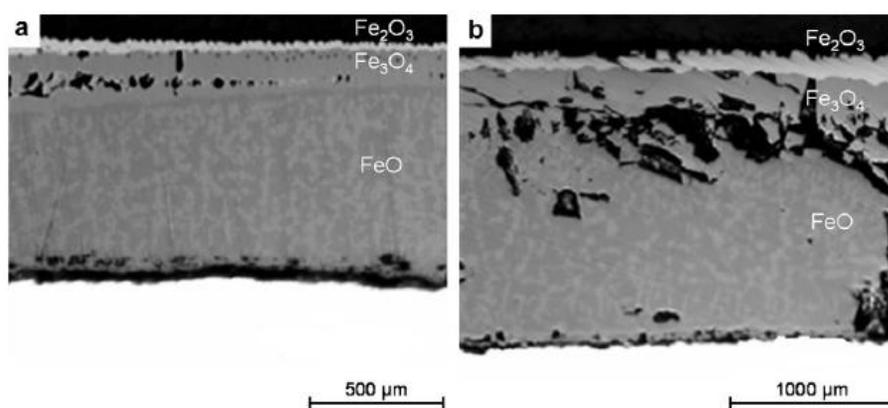


Figura 4.41 Óxidos obtenidos a 950°C a) Durante una hora b) Durante dos horas [59]

Además de los óxidos de hierro presentes en este acero (FeO, Fe₃O₄ y Fe₂O₃) debido al alto contenido de silicio se obtuvo una capa delgada de alto contenido de silicio que indudablemente es fayalita. En algunas de las condiciones que se discutirán a continuación se presentó enriquecimiento de cobre en la interfase metal-óxido.

Al exponer el acero con cobre a 950°C, para los 3 tiempos de oxidación, se observó un comportamiento similar, donde se presentaron los tres óxidos de hierro mas fayalita pero en el estudio de oxidación a esta temperatura no se presentó enriquecimiento de cobre probablemente debido a que no se supera su punto de fusión (1083°C) y su difusión en hierro es muy lenta a esta temperatura [61]. Debido a esto permanece en el acero y no se muestran zonas de concentración del mismo si no que se encuentra disperso en la microestructura.

La Figura 4.35 muestra una capa uniforme de óxido, que presenta pequeñas cavidades a través del espesor. Este efecto que se presenta en esta muestra con gran simetría es conocido como efecto Kirkendall, el cual se presenta en la difusión de sólidos que al no tener la misma velocidad dejan espacios libres que se observan como huecos, que desaparecen hasta que otro llegue a ocupar ese lugar vacío. Este efecto se presenta en casos donde no se dá suficiente tiempo para una difusión uniforme [62] como probablemente ocurrió durante este estudio que presenta tiempos de oxidación muy cortos.

Asimismo la Figura 4.36 muestra el espectro obtenido del punto P1 en la Figura 4.36, debido al contenido de hierro y oxígeno, su localización en la capa y el contraste otorgado por los electrones retrodispersados sugiere esta zona como magnetita. La Figura 4.37 muestra el espectro de la capa más abundante en la muestra y que debido a la temperatura del estudio, composición de la capa y contraste en electrones retrodispersados sugiere la presencia de wustita.

La Figura 4.38 muestra el espectro referente a la a la fase localizada en interfase metal-óxido y que debido al contenido de hierro y silicio puede ser considerada como fayalita. Por último, la Figura 4.39 indica el espectro del sustrato.

La concentración de los elementos en la capa y su distribución se observan en la Figura 4.40, donde se puede apreciar una gran concentración de silicio en la interfase óxido-metal, lo que comprueba la presencia de fayalita por el contenido de silicio en este acero, pero que es menor que el contenido del primer acero estudiado.

4.2.4.5 Acero con cobre oxidado a 1100°C

La Figura 4.42 muestra la micrografía obtenida en el MEB del óxido formado al exponer la muestra durante 20 minutos a 1100°C al aire. Se observa una capa uniforme de óxido con algunas cavidades y en la cual la fase de óxido localizada inmediatamente después de la interfase metal-óxido muestra un deterioro considerable del compuesto por muchas cavidades.

Las Figuras de la 4.43 a la 4.46, muestran los espectros de composición química de cada uno de los puntos mostrados en la micrografía. Además, la Figura 4.47 muestra el mapeo de rayos-X realizado a la muestra para obtener su concentración de elementos.

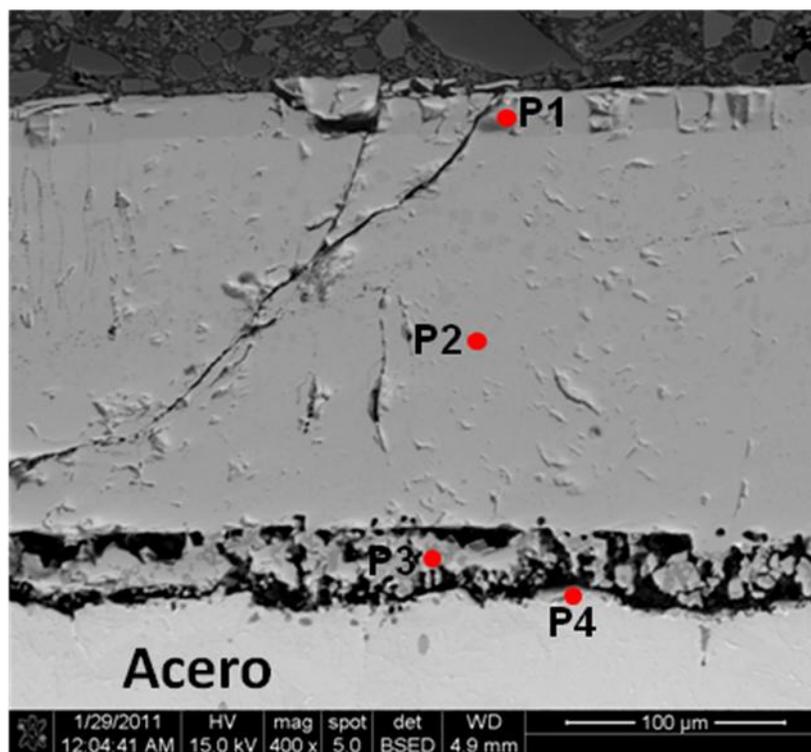


Figura 4.42 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con cobre oxidada a 1100°C durante 20 min

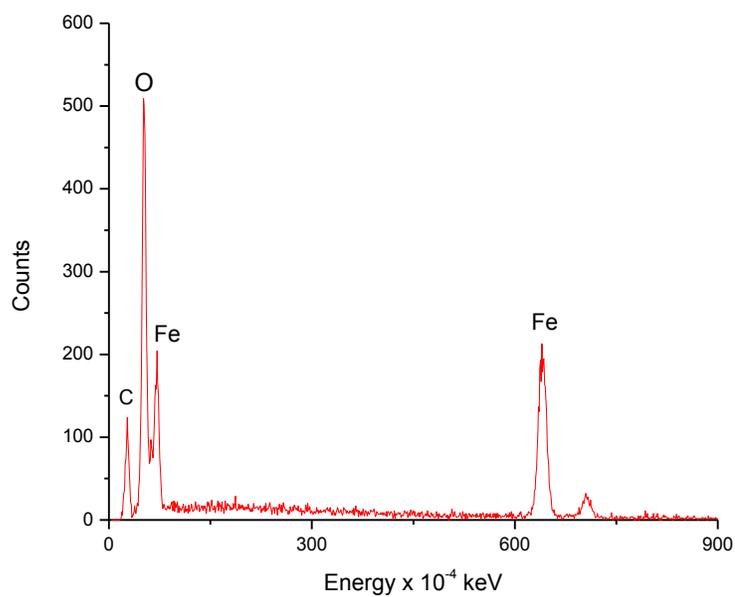


Figura 4.43 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.42

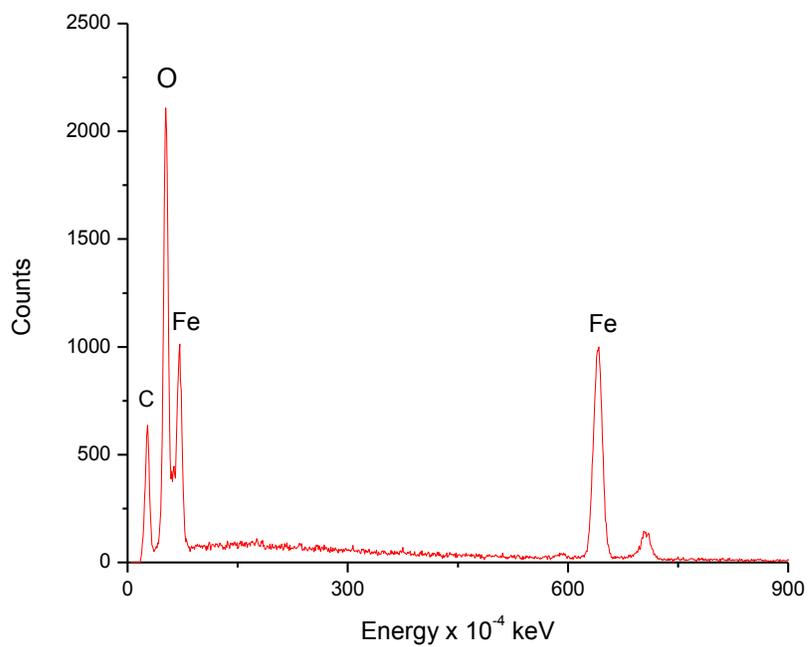


Figura 4.44 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura 4.42

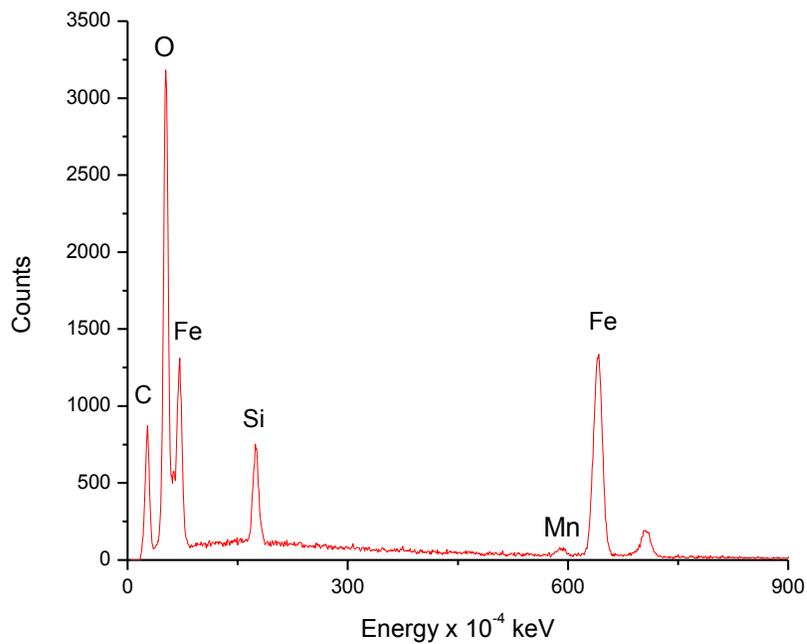


Figura 4.45 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura 4.42

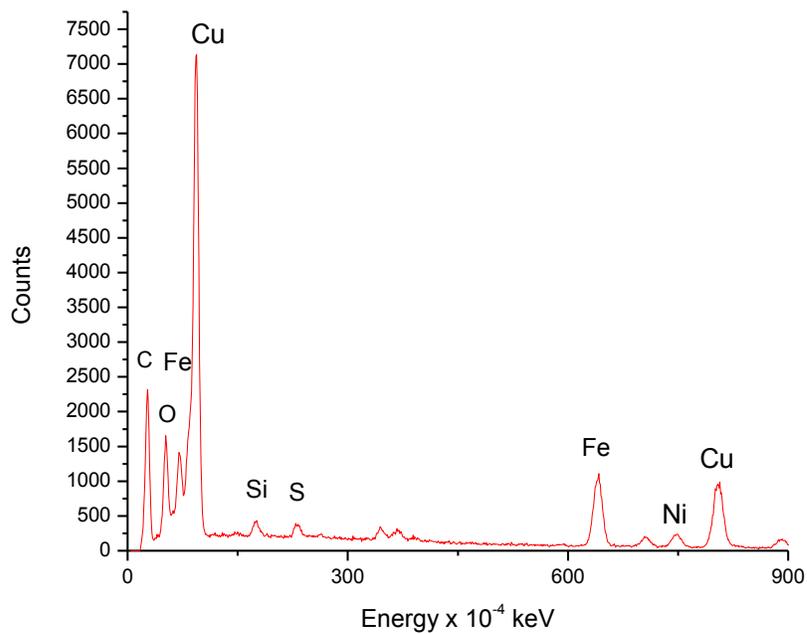


Figura 4.46 Espectro de composición química de la zona P4 en la Figura 4.42

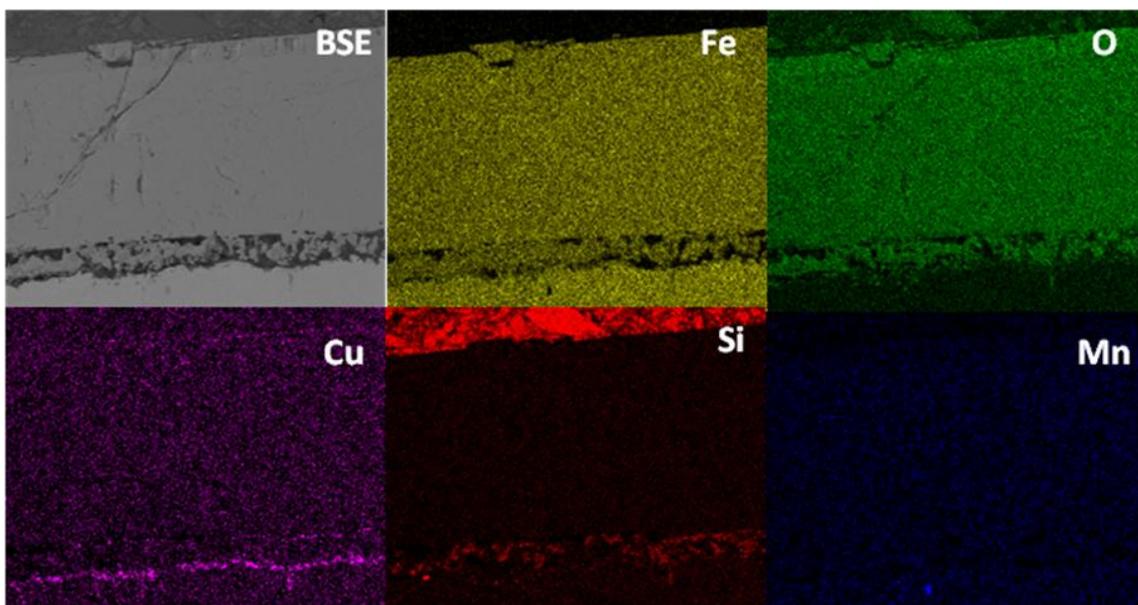


Figura 4.47 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en el acero con cobre oxidado a 1100°C

La capa de óxido formada a 1100°C a los tres tiempos de oxidación presentó los tres óxidos de hierro comunes de hierro, además de fayalita en la interfase óxido-metal como una capa de mayor espesor que la que se obtuvo a 950°C.

Es muy importante mencionar que los análisis puntuales y de mapeo de elementos revelaron un enriquecimiento de cobre en la interfase metal-óxido. Esto puede explicarse de la siguiente manera.

Conforme se incrementa el tiempo de oxidación existe una mayor concentración de cobre en la interfase debido a que va cambiando progresivamente de fase al estado líquido, debido a que a esta temperatura se supera su punto de fusión.

La movilidad del cobre se incrementa como resultado de las vacancias generadas por los elementos hierro y silicio los cuales dejan sus lugares en la red del óxido para promover la formación y el crecimiento de las fases wustita, magnetita y hematita.

La Figura 4.42 muestra la micrografía obtenida en MEB del acero después de la oxidación en la cual se observan por variación de contraste, las 4 diferentes fases presentes en la capa del óxido. El punto P1 señala la magnetita en el óxido y su espectro se muestra en la Figura 4.43, el punto P2 de la micrografía muestra la zona de wustita que conforma la mayor proporción de la capa del óxido, y el punto P3 señala la zona de fayalita la cual se aprecia con un tono más oscuro y su espectro se encuentra en la Figura 4.45, por último el punto P4 muestra la concentración de cobre que se aprecia en una tonalidad un poco más clara en la micrografía.

El enriquecimiento de cobre se observó como una capa continua en la interfase óxido-metal, esto se puede observar en el mapeo de Rayos-X que se muestra en la Figura 4.47. Además se observó la presencia de fayalita en la interfase cerca de la capa de alta concentración de cobre.

Chen y Yuen [55], en su investigación de aceros laminados en caliente, obtuvieron un enriquecimiento uniforme de cobre en la capa de óxido formada en su acero laminado en caliente atribuyendo este fenómeno a la solubilidad del cobre en el hierro, que con la alta temperatura al sobrepasar su punto de fusión, se presenta como un metal líquido que se extiende a lo largo de la interfase metal-óxido, como fue apreciado en este estudio.

Además Chen y col.[63] en otra investigación relacionada al enriquecimiento de cobre en planchones delgados de acero con 0.34% peso de cobre expuestos a 1100°C durante 30 minutos, lo obtuvieron una capa muy fina y uniforme de cobre en la interfase óxido-metal como se muestra en la Figura 4.48, lo que definitivamente comprueba que el enriquecimiento de cobre observado para esta temperatura y el mecanismo por el cual sucede son correctos.

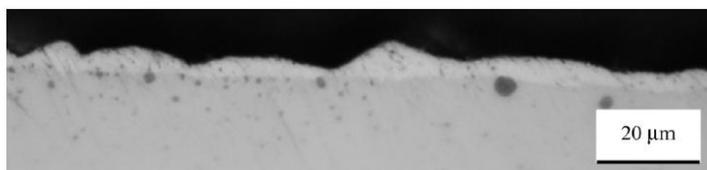


Figura 4.48 Micrografía se acero con 0.34% de cobre recalentada por 30 min. a 1100°C, donde se muestra un enriquecimiento uniforme [63].

Puede decirse que el cobre no precipita junto al silicio, si no en la superficie del metal, debido a que la concentración de silicio en el acero favorece su oxidación formando la fayalita, la cual impide que el cobre se oxide y permanezca como cobre líquido en la interfase óxido metal.

La Figura 4.49 muestra como precipita la fayalita (gris oscuro) en la wustita (gris claro), mas no se aprecian oclusiones de cobre en esta zona, sólo en la parte superior del sustrato, el cual se observa separado de la capa de óxido, esto lo atribuye Weblor y col.[64], a la concentración de la fase de enriquecimiento del cobre que al quedar en fase líquida conforme se incrementa el tiempo de oxidación, va separando el óxido del sustrato, evitando que se obtenga un óxido con buena adherencia.

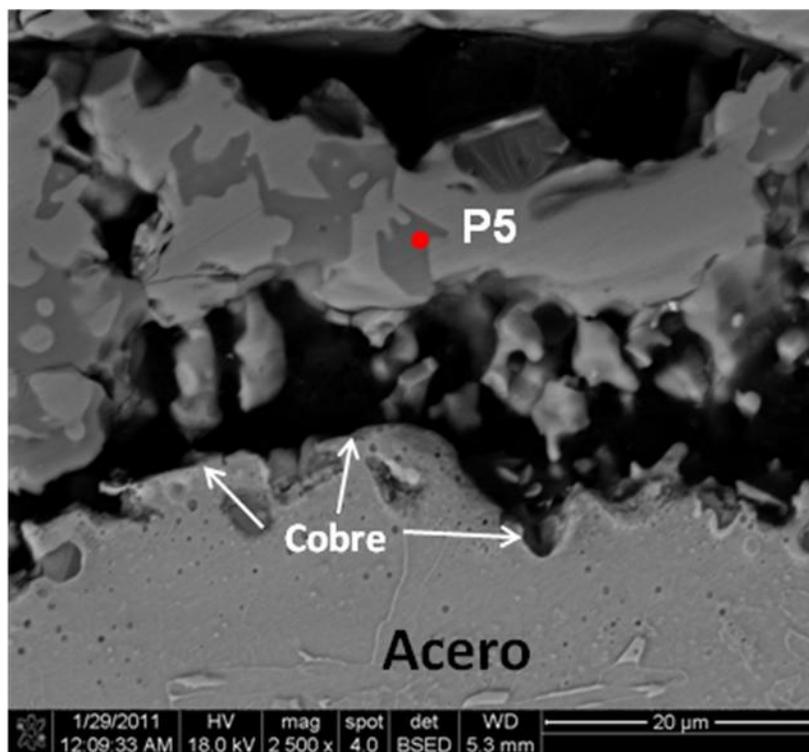


Figura 4.49 Acero con cobre oxidado a 1100°C durante 20 minutos que muestra la separación de la zona de enriquecimiento de cobre de la capa de óxido

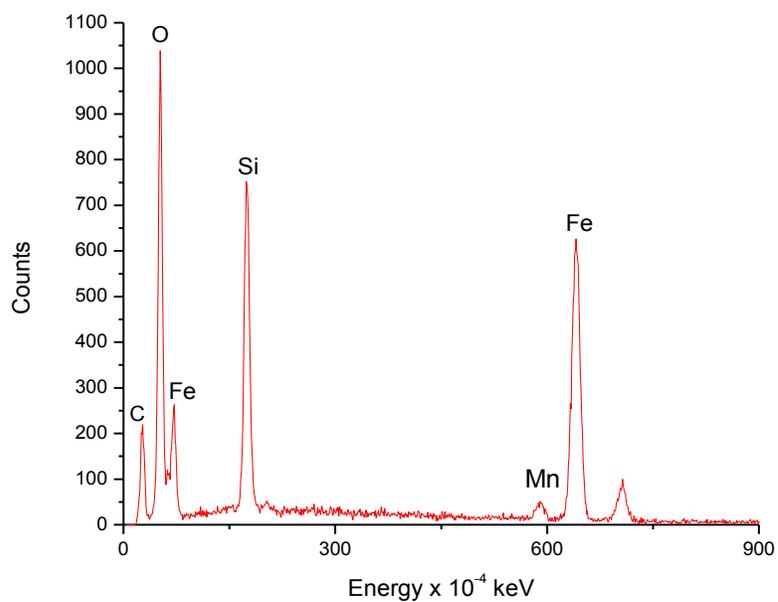


Figura 4.50 Espectro de composición química de la zona P5 en la Figura 4.49

La presencia de precipitación de cobre líquido en la superficie del acero es un problema en procesos de manufactura, ya que los líquidos al ser incompresibles causan en primera instancia problemas de laminación en caliente del acero, además, al penetrar el cobre en el sustrato le causa fragilidad y tiende al agrietamiento porque actúa como un mecanismo de concentración de esfuerzos.

El enriquecimiento de cobre mostrado en las pruebas de oxidación realizadas en este trabajo, también concuerdan con los resultados propuestos por el trabajo de Garza y Van Tyne [65], los cuales reprodujeron el proceso de laminación en caliente de aceros con contenidos residuales de cobre a nivel laboratorio y efectuaron pruebas de compresión en caliente entre 1100°C y 1200°C, debido a que este rango de temperaturas es considerado el óptimo para el máximo enriquecimiento de cobre, y obtuvieron que mayor contenido de cobre en el acero (0.39%Cu) entre 1100°C y 1140°C, se presentaba mayor concentración de grietas en los aceros, lo cual para la industria representa grandes pérdidas de material.

4.2.4.6 Acero con cobre oxidado a 1150°C

La Figura 4.51 muestra la micrografía obtenida en el MEB del óxido formado al exponer la muestra durante 20 minutos a 1150°C al aire. Las Figuras de la 4.52 a la 4.55, muestran los espectros de composición química de cada uno de los puntos de la micrografía. Además la Figura 4.56 muestra el mapeo de rayos-X realizado a la muestra para obtener su concentración de elementos.

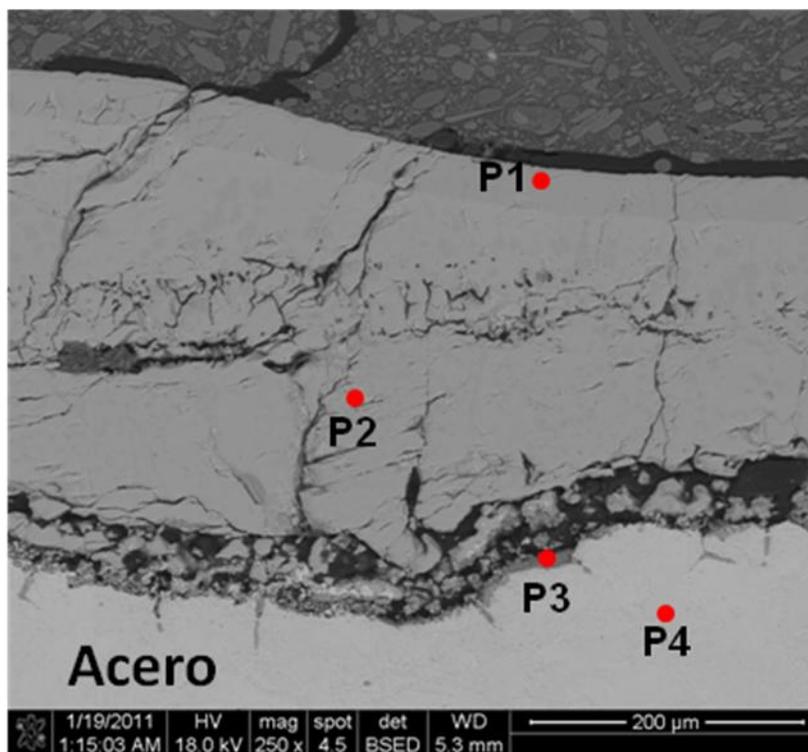


Figura 4.51 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con cobre oxidada a 1150°C durante 20 min

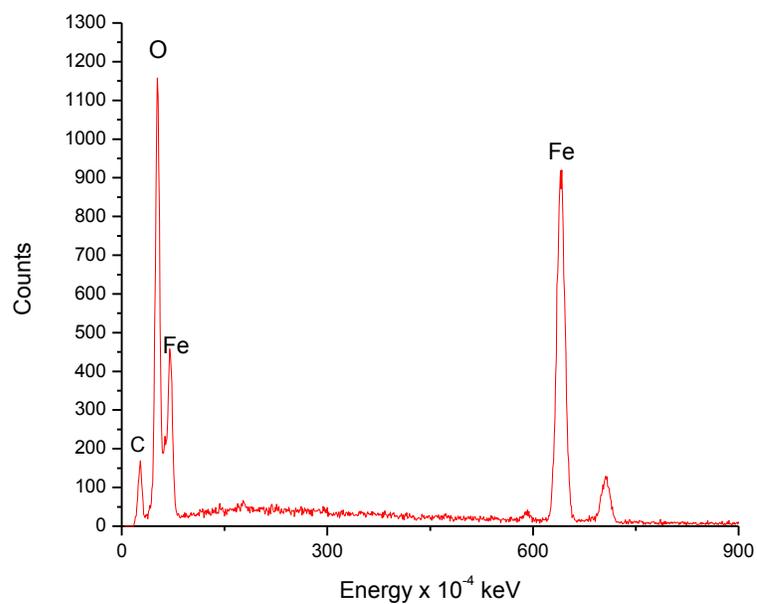


Figura 4.52 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.51

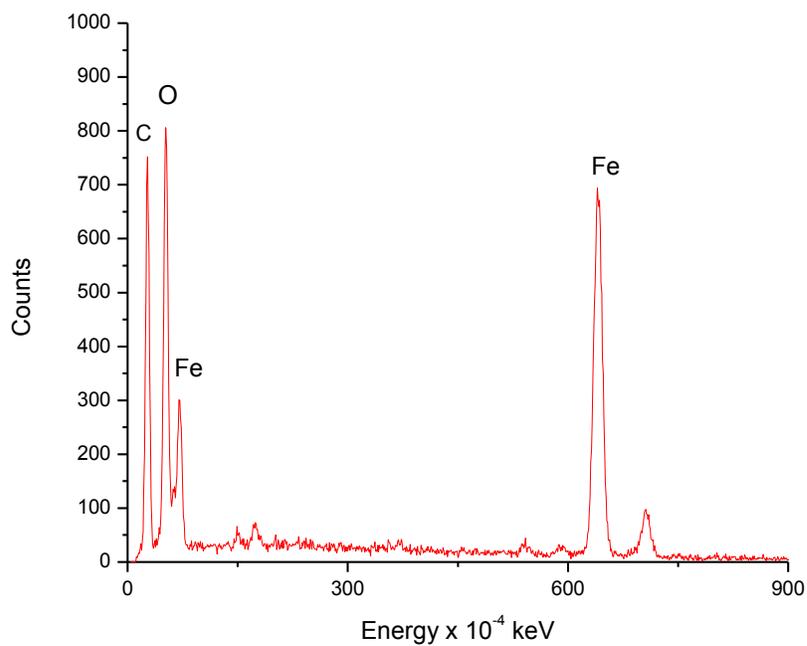


Figura 4.53 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura 4.51

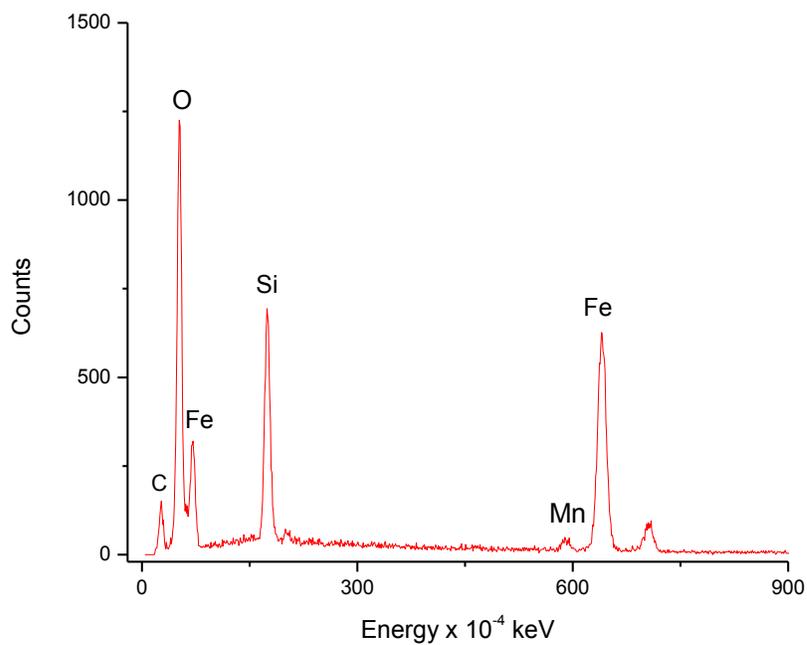


Figura 4.54 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura 4.51

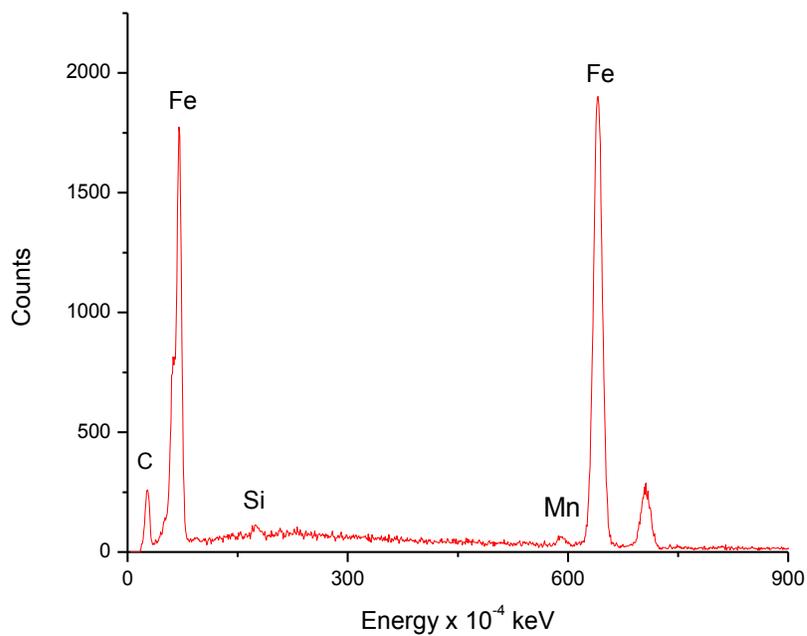


Figura 4.55 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura 4.51

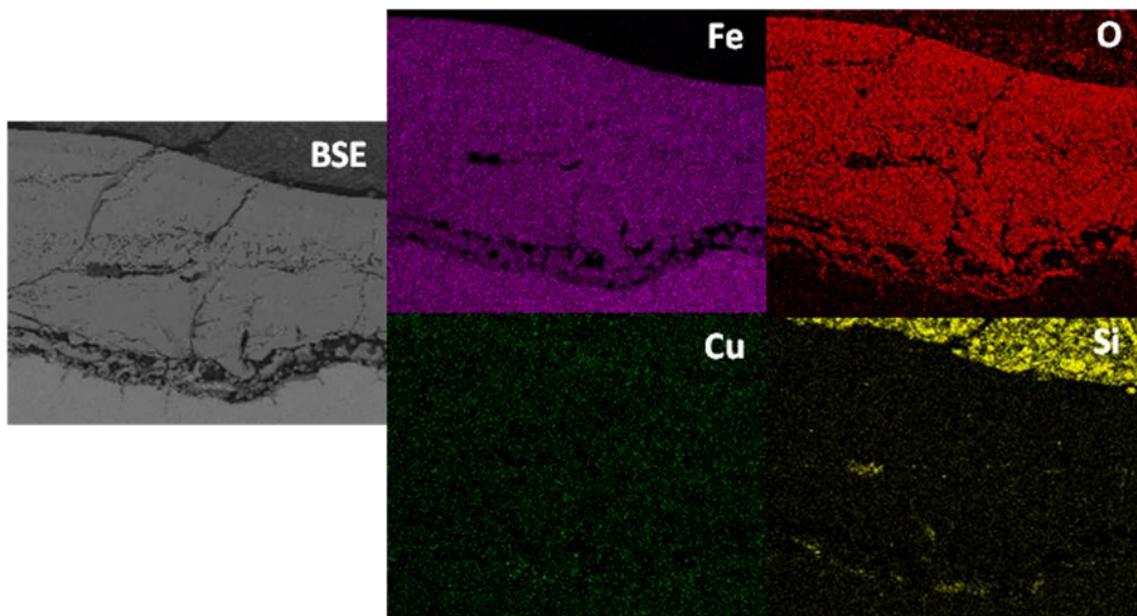


Figura 4.56 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en el acero con cobre oxidado a 1150°C

Para esta temperatura y para los tres tiempos de oxidación se presentaron los óxidos de hierro típicos además de fayalita. Al exponer el material durante 5 minutos se presentó un enriquecimiento de cobre en la superficie del sustrato pero al incrementar el tiempo de oxidación (20 min), este fenómeno no fue tan evidente y se apreció muy disperso en la capa del óxido.

La Figura 4.51 muestra la micrografía de MEB donde se aprecia la sección transversal de la capa del óxido formado de exponer el acero con cobre a 1150°C durante 20 minutos. Se observaron los 3 óxidos de hierro y fayalita en la interfase óxido metal y en zonas mezclada con la wustita. Más no se presentó enriquecimiento de cobre en la interfase metal-óxido debido a que para esta temperatura, es muy probable que óxido de cobre en fase líquida haya fluido hacia la superficie por capilaridad. Evidencia de este fenómeno, son las grietas que se presentan en la micrografía 4.52 y que fueron abundantes a lo largo de la capa.

La Figura 4.52 muestra el espectro de rayos X del punto P1 que señala la zona de magnetita en la capa de óxido, el espectro del punto P2 en la micrografía se muestra en la Figura 4.53 y señala a la zona de la fase wustita. La fayalita está señalada por el punto P4 y su espectro se muestra en la Figura 4.54. Por último el P4 señala el sustrato el cual su espectro se muestra en la Figura 4.55.

El mapeo de rayos-X muestra la concentración de elementos en la muestra, donde se aprecia la oxidación preferencial del silicio que favorece la formación fayalita y además se muestra que no existe enriquecimiento de cobre en algún punto de la muestra.

El espesor de la capa de fayalita, se incrementa a esta temperatura, dado que el coeficiente de difusión de hierro y silicio se incrementa.

Kondo [66] observó que para aceros que contienen cobre, oxidados a 1200°C durante 5 minutos, el cobre en fase líquida desaparecía de la interfase metal-óxido por lo que sugiere este elemento migra a la atmósfera a través de los límites de grano de la wustita en forma de gas de cobre. En nuestro estudio, para las condiciones termodinámicas estudiadas, podemos concluir que esto no es posible ya que no es termodinámicamente posible según el diagrama e Ellingham .Y por lo tanto el óxido de cobre se presenta solamente en fase líquida.

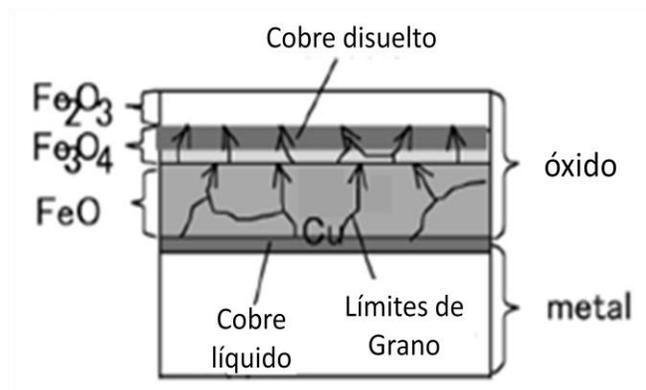


Figura 4.57 Esquema de incorporación del cobre líquido al óxido [66].

Adicionalmente, el efecto del alto contenido de silicio en este acero con cobre promueve la formación de fayalita la cual además de localizarse como un producto localizado en la interfase metal-óxido, se presentó también disuelta en la wustita (Fig.4.58). Conjuntamente se localizó puntualizada la presencia del cobre en la interfase óxido metal como se muestra en la Figura 4.58.

En la Figura 4.58 se presentan los puntos localizados de los diferentes óxidos previamente mencionados. El punto P1 señala la wustita y su espectro se muestra en la Figura 4. 59 conteniendo solo hierro y oxígeno, el punto P2 señala sugiere la presencia de fayalita como un producto de oxidación preferencial en el material y su espectro se presenta en la Figura 4.60 y por último el cobre esta señalado por el punto P3 y su espectro se muestra en la Figura 4. 61.

Se observó que el cobre no precipitó con la fayalita, en lugares donde esta existía. De igual manera, en lugares donde se encontraba cobre, no se formaba fayalita, por lo que se puede decir que así como el cromo suprime la formación de la wustita [67], en este caso la fayalita suprime la oxidación del cobre.

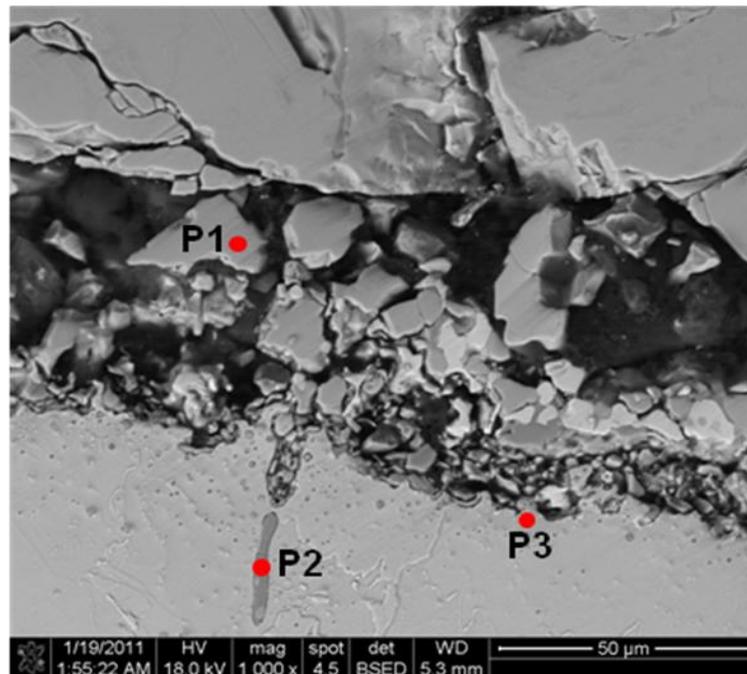


Figura 4.58 Acero con cobre oxidado a 1150°C durante 20 minutos que muestra la separación de la zona de óxido después del enriquecimiento de cobre

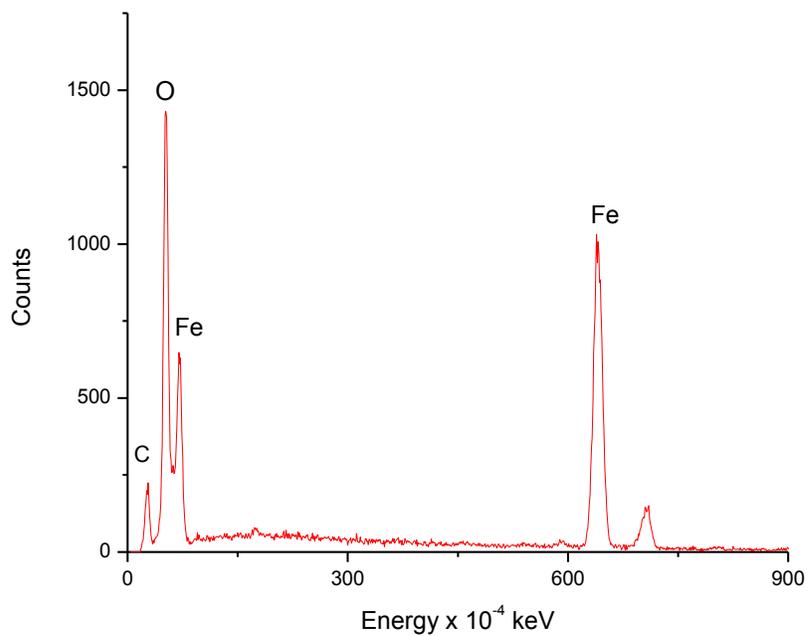


Figura 4.59 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.58

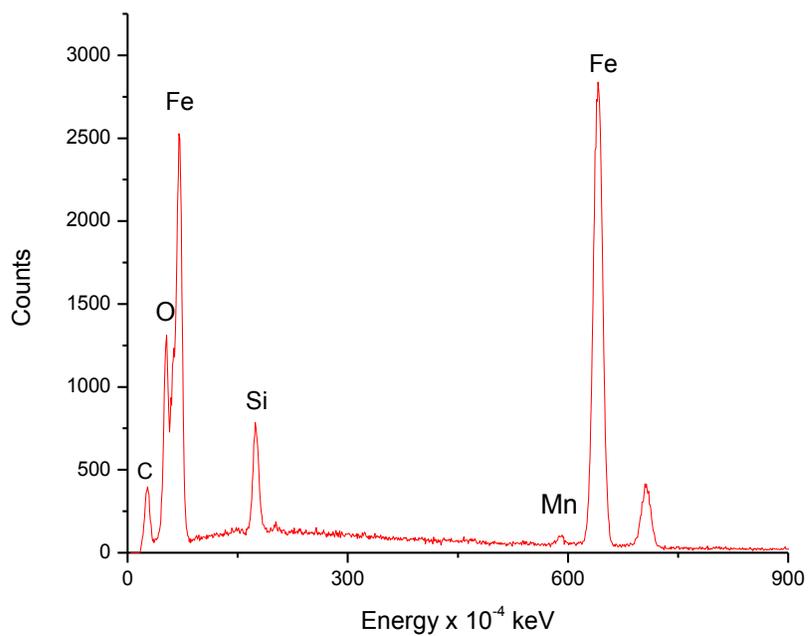


Figura 4.60 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura 4.58

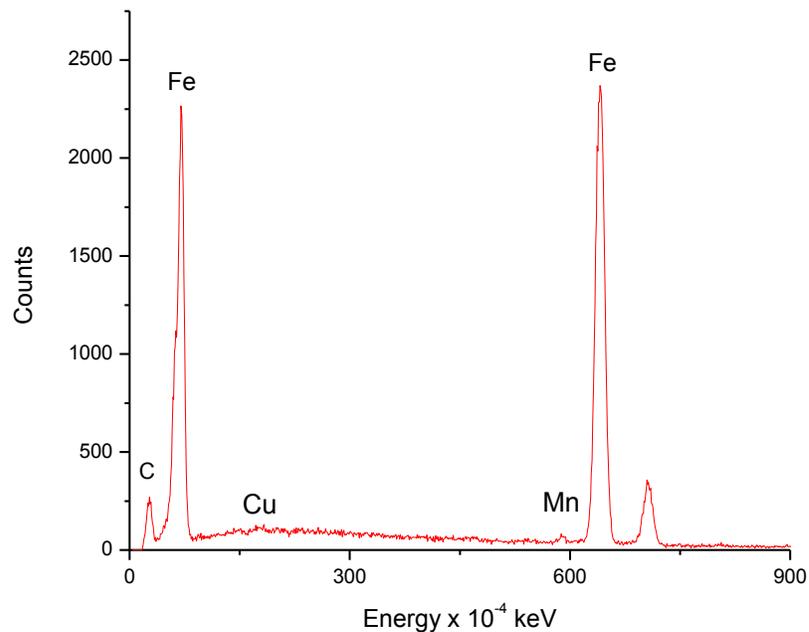


Figura 4.61 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura 4.58

4.3 Morfología Superficial de Óxidos Obtenidos

Es de suma importancia conocer la morfología de los óxidos formados en la superficie de los aceros al ser expuestos a altas temperaturas ya que dependiendo de esto se determinaran las condiciones óptimas para el decapado y muchas de las veces de la morfología superficial también dependen condiciones él en proceso como el coeficiente de fricción de la laminación.

Para que el decapado sea eficiente se requiere de: 1) la formación de una capa de óxido de espesor uniforme durante la laminación, para que el decapado lo remueva uniformemente o 2) que no exista capa alguna lo cual es prácticamente imposible. En casos donde el óxido presenta una adhesión fuerte

como con la fayalita, estos óxidos son difíciles de remover y causan que el óxido sea laminado en el acero, lo cual representa una pérdida del material.

Cabe recalcar que la morfología del óxido repercute también en la calidad superficial del acero, por lo que el conocer el comportamiento de la formación de los óxidos ayuda a determinar las condiciones óptimas para la formación de un óxido uniforme a lo largo del acero.

4.3.1 Morfología superficial del acero con silicio oxidado a 1150°C

La Figura 4.34 (a), muestra la micrografía obtenida en el MEB de la sección transversal del óxido formado de exponer la el acero con silicio durante 5 minutos a 1150°C al aire y la Figura 4.62 muestra la morfología de la superficie del óxido formado. Las Figura 4.63 muestra el espectro del punto P1 marcado en la Figura 4.62.

La Figura 4.29, muestra la micrografía obtenida en el MEB de la sección transversal del óxido formado de exponer la muestra durante 20 minutos a 1150°C al aire y la Figura 4.64 muestra la morfología de la superficie del óxido formado.

Las Figuras 4.65 y 4.66 muestran los espectros de los puntos P1 y P2 indicados en la Figura 4.64.

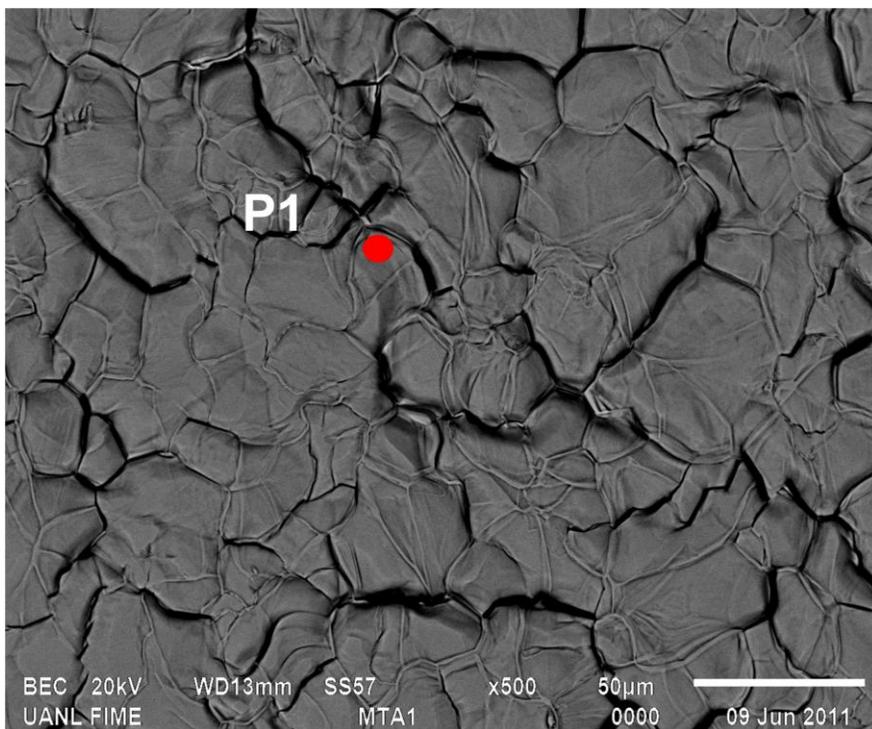


Figura 4.62 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con silicio oxidada a 1150°C durante 5 min

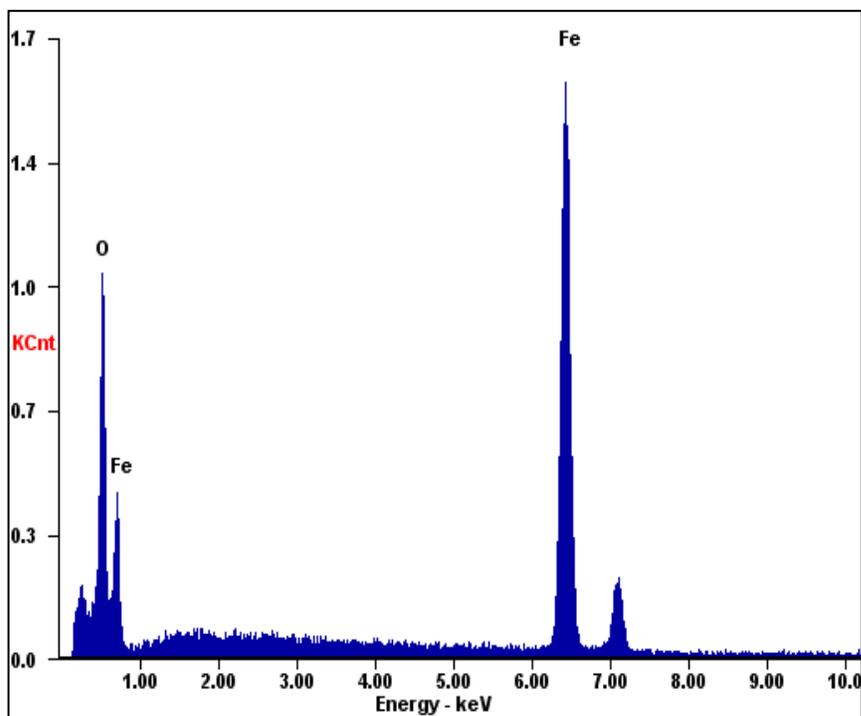


Figura 4.63 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.62

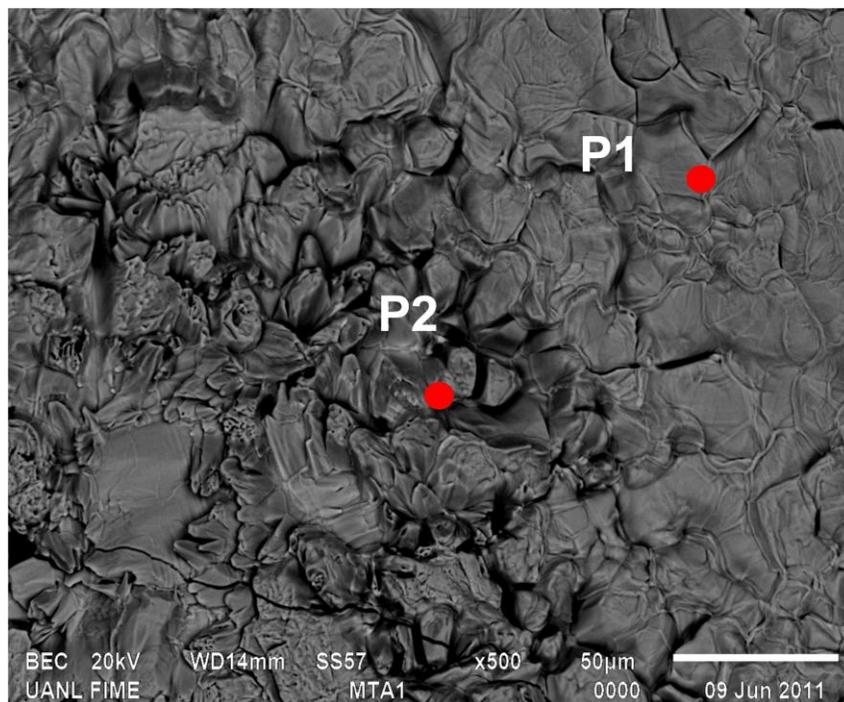


Figura 4.64 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con silicio oxidada a 1150°C durante 20 min

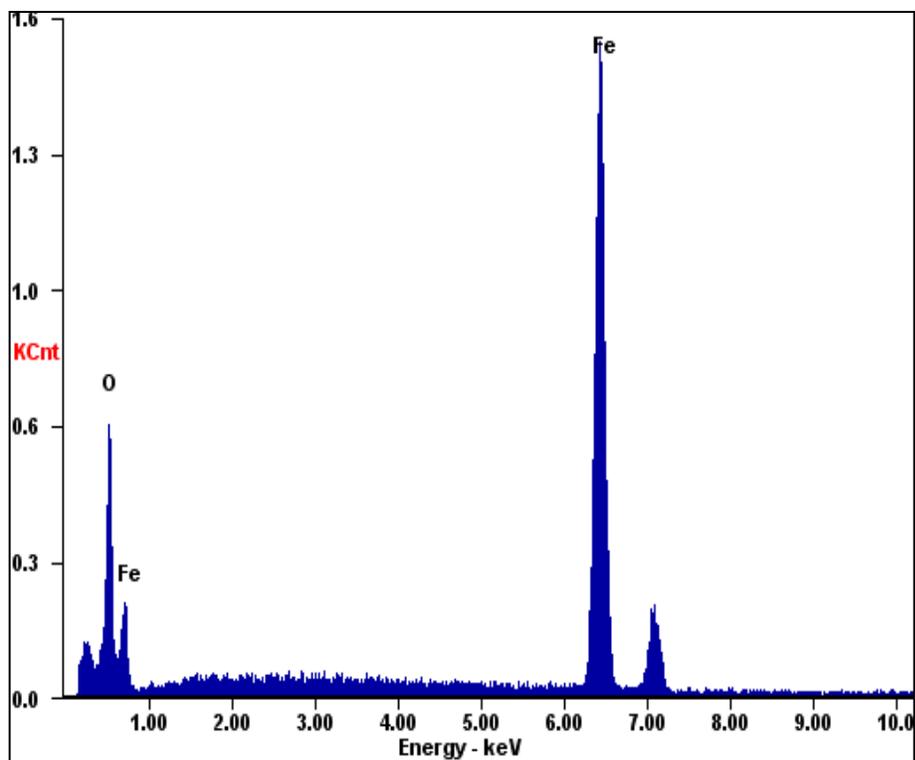


Figura 4.65 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.64

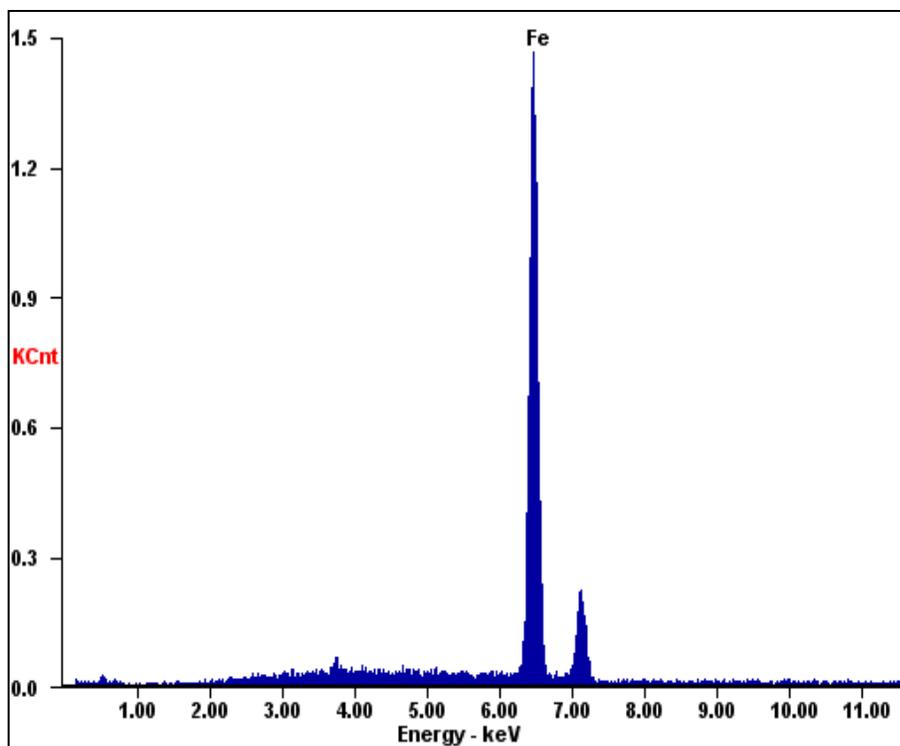


Figura 4.66 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura 4.64

El óxido obtenido de exponer durante 5 minutos el acero a 1150°C mostrada en la Figura 4.62 muestra una morfología homogénea a lo largo de la superficie.

El espectro del punto P1 de la Figura 4.62 se muestra en la Figura 4.63, en la cual se observa la presencia del oxígeno y del hierro, dado que indica la presencia de un óxido de hierro, por la caracterización de la sección transversal de la capa de óxido obtenida a esta temperatura y este tiempo de oxidación, se puede afirmar que corresponde en su mayoría a wustita.

En cambio el óxido obtenido al exponer el acero a esa misma temperatura durante 20 minutos, presenta dos morfologías diferentes, que de

nueva cuenta corresponden a los resultados obtenidos con la caracterización de la sección transversal del óxido formado en esta condición.

La primera morfología señalada por el punto P1 en la Figura 4.64 puede decirse corresponde a la fase wustita debido a la ausencia de silicio.

Cabe resaltar, que a en sección transversal de este acero a esta temperatura, se observó un crecimiento irregular del compuesto fayalita y que esta fase retardaba el crecimiento de los óxidos de hierro al estar en fase líquida, dificultando la difusión de iones de hierro.

Por lo tanto, puede decirse que el punto P1 aquí mostrado, corresponde a una zona en la cual wustita, comienza a crecer.

El espectro del punto P2 mostrado en la Figura 4.66 no contiene oxígeno, lo que indica que corresponde al sustrato hecho que comprueba, que el crecimiento de óxido bajo estas condiciones de temperatura y tiempo, se realiza en zonas preferenciales por debajo del sustrato y que reafirma la existencia del compuesto fayalita en fase líquida.

La nucleación y formación de fayalita líquida se da preferentemente por debajo del sustrato desplazando las zonas de acero no oxidado en la dirección de la interfase óxido-gas como se mostró anteriormente en la Figura 4.29 de la caracterización de la sección transversal del óxido, por lo que la morfología de esta condición corresponde a los resultados previamente obtenidos.

Ya que se presentan 2 morfologías en esta condición y una de ellas es la mezcla de wustita y fayalita, un proceso posterior de decapado sería complicado, debido a que este sólo atacaría a la superficie del óxido y no penetraría al óxido dentro del sustrato, por lo que la exposición a estas condiciones no es recomendable para procesos industriales, ya que esto se traduce en óxidos laminados y pérdidas de material.

4.3.2 Morfología superficial del acero con cobre oxidado a 1150°C

La Figura C.6 (Apéndice C) muestra la micrografía obtenida en el MEB de la sección transversal del óxido formado al exponer la el acero con cobre durante 5 minutos a 1150°C en atmósfera oxidante (aire convencional) y la Figura 4.67 muestra la morfología superficial del óxido formado.

Las Figuras 4.68 y 4.69 muestran los espectros de composición química de cada punto indicado en la Figura 4.67.

La Figura 4.51 muestra la micrografía obtenida en el MEB de la sección transversal del óxido formado de exponer la muestra durante 20 minutos a 1150°C al aire y la Figura 4.70 muestra la morfología superficial del óxido formado.

Las Figuras 4.71 y 4.72 muestran los espectros de composición química de cada punto de la Figura 4.70.

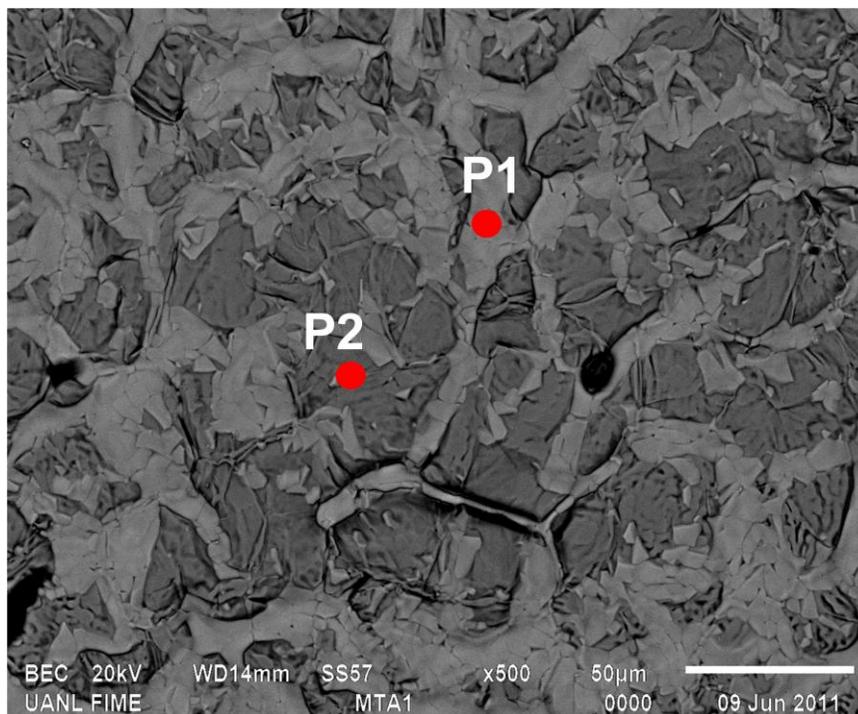


Figura 4.67 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con cobre oxidada a 1150°C durante 5 min.

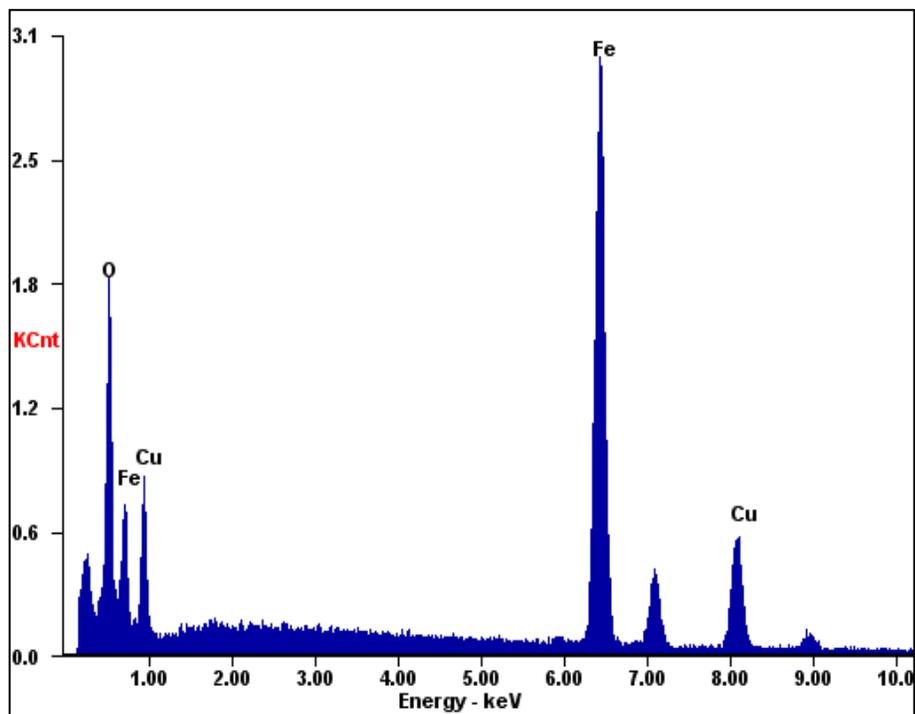


Figura 4.68 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.67

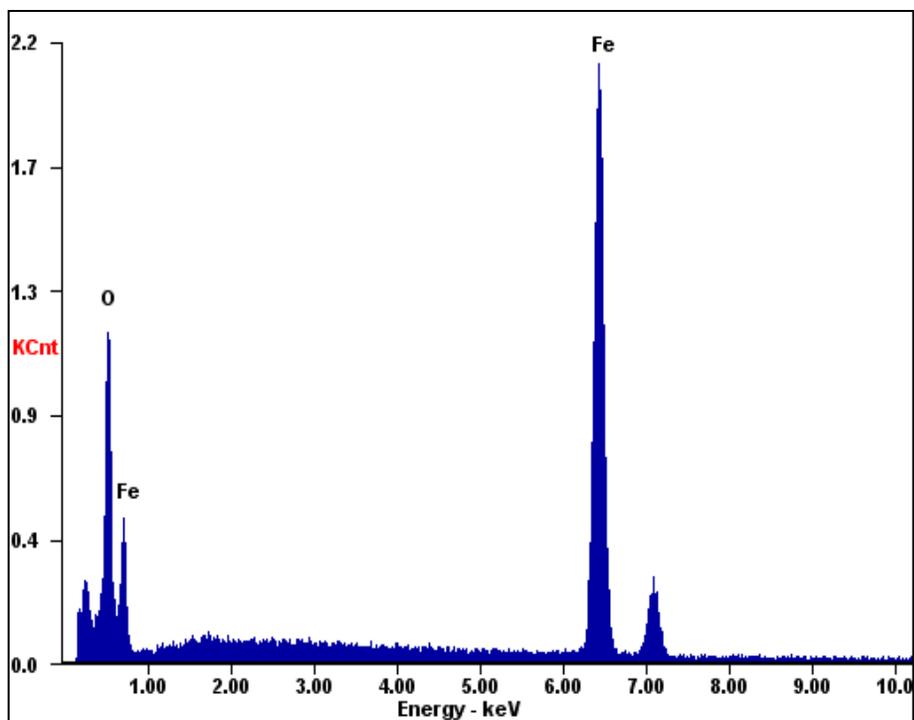


Figura 4.69 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura 4.67

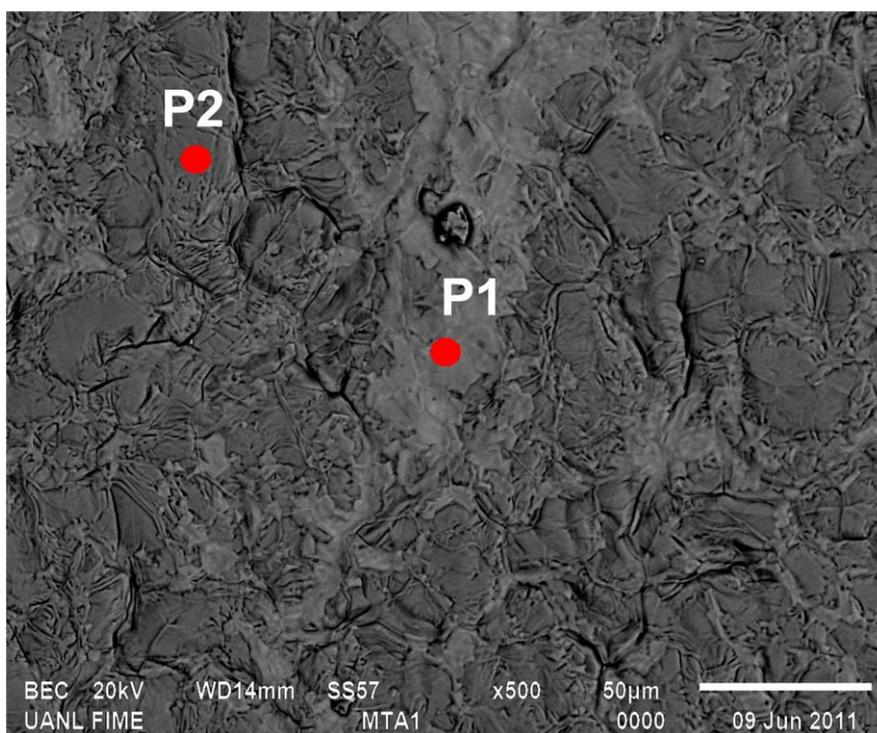


Figura 4.70 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con cobre oxidada a 1150°C durante 5 min.

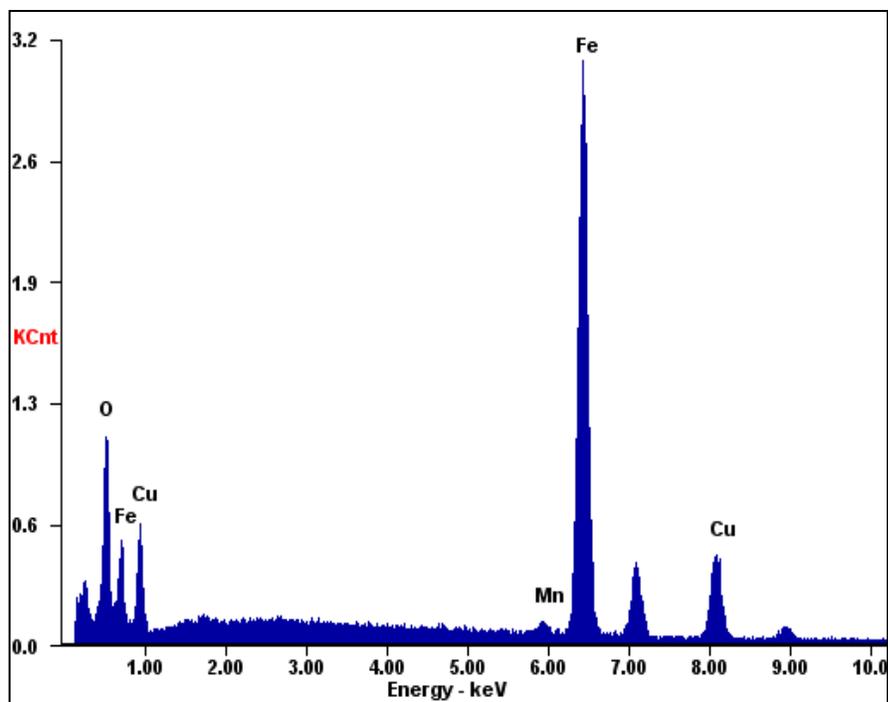


Figura 4.71 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.70

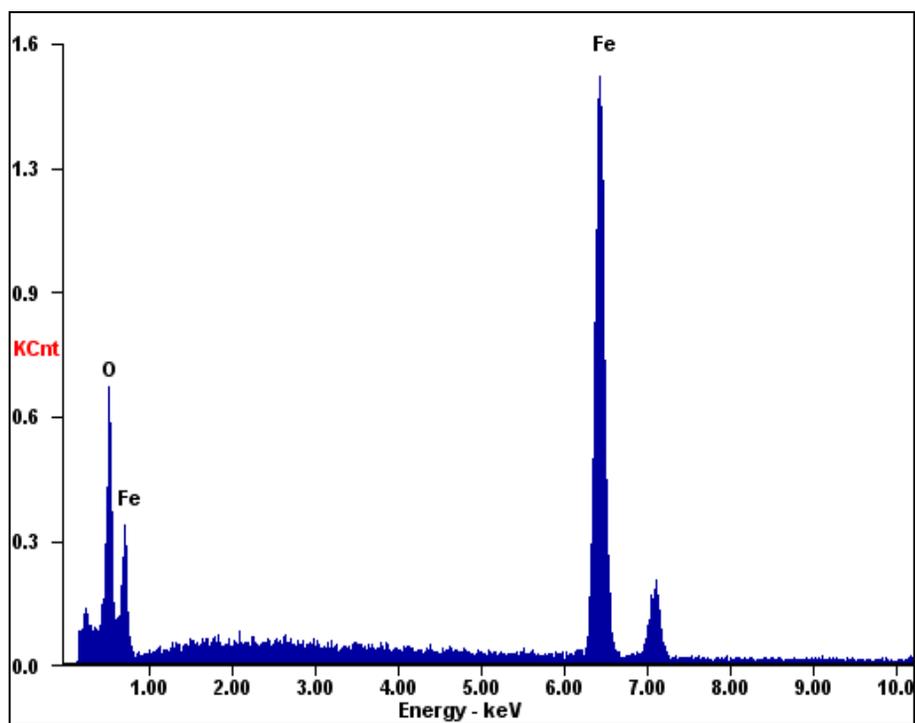


Figura 4.72 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura 4.70

El óxido obtenido de exponer durante 5 minutos el acero a 1150°C mostrada en la Figura 4.67 muestra una morfología homogénea a lo largo de la superficie, pero además muestra la segregación de una fase presentada en color gris claro que corresponde al óxido de cobre en equilibrio con hematita en la superficie.

El espectro del punto P1 mostrado en la micrografía se muestra en la Figura 4.68, en el cual se observan los picos de radiación correspondientes al cobre, el cual al superar su punto de fusión y reaccionar con oxígeno, atraviesa la capa de óxido por medio de grietas y comienza a fluir hacia la interfase óxido-gas donde existía en la hematita, como se mostró anteriormente en la Figura 4.57.

El espectro del P2 de la micrografía mostrada en la Figura 4.67 se presenta en la Figura 4.69 y sugiere la presencia de oxígeno y hierro como elementos principales de esta zona que supone la presencia de hematita debido a su localización en la interfase óxido-gas y que ha sido reportada comúnmente en la literatura.

El óxido obtenido al exponer el acero a esa misma temperatura durante 20 min, presenta el mismo comportamiento, una morfología de óxido de hierro con zonas de concentración de óxido cobre en equilibrio con hematita.

El espectro del punto P1 indicado en la Figura 4.70 se muestra en la Figura 4.71, con picos que corresponden a la presencia de cobre y oxígeno. La presencia de estos elementos fue corroborada mediante el mapeo de concentración de elementos en la superficie de la muestra obtenido mediante

EDAX, y que se muestra en la Figura 4.73, donde se aprecia la concentración de cobre en la muestra en la zona gris claro de la micrografía. Este fenómeno, comprueba que lo observado en las micrografías que sugerían la formación de óxido de cobre en la superficie es correcto.

Ya que se presenta una sólo morfología bajo estas condiciones, un proceso posterior de decapado sería más simple en comparación con el otro acero analizado en este proyecto, pero por el contenido de silicio presente en la composición química de este acero, el óxido interno en la interfase óxido-metal previamente analizado, no sería removido por el decapado ya que éste removería solamente la capa de óxido que se encuentra en la superficie del sustrato y el óxido que penetró en acero quedaría incrustado.

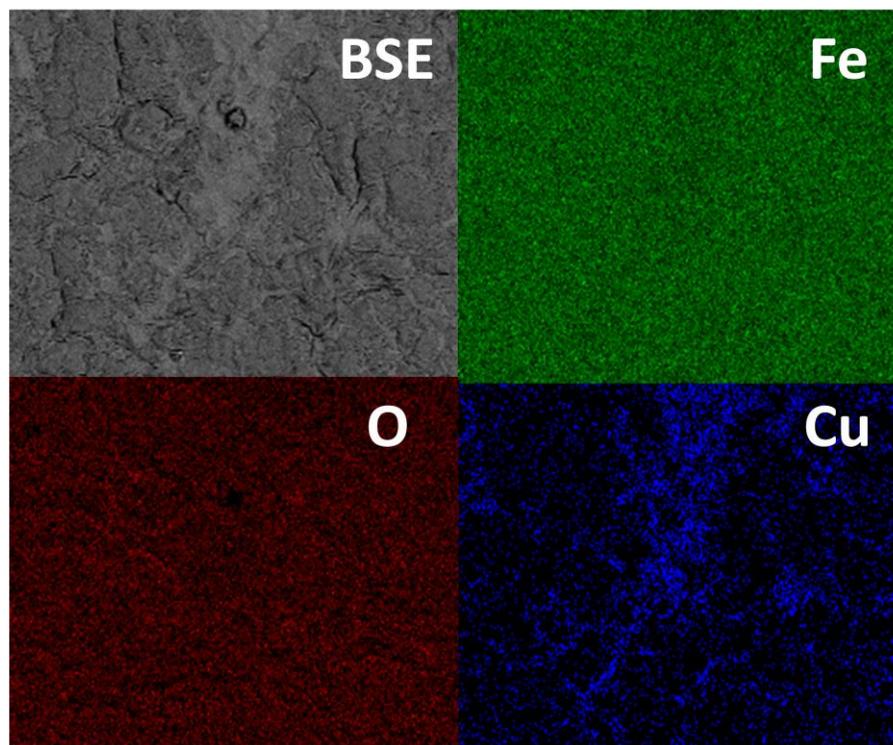


Figura 4.73 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en el acero con cobre oxidado a 1150°C.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

1) La temperatura, atmósfera y el tiempo de oxidación, son las variables más importantes a considerar durante los estudios de oxidación a alta temperatura del acero y otros metales y resulta primordial para los aceros aleados con silicio y con cobre debido a que estas variables afectan grandemente el crecimiento, composición y características de la capa.

2) Para estos aceros se encontró que conforme se incrementa el tiempo de exposición y la temperatura los aceros presentan mayor oxidación, esto debido a que al incrementar la temperatura se incrementa la difusión de los iones del metal que reaccionan con los aniones del oxígeno, expresado como un incremento en masa en el acero expuesto.

3) Para esta investigación, se encontró que los altos contenidos de cobre y silicio en el acero, modifican su comportamiento a la oxidación al ser expuestos a altas temperaturas y por lo tanto afectarían el desarrollo y la mecánica de los procesos de trabajado de estos materiales a alta temperatura y su calidad superficial.

4) El contenido de silicio, influye directamente en el crecimiento general de la capa de los aceros estudiados, al promover la formación de la fase fayalita, la cual dificulta el movimiento de iones hierro a través de la capa y por lo tanto reduce su crecimiento. A bajos contenidos de silicio se espera un mayor crecimiento en el espesor de la capa de óxido formado, como lo fue observado en el acero al cobre. Además, se espera que la fayalita afecte la calidad superficial de los aceros con silicio debido a que en los procesos de trabajo del acero, esta fase se incrusta en el material.

5) El silicio en el acero actúa como elemento protector en el acero, incrementando su resistencia a la oxidación, a mayor cantidad de silicio menos oxidación, pero al exponerlo a temperaturas por encima de 950°C, a mayor cantidad de silicio, se presenta más nucleación de fayalita que se observó como oxidación interna.

6) La formación de la fayalita en el acero cuando se expone a temperaturas en las que es líquida, indudablemente afectará la realización de un proceso de decapado uniforme de lámina, ya que el crecimiento irregular de esta fase favorecería el ataque del acero en zonas desprotegidas.

7) En el acero con cobre, por su bajo contenido de carbono se mostró el comportamiento típico de oxidación de un acero al carbono el cual presentó los tres óxidos de hierro en la capa de óxido formado en las tres temperaturas y en los tres tiempos de oxidación.

8) El cobre en el acero al exceder su punto de fusión durante su exposición a alta temperatura, forma zonas de enriquecimiento en la interfase metal-óxido del acero a 1100°C, las cuales reaparecen en la superficie del óxido a 1150°C, ya que este elemento se oxida e incorpora a la capa de wustita.

9) El alto contenido de cobre en el acero en procesos como la laminación en caliente, causaría serios problemas debido a que estos procesos sobrepasan los puntos de fusión del cobre y se concentra en la superficie en estado líquido, e impediría una correcta laminación del acero debido a que los líquidos son incompresibles causando fallas en el proceso.

10) La presencia de cobre en el acero suprime la formación de fayalita, además de forma inversa, la fayalita suprime la concentración de zonas de enriquecimiento de cobre.

5.2 Trabajo futuro

Se planea continuar la investigación de este proyecto mediante el estudio de la cinética de oxidación en estos materiales en diferentes atmósferas y que incluyan la presencia de vapor de agua, para llevar a cabo un estudio completo

de la diversa formación de óxidos a lo largo de una línea de laminación en caliente.

Se propone efectuar el estudio en tres etapas diferentes, variando temperaturas (950°C, 1100°C y 1150°C), tiempos de oxidación (1, 5, 10, 20 y 40 min) y condiciones representativas (aire seco y vapor de agua) al proceso de laminación en caliente como se presenta a continuación:

Etapa de recalentamiento de planchones: Oxidar las muestras en aire seco durante tres diferentes temperaturas y cinco diferentes tiempos de oxidación.

Etapa de laminación: Deformación de muestras a alta temperatura en vapor de agua durante tres diferentes temperaturas y cinco diferentes tiempos de oxidación.

Etapa de enfriamiento laminar: Oxidación de muestras a alta temperatura en vapor de agua durante tres diferentes temperaturas y cinco diferentes tiempos de oxidación.

De esta manera se tendría la representación completa del fenómeno de oxidación a alta temperatura que se presenta en todas las etapas de procesos de manufactura que involucran estas variables.

Además el conocer el comportamiento mecánico de la formación de los óxidos, ayudaría a reducir, manipular y evitar la presencia de estos en el acero, por lo que reduciría directamente las pérdidas de material.

REFERENCIAS

- [1]. N. Birks, G.H. Meier y F.S. Pettit, "Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals", Segunda edición, Cambridge, 2006.
- [2]. W. J. Moore, "Parabolic Rate Constants and Diffusion Mechanisms in Oxides and Sulfides", Z. Elektrochemie, Vol. 63, 1959, pp.794-798.
- [3]. 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.
- [4]. S. Khanna, "Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion", Segunda edición, ASM International, 2004.
- [5]. H. Dünwald y C. Wagner, "Test on the Appearances of Irregularities in Copper Oxidule and its Influence on Electrical Characteristics", Z. Phys. Chem. (B.), Vol.22, 1933, pp.212-225.
- [6]. J. Gundermann, K. Hauffe y C. Wagner, Z. Phys. Chem. (B.), Vol.37, 1937, pp.148-154.
- [7]. K. Hauffe y A. L. Vierk, "Electrical Conductivity of Zinc Oxide with Added Foreign Oxides", Phys. Chem. Vol.196, 1950, pp.160-180.
- [8]. 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.
- [9]. A. D. Smigelskas y E. O. Kirkendall, "Zinc Diffusion in Alpha Brass", Transactions AIME, Vol. 171, 1947, pp.130-142.
- [10]. 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.

- [11]. W. Seith y T. Heumann, "Diffusion in Metallen", Segunda edición, Springer, Berlin, 1955.
- [12]. O. Kubaschewski y B. E. Hopkins, "Oxidation of Metals and Alloys", segunda edición, Londres, 1962.
- [13]. W. H. Vernon, E. I. Akeroyd y E. G. Stroud, "The Anomalous Effect Observed with Zinc", Journal Institute of Metals, Vol. 65, 1939, pp.301-329.
- [14]. W. J. Moore y J. K. Lee, "Kinetics of Formation of Oxide. Films on Zinc Foil", Trans. Faraday Soc., Vol.47, 1951, pp.501-508.
- [15]. K. Shimizu, R. C. Furneaux, G. E. Thompson, G. C. Wood, A Gotch y K. Kobayashi, "On the Nature of "Easy Paths" for the Diffusion of Oxygen in Thermal Oxide Films on Aluminum", Oxidation of Metals, Vol.35, Nos. 5/6, 1991, pp. 427-439.
- [16]. V. V. Ipat'ev y V. I. Tikhomirov, Amer. Chem. Abstr., Vol. 51, 1957, pp.4918.
- [17]. G. Valensi, Revue Metallurgie., Vol. 45, 1948, pp.368.
- [18]. D. J. McAdam y G. W. Geil, J. Res. Nat. Bur. Stand., Vol.28, 1942, pp.593-635.
- [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]. J. T. Waber y G. E. Sturdy, Electrochem. Soc., Vol.101, 1954, pp.583.
- [22]. P. Kofstad, K. Hauffe y H. Kjollesdall, "Investigation on Oxidation Mechanism of Titanium", Acta chem. scand., Vol. 12, 1958, pp.239-266.
- [23]. J. V. Cathcart, R. Bakish y D. R. Norton, "Oxidation Properties of Tantalum Between 400° and 530°C", Electrochem. Soc., Vol.107, 1960, pp.668-670.
- [24]. C. Wagner, "Theory of the Tarnishing 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.889-896.
- [28]. N. B. Pilling y R.E. Bedworth, "The Oxidation of Metals at High Temperatures", Journal Institute of Metals, Vol. 29, 1923, pp.529-591.
- [29]. K. Heindlhofer y B. M. Larsen, Trans. Amer. Soc. Steel Treat., Vol. 21, 1933, pp.865-895.
- [30]. A. B. Winterbottom, "Optical Studies of Metal Surfaces", Journal of Iron and Steel Inst., Vol.165,1950, pp.9-22.
- [31]. 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.
- [32]. J. T. Law, "The High Temperature Oxidation of Silicon", J. phys. Chem., Vol.61, 1957, pp.1200-1205.
- [33]. L. S. Darken y R. W. Gurry, "The System Iron-Oxygen: I. The Wustite Field and Related Equilibria", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 67, 1954, pp.1398-1412.
- [34]. D. R. F. West y N. Saunders, "Ternary Phase Diagrams in Materials Science", Tercera edición; London, 2002.
- [35]. M. Díez-Ercilla, T. Ros-Yáñez, T.; R. Petrov, Y. Houbaert y R. Colás, "Oxidation of Silicon Steels", Corrosion Engineering, Science and Technology, Vol. 39, Num. 4, 2004, pp. 295-300.
- [36]. J. W. Evans y S. K. Chatterji, "Kinetics of the Oxidation and Nitridation of Silicon at High Temperatures", J. Chem. Soc. Japan, Vol. 62, 1958, pp.1064-1067.

- [37]. P. Y. Hou y J. Stringert, "Effect of Internal Oxidation Pretreatments and Si Contamination on Oxide-Scale Growth and Spalling", *Oxidation of Metals*, Vol. 33, Nos. 5/6, 1990, pp.357-369.
- [38]. M. A. A. Motin, J. Zhang, P.R. Munroe y D.J. Young, "Internal Oxidation and Metal Dusting of Fe–Si Alloys", *Corrosion Science*, Vol. 52, 2010, pp.3280-3286.
- [39]. D. Mandrino y M. Jenko, "A Study of Oxide Layers on Electrical Steels Prepared with Different Thermal Treatments", *Vacuum*, Vol. 61, 2001, pp. 157-161.
- [40]. I. Parezanovic y M. Spiegel, "Surface Modification of Various Fe-Si and Fe–Mn Alloys by Oxidation/Reduction Treatments", *Surface Engineering*, Vol. 20, Num. 4, 2004, pp. 285-291.
- [41]. K. Kusabiraki, R. Watanabe, T. Ikehata, M. Takeda, T. Onishi y X. Guo, "High Temperature Oxidation Behavior and Scale Morphology of Si-containing Steels", *ISIJ International*, Vol. 47, Num. 9, 2007, pp. 1329-1334.
- [42]. "Alloy Phase Diagrams", *ASM Handbook*, Vol. 3, ASM International, 1992.
- [43]. E. Scheil y K. Kiwit, "Effect of Alloying Additions on the Scaling of Iron", *Arch. Eisenhüttenw*, Vol. 9, 1936, pp.405-416.
- [44]. N. Collari y N. Fongi, *Metallurg. Ital*, Vol. 46, 1954, pp.111.
- [45]. J. P. Baur, D. W. Bridges y W. M. Fasell, *Electrochem. Soc.*, Vol.103, 1956, pp.266-272.
- [46]. W. Sherwood y S. R. Shatynski, "The Effect of Temperature on Oxide Scale Adherenceduring Descaling Operations", *Surface Technology*, Vol. 21, 1984, pp. 39-51.
- [47]. B. A. Webler y S. Sridhar, "The Effect of Silicon on the High Temperature Oxidation Behavior of Low-carbon Steels Containing the Residual Elements Copper and Nickel", *ISIJ International*, Vol. 47, Num. 9, 2007, pp. 1245-1254.

- [48]. I. Anžel, Metalurgija, “High Temperature Oxidation of Metals and Alloys” Journal of Metallurgy, Vol. 13, 2007, pp.325-336.
- [49]. “Metallography and microstructures”, ASM Metal Handbook, Vol.9, ASM International, 1985, pp. 62.
- [50]. H. K. D. H. Bhadeshia y R. W. Honeycombe, “Steels Microstructure and Properties”, Tercera edición, Butterworth-Heinemann, 2006.
- [51]. M. Durand, “Microstructure of Steels and Cast Iron”, Springer, New York, 2004.
- [52]. G. Krauss, “Steels, Processing, Structure and Performance”, ASM International, 2005.
- [53]. E. J. Janitsky and M. Baeyertz, "Metals Handbook", American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1939, pp. 515-518.
- [54]. K. W. Fröhlich, Z. Metallkunde, Vol.28, 1936, pp.368.
- [55]. R. Y. Chen y W. Y. D. Yuen, “Examination of Oxide Scales of Hot Rolled Steel Products”, ISIJ International, Vol. 45, Num.1, 2005, pp.52-59.
- [56]. T. Fukagawa, H. Okada y Y. Maehara, “Mechanism of Red Scale Defect Formation in Si-added Hot-rolled Steel Sheets”, ISIJ International. Vol. 34, Num. 11, 1994, pp. 906-911.
- [57]. T. Amano, K. Yamada, M. Okazaki, M. Takeda y T. Onishi, Materials, “High Temperature Oxidation of Fe-3Si Alloy”, Science Forum, Vols. 461-464, 2004, pp. 169-174.
- [58]. T. Ishitsuka, Y. Inoue y H. Ogawa, “Effect of Silicon on the Steam Oxidation Resistance of a 9%Cr Heat Resistant Steel”, Oxidation of Metals., Vol. 61, Nos. 1/2, 2004, pp.125-142.
- [59]. L. Suárez, P. Rodríguez-Calvillo, Y. Houbaert y R. Colás, “Oxidation of Ultra Low Carbon and Silicon Bearing Steels”, Corrosion Science, Vol.52, 2010, pp.2044–2049.
- [60]. P. J. Szabó y E. Dénes, “SEM-EDS Investigation of Scale Formation on Low Carbon, Low Alloy Steel” Mikrochim. Acta, Vol. 132, 2000, pp. 345-348.

- [61]. K. J. A. Kundig y J.G. Cowie, "Mechanical Engineers' Handbook: Materials and Mechanical Design", Vol. 1, Tercera edición, 2006, p.147.
- [62]. Y.F. Gong, B.C. DE-Cooman, "Kirkendall Void Formation During Selective Oxidation", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 41, Num. 9, 2010, pp. 2180-2183.
- [63]. R. Y. Chen y W. Y. D. Yuen, "Copper Enrichment Behaviours of Copper-containing Steels in Simulated Thin-slab Casting Processes", ISIJ International, Vol. 45, Num.6, 2005, pp.807-816.
- [64]. B. A. Webler y S. Sridhar, "Effects of 0.1 wt.% Manganese, Aluminum, and Silicon on Oxidation and Copper-rich Liquid Phase Formation in an Iron-0.3 wt.% Copper-0.15 Wt.% Nickel Alloy", Oxidation of Metals, Vol. 71, 2009, pp.21-42.
- [65]. L.G. Garza y C.J. Van Tyne, "Surface Hot-shortness of 1045 Forging Steel with Residual Copper" Journal of Materials Processing Technology, Vol. 159, 2005, pp.169-180.
- [66]. Y. Kondo, "Effect of Atmospheric Conditions on Copper Behavior During High Temperature Oxidation of a Steel Containing Copper", ISIJ International, Vol. 47, Num. 9, 2007, pp. 1309-1314.
- [67]. Y. Chang y F.Wei, "High Temperature Oxidation of Low Alloy Steels", Journal of Materials Science, Vol.24, 1989, pp. 14-22.

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1 Composición química de los aceros	46
Tabla 3.2 Durezas Vickers de los materiales a estudiar.	46
Tabla 4.1 Incrementos de masa (mg.) en Acero con Silicio	63
Tabla 4.2 Incrementos de masa (mg.) en acero con cobre.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Energía libre de formación de algunos óxidos en función de la temperatura [1].....	9
Figura 2.2 Óxido tipo “n”, ZnO [1].	12
Figura 2.3 Óxido semiconductor tipo “p”, NiO [1].	14
Figura 2.4 Mecanismos de desplazamiento de difusión. a) Mecanismos de intercambio, b) Mecanismo de anillo, c) Mecanismo intersticial d) Movimiento de átomo intersticial y e) Mecanismo de vacancia [4].	16
Figura 2.5 Relaciones de oxidación contra el tiempo [12].....	22
Figura 2.6 Diagrama de formación de capa de óxido de acuerdo a la teoría de Wagner [1].....	28
Figura 2.7 Diagrama de fases de hierro-oxígeno [1].....	31
Figura 2.8 Mecanismo de oxidación del hierro por encima de 570°C [1].	32
Figura 2.9 Sistema binario de FeO–SiO ₂ [35].	33
Figura 2.10 Diagrama binario de Fe-Cu [42].	35
Figura 2.11 Diagrama de oxidación interna de una aleación M-B [48].	38
Figura 3.1 Materiales recibidos para el proyecto	44
Figura 3.2 Microscopio óptico y equipo para análisis de imágenes.	45
Figura 3.3 Diseño de matriz de experimentos para el estudio de la cinética de oxidación a alta temperatura.	47
Figura 3.4 Horno de inducción (izquierdo) y bobina del inductor donde se oxidaron las muestras (derecha).	48

Figura 3.5 Geometría de las probetas para el estudio de la cinética de oxidación en el horno inductor.....	48
Figura 3.6 Ejemplo de curva típica de temperatura para 950°C, durante 5 min.	49
Figura 3.7 Oxidación en bobina de inducción para estudio de cinética de oxidación	50
Figura 3.8 Enfriamiento de muestras por convección forzada	51
Figura 3.9 Microscopio electrónico de barrido	52
Figura 3.10 Analizador de Termogravimetría (TGA-STA-PT-1600).....	53
Figura 3.11 Matriz de experimentación para cinética de oxidación a alta temperatura con aire como atmósfera oxidante, en TGA	54
Figura 3.12 Probetas para estudio de cinética de oxidación mediante termogravimetría (TGA).....	54
Figura 3.13 Ejemplo de rampas de calentamiento y enfriamiento para el estudio de cinética de oxidación a 1100°C, en TGA.....	55
Figura 3.14 Matriz de experimentos para morfología superficial de óxidos.....	56
Figura 3.15 Esquema de trabajo para el proyecto.	58
Figura 4.1 Micrografía en MO de acero con silicio.....	60
Figura 4.2 Micrografía en MO de acero con cobre, se aprecia ferrita (granos claros) y perlita (granos oscuros).	61
Figura 4.3 Cinética de crecimiento de óxidos de acero con silicio	63
Figura 4.4 Verificación de cinética de crecimiento del acero con silicio a 950°C	65
Figura 4.5 Verificación de cinética de crecimiento del acero con silicio a 1100°C	65

Figura 4.6 Verificación de cinética de crecimiento del acero con silicio a 1150°C	66
Figura 4.7 Cinética de crecimiento de óxidos de acero con cobre.....	67
Figura 4.8 Verificación de cinética de crecimiento del acero con cobre a 950°C	69
Figura 4.9 Verificación de cinética de crecimiento del acero con cobre a 1100°C	69
Figura 4.10 Verificación de cinética de crecimiento del acero con cobre a 1150°C	70
Figura 4.11 Cinética de oxidación para 1100°C en TGA.....	71
Figura 4.12 Cinética de oxidación para 1150°C en TGA.....	72
Figura 4.13 Cinética de oxidación para 950°C en TGA.....	74
Figura 4.14 Cinética de oxidación para 1150°C en TGA.....	74
Figura 4.15 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con silicio oxidada a 950°C durante 20 min	77
Figura 4.16 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.15.	77
Figura 4.17 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura 4.15.	78
Figura 4.18 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura 4.15.	78
Figura 4.19 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos en el acero con silicio oxidado a 950°C.....	79
Figura 4.20 Sección transversal de un acero con 3% de silicio expuestas en oxígeno por a) 5 min, b) 30 min, c) 120 min, d) 300min. [57].....	80

Figura 4.21 Micrografía de MO de aceros con diversos contenidos de silicio expuestos a 700°C durante 200 hrs [58].	81
Figura 4.22 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con silicio oxidada a 1100°C durante 20 min	83
Figura 4.23 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.22	83
Figura 4.24 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura 4.22	84
Figura 4.25 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura 4.22	84
Figura 4.26 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos en el acero con silicio oxidado a 1100°C.	85
Figura 4.27 Micrografías de MEB de un acero con 3.36% Si oxidado a 1000°C [35]	86
Figura 4.28 Micrografías de MEB (a) Óxido remanente en acero comercial con 0.54% en peso de Si después de descamado de óxido primario (b) Óxido formado por el efecto de la temperatura de laminado del acero [56].	87
Figura 4.29 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con silicio oxidada a 1150°C durante 20 min	88
Figura 4.30 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.29	89
Figura 4.31 Espectro de composición química de las zonas P2 y P3 en la Figura 4.29	89
Figura 4.32 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en el acero con silicio oxidado a 1150°C	90
Figura 4.33 Micrografía de MEB de un acero comercial con 0.35% Si [60]	92

Figura 4.34 Micrografías de MEB, a) Resultado obtenido en este estudio a 1150°C@5min. b) Resultado de un acero con 0.35%wtSi a 1250°C [60].....	93
Figura 4.35 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con cobre oxidada a 950°C durante 20 min	94
Figura 4.36 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.35	94
Figura 4.37 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura 4.35	95
Figura 4.38 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura 4.35	95
Figura 4.39 Espectro de composición química de la zona P4 en la Figura 4.35	96
Figura 4.40 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en el acero con cobre oxidado a 950°C	96
Figura 4.41 Óxidos obtenidos a 950°C a) Durante una hora b) Durante dos horas [59].....	97
Figura 4.42 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con cobre oxidada a 1100°C durante 20 min	99
Figura 4.43 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.42	100
Figura 4.44 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura 4.42	100
Figura 4.45 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura 4.42	101
Figura 4.46 Espectro de composición química de la zona P4 en la Figura 4.42	101

Figura 4.47 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en el acero con cobre oxidado a 1100°C.....	102
Figura 4.48 Micrografía se acero con 0.34% de cobre recalentada por 30 min. a 1100°C, donde se muestra un enriquecimiento uniforme [63].	104
Figura 4.49 Acero con cobre oxidado a 1100°C durante 20 minutos que muestra la separación de la zona de enriquecimiento de cobre de la capa de óxido	105
Figura 4.50 Espectro de composición química de la zona P5 en la Figura 4.49	105
Figura 4.51 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con cobre oxidada a 1150°C durante 20 min	107
Figura 4.52 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.51	107
Figura 4.53 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura 4.51	108
Figura 4.54 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura 4.51	108
Figura 4.55 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura 4.51	109
Figura 4.56 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en el acero con cobre oxidado a 1150°C.....	109
Figura 4.57 Esquema de incorporación del cobre líquido al óxido [66].....	111
Figura 4.58 Acero con cobre oxidado a 1150°C durante 20 minutos que muestra la separación de la zona de óxido después del enriquecimiento de cobre	112
Figura 4.59 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.58	113

Figura 4.60 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura 4.58	113
Figura 4.61 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura 4.58	114
Figura 4.62 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con silicio oxidada a 1150°C durante 5 min	116
Figura 4.63 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.62	116
Figura 4.64 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con silicio oxidada a 1150°C durante 20 min	117
Figura 4.65 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.64	117
Figura 4.66 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura 4.64	118
Figura 4.67 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con cobre oxidada a 1150°C durante 5 min.	121
Figura 4.68 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.67	121
Figura 4.69 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura 4.67	122
Figura 4.70 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con cobre oxidada a 1150°C durante 5 min.	122
Figura 4.71 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.70	123
Figura 4.72 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura 4.70	123

Figura 4.73 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en el acero con cobre oxidado a 1150°C.....	125
Figura A. 1 Curva de temperatura obtenida al oxidar el acero con silicio a 950°C durante 20 min en bobina del inductor.....	148
Figura A. 2 Curva de temperatura obtenida al oxidar el acero con silicio a 1100°C durante 20 min en bobina del inductor.....	148
Figura A. 3 Curva de temperatura obtenida al oxidar el acero con silicio a 1150°C durante 20 min en bobina del inductor.....	149
Figura A. 4 Curva de temperatura obtenida al oxidar el acero con cobre a 950°C durante 20 min en bobina del inductor	149
Figura A. 5 Curva de temperatura obtenida al oxidar el acero con cobre a 1100°C durante 20 min en bobina del inductor	150
Figura A. 6 Curva de temperatura obtenida al oxidar el acero con cobre a 1150°C durante 20 min en bobina del inductor	150
Figura A. 7 Curva de temperatura obtenida al oxidar el acero con silicio a 1100°C durante 20 min en TGA	151
Figura A. 8 Curva de temperatura obtenida al oxidar el acero con silicio a 1150°C durante 20 min en TGA	151
Figura A. 9 Curva de temperatura obtenida al oxidar el acero con cobre a 950°C durante 20 min en TGA	152
Figura A. 10 Curva de temperatura obtenida al oxidar el acero con cobre a 1150°C durante 20 min en TGA	152
Figura B. 1 Micrografía de MO obtenida de la muestra de acero con silicio oxidada a 950°C durante 10 min	153
Figura B. 2 Micrografía de MO obtenida de la muestra de acero con silicio oxidada a 1100°C durante 10 min	153

Figura B. 3 Micrografía de MO obtenida de la muestra de acero con silicio oxidada a 1150°C durante 10 min	154
Figura B. 4 Micrografía de MO obtenida de la muestra de acero con cobre oxidada a 950°C durante 10 min	154
Figura B. 5 Micrografía de MO obtenida de la muestra de acero con cobre oxidada a 1100°C durante 10 min	155
Figura B. 6 Micrografía de MO obtenida de la muestra de acero con cobre oxidada a 1150°C durante 10 min	155
Figura C. 1 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con silicio oxidada a 950°C durante 5 min	156
Figura C. 2 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con silicio oxidada a 1100°C durante 5 min	156
Figura C. 3 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con silicio oxidada a 1150°C durante 5 min	157
Figura C. 4 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con cobre oxidada a 950°C durante 5 min	157
Figura C. 5 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con cobre oxidada a 1100°C durante 5 min	158
Figura C. 6 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con cobre oxidada a 1150°C durante 5 min	158
Figura C. 7 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con cobre oxidada a 1150°C durante 5 min	159
Figura D. 1 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura C.1.....	160
Figura D. 2 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura C.1.....	160

Figura D. 3 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura C.2.....	161
Figura D. 4 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura C.2.....	161
Figura D. 5 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura C.2.....	162
Figura D. 6 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura C.3.....	162
Figura D. 7 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura C.3.....	163
Figura D. 8 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura C.3.....	163
Figura D. 9 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura C.4.....	164
Figura D. 10 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura C.4.....	164
Figura D. 11 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura C.4.....	165
Figura D. 12 Espectro de composición química de la zona P4 en la Figura C.4.....	165
Figura D. 13 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura C.5.....	166
Figura D. 14 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura C.6.....	166
Figura D. 15 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura C.6.....	167

Figura D. 16 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura C.6.....	167
Figura D. 17 Espectro de composición química de la zona P4 en la Figura C.7.....	168
Figura D. 18 Espectro de composición química de la zona P5 en la Figura C.7.....	168
Figura D. 19 Espectro de composición química de la zona P6 en la Figura C.7.....	169
Figura E. 1 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos en el acero con silicio de la Figura C.1	170
Figura E. 2 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos en el acero con silicio de la Figura C.2	170
Figura E. 3 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos en el acero con silicio de la Figura C.3	171
Figura E. 4 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos en el acero con cobre de la Figura C.4	171
Figura E. 5 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos en el acero con cobre de la Figura C.5	172
Figura E. 6 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos en el acero con cobre de la Figura C.6	172
Figura E. 7 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos en el acero con cobre de la Figura C.7	173

APÉNDICE A

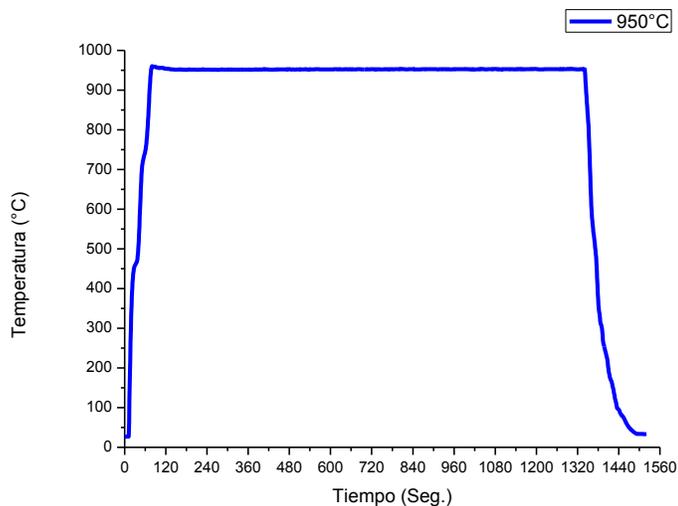


Figura A. 1 Curva de temperatura obtenida al oxidar el acero con silicio a 950°C durante 20 min en bobina del inductor

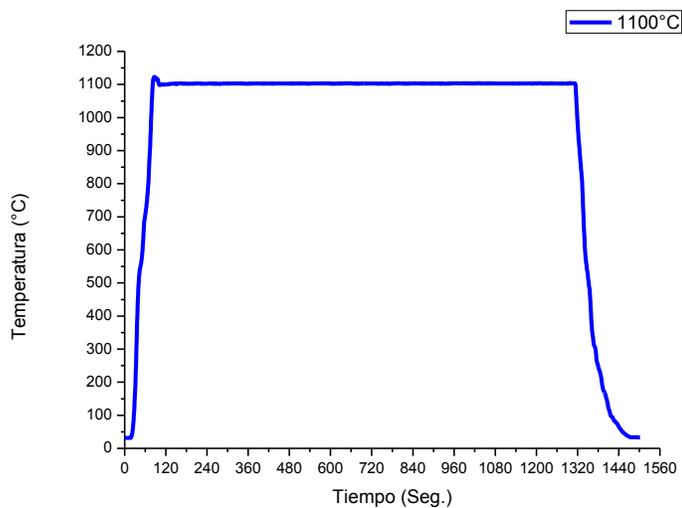


Figura A. 2 Curva de temperatura obtenida al oxidar el acero con silicio a 1100°C durante 20 min en bobina del inductor

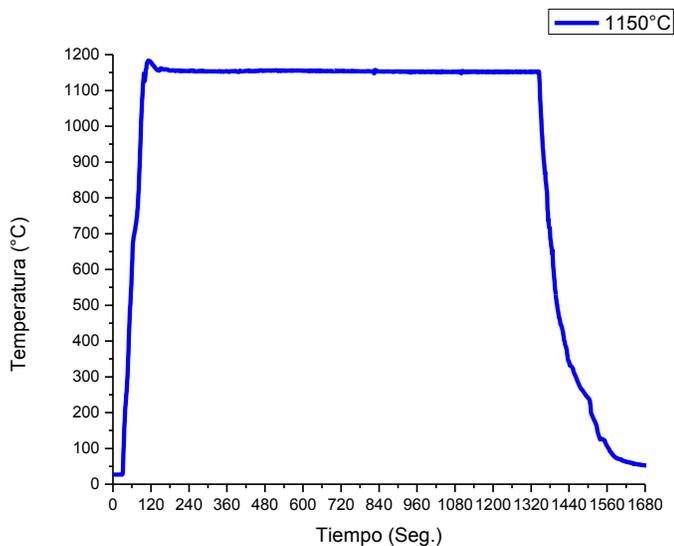


Figura A. 3 Curva de temperatura obtenida al oxidar el acero con silicio a 1150°C durante 20 min en bobina del inductor

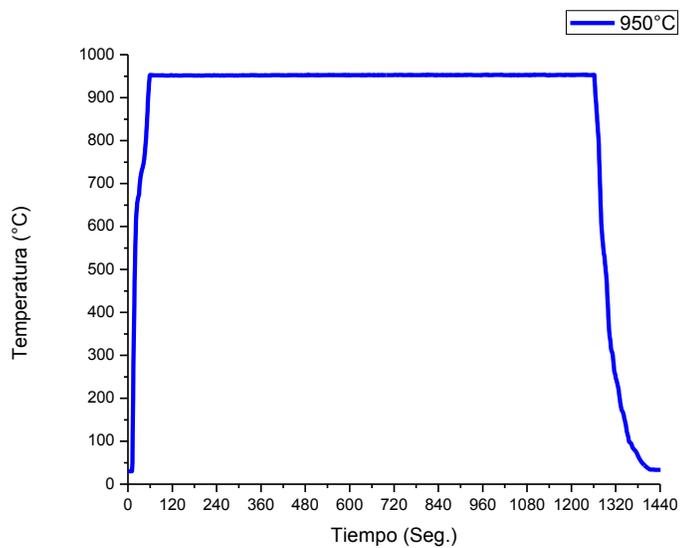


Figura A. 4 Curva de temperatura obtenida al oxidar el acero con cobre a 950°C durante 20 min en bobina del inductor

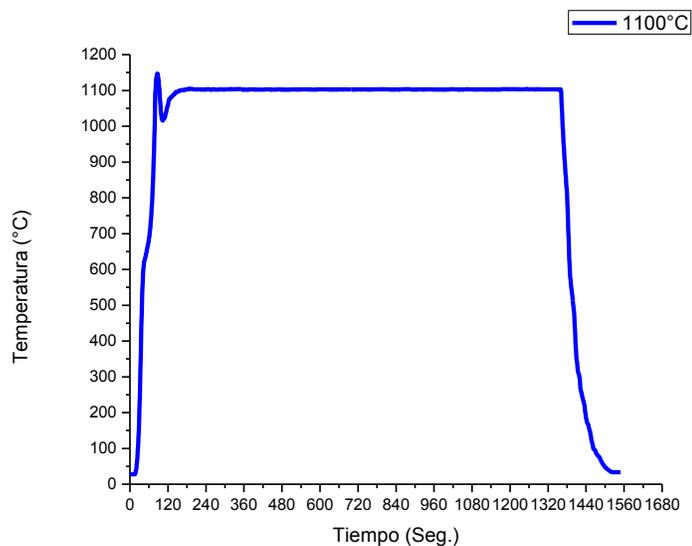


Figura A. 5 Curva de temperatura obtenida al oxidar el acero con cobre a 1100°C durante 20 min en bobina del inductor

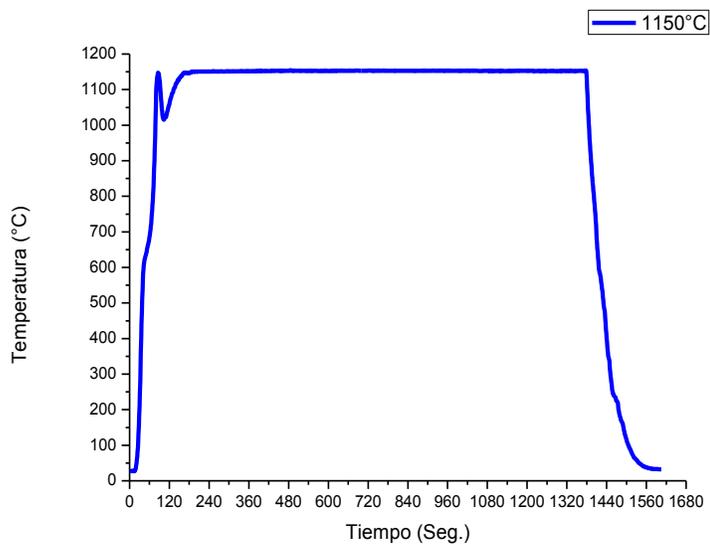


Figura A. 6 Curva de temperatura obtenida al oxidar el acero con cobre a 1150°C durante 20 min en bobina del inductor

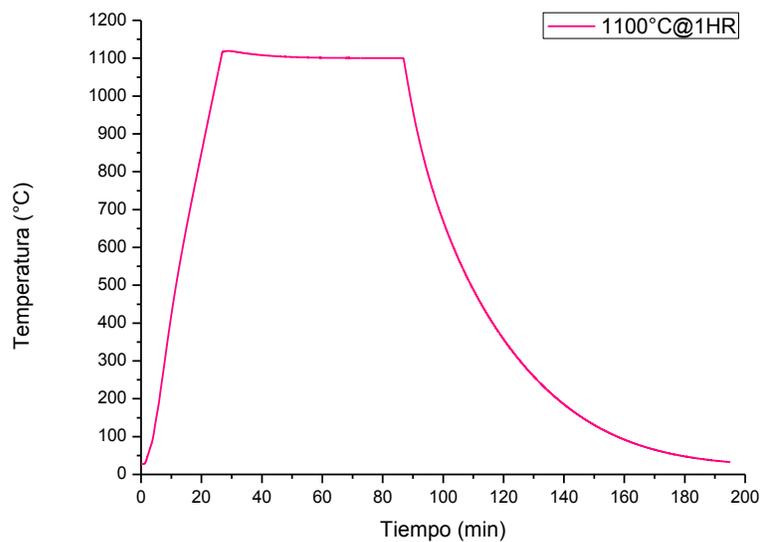


Figura A. 7 Curva de temperatura obtenida al oxidar el acero con silicio a 1100°C durante 20 min en TGA

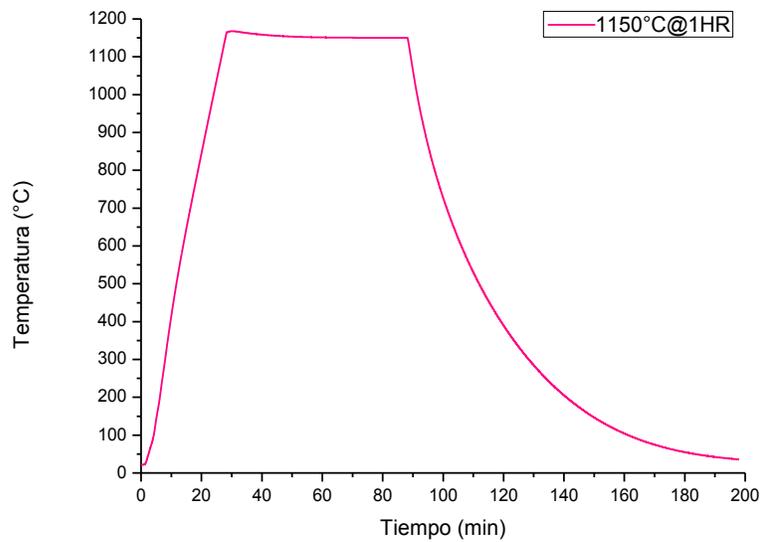


Figura A. 8 Curva de temperatura obtenida al oxidar el acero con silicio a 1150°C durante 20 min en TGA

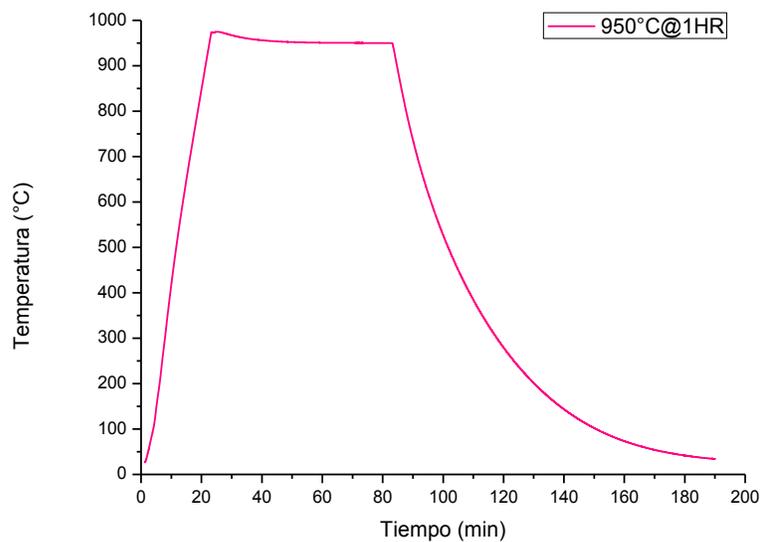


Figura A. 9 Curva de temperatura obtenida al oxidar el acero con cobre a 950°C durante 20 min en TGA

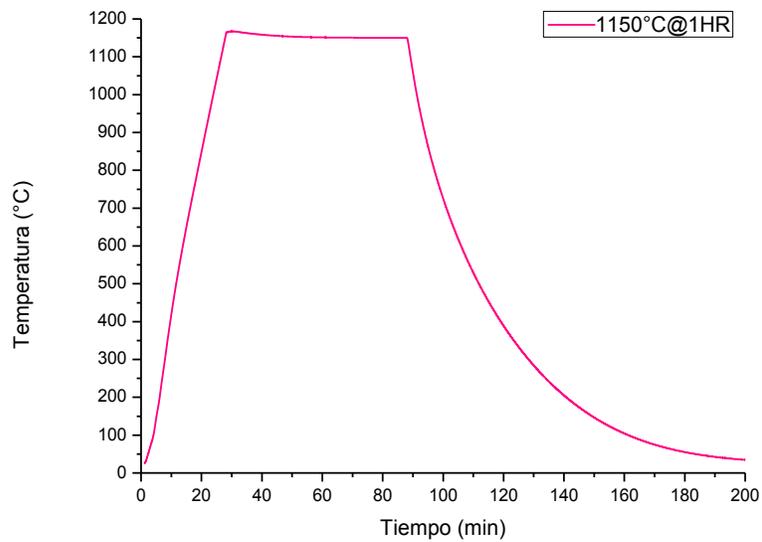


Figura A. 10 Curva de temperatura obtenida al oxidar el acero con cobre a 1150°C durante 20 min en TGA

APÉNDICE B

Micrografías en MO de óxidos formados

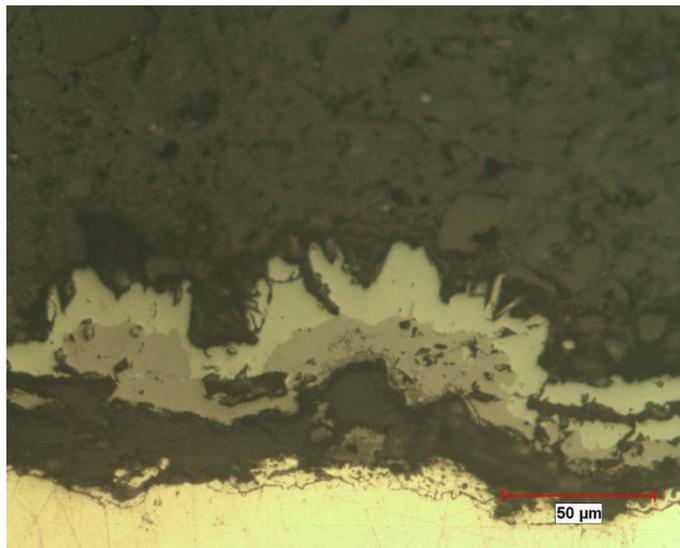


Figura B. 1 Micrografía de MO obtenida de la muestra de acero con silicio oxidada a 950°C durante 10 min

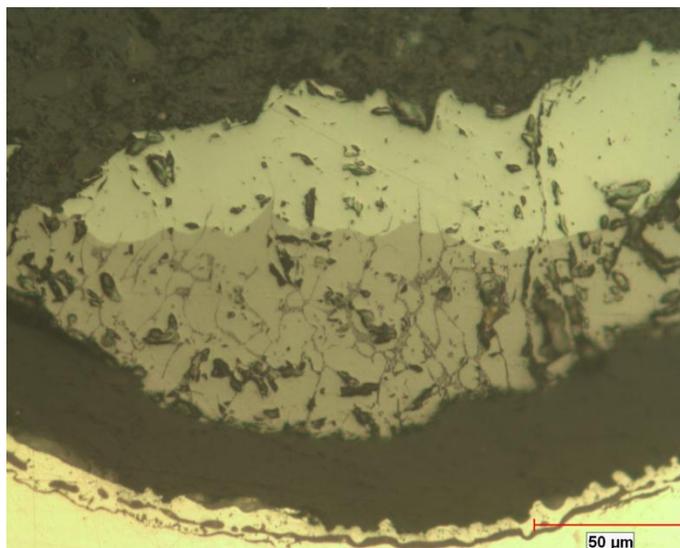


Figura B. 2 Micrografía de MO obtenida de la muestra de acero con silicio oxidada a 1100°C durante 10 min

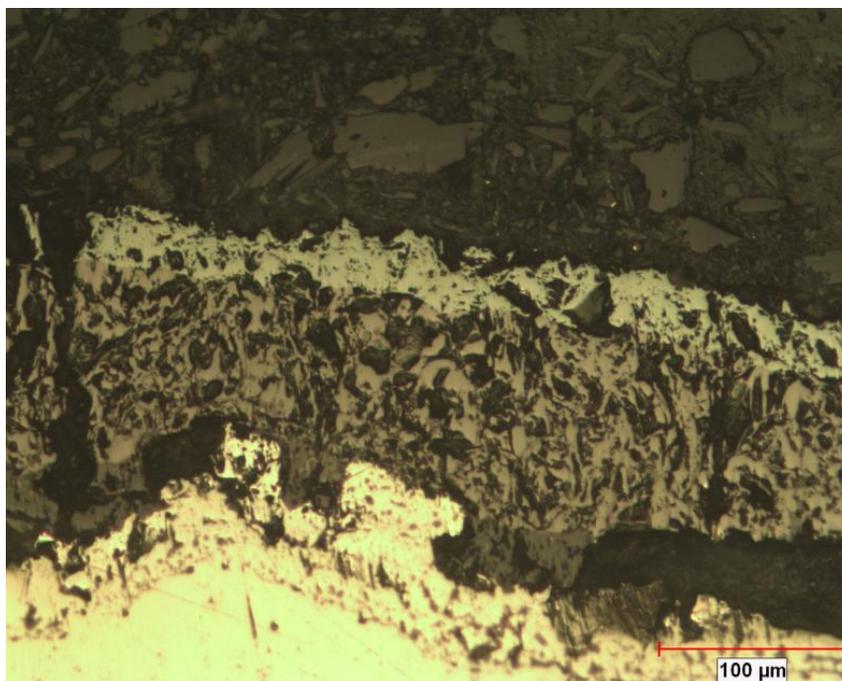


Figura B. 3 Micrografía de MO obtenida de la muestra de acero con silicio oxidada a 1150°C durante 10 min

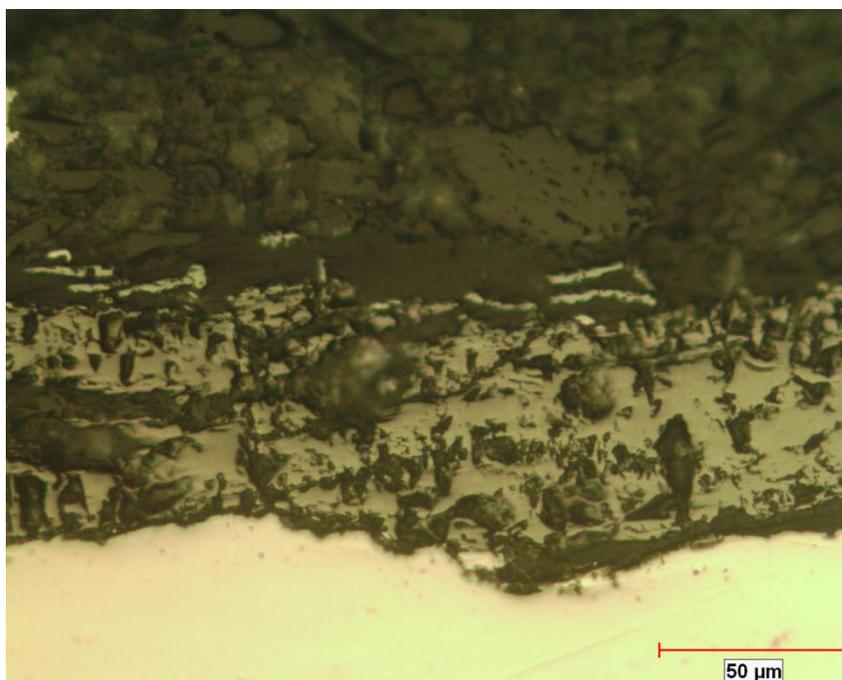


Figura B. 4 Micrografía de MO obtenida de la muestra de acero con cobre oxidada a 950°C durante 10 min

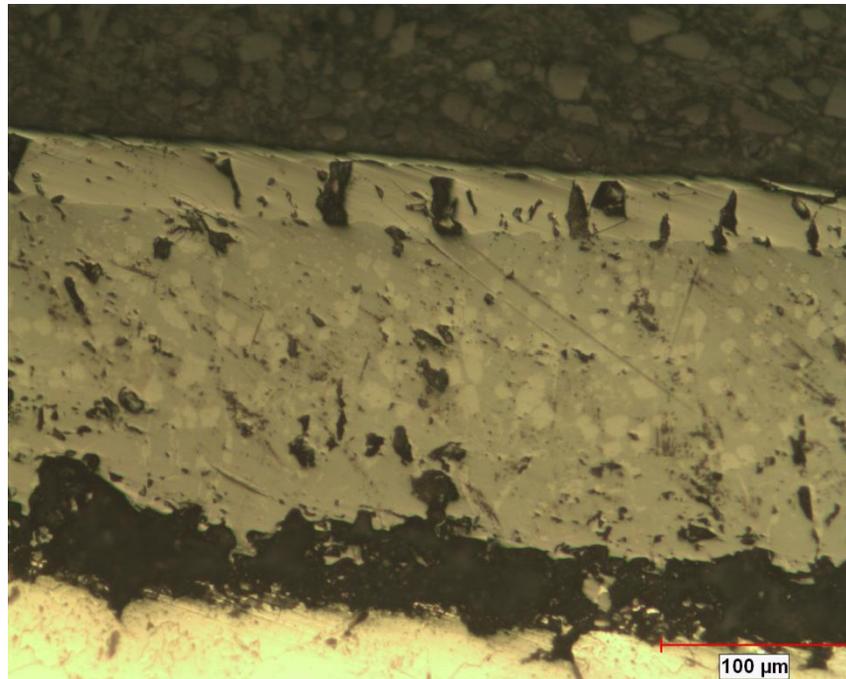


Figura B. 5 Micrografía de MO obtenida de la muestra de acero con cobre oxidada a 1100°C durante 10 min

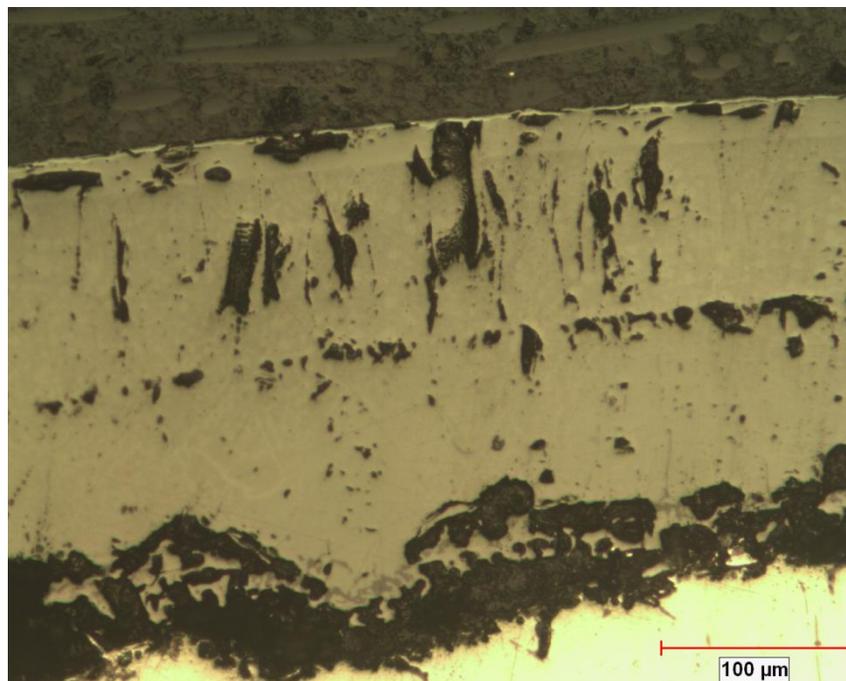


Figura B. 6 Micrografía de MO obtenida de la muestra de acero con cobre oxidada a 1150°C durante 10 min

APÉNDICE C

Micrografías en MEB de óxidos formados

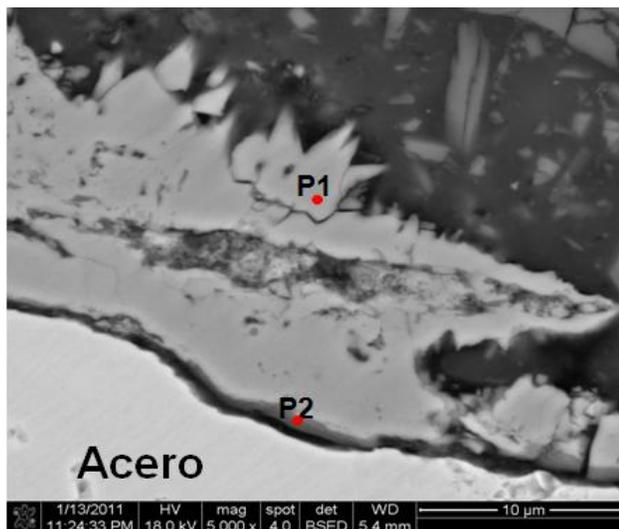


Figura C. 1 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con silicio oxidada a 950°C durante 5 min

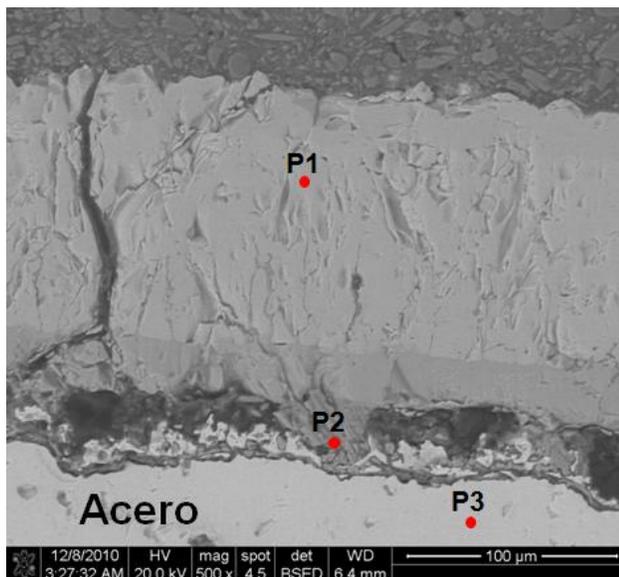


Figura C. 2 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con silicio oxidada a 1100°C durante 5 min

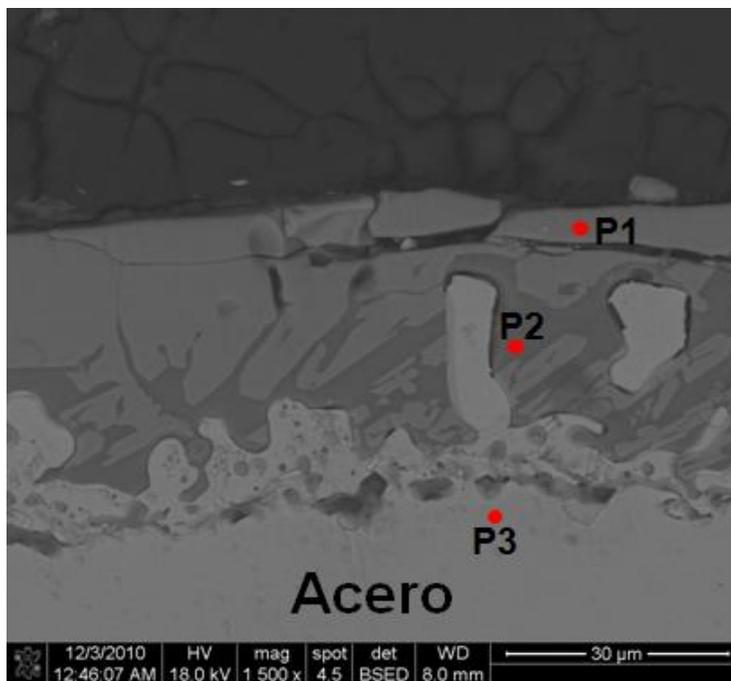


Figura C. 3 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con silicio oxidada a 1150°C durante 5 min

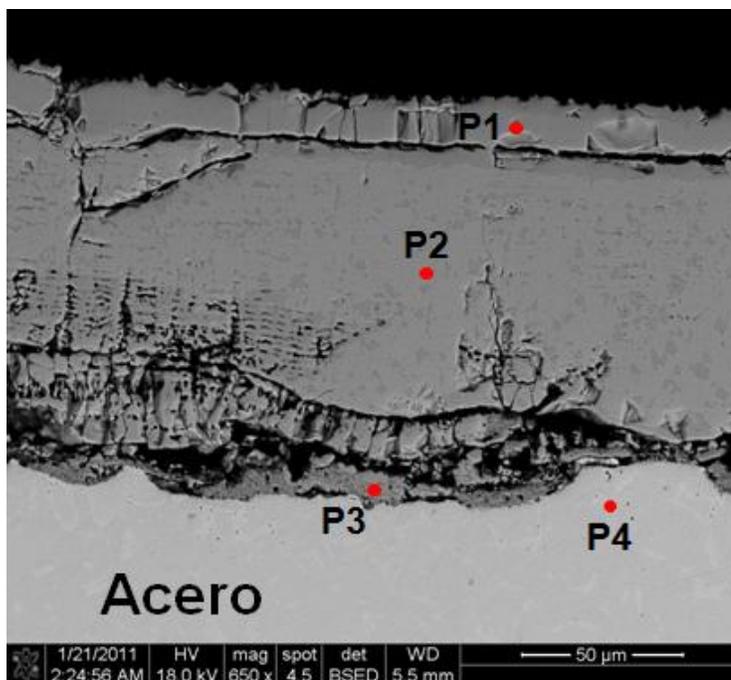


Figura C. 4 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con cobre oxidada a 950°C durante 5 min

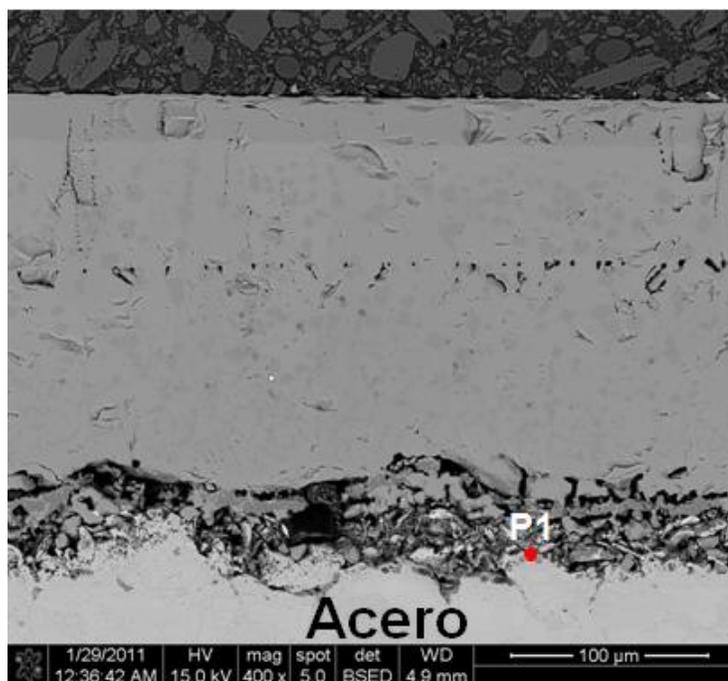


Figura C. 5 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con cobre oxidada a 1100°C durante 5 min

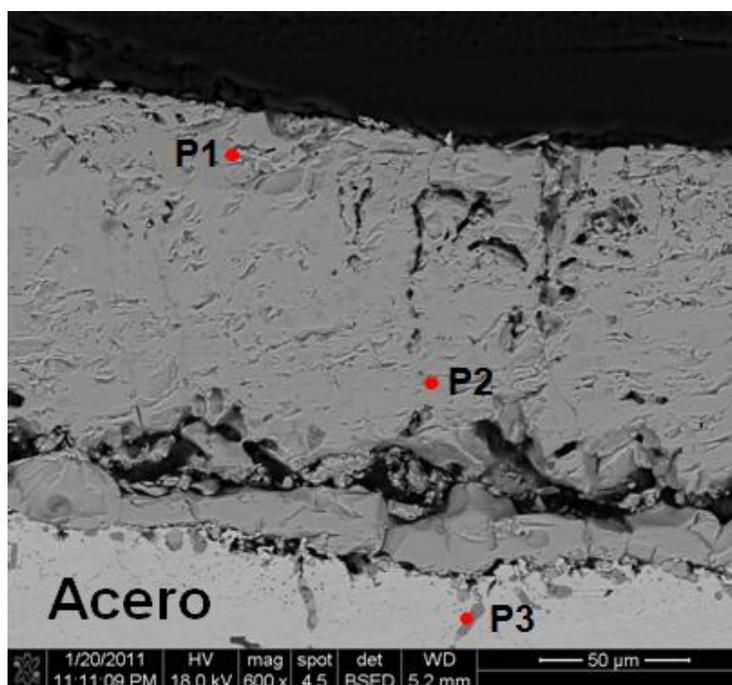


Figura C. 6 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con cobre oxidada a 1150°C durante 5 min

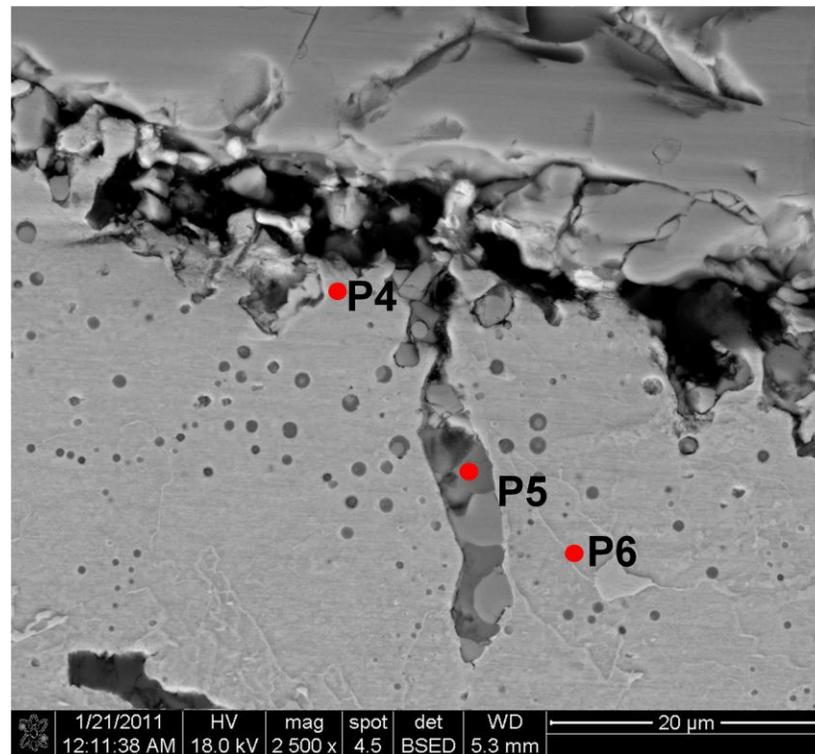


Figura C. 7 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero con cobre oxidada a 1150°C durante 5 min

APÉNDICE D

Espectros de composición química en EDAX

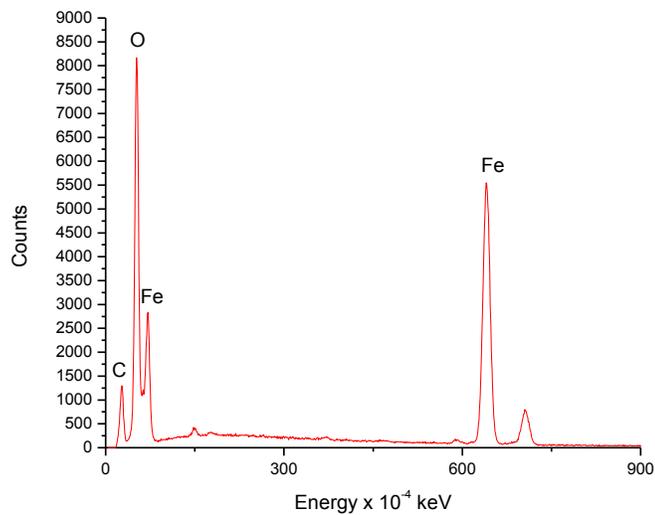


Figura D. 1 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura C.1

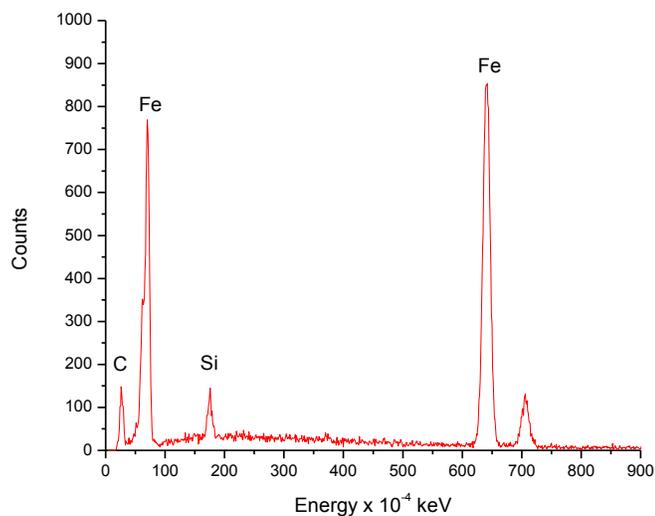


Figura D. 2 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura C.1

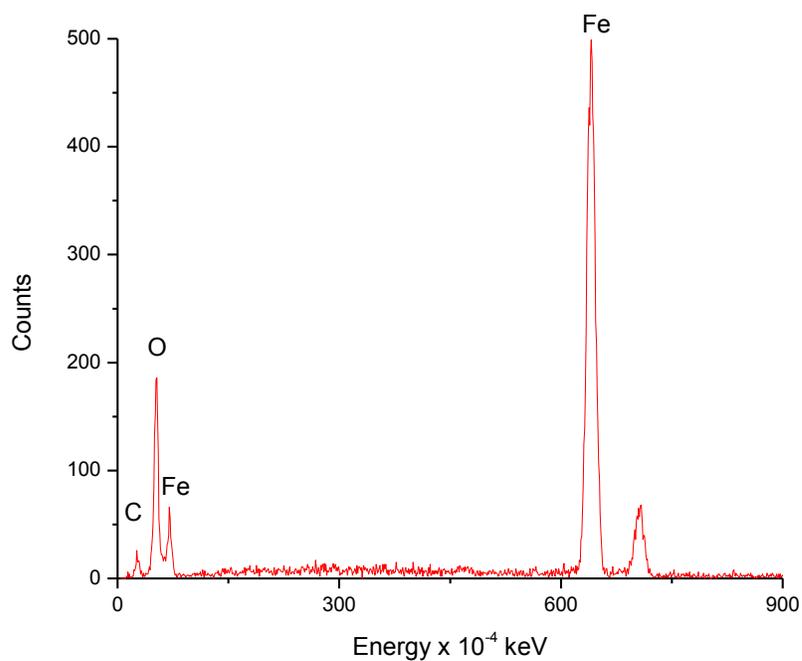


Figura D. 3 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura C.2

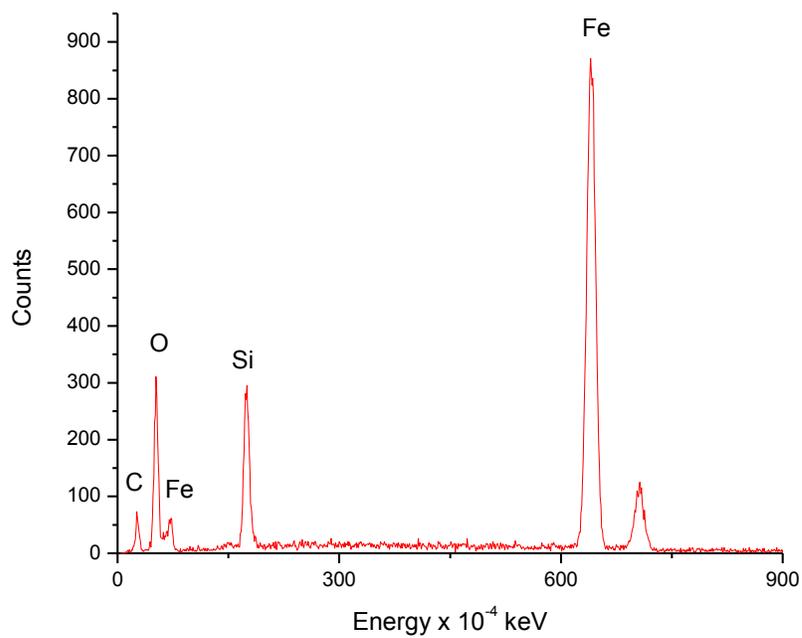


Figura D. 4 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura C.2

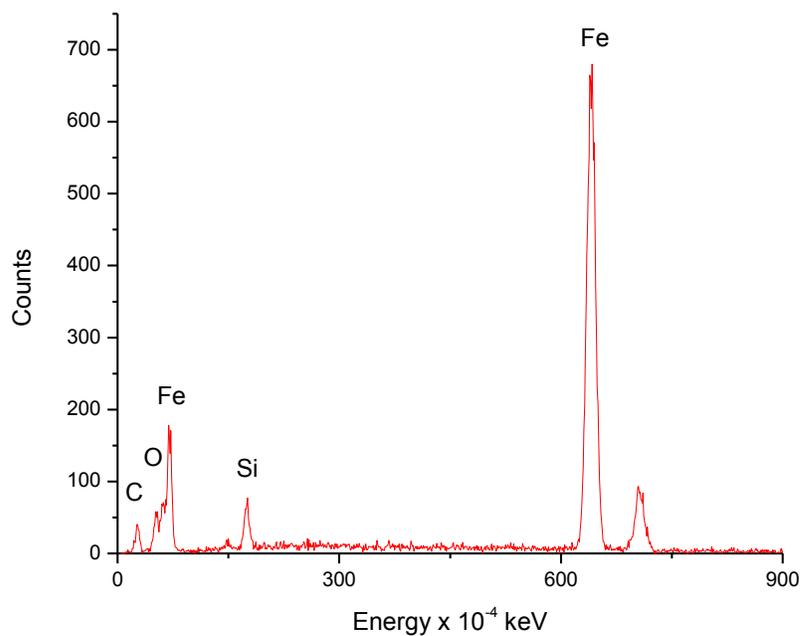


Figura D. 5 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura C.2

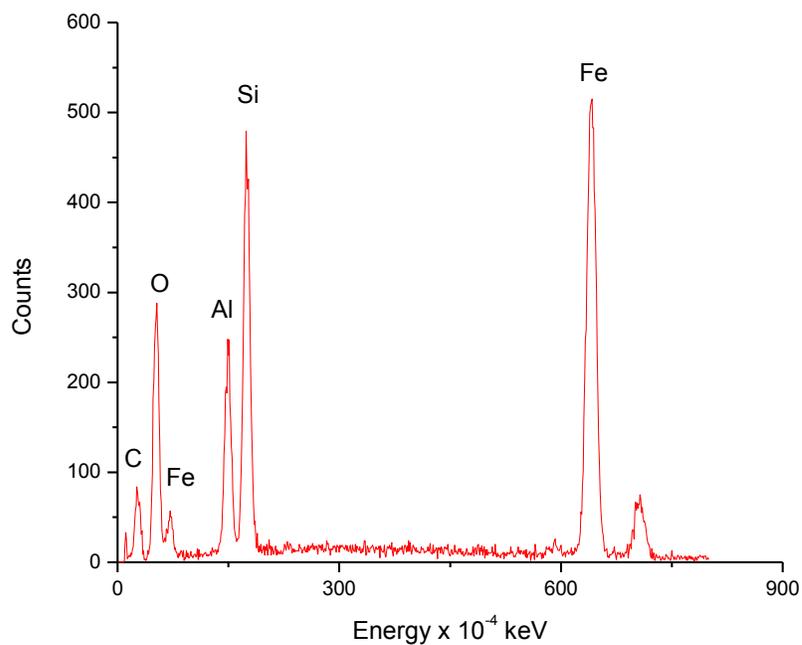


Figura D. 6 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura C.3

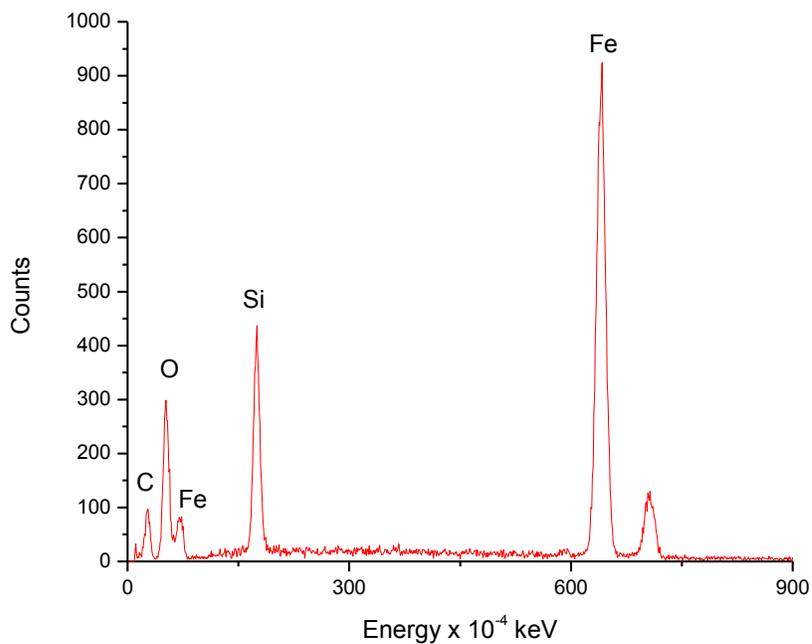


Figura D. 7 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura C.3

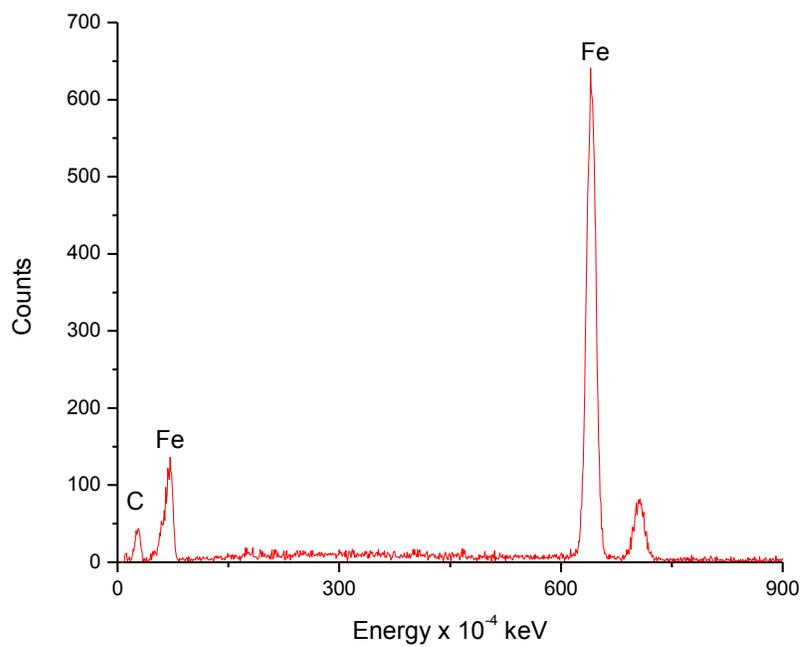


Figura D. 8 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura C.3

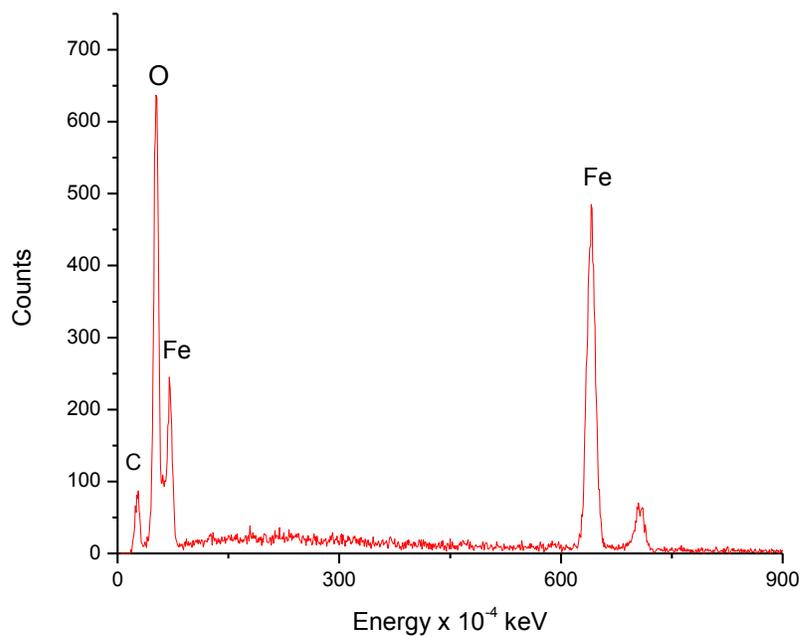


Figura D. 9 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura C.4

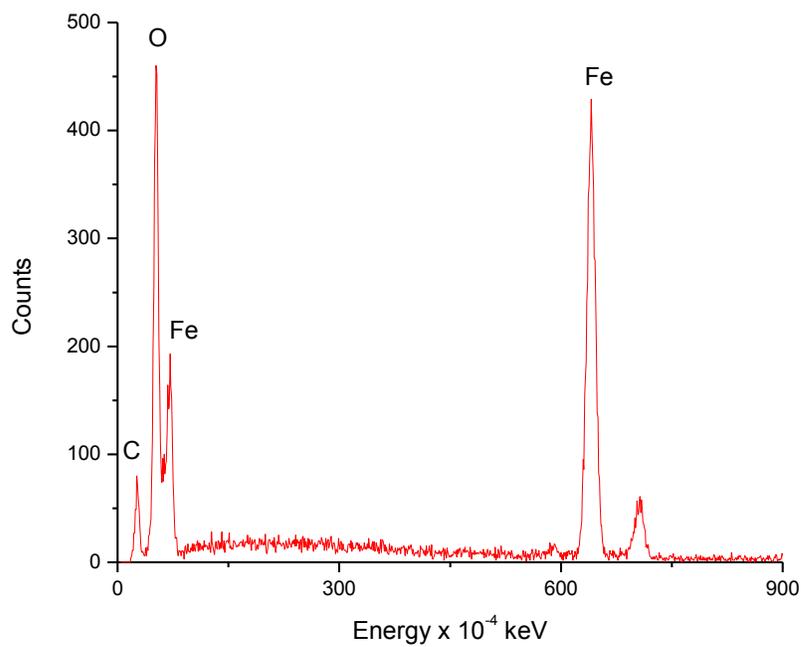


Figura D. 10 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura C.4

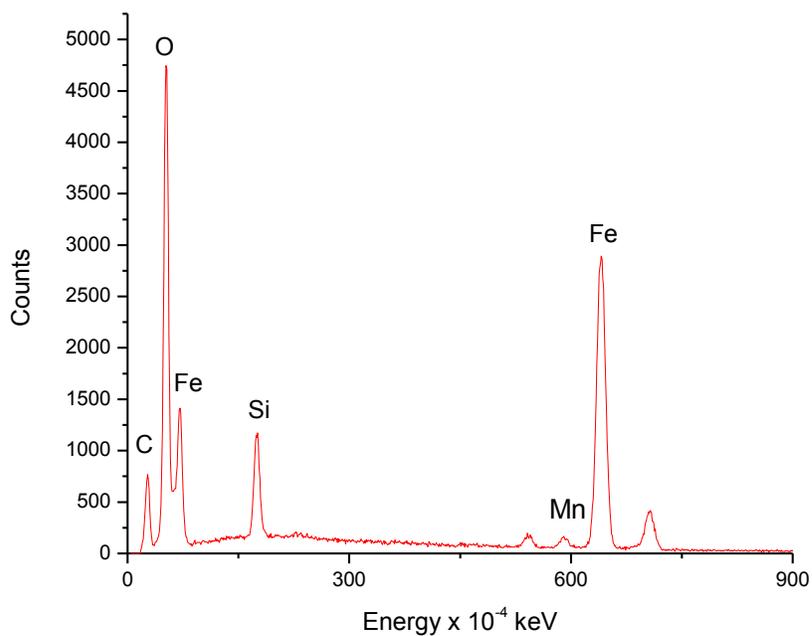


Figura D. 11 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura C.4

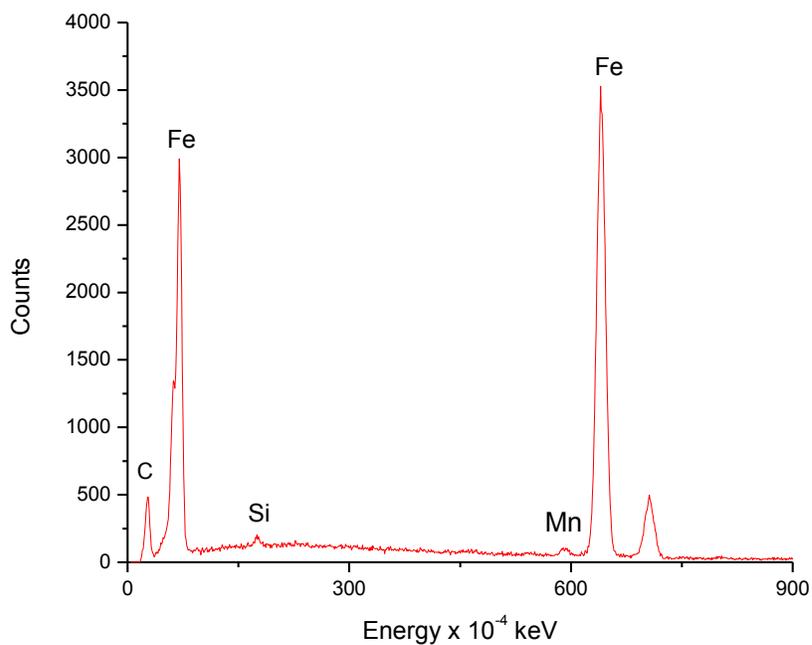


Figura D. 12 Espectro de composición química de la zona P4 en la Figura C.4

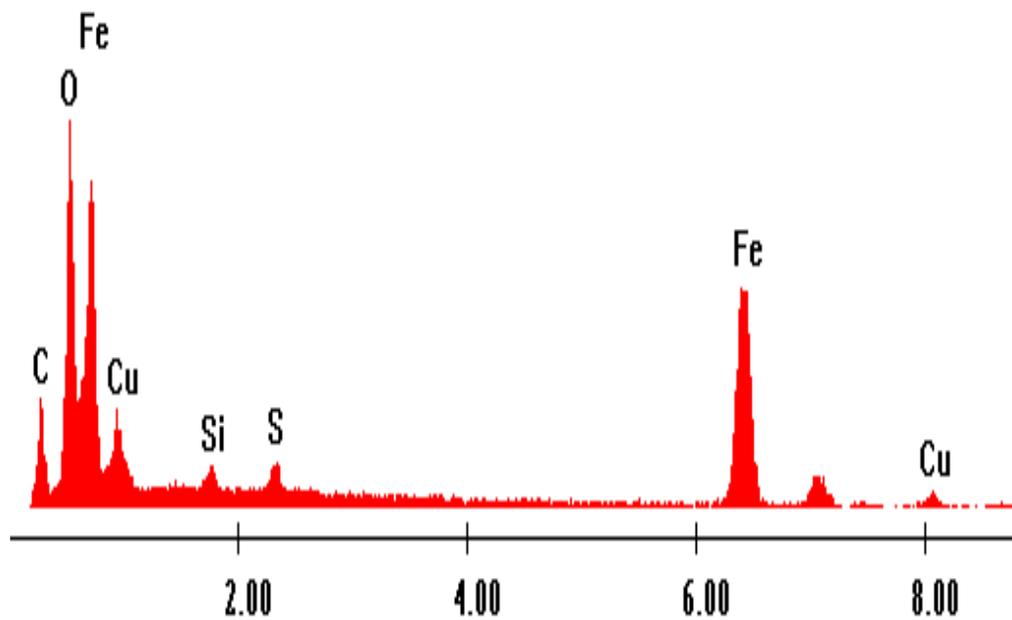


Figura D. 13 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura C.5

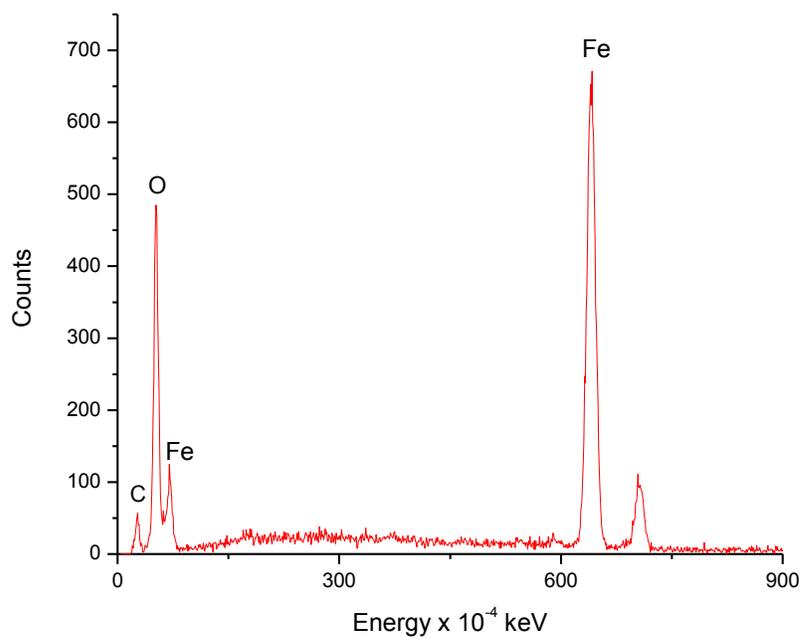


Figura D. 14 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura C.6

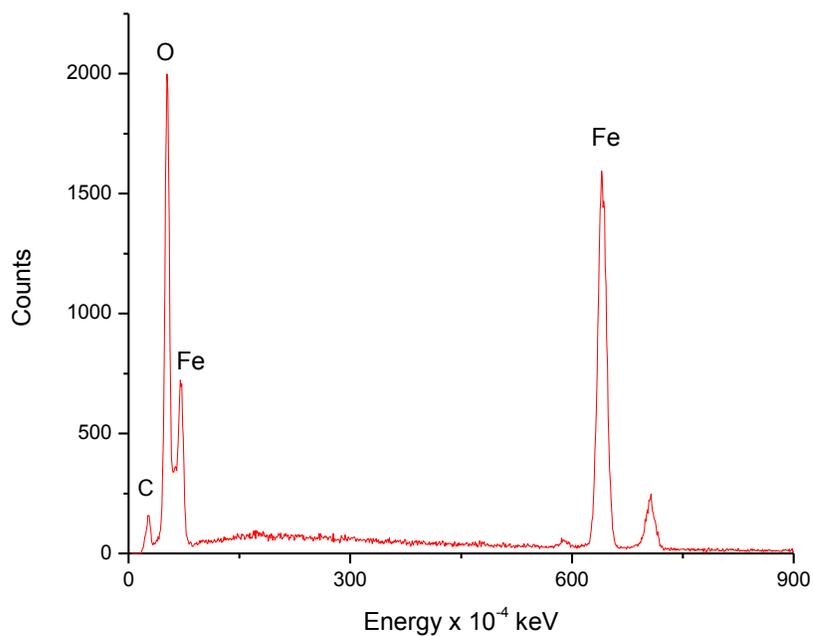


Figura D. 15 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura C.6

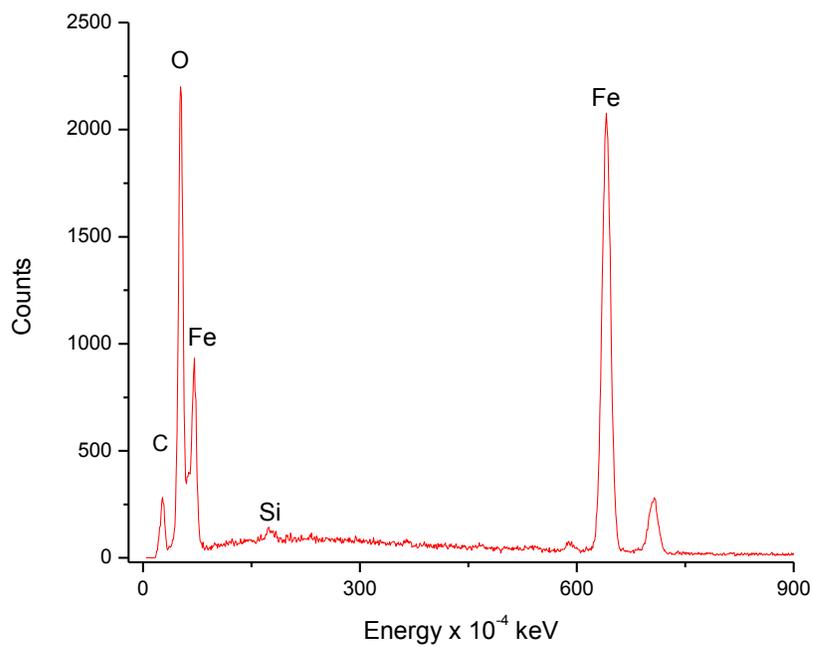


Figura D. 16 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura C.6

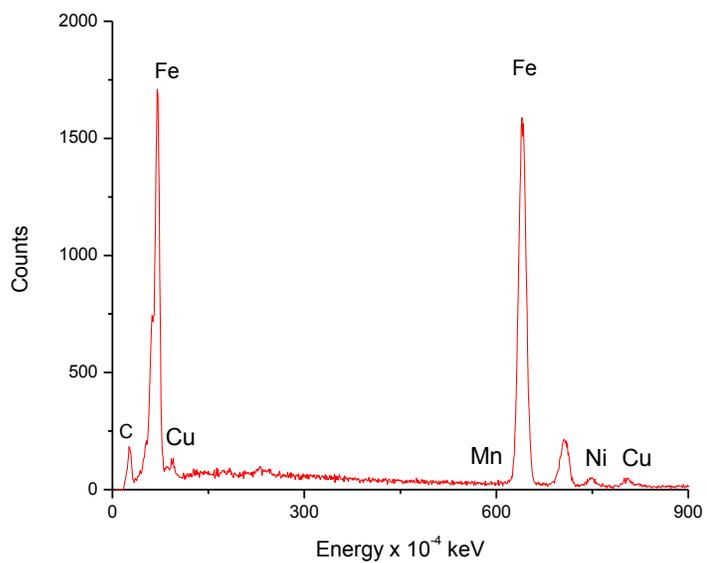


Figura D. 17 Espectro de composición química de la zona P4 en la Figura C.7

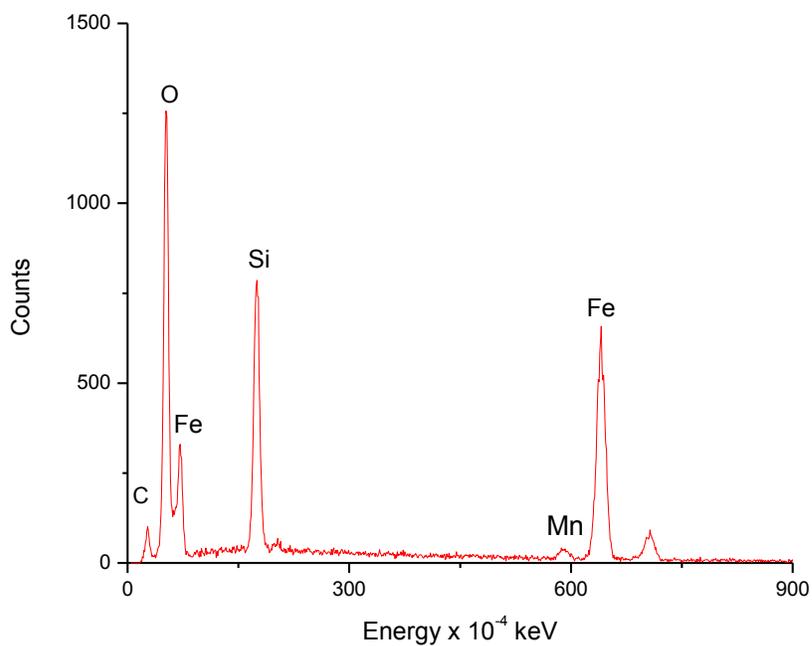


Figura D. 18 Espectro de composición química de la zona P5 en la Figura C.7

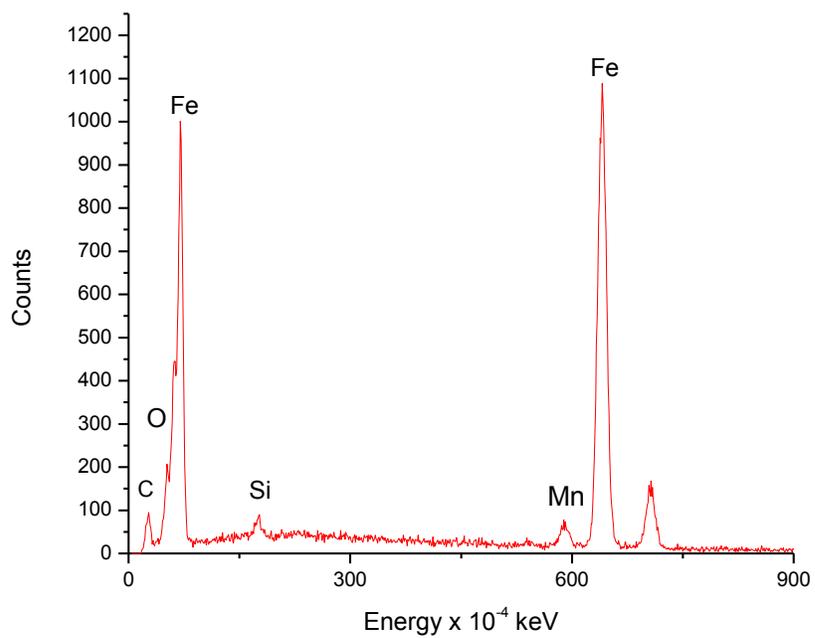


Figura D. 19 Espectro de composición química de la zona P6 en la Figura C.7

APÉNDICE E

Mapeos de rayos-X en EDAX

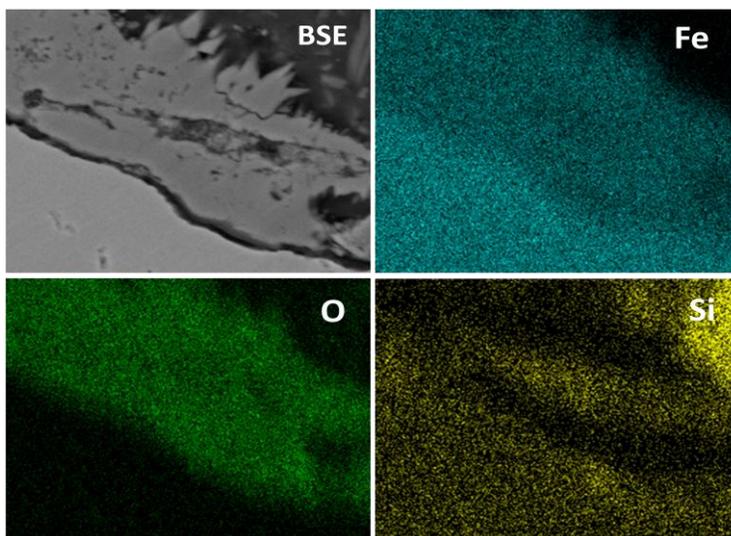


Figura E. 1 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos en el acero con silicio de la Figura C.1

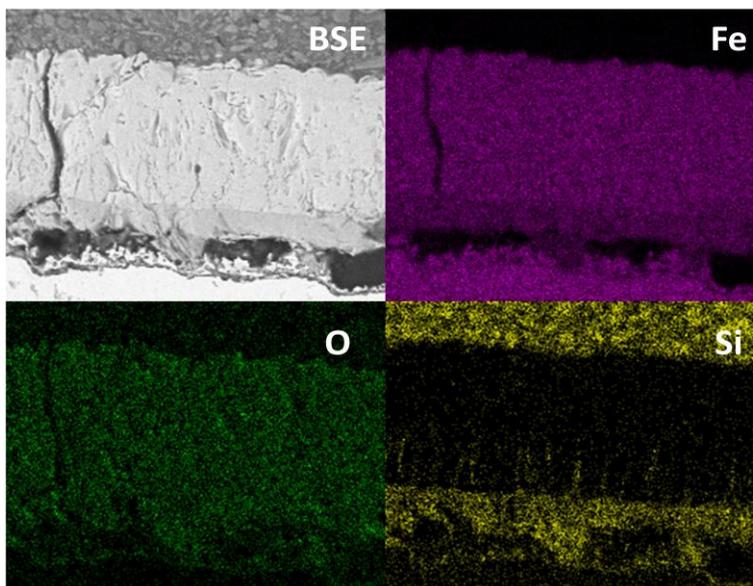


Figura E. 2 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos en el acero con silicio de la Figura C.2

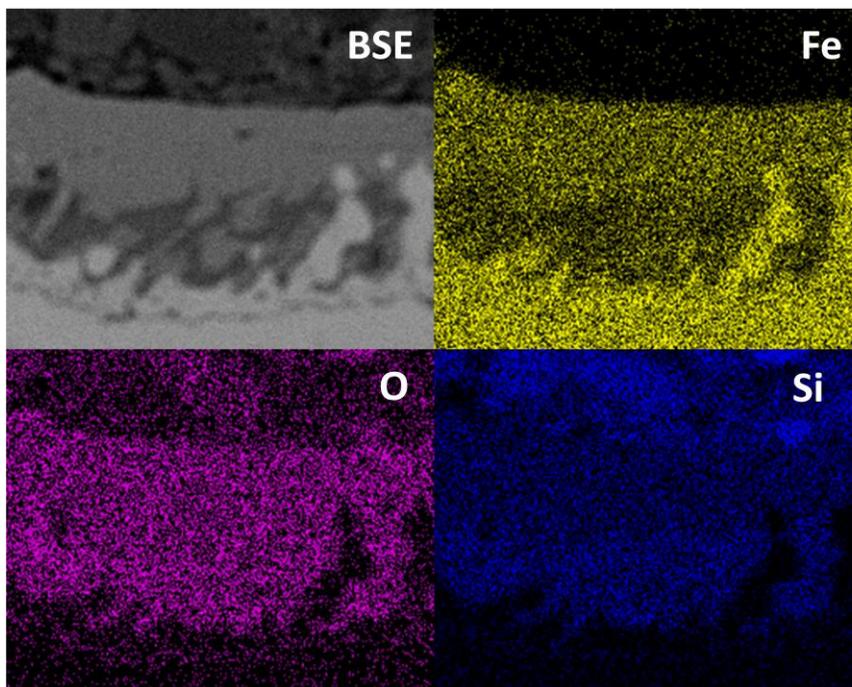


Figura E. 3 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos en el acero con silicio de la Figura C.3

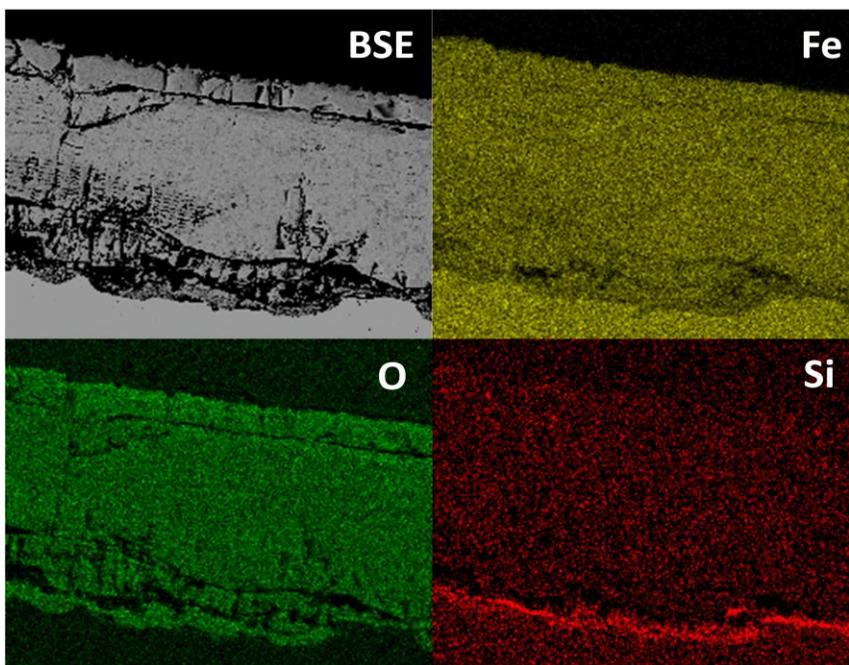


Figura E. 4 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos en el acero con cobre de la Figura C.4

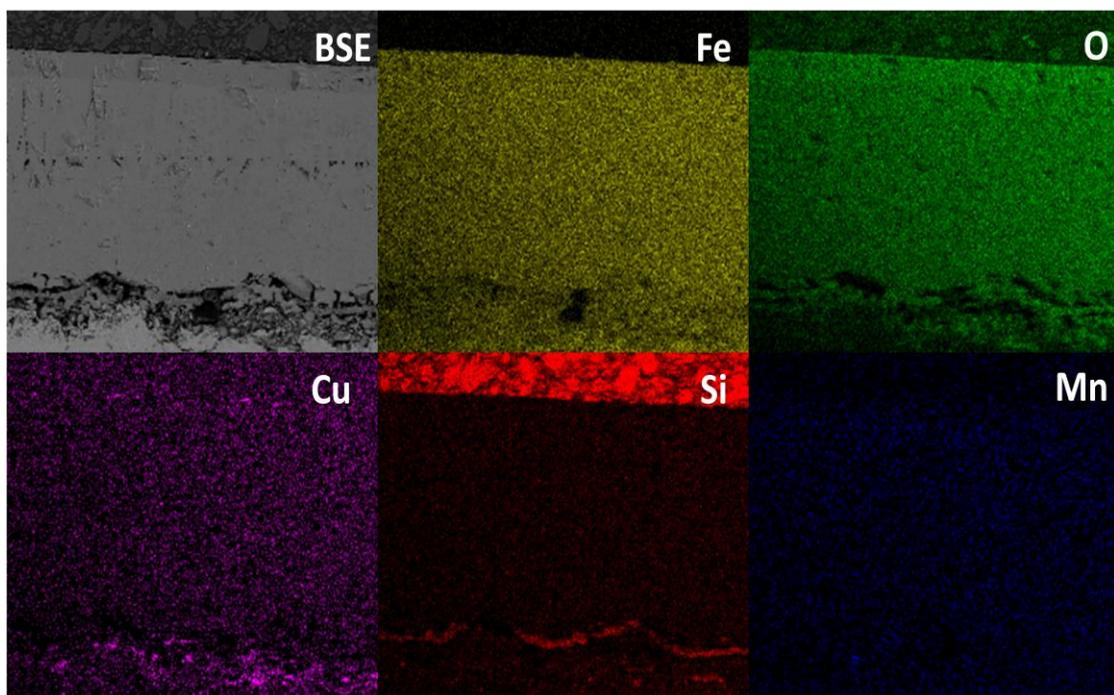


Figura E. 5 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos en el acero con cobre de la Figura C.5

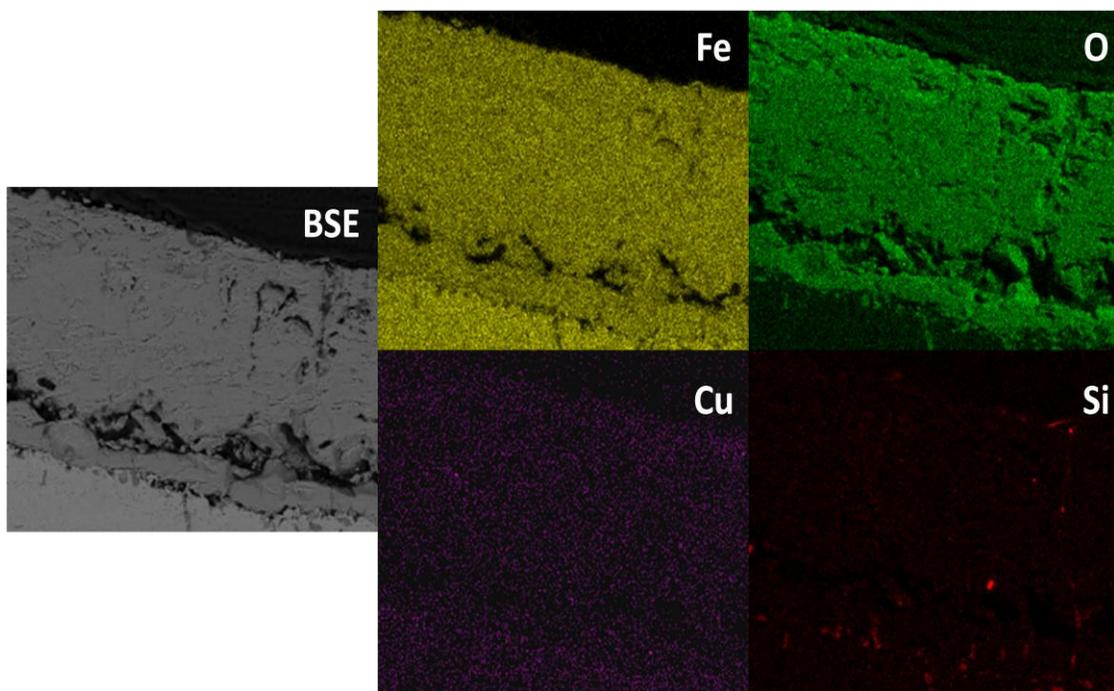


Figura E. 6 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos en el acero con cobre de la Figura C.6

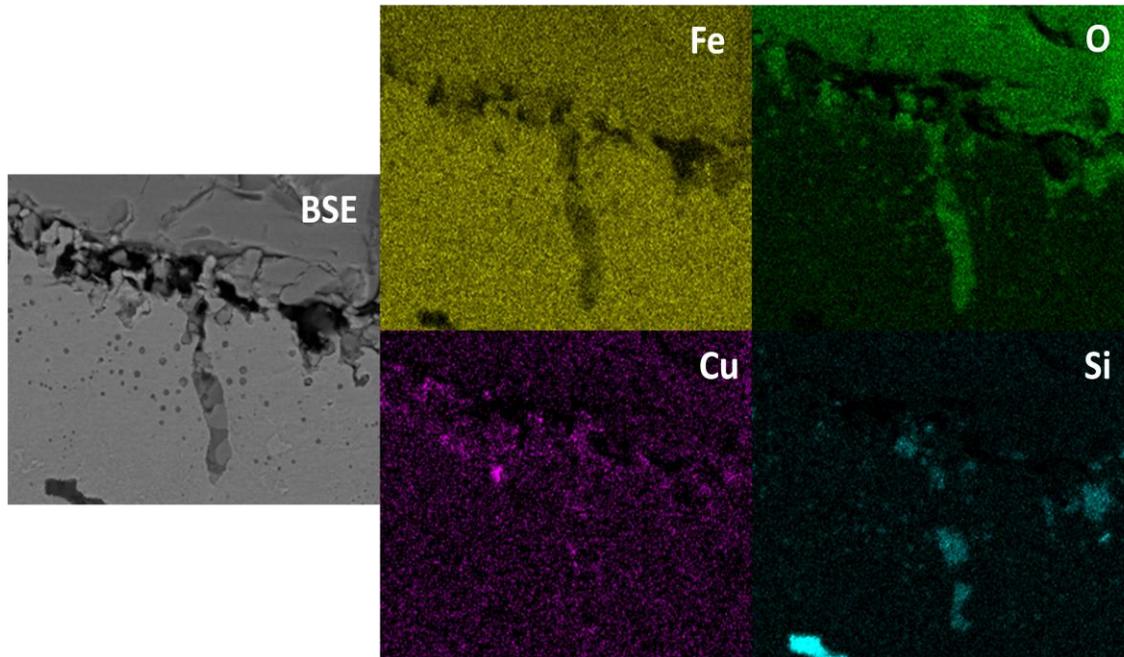


Figura E. 7 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos en el acero con cobre de la Figura C.7

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Gabriela Margarita Martínez Cázares

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

Tesis: "Oxidación a Alta Temperatura de Aceros con Silicio y Cobre"

La Ing. Gabriela Margarita Martínez Cázares nació el 17 de febrero de 1987, es hija del Ing. Miguel Ángel Martínez Marroquín y de la Sra. Margarita Cázares Gallegos. Cursó sus estudios de Licenciatura en Instituto Tecnológico de Saltillo (ITS) y obtuvo el Grado de Ingeniero Mecánico en febrero del 2009. En agosto de ese mismo año ingresó al Programa Doctoral en Ingeniería Mecánica de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL).

La Ing. Gabriela Martínez ha laborado en laminación en caliente de aceros planos, tiene experiencia en el área de procesos de manufactura, máquinas herramientas, interpretación de planos, oxidación a alta temperatura, metalurgia e investigación de materiales.