

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



## DEGRADACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS DE UN ACERO INOXIDABLE TIPO AISI 321 EN HORNOS INDUSTRIALES.

### TESIS

Para obtener el Grado de Maestría en Ciencias de la  
Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales

PRESENTA

ING. CLAUDIA NAYELI RAMÓN REYNA

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L.

Octubre 2013

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



## DEGRADACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS DE UN ACERO INOXIDABLE TIPO AISI 321 EN HORNOS INDUSTRIALES.

### TESIS

Para obtener el Grado de Maestría en Ciencias de la  
Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales

PRESENTA

ING. CLAUDIA NAYELI RAMON REYNA

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

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “Degradación a altas temperaturas de un acero inoxidable tipo AISI 321 en hornos industriales” realizada por la alumna Claudia Nayeli Ramón Reyna, matrícula 1289053, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestra en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

Comité de Tesis

---

Asesor  
Dr. Alberto Javier Pérez Unzueta  
UANL

---

Revisor  
Dr. Ignacio Álvarez Elcoro  
UANL

---

Revisor  
Dr. Oscar Villarreal Vera  
VILLACERO

---

Vo. Bo.  
Dr. Moisés Hinojosa Rivera  
Sub-Director de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, N.L.

Octubre 2013

## **DEDICATORIA**

Primeramente a Dios por darme la oportunidad de vivir esta gran experiencia, la cual me permitió crecer personal y profesionalmente, por guiar mi camino y mantener mis pasos firmes y constantes, con profunda fe todas las metas que te propongas se pueden lograr.

A todas las personas que me acompañaron en el camino y que de alguna manera forman parte de esta meta alcanzada, gracias por el apoyo, el aliento y todos esos momentos que conforman esta gran etapa de mi vida, por ayudarme a crecer cada día con grandes enseñanzas.

## AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Ma. Magdalena e Ismael, una verdadera bendición en mi vida y a quienes amo tanto, a ellos que son para mí las fuerzas y las ganas de salir adelante, superarme y ser una persona de la que puedan estar orgullosos, por estar a mi lado alentándome, y por hacer de mí una persona llena de valores.

A mi familia, porque a lo largo de esta etapa cada uno de ellos aportó un consejo, una opinión, un aliento, un vamos sigue adelante.

A mis amigas, las cuales siempre estuvieron en cada logro, caída, alegría tristeza a lo largo de este camino, por brindarme de su apoyo y su amistad incondicional en especial a Victoria, Sareni, Enedely, Vero, Itzel, Lupita, Ale, Janeth y Sandra... las quiero mucho!!!

A mis compañeros y compañeras de maestría por siempre regalarme un minuto de su tiempo en apoyarme y ayudarme en temas de materias, por todas las buenas charlas en los cubículos, especialmente a Panchito, Azael, Victor, Robert, Lampa, y muchas otras personas que faltan por mencionar.

A mis amigos de danza entre ellos Chava y Nere que durante este gran camino siempre estuvieron al tanto de mí. Les agradezco su apoyo y su amistad!

A mi novio, José Juan Mendoza por su apoyo en la que fue la última etapa de mi Tesis, por nunca dejar de creer en mí y por ser para mí una gran motivación, TE AMO chiqui!

Al Dr. Alberto Pérez por dejar en mí una gran enseñanza e inculcarme el amor por el acero, por todos esos buenos momentos, pláticas, discusiones y debates, por asesorarme y orientarme a lo largo del proyecto, por siempre tener el

tiempo y paciencia para explicarme y por todos aquellos momentos que compartimos me llevo un gran tesoro... su amistad y un amplio conocimiento.

Al Dr. Ignacio Álvarez por ser un gran apoyo en la elaboración de este proyecto, por el tiempo que siempre dedico pacientemente a atender cualquier duda o comentario, por ayudarme a crecer personalmente con su amplio valor humano y profesionalmente con su gran ética laboral, por enriquecer mi vida con todos los momentos y platicas que compartimos, por ser el mejor y un incomparable asesor!... me llevo de usted una invaluable enseñanza...

Al Dr. Oscar Villarreal por formar parte de esta investigación y por su gran contribución, además por sus grandes consejos y motivación para seguir en este maravilloso mundo de la ciencia.

Al Dr. Saúl Castañeda quien con su familia me recibieron en su hogar durante mi estancia en Madrid, gracias por darme sus consejos y apoyo en la escuela, en la tesis, entre otras cosas más, por compartir siempre su punto de vista y ayudar a enriquecer mis conocimientos, a la Sra. María quien siempre tuvo una cálida sonrisa para mí, gracias por la infinidad de cosas útiles que me enseñó en mi corta estancia, y por ultimo pero no menos importante a mi hermanita Erika, gracias por todos esos momentos que compartimos, todas esas charlas y risas. Gracias a los 3 por su apoyo y aliento en lo que fue un gran recorrido en mi vida, mi preparación de maestría. Los extraño y espero volver a verlos pronto.

Al Dr. Angel Pardo que me dio la oportunidad de trabajar en un equipo maravilloso, por su tiempo y por compartir grandes momentos y conocimientos conmigo.

A la Dra. Endzhe Matykina y el Dr. Raúl Arrabal dos personas que tuve la fortuna de conocer en mi estancia en Madrid quienes me ofrecieron su valiosísima amistad, por siempre tener el tiempo para explicarme aunque sea el más mínimo detalle, aprendí grandes e invaluable cosas de ustedes, gracias de corazón!!!

A mi grupo de trabajo en Madrid a Celia, Bea y Martha, chicas de cada una de ustedes me llevo algo para toda la vida, una gran enseñanza y una gran amistad, gracias por el tiempo que compartimos.

A la empresa MAGNEKON por su apoyo y colaboración en el desarrollo de este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico y otorgarme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, en especial al Doctorado de Ingeniería de Materiales por aceptarme y permitirme incorporar para realizar mis estudios de maestría, a todos los maestros de los cuales obtuve grandes conocimientos.

A todas aquellas personas que aportaron un granito de arena para la realización de este proyecto, a los que me brindaron su apoyo, su amistad y cariño.

## PROLOGO

Cada día se desarrollan materiales más resistentes y de mejores propiedades. Este es el caso del acero inoxidable AISI 321, el cual contiene alto contenido de cromo, níquel, además de titanio. El elemento titanio es agregado para formar carburos estables con el relativamente bajo contenido de carbono en este acero y evitar la formación de carburos de cromo, con la subsecuente depleción de este elemento y evitar así la sensitización o facilidad de corrosión en los límites de grano. Este acero ha sido satisfactoriamente utilizado en partes de horno para la industria metalúrgica en general. Sin embargo, en condiciones extremas, tal como hornos que trabajan con atmósferas con alto potencial de carbono, tal como es el caso de los hornos para esmaltado de alambre de cobre, partes del horno pueden ser afectadas por un mecanismo de deterioro conocido como “metal dusting” o “polvo metálico”. El presente trabajo es un análisis profundo del comportamiento del acero AISI 321 en este tipo de condiciones y muestra una exhaustiva caracterización de los cambios microestructurales que sufrió el acero en diferentes condiciones de temperatura bajo una atmosfera rica en hidrocarburos. La autora desarrolló diferentes técnicas metalográficas para la evaluación y cuantificación de las diferentes fases que precipitan al someter este acero a condiciones de trabajo reales. Una de estas fases es la fase sigma, caracterizada por su alta dureza y fragilidad. El presente trabajo es un importante aporte al entendimiento del comportamiento de las super-aleaciones en condiciones cada vez más extremas. Aporte de mucho valor para los procesos industriales de punta.

Dr. Alberto Pérez Unzueta  
Dr. Ignacio Alvarez Elcoro  
Profesores Investigadores  
FIME UANL,  
Septiembre 2013



## INDICE

DEDICATORIA.....	i
AGRADECIMIENTOS.....	ii
PRÓLOGO.....	v
RESUMEN.....	viii
<b>CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivo.....	2
1.2 Planteamiento del problema y justificación.....	3
1.3 Hipótesis.....	3
1.4 Metodología.....	4
<b>CAPITULO 2 MARCO TEÓRICO DE REFERENCIA.....</b>	<b>5</b>
2.1 Manufactura de alambre de cobre tipo magneto.....	5
2.2 Proceso de obtención del alambre de cobre.....	7
2.3 Aceros Inoxidables.....	13
2.4 Fragilización de los aceros.....	20
2.5 Fenómenos de degradación a altas temperaturas.....	25
<b>CAPITULO 3 EXPERIMENTACIÓN.....</b>	<b>35</b>
3.1 Introducción.....	35
3.2 Plan experimental.....	35
3.3 Inspección visual y de las condiciones de operación.....	36
3.4 Seccionamiento del horno.....	37
3.5 Selección de muestras.....	38
3.6 Análisis químico.....	40
3.7 Preparación de las muestras.....	41
3.8 Análisis metalográfico óptico.....	42
3.9 Análisis por microscopía electrónica de barrido.....	43
3.10 Microdureza Vickers.....	46

<b>CAPITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	49
4.1 Introducción.....	49
4.2 Inspección visual.....	49
4.3 Análisis químico.....	52
4.4 Análisis microestructural por microscopía óptica.....	53
4.5 Microscopio electrónico de barrido.....	61
4.6 Microdureza Vickers.....	75
4.7 Comentarios sobre el acero inoxidable AISI 321.....	77
<b>CAPITULO 5 CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO</b> .....	78
Referencias.....	80
Índice de figuras.....	83
Índice de tablas.....	84
ANEXO 1.....	85

## RESUMEN

La presente tesis se enfoca en el desarrollo del análisis de falla del desgaste de un componente metálico por la exposición a atmósferas corrosivas.

En la producción de alambre de cobre tipo magneto, uno de los procesos de fabricación final es el recubrimiento del cable con diferentes compuestos químicos orgánicos, o esmalte. Estos procesos se llevan a cabo en hornos que trabajan a temperaturas de hasta 800 °C. El cuerpo de los hornos está hecho de diferentes aceros inoxidable o aceros resistentes a la temperatura, uno de ellos es el AISI 321 en la cámara de alta temperatura. Después de algunos años de funcionamiento continuo, algunas de las cámaras actuales presentan fugas de los vapores orgánicos. Como los hornos están totalmente envueltos en fibra aislante, no es fácil observar daños en la superficie en la cámara caliente. La fuga se detecta por una caída de presión y/o por un producto defectuoso en la salida de los hornos.

Después de que un horno fue sometido a una reparación mayor debido a una fuga de gases considerable, se encontró que las placas de acero mostraban varias perforaciones.

Después de un estudio de falla se encontró que la causa raíz fue un fenómeno de degradación conocido como Metal Dusting.

El objetivo de este trabajo consistió explicar la causa raíz de la falla, seguir la cinética de las reacciones y proponer cambios tanto en el diseño de las cámaras de alta temperatura como en la selección de materiales de mayor resistencia al Metal Dusting.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

En algunos procesos industriales, los materiales metálicos son expuestos a la acción de atmósferas corrosivas a altas temperaturas (600 a 1200 °C). Según su composición química estas atmósferas se pueden clasificar como: oxidantes, carburizantes y sulfurizantes. Uno de los casos más comunes dentro de la industria petroquímica es la atmósfera carburizante, sobre la cual trata este trabajo de investigación. La mayoría de estas atmósferas están formadas por mezclas de: CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, las cuales se encuentran en procesos tales como la reducción directa del mineral de hierro o la producción de hidrógeno.

Según sea la composición del gas, se puede encontrar que la degradación sea debido a la oxidación, carburización o en algunos casos a ambas; esto depende, entre otras cosas, de la presión parcial de oxígeno y la actividad del carbono presentes.

La carburización es la principal causa de degradación del metal o aleaciones sometidos a ese tipo de atmósferas altamente carburizantes en donde el principal factor degenerativo es la presencia del gas CO combinado a las altas temperaturas de exposición.

Metal Dusting o también denominado carburización catastrófica, es una desintegración de los metales y aleaciones, formando un polvo de partículas de metal, óxidos y carbono en forma de grafito o carbono amorfo bajo la formación de puntos hemisféricos o en un ataque general [1].

Este fenómeno solamente se limita a ciertos casos, haciendo del mismo, motivo de varios estudios ya que las pérdidas económicas son significativas cuando este fenómeno llega a presentarse. El Metal Dusting ha sido estudiado por más de 50 años, pero los mecanismos no han sido completamente comprendidos, en especial en aceros de alta aleación.

Para comprender los mecanismos de degradación para este fenómeno es necesario tomar en cuenta consideraciones cinéticas tales como, difusión, precipitación y la evolución micro estructural. Una vez comprendidos estos mecanismos, se podrá hacer una mejor evaluación de la corrosión que pueda existir sobre el material y así poder contrarrestar sus efectos.

El alcance experimental del presente trabajo es realizar el análisis para encontrar el origen de la falla y así mismo conocer la cinética de crecimiento de posibles segundas fases y evolución micro estructural del acero austenítico AISI 321 después de ser expuestos a una atmósfera carburizante a una temperatura de operación de alrededor de 760 °C.

## **1.1 Objetivo**

Realizar un estudio de la cinética del fenómeno de metal dusting, las reacciones involucradas, y predicciones de vida para elementos estructurales de hornos industriales.

Realizar un análisis de causa-efecto o causa raíz de la falla de un horno industrial para el recubrimiento de alambre magneto de cobre, mismo que falló catastróficamente. Dar sugerencias de cambio al diseño, selección del material o al proceso para minimizar o evitar futuras fallas.

## **1.2 Planteamiento del problema y justificación**

La industria de la producción del alambre de cobre tipo magneto para aplicaciones eléctricas se enfrenta a un fenómeno no deseado “la falla de los hornos de esmaltado debido a la degradación del acero que lo conforma”. Dicha degradación se presenta por la larga exposición del material a altas temperaturas combinados con una mezcla de gases carburizantes, el impacto que se genera a partir de esta exposición es un ataque localizado en las placas del material causando el adelgazamiento del acero y provocando la falla, lo cual lleva consigo a segundas consecuencias entre ellas paros en la línea, demoras en la producción y pérdidas económicas.

Por lo anterior se justifica realizar el análisis del tipo de falla ocurrido en el horno de esmaltado. Para ello se requiere realizar un análisis de falla completo. Los resultados esperados del presente trabajo contribuirán hacia una mejor comprensión del fenómeno de corrosión que se lleva a cabo durante la operación de los hornos y proponer líneas de investigación sobre este tipo de degradación de aceros de alta aleación y de esta manera poder proponer soluciones óptimas.

## **1.3 Hipótesis**

La degradación que ocurre en los aceros inoxidable en hornos de recubrimientos de alambre de cobre, puede ser controlada conociendo los fenómenos de cambios morfológicos que ocurre en los aceros al estar en contacto con los gases producidos por la evaporación y combustión de los productos orgánicos base para el recubrimiento.

## 1.4 Metodología

Normalmente se ha considerado al análisis de falla como una herramienta o metodología que nos permite conocer fehacientemente las causas por las cuales un componente, un material, una máquina o un sistema ha fallado. Con diferentes objetivos, entre los cuales se pueden mencionar y a la vez se encuentran dentro del alcance de esta investigación.

- Conocer el origen de la falla
- Para dirimir responsabilidades entre fabricante – usuario
- Para evitar o prevenir nuevas fallas
- Para mejorar el diseño
- Para cambiar la selección de un material

Para comenzar el análisis de falla se realizó una selección de las áreas de interés a analizar, una vez obtenidas las muestras que representaban diferentes tipos de degradación del horno se prosiguió con la preparación metalográfica para ser caracterizadas mediante metalografía óptica y determinar el tamaño, distribución y morfología de las fases presentes. Se realizaron observaciones vía microscopía electrónica de barrido, mediante electrones secundarios y retro dispersados así como determinaciones semi-cuantitativas de elementos en las fases presentes por EDX.

Mediciones de micro-dureza Vickers sobre muestras fueron tomadas en las fases presentes para ver la diferencia en dureza a medida que la degradación del acero se incrementaba.

Los resultados obtenidos de la microscopía se muestran a lo largo de esta tesis a través de imágenes y los valores de la dureza mediante tablas haciendo la comparativa de las diferentes tipos de probetas.

## CAPITULO 2

# MARCO TEÓRICO DE REFERENCIA

### **2.1 Manufactura de alambre de cobre tipo magneto**

#### **2.1.1 Producción del cobre**

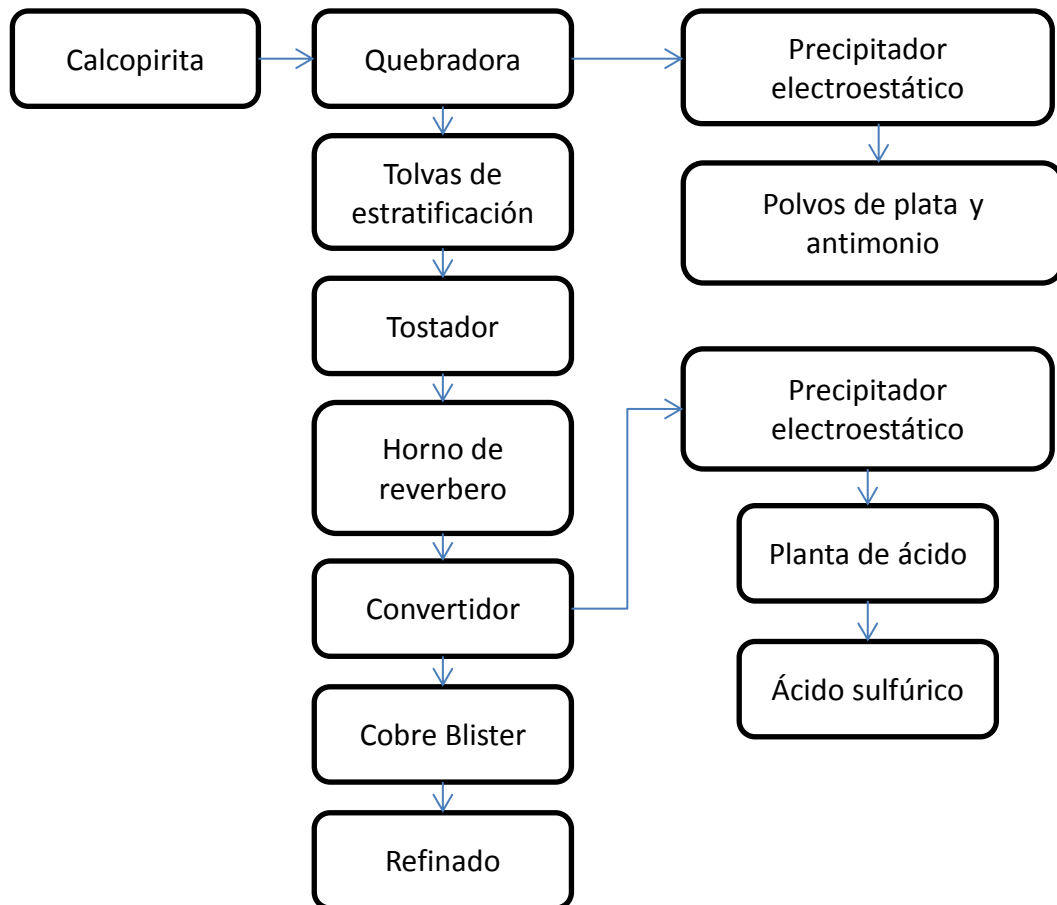
El cobre se obtiene fundamentalmente de un mineral llamado calcopirita el cual contiene grandes cantidades de cobre, azufre y hierro.

1. La calcopirita es mezclada con cal y materiales sílicos, los que son pulverizados por medio de molinos de quijadas y transferidos a tinajas estratificadoras.
2. En las tinajas estratificadoras el mineral es extraído al flotar con la espuma producto de la agitación. La espuma se forma al mezclar agua con aceite y agitarlos energéticamente.
3. El mineral extraído se pasa por un horno de tostado para eliminar el azufre. Los polvos de los gases producto del horno de tostado son capturados y procesados para obtener plata, antimonio y sulfuros.



4. Los concentrados del horno de tostado son derretidos en un horno de reverbero, en este horno se elimina el hierro en forma de escoria.
5. El material fundido del horno de reverbero, que se conoce como ganga, es introducido a un horno parecido al convertidor Bessemer, del cual sus gases son utilizados para obtener ácido sulfúrico y el producto de su vaciado es cobre conocido como Blister, el que tiene 98% de pureza y que puede ser refinado posteriormente por métodos electrolíticos. [2]

La Figura 2.1 muestra esquemáticamente el proceso de obtención de cobre a partir del mineral de calcopirita



**Figura 2.1.** Diagrama de la producción del cobre [2]

### **2.1.2 Usos comunes del cobre**

El cobre forma parte del mundo que nos rodea. Se encuentra en nuestras casas y en los lugares donde trabajamos, en los medios que utilizamos para transportarnos, en artefactos sofisticados y artesanales, en las computadoras y las industrias. Es considerado un material resistente, durable, reciclable y con buenas propiedades de conductividad térmica y eléctrica, propiedades que garantizan su vigencia como una materia prima esencial para la construcción de la civilización iniciada hace miles de años.

Es uno de los metales más usados y probablemente el primero usado por los humanos. Es encontrado en un gran número de minerales. El cobre tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras. Es el mejor conductor en electricidad después de la plata, teniendo una conductividad del 95% en comparación con la plata.

Entre algunas de las aplicaciones más comunes se encuentra su uso para la fabricación de alambre de cobre tipo magneto, el cual es utilizado como materia prima para la manufactura de un gran número de dispositivos eléctricos, tales como motores, transformadores, resistencias, entre otras muchas más.

La industria de la construcción es uno de los principales consumidores de cobre, utilizado para el cableado de edificaciones, tuberías de agua y de gas, sistemas térmicos, conectores o como componente estructural. También es utilizado en la generación y distribución eléctrica de alto voltaje.

### **2.2 Proceso de obtención del alambre de cobre**

El procesamiento de los materiales produce la forma deseada de un componente a partir de una materia prima. Los metales se pueden procesar vertiendo metal líquido en un molde (fundición), uniendo piezas individuales de metal (soldadura), conformando el metal sólido en formas útiles mediante alta presión (forja, trefilado, extrusión, laminado, doblado), compactando pequeñas

partículas de polvo metálico en una masa sólida (metalurgia de polvos), o eliminando material excedente (maquinado). Las diferentes maneras de producir la inmensa cantidad de utensilios es llamado proceso de manufactura, que es el conjunto de operaciones necesarias para modificar las características de las materias primas. Dichas características pueden ser de diferente naturaleza, tales como la forma, la densidad, la resistencia, el tamaño o la estética y las cuales se realizan en el ámbito de la industria.

Gran parte de la manufactura utilizan muchas técnicas, tanto en frío como en caliente. Una de estas técnicas es el formado de metales que incluye varios procesos de manufactura en los cuales se usa la deformación plástica para cambiar la forma de las piezas metálicas.

La deformación resulta del uso de una herramienta que usualmente es un dado para formar metales, el cual aplica esfuerzos que exceden la resistencia a la fluencia del metal. Por tanto, el metal se deforma para tomar la forma que determina la geometría del dado. [3]

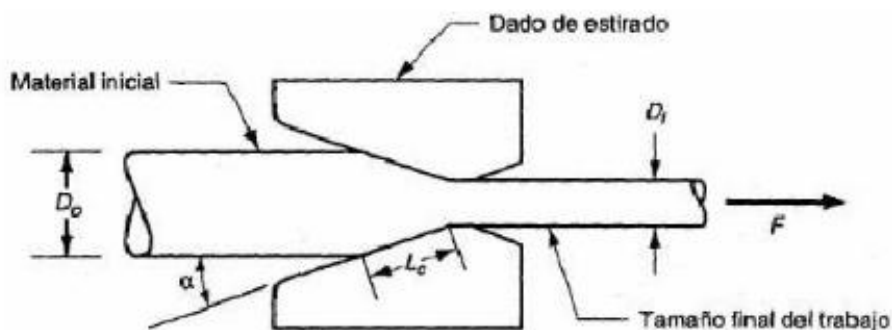
El troquelado, el moldeo por inyección y el trefilado son solo algunos de los procesos para los cuales son absolutamente necesarios los servicios de las herramientas y de los dados, siendo este último proceso el que se describirá en esta investigación por formar parte de los procesos de manufactura del alambre de cobre.

### **2.2.1 Trefilado**

En el contexto de los procesos de deformación volumétrica, el estirado o trefilado es una operación donde la sección transversal de una barra, varilla o alambre se reduce al tirar del material a través de la apertura de un dado como se muestra en la Figura 2.2. Las características generales del proceso son similares a la extrusión, la diferencia es que en el estirado el material de trabajo

se jala a través del dado, mientras que en la extrusión se empuja a través del dado.

La disminución de sección, da al material una cierta acritud en beneficio de sus características mecánicas, las ventajas que aporta el trefilado propias del conformado en frío son las siguientes: buena calidad superficial, precisión dimensional, aumento de resistencia y dureza, y por supuesto la posibilidad de producir secciones muy finas.



**Figura 2.2** Estirado de barras, varillas o alambres metálicos [4]

El trefilado es un proceso de deformación en frío sin generación de virutas, de la mayoría de las aleaciones metálicas y permite obtener alambres de sección simétrica en una gran variedad de secciones y dimensiones, siendo la sección circular la más común. En efecto, aplicando importantes fuerzas mecánicas de tracción a un material metálico de sección circular (o cuadrada, hexagonal, etc.) éste es obligado a atravesar una matriz o dado de estirado, donde se produce una reducción de área del material de entrada, resultando en una deformación en frío que mejora la resistencia a la tracción entre 20 y 40% en los aceros de bajo contenido de carbono, porcentaje que depende de la magnitud la reducción de área.

La diferencia básica entre el trefilado de barras y el trefilado de alambre es el diámetro del material que se procesa. El trefilado de barras refiere al material de

diámetro grande, normalmente arriba de 6 mm. Mientras que el trefilado de alambre se aplica al material de diámetro por debajo de 6mm. En el proceso de trefilado de alambres se puede alcanzar diámetros hasta de 0.03 mm [4].

### **2.2.2 Proceso de recubrimiento**

El recubrimiento de plásticos involucra la aplicación de una capa de un polímero sobre el material del sustrato. Se distinguen 3 categorías:

- Recubrimiento de alambres y cables
- Recubrimiento plano
- Recubrimiento de contorno

Se ha examinado que el recubrimiento de alambre y cable es básicamente un proceso de extrusión. [5]

En la industria de cables aislados, una amplia variedad de productos hace que existan muchos tipos de configuraciones para líneas de recubrimiento. A pesar de las diferencias entre ellas, todas guardan una estrecha relación; la parte fundamental de estos procesos se encuentra en el lado o cabezal y éste es común en todos los tipos de recubrimiento.

El proceso de recubrimiento entra en las etapas de acabado entre las cuales se encuentra enderezamiento, eliminación de tensiones y, a veces, algunos tratamientos isotérmicos para conseguir mejoras en las características mecánicas del producto.

Un recubrimiento es un material que es depositado sobre la superficie de un objeto, por lo general denominado sustrato. En muchos casos los recubrimientos son realizados para mejorar algunas propiedades o cualidades de la superficie del sustrato, tales como aspecto, adhesión, características de mojado, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, y resistencia a las ralladuras, entre muchas otras.

Los recubrimientos se clasifican en dos tipos:

- Orgánicos
- Conversión

Los recubrimientos orgánicos son polímeros y resinas producidas en forma natural o sintética, generalmente formulados para aplicarse como líquidos que se secan o endurecen como películas de superficies delgadas en materiales del sustrato. Estos recubrimientos se aprecian por la variedad de colores y texturas posibles, su capacidad de proteger la superficie del sustrato, su bajo costo y la facilidad con que se aplica.

Los recubrimientos por conversión son recubrimientos para metales, en los cuales una parte de la superficie del metal es convertida en una capa de recubrimiento mediante un proceso químico o electroquímico.

### **2.2.3 Métodos de aplicación.**

El método para aplicar un recubrimiento orgánico a una superficie depende de varios factores como la composición del líquido del recubrimiento, el espesor, la velocidad de producción y consideraciones de costo, tamaño de partes y requerimientos ambientales.

Los métodos disponibles para aplicar recubrimientos orgánicos líquidos incluyen el uso de las brochas y rodillos, la aspersion, inmersión y el recubrimiento con flujo.

Uso de brochas y rodillos.- Estos son los dos métodos de aplicación más conocidos y tienen una alta eficiencia de transferencia, que se acerca al 100%.

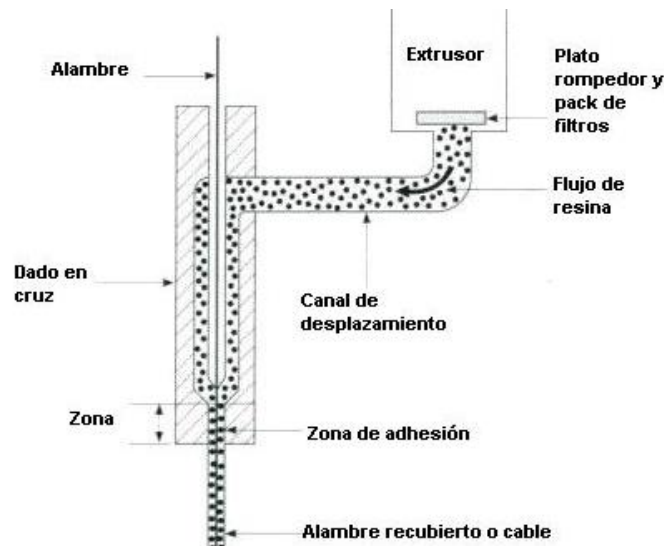
Aplicación por aspersion.- El recubrimiento por aspersion es un método de producción muy utilizado para aplicar recubrimientos orgánicos. El proceso obliga al líquido de recubrimiento atomizarse dentro de un vapor fino inmediatamente antes de la deposición sobre la superficie de la parte.

Recubrimiento por inmersión y por flujo.- Estos métodos aplican grandes cantidades de recubrimiento líquido a la parte de trabajo y permiten drenar el exceso para reciclarlo.

El método más simple es el de recubrimiento por inmersión, en el cual se sumerge la parte a recubrir en un tanque abierto conteniendo el líquido de recubrimiento; cuando se retira la parte del tanque, el exceso del líquido se drena de vuelta al tanque.

Recubrimientos pulverizados.- Los recubrimientos orgánicos analizados hasta aquí son sistemas líquidos que consisten en resinas solubles en diferentes solventes. Los recubrimientos pulverizados son diferentes, se aplican como partículas sólidas y secas, finalmente pulverizadas que se funden en la superficie para formar una película líquida uniforme, después de la cual se pre-solidifican en un recubrimiento seco. [6]

Además, existen diferentes procesos para la aplicación de pinturas, barnices, lacas y otros recubrimientos similares. La figura 2.3 muestra esquemáticamente un proceso de recubrimiento para alambre.



**Figura 2.3** Recubrimiento de cable [6]

### **2.2.4 Descripción del dado**

Para el proceso de recubrimiento de cable, se utiliza un cabezal de tipo anular, con salidas de los cabezales para película tubular y tubería. En el caso del proceso de recubrimiento de cable, el propósito es aislar a un producto semi terminado como el cable de cobre o la fibra óptica.

#### Recubrimiento por presión

En este tipo de cabezal, el cable a recubrir se encuentra envuelto por el plástico fundido bajo presión en el interior del dado. En este caso, la adherencia del plástico al cable por las condiciones y temperatura son muy buenas.

#### Recubrimiento por tubo

En el dado para el recubrimiento por tubo, se utiliza un dado similar al usado en la producción de tubería, pero un diámetro muy pequeño. En la etapa de recubrimiento, el pequeño tubo formado en el cabezal se contrae, disminuyendo un poco su espesor y cubriendo la superficie del cable. [7]

## **2.3 Aceros inoxidables**

Los aceros inoxidables son aleaciones base hierro que contienen al menos 10.5% de Cr. Algunos aceros inoxidables contienen más del 30% Cr o menos que 50% Fe. Estos aceros mejoran la característica de ser resistentes a la corrosión u oxidación, a través de la formación en la superficie de una capa muy delgada de óxido rico en cromo, con alta adherencia y translúcido. Este óxido se forma en presencia del oxígeno. En caso de desprendimiento de una sección de este óxido, se puede regenerar, antes de formarse otros óxidos. Entre los elementos añadidos para mejorar las propiedades de los aceros inoxidables se encuentra el níquel, molibdeno, cobre, titanio, aluminio, silicio, niobio, nitrógeno, azufre, y selenio. El carbono esta normalmente presente en cantidades que van desde los rangos menores de 0.03% para los aceros



inoxidables austeníticos bajo carbono; hasta cantidades por arriba de 1.0% en algunos aceros inoxidables grado martensítico.

La selección de los aceros inoxidables está basada principalmente en su resistencia a la corrosión en el medio en que estarán en operación. Otras características importantes a tomar en cuenta en la selección de un acero inoxidable son sus propiedades mecánicas en especial en los rangos de temperatura de servicio, soldabilidad, características de fabricación, disponibilidad y el costo del producto. Por lo tanto, la resistencia a la corrosión y las propiedades mecánicas son usualmente los factores más importantes en seleccionar un grado para ciertas aplicaciones [8].

### 2.3.1 Clasificación

Los aceros inoxidables son comúnmente divididos en 5 grupos:

- Aceros ferríticos
- Aceros austeníticos
- Aceros martensíticos
- Aceros dúplex (ferríticos - austeníticos)
- Aceros endurecidos por precipitación

**Aceros ferríticos.** Son aleaciones con una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo. El contenido de cromo se encuentra usualmente en el rango de 10.5 a 30%. Las aleaciones ferríticas son ferromagnéticas. Pueden tener buena ductilidad y formabilidad, pero la resistencia a altas temperaturas son relativamente pobres comparado con los aceros austeníticos.

**Aceros austeníticos.** Tienen una estructura cristalina cúbica centrada en las caras. Esta estructura se logra mediante el uso libre de elementos estabilizadores de la austenita tales como el níquel, manganeso y nitrógeno. Estos aceros son esencialmente no magnéticos en la condición de recocido y

pueden ser endurecidos únicamente por trabajado en frío. Usualmente poseen excelentes propiedades criogénicas y buena resistencia a altas temperaturas. El contenido de cromo generalmente varía desde 16 al 26 %, el níquel de 8 hasta 35 %, y manganeso arriba de 2 al 15%.

**Aceros martensíticos.** Son esencialmente aleaciones de cromo y carbono que poseen una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo en condición no endurecida. Son ferromagnéticos, endurecidos por tratamiento térmico de temple y revenido, obteniendo la estructura martensítica. Son generalmente resistentes a la corrosión solo en ambientes relativamente ligeros. El contenido de cromo se encuentra generalmente en el rango de 10.5 a 18 % y el contenido de carbono deberá exceder el 1.0 %. Pequeñas cantidades de níquel pueden ser añadidas para mejorar la resistencia a la corrosión en algún medio.

**Aceros Duplex.** Tienen una estructura combinada cúbica centrada en el cuerpo característica de la ferrita y cúbica centrada en las caras de la austenita. La cantidad exacta de cada fase esta en función del tratamiento térmico. Los principales elementos aleantes son el cromo y el níquel, pero el nitrógeno, molibdeno, cobre, silicio y tungsteno pueden ser añadidos para controlar el balance estructural e impartir ciertas características de resistencia a la corrosión. La resistencia a la corrosión de los aceros dúplex es como la de los aceros inoxidable austeníticos con contenidos de aleación similares.

**Aceros endurecidos por precipitación.** Son aleaciones cromo – níquel que contienen elementos de aleación que pueden formar precipitados tales como el cobre, aluminio o titanio. Los aceros inoxidable endurecidos por precipitación pueden ser austeníticos o martensíticos dependiendo de la estructura generada en el tratamiento térmico.

### **2.3.2 Acero inoxidable austenítico 321**

Existe un largo espectro de aleaciones de ingeniería que se encuentran disponibles para diferentes aplicaciones a diferentes rangos de temperatura.

El acero AISI 321, utilizado para este estudio, fue escogido para la elaboración del horno de esmaltado debido a sus propiedades como acero resistente a la corrosión y a las altas temperaturas. Es un acero inoxidable estabilizado con Titanio con una estructura austenítica. Debido al contenido de Titanio, el cual forma carburos muy estables, este acero presenta una excelente resistencia a la corrosión intergranular después de la exposición a temperaturas del rango de precipitación de carburo de cromo desde 427 a 816 °C [9], es esencialmente no magnético en estado recocido y sólo puede endurecerse en frío. El titanio suprime la precipitación de carburo de cromo a los límites de grano y reduce la susceptibilidad de corrosión intergranular [9]. Esta propiedad es muy útil en estructuras soldadas, ya que en la zona de afectación de calor (ZAC) se puede inducir la precipitación de carburos de cromo a los límites de grano, sensibilizar el acero y ser menor resistente a la corrosión intergranular.

El acero inoxidable 321 posee buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas. Posee una mejor resistencia al desplazamiento longitudinal y a la ruptura por tensión que la aleación 304 y en particular la aleación 304L, que también podrían considerarse para exposiciones donde se tiene preocupación por la sensibilización y la corrosión intergranular.

Las características generales de este acero se presentaran en la tabla 1 [9]

### **2.3.3 Composición química**

En el anexo 1 se muestra una tabla de la composición química de la familia de aceros austeníticos entre ellas la composición del acero AISI 321.

**Tabla 1.** Propiedades del Acero Inoxidable 321[9]

<b>Propiedades Eléctricas</b>	
Resistividad Eléctrica ( $\mu\text{Ohm cm}$ )	70-73
<b>Propiedades Físicas</b>	
Densidad ( $\text{g cm}^{-3}$ )	7.9
Punto de Fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )	1400-1425
<b>Propiedades Mecánicas</b>	
Elongación (%)	< 60
Dureza Brinell	160 - 190
Impacto Izod ( $\text{J m}^{-1}$ )	20 - 136
Módulo de Elasticidad (Gpa)	190 - 210
Resistencia a la tracción (Mpa)	500 -1500
<b>Propiedades Térmicas</b>	
Coefficiente de Expansión Térmica a 20- 100 $^{\circ}\text{C}$ ( $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )	18.0
Conductividad Térmica a 23 $^{\circ}\text{C}$ ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	16.3
Temperatura Máxima de utilización al aire ( $^{\circ}\text{C}$ )	800

### 2.3.4 Resistencia a la corrosión

#### Corrosión General

El acero inoxidable AISI 321 posee una resistencia a la corrosión general similar a la del acero inoxidable AISI 304. Mantener este tipo de aceros por períodos prolongados en el rango de precipitación de carburo de cromo puede afectar la resistencia general en medios severamente corrosivos.

#### Corrosión Intergranular

Las aleaciones 321 han sido desarrolladas para aplicaciones en las que los aceros no estabilizados de cromo-níquel, tales como la aleación 304 serían susceptibles a la corrosión intergranular.

Cuando los aceros no estabilizados de cromo-níquel se mantienen o se enfrían lentamente en el rango de 427 a 816 °C, se precipita carburo de cromo en las fronteras de grano. Fenómeno llamado sensitización. En la presencia de ciertos medios fuertemente corrosivos, estas fronteras de grano son atacadas preferencialmente, produciendo un debilitamiento general del metal, y puede ocurrir una desintegración completa.

#### Agrietamiento de corrosión por tensión

Las aleaciones 321 son susceptibles al agrietamiento de corrosión por tensión en haluros similares al acero inoxidable 304. Esto es a causa de la similitud en el contenido de níquel. Las principales condiciones que causan este tipo de corrosión son:

1. La presencia de iones haluros (generalmente cloruros)
2. Esfuerzos tensiles residuales
3. Temperaturas ambientales por arriba de 49°C.

Los esfuerzos surgen de la deformación en frío durante las operaciones de formado o de los ciclos térmicos encontrados durante operaciones de soldado. Los niveles de esfuerzo pueden ser reducidos por el recocido o por tratamiento térmico de relajación de esfuerzos seguido de la deformación en frío.

#### Corrosión por picadura

La resistencia del acero 321 a la corrosión por picadura en la presencia de iones cloruros es similar a las aleaciones 304 o 304L esto debido a la similitud del contenido de cromo. Generalmente, 100 ppm de cloruro en ambientes acuosos es considerado ser el límite para los aceros tanto no estabilizados como los estabilizados, particularmente si hay grietas presentes. Niveles altos de iones cloruro pueden causar la corrosión por picadura. Para condiciones más severas de altos niveles de cloruro, bajo PH o altas temperaturas, aleaciones con molibdeno, tales como la aleación 316, debe de ser considerada. El acero 321 no es recomendado para exposiciones en ambientes marinos.

### **2.3.5 Fabricación**

#### Soldadura

Los aceros inoxidable austeníticos son considerados los más soldables de los aceros de alta aleación y pueden ser soldados por todos los procesos de fusión y procesos de resistencia.

Dos importantes consideraciones en producir juntas de soldadura en los aceros inoxidable austeníticos son:

1. Preservación de la resistencia a la corrosión.
2. Evitar las grietas

Es importante mantener el nivel del elemento estabilizador presente en la aleación 321 durante la soldadura. La aleación 321 es más propensa a perder titanio. Se debe de tener cuidado de no contaminar la zona de soldadura con aceites u otras fuentes de carbono y nitrógeno.

La soldadura del metal en una estructura completamente austenítica es más susceptible al agrietamiento durante la operación de soldado. Por esta razón, el acero 321 está diseñado para re-solidificar con una pequeña cantidad de ferrita para evitar la susceptibilidad al agrietamiento.

### **2.3.6 Tratamiento térmico**

El rango de la temperatura de recocido para el acero 321 es entre 928° a 1093 °C. Mientras que el propósito principal del recocido es obtener la homogenización de la estructura y una alta ductilidad, estos aceros pueden ser también recocidos para la relajación de esfuerzos dentro del rango de la precipitación de carburos la cual es entre 427° a 816 °C, sin ningún daño posterior de corrosión intergranular.

Para una máxima ductilidad, se recomienda el rango más alto de recocido el cual es de 928 a 1093 °C.

Cuando se requiera de una resistencia a la corrosión aun mayor, debe de ser necesario que la aleación 321 emplee un remedio correctivo que es conocido como recocido estabilizador. Consiste en calentar el acero dentro de un rango de 843° a 899 °C por un tiempo aproximado o mayor a 5 horas dependiendo del espesor. Este parámetro está por encima del rango donde se pueden formar los carburos de cromo y es lo suficientemente alta para causar la disociación y disolución de aquellos carburos que anteriormente se hayan desarrollado. Además, es la temperatura a la cual el titanio se combina con el carbono para formar carburos estables. El resultado es que el cromo es restaurado a una solución sólida y el carbono es obligado a combinarse con el titanio como carburos estables.

Estas aleaciones no pueden ser endurecidas por tratamientos térmicos. [10]

## **2.4 Fragilización de los aceros**

Las aleaciones base hierro son susceptibles a un número considerado de fenómenos de fragilización. Varios de estos afectan a un amplio rango de composiciones, mientras que otros son específicos a un rango más estrecho. Estos problemas promueven fallas por fragilización que por su naturaleza pueden ser catastróficas o puede reducir el tiempo de vida útil de un componente. Estos problemas surgen por la composición, el proceso, o condiciones de servicio, o combinaciones de estas tres condiciones.

Las condiciones de servicio y ambientales también pueden causar un número de problemas por fragilización. Ingenieros que trabajan con componentes de acero que son susceptibles a problemas inducidos por las condiciones de operación del componente fabricado con este tipo de aceros, tienen que estar conscientes de los problemas potenciales, y deben establecer programas de inspección para detectar problemas antes de que se conviertan críticos.

### 2.4.1 Sensitización

En general, los aceros inoxidable austeníticos son susceptibles a la corrosión intergranular cuando son sometidos en el rango de temperaturas de 480° a 815 °C, Lo anterior puede ocurrir en los procesos de soldadura, o durante la operación de las piezas. Esta susceptibilidad ha sido llamada sensitización y ha sido atribuida a la precipitación de carburos del tipo  $M_{23}C_6$  en los límites de grano austeníticos. El mecanismo de sensitización fue inicialmente propuesto debido al agotamiento de cromo en los límites de grano cuando se forman los carburos de cromo. El contenido de cromo adyacente al límite de grano donde han precipitado los carburos decrece por debajo de cierto límite crítico, el cual provoca que la aleación sea susceptible a un ataque localizado severo por el ambiente corrosivo. [11]

### 2.4.2 Formación de fase sigma

La existencia de la fase sigma ( $\sigma$ ) en aleaciones hierro–cromo fue detectada por primera vez en el año de 1907 por la observación de una contracción térmica en curvas de enfriamiento. Se dice que la contracción térmica puede ser debido a la presencia de un compuesto intermetálico FeCr. La fase sigma es un constituyente frágil y se ha reportado ser muy duro como el corindón.

Estudios previos han demostrado que la fase sigma puede formarse en aleaciones con bajo contenido en cromo, bajo las condiciones apropiadas; un estudio demostró la formación de fase sigma a 480 °C en una aleación con menos de 12% Cr. En general, la fase sigma se forma con un largo periodo de exposición en el rango de 565° a 980 °C, a pesar de que este rango varíe con la composición y el proceso; la temperatura que produce la mayor cantidad de sigma con el tiempo es usualmente baja [12].

Las características generales de la fase sigma han sido estudiadas extensivamente. La fase sigma tiene una estructura cristalina del tipo tetragonal con 30 átomos por unidad de celda y una razón de  $c/a$  aproximadamente 0.52. Sigma en aleaciones de hierro-cromo tiene una dureza equivalente a 68 HRC



(940 HV). Debido a su fragilidad, la fase sigma normalmente fractura durante la indentación. A temperatura ambiente, la fase sigma es no magnética. Los efectos de fragilización debido a la presencia de la fase sigma son mayores a temperatura ambiente.

### **2.4.3 La presencia de fase sigma en aceros inoxidable austeníticos y ferríticos**

En los aceros inoxidable, el silicio, aún en cantidades pequeñas favorece la formación de sigma. En general todos los elementos que estabilizan la ferrita promueven la formación de  $\sigma$ . El molibdeno y el aluminio tienen un efecto similar al silicio. Incrementando el contenido de cromo, por supuesto, también favorece el contenido de la formación de la fase sigma. Cantidades significativas de níquel y manganeso que estabilicen la austenita retardan la formación de  $\sigma$ . La adición de carbono disminuye la formación de fase sigma debido a la formación de carburos de cromo, de este modo reduciendo la cantidad de cromo en solución sólida. Adiciones de tungsteno, vanadio, titanio, y niobio también promueven la formación de fase  $\sigma$ . Como es esperado  $\sigma$  se forma más fácilmente en aceros inoxidable ferríticos que en austeníticos. El Tamaño de grano también influye en la formación de fase  $\sigma$ . Un tamaño de grano grueso, retardará la formación de  $\sigma$ , y un tamaño de grano fino aumenta la probabilidad de formar fase  $\sigma$ .

La influencia de la deformación en frío en la formación de  $\sigma$  depende de la cantidad de deformación y sus efectos en la recristalización. Si la cantidad de deformación en frío es suficiente para producir la recristalización a la temperatura de servicio, la formación de  $\sigma$  aumenta. Si la recristalización no ocurre, la razón de la formación de  $\sigma$  puede ser no afectada. Cantidades pequeñas de trabajado en frío que no promueven la recristalización actualmente retardan la formación de  $\sigma$ .

La composición de la fase sigma en un acero inoxidable austenítico es más compleja que la que se presenta en los grados ferríticos. Muchos estudios,

particularmente en el acero AISI 316, se han utilizado para analizar la composición de  $\sigma$ . Entre estos estudios que se han realizado, se encuentra el tradicional análisis químico por vía húmeda de la parte extraída de  $\sigma$  en un espectrómetro de ondas de dispersión (WDS por sus siglas en inglés) también se han realizado análisis con una microsonda de electrones, o espectrómetro de dispersión de energía (EDS) ya sea con un microscopio electrónico de barrido (SEM) o de transmisión (TEM), para laminas delgadas. En un análisis EDS de  $\sigma$  en una muestra de acero AISI 316, envejecida a 815 °C por 3000 h, realizada en un SEM, la composición obtenida fue de 11Mo-29Cr-55Fe-5Ni [12]. Por otra parte, un análisis WDS de un acero AISI 316 calentado a 60 h a 870 °C se obtiene una composición de 26.4Cr-3.3Ni-53.7Fe-8.5Mo [12]. Un análisis de la fase sigma de un tubo de caldera de AISI 316 usando STEM-EDS de láminas delgadas se obtuvo una composición de 52.7Fe-37Cr-3.7Mo-4.8Ni-0.7Si-0.4Mn [12].

Si la temperatura es más alta, se necesita menos tiempo para obtener una razón de Cr/Fe cercana a 1. A pesar de que la composición química de sigma varíe con la temperatura y con el tiempo, la razón c/a de la unidad de celda tetragonal es cercana a 0.519.

En aleaciones completamente austeníticas,  $\sigma$  se forma en los límites de grano de la austenita. Si la ferrita  $\delta$  se encuentra presente en la aleación austenítica, la formación de  $\sigma$  es aún más rápida y ocurre en la ferrita delta  $\delta$ . Sigma se formará más fácilmente en aleaciones austeníticas que contengan elementos estabilizadores de la ferrita tales como el molibdeno y el titanio.

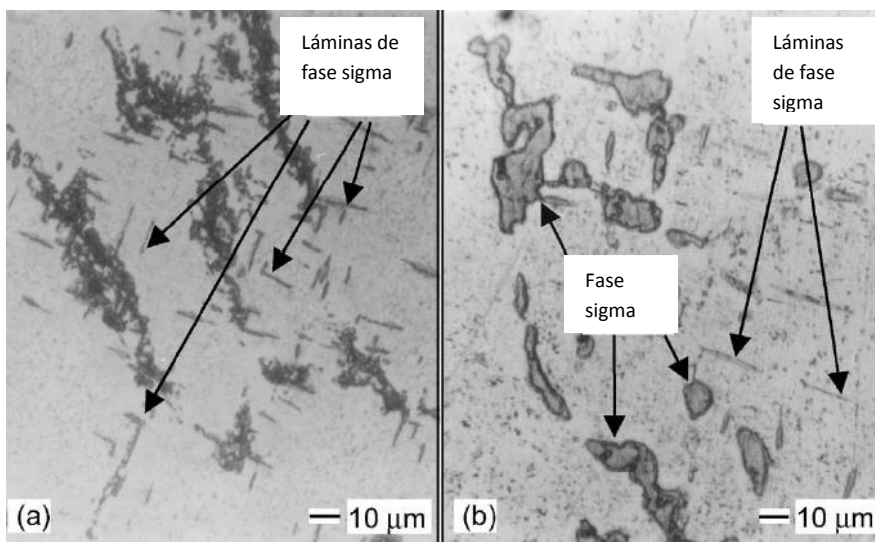
La fragilización es aún más pronunciada cuando las películas intergranulares de fase sigma se forman, produciendo tensión intergranular y fracturas de impacto.

Algunos estudios han demostrado solo un pequeño incremento en la dureza y resistencia debido a la formación de la fase sigma y otros han demostrado cambios substanciales. La ductilidad tensil, como la tenacidad, es

substancialmente reducida. Un estudio ha demostrado que aceros con alto contenido de cromo y endurecidas por fase sigma son útiles para aplicaciones que involucran erosión o desgaste a altas temperaturas. Tales aceros contienen de 20 a 30 %Cr, y entre 0.25 a 0.45 %C, y adiciones de manganeso y níquel producen una estructura dúplex. También, generalmente contienen adiciones de elementos que promueven la formación de fase sigma como silicio y molibdeno. Estos aceros pueden ser endurecidos a durezas cercanas a 40 HRC por la presencia de fase sigma y retener su resistencia a altas temperaturas. A pesar de que la tenacidad de los aceros inoxidable es reducida cerca del 35 % por la presencia de fase sigma, ellos tendrán un buen rendimiento siempre y cuando la cantidad de la formación de fase sigma no sea severa.

La difusión de carbono a altas temperaturas por debajo de la superficie de los elementos estructurales en equipos industriales, tales como partes de hornos, pueden disminuir fuertemente sus propiedades mecánicas. Por ejemplo, la transformación de carburos tipo  $M_{23}C_6$  a una fase frágil, tal como fase sigma, produce un efecto dañino en las propiedades mecánicas. [13]

Se ha estudiado en diversas ocasiones como es el comportamiento del crecimiento de la fase sigma a diferentes grados de metal dusting, en la figura 2.4 se muestran 2 micrografías de probetas de acero inoxidable austenítico, mostrando dos grados de avance en la formación de fase sigma. Inicialmente, la fase sigma precipita en forma de plaquetas a grados medio y alto. La fase sigma se presenta como plaquetas paralelas (figura 2.4a) y a medida que el grado de precipitación aumenta estas plaquetas pueden coalescer y forman agregados de fase sigma (figura 2.4b)



**Figura 2.4** Precipitación y crecimiento de fase sigma [13]

Es común observar micro grietas dentro de la fase sigma, resultado de la fragilidad de esta fase. También es común que la precipitación de la fase sigma se dé a través de los límites de grano ya que son zonas de alta energía que favorecen el crecimiento de la misma.

## 2.5 Fenómenos de degradación a altas temperaturas

La corrosión a altas temperaturas es considerada como uno de los principales problemas particularmente en industrias que involucran tratamientos térmicos, procesos metalúrgicos, procesos químicos, refinamiento y procesos petroquímicos. La mayor parte de los problemas de corrosión a alta temperatura son atribuidos a los siguientes modos de corrosión: oxidación, carburización y metal dusting, nitrurización, corrosión por halógenos, sulfurización, corrosión por depósitos de cenizas/sales y corrosión de metal fundido.

### 2.5.1 Oxi-Carburización

La mayor parte de las atmósferas industriales que actúan sobre un metal, están compuestas por oxígeno y carbono. Es poco común encontrar uno u otro

aislados. Por esta razón es más probable que existan los mecanismos de oxidación y carburización al mismo tiempo, a esta combinación se le llama oxi-carburización.

### **Atmósferas**

Las atmósferas son por lo general mezclas de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O, las cuales desarrollan potenciales de O<sub>2</sub> y C que pueden causar oxidación y carburización.

### **Mecanismos de oxi-carburización**

En la mayoría de los casos la atmósfera a tratar contiene oxígeno, que junto al carbono que proporciona el gas tratan de ocupar posiciones sobre la superficie, el oxígeno actúa más rápido que el carbono formando una capa de cromita que avanza rápidamente hasta abarcar toda la superficie. En ese momento el carbono disponible en la superficie, solo puede difundir a través de la capa de cromita por medio de los defectos existentes en el óxido tales como vacancias, dislocaciones y fronteras de grano. Esto lo hace a través de difusión y es muy lento. El carbono que llega a la superficie antes de que se forme la cromita difunde al interior del material a través de las vacancias, dislocaciones, fronteras de granos y fallas de apilamiento de dislocaciones o sub-granos. El carbono que difunde del exterior, más el contenido de carbono ya existente en el acero, al mantenerse a una temperatura elevada, forman carburos complejos del tipo M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> o M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, estos carburos pueden llegar a rodear un subgrano aislándolo completamente del material, siendo los carburos muy frágiles, con niveles de esfuerzos tensiles relativamente bajos, se puede dar origen al desprendimiento del subgrano, si se encuentra en la superficie.

El fenómeno de oxi-carburización es la combinación de dos cinéticas que se rigen por la difusión y que son parabólicas.

En el caso de los aceros inoxidables, el cromo difunde a la superficie a reaccionar con el oxígeno para formar la cromita (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), al suceder esto el

carbono que queda liberado difunde al interior de la aleación formando carburos secundarios en planos preferenciales. Esto deja una zona con menos cromo y carbono a la cual unos llaman decromizada y otros decarburizada según lo que estén analizando. Esta zona crece con el tiempo al mantener el material a alta temperatura [14].

### **2.5.2 Metal Dusting**

Metal dusting es la desintegración de materiales metálicos en polvo o partículas metálicas finas y finos de carbono. En el caso de los aceros inoxidable y aleaciones base níquel, el producto de la corrosión-oxidación puede contener carburos y óxidos. Este fenómeno de corrosión ocurre en atmósferas carburizantes que contienen CO o hidrocarburos, a una actividad de carbono mayor a 1 lo que significa que la tendencia a la formación y depositación de carbono en la superficie del acero prevalece.

El carbono es transferido de la atmosfera y disuelto en la fase metálica que conlleva a la formación de carbono libre (grafito) el cual destruirá el material. En estudios previos se ha demostrado que en el caso del hierro y del acero la formación de cementita favorece el crecimiento de la capa rica en grafito.

Aleaciones base Fe-Ni y materiales de baja aleación son atacados uniformemente. En el rango de la temperatura más crítica de 400 – 800 °C, los aceros formadores de cromita y aleaciones base níquel son los más usados. En estos materiales, el metal dusting empieza en forma localizada donde se produce la falla de la capa de óxido y la cual nos lleva a la formación de picadura o pitting [1].

El ataque por carburización generalmente resulta en la formación de carburos internos que a menudo causan la fragilización de la aleación así como la degradación de otras propiedades mecánicas. Como resultado, las cajas de hornos, tubos radiantes, canastillas y otros componentes estructurales

requieren ser remplazarlos frecuentemente, debido al ataque por carburización. [15]

Este tipo de corrosión a altas temperaturas es peligroso ya que cuando se inicia la picadura, la tasa de crecimiento puede alcanzar, dependiendo de la temperatura y potencial de carbono de la atmósfera, por lo menos un milímetro por mes en los aceros inoxidable y un orden de magnitud mayor en aceros de baja aleación. Se trata de un problema generalizado en la industria petroquímica, en particular en hornos y reactores, es decir, en síntesis de gas hidrocarburo que contiene principalmente CO y H<sub>2</sub>, con contenidos de vapor de agua. Esto significa que básicamente, toda la producción de monómeros, que son las materias primas para la producción de polímeros como el polietileno, los reactores pueden ser sujetos a fenómenos de metal dusting. Otros procesos químicos donde los compuestos orgánicos están reaccionando, como deshidrogenación de butano y producción de piridina también son objeto de metal dusting. La producción de energía (plantas de gasificación de carbón), las plantas de amoníaco y los reactores de reducción directa de hierro esponja, son otros ejemplos [16].

Debido a la larga exposición de ambientes corrosivos y algunos factores metalúrgicos, los aceros inoxidable austeníticos pueden presentar algunos problemas, afectando la respuesta de la aleación a la resistencia a altas temperaturas. Estos problemas en los aceros inoxidable austeníticos hacen que se vuelvan susceptibles a la corrosión intergranular cuando son sometidos a temperaturas en el rango de 480 a 815 °C [1].

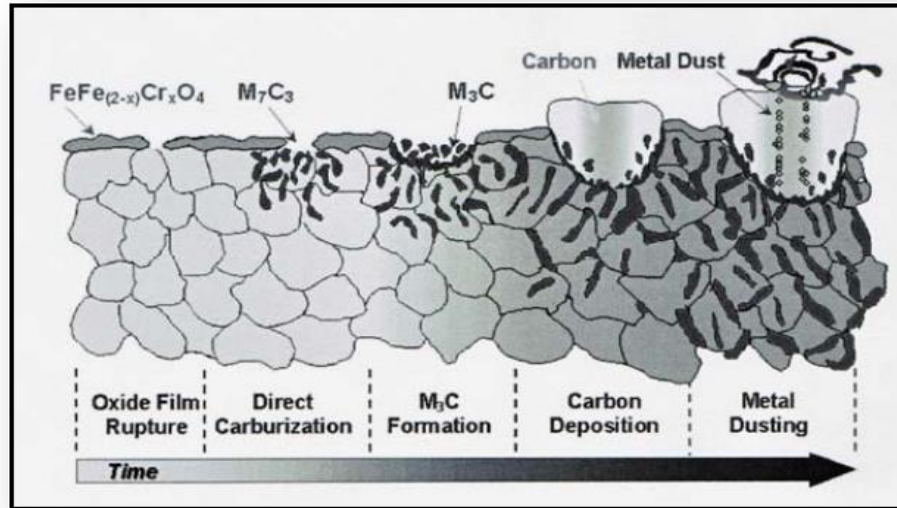
### Mecanismos del Metal Dusting

La siguiente secuencia de reacciones ocurre en aceros de baja aleación en el rango de temperatura 400 – 650 °C en presencia de una mezcla de gases  $H_2$  – CO-  $H_2O$ :

1. El carbono es transferido por la reacción  $CO + H_2 \leftrightarrow H_2O + C$  en solución sólida, hasta la sobresaturación, tomando en cuenta el equilibrio entre el carbono sólido (grafito) y el carburo de hierro (cementita).
2. La cementita nuclea y crece, principalmente en la superficie y también en los límites de grano. La capa irregular de cristales de cementita crecen en la masa de la fase de metal. Debido a la baja difusión del carbono en la cementita sirve de barrera en contra del ingreso adicional de carbono, por lo tanto, la actividad de carbono en la superficie se incrementa.
3. El grafito nuclea de manera localizada. Esto significa una disminución en la actividad de carbono por lo tanto la cementita se convierte inestable.
4. La cementita se descompone en hierro y grafito de acuerdo  $Fe_3C = 3Fe + C$  por el crecimiento del grafito dentro de la cementita. Los átomos de carbono de  $Fe_3C$  atacan a los planos de grafito, creciendo en forma vertical (en forma de agujas) dentro de la cementita. El hierro se difunde hacia el exterior a través de grafito. Los átomos de hierro se aglomeran bajo la formación de partículas finas (polvo) alrededor de 20 nm de diámetro. El carbono otra vez se transfiere en estas partículas por la reacción  $CO + H_2 \leftrightarrow H_2O + C$  de la atmosfera. Ver figura 2.5 [1].

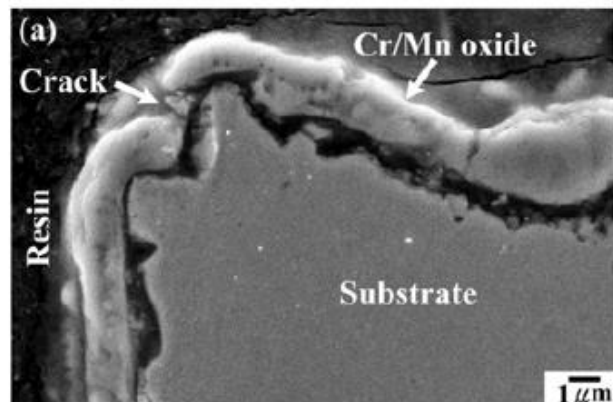
El carbono difunde a través de partículas a algún lugar donde la nucleación de grafito es fácil. Aquí el grafito empieza a crecer y a menudo crece en filamentos de carbono tipo grafito. La velocidad de carbono transferido dentro de las partículas determina el crecimiento de los filamentos y en consecuencia el crecimiento de la capa rica en carbono. [17]





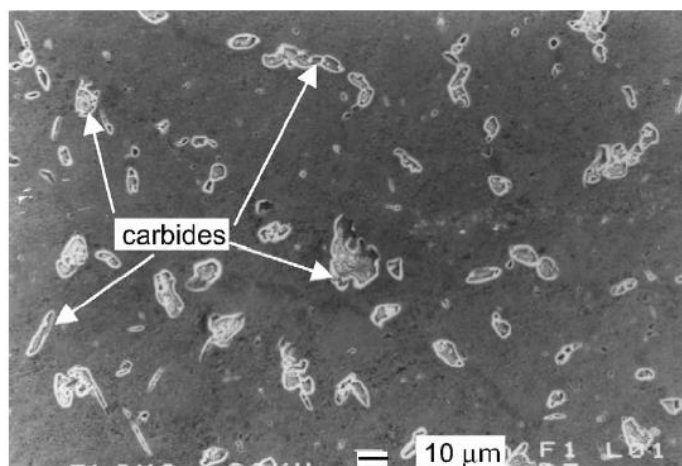
**Figura 2.5** Representación esquemática de la progresión del Metal Dusting [1].

Este fenómeno de corrosión se desarrolla en el tiempo, el acero que inicialmente se encuentra expuesto a altas atmosferas carburizantes posee una capa de óxido en la superficie, la cual su principal función es proteger al acero de la oxidación o de la carburización. Cuando el material muestra una discontinuidad o grieta a través de la capa de óxido, la reacción de la carburización, la cual eventualmente llevará al Metal Dusting, procederá con facilidad tal y como se muestra en la Figura 2.6. [15]



**Figura 2.6** Micrografía de SEM mostrando la presencia de una grieta en la capa de óxido [15]

Se ha reportado previamente la precipitación masiva de carburos ricos en cromo que resultan en el agotamiento de cromo en la matriz metálica junto a la precipitación de carburos, es claro que el agotamiento de cromo debido a la precipitación de carburos resulta en un material aún más susceptible a metal dusting, ver figura 2.7 [1].



**Figura 2.7** Imagen de SEM de la microestructura general [17]

### 2.5.3 Oxidación

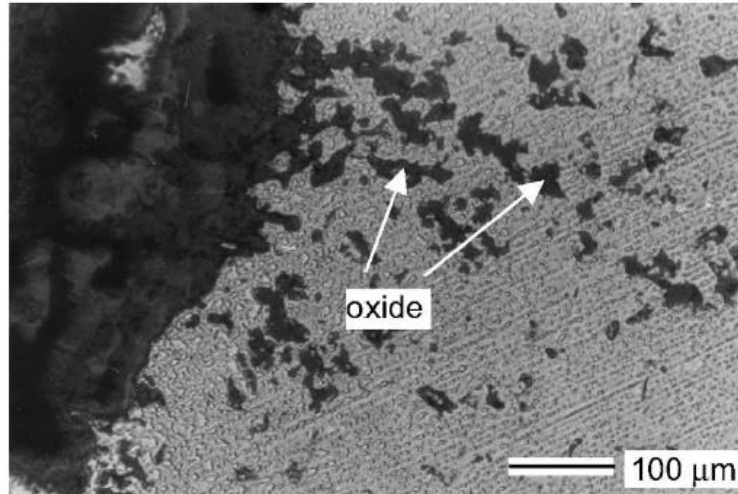
La oxidación es la reacción de corrosión más importante a altas temperaturas. Metales o aleaciones son oxidados cuando son calentados a elevadas temperaturas en aire o en ambientes altamente oxidantes tales como la combustión con exceso de aire u oxígeno. Muchos componentes metálicos como las retortas en hornos de tratamientos térmicos, hornos de tubos radiantes y reactores en plantas químicas y petroquímicas, así como ductos de transición y combustión en turbinas de gas están sometidos a la oxidación.

Para muchos procesos industriales la combustión involucra relativamente combustibles “limpios” como el gas natural o el combustible de aceite N° 1 o N°2. Estos combustibles generalmente tienen baja concentración en contaminantes como azufre, cloro, metales alcalinos y vanadio. En muchos casos el exceso de aire es usado para asegurar la combustión completa del combustible. Los productos de combustión consisten primordialmente en  $O_2$ ,

$N_2$ ,  $CO_2$  y  $H_2O$ . Aunque algunas aleaciones en estos ambientes son oxidadas por el exceso de oxígeno, otros productos de combustión, tales como el  $H_2O$ , pueden tomar un rol muy importante afectando el comportamiento de la oxidación en la aleación.

La oxidación puede tomar lugar en un ambiente “reductor”. Cuando la combustión toma lugar bajo condiciones estequiométricas o sub-estequiométricas, el ambiente resultante se convierte “reductor”. Este tipo de ambiente es generalmente caracterizado por potenciales bajos de oxígeno. Bajo esta condición el potencial de oxígeno del ambiente es típicamente controlado por la razón de  $p_{H_2}/p_{H_2O}$  o  $p_{CO}/p_{CO_2}$ ; y la cinética de la oxidación generalmente es lenta. El desarrollo de la capa protectora de óxido puede ser lento en la mayoría de las aleaciones. Como resultado, el efecto de contaminantes corrosivos pueden convertirse más prominente, resultando en otros modos de corrosión a altas temperaturas. Por ejemplo, si el nivel de azufre en el ambiente es alto, entonces la sulfurización se convierte en el modo de corrosión predominante, aunque la oxidación de igual manera forme parte en la reacción de la corrosión. Así, la mayor parte de los problemas de corrosión a altas temperaturas en ambientes reductores son causados por otros modos de corrosión aparte de la oxidación. Muchos de los ambientes industriales tienen suficiente actividad de oxígeno (o potencial) para permitir que la oxidación participe en la reacción de la corrosión a altas temperaturas a pesar del modo de corrosión predominante. En efecto la aleación normalmente se basa en la reacción de oxidación para formar una capa de óxido protectora que resista al ataque de corrosión, tales como la sulfurización, carburización, corrosión en caliente y así sucesivamente. [18]

El avance del proceso de la oxidación puede ser observado como manchas de óxidos avanzando hacia el interior del acero. Disminución en el contenido de Si y Cr es también observado en estas áreas, ver Figura 2.8 [17].



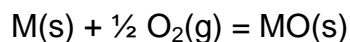
**Figura 2.8** Formación de la capa de óxido [17]

### Cinética de la oxidación

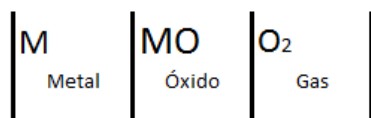
El cambio de energía libre predice si la reacción de oxidación se puede llevar a cabo o no, pero no dice con qué rapidez se efectúa. Durante la oxidación las primeras moléculas de oxígeno que están enlazadas químicamente se disocian al ser adsorbidas por los átomos de la superficie del metal. Este proceso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

### Mecanismos de la oxidación

Tomando en consideración la siguiente reacción



Es obvio que el producto MO de la reacción solida separará los dos reactivos como se muestra en el esquema de la figura 2.9 [18]



**Figura 2.9.** Representación esquemática de la formación de un óxido metálico entre el metal y el gas [19]

Con el fin de que la reacción proceda, uno o dos reactivos deben de penetrar la capa formada de óxido. Cualquiera de los dos metales debe de ser transportado a través del oxígeno a la interface del óxido-gas y reaccionar, o el oxígeno debe de ser transportado a la interface metal-óxido y reaccionar.

Inmediatamente, por lo tanto, los mecanismos por los cuales los reactivos pudieran penetrar la capa de óxido son una parte importante de los mecanismos por los cuales ocurre la oxidación a altas temperaturas.

# CAPITULO 3

## EXPERIMENTACIÓN

### **3.1 Introducción**

En el presente capítulo se describe la parte experimental de este estudio, la cual consistió en el análisis de falla de un horno de esmaltado para la industria del alambre de cobre tipo magneto, este análisis de falla abarca técnicas de caracterización utilizando microscopía óptica y electrónica de barrido en conjunto con el analizador de imágenes y mediciones de microdureza, el proceso experimental se resume en la siguiente sección del capítulo.

La empresa Magnekon S.A de C.V, de Monterrey proporcionó el material a estudiar, así como la información técnica y de operación del horno SML 1 que presentó la falla catastrófica [20]. El material consistió en la caja de alta temperatura del horno y que fue removida para su investigación.

### **3.2 Plan experimental**

El plan experimental abarca los pasos que se siguieron durante la experimentación a lo largo de la investigación.

#### Análisis de Falla

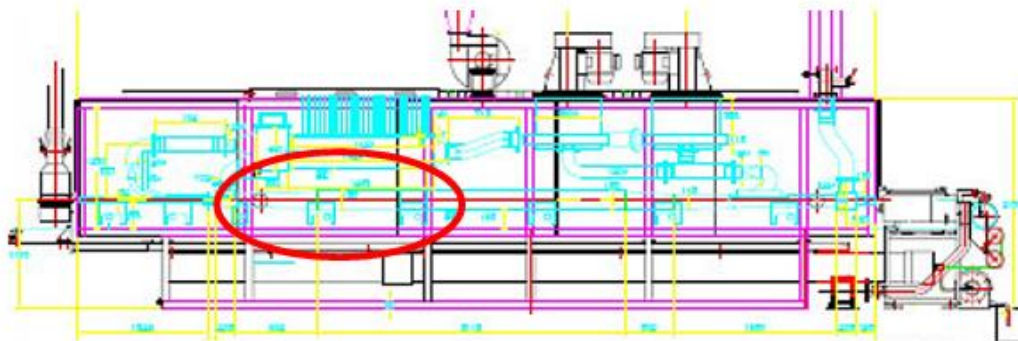
- Inspección visual y de las condiciones de operación
- Seccionamiento del horno
- Selección de muestras
- Análisis químico
- Análisis de polvos
- Preparación de las muestras
- Análisis metalográfico óptico
- Análisis por Microscopía electrónica de barrido (MEB)
- Pruebas de microdureza Vickers

### **3.3 Inspección visual y de las condiciones de operación**

La autora de la presente tesis acudió a las instalaciones de la empresa MAGNEKON a fin de proceder a una inspección visual del horno con falla catastrófica. Se recomendó apagar totalmente el horno, purgarlo y retirar la cubierta y fibra refractaria. Una vez que se tuvo acceso a la cámara del horno se detectó una considerable deformación plástica de las paredes y parte inferior de la cámara, tipo fluencia (creep), en forma de abombamiento. También se detectó una perforación en la placa inferior de la cámara y gran cantidad de polvo metálico. Se determinó que la placa de acero ha sufrido un severo ataque por corrosión a alta temperatura, causada por los gases de proceso. Se observó que la superficie interna de la cámara presentaba zonas “moteadas”, picaduras tipo pitting y formación de cazuelas (shallow pitting) de corrosión. Por la evidencia encontrada se recomendó cortar la sección de la cámara de alta temperatura del horno para su estudio y determinar las causas raíz de la falla.

### 3.4 Seccionamiento del horno

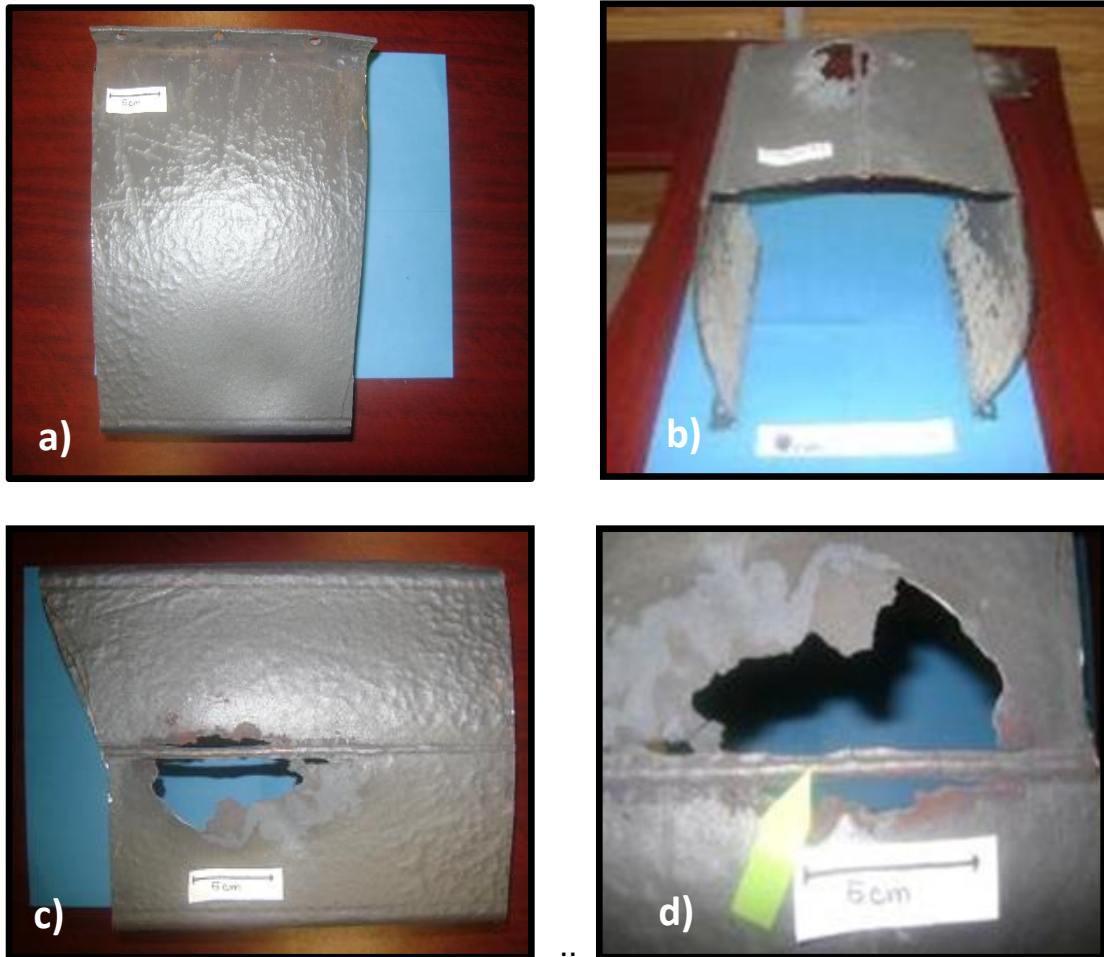
Al momento de que se detectó una caída de presión en la cámara interna del horno, el departamento de producción de la empresa procedió a realizar la operación de apagado del mismo siguiendo las curvas de despresurización y de enfriamiento establecidas en el programa de operación del mismo. Lo anterior con el fin de evitar accidentes o explosiones. Una vez que el horno estuvo purgado y a temperatura ambiente, se procedió a retirar la cubierta externa y se marcó la sección de la cámara donde presentaba daño a fin de ser cortada y retirada del horno. Se recomendó realizar el corte con cortador de disco, ya que el corte con oxi-acetileno puede afectar otras zonas del horno. En la figura 3.1 se muestra un dibujo simplificado de la vista lateral del horno, donde se indica con un círculo rojo la zona de daño de la cámara [20].



**Figura 3.1** Imagen lateral del horno horizontal de esmaltado SML 1 [20].

La figura 3.2 muestra imágenes reales de la sección de la cámara del horno de esmaltado, tal como fue cortada por la empresa y suministrada al PDIM para su análisis.



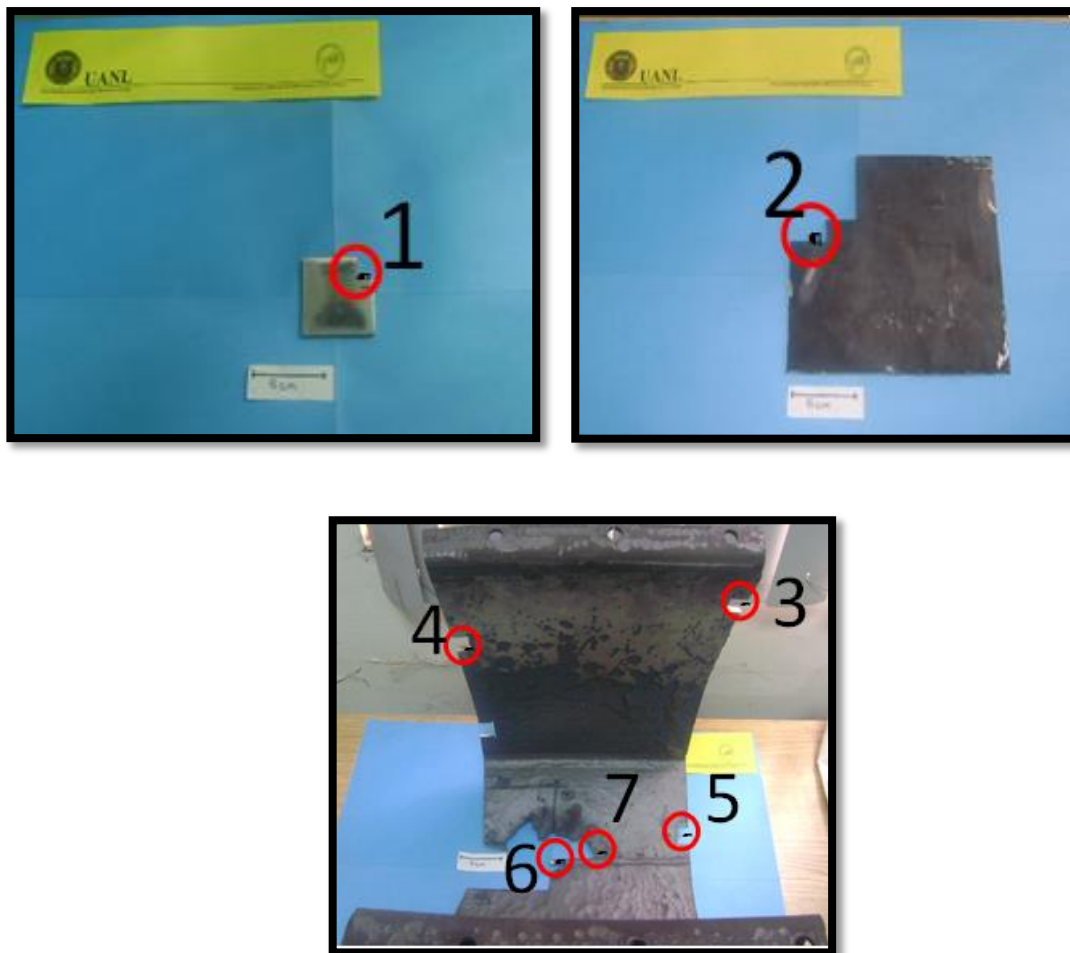


**Figura 3.2** a), b) y c) Imagen lateral, transversal e imagen de fondo del horno en donde se llevó a cabo el corte. d) falla catastrófica

### 3.5 Selección de muestras

Después del seccionamiento y de una inspección visual se prosiguió a la selección de las muestras la cuál se llevó a cabo tomando en cuenta el grado de la degradación de la lámina de la cámara del horno.

La figura 3.3 muestra los cortes que se realizaron en zonas de menor a mayor grado de degradación hasta finalizar en la zona de la falla catastrófica o perforación de la placa, la cual es fácil de localizar por su coloración y evidente adelgazamiento de la lámina de acero.



**Figura 3.3** Muestras seleccionadas de la cámara del horno, siguiendo los diferentes grados de deterioro que se determinaron visualmente.

Las muestras que fueron seleccionadas para el estudio del análisis de falla abarcan desde el material laminado sin ser atacado por el fenómeno de corrosión hasta donde se produjo la falla del horno. Dichas muestras se describen en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1** Descripción de las muestras seleccionadas

No. de muestra	Descripción
1	Placa de acero sin daño. Sección alejada de la zona de daño y utilizada como material testigo.
2	Zona de baja temperatura. Esta zona presenta mínima evidencia de daño por corrosión. Zona de menor temperatura de la cámara del horno.
3	Zona de bajo ataque. Esta zona presenta evidencia visual de daño por corrosión.
4	Zona de crecimiento de una picadura de corrosión.
5	Zona de alto ataque. Esta zona es la que más daño presenta por el fenómeno de corrosión.
6	Soldadura. Se detectó un cordón de soldadura en la sección inferior de la cámara.
7	Zona de falla catastrófica, perforación de la placa de acero.

### 3.6 Análisis químico

En la tabla 3.2 se muestra la composición química nominal del acero inoxidable AISI 321.

**Tabla 3.2** Composición química del acero tipo AISI 321 [1].

Elemento	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Ti	Fe
<b>AISI 321 (nominal)</b>	0.080	2.00	0.75	19.00	12.00	0.045	0.030	0.70 max	Bal

El análisis químico de la muestra de la placa del horno de la zona sin daño, número 1, se realizó en un espectrómetro de emisión.

### **3.7 Preparación de las muestras**

Las muestras se obtuvieron por corte con disco de carburo de silicio, se identificaron y se registraron fotográficamente. De cada muestra se cortó una pequeña sección con disco de diamante para preparar probetas metalográficas. Cada muestra se montó en baquelita dura con el fin de preservar los bordes. En las probetas con alto contenido de productos de corrosión, se utilizó montaje en frío con resinas epóxicas. Cada muestra fue preparada metalográficamente siguiendo las recomendaciones para aceros y para muestras con productos de corrosión. Las probetas fueron desbastadas con papel lija de carburo de silicio empezando con el grado 80 y llegando hasta el grado 2400. Posteriormente fueron pulidas con pasta de diamante de 3.1 y 0.1  $\mu\text{m}$ . En condición pulida, las muestras fueron analizadas para inclusiones no-metálicas, encontrando un bajo nivel de las mismas. Una vez terminado el análisis de inclusiones no metálicas, las probetas fueron atacadas químicamente con diferentes reactivos químicos, dependiendo de las fases a analizar. La tabla 3.3 muestra los reactivos que se utilizaron para revelar los diferentes compuestos microestructurales.

**Tabla 3.3.** Reactivos químicos para el análisis de aceros inoxidables [21]

Nombre del reactivo	Concentración	Fases a revelar
Glyceregia	10 ml HNO <sub>3</sub> 5 ml de glicerina 10 ml ácido acético 15 ml HCL	Microestructura general
Murakami	10 g K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> 100 mL H <sub>2</sub> O 10 g KOH ó 7 g NaOH	Carburos y fase sigma
Murakami modificado	30 g KOH 60 mL H <sub>2</sub> O 30 g K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	Preferencialmente fase sigma

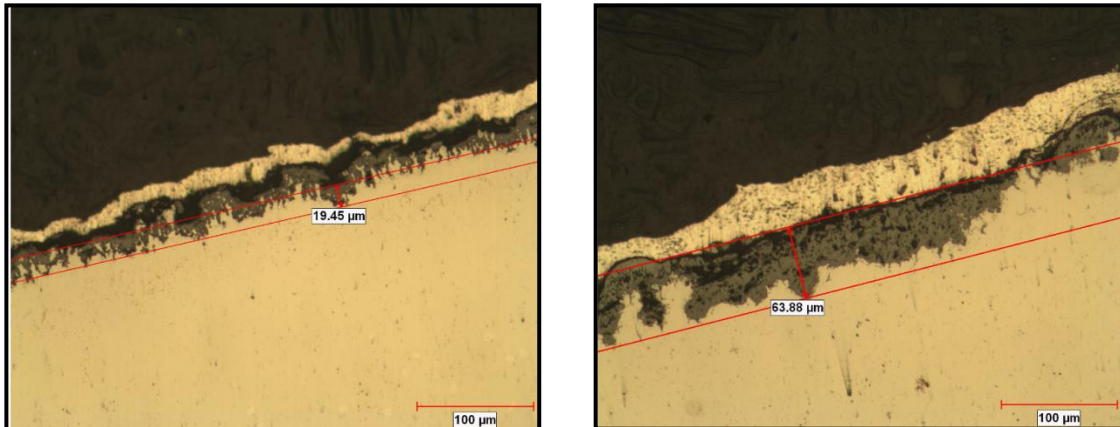
### 3.8 Análisis metalográfico óptico

Se utilizó el microscopio óptico de bajos aumentos (estereoscopio) para la evaluación de la superficie de las muestras determinando las características de las zonas de picadura y su profundidad. Estos defectos pueden apreciarse en la figura 3.3. También se observaron los polvos colectados, presentando una apariencia metálica. Tanto las muestras como el polvo fueron analizados con un imán calibrado para detección de fases magnéticas en aceros inoxidable, encontrando que en las zonas de las cazuelas presentaba magnetismo. También los polvos colectados presentaban magnetismo.

Posteriormente se realizó el análisis metalográfico utilizando un microscopio metalográfico de escritorio. El análisis se realizó para detectar tanto las fases presentes en el acero como las capas de productos de corrosión. En la figura

3.4 se ejemplifica la caracterización de dos tipos de muestras observadas, una con alto grado de degradación y la otra con bajo grado. En ellas se puede observar la forma del ataque corrosivo.

En la probeta 3 con bajo nivel de degradación (figura 3.4a), se puede observar que el crecimiento de la oxidación es irregular con un espesor de 19.4  $\mu\text{m}$ . Comparativamente, en la probeta 4 con alto nivel de degradación (figura 3.4b) el avance del crecimiento del óxido se presenta de forma uniforme y también es notorio el crecimiento de dicha capa ya que tiene un espesor de 63.88  $\mu\text{m}$ .



**Figura 3.4** Medición de la capa del avance de la oxidación utilizando el microscopio óptico. a) Muestra 3 de bajo daño. b) Muestra 4 con alto daño.

### 3.9 Análisis de microscopía electrónico de barrido

El microscopio electrónico de barrido (MEB) se utilizó para realizar un análisis de mayor resolución de la superficie del material, así mismo realizar un análisis más completo acerca de la identificación de los componentes microestructurales, fases y partículas de segunda fase o carburos. Para lo anterior se prepararon las probetas con un sobreataque y se recubrieron en oro.

El MEB posee una mayor resolución y profundidad de foco que el microscopio óptico. Adicionalmente, el MEB presenta mayores ventajas que el microscopio óptico, debido a la utilización de un mayor número de señales que provienen de la interacción de los electrones con los sólidos y que nos permiten obtener mayor información, por ejemplo, la orientación cristalina, la composición química, la estructura magnética o el potencial eléctrico del material en observación [22].

Los parámetros que nos permiten conocer la calidad de un microscopio electrónico de barrido son:

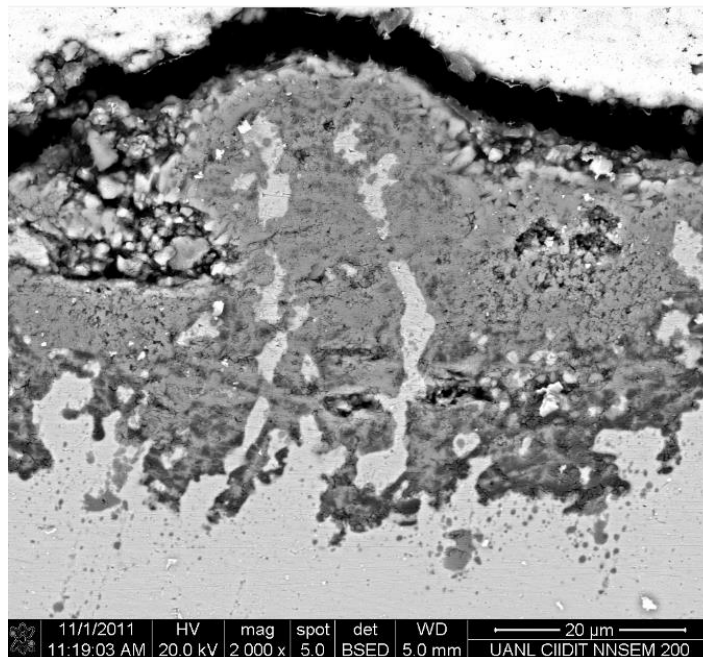
- La profundidad de foco
- Ruido de la imagen
- Resolución

Con el MEB se puede formar la imagen de la microestructura con detalles más profundos de la superficie de la muestra, ya que, como se mencionó, su profundidad de foco es mucho mayor que en un microscopio óptico, razón por la cual esta técnica da una impresión más real. Por lo tanto, el microscopio de barrido puede ser extraordinariamente útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de la muestra [22].

Entre las ventajas que presenta el uso de este microscopio se encuentran:

- La brillantez de la imagen no disminuye con la amplificación, lo cual es un problema serio en el microscopio electrónico de transmisión.
- No hay rotación de la imagen al incrementar la amplificación, como sucede en el microscopio electrónico de transmisión.
- Las fotografías se toman en forma externa al sistema de vacío del microscopio. Esto elimina las posibles contaminaciones producidas por la desgasificación de la película fotográfica.
- Se le pueden conectar varios sistemas de análisis o de detección fácilmente, sin implicación de adaptaciones o modificaciones del diseño del microscopio.

En la figura 3.5 se puede observar la imagen obtenida por MEB de la probeta 3 con bajo daño por corrosión. En esta figura se observa claramente el crecimiento de las capas de óxido.

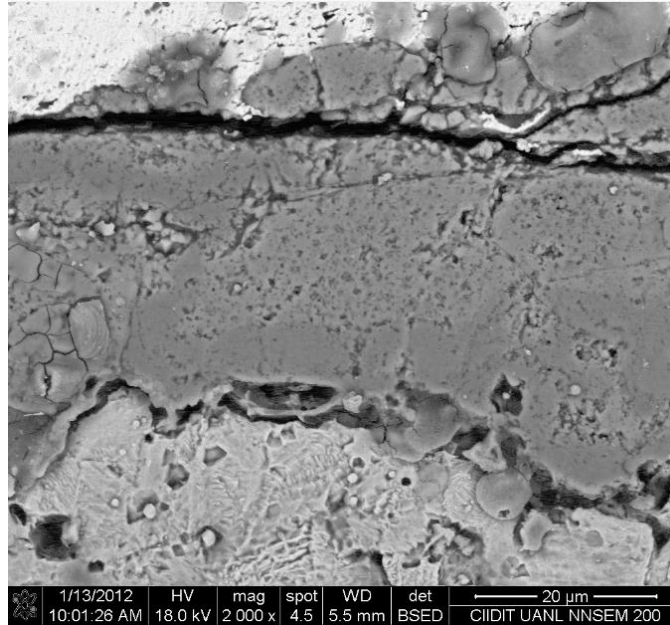


**Figura 3.5** Imagen MEB de un corte transversal de la muestra 3.

Se aprecia que el crecimiento del óxido dentro de esta muestra es de manera irregular y con el uso del MEB podemos darnos cuenta que existen diferentes capas de óxido. Esto es gracias a la diferencia en contraste.

En contraste, la figura 3.6 de la probeta número 4 en donde la capa del óxido crece de manera uniforme, se observa notoriamente la presencia de una grieta, la cual es el sitio preferencial donde se propició el ataque por carburización.





**Figura 3.6** Imagen MEB de un corte transversal de la probeta 4.

### 3.10 Micro-dureza Vickers

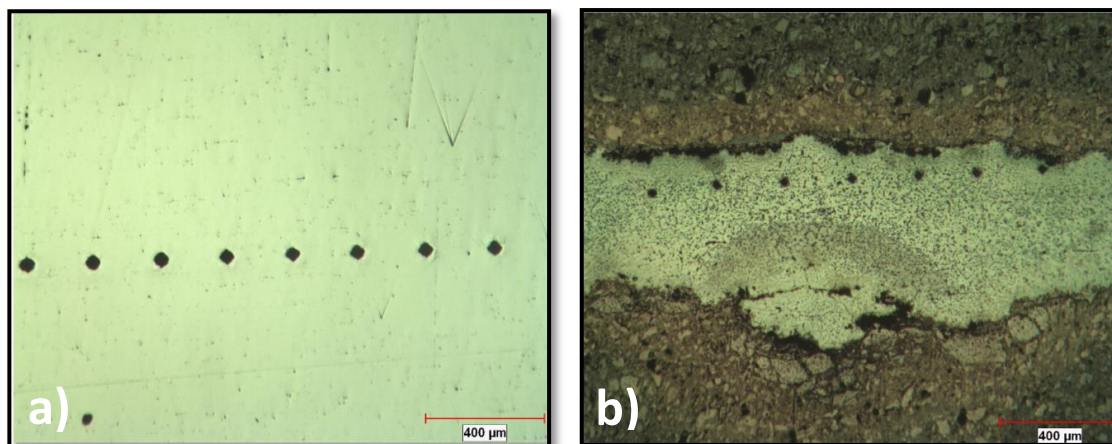
La dureza es la resistencia de un material a ser penetrado o rayado- En la figura 3.7a se pueden observar las huellas de indentación en el sustrato metálico del acero sin presencia de una segunda fase aparente (probeta 2) y en la figura 3.7b, la indentación en el sustrato metálico en donde se observa la presencia de una segunda fase (probeta 7).

La fórmula empleada para determinar la dureza Vickers (HV) es la siguiente:

$$HV = \frac{1854.4 * P}{d^2} \dots\dots\dots \text{Ecuación 3.1}$$

Dónde:

P es la carga aplicada y d es el promedio de la longitud de las diagonales de la huella [23].



**Figura 3.7** a) Huellas de indentación sobre el sustrato metálico sin presencia de segunda fase y b) sustrato metálico con una segunda fase.

Para obtener la microdureza de una muestra se realizaron seis indentaciones y se obtuvo el promedio. En la tabla 3.4 y 3.5 se muestran las lecturas individuales de cada una de las 2 diagonales L1 y L2 para las dos diferentes muestras. El valor a reportar es el valor promedio de las seis lecturas. La evaluación de la microdureza es muy útil para la caracterización de segundas fases. En este caso, es claro que la muestra 7 presenta una segunda fase de mucha mayor dureza (449 HV) que la muestra 2 que solo presenta una sola fase con dureza de (194 HV). Con la evidencia microestructural de la presencia de una segunda fase y con la evidencia de que presenta una mayor dureza, con la ayuda de microscopia cuantitativa y los diagramas de fase se buscará identificar dicha fase.

**Tabla 3.4** Mediciones de microdureza de la probeta 2

<b>Indentación</b>	<b>L1 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>L2 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Dureza Vickers (VH)</b>
1	52.81	55.47	190
2	53.69	55.57	186
3	50.47	53.54	206
4	53.38	53.39	195
5	50.23	54.38	203
6	53.81	56.12	184
<b>Promedio</b>			<b>194</b>

**Tabla 3.5** Mediciones de microdureza de la muestra 7

<b>Indentación</b>	<b>L1 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>L2 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Dureza Vickers (VH)</b>
1	35.16	34.37	460
2	35.44	35.42	443
3	35.10	34.54	459
4	34.40	35.96	449
5	34.88	36.53	446
6	34.77	35.92	445
<b>Promedio</b>			<b>449</b>

## CAPITULO 4

# RESULTADOS Y DISCUSION

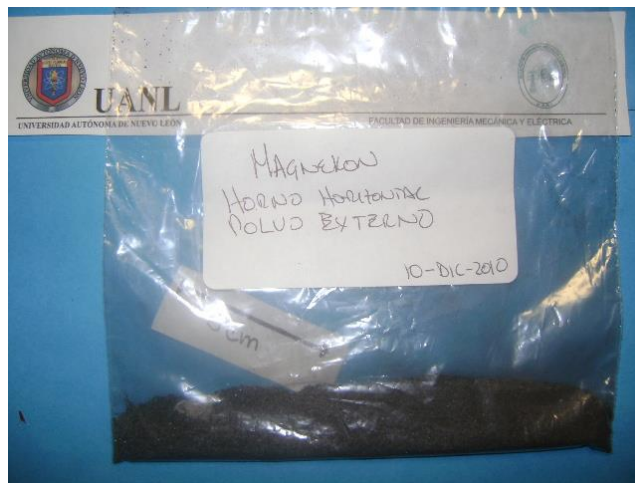
### **4.1 Introducción**

En este capítulo se presentan los resultados de los diferentes análisis que se realizaron a las diferentes muestras tomadas de la caja de alta temperatura del horno de esmaltado. Las muestras tomadas reflejan los diferentes grados de deterioro del material, las cuales fueron seleccionadas para determinar el avance de la degradación.

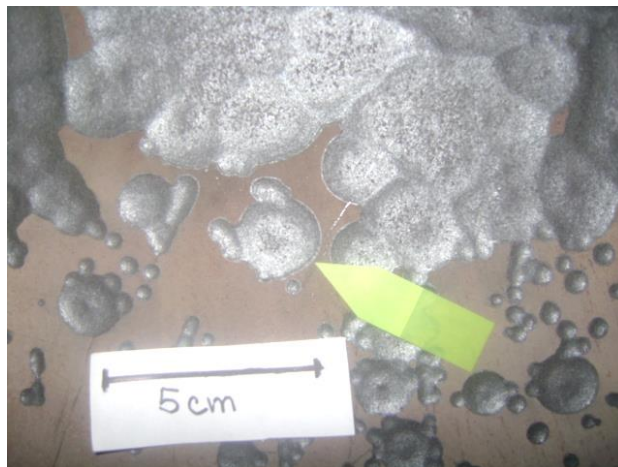
El análisis consistió en estudiar el avance de la degradación a medida que se generó la desintegración del material. Cada muestra fue analizada siguiendo diferentes técnicas y se discuten los resultados obtenidos contra la teoría de corrosión a alta temperatura de aceros inoxidables. Lo anterior con el fin de comprender este fenómeno de degradación, la causa raíz de la falla, sugerir cambios en los parámetros de operación para evitar futuras fallas y proponer mejoras productivas.

## 4.2 Inspección Visual

La inspección visual de la zona afectada del horno reveló daño localizado en la sección de alta temperatura. El daño fue gradual, conforme se acercaba a la zona de resistencias eléctricas, llegando a la falla catastrófica o perforación de la placa en la zona inferior de la caja, tal como se mostró en la Figura 3.2 del capítulo anterior. En la zona de daño se encontró una gran cantidad de polvo metálico. Por su morfología es del tipo metal-dusting [1], ver Figura 4.1. La superficie de las placas que conforman esta caja presentaba varias formaciones tipo “shallow pitting” o cazuelas de corrosión de baja profundidad; caracterizadas por ser de forma redonda muy regular. Este tipo de pitting también es típico del metal dusting [1]. Las formaciones varían en su diámetro, desde menores a 1 mm, hasta 50 mm, ver Figura 4.2. El tamaño y densidad de perforaciones es mayor, conforme se acerca a la zona afectada.

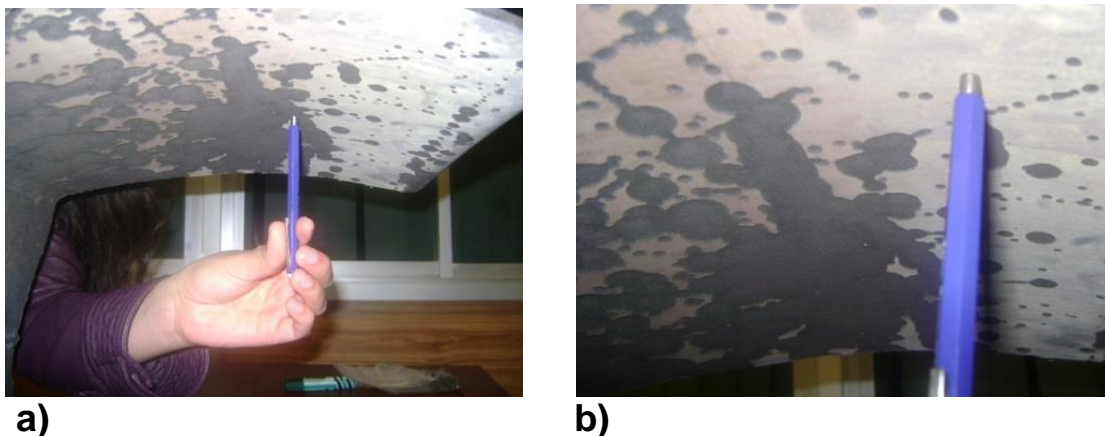


**Figura 4.1** Polvo metálico y cascarilla encontrados en la caja del horno.



**Figura 4.2** “Shallow pitting” en las placas de la caja del horno. Se caracterizan por su baja profundidad y forma muy circular.

También se observó que la zona donde no se ha desprendido la capa de óxido, presenta un coloración más clara que la superficie de las cazuelas, ver Figura 4.2. Se procedió a realizar una inspección con una punta magnética calibrada, a fin de detectar posibles cambios magnéticos. Se detectó que en la zona de las cazuelas el acero era no magnético, lo cual se espera de un acero inoxidable austenítico tipo AISI 321 en estado recocido [8]. En las zonas fuera de las cazuelas, se detectó ligero magnetismo, ver Figura 4.3. Lo anterior indica cambios microestructurales ocurriendo en el acero, posiblemente por la precipitación de una segunda fase, con propiedades magnéticas. Esto se estudiará más adelante con la caracterización microestructural, tanto por medio de MO como por MEB, secciones 4.4 y 4.5 del presente capítulo.



**Figura 4.3** Diferente comportamiento magnético del acero en a) la zona de las cazuelas, y b) fuera de las mismas.

La inspección visual arrojó los siguientes resultados. Proceso de corrosión a alta temperatura tipo “metal-dusting”, con alta formación de polvo metálico y cascarilla suelta fina. Picaduras de baja profundidad tipo cazuelas. Cambios en la naturaleza magnética del acero, mostrando áreas magnéticas y área no-magnéticas; indicativa de cambios microestructurales o precipitación de segundas fases, diferentes a la matriz austenítica normal del acero 321. El mayor daño ocurrió en la sección más cercana a las resistencias de calentamiento. De tal manera que se tomaron diferentes muestras representativas del grado de avance del deterioro, tal como quedó descrito en la tabla 3.1 de capítulo anterior.

### 4.3 Análisis químico.

En la tabla 4.1 se reproduce el análisis químico nominal para el acero inoxidable austenítico tipo AISI 321 y los resultados del análisis de la muestra 1 del presente estudio. Como se puede observar, el acero analizado cumple con la especificación para el acero AISI 321 [21]. El acero 321 es un acero inoxidable austenítico al Cr Ni con adición de titanio con el objetivo de evitar la precipitación de carburos de cromo al límite de grano austenítico. Es así llamado un acero “estabilizado” con Ti. La precipitación de carburos de cromo a

los límites de grano ocurre cuando el acero es calentado a ciertas temperaturas, tal como en los procesos de soldadura. Ya que este horno es fabricado con placa soldada de acero inoxidable austenítico, la primera selección de un acero estabilizado con Ti, tal como el 321 es correcta. La cantidad de Ti especificada en este acero, para garantizar tener el carbono en forma de carburo de Ti y que no se forme carburo de Cr, debe ser mínimo 5 veces el contenido real de C en el acero. Para el presente caso, con 0.04 %C, se debe tener un mínimo de 0.20 de Ti. El resultado obtenido en el análisis es de 0.36, lo cual cumple con la especificación.

**Tabla 4.1** Composición química del acero tipo AISI 321 [21].

Elemento	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Ti
<b>AISI 321</b>	0.08 max.	2.00 max	1.00 max	17.0- 19.0	9.0- 12.0	0.045 max	0.030 max	5 x %C min
<b>Muestra</b>	0.040	1.56	0.62	17.19	9.23	0.022	0.003	0.36

#### 4.4 Análisis microestructural por microscopía óptica (MO)

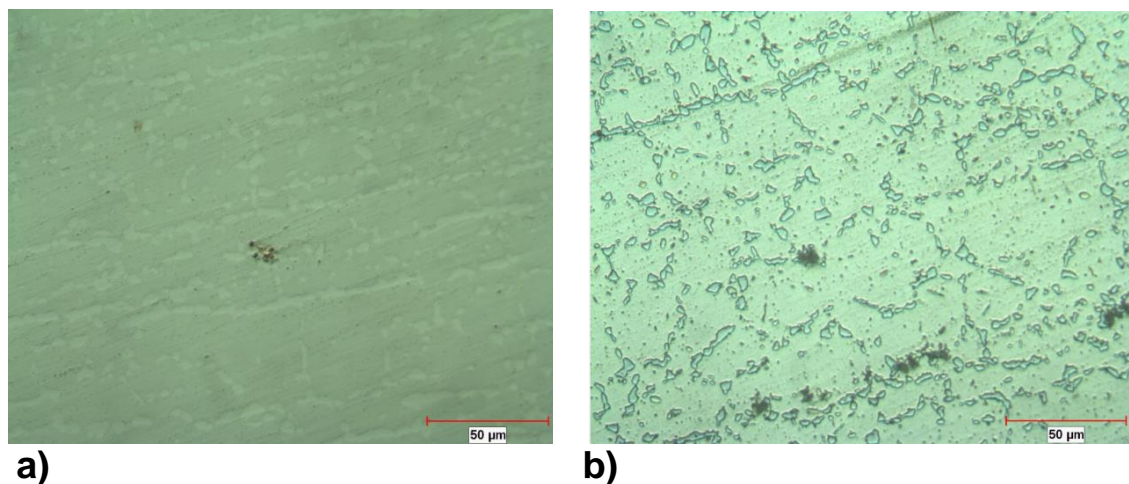
La caracterización de la microestructura por medio del microscopio óptico consistió en analizar las diferentes muestras que anteriormente se habían preparado metalográficamente tal como se describió en la sección 3.6 del capítulo anterior.

Las muestras a analizar consisten de la probeta número 2 a la número 7, ya que la probeta número 1 se utilizó únicamente para determinar la composición química del acero.



## Probeta 2: Zona de baja temperatura

Esta muestra fue tomada de una zona del horno alejada a la zona de falla. Por la coloración de la lámina, no estuvo sujeta a altas temperaturas, es decir, proviene de la zona fría del horno. Tampoco se detectó ninguna evidencia de deterioro por corrosión. La figura 3.3 del capítulo anterior muestra la placa de donde se tomó esta muestra. La probeta se preparó metalográficamente como ya fué explicado anteriormente y fué analizada antes de atacar para observar el nivel de inclusiones no-metálicas. Posteriormente fue atacada con el reactivo químico Murakami [21] modificado con el propósito de revelar la microestructura y particularmente la fase sigma. La utilización de este reactivo revela los límites de grano de la fase sigma, la cual aparece como glóbulos [21]. En la Figura 4.4 se muestra la probeta 2 antes y después del ataque con Murakami modificado.

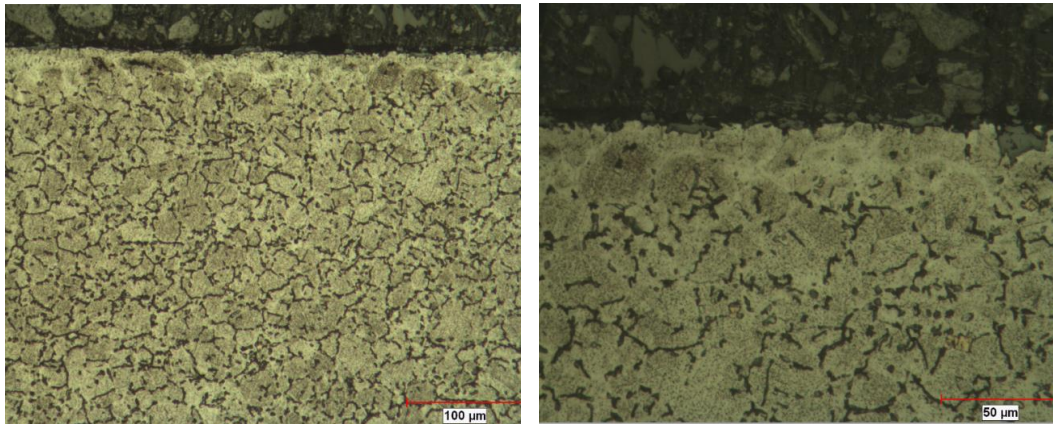


**Figura 4.4** a) Matriz del acero inoxidable AISI 321. a) sin ataque y  
b) Matriz del acero inoxidable atacado con Murakami modificado.

En la figura 4.4 a) revela que el acero tiene un nivel bajo de inclusiones no-metálicas. Tipo I delgado. En la figura 4.4 (b) se muestra claramente que la fase sigma está presente en plaquetas globulares, principalmente en los límites de grano austenítico. Vander Voort [24] ha reportado que en los aceros completamente austeníticos Cr-Ni, la fase sigma precipita preferentemente en los límites de grano austenítico. Así mismo, el mismo autor ha reportado que los

aceros austeníticos que contienen Mo y Ti, la velocidad de formación de fase sigma puede ser mayor, condición que se cumple con el acero bajo el presente estudio.

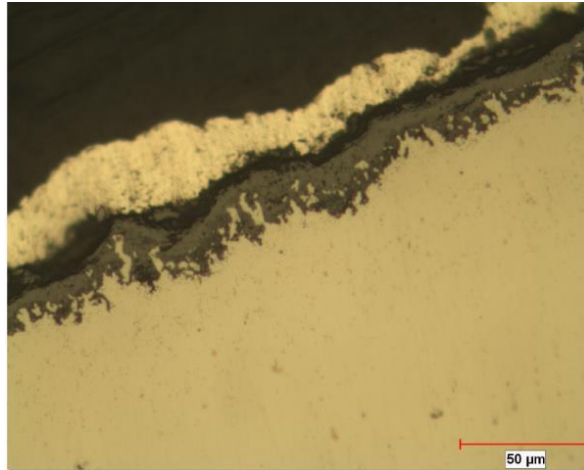
Con el propósito de analizar la microestructura general y verificar el lugar preferencial de la formación de la fase sigma se aplicó un ataque bajo recomendaciones del manual ASM para revelar la microestructura de este tipo de aceros [21]. Se puede observar en la figura 4.5 que la microestructura de este acero está formada por una matriz de austenita, y que la fase sigma esta precipitada en los límites de grano.



**Figura 4.5** Matriz austenítica atacada bajo recomendaciones del manual ASM para revelar límites de grano en aceros [29].

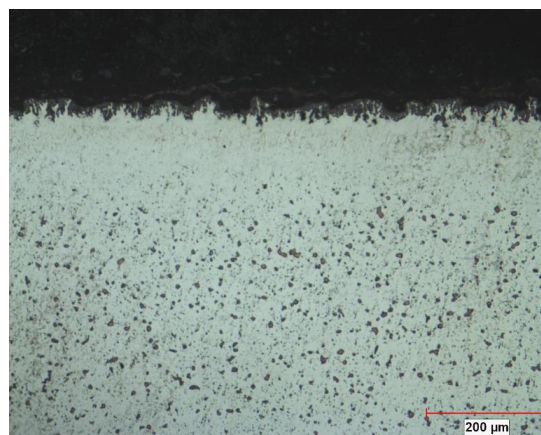
### **Probeta 3: Zona de bajo ataque**

En la figura 4.6, correspondiente a la probeta número 3, tomada de una zona de bajo ataque y localizada en la sección de mayor temperatura del horno, donde la falla ocurrió. En esta imagen se puede observar como el avance de la corrosión, desde la superficie, crece de manera irregular, dejando algunas partículas o granos metálicos embebidos en la capa de óxido.



**Figura 4.6** Probeta No. 3. Crecimiento irregular de la capa de óxido

Posteriormente la misma muestra fue atacada con el reactivo Murakami modificado. Al analizar la probeta después de realizar este último ataque, se observó la presencia de una zona libre de precipitados de segunda fase de aproximadamente 150 μm, ver figura 4.7. Strutt, et.al. [25] han reportado que es común encontrar este tipo de capas en fenómenos combinados de oxidación y metal dusting; y que se forma debido a la depleción de cromo en la capa protectora de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , la cual conduce a un perfil de agotamiento en el metal subyacente [25].

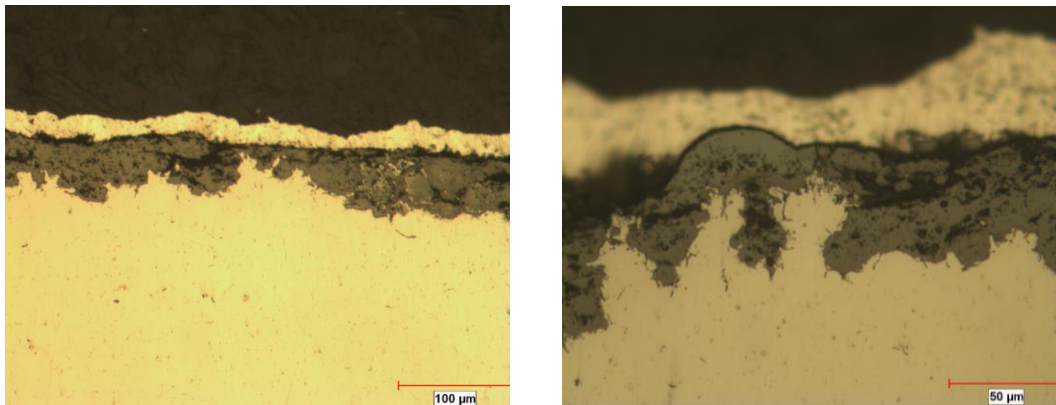


**Figura 4.7** Probeta No. 3 atacada con Murakami mod. Se detectó la presencia de una zona libre de precipitados de aprox. 150 μm.

#### Probeta 4: Zona del crecimiento de una picadura de corrosión

La muestra número 4 representa la zona del crecimiento de un pit, se preparó metalográficamente una probeta para su análisis de microestructura y detección de una posible segunda fase.

Los resultados de este análisis se muestran en la figura 4.8. En la misma se observa como el proceso de avance del crecimiento de la capa de óxido es diferente en comparación con la probeta número 3 (figura 4.6) que era una zona expuesta a menor temperatura y con bajo nivel de degradación. En esta figura 4.8 a) se observa claramente el crecimiento de la capa de óxido a través de los límites de grano. La figura 4.8 (b) muestra un incipiente nódulo de oxidación, fenómeno muy común en corrosión a altas temperaturas.



**Figura 4.8** a) Crecimiento de la capa de óxido b) Nódulo de oxidación presente dentro de la capa.

#### Probeta 5: Zona de alto ataque

La siguiente muestra se tomó de la zona inferior del horno en donde se concentraban las mayores temperaturas, y por lo tanto, la degradación fué mayor que en las muestras anteriormente analizadas.

Por el alto nivel de degradación que presenta esta muestra en comparación con las anteriores, se espera que la oxidación sea más avanzada. Para analizar

esto se preparó una probeta de tal manera que revelará la microestructura del acero, La figura 4.9 muestra que el avance de la corrosión se lleva a cabo a través de los límites de grano mismos que son señalados en la figura. También se muestra una alta cantidad de pequeños precipitados secundarios en la matriz del acero.

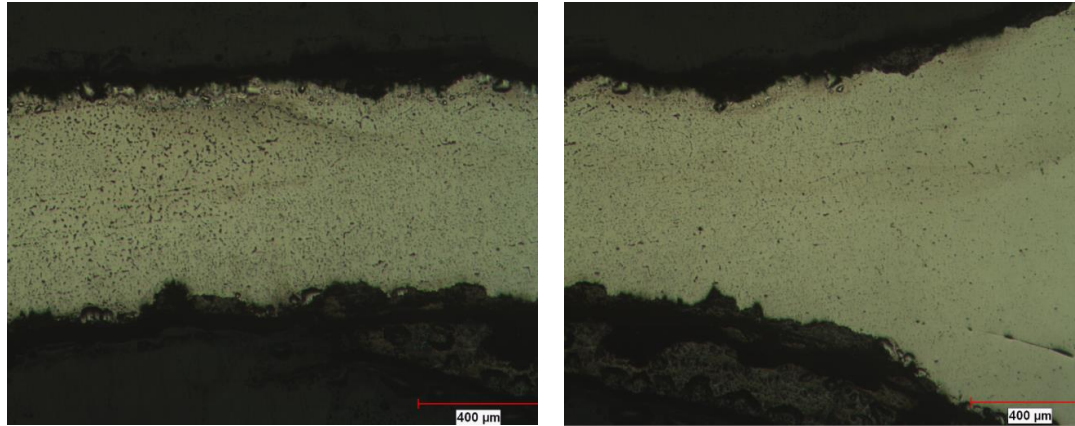


**Figura 4.9** Difusión del óxido a través de los límites de grano

### **Probeta 6: Soldadura**

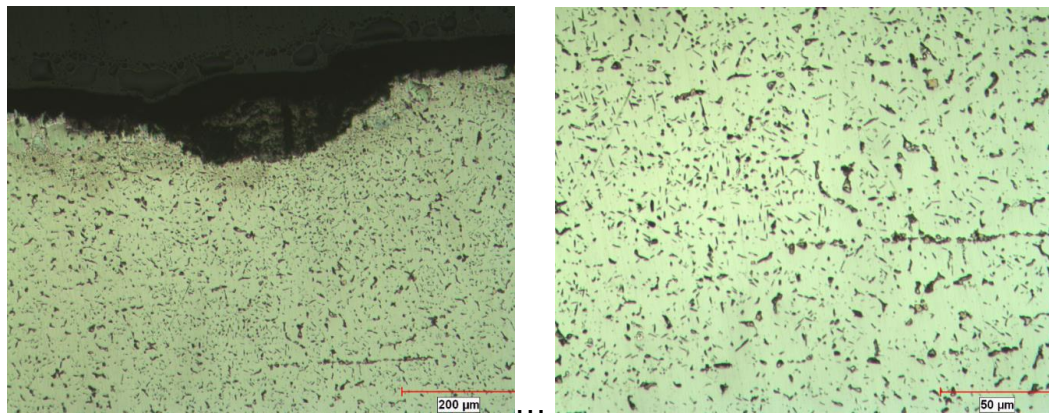
Se tomó una muestra cerca de la soldadura para analizar la placa junto al cordón de soldadura ya que es donde se presentó el nivel más alto de falla. Es importante recordar, que la soldadura no fue afectada por el fenómeno de corrosión o metal dusting, según la inspección visual realizada, tal como se mostró en la figura 3.2 d) del capítulo anterior. Se tomó una probeta y solo fue preparada metalográficamente sin ataque químico. La figura 4.10 a) muestra el notable adelgazamiento de la placa de acero debido al nivel de degradación. También muestra claramente la presencia de fase  $\sigma$ .





**Figura 4.10** a) Adelgazamiento de la placa y b) placa de acero junto al cordón de soldadura.

La cantidad de fase sigma fué mayor que en cualquier otra muestra observada. La figura 4.11 a) y b) muestran con mayor detalle la zona de la figura 4.10 a) En esta figura se observa una mayor cantidad de fase sigma, así como también la evolución morfológica de ésta fase.

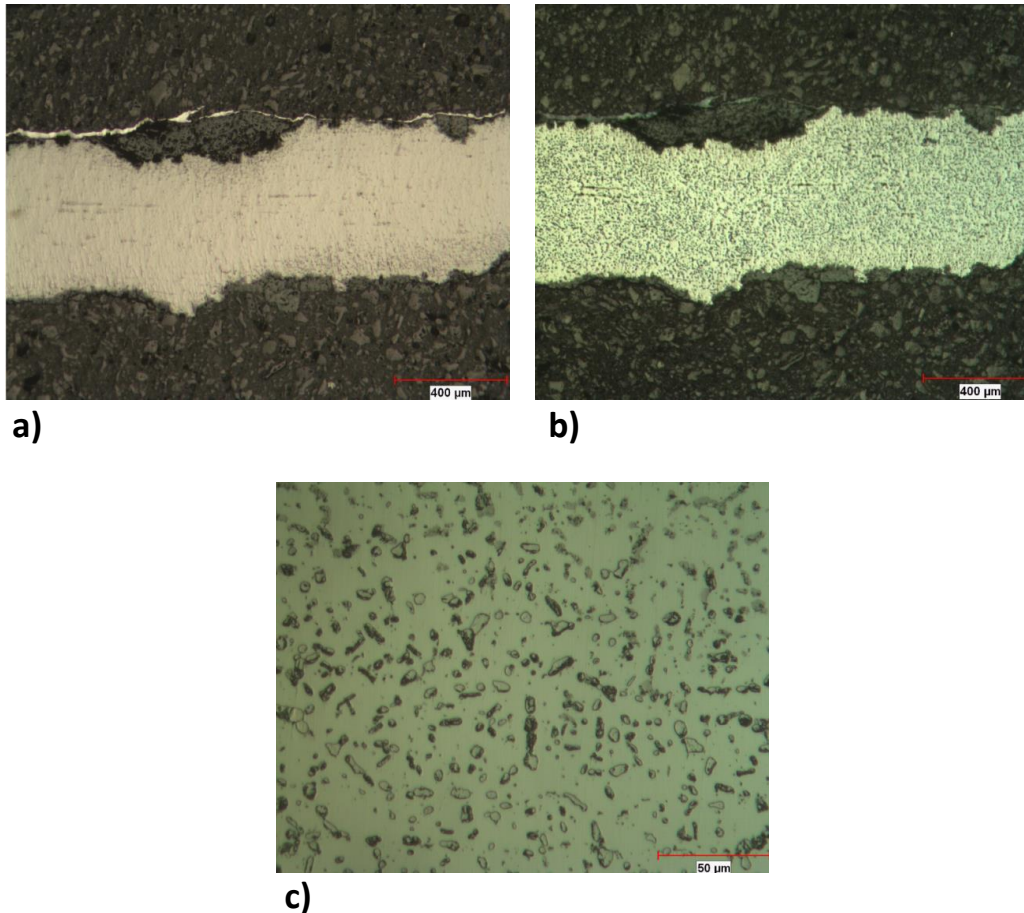


**Figura 4.11** Probeta 6. a) Superficie del acero austenítico 321 y b) presencia de granos de fase sigma distribuidos en la matriz austenítica.

#### **Probeta 7: Zona de la falla**

La muestra 7 representa una de las orillas de la perforación en el fondo del horno. De esta zona se preparó una probeta para su análisis metalográfico y se atacó con el reactivo Murakami modificado para exclusivamente revelar la fase

sigma. En la figura 4.12a) se puede ver como el espesor se redujo gradualmente. En la figura 4.12b) se puede ver la matriz austenítica del acero con una considerable cantidad de granos de fase sigma. En esta probeta se encontró la mayor cantidad de la fase sigma. En la figura 4.12c) se observa a mayores aumentos la zona de la figura 4.12b). Es evidente la gran cantidad de fase sigma, que llega hasta un 30% de área parcial.



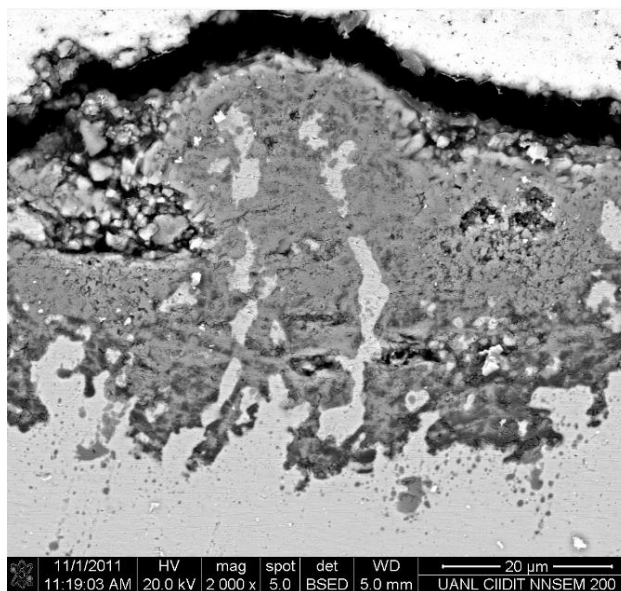
**Figura 4.12.** a) Adelgazamiento de la placa. Probeta sin ataque, b) La muestra con la fase sigma revelada, c) Fase sigma en la matriz austenítica.

## 4.5 Microscopio Electrónico de Barrido

Después de haber sido analizadas las 6 probetas por medio del microscopio óptico, se procedió con el análisis por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), con la cual se puede discernir sobre el tipo de elementos presentes en las diferentes fases y realizar análisis cualitativos-semicuantitativos de dichos elementos, y de esta forma, comparar las posibles variaciones de elementos en las diferentes fases. En particular, definir los elementos constituyentes de la fase sigma y sus porcentajes.

### 4.3.1 Probeta 3: Zona de bajo ataque

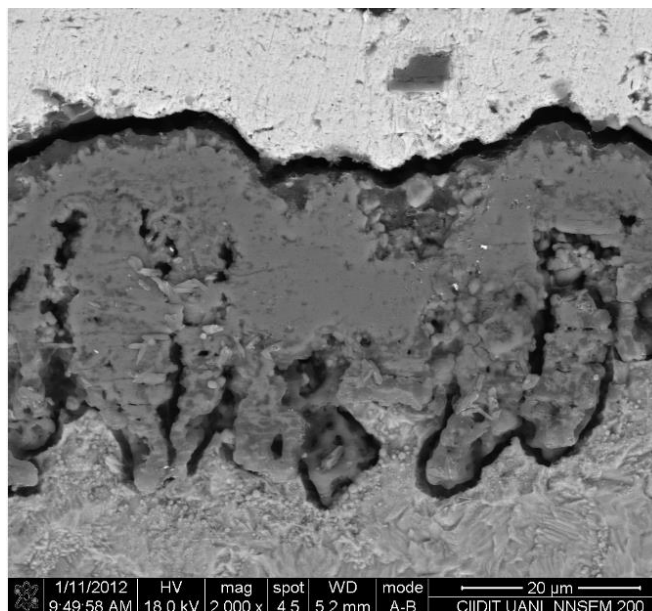
El análisis por medio de MEB empezó con esta pieza; se analizó la zona del crecimiento irregular del óxido la cual se había determinado por medio del MO. La figura 4.13 muestra la probeta sin atacar. Se observa el frente de crecimiento de la capa de óxido.



**Figura 4.13.** Probeta 3 sin atacar. Se muestra el avance del óxido.



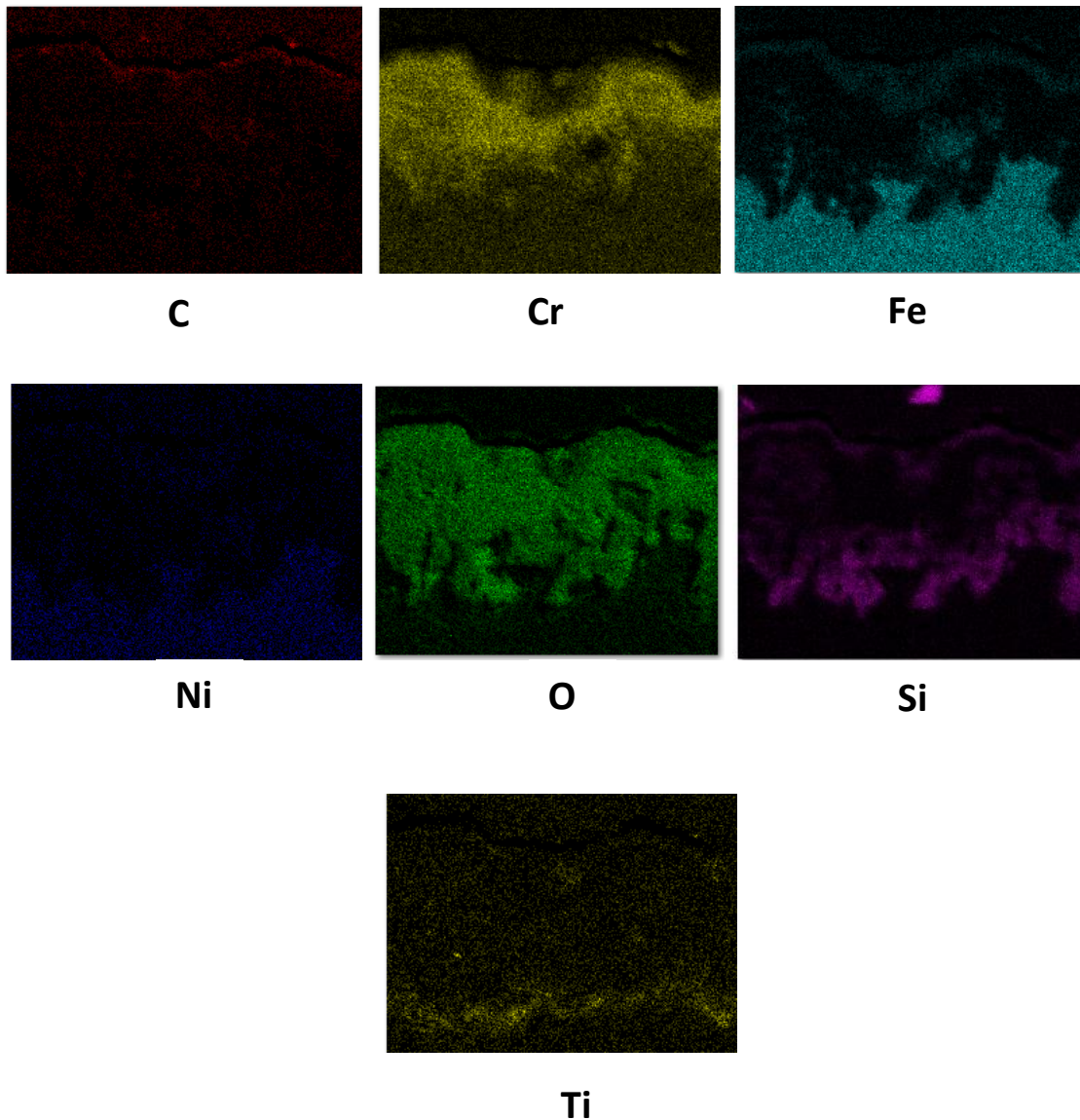
Esta misma probeta posteriormente se atacó con el reactivo Glyceregia [21] para revelar la microestructura general, después de haberle realizado el ataque se prosiguió su análisis mediante MEB y en la figura 4.14 se puede observar la microestructura tanto del metal base (parte inferior) como de la capa de óxido.



**Figura 4.14.** Misma muestra que en la fig. 4.13 después del ataque. Metal base y avance del crecimiento del óxido

En esta misma probeta, en la misma región de la figura 4.14 se realizó un análisis cualitativo-semicuantitativo por medio de espectrometría de dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés) para determinar los elementos que están presentes y en qué proporción aproximada. La figura 4.15 muestra el resultado de este análisis en forma de mapeo de cada uno de los elementos. Con esta técnica, podemos observar cómo están distribuidos los diferentes elementos, tanto en el metal base como en la capa de óxido. En esta misma figura 4.15 se puede observar claramente que la capa de óxido es rica en cromo y en oxígeno, a su vez, no hay cantidades significantes de hierro, ni de níquel. Así mismo se observa una capa exterior de carbono. La carburización ocurre debido a que en primer lugar durante el desarrollo de la capa de óxido rica en cromo, el carbono puede difundir dentro de la capa y causar

carburización interna. En segundo lugar los poros y las grietas pueden desarrollarse en la capa de óxido en donde el carbono puede penetrar la capa de óxido y causar carburización [26].



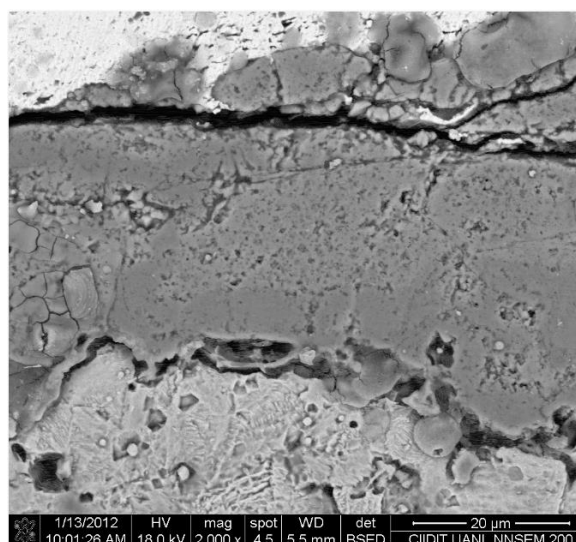
**Figura 4.15** Mapeo por elemento en la zona de la capa de óxido, de la imagen de la figura 4.14.

Una de las características fundamentales en la formación de la fase sigma es el enriquecimiento de Cr para formar esta fase, a expensas de un agotamiento de este elemento en la matriz y por lo tanto se limita el suministro

de cromo para la formación de la capa de óxido rica en Cr, una vez que se presenta la fase sigma [13]. Tal como se había observado por medio del MO en esta pieza con bajo ataque, no se encontró una gran cantidad de fase sigma, ver figuras 4.6 y 4.7. Por lo tanto aún queda suficiente cantidad de cromo para formar la capa de óxido rica en cromo, tal como se ve en la figura 4.15.

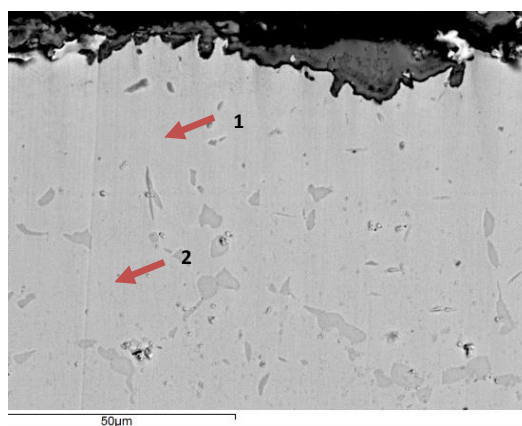
#### **Probeta 4: Zona del crecimiento de un pit de corrosión**

En esta probeta 4, donde el crecimiento de la capa de óxido es regular, se encontró la presencia de grietas [13] han reportado que la presencia de estas grietas es común en los fenómenos de degradación tipo metal dusting, donde se facilita la difusión de C y de O. En estos fenómenos, la difusión de C hacia el substrato del metal produce moléculas de C y O<sub>2</sub> que finalmente desencadenan a la corrosión por metal dusting. En la figura 4.16 se observa la micrografía tomada con el modo de electrones retro-dispersados y en donde se pueden observar incipientes grietas dentro de la capa de óxido.



**Figura 4.16** Presencia de grietas en la capa de óxido.

En esta misma muestra con ayuda del MEB se analizaron otras áreas en donde se encuentra la presencia de la precipitación de una segunda fase. La figura 4.17 muestra los puntos donde se realizaron los diferentes análisis de EDS sobre la matriz en donde se encontró una baja concentración de Cr y Si, lo que coincide con lo reportado anteriormente por otros autores [13]. Esto se puede observar dentro del análisis de la composición química, en donde la concentración de Si es muy baja o casi nula. Se ha reportado que el Si y el Cr son elementos que mejoran la resistencia a la carburización debido a la formación de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , los cuales son óxidos resistentes a la difusión de C [13]. Pero debido al agotamiento del Si y Cr dentro de la matriz, pierden la propiedad de generar óxidos protectores. Esta sub-capa de menor contenido de Si y Cr queda expuesta a la carburización por metal dusting. También se detectó una considerable concentración de C lo cual nos indica que existe difusión de C y posible formación de carburos metálicos dentro de la matriz, los cuales contribuyen al debilitamiento del material. La tabla 4.2 muestra el análisis químico por EDS realizado en los puntos 1 y 2 que se muestran en la figura 4.17.



**Figura 4.17** Análisis puntual de la matriz de la muestra por debajo del crecimiento de un pit. Análisis indicados por las flechas

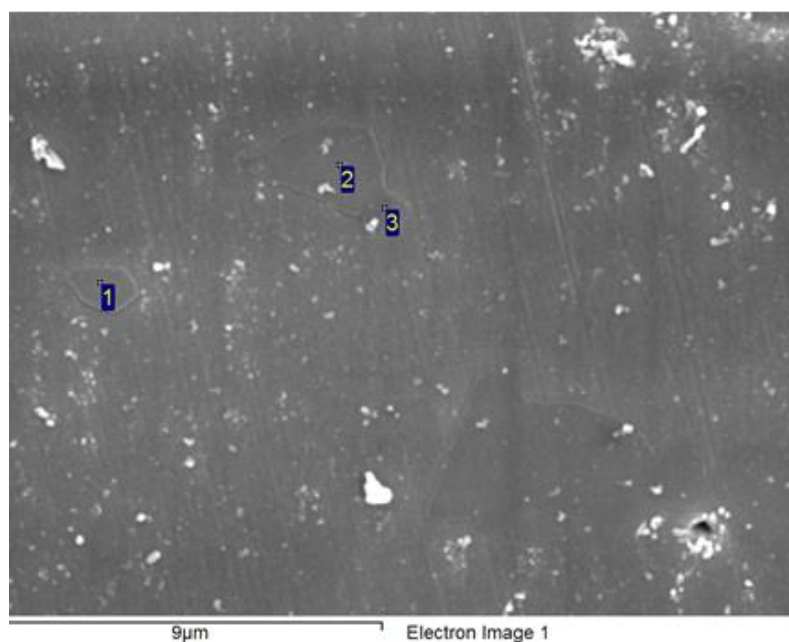
**Tabla 4.2.** Análisis químico por EDS en porcentaje en peso.

Elemento	C	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Total
Punto 1	4.21	n/d	13.87	0.80	72.07	9.05	100
Punto 2	4.98	0.60	15.22	1.48	68.61	9.12	100
Mat. Base*		0.62	17.19				

n/d no detectado.

\* solo para fines de comparación. Solo se muestran los elementos de interés.

Se utilizó la misma técnica EDS para analizar las partículas de fase sigma, y determinar sus constituyentes. Se analizaron 3 puntos posicionados sobre partículas de fase sigma, tal como se muestra en la figura 4.18. Los resultados del análisis EDS se muestran en la tabla 4.3. Los puntos 1 y 2 fueron tomados cerca del centro de las partículas de fase sigma y muestran resultados similares. El punto 3 se tomó cerca de la interfase fase- sigma/matriz y muestra diferencias con los puntos anteriores, ver tabla 4.3. En los puntos 1 y 2 se observa un enriquecimiento de cromo con respecto al metal base; y una disminución de níquel, típico de la fase sigma [12]. Por lo que podemos considerar que las partículas observadas tanto en el MO como en el SEM corresponden a fase sigma. El resultado del punto 3, tomado cerca de la interfase sigma/matriz muestra menor contenido de cromo y mayor de níquel, mostrando el crecimiento de la fase sigma por medio de difusión de cromo, precisamente hacía la fase sigma. El alto contenido de Titanio, se debe a la presencia de una partícula de carburo de titanio cerca de este punto de análisis.



**Figura 4.18** Probeta 4. Puntos de análisis de las partículas de fase sigma

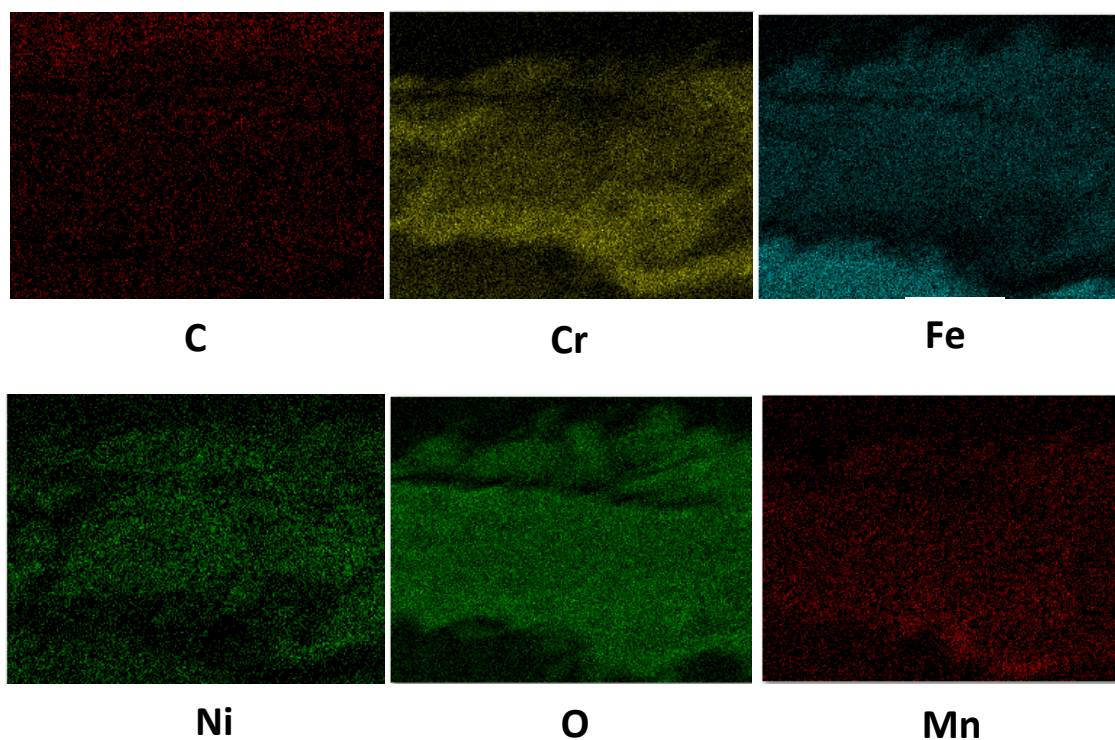
**Tabla 4.3.** Análisis químico en porcentaje en peso de los puntos mostrados en la figura 4.18.

Elemento	Cr	Ni	Ti	Si	Mn	Fe
Punto 1	30.31	4.46	0.51	1.27	1.35	55.11
Punto 2	31.97	4.21	0.50	0.97	1.39	54.24
Punto 3	12.76	11.42	11.27	0.98	0.98	56.22
Mat. Base*	17.19	9.23	0.36	0.62	1.56	Bal.

\* solo para fines de comparación.

Posteriormente se realizó un análisis por medio de mapeo por elemento de la imagen de la Figura 4.16, la cual se muestra en la Figura 4.19. En esta Figura se puede observar como la concentración de C ya no se encuentra en su totalidad en la superficie, tal como se observó en la muestra número 3, ver

Figura 4.14 y 4.15. Esto se explica por la presencia de grietas las cuales facilita la difusión de carbono (de la atmósfera rica en este elemento) hacía el substrato del metal, dando como consecuencia la distribución más homogénea de este elemento. Así mismo el oxígeno permanece a lo largo de la capa de óxido. La presencia de Cr empieza a disminuir en la capa de óxido y a localizarse en las orillas. Cuando el contenido de cromo cae por debajo del requerido para formar una capa protectora  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , existen menos barreras para la difusión de otros elementos de la aleación (Ni y Mn) a la capa de óxido, que junto con los átomos de Fe forman óxidos tipo espinel y como consecuencia la velocidad de la oxidación se incrementa [26]. También se observa, en comparación con la muestra 3, mayor cantidad de átomos de Fe en la capa de óxido, corroborando la formación de óxidos complejos.

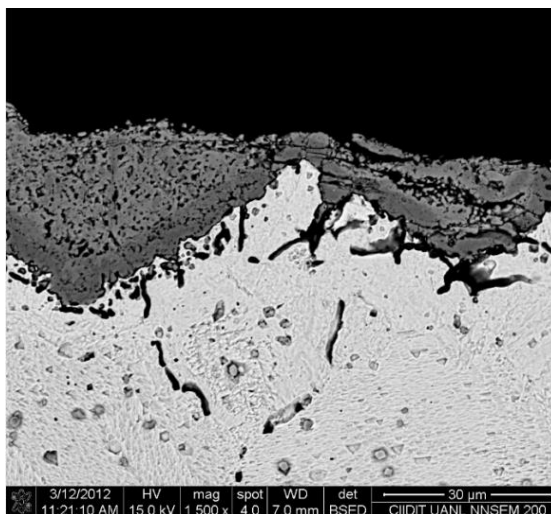


**Figura 4.19** Mapeo por elemento en la zona de la figura 4.16



### Probeta 5: Zona de alto ataque

La figura 4.20 muestra el perfil de corrosión de la parte del fondo del horno, donde se presentó la falla y perforación de la lámina de acero. La micrografía fue tomada por medio de electrones retro-dispersados. En esta figura se puede observar claramente la formación de diferentes capas de óxido. La capa más externa se caracteriza por ser una capa de mayor porosidad, fácilmente desprendible y con un espesor muy variable, detectándose máximos de hasta 25  $\mu\text{m}$ . El espesor mínimo detectado se debe a zonas de desprendimiento. En cambio, el óxido más cercano al metal base se caracteriza por ser un óxido más denso, con menor porosidad, sin evidencia eminente de desprendimientos y de espesor más constante, en este caso de 6  $\mu\text{m}$ . Así mismo, en esta imagen también se observa claramente la presencia de partículas de fase sigma en el metal base.

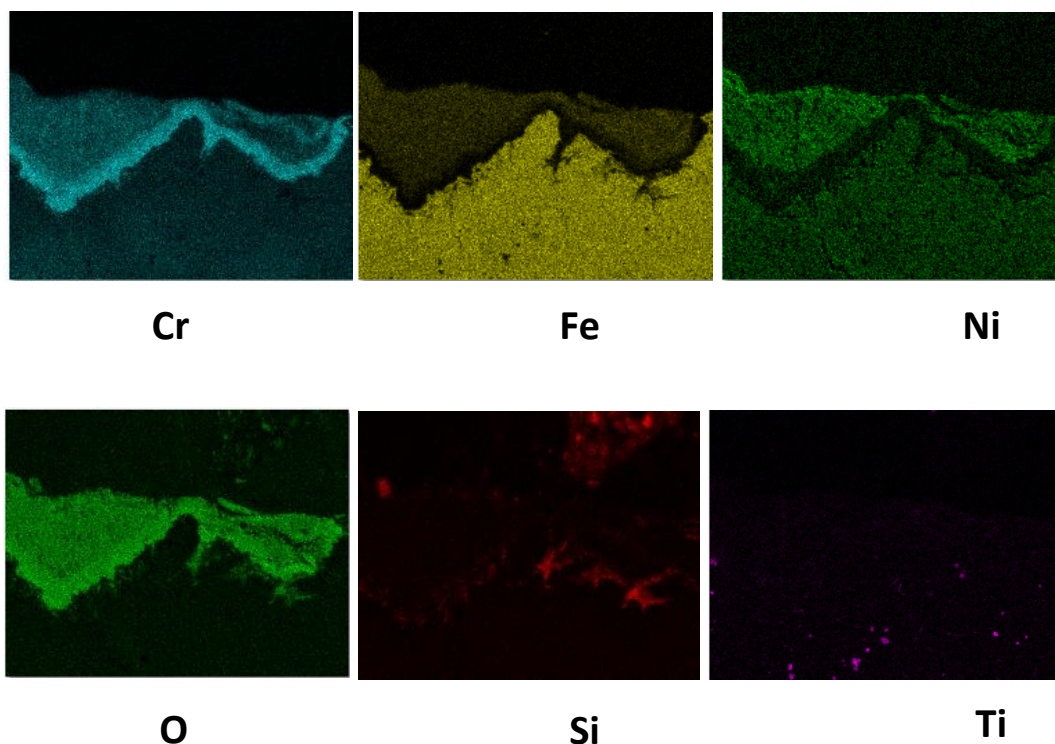


**Figura 4.20** Diferentes capas del óxido. Probeta 5.

En la Figura 4.21 se muestra el mapeo por elemento de la imagen de la figura 4.20. En esta Figura se observa el elemento Cr distribuido homogéneamente y en mayor proporción en la capa de óxido interna. Presentándose también, pero en menor cantidad, en la capa de óxido externa. También se puede observar el empobrecimiento de cromo en el metal base



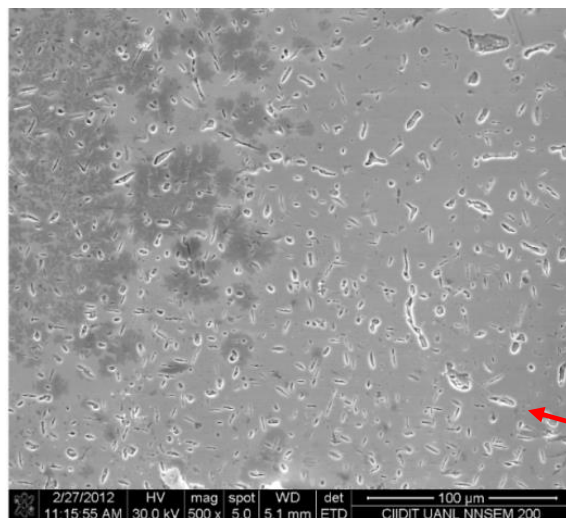
justo por debajo de la capa interna de óxido. El elemento Fe se presenta homogéneamente disperso en el metal base y se observa que la capa interna de óxido está casi libre de Fe, apareciendo nuevamente en la capa de óxido externa. En cuanto al Ni, este elemento está presente en forma homogénea en el metal base, muy poco en la capa interna de óxido y aparece nuevamente en la capa de óxido externa, mostrándose en mayor proporción que en el metal base. El oxígeno está presente en las dos capas de óxido, teniendo una ligera mayor proporción en la capa interna. El elemento Si, no aparece en las capas de óxido, sin embargo se detectó una alta concentración de este elemento en tres partículas en la interface del óxido con el metal base y están asociadas a la formación de la fase de óxidos complejos tipo fayalita. Finalmente, el elemento Ti solo se localiza en las partículas de carburo tipo TiC en el metal base. No se detectó Ti en las capas de óxido.



**Figura 4.21.** Mapeo por elemento de la imagen de la Figura 4.20.

#### 4.3.4 Muestra 6: Zona de la soldadura

Se tomó una muestra cerca de la soldadura para analizar la placa junto al cordón de soldadura ya que es donde se presentó el nivel más alto de falla, tal como se mostró en la figura 3.2 d) del capítulo anterior y la figura 4.10 del presente capítulo. En la inspección por MO se detectó un alto porcentaje de fase sigma, tal como se mostró en la figura 4.11. Esta misma probeta fue analizada por medio de MEB, para comprobar la formación de la fase sigma. La figura 4.22 muestra una micrografía de la matriz de la muestra a 500 aumentos. Se aprecia claramente granos de una segunda fase. Se realizó un análisis mediante el detector EDAX para determinar la composición química de los precipitados de la segunda fase, indicado por la flecha roja. En la tabla de la figura 4.22 se puede observar el contenido de los principales elementos, así como su comparación con el análisis de la placa original. Se observa un enriquecimiento de Cr y una disminución de níquel, lo cual concuerda con la fase sigma, la cual es rica en Cr y Fe y bajo níquel [26].

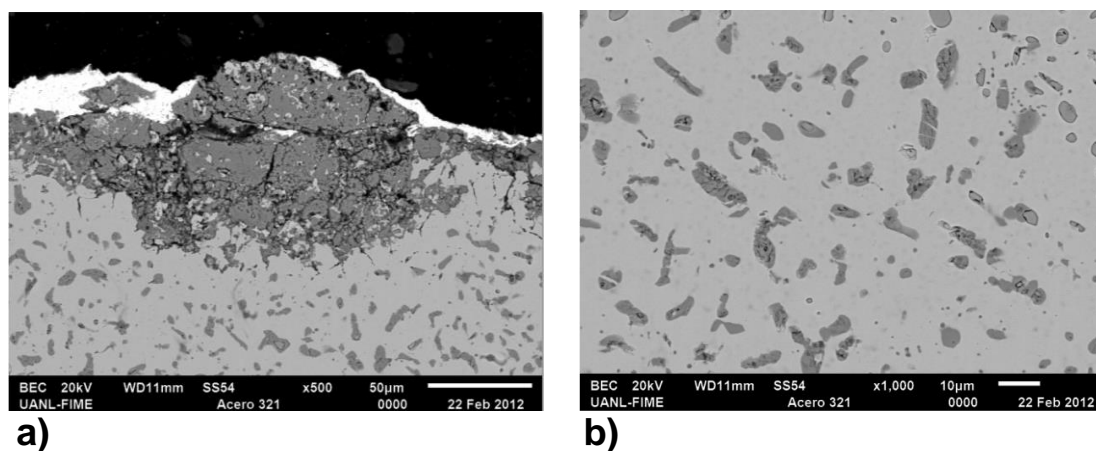


Elemento	Cr	Fe	Ni
Muestra	17.19	bal	9.23
Punto 1	<b>36.28</b>	<b>53.39</b>	4.24

**Figura 4.22** Matriz austenítica con presencia de fase sigma. La tabla de la derecha indica la composición encontrada en el punto indicado por la flecha.

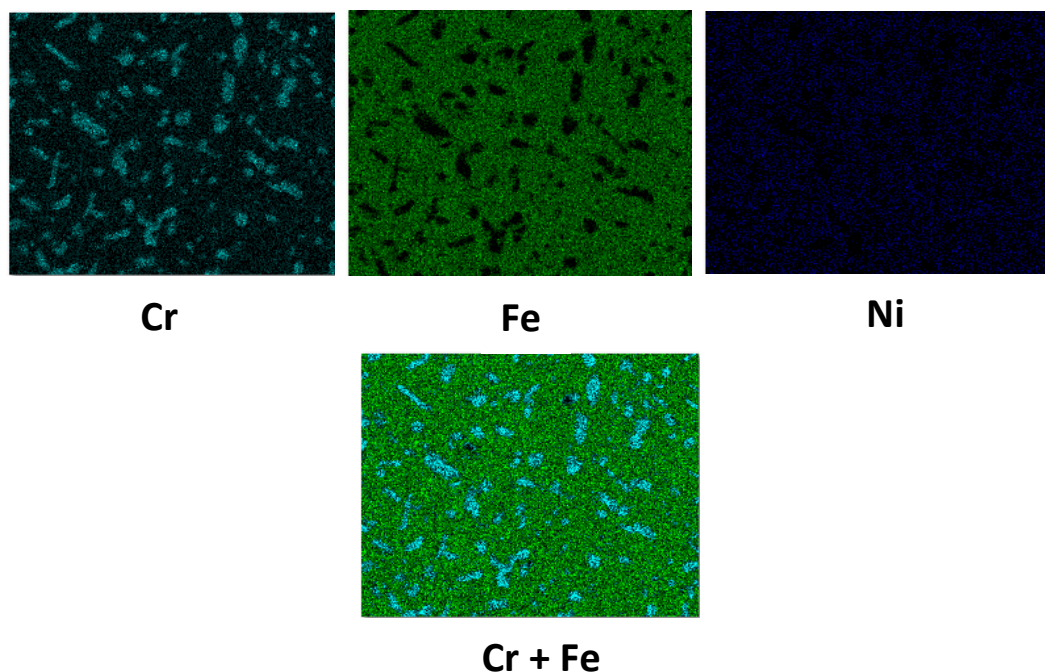
### 4.3.5 Muestra 7: Zona de la falla

Para finalizar el análisis mediante MEB se analizó la muestra en la zona de la falla catastrófica, como se mostró en la figura 3.3 del capítulo anterior. Se realizó un estudio de mapeo elemental y análisis mediante EDAX. En la figura 4.23 vemos dos micrográficas las cuales muestran: a) crecimiento de la capa de óxido y b) fase sigma dentro de la matriz, justo por debajo de la zona de óxido; respectivamente.



**Figura 4.23** a) Crecimiento del óxido dentro de la zona de la falla b) granos de fase sigma dentro de la matriz austenítica

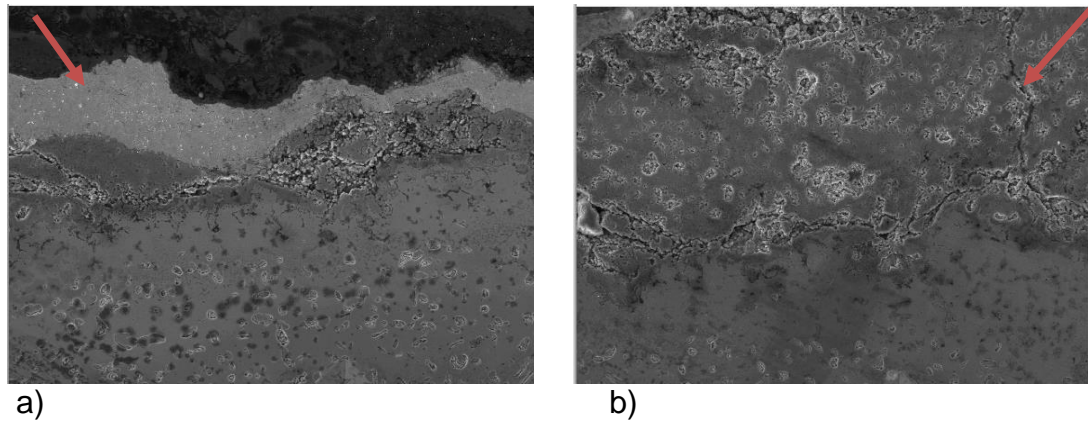
Cuando las muestras son atacadas para revelar su microestructura general, las partículas de fase sigma pueden ser observadas fácilmente, ver fig 4.23 b). Se realizó un análisis mediante mapeo elemental para determinar la composición de estas partículas. La figura 4.24 nos muestra este análisis en donde se puede observar que existe una mayor concentración de cromo en las partículas de sigma. Una precipitación masiva de fase sigma y de carburos ricos en Cr resultan en un agotamiento en Cr dentro de la matriz metálica cerca de los precipitados siendo esto una característica muy peculiar de la composición de fase sigma el cual hace al acero inoxidable AISI 321 más susceptible al Metal Dusting. El contenido de cromo a los alrededores de los granos de fase sigma se va agotando, lo que disminuye la capacidad del acero de formar una capa protectora de óxido de cromo. También se observa que existe una disminución de Fe y de Ni dentro de las partículas de sigma.



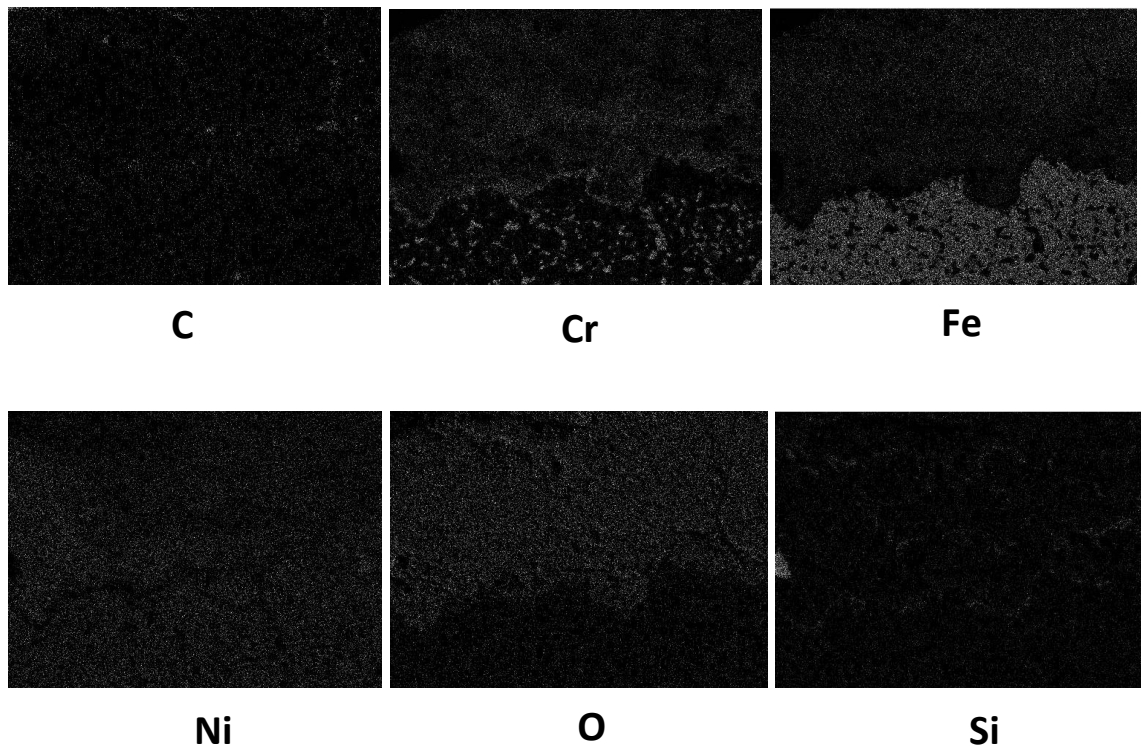
**Figura 4.24.** Mapeo elemental de la Figura 4.23 b) correspondiente a la zona de falla.

La figura 4.25a) muestra la superficie de esta muestra en donde se observa la pintura de Ag y la figura 4.25b) muestra el área donde se localiza una grieta dentro de la capa de óxidos. En estas mismas micrografías existe una zona oscura asociada con la zona de la carburización. Ha sido reportado que en los aceros Cr-Ni, la formación de una zona de carburización es típica en donde carburos internos  $M_{23}C_6$  y  $M_7C_3$  precipitan, y la difusión de carbono facilita la precipitación de carburos con una disminución significativa de Cr en la matriz [13]. Se realizó un mapeo en la zona del crecimiento del óxido de la figura 4.25b), el cual se representa en la figura 4.26. En esta figura se aprecia la difusión de carbono hacia la matriz a lo largo de la grieta.





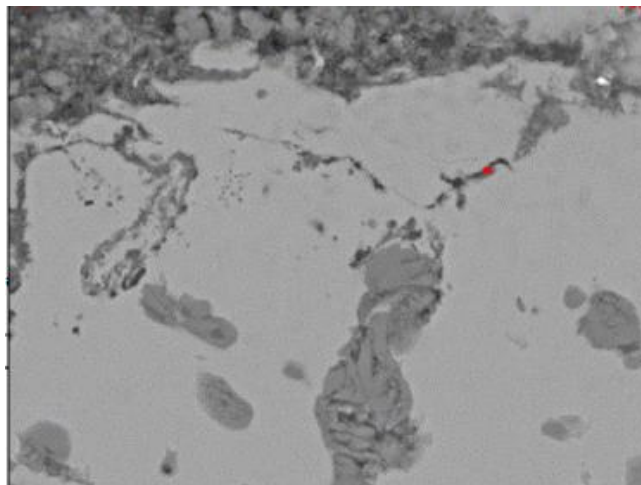
**Figura 4.25** Crecimiento del óxido dentro de la muestra 7. a) Vista general. La flecha indica la capa de plata para protección de la muestra. b) Acercamiento en la zona del óxido. La flecha indica una grieta.



**Figura 4.26** Mapeo elemental de la figura 4.25 b)

Las partículas de fase sigma cerca de la superficie fueron analizadas a mayores aumentos, tal como se muestra en la figura 4.27. Una de las características de la fase sigma es su fragilidad y en esta figura se puede

observar como en las partículas de la fase sigma se encuentran unas microgrietas [13].



**Figura 4.27.** Fase sigma cerca de la superficie. Se aprecian las microgrietas.

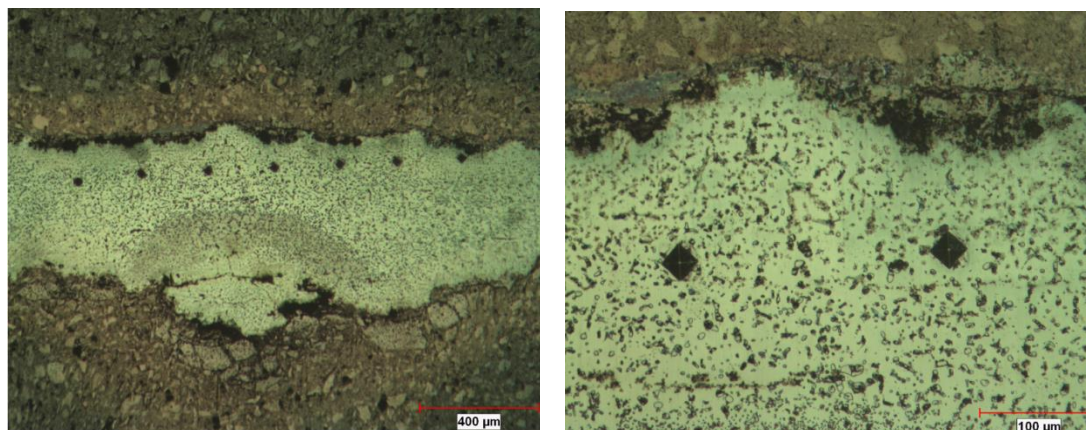
#### **4.6 Micro-dureza Vickers**

La fase sigma se caracteriza por su alta dureza y por ser frágil [12]. Se procedió a determinar la microdureza Vickers en algunas muestras, tal como se estableció en la sección 3.9 del capítulo anterior. La determinación de la microdureza se realizó en la muestra número 2, alejada de la zona de falla y que presenta baja concentración de fase sigma. También se realizó en la muestra número 7 donde se encontró la mayor concentración de fase sigma. Tal como se estableció en la sección 3.9, se realizaron 10 pruebas de dureza Vickers en cada muestra y los valores obtenidos se promediaron. La tabla 4.4 muestra los valores promedio de microdureza para cada muestra. En esta tabla se observa claramente el incremento en dureza en la muestra 7, la cual presenta mayor precipitación de fase sigma.

**Tabla 4.4** Valores de microdureza Vickers promedio de las muestras 2 y 7.

Muestra	Posición dentro del horno	Fase sigma	Dureza Vickers (VH)
2	Baja Temp	Baja	194
7	Alta Temp	Alta	449

En la Figura 4.28 se puede observar la micrografía de la muestra 7 después de las indentaciones de microdureza Vickers a dos diferentes magnificaciones. Se aprecia claramente la cantidad de fase sigma. El incremento de dureza de 194 a 449 HV se justifica por la gran cantidad de fase sigma en esta muestra, comparándola con la muestra 2 que presentó un bajo nivel de fase sigma. Al incremento en la dureza también se le asocia un incremento en la fragilidad del material, facilitando su degradación [12].

**Figura 4.28** Identaciones de microdureza Vickers en la muestra 7

## CAPITULO 5

# CONCLUSIONES Y TRABAJOS A FUTURO

El presente trabajo de investigación permitió analizar el progreso de la degradación en un material austenítico 321 hasta llevarlo a la falla, adicionalmente se realizaron contribuciones al conocimiento de este tipo de corrosión a altas temperaturas, detectando la contribución de los elementos presentes en la aleación para hacerlo un material más resistente.

Las conclusiones son las siguientes:

- La degradación a altas temperaturas que se encontró en las muestras que fueron tomadas del horno para recubrir alambre de cobre tipo magneto es debido a un fenómeno conocido como Metal Dusting que se facilita por la presencia de la fase sigma.



- Se sugiere usar aceros con alto contenido en níquel o superaleaciones base níquel para mejorar la vida operativa del horno.
- El material a medida que la presencia de fase sigma aumenta en la matriz se va fragilizando propiciando la falla catastrófica.
- El cromo es fundamental para que el acero resista la oxi-carburización, debido a que es el que emigra a la superficie a formar cromita, a mayor contenido de cromo, mayor resistencia a la oxi-carburización.

## Referencias

- [1] HJ Grabke, Max- planck institute fur eisenforschung GmbH, Germany  
*Corrosion by carbon and nitrogen. Edited by H.J. Grabke and M. Schütze, 2007 European Federation of Corrosion Publications Number 41, pp.1-24.*
- [2] *Producción del cobre. En: [www.aprendizaje.com.mx/curso/proceso1](http://www.aprendizaje.com.mx/curso/proceso1)*
- [3] *Ciencia e Ingeniería de los Materiales Askeland pag 13*
- [4] *Procesos de Fabricación. En: [http://www.trefilac.cl/proc\\_fabri.htm](http://www.trefilac.cl/proc_fabri.htm),*
- [5] *Mikell P. Groover Fundamentos de Manufactura Moderna: materiales, procesos y sistemas, 1997 Deformación volumétrica en el trabajo de metales, extrusión pp.474-487.*
- [6] *Proceso de extrusión. En: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx/2011/03/extrusion-de-materiales-plasticos.html>*
- [7] *Iván Escalona M. Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería y Ciencias Sociales y Administrativas (UPIICSA) del Instituto Politécnico Nacional (I.P.N.) 25 de Octubre del 2002*
- [8] *Classification of Stainless Steel, ASM Handbook, Volume 1, Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys. 1990, 10<sup>th</sup> Edition, Metals Handbook pp. 1304 -1311*
- [9] *Aceros inoxidables. En: <http://www.goodfellow.com/S/Acero-Inoxidable-AISI-321.html>*
- [10] *Tratamiento Térmico. En: <http://www.sandmeyersteel.com>*
- [11] *Sensitization, ASM Handbook, Volume 1, Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys. 1990, 10<sup>th</sup> Edition, Metals Handbook pp 1085-1089*
- [12] *Sigma Phase Embrittlement ASM Handbook, volume 1, Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys. 1990, 10<sup>th</sup> Edition, Metals Handbook pp 1089-1092.*

- [13] O Coreño-Alonso, A. Duffus-Scott, C. Zánchez-Cornejo on the effect of sigma phase formation during metal dusting, *Materials Chemistry and Physics* 84 (2004) 28-20
- [14] M.C José Luis Cavazos García, *Comportamiento de los aceros refractarios AISI 304 y HP40+ Nb sometidos a altas temperaturas y una atmosfera oxo-carburizante. Tesis de Maestría. UANL, 1993.*
- [15] George Y. Lai, *Carburization and Metal Dusting High temperature corrosion and materials applications, ASM International 2007 Chapter 5, Págs. 97-142.*
- [16] Szakálos, Peter; *Mechanism of Metal Dusting, Doctoral Thesis. Department of Material Science and Engineering. 2004*
- [17] Chiao-Hao Chang and Wen-Ta Tsai, Metal dusting behavior of 321 stainless steel: Effects of Edge and Corner, *Met Mater. Int.*, Vol 17, No. 2 (2011) págs. 267-273.
- [18] George Y. Lai, *Oxidation, High temperature corrosion and materials applications, ASM International 2007 Chapter 3, Págs. 5-62.*
- [19] N. Birks, G. H. Meier and F. S. Pettit *High temperature oxidation of metals second edition, 2006, Mechanisms of Oxidation págs. 39-74.*
- [20] *Información técnica y bitácoras de operación del Horno SML 1. Información confidencial proporcionada a la autora por la alta dirección de la empresa Magnekon. Agosto 2011.*
- [21] *ASM Handbook, Volume 9, Metallography and microstructures ASM International, USA, 2005. pp 268.*
- [22] M. J. Yacamán, J. Reyes. *Microscopía electrónica, una visión del microcosmos, 1995.*
- [23] G. Dieter. *Mechanical Metallurgy, 1988, Chapter 9: The hardness test, Vickers hardness Págs. 331-332.*
- [24] George F. Vander Voort. *Embrittlement of Steels. In ASM Handbook, Volume 1, Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys. ASM International, USA, 2005. pp 1058 – 1133.*

- [25] A.J. Strutt, K.S. Vecchio. *Simultaneous oxidation and sigma-Phase formation in a stainless steel*, *Metall and Materials Trans.* 30A, Feb 1999 pp. 365-362
- [26] T.A. Ramanarayanan and R. Petkovic-Luton *Carburization Phenomena and their influence on the creep properties of an austenitic alloy* In *High Temperature Corrosion NACE-6* March 2-6 1981. Págs 430-438

# Índice de Tablas

<b>Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
<b>1</b>	Propiedades del Acero Inoxidable 321	18
<b>3.1</b>	Descripción de las muestras seleccionadas	41
<b>3.2</b>	Composición química del acero tipo AISI 321	41
<b>3.3</b>	Reactivos químicos para el análisis de aceros inoxidable	43
<b>3.4</b>	Mediciones de microdureza de la probeta 2	49
<b>3.5</b>	Mediciones de microdureza de la muestra 7	49
<b>4.1</b>	Composición química del acero tipo AISI 321	54
<b>4.2.</b>	Análisis químico por EDS en porcentaje en peso.	67
<b>4.3</b>	Análisis químico en porcentaje en peso de los puntos mostrados en la figura 4.18.	68
<b>4.4</b>	Valores de microdureza Vickers promedio de las muestras 2 y 7	77

# Índice de Figuras

<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
<b>1</b>	Diagrama de la producción del cobre	7
<b>2.2</b>	Estirado de barras, varillas o alambres metálicos	10
<b>2.3</b>	Recubrimiento de cable	13
<b>2.4</b>	Precipitación y crecimiento de fase sigma	26
<b>2.5</b>	Representación esquemática de la progresión del Metal Dusting	31
<b>2.6</b>	Micrografía de SEM mostrando la presencia de una grieta en la capa de óxido	31
<b>2.7</b>	Imagen de SEM de la microestructura general	32
<b>2.8</b>	Formación de la capa de óxido	34
<b>2.9</b>	Representación esquemática de la formación de un óxido metálico entre el metal y el gas	35
<b>3.1</b>	Imagen lateral del horno horizontal de esmaltado SML 1	38
<b>3.2</b>	a), b) y c) Imagen lateral, transversal e imagen de fondo del horno en donde se llevó a cabo el corte. d) falla catastrófica	39
<b>3.3</b>	Muestras seleccionadas de la cámara del horno, siguiendo los diferentes grados de deterioro que se determinaron visualmente.	40
<b>3.4</b>	Medición de la capa del avance de la oxidación utilizando el microscopio óptico. a) Muestra 3 b) Muestra 4	44
<b>3.5</b>	Imagen MEB de un corte transversal de la muestra 3.	46

<b>3.6</b>	Imagen MEB de un corte transversal de la probeta 4.	47
<b>3.7</b>	a) Huellas de indentación sobre sustrato metálico sin presencia de segunda fase y b) sustrato metálico con una segunda fase.	48
<b>4.1</b>	Polvo metálico y cascarilla encontrados en la caja del horno.	51
<b>4.2</b>	“Shallow pitting” en las placas de la caja del horno. Se caracterizan por su baja profundidad y forma muy circular.	52
<b>4.3</b>	Diferente comportamiento magnético del acero en a) la zona de las cazuelas, y b) fuera de las mismas.	53
<b>4.4</b>	a) Matriz del acero inoxidable AISI 321. a) Sin ataque y b) Matriz del acero inoxidable atacado con Murakami modificado.	55
<b>4.5</b>	Matriz austenítica atacada bajo recomendaciones del manual ASM para revelar límites de grano en aceros [29].	56
<b>4.6</b>	Probeta No. 3. Crecimiento irregular de la capa de óxido	57
<b>4.7</b>	Probeta No. 3 atacada con Murakami mod. Se detectó la presencia de una zona libre de precipitados de aprox. 150 $\mu\text{m}$ .	57
<b>4.8</b>	a) Crecimiento de la capa de óxido b) Nódulo de oxidación presente dentro de la capa.	58
<b>4.9</b>	Difusión del óxido a través de los límites de grano	59
<b>4.10</b>	a) Adelgazamiento de la placa y b) placa de acero junto al cordón de soldadura.	60
<b>4.11</b>	Probeta 6. a) Superficie del acero austenítico 321 y b) presencia de granos de fase sigma distribuidos en la matriz austenítica.	60
<b>4.12</b>	a) Adelgazamiento de la placa. Probeta sin ataque, b) La muestra con la fase sigma revelada, c) Fase sigma en la matriz austenítica.	61

<b>4.13</b>	Probeta 3 sin atacar. Se muestra el avance del óxido.	62
<b>4.14</b>	Misma muestra que en la fig. 4.13 después del ataque. Metal base y avance del crecimiento del óxido	63
<b>4.15</b>	Mapeo por elemento en la zona de la capa de óxido, de la imagen de la figura 4.14.	64
<b>4.16</b>	Presencia de grietas en la capa de óxido.	65
<b>4.17</b>	Análisis puntual de la matriz de la muestra por debajo del crecimiento de un pit. Análisis indicados por las flechas	66
<b>4.18</b>	Probeta 4. Puntos de análisis de las partículas de fase sigma	68
<b>4.19</b>	Mapeo por elemento en la zona de la figura 4.16	69
<b>4.20</b>	Diferentes capas del óxido. Probeta 5.	70
<b>4.21</b>	Mapeo por elemento de la imagen de la Figura 4.20.	71
<b>4.22</b>	Matriz austenítica con presencia de fase sigma.	72
<b>4.23</b>	a) Crecimiento del óxido dentro de la zona de la falla b) granos de fase sigma dentro de la matriz austenítica	73
<b>4.24</b>	Mapeo elemental de la Figura 4.23 b) correspondiente a la zona de falla.	74
<b>4.25</b>	Crecimiento del óxido dentro de la muestra 7. a) Vista general. La flecha indica la capa de plata para protección de la muestra. b) Acercamiento en la zona del óxido. La flecha indica una grieta.	75
<b>4.26</b>	Mapeo elemental de la figura 4.25 b)	75
<b>4.27</b>	Fase sigma cerca de la superficie. Se aprecian las microgrietas.	76
<b>4.28</b>	Identaciones de microdureza Vickers en la muestra 7	77



# ANEXO 1

Composición química nominal de los aceros inoxidable austeníticos,  
según AISI [9].

Type	UNS designation	Composition, %(a)							
		C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Other
<b>Austenitic Types</b>									
201	S20100	0.15	5.5–7.5	1.00	16.0–18.0	3.5–5.5	0.06	0.03	0.25 N
202	S20200	0.15	7.5–10.0	1.00	17.0–19.0	4.0–6.0	0.06	0.03	0.25 N
205	S20500	0.12–0.25	14.0–15.5	1.00	16.5–18.0	1.0–1.75	0.06	0.03	0.32–0.40 N
301	S30100	0.15	2.00	1.00	16.0–18.0	6.0–8.0	0.045	0.03	...
302	S30200	0.15	2.00	1.00	17.0–19.0	8.0–10.0	0.045	0.03	...
302B	S30215	0.15	2.00	2.0–3.0	17.0–19.0	8.0–10.0	0.045	0.03	...
303	S30300	0.15	2.00	1.00	17.0–19.0	8.0–10.0	0.20	0.15 min	0.6 Mo(b)
303Se	S30323	0.15	2.00	1.00	17.0–19.0	8.0–10.0	0.20	0.06	0.15 min Se
304	S30400	0.08	2.00	1.00	18.0–20.0	8.0–10.5	0.045	0.03	...
304H	S30409	0.04–0.10	2.00	1.00	18.0–20.0	8.0–10.5	0.045	0.03	...
304L	S30403	0.03	2.00	1.00	18.0–20.0	8.0–12.0	0.045	0.03	...
304LN	S30453	0.03	2.00	1.00	18.0–20.0	8.0–12.0	0.045	0.03	0.10–0.16 N
302Cu	S30430	0.08	2.00	1.00	17.0–19.0	8.0–10.0	0.045	0.03	3.0–4.0 Cu
304N	S30451	0.08	2.00	1.00	18.0–20.0	8.0–10.5	0.045	0.03	0.10–0.16 N
305	S30500	0.12	2.00	1.00	17.0–19.0	10.5–13.0	0.045	0.03	...
308	S30800	0.08	2.00	1.00	19.0–21.0	10.0–12.0	0.045	0.03	...
309	S30900	0.20	2.00	1.00	22.0–24.0	12.0–15.0	0.045	0.03	...
309S	S30908	0.08	2.00	1.00	22.0–24.0	12.0–15.0	0.045	0.03	...
310	S31000	0.25	2.00	1.50	24.0–26.0	19.0–22.0	0.045	0.03	...
310S	S31008	0.08	2.00	1.50	24.0–26.0	19.0–22.0	0.045	0.03	...
314	S31400	0.25	2.00	1.5–3.0	23.0–26.0	19.0–22.0	0.045	0.03	...
316	S31600	0.08	2.00	1.00	16.0–18.0	10.0–14.0	0.045	0.03	2.0–3.0 Mo
316F	S31620	0.08	2.00	1.00	16.0–18.0	10.0–14.0	0.20	0.10 min	1.75–2.5 Mo
316H	S31609	0.04–0.10	2.00	1.00	16.0–18.0	10.0–14.0	0.045	0.03	2.0–3.0 Mo
316L	S31603	0.03	2.00	1.00	16.0–18.0	10.0–14.0	0.045	0.03	2.0–3.0 Mo
316LN	S31653	0.03	2.00	1.00	16.0–18.0	10.0–14.0	0.045	0.03	2.0–3.0 Mo; 0.10–0.16 N
316N	S31651	0.08	2.00	1.00	16.0–18.0	10.0–14.0	0.045	0.03	2.0–3.0 Mo; 0.10–0.16 N
317	S31700	0.08	2.00	1.00	18.0–20.0	11.0–15.0	0.045	0.03	3.0–4.0 Mo
317L	S31703	0.03	2.00	1.00	18.0–20.0	11.0–15.0	0.045	0.03	3.0–4.0 Mo
321	S32100	0.08	2.00	1.00	17.0–19.0	9.0–12.0	0.045	0.03	5 × %C min Ti
321H	S32109	0.04–0.10	2.00	1.00	17.0–19.0	9.0–12.0	0.045	0.03	5 × %C min Ti
330	N08330	0.08	2.00	0.75–1.5	17.0–20.0	34.0–37.0	0.04	0.03	...
347	S34700	0.08	2.00	1.00	17.0–19.0	9.0–13.0	0.045	0.03	10 × %C min Nb
347H	S34709	0.04–0.10	2.00	1.00	17.0–19.0	9.0–13.0	0.045	0.03	8 × %C min – 1.0 max Nb
348	S34800	0.08	2.00	1.00	17.0–19.0	9.0–13.0	0.045	0.03	0.2 Co; 10 × %C min Nb; 0.10 Ta
348H	S34809	0.04–0.10	2.00	1.00	17.0–19.0	9.0–13.0	0.045	0.03	0.2 Co; 8 × %C min – 1.0 max Nb; 0.10 Ta
384	S38400	0.08	2.00	1.00	15.0–17.0	17.0–19.0	0.045	0.03	...