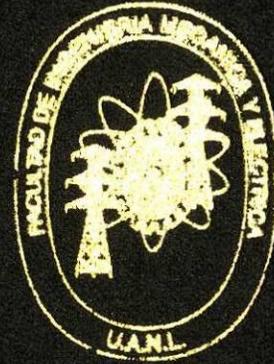


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA



OXIDACION Y DECARBURIZACION EN ACEROS
AL CARBONO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERO MECANICO METALURGICO

PRESENTA:

EDGAR IVAN MORALES BALBOA

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L.

ENERO DEL 2000

TL

TN750

.M6

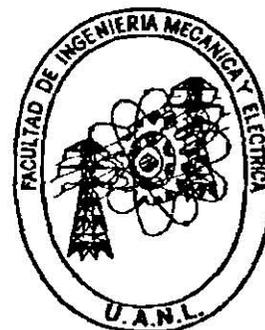
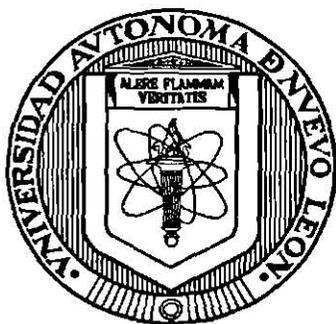
c.1



1080094982

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



OXIDACIÓN Y DECARBURIZACIÓN EN ACEROS AL CARBONO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERO MECÁNICO METALÚRGICO

PRESENTA

EDGAR IVÁN MORALES BALBOA

SAN NICALÁS DE LOS GARZA, N.L.

ENERO DEL 2000

TL
TN 750
M6
c.1

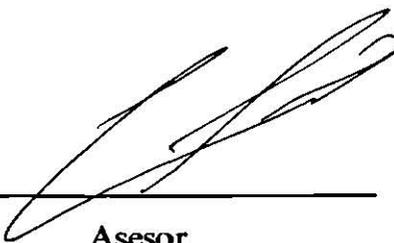


UNIVERSIDAD ATÓNOMA DE NUEVO LEÓN

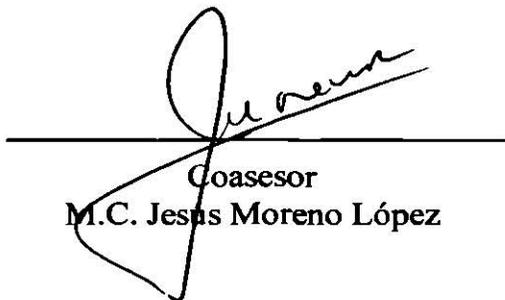
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis OXIDACIÓN Y DECARBURIZACIÓN EN ACEROS AL CARBONO realizada por EDGAR IVÁN MORALES BALBOA sea aceptada para su defensa como opción al grado de Ingeniero Mecánico Metalúrgico.

El comité de Tesis



Asesor
Dr. Rafael Colás Ortiz



Coasesor
M.C. Jesús Moreno López



Coasesor
M.C. Paulino Flores Saavedra

Agradecimientos .

A mis maestros y compañeros que durante mi formación académica supieron brindarme el apoyo y compartir sus conocimientos para poder lograr una de mis metas.

Mi sincero agradecimiento al Dr. Moisés Hinojosa Rivera por su ayuda y apoyo para la realización de ~~este~~ trabajo, al M.C. Jesús Garza Paz por sus consejos. Al Dr. Rafael Colás Ortiz por darme la oportunidad y confianza para realizar ~~este~~ trabajo.

Al Ing. Everardo Medina Ruiz por su gran amistad y apoyo brindado durante la elaboración de ~~esta~~ tesis.

Al Ing. Alejandro González y a la gente del laboratorio de Nemark por su tiempo y ayuda durante la elaboración de ~~este~~ trabajo.

Y principalmente a dios por haberme puesto en ~~este~~ camino.

Edgar I. Morales Balboa.

Dedicatoria.

A mis Hermanos Octavio Morales Balboa y Víctor E. Morales Balboa por siempre estar en mi corazón y haberme dado las fuerzas para superarme, a los señores Víctor Balboa Solís y Amalia Pallares de Morales por haberme dado la confianza y el apoyo para crecer.

A mi novia Luzema González Torres por siempre estar conmigo con su cariño, apoyo y devolverme las ganas de seguir esforzándome.

Edgar I. Morales Balboa.

Prólogo

Existe una tendencia fuertemente arraigada en la naturaleza por alcanzar, adaptar o ajustar cada uno de sus miembros en un estado de mínima energía, en el afán de obtener un equilibrio termodinámico. A lo largo de esta investigación se expone claramente de manifiesto esta característica, inherente a toda la materia.

Por otro lado, el hombre en su búsqueda briosa y continua por poseer un mejor entendimiento de los fenómenos que lo rodean, elabora modelos, cuantitativa y cualitativamente, que pronostiquen de la mejor manera un proceso. En este caso particular, se pretende modelar el mecanismo de oxidación, y especialmente la decarburización de aceros.

En un sistema, la aparición de estos mecanismos puede ser útil o nocivo para un proceso, siendo esto función del objeto definido para su operación. Lo que si es universal y fundamental es el contar con la destreza para ejercer el control, de la manera óptima y precisa del fenómeno; para ello es indispensable el conocer vasta y profundamente ambos mecanismos, sus interacciones físicas y químicas, tanto intrínsecas, como con su suprasistema.

El presente trabajo es una buena aproximación a la realidad, en el cual el lector obtendrá, una vez que haga una buena aprehensión del conocimiento aquí plasmado, una poderosa herramienta que apoyará en la comprensión del proceso de oxidación, y podrá mejorar el control en la decarburización de los aceros.

J.G. Paz.

Índice

Introducción	1
Capítulo 1. Corrosión a Temperatura Elevada.	3
1.1 La Fuerza Promotora.	3
1.2 Oxidación Parabólica.	13
Capítulo 2. Decarburización Superficial de los Aceros.	18
2.1 Acción de las Atmósferas de los Hornos sobre los Aceros.	18
2.2 Decarburización.	20
2.3 Influencia Decarburante de Diferentes Gases.	22
2.4 Estudio del Equilibrio de Diferentes Mezclas Gaseosas en las Atmósferas de los Hornos.	25
2.5 Diferentes Tipos de Atmósferas Usadas para el Tratamiento Térmico de los Aceros.	28
Capítulo 3. Modelo Matemático para la Oxidación y Decarburización en Aceros al Alto Carbono.	31
3.1 Modelación.	31
Capítulo 4. Procedimiento Experimental.	43
4.1 Introducción.	43
4.2 Metodología.	44
4.2.1 Selección del Material.	44
4.2.2 Preparación de Probetas.	44
4.2.3 Tratamiento Térmico.	45
4.2.4 Preparación Metalográfica.	45
4.2.5 Dureza Vickers.	46
4.2.6 Tamaño de Grano.	46
Capítulo 5. Resultados.	47
5.1 Pérdida de Espesor Debida a la Oxidación.	47
5.2 Determinación de la Zona Decarburada.	47
5.3 Curvas de Enfriamiento en el Tratamiento Térmico.	48

5.4 Tamaño de Grano.	48
5.5 Variación de Dureza.	48
Capítulo 6. Conclusiones y Recomendaciones.	49
6.1 Conclusiones.	49
6.2 Recomendaciones.	51
Apéndices.	52
Referencias.	75

Introducción

Hoy en día los procesos de fabricación del acero han tomado gran importancia para el estudio científico, el deseo por comprender los efectos ocurridos dentro de estos y el interés por mejorarlos, han llevado a gente relacionada en el área, a la investigación y desarrollo de nuevas y mejores opciones de fabricación, haciéndolos más productivos, además de resolver los problemas que presentan los procesos convencionales.

Como ejemplo dentro de la fabricación de productos de acero tales como varillas o barras que son trabajadas en línea o en grandes dimensiones, que al ser calentadas a altas temperaturas por un largo tiempo en hornos de diferentes tamaños y configuraciones, dependiendo el tipo de combustible y acero a ser laminado. En general, todos se trabajan con aire en exceso que aseguran una presión positiva y atmósferas oxidantes en el horno.

El uso de atmósferas oxidantes es justificado en términos de seguridad y, por este hecho la oxidación toma lugar en la superficie agotando el material, la pérdida por oxidación causa una serie de defectos superficiales. Tan importantes como la pérdida a la cedencia, que en algunos casos puede ser limitada alrededor de 1%, la oxidación en los aceros de medio carbono causa, además decarburización y la reacción de algunos otros productos laminados en caliente.

Por lo anterior, este problema no es fácil de solucionar. Pero el control de este, puede dar una idea de las pérdidas sufridas dentro del proceso, además de presentar una mejor calidad en los productos terminados. De esto parte el interés por desarrollar un modelo matemático que sea capaz de relacionar la oxidación con la decarburización en aceros recalentados bajo condiciones isotérmicas, así como en aceros que son sometidos a condiciones cambiantes de temperatura, además de calcular la magnitud y el perfil de concentración de la capa decarburada, la cual se forma cuando un acero de alto contenido de carbono es recalentado en atmósferas oxidantes. Por otro lado incluir que el crecimiento de la capa de óxido obedece una relación parabólica con el tiempo y que la variación con la temperatura del coeficiente de crecimiento depende exclusivamente de ella.

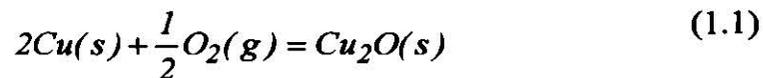
Con el presente trabajo, mediante la caracterización de probetas sometidas a tratamiento térmico de recocido se procederá a establecer la validez de las ecuaciones empleadas en la modelación de la cinética de oxidación y decarburización utilizadas para aceros perlíticos (ASTM-1080). Los resultados obtenidos en este trabajo permitirán establecer las posibles limitaciones y alcances de dicho modelo matemático.

Capítulo 1

Corrosión a Temperatura Elevada

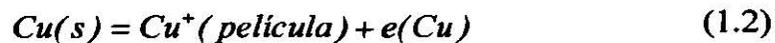
1.1 La Fuerza Promotora

A temperaturas elevadas, cuando el agua ya no es estable en la fase líquida, puede considerarse que la reacción de los metales con el ambiente ocurre a través de la combinación química directa. De este modo, por ejemplo, en aire seco, el cobre forma óxido cuproso:

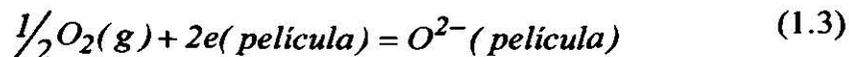


y así sucesivamente. Sin embargo, debido a que la mayoría de los productos de oxidación crecen como películas sólidas razonablemente coherentes, se desarrolla entonces una separación en el espacio de las reacciones simultáneas de oxidación y reducción:

En la interfase película/aire



En la interfase película/aire



y éstas semejan claramente a las reacciones anódica y catódica de la corrosión electroquímica, aun cuando los cationes se encuentran "solvatados" por un sólido iónico en vez de agua. De hecho, el proceso de oxidación también es electroquímico su fuerza electromotriz (fem) promotora ε dada por la ecuación^[1]

$$\varepsilon = -\Delta G/nF \quad (1.4)$$

De la ecuación (1.1) se ve que ΔG es evidentemente la energía libre de formación del óxido, en donde, para el caso Cu_2O , se toma la temperatura de interés. Cuando todos los productos y reactivos se encuentran en sus estados estándar (Raoultiano) de metal puro, óxido puro y presión parcial de oxígeno de 1 atm, $\Delta G = \Delta G^\theta = G^\circ$, la energía libre estándar de formación. Esta cantidad puede calcularse a partir de las tablas publicadas de ΔH^θ y S^θ a 298 K^[1], por ejemplo, tomando debida cuenta de cualesquier cambios de fase implícitos, en cualquier caso puede leerse directamente en el diagrama de Ellingham apropiado^[1]. Entonces tomando los datos a temperatura ambiente para $Cu_2O(s)$.

$$\Delta H^\theta(Cu_2O) = -167 \text{ kJ/mol}$$

$\Delta S^\theta(Cu_2O)$ para la reacción (1.1) se escribe como

$$\begin{aligned} S^\theta(Cu_2O) - 2S^\theta(Cu) - \frac{1}{2}S^\theta(O_2) &= 101 - 66 - 102.5 \\ &= -67.5 \text{ J/mol}^\circ K \end{aligned}$$

de modo que

$$\Delta G^\theta(800^\circ K) \approx -167 + (800 \times 0.0675) = -113 \text{ kJ/mol.}$$

De aquí usando la ecuación^[1] y reconociendo que μ_{MxOy}^θ es G_{MxOy}^\bullet para el óxido $MxOy$, se tiene que

$$\begin{aligned} \Delta G^\theta &= (yRT/2) \ln(p_{O_2}/p^\theta) & (1.5) \\ &= (RT/2) \ln(p_{O_2}/p^\theta) \text{ en el caso de } Cu_2O \end{aligned}$$

en el caso del Cu_2O . Y entonces se descubre que la presión parcial de oxígeno en equilibrio sobre Cu_2O y Cu sólidos a 800 K es

$$p_{O_2} = p^\theta \exp(-113000 \times 2) (8.31 \times 800)$$

Esto es, el cobre no se oxidará por debajo de esta presión de 2.10^{-15} atm, la cual se designa consecuentemente como la presión parcial de disociación del Cu_2O puro a 800 K^[1]. Algunos valores típicos de p_{O_2} (óxidos) y p_{S_2} (sulfuros) se enlistan en la Tabla 1.1.

Por supuesto, bajo condiciones de operación normal difícilmente se encuentran estados estándar por lo que el ΔG en la ecuación (1.4) debe corregirse debido a la actividad del cobre (si el metal es una aleación) la actividad de Cu_2O (si el óxido está contaminado o se encuentra disuelto) y la presión parcial de oxígeno. Si, en el ejemplo, el metal es un latón con $a_{Cu} = 0.6$, el óxido es básicamente Cu_2O puro

(puesto que en este caso, el cinc tiende a destilarse a 800K) y el oxígeno se encuentra a 10^{-4} atm^[1], entonces se obtiene la ecuación.

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^\theta + RT \ln \left[a_{Cu_2O} / a_{Cu}^2 (p_{O_2} / p^\theta)^{1/2} \right] \\ &= -113 + (8.31 \times 10^{-3} \times 800) \ln \left[1 / (0.36 \times 10^{-2}) \right] \\ &= -76 \text{ kJ}.\end{aligned}$$

Substituyendo en la ecuación (1.4)

$$\epsilon = -\Delta G / 2F = 76 / (2 \times 96.5) = 0.39V.$$

Tabla 1.1.-Presiones parciales de disociación (atm) de algunos óxidos y sulfuros puros^[1]

<i>Óxido</i>	600	$-\log(p_{O_2}/p^\theta)_{800}$	1000K
Cu ₂ O	21.9	14.7	10.3
NiO	32.7	22.1	15.7
FeO	38.5	26.9	19.9
Al ₂ O ₃	86.4	62.1	47.5

<i>Sulfuro</i>	600	$-\log(p_{O_2}/p^\theta)_{800}$	1000 K
NiS	6.1	2.4	-0.2
Cu ₂ S	7.6	2.7	2.1
FeS	9.0	4.8	2.3

Este resultado puede compararse con los 0.63 V que impulsan el proceso a temperatura ambiente^[1].

Se sabe que la velocidad de corrosión a temperatura ambiente está determinada principalmente por los sobrepotenciales en las regiones anódica y catódica, modificada ocasionalmente por una contribución de la resistencia del electrolito. En las figuras 1.1 y 1.2 esto puede resumirse mediante la ecuación de fem

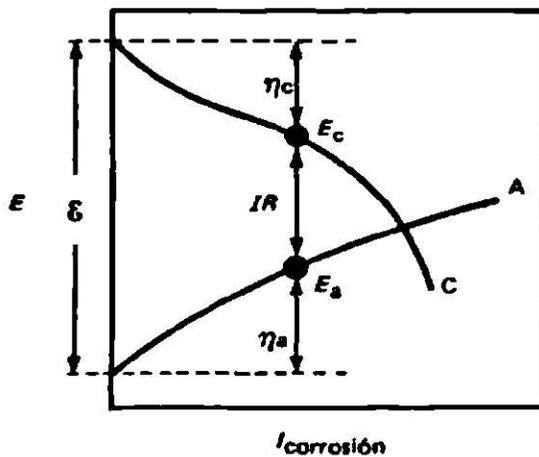


Fig. 1.1. Diagrama de Evans cuando se tiene resistencia electrolítica^[1].

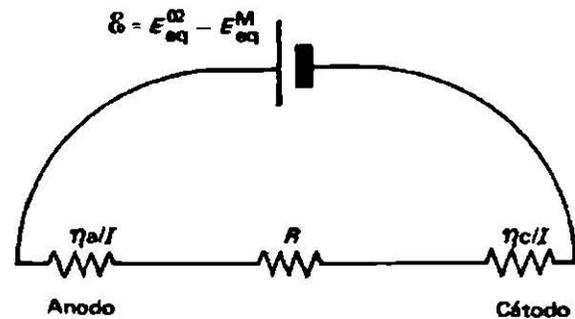


Fig. 1.2. Circuito eléctrico equivalente de la corrosión en agua aerada^[1].

$$\varepsilon = \eta_a + |\eta_c| + IR \quad (1.6)$$

Debido que las capas superficiales por lo general son aislantes efectivos a temperatura ambiente^[1], también se sabe que los metales tienden a corroerse con una rapidez efectiva constante, controlada por la transferencia de carga o por la difusión en el volumen (de oxígeno, por ejemplo) si es que no están presentes capas pasivas, o si tales capas existen, por el lentísimo transporte de cationes a través de una capa de espesor más o menos constante. En cualquier caso, el diagrama de Evans^[1] proporciona un medio para estimar esta rapidez constante, la cual se puede expresar analíticamente en casos simples de transporte de carga^[1].

Pero, a medida que aumenta la temperatura, también aumenta la rapidez de reacción, ecuación (1.7), los sobrepotenciales disminuyen notablemente y el transporte en la película se vuelve rápido. La transferencia de carga y la difusión iónica en agua se caracterizan por entalpías de activación aparentes de aproximadamente 40-55 kJ/mol^[1], mientras que el transporte iónico en películas de óxidos generalmente muestra una mayor entalpía de activación de aproximadamente 100-200 kJ/mol. Ahora, la ecuación de Arrhenius

$$k = A \exp(-\Delta H^* / RT) \quad (1.7)$$

donde puede redondearse para proporcionar el cociente de las constantes cinéticas a dos temperaturas distintas (siempre que el intervalo de temperatura sea lo suficientemente pequeño^[1]).

$$\ln(k_1/k_2) = -\frac{\Delta H^*}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H^*}{R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \quad (1.8)$$

Esto quiere decir que la rapidez relativa de reacción a 800 K y a temperatura ambiente en:

$$\text{Transferencia de carga } (\Delta H^* \sim 45 \text{ kJ/mol}): k_{800}/k_{298} = 10^{5 \pm 1}$$

$$\text{Transporte iónico en la película } (\Delta H^* \sim 150 \text{ kJ/mol}):$$

$$k_{800}/k_{298} = 10^{16 \pm 5}$$

Si por el momento se supone que los coeficientes preexponenciales A permanecen inalterados (suposición implícita en la ecuación (1.8)), esto equivale a la suposición de que los mecanismos de transferencia interfásial de carga y la conducción en la película son los mismos a temperatura elevada. Con tal suposición, los datos de las Tablas 1.3 y 1.4 indican que las densidades de corriente de intercambio a 800K estarán probablemente en exceso de 10^4 A/m^2 (esto es, $> 10^4 \text{ mm/año}^{[1]}$), y densidades de corriente limitantes de película pasiva (i_p) verdaderamente muy grandes, en la vecindad de 10^{17} A/m^2 para una película de unos cuantos nanómetros de espesor. Por supuesto, esta suposición básica no tiene fundamento.

En la interfase metal/película, el proceso de transferencia de carga implica un catión metálico en una red de un sólido iónico, en vez de un acu-ion que una doble película pasiva delgada, está sujeto a un gradiente de potencial eléctrico muy elevado (a través de un medio que cambia de composición rápidamente y que tal vez es muy sensible a la presencia de defectos superficiales en el metal subyacente), mientras que la conducción en escamas más gruesas (Tabla 1.2) tiene lugar a través de un gradiente de potencial menor en una película que se aproxima a la composición estequiométrica (nota 1.1). No obstante, la marcada diferencia de magnitud (10^4 contra 10^{17} A/m^2) indica que la cinética interfásial tiene probabilidad de ser determinante de la rapidez durante las etapas iniciales de crecimiento de la película. A medida de que la película se engrosa y se convierte en escama, se encuentra que los efectos interfásiales pueden ser ignorados y que la rapidez está dominada por procesos de difusión en la misma. Estos se hacen más lentos a medida que la reacción progresa.

Regresando ahora a la ecuación de la fem

$$\varepsilon = \eta_a + |\eta_c| + IR \quad (1.9)$$

se encuentra entonces que, una vez que se ha desarrollado una escama de espesor substancial, los sobrepotenciales de transferencia de carga son insignificantes. En todos los casos prácticos, la polarización por concentración puede ocurrir solamente en el ánodo y eso, sólo cuando la difusión de los átomos de metal reactivados desde el interior hasta la interfase metal/película puede volverse controlante

Tabla 1.2.- Algunos espesores típicos después de someter a oxidación en aire seco^[1]

<i>Metal</i>	<i>Temperatura °C</i>	<i>Tiempo</i>	<i>Espesor</i>
Hierro	20	100h	1-2nm
	400	8000h	5nm
	900	3min	70nm
		24h	0.6mm
Aluminio	20	1500h	3nm
	600	60h	200nm
Cobre	20	100h	2-3nm
	500	30min	500nm
	800	6h	20nm
Níquel	20	100h	2nm
	800	1h	450nm

de la cinética en aleaciones suficientemente diluidas. El sobrepotencial de concentración, está dado por

$$\eta = (RT/nF) \ln \left[\left(1 - \frac{i}{i_L} \right) (\gamma_i/\gamma_b) \right] \quad (1.10)$$

donde i_L es la densidad de la corriente limitante y γ_i/γ_b es el cociente de los coeficientes de actividad raoultianos de los átomos metálicos en la interfase y en el interior de la aleación, respectivamente. La ecuación de la corriente limitante está dada por la ecuación

$$i_L = nFx_M D_M / \delta_M \quad (1.11)$$

en donde x_M , D_M y δ_M son la concentración en el interior, la difusividad y el espesor de la película de difusión de los átomos de metal dentro de la aleación. Si se desprecia la corrección en el coeficiente de actividad y se sustituye la ecuación (1.10) en la (1.11).

$$\eta = (RT/nF) \ln \left(\frac{nFx_M D_M - i\delta_M}{nFx_M D_M} \right) \quad (1.12)$$

la cual tiende a cero cuando $x_M \rightarrow 1$ o cuando D_M es muy grande.

Si la difusión a través de la película de óxido obedece a la ley de Fick, como se demostrará en la siguiente sección, cuando la película tiene un espesor y su resistencia eléctrica es

$$R = R_i + R_e = y/kt_e \quad (1.13)$$

En donde R_i y R_e son las contribuciones de las resistencias iónicas y electrónicas, k es la conductividad de la capa y t_i y t_e son las fracciones de corriente transportadas por iones y electrones, respectivamente (esto es, los números de transporte iónico y electrónico). Así, en la figura 1.3, la celda de oxidación puede considerarse como una fem de $-\Delta G/nF$, ecuación (1.4), disipándose a través de una pequeña resistencia no lineal η/i , ecuación (1.10), y de la resistencia óhmica R , ecuación (1.13). La combinación de estas ecuaciones conduce a

$$i = -(1/y)(kt_e/nF)[RT \ln(\Delta i/i) + \Delta G] \quad (1.14)$$

donde $\Delta i/i$ representa al cociente de la ecuación (1.12) (cercano a uno). Esta ecuación muestra claramente como la rapidez i depende del espesor de la película y .

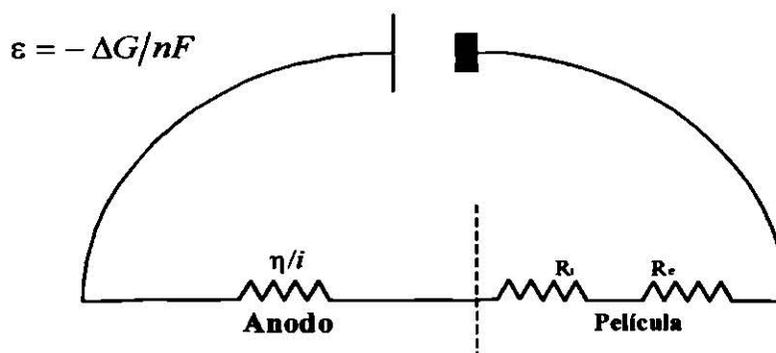


Fig1.3.- Circuito equivalente para la oxidación a temperatura elevada. R_i y R_e son las resistencias iónica y electrónica de la película superficial.

1.2 Oxidación Parabólica

Si bien las capas pasivas pueden estar ausentes durante la corrosión acuosa a temperatura ambiente, durante la corrosión a temperatura elevada invariablemente estará presente una película superficial. Esto significa que, para que la oxidación continúe, la película debe conducir no solamente cationes sino también electrones para el proceso catódico externo de reducción de oxígeno. Muchas películas de óxidos también conducen el anión oxígeno, de manera que el proceso global puede representarse como se ilustra en la figura 1.4. El plano en el que ocurre el crecimiento de la película es P. Se ilustra aquí localizado dentro de la película misma pero puede igualmente encontrarse ya sea en la interfase óxido/O₂ (si $t_O < t_M$ esto es, si la capa conduce predominantemente debido al transporte catiónico de M^{n+} en vez de O^{2-}) o en la interfase metal/película (si $t_M < t_O$). Por supuesto, la suma de los números de transporte iónico y electrónico debe ser igual a la unidad:

$$t_M + t_O + t_e = 1 \quad (1.15)$$

El mecanismo de transporte a través de una película coherente, esto es, una película libre de hendiduras y cavidades, consiste de una combinación de difusión bajo un gradiente de concentración (actividad) y migración eléctrica bajo un gradiente de potencial. Sin embargo, la movilidad u_i de la especie i la cual transporta con ella $n_i F$ coulombios/mol, está relacionada con la difusividad D_i mediante la relación de Nernst-Einstein

$$u_i = (n_i F / RT) D_i \quad (1.16)$$

de manera que el flujo Q_i (moles/m²s) de la especie con concentración c_i (moles/cm³) a través de una película de espesor y , es

$$\begin{aligned} Q_i &= -D_i(\Delta c_i / y) + u_i c_i (\varepsilon - \eta) / y \\ &= -(D_i / y) [\Delta c_i - (n_i F c_i / RT)(\varepsilon - \eta)] \end{aligned} \quad (1.17)$$

y Q es evidentemente proporcional sólo a D/y para cada una de las especies. Dado que la rapidez de aumento de espesor de la película es directamente proporcional al flujo de carga, se tiene que

$$dy/dt = K/y \quad (1.18)$$

de acuerdo con la ecuación (1.14). Integrando e igualando la constante de integración a cero, se obtiene

$$\boxed{y^2 = K_p t} \quad (1.19)$$

$$(k_p = 2K)$$

esta es la ley parabólica de la oxidación. La mayoría de los metales la exhiben dentro de un intervalo limitado de temperaturas. En la Tabla 1.3 se enlistan valores de constante de rapidez k_p .

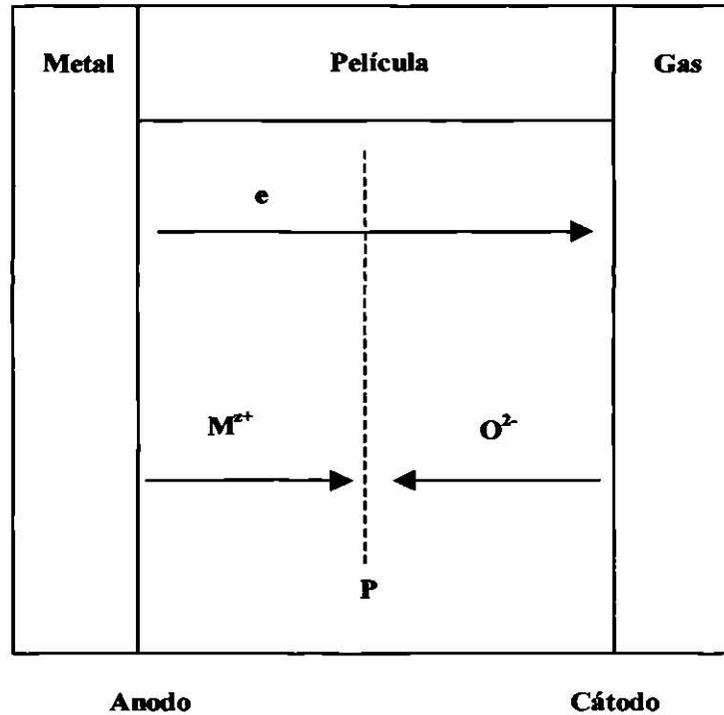


Figura 1.4 Proceso de oxidación esquemático. P= plano de crecimiento.

Es posible predecir k_p basándose en la ecuación (1.17), si bien una derivación más simple se ilustra enseguida (nota 1.2). Hay que reconocer primero que si bien las conducciones iónica y electrónica se efectúan a través de trayectorias distintas a través de una película, se encuentran íntimamente interrelacionadas, sin que una de ellas sea posible sin la presencia de la otra. Hablando eléctricamente, esto implica que las dos trayectorias se encuentran en serie, figura 1.1:

$$R = R_i + R_e \quad (1.20)$$

Tabla 1.3 Algunas constantes cinéticas parabólicas en la ecuación $y^2 = K_{pt}$. La columna final de la densidad de corriente de corrosión, en megaamperes por metro cuadrado, para una película de $3\text{nm}^{[1]}$.

<i>Metal</i>	<i>Producto</i>	<i>Condición</i>	<i>* - log K_p (m²/s)</i>		<i>i</i> <i>MA/m²</i>
			<i>Experim.</i>	<i>Calc</i>	
Plata	Ag ₂ S	490K	8,66	8,48	5300
	AgBr	470K	13,13	13,28	0,13
Cobre	CuI	470K	12,24	12,19	1,1
	Cu ₂ O	1270K, 10 ^{-1.1} atm	11,15	11,12	21
	Cu ₂ O	1270K, 10 ^{-3.5} atm	11,6	11,62	7,3

Si se define a k como la conductancia de la película, la conductancia iónica es entonces $k(t_M + t_O)$ y la conductancia electrónica es kt_e de donde, por unidad de área de espesor de película y .

$$R_I = y/k(t_M + t_O) \text{ y } R_e = y/kt_e \quad (1.21)$$

De las ecuaciones (1.13), (1.15) y (1.21)

$$R = y/kt_e(t_M + t_O) \quad (1.22)$$

la cual se utilizó en una forma ligeramente distinta en la ecuación (1.13). Si se necesitan nF coulombios para formar 1 mol de óxidos con una masa molecular relativa de M y una densidad ρ , entonces

$$dy/dt = (i/nF)(M/\rho)$$

la cual, usando la ley de Ohm

$$i = (\varepsilon - \eta) / R = -\Delta G / nFR \text{ para } \eta < \varepsilon \quad (1.23)$$

se convierte en

$$\frac{dy}{dt} = -\frac{\Delta G \cdot M k_e (t_M + t_O)}{(nF)^2 \rho} (1/y) \quad (1.24)$$

Como se verá más adelante, tanto k como ΔG dependen de la presión parcial de oxígeno. Las ecuaciones (1.18) y (1.24) son directamente comparables e indican que, a partir de un conocimiento de G° y de las propiedades de la capa, es posible predecir la constante cinética k_p en la ecuación (1.19). Los valores experimentales y pronosticados se comparan en la Tabla 1.3. El acuerdo confirma el modelo y demuestra que, mientras más estable es el producto de corrosión, más rápidamente se forma inicialmente. La columna final da los valores de la densidad de corriente de corrosión derivada de k_p cuando el espesor de la película es comparable con el de una película pasiva en corrosión acuosa. Puede verse que ésta se encuentra en la región entre $10^5 - 10^9 \text{ A/m}^2$. Un cálculo del tipo de Arrhenius basado en corrientes de capa pasiva a temperatura ambiente, ecuación (1.19), predice que para las temperaturas y presiones implicadas, la corriente debiera encontrarse entre 10^4 y 10^{11} A/m^2 . Este acuerdo es suficientemente bueno como para indicar que los procesos controladores de la cinética de conducción a través de la película son cinéticamente similares a los que se encuentran durante la corrosión acuosa.

Capítulo 2

Decarburación Superficial de los Aceros

2.1 Acción de las Atmósferas de los Hornos Sobre los Aceros

Con frecuencia, durante el calentamiento de los aceros a alta temperatura se modifica la composición de la capa periférica de los lingotes, palanquillas, piezas, barras, etc., por la acción de las atmósferas de los hornos, que algunas veces llegan a ocasionar graves problemas en los procesos de fabricación.

Debido a la acción del oxígeno contenida en el aire, o bien, de los gases oxidantes, se produce la oxidación del hierro sobre las capas superficiales con formación de cascarilla (óxido de hierro), que envuelve todo el material y que, cuando se presenta en gran cantidad, se separa con relativa facilidad.

Este óxido origina importantes pérdidas de material, dando lugar a irregularidades superficiales, que impiden el suministro de barras y perfiles con pequeñas tolerancias dimensionales. Además, dificulta el trabajo mecánico de los aceros, como el embutido, la rápida y fácil sujeción de las barras con mordazas en las máquinas automáticas, entre otras cosas.

La decarburización superficial es una pérdida del carbono de las zonas periféricas de los aceros, que se produce a altas temperaturas bajo la acción de determinadas mezclas gaseosas (Figura 2.1). Este fenómeno tiene poca importancia en los aceros de construcción de muy bajo contenido en carbono, destinados a la fabricación de chapas, o perfiles; pero tiene una influencia decisiva en los aceros de herramientas de 0.70 a 1.40 % de carbono que se emplean para la fabricación de sierras, brocas, limas, hojas y navajas de afeitar, etc. Estas herramientas deben de quedar con durezas muy elevadas, las cuales no se pueden conseguir cuando existen pequeñas decarburaciones superficiales.

La decarburación en estos aceros es, sin duda, uno de los fenómenos que más dificultades ofrece a los fabricantes de herramientas. Zonas decarburadas en el recocido, que no se han eliminado en el mecanizado, y superficies que al templar se han decarburado y que, por tanto, no adquieren la dureza conveniente, después del temple, son accidentes que con frecuencia ocurren en la preparación de troqueles, cuchillas, escariadores, etc., y que ocasionan grandes perjuicios y trastornos.

La decarburación superficial tiene también gran importancia en ciertas piezas como ejes, cigüeñales, bielas, palieres, muelles, etc., fabricadas con aceros de 0.30 a 0.70% de carbono, que deben resistir trabajos de fatiga. Menos conocida esta decarburación que la de los aceros de alto contenido de carbono, no es por eso menos peligrosa.

Al efectuar ensayos con piezas templadas en baños de sales (sin decarburación) y con piezas templadas en hornos eléctricos de mufla, que al permanecer durante

media hora a 850°C, se ha observado repetidas veces, que la duración de las primeras piezas era de 500 a 900 veces mayor que la de las últimas^[2].

En los muelles también ejerce un efecto muy perjudicial la decarburación superficial. Por ello debe de evitarse completamente este defecto en la fabricación de muelles de calidad. La resistencia a la fatiga de un acero decarburado, es frecuentemente el 40 ó 70 % de la del mismo acero sin decarburación^[2].

El mal comportamiento de los aceros decarburados es debido a que la ferrita de las zonas periféricas (Fig. 2.1) tiene una resistencia muy baja (28 a 32 kg/mm²), muy inferior a la del resto del material, que suele variar de 80 a 150 kg/mm² y en ella se produce pequeñas grietas, donde se inicia la rotura por fatiga de las piezas.

La carburación superficial del acero es un accidente poco frecuente, que ocasiona menos dificultades y entorpecimientos en la industria, que la oxidación y decarburación superficial.

2.2 Decarburación

Branley y Allen^[2], definen la decarburación como una pérdida de carbono en la superficie del acero, que origina luego una difusión de carbono del interior al exterior, que tiende a reemplazar al carbono perdido. Al producirse la decarburación, el carbono se difunde de una región de gran concentración, de la misma manera que

el calor se transmite de un cuerpo caliente a otro frío. La intensidad de la decarburación depende de la presión parcial de los elementos carburantes en la atmósfera y de la presión parcial del carbono del acero.

Los agentes activos de la decarburación son precisamente los gases, pudiendo producirse la pérdida de carbono por oxidación o por reducción. La oxidación se produce por la acción del oxígeno o de los gases oxidantes de las atmósferas de los hornos. El oxígeno, vapor de agua y anhídrido carbónico, son los gases que generalmente hacen desaparecer el carbono de los aceros por oxidación. La separación del carbono por reducción ocurre generalmente por la acción del hidrógeno húmedo, que es uno de los decarburantes más enérgicos. Resumiendo, se ve que los principales gases, capaces de decarburar el acero son el hidrógeno, oxígeno, anhídrido carbónico y el vapor de agua.

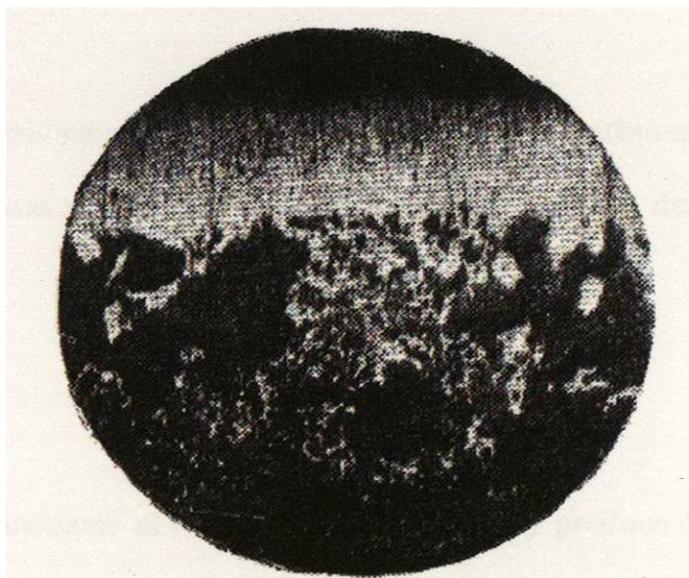


Fig 2.1. Decarburación superficial producida en un acero de 1% de C, por recocido a 800°C, durante 8 horas en un horno eléctrico de mufla. En la zona superficial se ve una franja blanca de ferrita de 0.11 mm de espesor.

2.3 Influencia Decarburante de Diferentes Gases

Hidrógeno H₂.- El hidrógeno puro y seco es ligeramente decarburante. Con 0.35 gr. de vapor de agua por metro cúbico, el hidrógeno no decarbura el acero y, en cambio, con cantidades de vapor de agua inferiores y superiores a 0.35 gr. por metro cúbico, es un decarburante activísimo^[2].

La decarburación ocurre según la reacción

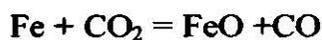


En la Figura 2.2 se muestra el resultado del trabajo hecho en probetas de acero de 1.1% de carbono, calentados a 800°C y sometidos a la acción de diferentes atmósferas de hidrógeno y vapor de agua durante 55 horas. En ella se aprecia con toda claridad la acción decarburante del hidrógeno seco y del hidrógeno con concentraciones de 1.77 y 5.31 gramos de vapor de agua por metro cúbico.

Anhidrido Carbónico CO₂.- Puede actuar como decarburante y oxidante. Su acción decarburante se verifica al reaccionar con el carbono de la cementita en la siguiente forma:



Actúa como oxidante al reaccionar con la ferrita y produce óxido de carbono y óxido de hierro



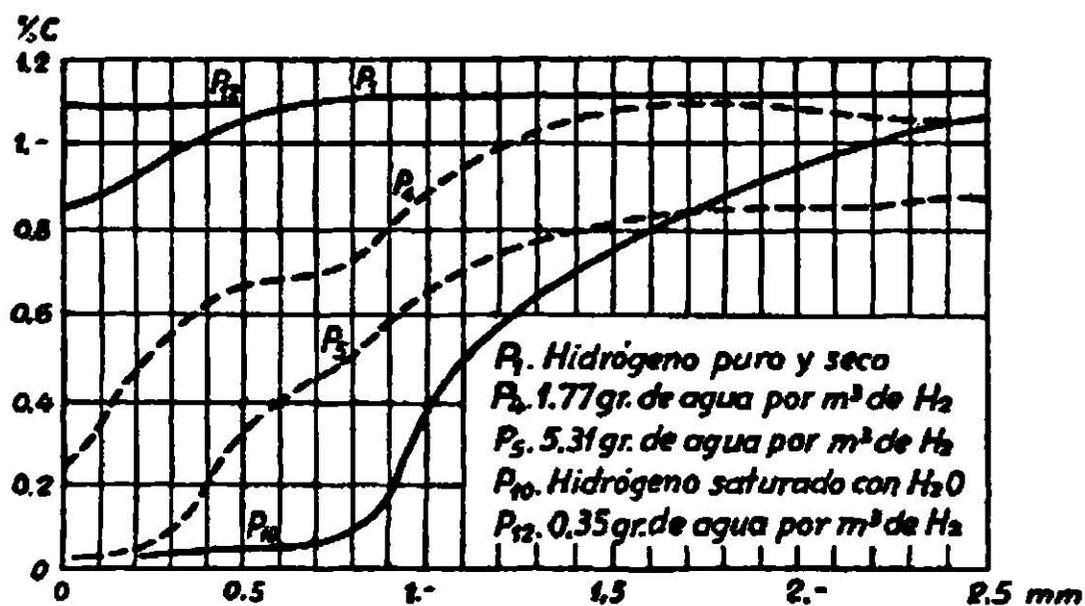
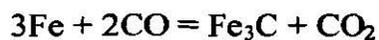


Fig 2.2. Decarburaciones producidas en un acero de 1.1% de carbono por recocido a 800°C durante 55 horas, en diversas atmósferas de hidrógeno.

Monóxido de Carbono CO.- A elevada temperatura reacciona con la ferrita formando carburo de hierro y es considerado generalmente como un gas carburante de acuerdo con la ecuación



actúa también, en algunos casos, como decarburante en los aceros de muy alto contenido de cromo.

Vapor de Agua.- Es un oxidante y decarburante energético actúa como oxidante al reaccionar con la ferrita y producir óxido de hierro^[2]. Pequeñas cantidades de vapor de agua en las atmósferas de los hornos, favorecen la decarburación de los aceros^[2]. Al combinarse con el CO produce la clásica reacción del vapor de agua^[2]

Nitrógeno.- El nitrógeno puro y seco es muy poco decarburante. Pero cuando contiene pequeñas cantidades de vapor de agua se vuelve decarburante.

Oxígeno.- Reacciona lo mismo que el vapor de agua con el carbono del acero y de la ferrita, actuando por tanto como agente decarburante y oxidante^[2]. El oxígeno debe, por tanto, eliminarse de todas las atmósferas protectoras.

En la siguiente lista aparecen colocados por orden de actividad decreciente, los diferentes gases o atmósferas que suelen estar en los hornos en contacto con el acero a elevada temperatura y que ejercen una acción decarburante u oxidante.

Gases y atmósferas decarburantes.	Gases y atmósferas oxidantes.
Hidrógeno húmedo.	Oxígeno puro.
Atmósferas reductoras de los hornos.	Vapor de agua.
Vapor de agua.	Gases quemados oxidantes.
Gases quemados reductores.	Aire.
Aire atmosférico.	Anhídrido carbónico.
Anhídrido carbónico.	

2.4 Estudio del Equilibrio de Diferentes Mezclas Gaseosas en las Atmosferas de los Hornos

Entre los diversos gases que existen en las atmósferas de los hornos, el CO, CO₂, H₂O, CH₄ y H₂, son sin duda los que ejercen influencia más decisiva. En las Figuras 2.3 y 2.4 se pueden ver las curvas que señalan el equilibrio de los gases CO-CO₂ y H₂O-H₂ a diferentes temperaturas, que sirven para conocer la posible carburación, decarburación o formación de cascarilla en los aceros.

De acuerdo con las curvas de la Figura 2.3-a, a 750°C con una concentración $\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}}$ inferior a 0.26 no se decarbura, ni se forma cascarilla en el acero. A la misma temperatura si esa relación está comprendida entre 0.26 y 0.60, la atmósfera decarbura, pero no oxida el acero. Por fin, cuando la relación $\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}}$ es superior a 0.60, el acero se decarbura y además se forma cascarilla.

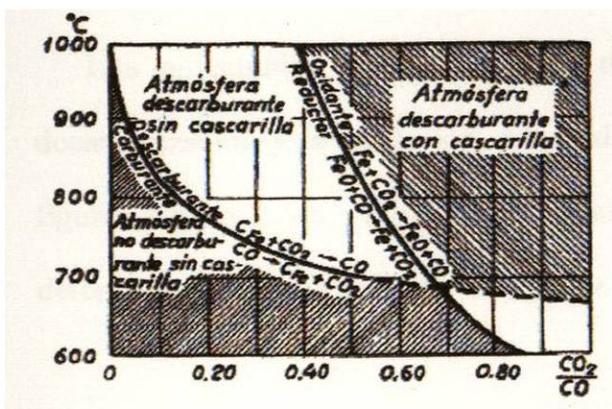


Figura 2.3-a.

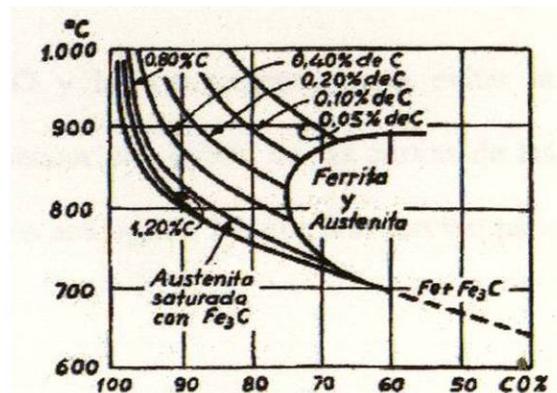


Figura 2.3-b.

Diagramas de equilibrio de las reacciones gas-acero

Oxidación y decarburización de los aceros por mezclas gaseosas de CO y CO₂ (CO + CO₂ = 100). Las curvas de la figura 426-a se refieren a aceros en los que la austenita está saturada de Fe₃C.

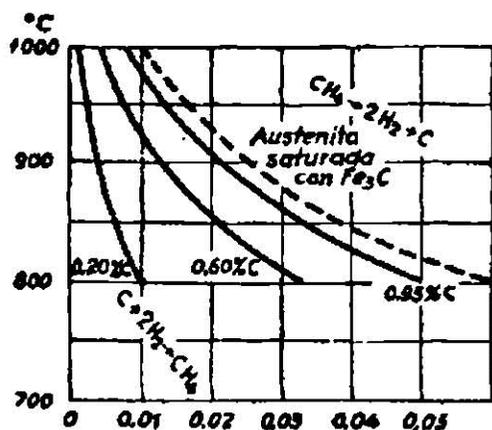


Figura 2.4-a.

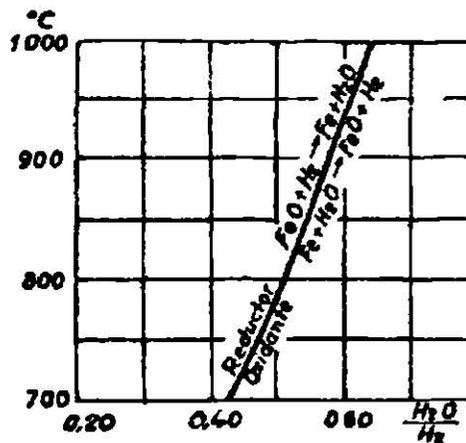


Figura 2.4-b.

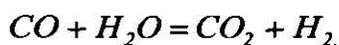
Diagramas de equilibrio de las reacciones gas-acero
Oxidación y decarburización de los aceros por el H₂ y H₂O.

Para los aceros de bajo contenido de carbono las condiciones que hay que cumplir para evitar la decarburización se señalan en la Figura 2.3-b, y son algo diferentes que las que corresponden a los aceros de elevado contenido en carbono, en los que a la temperatura de tratamiento la austenita se encuentra saturada de carburo de hierro (Fe₃C).

Los porcentajes de CH₄ y H₂ y de H₂O y H₂ convenientes para evitar la decarburización y la oxidación, se pueden conocer con ayuda de las curvas de las figuras 2.4-a y 2.4-b, empleando razonamientos análogos a los que han servido para determinar los porcentajes de CO₂ y CO.

Las condiciones de equilibrio explicadas anteriormente, se refieren a las mezclas gaseosas CO₂-CO y H₂O-H₂ consideradas aisladamente. Pero como en la práctica con frecuencia esos cuatro gases suelen formar todos juntos parte de las atmósferas

de los hornos, hay que tener en cuenta que pueden reaccionar entre sí, de acuerdo con la reacción del vapor de agua:



y modificarse las condiciones que aisladamente eran favorables.

Para conseguir que no haya decarburizaciones, ni oxidaciones y evitar cambios en la composición de los gases, debe conseguirse que la composición de la mezcla gaseosa cumpla las condiciones de equilibrio que se han señalado anteriormente y, además, que la reacción del vapor de agua esté en equilibrio. Este equilibrio se alcanzará cuando la relación de presiones parciales de los cuatro gases sea igual a la constante de equilibrio de la reacción del vapor de agua a la temperatura correspondiente^[2].

Como en la práctica la temperatura de tratamiento suele ser fija, lo será también la constante K de equilibrio. Para un tipo de atmósfera determinado, hay que estudiar las concentraciones de CO y CO₂ convenientes para el tratamiento y luego señalar la relación entre H₂O y H₂ conveniente. En el caso de que la relación de las concentraciones de los diferentes gases sean aceptables independientemente, hay que estudiar el equilibrio de la reacción del gas de agua. Como de todos los factores que intervienen en la misma, el que en general puede variar con más facilidad es la concentración del vapor de agua, ya que se modifica sólo por enfriamiento o desecación, será, en general, el que convendrá reducir hasta el máximo posible, cuando la reacción del gas de agua tienda a modificar las concentraciones iniciales de

los gases y haya con ello peligro de decarburización u oxidación. En el recocido de los aceros de elevado contenido de carbono, al aumentar la concentración del vapor de agua tenderá a disminuir la de CO y habrá peligro de decarburización.

Se comprende, por tanto, fácilmente, que después de encajadas inicialmente dentro de unos límites aceptables la composición de las mezclas gaseosas que componen las atmósferas controlada, la concentración del vapor de agua servirá para controlar su comportamiento. Pero en la práctica, como es difícil conocer el porcentaje de vapor de agua en una mezcla gaseosa, es necesario hacer esa consideración en función del punto de rocío, que es una característica relativamente fácil de hallar. Por tanto, para saber en cada caso si se alcanza el porcentaje máximo admitido de vapor de agua, bastará saber si el punto de rocío es inferior o superior a una temperatura determinada.

2.5 Diferentes Tipos de Atmósferas Usadas para el Tratamiento Térmico de los Aceros

En la Tabla 2.1 se dan las condiciones de las atmósferas de uso más corrientes clasificadas en tres grupos principales. Al primer grupo le pertenecen las atmósferas preparadas para la combustión o disociación de gases combustibles. Al segundo grupo pertenecen las atmósferas derivadas de la disociación del amoníaco anhidro. En el tercer grupo están incluidas todas las atmósferas que se obtienen por otros procedimientos diferentes de los señalados en los grupos anteriores.

En el primer grupo de atmósferas preparadas con gases combustibles, hay cuatro tipos principales: las dos primeras, que se obtienen por combustión de gases y se diferencian entre sí únicamente por el grado de combustión; en la primera, la combustión es total y en la segunda, la combustión es incompleta. En la tercera y cuarta, se obtienen por disociación de gases combustibles y se diferencian también por el grado de disociación. Luego dentro de cada una de las clases, hay una serie de tipos que se diferencian entre sí por el procedimiento y el grado de desecación empleados y también por el grado de eliminación del CO_2 , SH_2 o de enriquecimiento de la atmósfera por la adición de hidrocarburos.

En el segundo grupo de atmósferas derivadas del amoníaco, hay tres clases: la primera, preparada por disociación del amoníaco anhidro y las otras dos por la combustión parcial o total del amoníaco disociado.

Por fin, en el tercer grupo, están incluidos el nitrógeno y el hidrógeno utilizados con diferentes grados de desecación y las atmósferas que utilizan como gas base, el obtenido en gasógeno de carbón de madera, desecado y eliminado el CO_2 .

Los subíndices c , r y d que se usan en la Tabla 2.1 indican el grado de eliminación del agua en cada atmósfera, c quiere decir que el agua se ha eliminado por condensación, r por refrigeración y d por la acción de la alúmina o gel de sílice, la letra d indica que se han utilizado las tres etapas de desecación.

Grupos de Atmósferas y Clases	COMPOSICIÓN							MÉTODO DE PREPARACIÓN
	CO	H ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂	CH ₄		
Grupo I				Punto de rocío				
1.....	0.0-3.5	0.1-4	5.0-14	Sat	hasta 75	0.0	Gases combustibles completamente quemados	
1 A, c,.....	0.0-3.5	0.1-4	5.0-14	15.6°	hasta 80	0.0	Clase 1 eliminada el agua por condensación superficial	
1 A, r,.....	0.0-3.5	0.1-4	5.0-14	4.4°	hasta 81	0.0	Clase 1 eliminada el agua por refrigeración	
1 A, d,.....	0.0-3.5	0.1-4	5.0-14	-29°	hasta 81.5	0.0	Clase 1 eliminada el agua por desecación	
1 A, c, r, d,.....	0.0-3.5	0.1-4	5.0-14	-54°	82+	0.0	Clase 1 eliminada el agua por los 3 métodos anteriores	
1 B, d,.....	0.0-3.5	0.1-4	0.0	-54°	99.9+	0.0	Clase 1 seco y libre de CO ₂ y SH ₂ (Nitrógeno puro)	
1 C (B,d),.....	0.0-3.5	0.1-4	0.0-14	hasta -54°	hasta 89	1-10	Clase 1 enriquecido, seco y eliminado el CO ₂	
2.....	4.0-12	3.0-24	4.0-9	Sat	hasta 70	0.0-0.5	Gases combustibles completamente quemados	
2 A, c, r, d,.....	4.0-12	3.0-24	4.0-9	hasta -54°	hasta 88	0.0-0.5	Clase 2 eliminada el agua	
2 B, d,.....	4.0-12	3.0-24	0.0	-54°	hasta 92	0.0-0.5	Clase 2 seco y libre de CO ₂ y SH ₂	
2 C (B,d),.....	4.0-12	3.0-24	0.0-9	hasta -54°	hasta 91	0.5-10	Clase 2 enriquecido, seco y libre de CO ₂	
3.....	16-32	20-35	1.0-4	54°	hasta 60	0.5-1	Gases combustibles completamente disociados	
3 A, c, r, d,.....	16-32	20-35	1.04-4	hasta -54°	hasta 68	0.5-1	Clase 3 eliminada el agua	
3 B, d,.....	16-32	20-35	0.0	-54°	hasta 70	0.5-1	Clase 3 seco y libre de CO ₂ y SH ₂	
3 C (B,d),.....	16-32	20-35	0.0-4	hasta -54°	hasta 69	0.5-10	Clase 3 enriquecido, seco y libre de CO ₂	
4.....	25-38	28-44	0.2-1.5	-12°	hasta 50	0.5-2	Gases combustibles completamente disociados	
4 A, r, d,.....	25-38	28-44	0.2-1.6	hasta -54°	hasta 50	0.5-2	Clase 4 eliminada el agua	
4 B, d,.....	25-38	28-44	0.0	-54°	hasta 50	0.5-2	Clase 4 seco y libre de CO ₂ y SH ₂	
4 C (B,d),.....	25-38	28-44	0.0-1.5	hasta -54°	hasta 50	0.5-10	Clase 4 enriquecido, seco y libre de CO ₂	
Grupo II								
5.....	0.0	75	0.0	hasta -51°	-25	0.0	Amoniaco anhidro, disociado catalíticamente	
5 A, d,.....	0.0	75	0.0	-54°	-25	0.0	Clase 5 desecado y eliminado el H ₂ O y NH ₂	
5 C, d,.....	0.0	75	0.0	-54°	-25	0.5-10	Clase 5 enriquecido y libre de H ₂ O y NH ₃	
6.....	0.0	2-50	0.0-0.1	hasta -6.6°	hasta 74	0.0	Amoniaco disociado parcialmente quemado	
6 C,.....	0.0	2-50	0.0-0.1	hasta -6.6°	hasta 74	0.5-10	clase 6 enriquecido para carburación (muy poco uso)	
7.....	0.0	0.0-1	0.0-0.4	hasta -1.1°	hasta 60	0.0	Amoniaco disociado completamente quemado	
7 A, d,.....	0.0	0.0-1	0.0-0.4	-54°	hasta 99	0.0	Clase 7 eliminada el agua	
7 B, d,.....	0.0	0.0-1	0.0-0.4	-54°	-99.9+	0.0	Clase 7 secado y elim. Toda traza de CO ₂ (N ₂ puro)	
7 C (B,d),.....	0.0	0.0-1	0.0-0.4	hasta -54°	hasta 99.9	0.5-10	Clase 7 enriquecido, secado y libre CO ₂	
Grupo III								
8.....	0.0	0.0	0.0	-12.2°	99.8	0.0	Nitrógeno comercial trazas de O ₂	
8 A, d,.....	0.0	0.0	0.0	-54°	99.99+	0.0	Nitrógeno seco con trazas de O ₂	
9.....	0.0	99	0.0	-6.6°	trazas	0.0	Hidrógeno comercial	
9 A, d,.....	0.0	99.99+	0.0	-54°	trazas	0.0	Hidrógeno comercial seco	
10.....	0.0-34	0.0-2.5	0.1-21	-12.2°, 9.9°	hasta 76	0.0-0.7	CO preparado en gasógeno de carbón vegetal	
10 A, d,.....	0.0-34	0.0-2.5	0.1-21	-54°	hasta 76	0.0-0.7	Clase 10 secado para eliminar el H ₂ O	
10 B, d,.....	0.0-34	0.0-2.5	0.0	-54°	hasta 76	0.0-0.7	Clase 10 secado eliminado el CO ₂	
10 C (B,d),.....	0.0-34	0.0-2.5	0.0-21	hasta -54°	hasta 76	0.5-10	Clase 10 enriquecido y libre de CO ₂ y H ₂ O	

Capítulo 3

Modelo Matemático para la Oxidación y Decarburización en Aceros al Alto Carbono.

3.1 Modelación

La profundidad de decarburización se evalúa a partir del cálculo de los cambios en la concentración de carbono en los aceros al ser recalentados. Se supone que la rapidez de transferencia de masa por unidad de área (F) está dada por la primera ley de Fick^[3] que, en una dimensión, se escribe como:

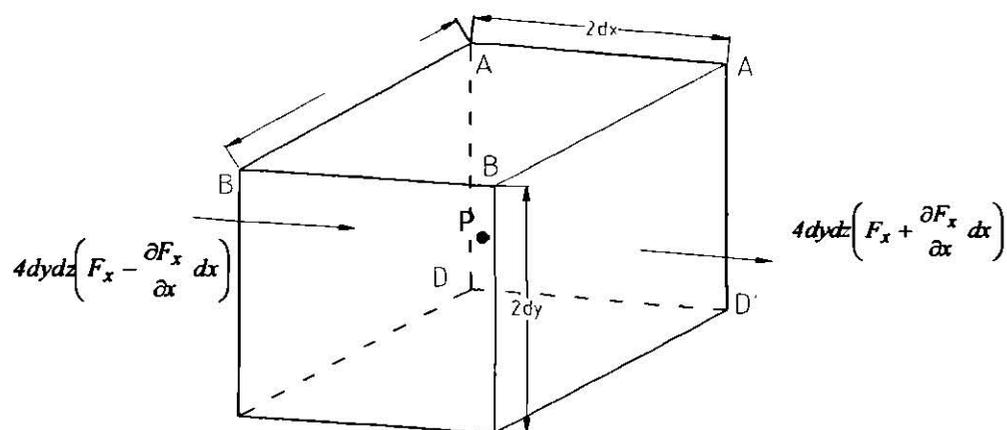


Fig. 3.1 Difusión en una dimensión en un volumen dado.

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.1)$$

donde C es la concentración, x es la distancia y D el coeficiente de difusión.

La ecuación diferencial para la difusión en un medio isotrópico puede derivarse para obtener el flujo de material a través de un elemento cuyo lado es paralelo al eje de coordenadas (x) de dimensiones $2dx$, $2dy$ y $2dz$, según se muestra en la Fig. 3.1. Si la concentración del elemento que difunde al punto central del elemento P es C, entonces la rapidez con la que la sustancia entra al cuerpo a través de la cara ABCD en el plano $x-dx$ es:

$$J_i = 4dydz \left(F_x - \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right) \quad (3.2)$$

donde j_i es el flujo de entrada. de manera similar, la pérdida por difusión de las especies a través de la cara A'B'C'D' está dada por:

$$J_o = 4dydz \left(F_x + \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right) \quad (3.3)$$

la contribución neta de los elementos a lo largo de x (J_x) es igual a:

$$J_x = -8dx dy dz \frac{\partial F_x}{\partial x} \quad (3.4a)$$

el flujo a lo largo de otras direcciones se puede obtener por:

$$J_y = -8dx dy dz \frac{\partial F_y}{\partial y} \quad (3.4b)$$

$$J_z = -8dx dy dz \frac{\partial F_z}{\partial z} \quad (3.4c)$$

el flujo al que cada cantidad de sustancias difunde dentro del elemento de cambio está dado por:

$$J_T = -8 dx dy dz \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.5)$$

el cambio de la concentración en función del tiempo, en condiciones dimensionales entra dado por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \quad (3.6)$$

si el coeficiente de difusión, ecuación (3.1), es constante, la ecuación (3.6) es convertida a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (3.7)$$

en este caso, sin embargo, D depende de la concentración, por lo que la ecuación (3.7) y debe ser escrita como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (3.8)$$

que se reduce a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3.9)$$

donde la difusión toma lugar sólo a lo largo de una dimensión (x).

Debido a que el coeficiente de difusión de carbono en austenita depende de la concentración^[4-5], se dificulta la resolución mediante el método analítico, por lo que debe ser empleado un método numérico para encontrar su solución.

El método empleado en este trabajo es una formulación explícita del método de diferencias finitas expresado en términos de una sola dimensión. En este caso en particular la pieza se divide en elementos pequeños de igual volumen y los cambios en concentración son calculados después de un cierto lapso de tiempo (Δt). Se

supone que el modelo es simétrico y el cálculo se lleva desde el centro del espécimen o pieza, despreciando la transferencia de masa a través del centro.

De esta forma la ecuación (3.9) se transforma en:

$$\frac{C_i^* - C_i}{\Delta t} = \frac{\frac{D_i C_i - D_{i-1} C_{i-1}}{\Delta x} - \frac{D_{i+1} C_{i+1} - D_i C_i}{\Delta x}}{\Delta x} \quad (3.10)$$

donde Δt es el incremento de tiempo, Δx el ancho del elemento, ver Figura (3.2), los subíndices se refieren a la concentración y coeficiente de difusión en un dado elemento y los adyacentes. C_i^* es la concentración en el elemento al final del intervalo de tiempo.

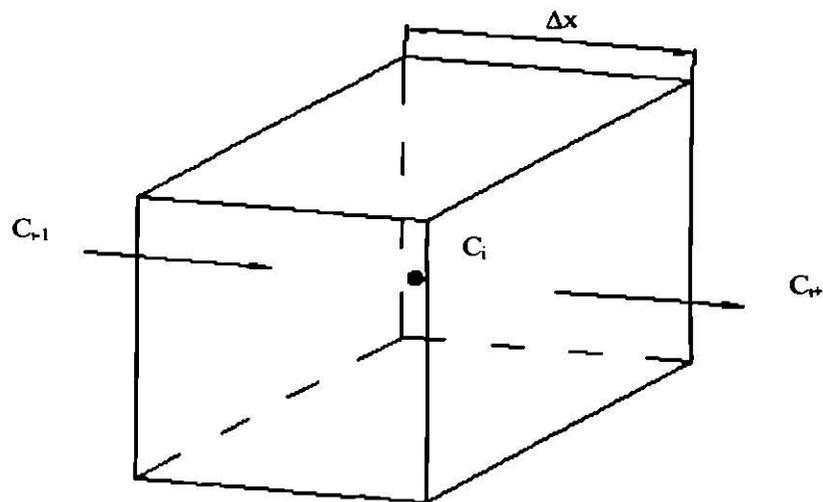


Fig. 3.2. Difusión a lo largo de un elemento.

La evaluación de la concentración al final de un intervalo de tiempo puede ser simplificada si Δx es lo suficientemente pequeño para despreciar la variación del coeficiente de difusión en los tres elementos involucrados:

$$C_i^* = C_i + D_i \frac{C_{i+1} + C_{i-1} - 2C_i}{\Delta x^2} \Delta t \quad (3.11)$$

Una consideración especial tendrá que ser tomada cuando la concentración en los elementos localizados al centro o en la superficie de la pieza son evaluados. En el primer caso (se supone que no difunde carbono a través del plano central de la pieza) la concentración está dada por:

$$C_1^* = C_1 + D_1 \frac{C_2 - C_1}{\Delta x^2} \Delta t \quad (3.12)$$

El flujo de masa en la superficie de la pieza se supone que depende en la concentración en el lado interno de la interfase óxido-acero:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \beta(C_s - C_o) \quad (3.13)$$

donde C_s y C_o son las concentraciones de carbono en el acero y óxido en el lado de la interfase y β es un parámetro que debe ser evaluado en forma experimental.

El flujo dentro del elemento superficial (n) es calculado en base al flujo en la interfase y la concentración de los elementos adyacentes:

$$C_n^* = C_n + [D_n(C_{n-1} - C_n) - \beta(C_s - C_o)] \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \quad (3.14)$$

La concentración en la superficie puede ser evaluada suponiendo lo anterior y ajustando las concentraciones a una parábola.

$$C_s = C_n - \frac{\beta \Delta x (n - 0.25)}{2nD_n} \quad (3.15)$$

La formulación explícita del método de diferencias finitas puede ser capaz de converger cuando el tiempo entre la interacción (Δt) es lo suficientemente pequeño como para asegurar que el cambio de concentración durante un ciclo no penetra más allá de un elemento y esto relacionado con el tamaño y número de elementos y con el coeficiente de difusión.

$$\Delta t = \frac{\Delta x^2(n - 0.75)}{8nD} \quad (3.16)$$

El valor de D debe ser evaluado en la posición en que la razón de cambio es máxima, por ejemplo en la superficie.

La variación de D con la temperatura y composición se puede obtener de la literatura, Fig.3.3^[4-6].

Tabla 3.1. Coeficientes usados para el cálculo de D.

Autor	Ref.	Fase	D ₀ (cm ² /s)	Q (cal/mol °K)
Hume-Rothery	4	Austenita	0.15	32,400
Hillert y Sharp	6	Ferrita	9.4·10 ⁻³	36,700
Tibbets	3	Austenita	0.44 exp(-1.6·C)	37,400-6,600·C
Wells y Mehl	2	Austenita	0.07 + 0.06·C	32,000
Wells, Batz y Mehl	5*	Austenita	0.246	34,900

Contenido de carbono (C) en peso(%) *Citada por Birks y Nicholson^[9]

La relación resultante es descrita por:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.17)$$

donde D₀ es un término preexponencial, Q la energía de activación, R la constante del gas y T es la temperatura absoluta. Los valores reportados para D₀ y Q son los mostrados en la Tabla 3.1. El modelo de decarburización puede ser limitado para el

intervalo austenítico, ya que la difusividad de carbono en la ferrita es muy pequeña, si se compara con la de la austenita, Fig. 3.4.

La oxidación procede, a medida que los iones de hierro difunden desde la interfase acero-óxido como resultado de la reacción con el oxígeno contenido en la atmósfera. Se supone que la capa está formada por tres especies (FeO , Fe_3O_4 y Fe_2O_3) cuando el crecimiento es a temperaturas superiores a 570°C ^[10], por debajo de esta temperatura la wustita transforma como un eutectoide de hierro y magnetita. A la temperatura de interés (900 a 1200°C) es generalmente aceptado que la mayoría de la capa (alrededor 90%) está formada por wustita, en tanto que la hematita tiene la menor proporción de ésta (alrededor de 1%)^[11].

La cantidad de acero consumido por el óxido es evaluado, suponiendo que el crecimiento de óxido dentro del metal^[9,12,13] describe un comportamiento parabólico, dependiente de la temperatura, con la razón:

$$e = k_c t^{0.5} \quad (3.18)$$

donde e es el espesor de la capa, t es el tiempo y k_c es el coeficiente de crecimiento. Los datos de Lorang^[14], Fig. 3.5, empleados en el presente modelo para calcular el crecimiento de óxido^[15,16].

El coeficiente con el que el espesor de la capa se incrementa se calcula por:

$$\log(k_c) = -1.96 - \frac{1.61 \cdot 10^{-3}}{T + 273} - \frac{1.63 \cdot 10^{-6}}{(T + 273)^2} \quad (3.19)$$

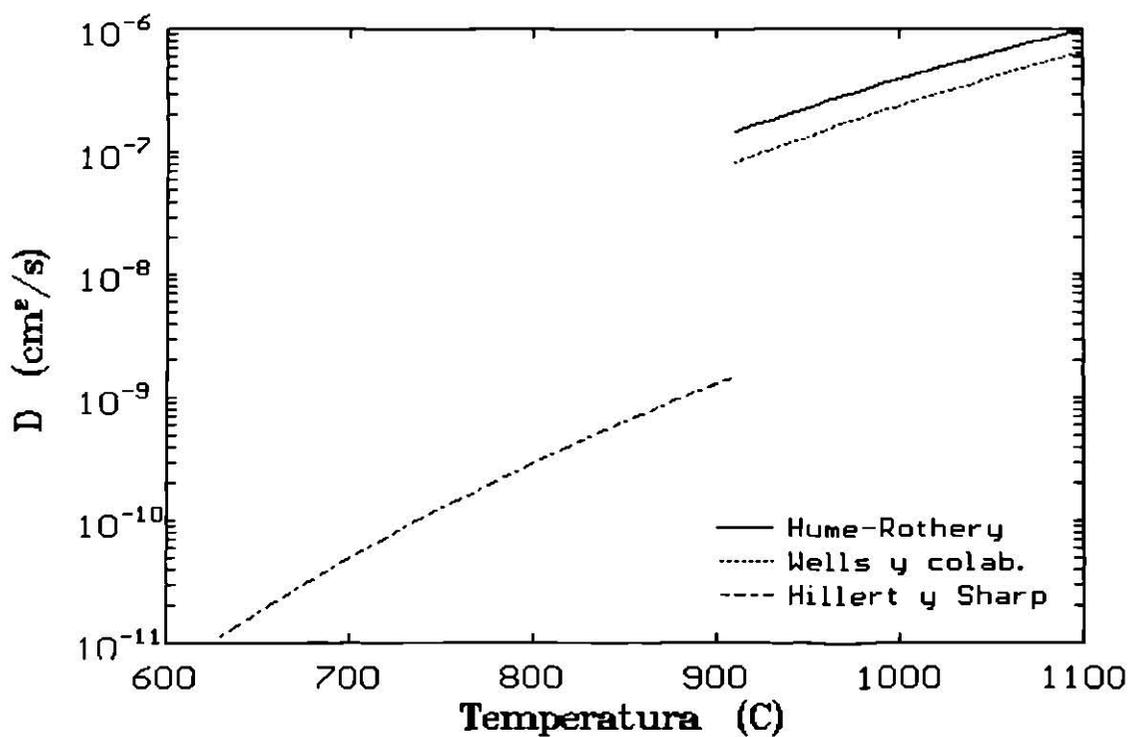
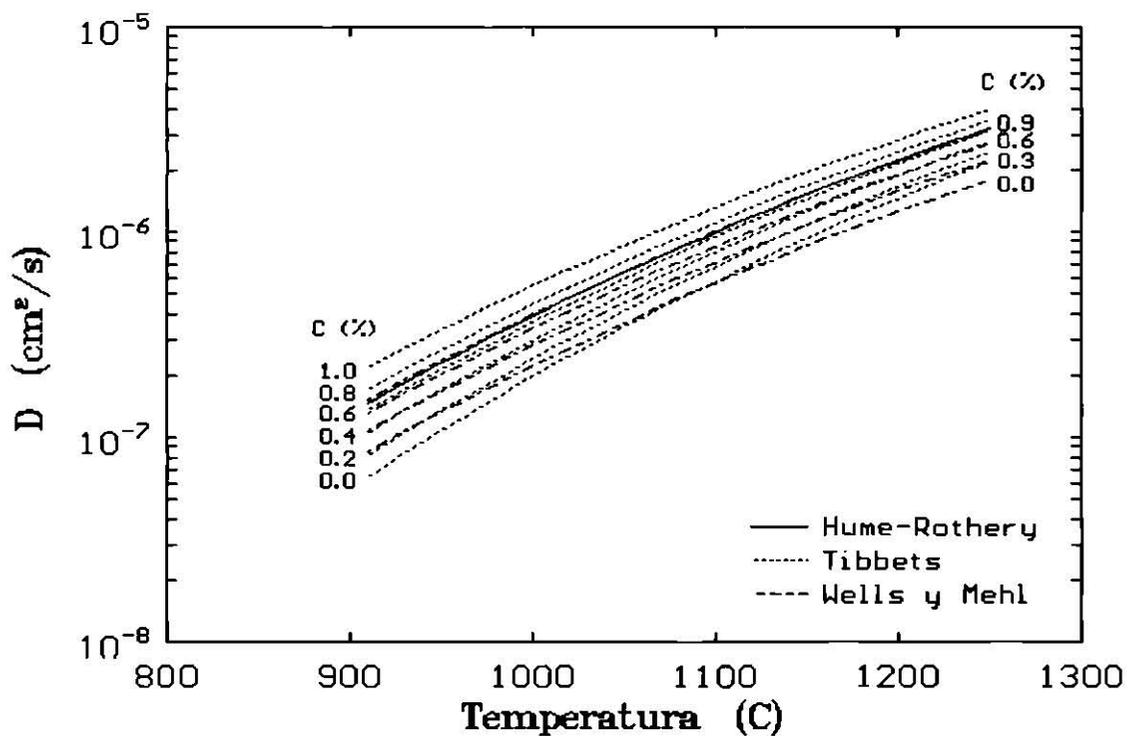
cuando la temperatura (T) es superior a 574°C, o por:

$$\log(k_c) = -1.96 - \frac{4.31 \cdot 10^{-3}}{t + 273} \quad (3.20)$$

cuando cae por debajo de ese valor.

El coeficiente de crecimiento parabólico debe ser determinado como una función del tipo de atmósfera usada para recalentar el acero y la composición química del mismo. Desafortunadamente, la mayoría de los datos disponibles en la literatura^[9,14,17-23] fueron obtenidos en ensayos en atmósferas de composición controlada y un solo tipo de acero (normalmente de bajo carbono), y sólo los datos de Abuluwefa^[17] muestran una variación del coeficiente de crecimiento en función de diferentes atmósferas.

Las ecuaciones que relacionan la difusión de carbono y el crecimiento de óxido deben ser resueltas en forma simultánea, esto es posible uniéndolas y construyendo un modelo que sea capaz de predecir la decarburización en aceros al carbono siendo recalentados en hornos.



La simulación de estos dos procesos puede ser llevada a cabo en condiciones isotérmicas y en piezas que son sometidos a cambios de temperatura. En el primer caso se requiere alimentar al modelo el tiempo y temperatura del tratamiento, en tanto que el ciclo o perfil de calentamiento para una simulación no-isotérmica puede ser proporcionado con anterioridad, o construido durante la ejecución del modelo. El cálculo inicia con la división de la pieza de acero, en un número pequeño de elementos de igual volumen y con la asignación de la concentración inicial. El tiempo entre interacciones se calcula con el valor de D correspondiente a la mayor temperatura.

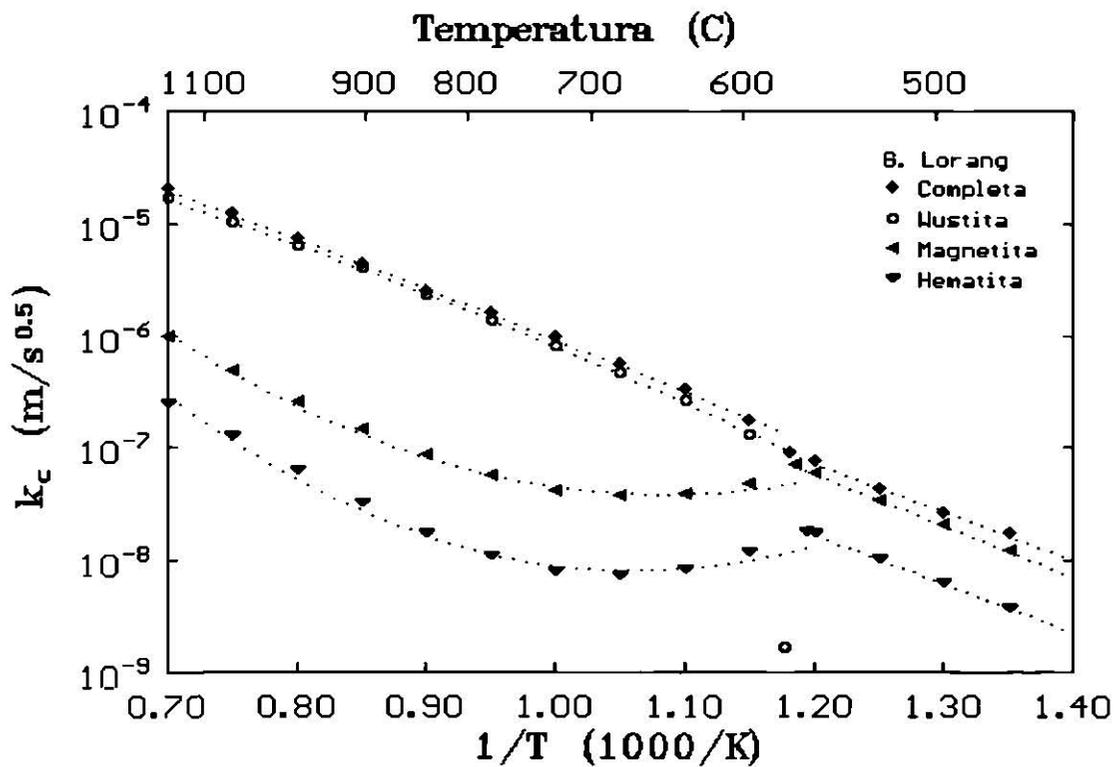


Fig. 3.5. Temperatura dependiente del coeficiente del crecimiento parabólico.

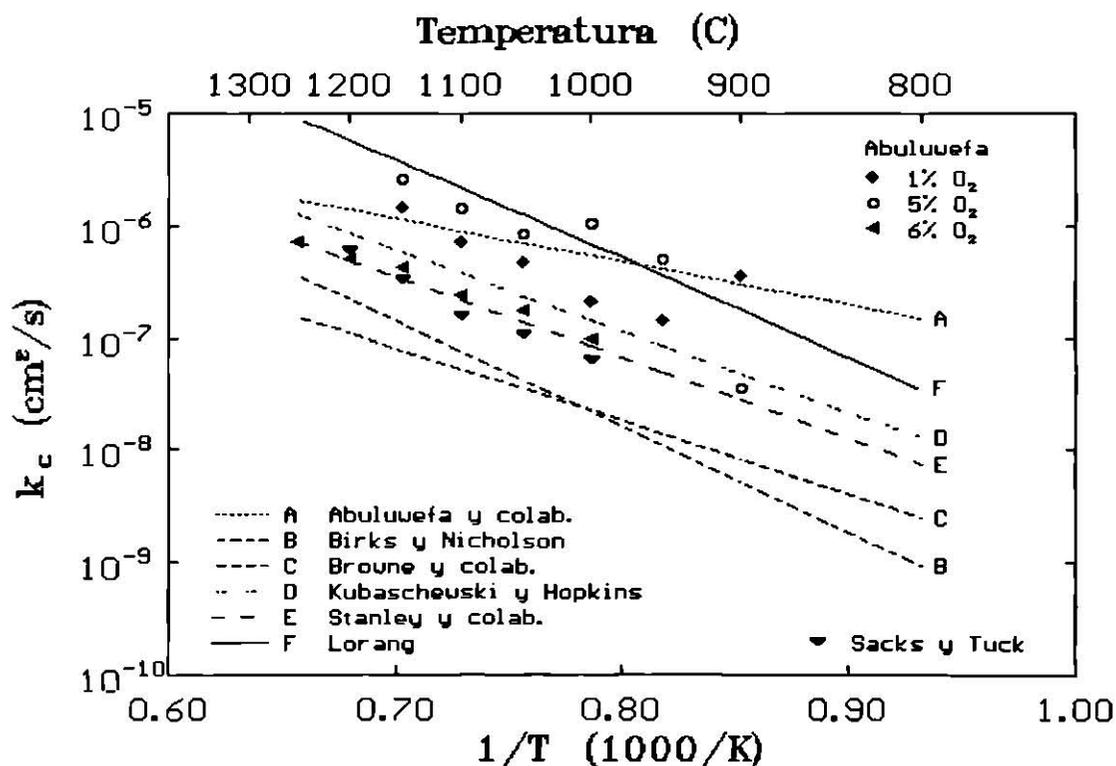


Fig. 3.6. Variación de k_c con la temperatura, reportada por diferentes autores^[9,14,17-23]

El modelo calcula el crecimiento de la cáscara al comienzo de cada iteración y lo resta del espesor de la pieza, el nuevo espesor de la muestra se divide en pequeños elementos y la concentración en la superficie y en el centro de cada elemento se encuentra por interpolación de los valores originales, Fig. 3.7.

Como fue mencionado con anterioridad, la decarburización se considera que se presenta sólo cuando el acero está en el intervalo austenítico, que dará inicio cuando la ferrita transforma en austenita (Ae_3), que depende del contenido de carbono, el modelo calcula esta temperatura^[24] para el nodo externo, y si ésta sobrepasa la del sistema, el cálculo procederá.

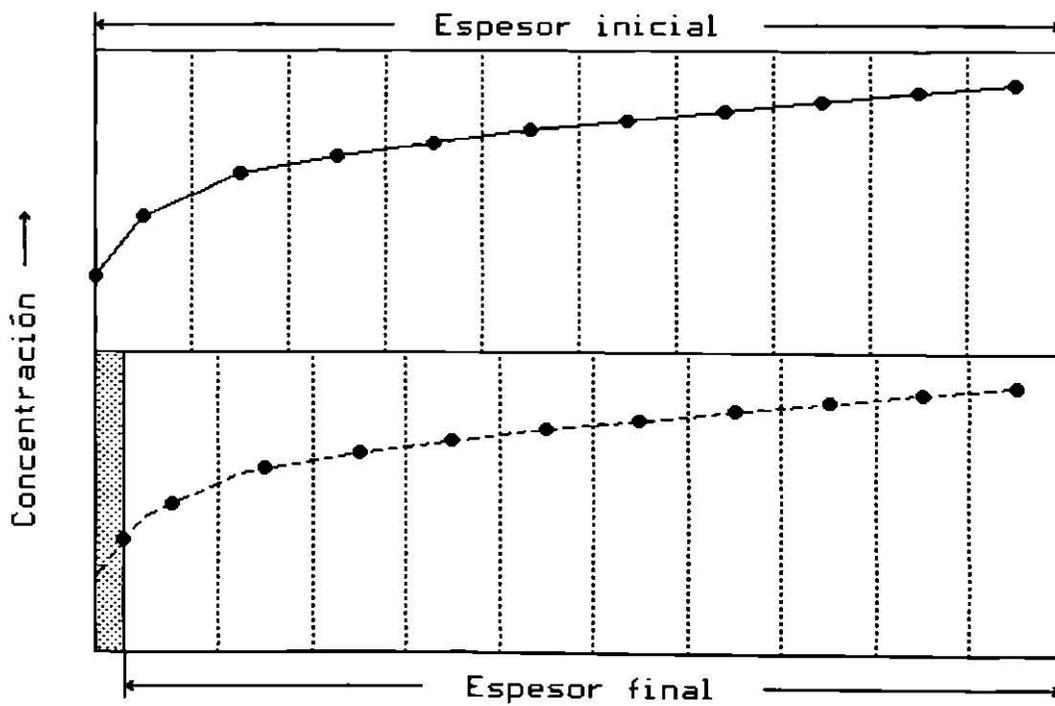


Fig. 3.7. Cambio de concentración en el acero oxidado.

Capítulo 4

Procedimiento Experimental

4.1 Introducción.

Para caracterizar el proceso de decarburización se utilizaron probetas obtenidas a partir de un riel de acero al carbono 1080 (perlítico), tipo RE 115; con ellas, se procederá a establecer la validez de las ecuaciones descritas en el modelo de la cinética de oxidación y decarburización^[25]. Éstas serán sometidas a un tratamiento térmico de recocido, donde se promoverá el mecanismo de difusión de carbono contenido en el acero hacia la superficie, haciéndolo reaccionar con el oxígeno de la atmósfera del horno, y esperando que las reacciones de formación ocurran produciéndose CO, CO₂ y una capa superficial de óxido de hierro.

Posteriormente, se medirá la profundidad decarburada a diferentes tiempos de permanencia dentro del horno, además se verificará la variación en el tamaño de grano austenítico, y por ende, el supuesto cambio de dureza ocurrente desde la superficie de la pieza hacia el interior.

La obtención de estos valores, permitirá calibrar los coeficientes cinéticos (oxidación y decarburización) empleados en un modelo matemático desarrollado con anterioridad^[25], con los cuales se validará la precisión de dicho modelo.

4.2 Metodología.

4.2.1 Selección del Material.

La selección del material se llevó a cabo considerando la concentración de carbono; como consecuencia de esto se optó por un riel de acero RE 115, proveniente de Sydney Steel Corporation, que equivale a un acero eutectoide 1080. Con una composición química obtenida por la vía de espectrometría de emisión óptica y analizadores LECO, la cual se muestra en el Apéndice A.

4.2.2 Preparación de Probetas.

La preparación de probetas consistió en el proceso de corte del riel, seccionándolo en tramos del orden de 15 mm de espesor. Las dimensiones de cada probeta se registraron para establecer una medición entre la pérdida de espesor de la muestra, tomando en cuenta las dimensiones iniciales y finales, después de haber retirado la capa de óxido formada en la superficie de las probetas.

Una vez hecho el corte, se taladró en una de las superficies de cada probeta para introducir un termopar (tipo K de cromel-alumen), de 1.58 mm (1/16") de diámetro exterior a cada probeta, con una profundidad media, Figura 1, Apéndice B. Esto permitió registrar el comportamiento de las muestras durante su tratamiento térmico. Las muestras fueron identificadas, de acuerdo al tiempo de permanencia dentro del horno eléctrico, de tipo mufla, como se describe en el Apéndice B.

4.2.3 Tratamiento Térmico.

Se realizó un tratamiento térmico de recocido a 1100°C, con diferentes tiempos de permanencia para cada probeta, para permitir la difusión de carbono hacia la superficie, donde éste se oxida con la atmósfera del horno.

El tratamiento térmico consistió en el calentamiento del horno eléctrico hasta alcanzar la temperatura de 1100°C, posteriormente se introdujeron las probetas (previamente preparadas) con una variación de tiempo para cada probeta entre 0.5 y 4 horas, con un enfriamiento al aire, tomando registros de temperatura durante el enfriamiento y calentamiento en un sistema de cómputo que transforma el voltaje a una señal digital^[26].

Lo anterior se realizó con el propósito de medir la distancia de la ferrita en la superficie de las probetas y determinar una relación: distancia contra tiempo de permanencia. Con esto se pretende estimar la profundidad decarburizada en la probeta, a manera de relacionar esta variable con el tiempo de permanencia de las probetas y con la concentración de carbono en el acero. Apéndice C.

4.2.4 Preparación Metalográfica.

La preparación metalográfica fue realizada cortando las probetas en forma transversal, montadas en lucita de 38 mm (1.5") de diámetro; con el propósito de observarlas en un microscopio óptico, se utilizó un analizador de imágenes para determinar la distancia decarburada en el acero.

4.2.5 Dureza Vickers.

Se determinó la variación de dureza en el material desde la superficie decarburada hasta el interior de la probeta. Se realizaron ensayos de microdureza en diferentes áreas de cada muestra, con el propósito de encontrar una relación de la dureza contra la distancia. Se seleccionaron 4 áreas para cada probeta a las cuales se les realizó un promedio de 5 indentaciones para cada una, la carga empleada fue de 400 g por 15 segundos, con un indentador de diamante a 120° (Vickers).

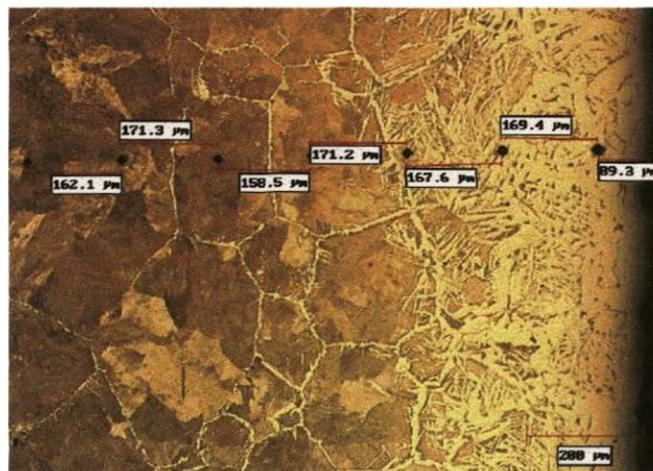


Fig. 3.1 Imagen tomada a 100x de un área donde se realizaron los ensayos de microdureza, atacada con nital (5%) durante 5 seg.

4.2.6 Tamaño de Grano.

Se determinó el tamaño de grano para cada probeta en la zona decarburizada mediante la norma ASTM y una comparación de ésta con la medida real de cada grano, realizando mediciones en cada probeta.

Capítulo 5

Resultados

Como se observó en el trabajo experimental, la cinética de la oxidación y decarburización ocurrió durante el tratamiento térmico. Del cual se extrajo información tal como: la distancia de la zona decarburada, la pérdida de espesor debida a la oxidación, la variación en el tamaño de grano y dureza, que se describe con más detalle a continuación.

5.1 Pérdida de Espesor Debida a la Oxidación.

La determinación de la pérdida de espesor fue realizada evaluando las dimensiones iniciales y finales de las probetas, comparándolas antes y después del tratamiento térmico. Obteniendo como resultado diferentes pérdidas de volumen para cada probeta, en función del tiempo de permanencia dentro del horno (ver apéndice D).

5.2 Determinación de la Zona Decarburada.

La determinación de la zona decarburada se realizó evaluando la distancia de esta capa en la superficie de cada probeta, esto con el propósito de establecer una relación entre la difusión de carbono y el tiempo de permanencia dentro del horno de cada probeta (ver apéndice E).

5.3 Curvas de Enfriamiento en el Tratamiento Térmico.

Dentro del tratamiento térmico se obtuvieron curvas de enfriamiento, donde se observa la transformación de la austenita a perlita, además de tener el registro del comportamiento de las muestras con la temperatura y el tiempo. Con esto se podrá establecer la cinética de la oxidación y la decarburización en condiciones de variación de tiempo y temperatura en una atmósfera oxidante. (ver apéndice F).

5.4 Tamaño de Grano.

La determinación del tamaño de grano se llevó a cabo comparando el tamaño de grano austenítico en la zona decarburada mediante la norma ASTM y con la medida real del grano, la cual fue evaluada cuantificando los granos que eran atravesados por líneas trazadas aleatoriamente en dicha zona. (ver apéndice G).

5.5 Variación de Dureza.

Se determinó la variación de la dureza desde la superficie de las muestras con la idea de establecer la pérdida de carbono ocurrida por la difusión durante el tratamiento térmico. (ver apéndice H).

Capítulo 6

Conclusiones y Recomendaciones

6.1 Conclusiones.

Las mediciones obtenidas en las probetas de la zona decarburada y la pérdida de espesor ocurrida por la oxidación durante el tratamiento térmico, así como las variaciones en dureza y tamaño de grano; permiten el poder establecer la validez del modelo, además de definir sus limitaciones.

Los resultados que se obtuvieron mediante las ecuaciones del modelo matemático predicen un comportamiento lineal del crecimiento de la cascarilla de óxido y la decarburización. Sin embargo, la cinética de crecimiento real no se presenta de esta manera, ya que de acuerdo con los resultados arrojados mediante el procedimiento experimental, el comportamiento lineal solo es válido para espacios de tiempos cortos (media y una hora), ya que para tiempos más largos ocurren factores que no son tomados en cuenta en dicho modelo.

Para periodos de dos o más horas la cascarilla de óxido se fractura ocurriendo por este factor una diferencia en el crecimiento lineal de dicha capa superficial^[27]. Además durante el mecanismo de decarburización esta comienza en la superficie del material

saturándose y posteriormente haciéndolo a través del límite de grano y así dificultando una cuantificación exacta de dicho mecanismo.

Por tal motivo las predicciones de dicho modelo matemático solo se cumplen para tiempos cortos menores a dos horas, no así para tiempos mayores a éste. Sin embargo, con los resultados del modelo se puede estimar la pérdida de masa sufrida por la formación de óxido en la superficie del material después de un tratamiento térmico, así como la profundidad de la capa decarburada. En la figura 6.1 se muestra como difieren los resultados del procedimiento experimental contra los arrojados con el modelo matemático.

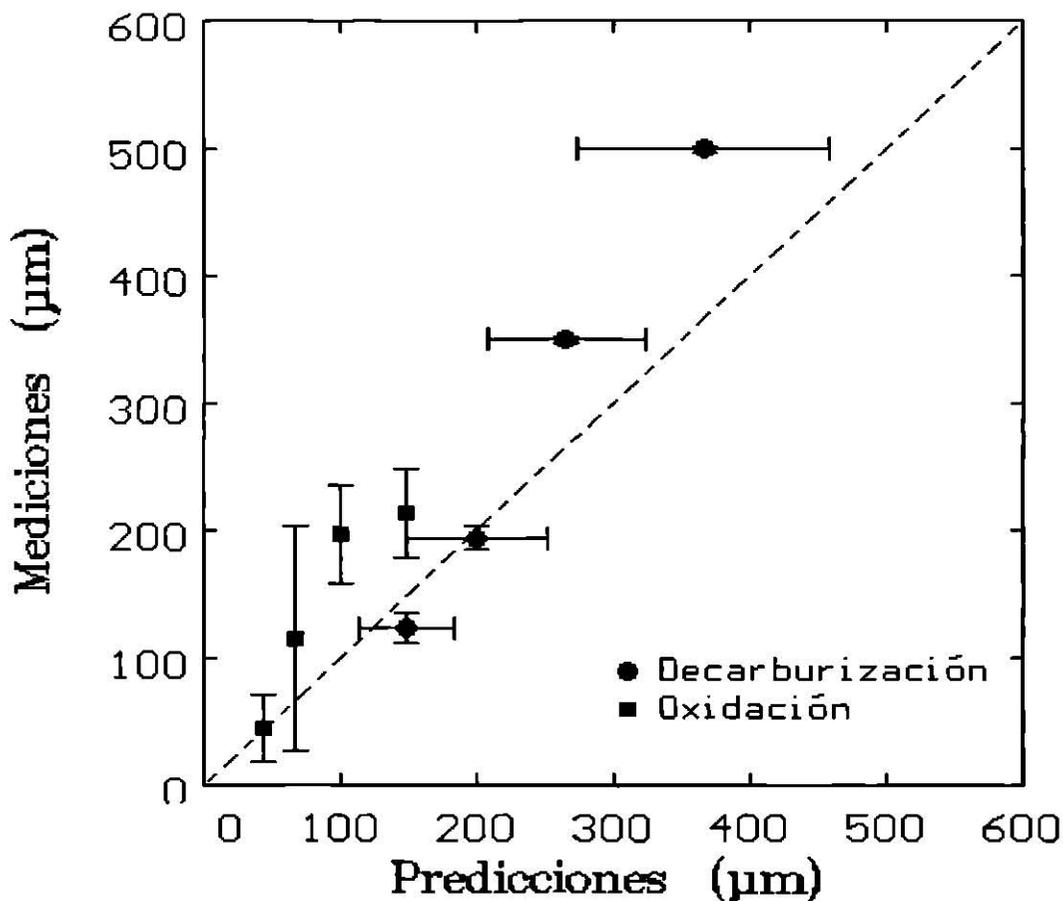


Fig. 6.1. Relación entre las mediciones efectuadas durante el trabajo experimental y las obtenidas por el modelo matemático.

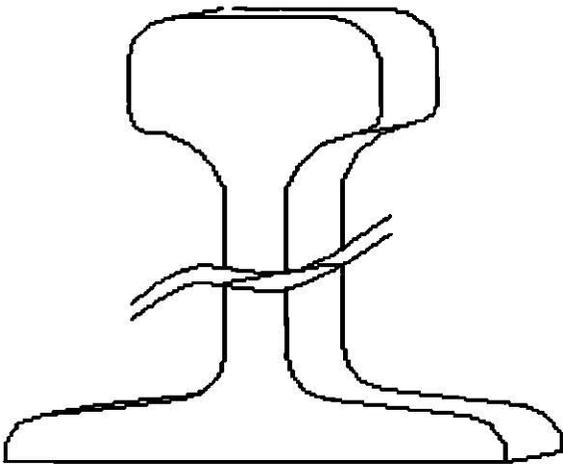
6.2 Recomendaciones.

El control de la oxidación y decarburización durante el proceso de fabricación de acero es recomendable, ya que en un sistema la aparición de estos mecanismos puede ser útil o nociva para un proceso, siendo esto función del objeto definido para su operación.

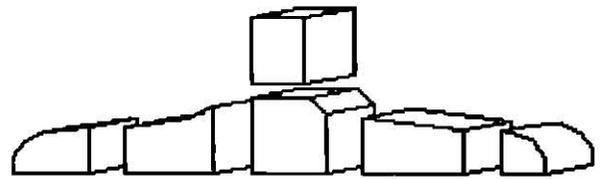
El apoyo de una herramienta tal que se aproxime a la realidad y permita establecer un control de dichos mecanismos, es presentado en éste trabajo; que no obstante sus limitaciones es una buena herramienta para el control de los mecanismos de oxidación y decarburización en los procesos de fabricación de aceros.

Apéndice B

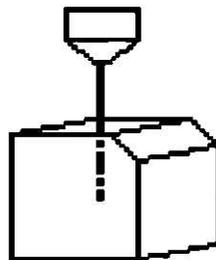
Preparación de Muestras.



Se seleccionó la parte inferior del riel para en el trabajo experimental.



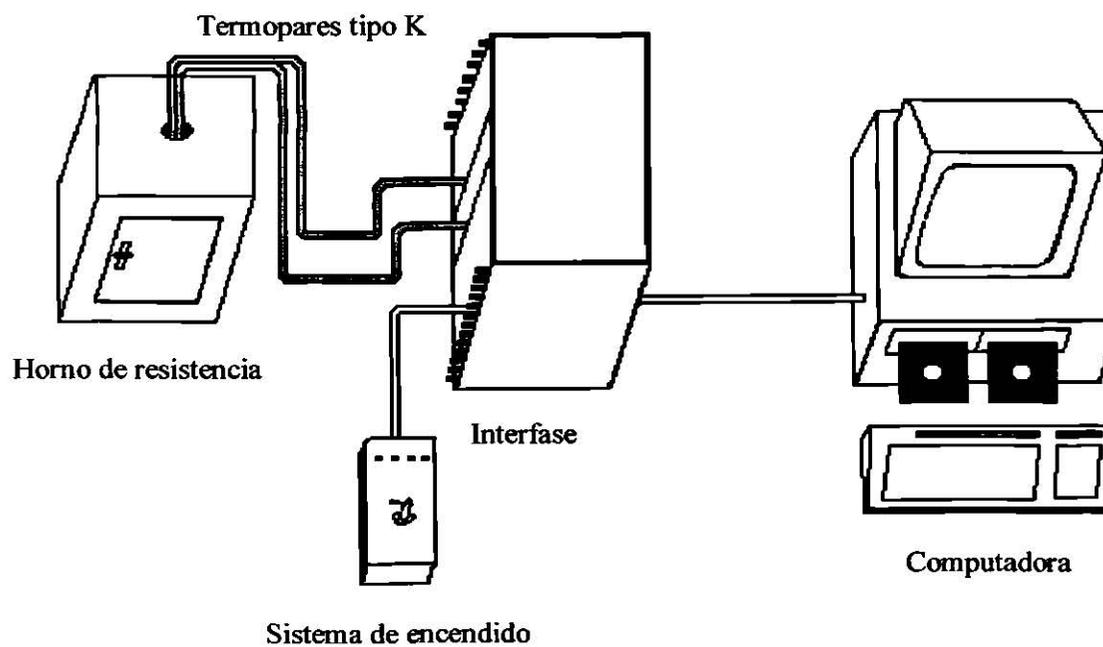
Se dividió el riel en secciones de tamaño aproximado.



La preparación del riel consistió en la colocación de termopares en la parte central de las probetas hasta una distancia media.

Apéndice C

Tratamiento Térmico.

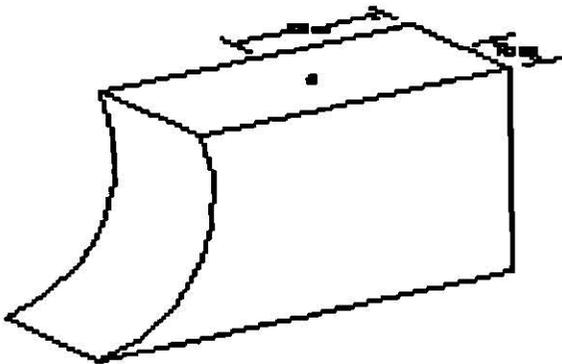


Arreglo experimental para la realización de tratamientos térmicos controlados utilizando el equipo de análisis térmico

Apéndice D

Determinación de las pérdidas por oxidación.

Muestra 1



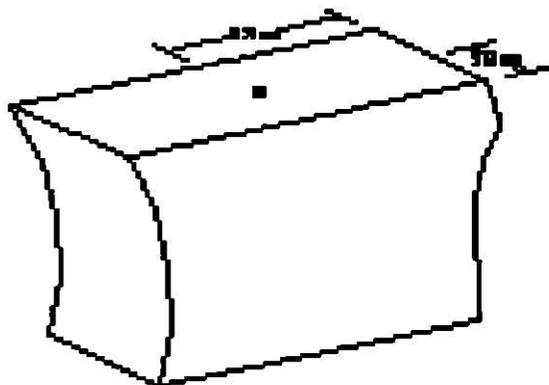
Muestra marcada físicamente con el No. 1, calentada a 1100°C con un tiempo de permanencia de media hora dentro del horno y enfriada con una rapidez de enfriamiento de 200°C por minuto hasta temperatura ambiente (25°C).

Zona	Medición inicial (μm)	Medición después de tratamiento térmico (μm)	Medición final (μm)
1	13.80	14.27	13.69
2	13.84	14.35	13.74
3	13.80	14.23	13.74
Promedio	13.81	14.28	13.72

Ganancia por oxidación 0.47 μm

Pérdida después de retirada la capa oxidada 0.09 μm

Muestra 2



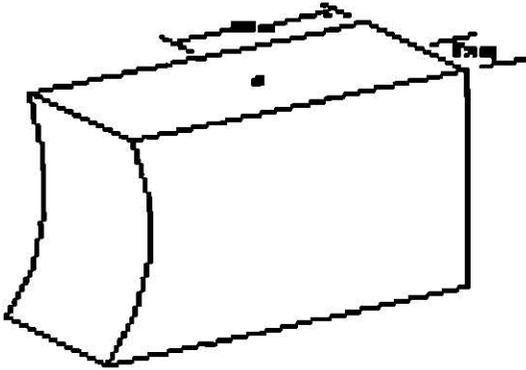
Muestra marcada físicamente con el No. 2, calentada a 1100°C con un tiempo de permanencia de una hora dentro del horno y enfriada con una rapidez de enfriamiento de 200°C por minuto hasta temperatura ambiente (25°C).

Zona	Medición inicial (μm)	Medición después de tratamiento térmico (μm)	Medición final (μm)
1	13.80	14.55	13.67
2	13.88	14.60	13.58
3	13.97	14.71	13.71
Promedio	13.88	14.62	13.65

Ganancia por oxidación 0.74 μm

Pérdida después de retirada la capa oxidada 0.23 μm

Muestra 3



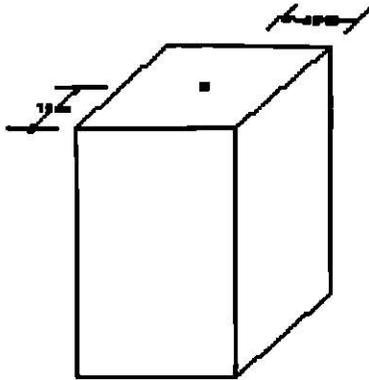
Muestra marcada físicamente con el No. 3, calentada a 1100°C con un tiempo de permanencia de dos horas dentro del horno y enfriada con una rapidez de enfriamiento de 200°C por minuto hasta temperatura ambiente (25°C).

Zona	Medición inicial (μm)	Medición después de tratamiento térmico (μm)	Medición final (μm)
1	13.90	15.10	13.55
2	13.86	15.25	13.44
3	13.88	15.06	13.42
Promedio	13.88	15.13	13.47

Ganancia por oxidación 1.25 μm

Pérdida después de retirada la capa oxidada 0.41 μm

Muestra 4



Muestra marcada físicamente con el No. 4, calentada a 1100°C con un tiempo de permanencia de cuatro horas dentro del horno y enfriada con una rapidez de enfriamiento de 200°C por minuto hasta temperatura ambiente (25°C).

Zona	Medición inicial (μm)	Medición después de tratamiento térmico (μm)	Medición final (μm)
1	13.84	16.02	13.55
2	13.86	16.02	13.43
3	13.89	16.02	13.23
Promedio	13.86	16.02	13.40

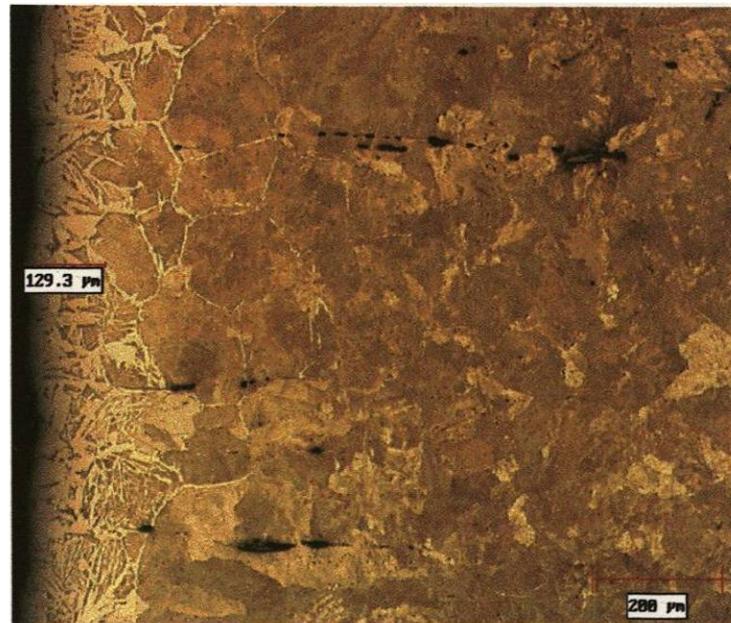
Ganancia por oxidación 2.16 μm

Pérdida después de retirada la capa oxidada 0.46 μm

Apéndice E

Evaluación de la zona decarburada.

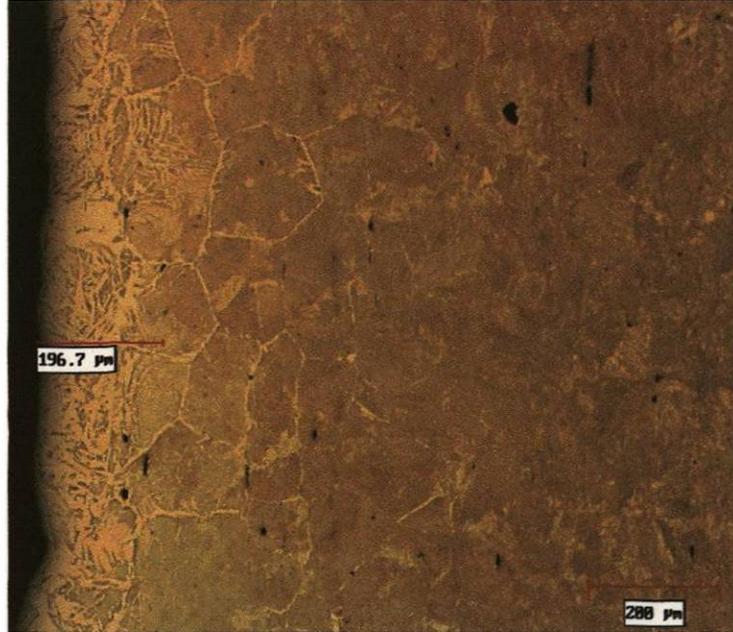
Muestra 1



Fotografía tomada a 100X, atacada con nital a 5% por 5 seg.

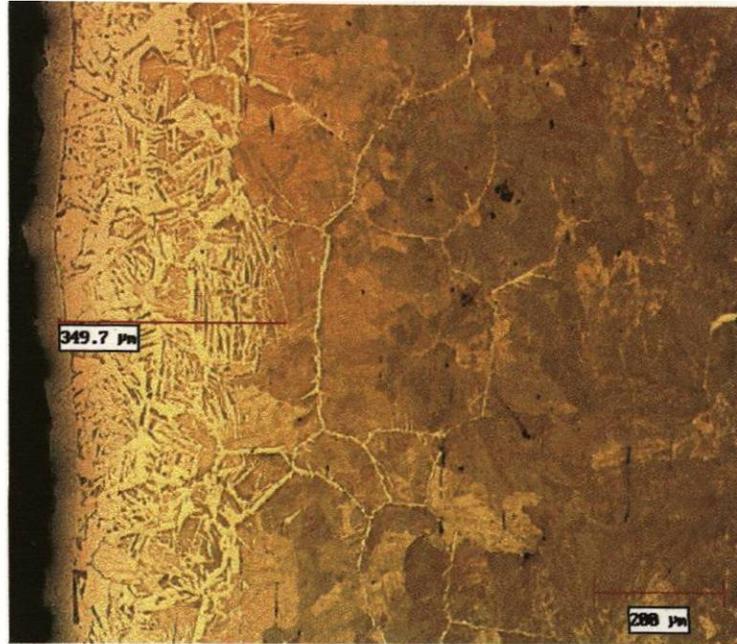
Muestra 1	Medición 1 (μm)	Medición 2 (μm)	Medición 3 (μm)
Área 1	127.5	129.3	118.6
Área 2	125.8	134.2	122.8
Área 3	119.4	115.7	123.3
Promedio	124.2	126.4	121.5
	Promedio	124.03 μm	

Muestra 2



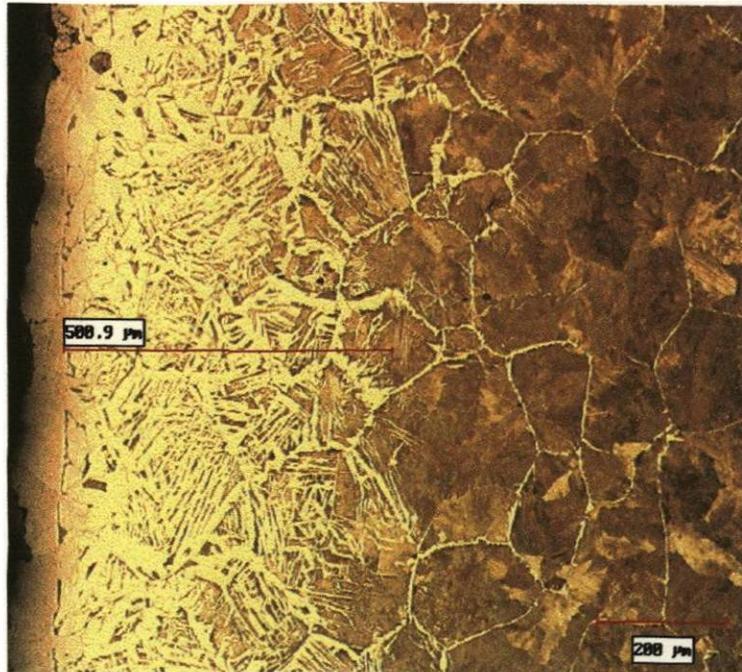
Fotografía tomada a 100X, atacada con nital al 5% por 5 seg.

Muestra 2	Medición 1 (μm)	Medición 2 (μm)	Medición 3 (μm)
Área 1	196.7	198.8	184.2
Área 2	192.5	196.4	189.6
Área 3	196.4	196.9	191.1
Promedio	195.2	197.3	188.3
	Promedio	193.6 μm	

Muestra 3

Fotografía tomada a 100X, atacada con nital al 5% por 5 seg.

Muestra 3	Medición 1 (μm)	Medición 2 (μm)	Medición 3 (μm)
Área 1	347.5	350.2	349.1
Área 2	348.1	349.8	349.7
Área 3	347.7	351.0	349.5
Promedio	347.7	350.3	349.4
	Promedio	349.1 μm	

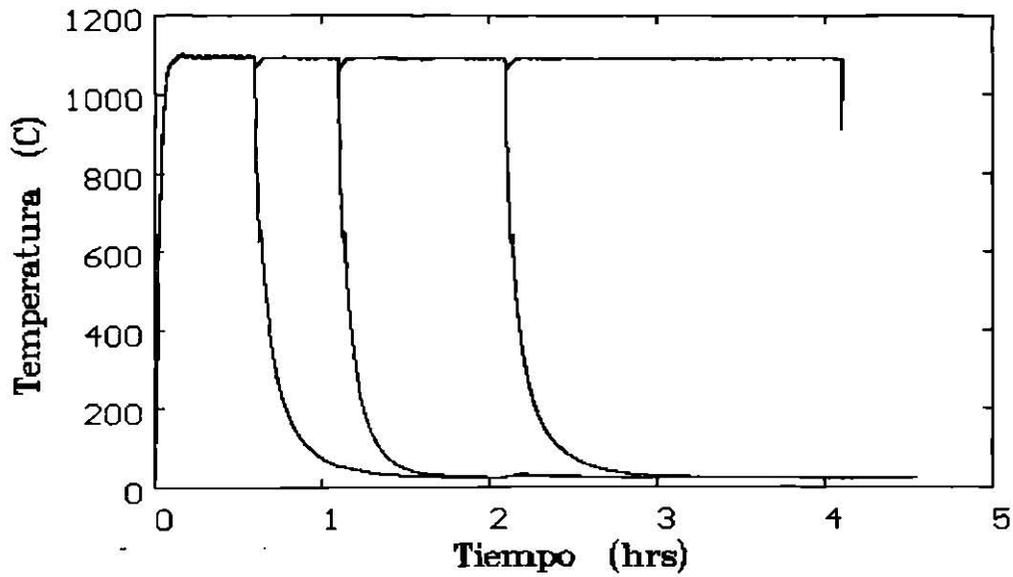
Muestra 4

Fotografía tomada a 100X, atacada con nital al 5% por 5 seg.

Muestra 4	Medición 1 (μm)	Medición 2 (μm)	Medición 3 (μm)
Área 1	500.9	498.5	500.8
Área 2	499.6	497.6	501.3
Área 3	500.4	498.2	499.8
Promedio	500.3	498.1	500.6
	Promedio	499.6 μm	

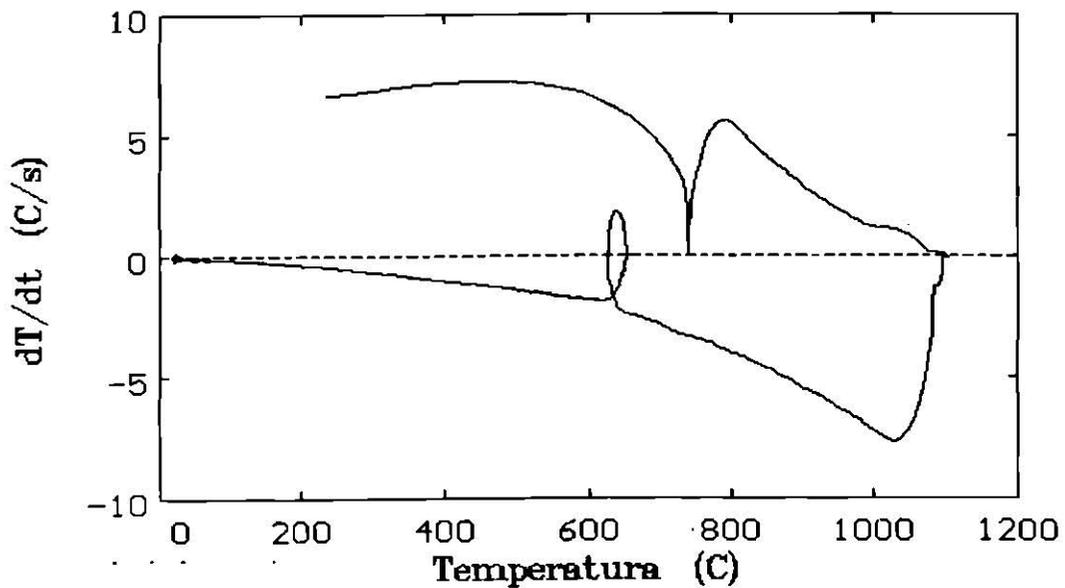
Apéndice F

Curvas obtenidas del tratamiento térmico.

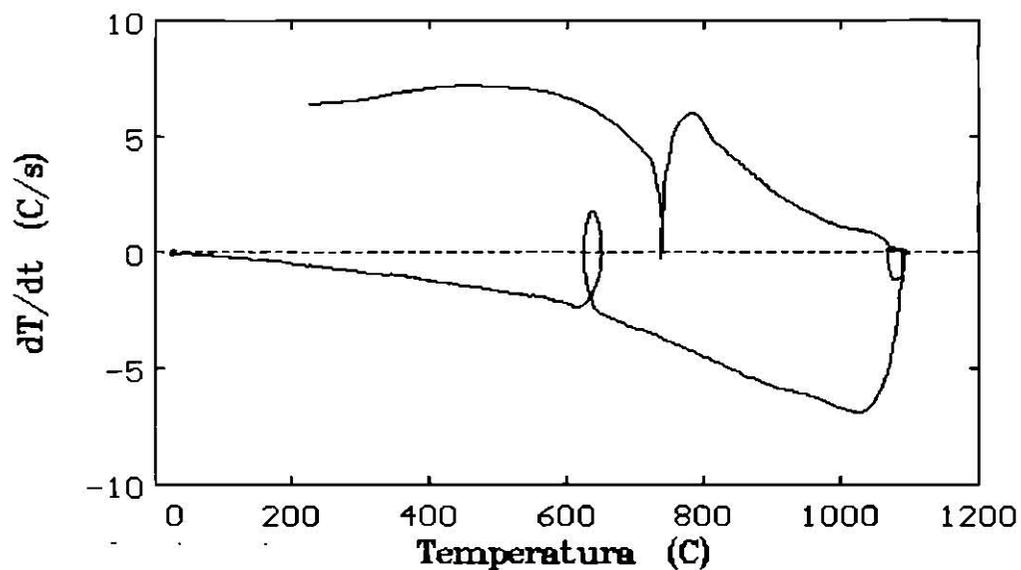


Curvas de enfriamiento temperatura contra tiempo para las cuatro muestras durante el tratamiento térmico.

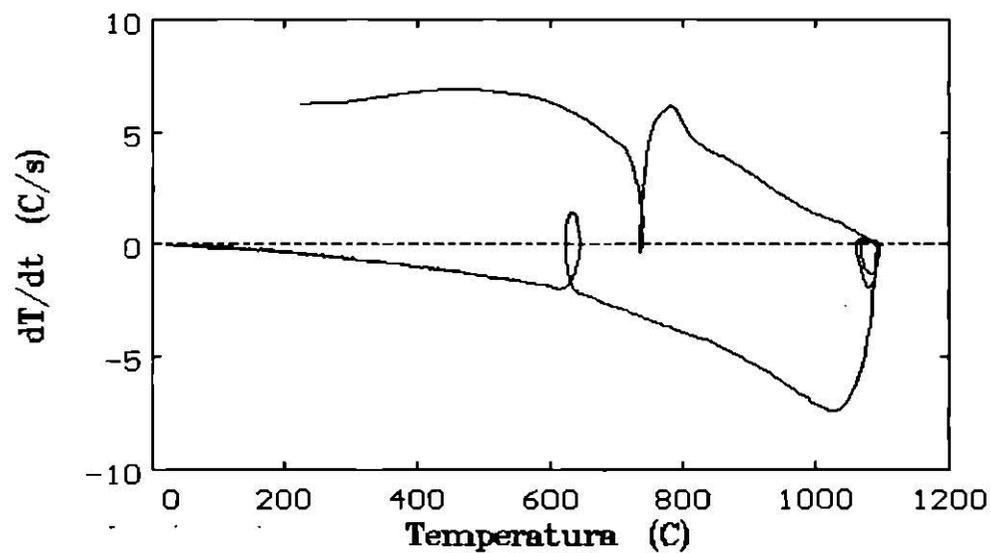
Muestra 1



Curva de enfriamiento para la muestra 1 de la derivada de la temperatura con respecto al tiempo.

Muestra 2

Curva de enfriamiento para la muestra 2 de la derivada de la temperatura con respecto al tiempo.

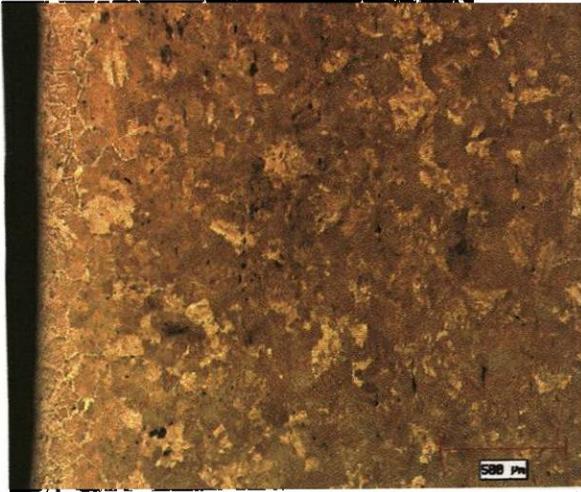
Muestra 3

Curva de enfriamiento para la muestra 3 de la derivada de la temperatura con respecto al tiempo.

Apéndice G

Tamaño de grano.

Muestra 1

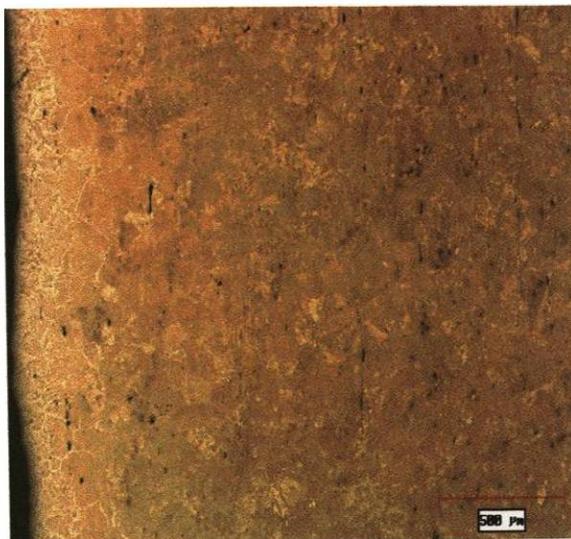


Fotografía tomada a 50X, atacada con nital al 5% por 5 seg.

Tamaño de grano en la norma ASTM # 4 en un 50%, 40% de tamaño # 4 ½ y 10 % en tamaño # 3. Presenta ferrita acicular casi widmansttatten en la superficie y en el núcleo 90 % de perlita fina y 10 % laminar. Dentro de la perlita fina se observa grano muy fino de tamaño # 10, se observan inclusiones A4T y A1T (sulfuros).

Muestra 1	Longitud (μm)	Numero de granos
	1237.9	15
Zona 1	354.6	4
	445.5	4
	1156.8	11
Zona 2	354.5	5
	1230.6	12
Zona 3	290.7	4
	908.6	11
Zona 4	1070.4	6
Total	7049.6	72

Tamaño de grano 97.91 μm (0.0979 mm)

Muestra 2

Fotografía tomada a 50X, atacada con nital al 5% por 5 seg.

Tamaño de grano en la norma ASTM # 4 en un 50% y 50% de tamaño # 4 ½. Presenta ferrita acicular casi widmansttatten en la superficie y en el núcleo 80 % de perlita fina y 20 % laminar. Dentro de la perlita fina se observan sub-granos muy finos, se observan inclusiones A4T, D2T y B2T (sulfuros y aluminatos).

Muestra 2	Longitud (μm)	Numero de granos
	1047	8
Zona 1	572.5	4
	1188.3	14
Zona 2	408.1	3
	422.3	3
	1329.7	11
Zona 3	295.3	4
	1670.2	13
Zona 4	497.6	5
	706.1	6
Total	8137.1	71

Tamaño de grano 114.60 μm (0.114 mm)

Muestra 3



Fotografía tomada a 50X, atacada con nital al 5% por 5 seg.

Tamaño de grano en la norma ASTM # 4 en un 90% y 10% de tamaño # 3. Presenta ferrita acicular casi widmanstatten en la superficie y en el núcleo 90 % de perlita fina y 10 % laminar. Dentro de la perlita fina se observan sub-granos muy finos, se observan inclusiones A4T, B3T y D3T (sulfuros y aluminatos).

Muestra 3	Longitud (μm)	Numero de granos
Zona 1	1274	7
	746.6	8
	681.7	4
Zona 2	948.7	6
	837.1	7
	397.9	3
Zona 3	1897.1	10
	1234.6	11
	827	6
Zona 4	1473.1	11
	784.6	7
	1349.9	7
Total	14606.1	100

Tamaño de grano 146.06 μm (0.146 mm)

Muestra 4



Fotografía tomada a 50X, atacada con nital al 5% por 5 seg.

Tamaño de grano en la norma ASTM # 4 en un 75% y 25% de tamaño # 3. Presenta ferrita acicular casi widmanstatten en la superficie y en el núcleo 75 % de perlita fina y 25 % laminar. Dentro de la perlita fina se observan sub-granos muy finos, también se observan inclusiones A3T, C3T y B2T (sulfuros, silicatos y aluminatos).

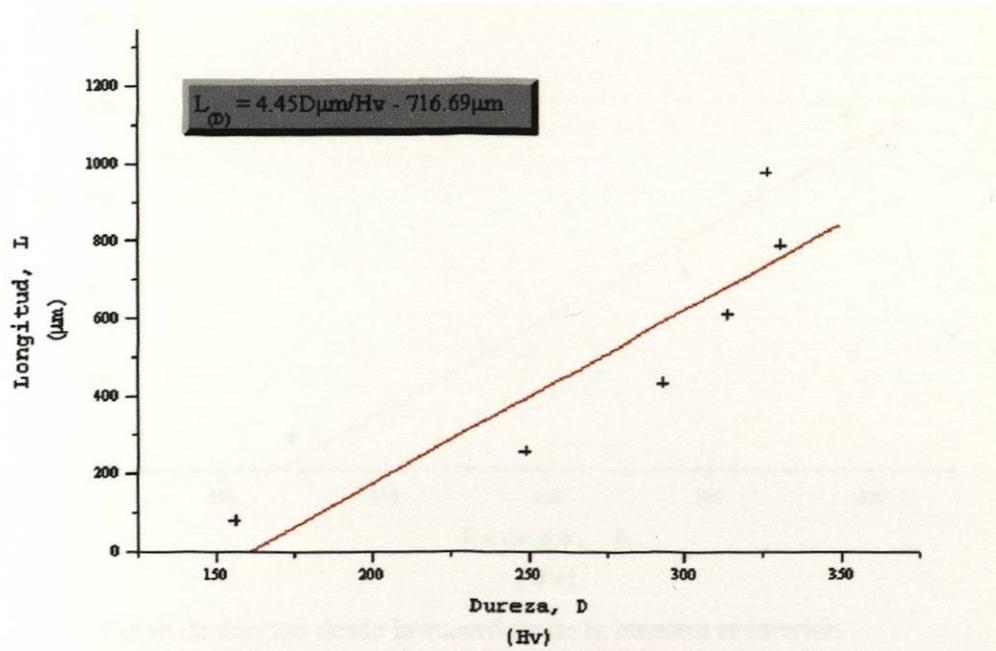
Muestra 4	Longitud (μm)	Numero de granos
	1213.5	4
Zona 1	989.3	4
	1398.8	7
	858.2	6
Zona 2	1057.2	8
	1291.3	8
	549.3	4
Zona 3	1336.7	7
	1764.9	11
Zona 4	857	7
	1032.6	11
Total	14476.1	93

Tamaño de grano 155.65 μm (0.155 mm)

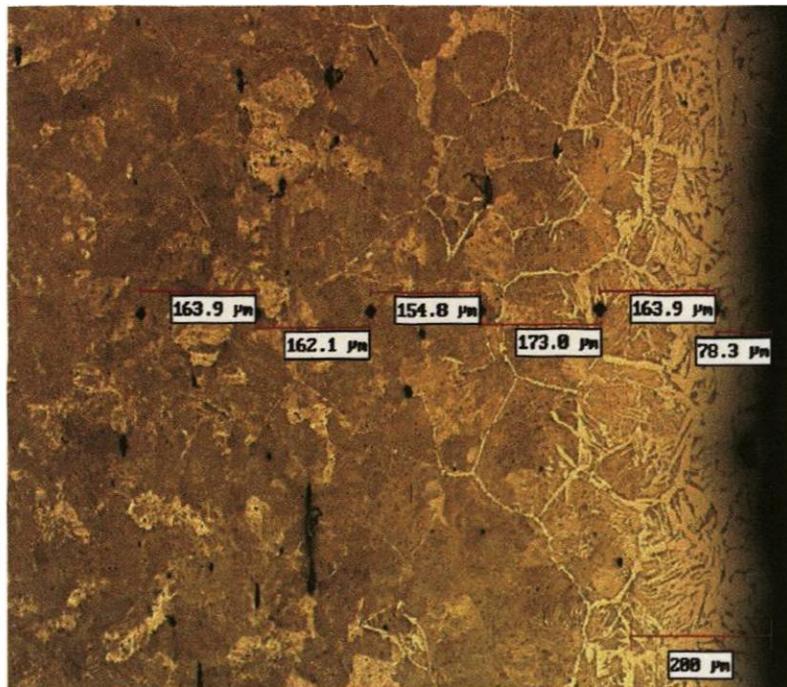
Apéndice H

Variación de dureza.

Muestra 1.

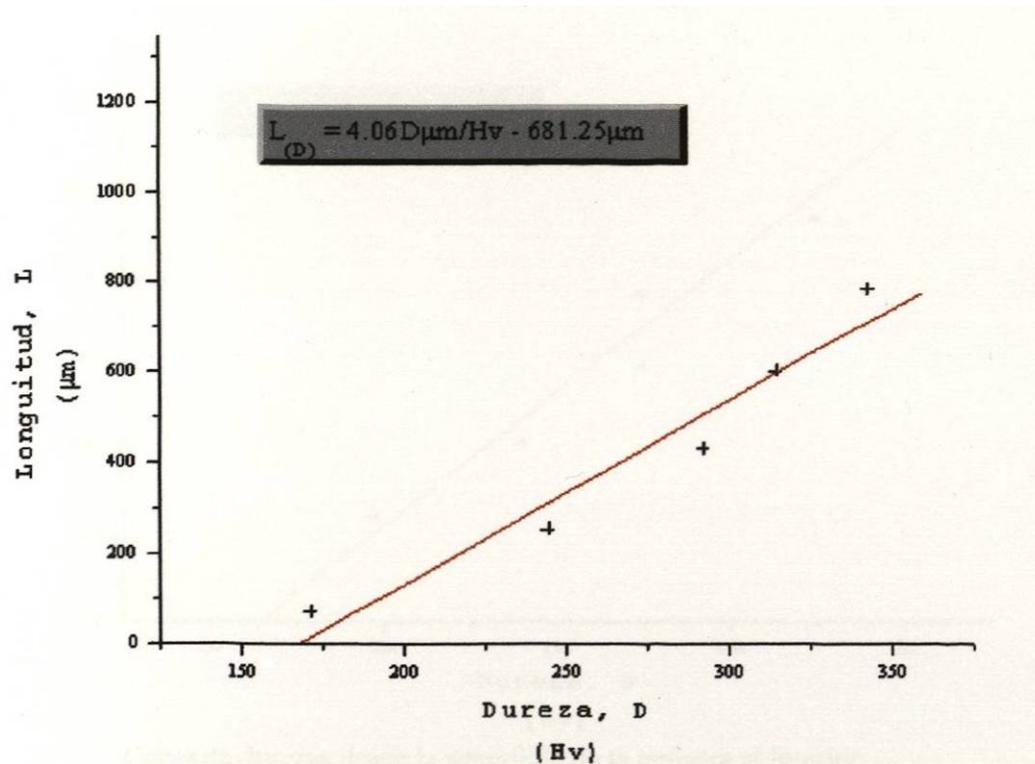


Curva de durezas desde la superficie de la muestra al interior.

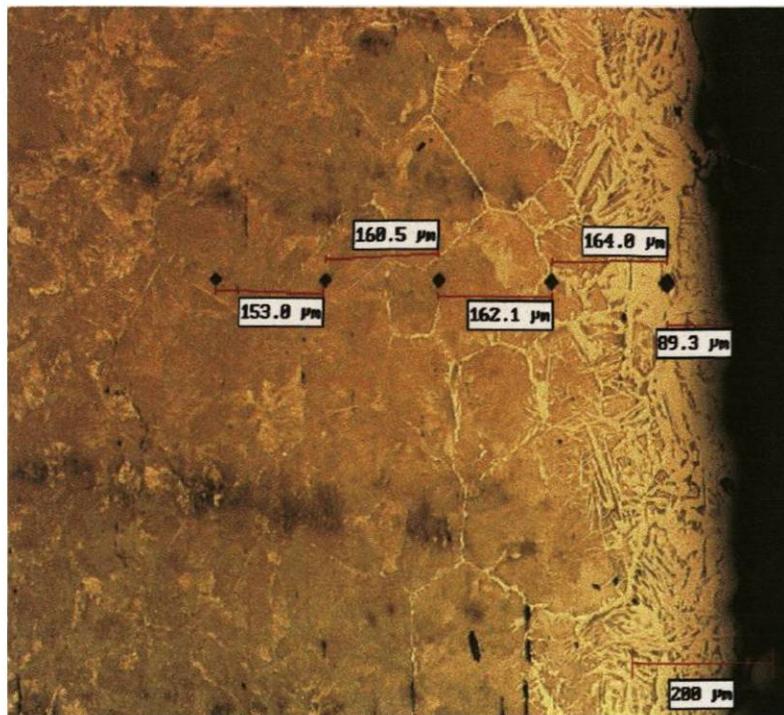


Variación de dureza de la superficie al interior de la muestra, 100X atacada con nital 5% durante 5 seg.

Muestra 2.

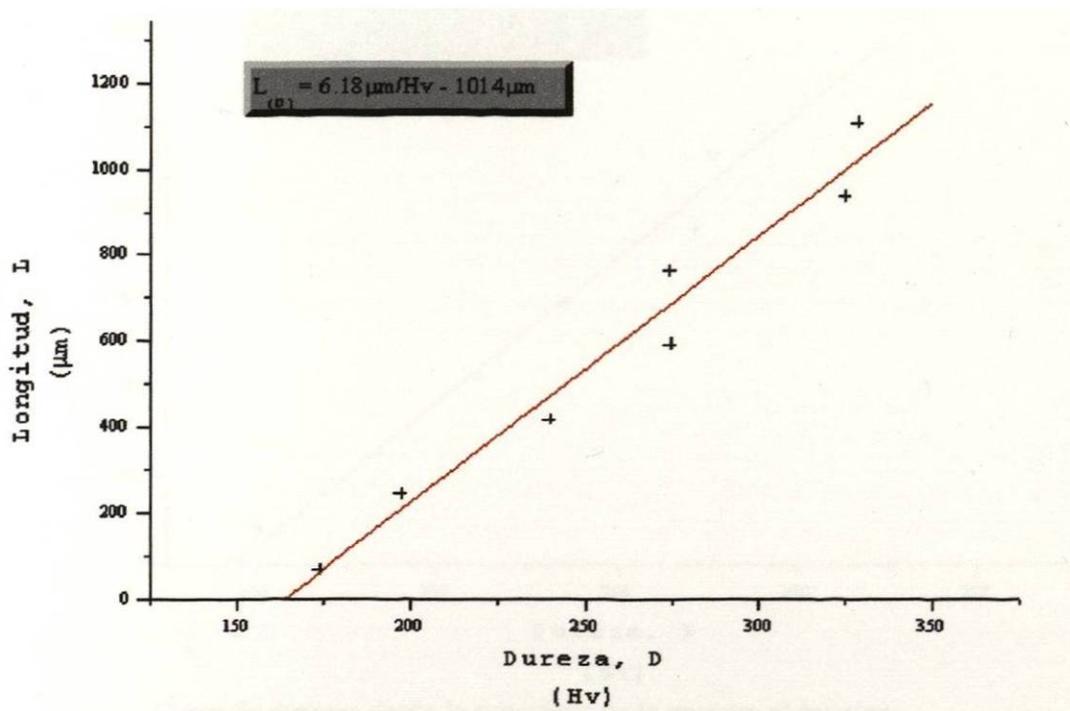


Curva de durezas desde la superficie de la muestra al interior.

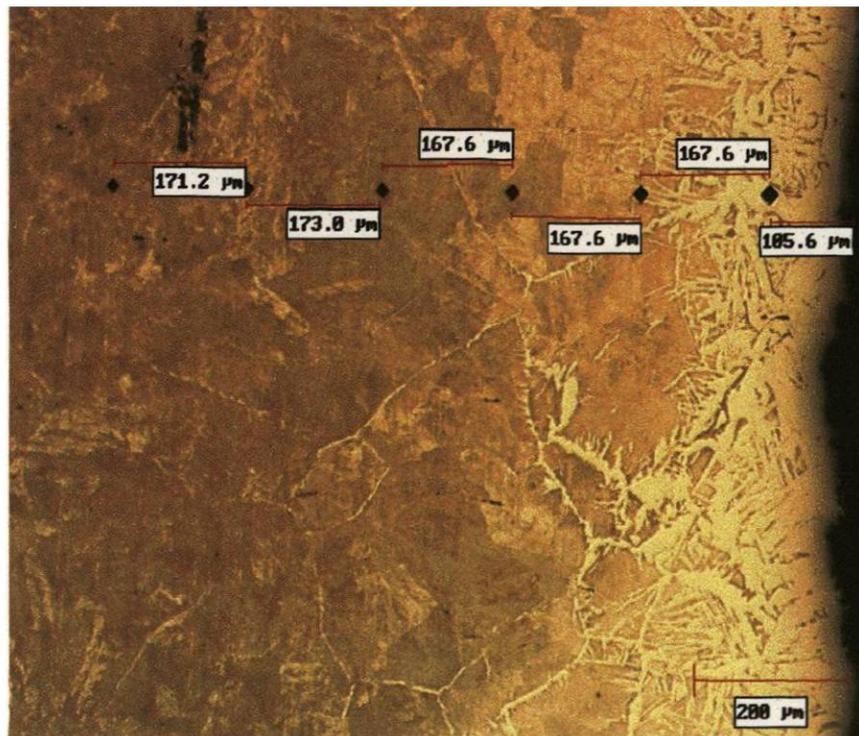


Variación de dureza de la superficie al interior de la muestra, 100X atacada con nital 5% durante 5 seg.

Muestra 3.

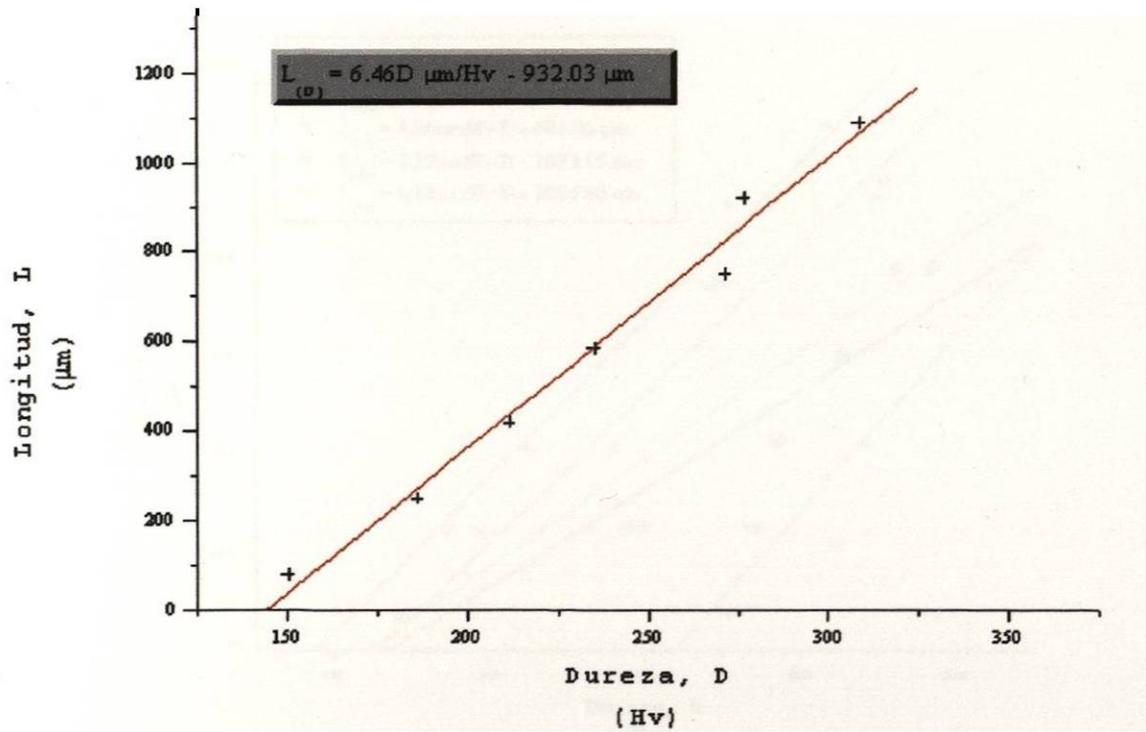


Curva de durezas desde la superficie de la muestra al interior.

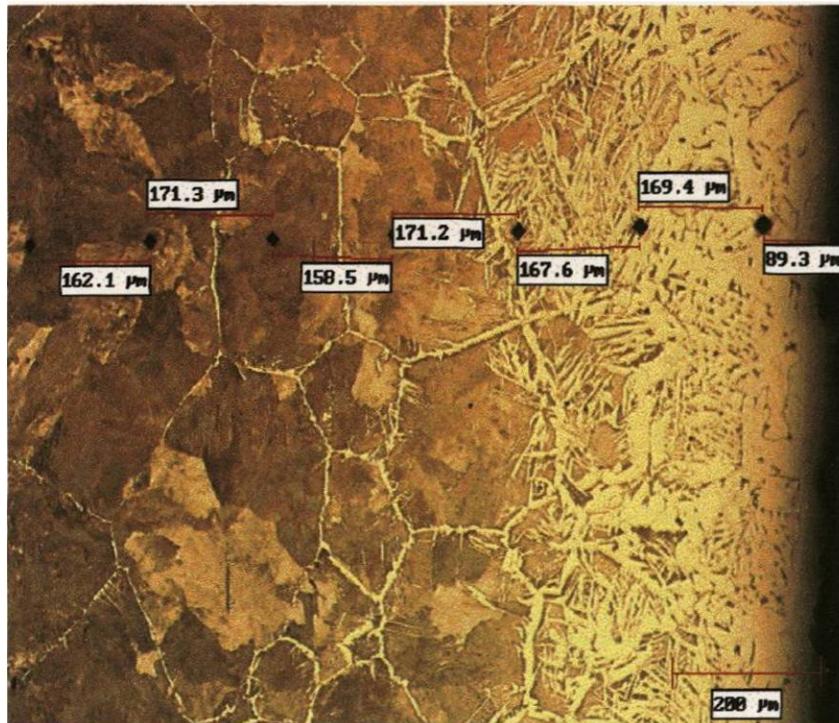


Variación de dureza de la superficie al interior de la muestra, 100X atacada con nital 5% durante 5 seg.

Muestra 4.

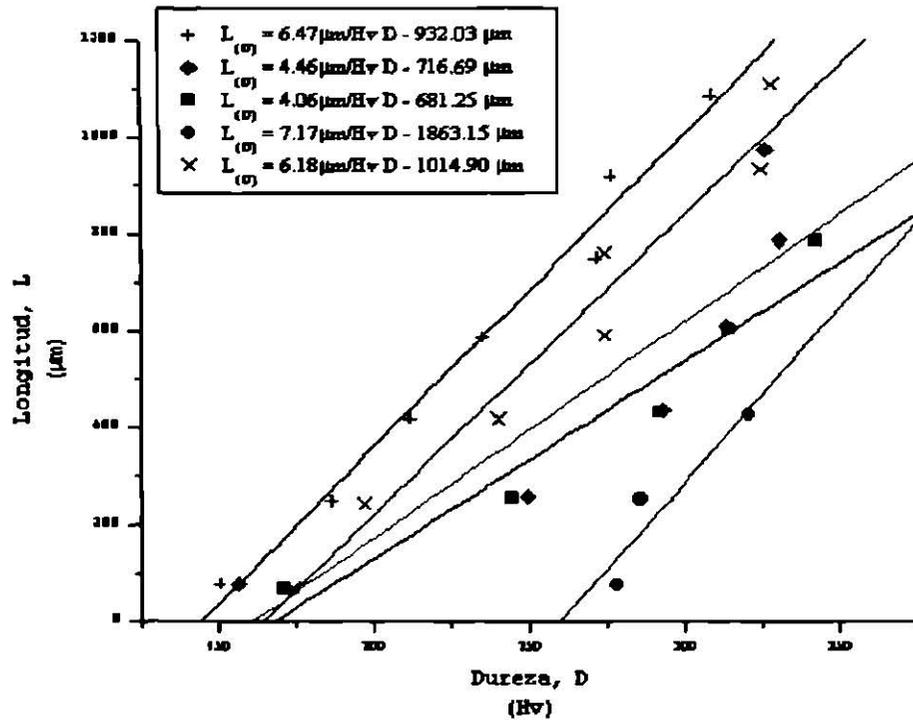


Curva de durezas desde la superficie de la muestra al interior.

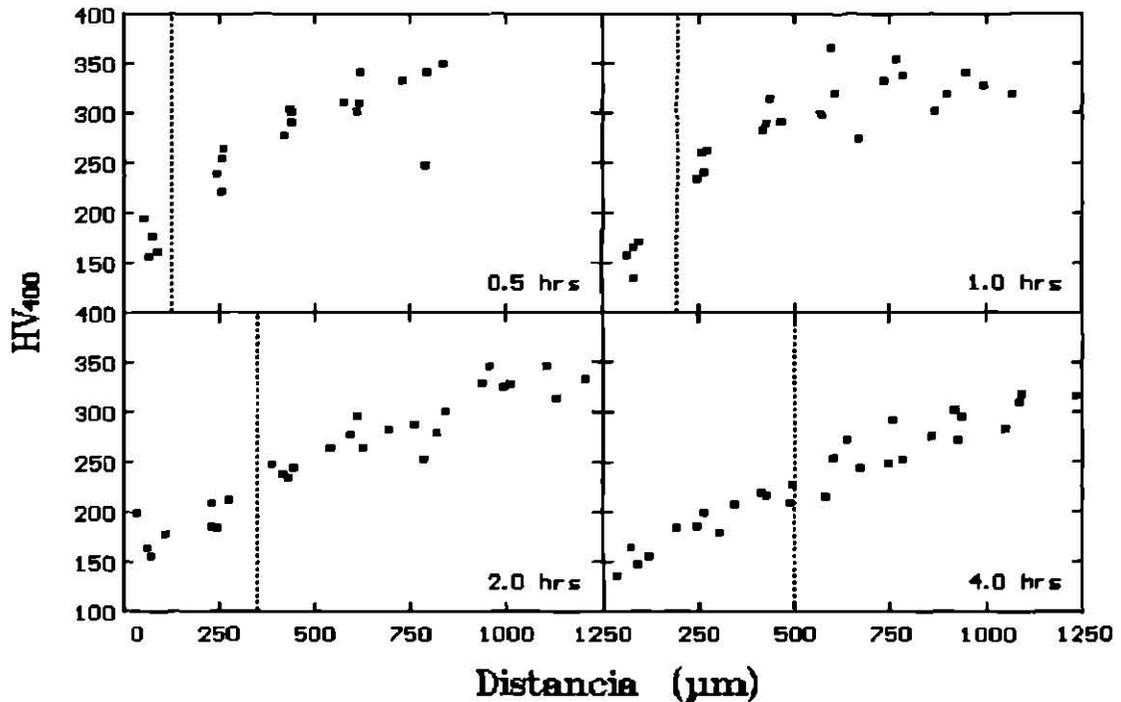


Variación de dureza de la superficie al interior de la muestra, 100X atacada con nital 5% durante 5 seg.

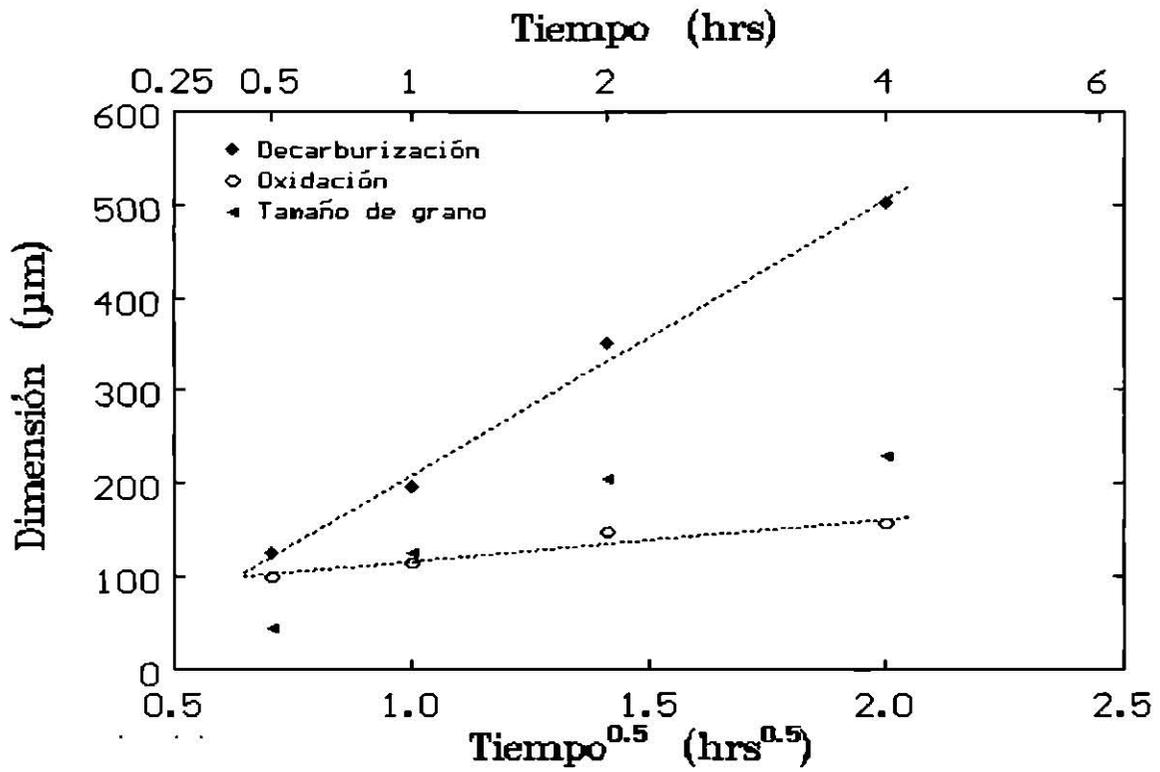
Gráfica comparativa de durezas



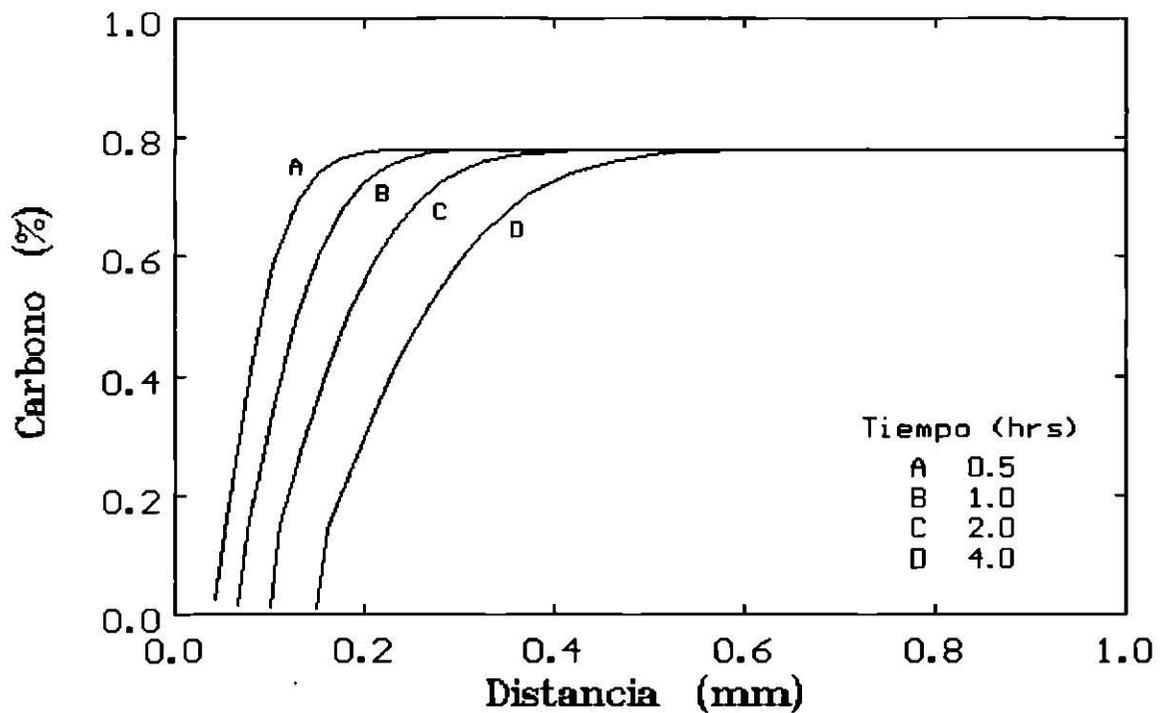
Gráfica que muestra la variación de dureza en las probetas después de ser sometidas a tratamiento térmico.



Gráficas de dureza contra distancia.



Variación del crecimiento de la oxidación, la zona decarburada y el tamaño de grano.



Relación de la profundidad de decarburización.

Referencias

1. John M. West, Corrosión y Oxidación Editorial LIMUSA Primera Edición 1986 189 –197.
2. José Apraiz Barreiro, Tratamientos Térmicos de los Aceros, CIE Inversiones Editoriales. Novena Edición 1997. 450 – 458.
3. J. Crank: The Mathematics of Diffusion, 2nd Ed., Clarendon Press, 1986.
4. C. Wells and R. Mehl: AIMME Techn. Pub. 1180, 1940.
5. G.L. Tibbets: J. Appl. Phys. 51 (1980) 4813.
6. W.Hume-Rothery: Structures of Alloys of Iron, Pergamon Press, 1982.
7. C. Wells, W. Batz and R.F. Mehl: J. Met., 188 (1950) 553.
8. M. Hillert and R.D. Sharp: Jernkont. Ann. 137 (1953) 785.
9. N. Birks and A. Nicholson: Iron Steel Inst. Sp. Pub. 123, 1970, 219.
10. L.S. Darken and R.W. Curry: J. Am. Chem. Soc., 68 (1946) 798.
11. M.H. Davies, M.T. Simnad and C.E. Birchenall: Trans AIME, 197 (1951) 889.
12. N. Birks and W. Jackson: J. Iron Steel Inst., 208 (1970) 81.
13. N. Birks and G. H. Meier: Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, Edward Arnolds, 1983.
14. F. Lorang: Rev. Univ. Mines, 17 (1961) 514.
15. M. Torres and R. Colás: Manufacturing Science and Engineering, Vol. 2, W.E. Alzheimer (ed.), ASME (PED-Vol. 68-2), 1994, 577.
16. R. Colás: Mod. Sim. Mat. Sc. Eng., 3 (1995) 437.

17. H. Abuluwefa: Ph.D. Thesis, University of McGill, 1996.
18. H. Abuluwefa, G. Carayannis, F. Dallaire, R.I.L. Guthrie, J.A. Kozinski, V. Lee and F. Mucciardi; Steel Reheat Furnace Technology, F. Mucciardi (ed.), Canadian Institute of Mining and Metallurgy, 1990, 211.
19. K.W. Browne, J. Dryden and M. Assefpour: Recent Advances in Heat Transfer and MicroStructure Modelling for Metal Processing, R.-M. Guo and J.J. Too (eds.), ASME (MD-Vol. 67), 1995, 187.
20. O. Kubaschewsky and B.E. Hopkins: Oxidation of Metals and Alloys, Butterworths, 1962, 231.
21. J. Paidassi: Rev. Métall., 54 (1957)2.
22. K. Sachs and C. W. Tuck: Iron Steel Inst. Publication III, 1968, 1.
23. J.K. Stanley, J. von Hoene and R.T. Huntoon: Trans. ASM, 43 (1951) 426.
24. K.W. Andrews: J. Iron Steel Inst., 203 (1965) 721.
25. Scaling and Decarburization in Commercial Steels, R. Colás, 1996.
26. Moreno J: Construcción de diagramas de transformación durante el enfriamiento continuo en aceros de medio carbono, mediante una novel técnica. Tesis. FIME, UANL, 1997
27. Corrosion Engineering, Mars G. Fontana, Norbert D. Greene, second edition, Mc. Graw Hill 1978.

