

9
25

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



CARACTERIZACIÓN Y CLASIFICACIÓN DE
OXIDOS SUPERFICIALES FORMADOS DU-
RANTE LA LAMINACIÓN EN CALIENTE DE
ACEROS DE BAJO CARBONO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO
P R E S E N T A :
RAMON ESTRADA PANTOJA

MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1991



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**Caracterización y clasificación de óxidos superficiales formados
durante la laminación en caliente de aceros de bajo carbono**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
PRESENTA**

RAMON ESTRADA PANTOJA

México, D.F. 1901

Jurado asignado según el tema :

Presidente	Prof. Leopoldo Rodríguez Reyes
Vocal	Prof. José Antonio Barrera Godínez
Secretario	Prof. Joan Genesca Llongueras
1er. Suplente	Prof. Luis Ochoterena Booth
2do. Suplente	Prof. Arturo Ortega Rodríguez

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Molinos Calientes de Hylsa Monterrey División de aceros planos.

Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica de la Facultad de Química.

Asesor del tema	Dr. José Antonio Barrera Godínez	_____
Supervisor técnico	Dr. Luis Leduc Lezama	_____
Sustentante	Ramón Estrada Pantoja	_____

Resumen

Las condiciones del proceso de laminación en caliente del acero, dan lugar a la formación de un óxido superficial denominado óxido laminado, que se presenta en diversas formas y cuyo crecimiento y presentación están controlados por las variables de operación del proceso.

Se realizó una caracterización de los distintos tipos de óxido laminado comprendiéndose un estudio macroscópico (morfología, fracción de área cubierta y color del óxido) y un estudio microscópico (metalografía, microscopía electrónica y análisis de difracción de rayos X) del óxido. La información así obtenida se incorporó a la clasificación de defectos superficiales relacionados con el óxido laminado.

Se encontró que los óxidos presentan diferentes morfologías; porque las condiciones bajo las cuales se formaron fueron distintas. Los óxidos tipo atigrado, no-descascarado y aborregado, tienen un espesor de cascarilla relativamente grande (50 μm). La cascarilla del óxido atigrado contiene hematita, magnetita y en menor proporción wüstita y hierro, en tanto que, el óxido no-descascarado está formado por hematita, magnetita y muy poco fierro. La cascarilla del óxido atigrado muestra una superficie uniforme y plana; mientras que la cascarilla del óxido no-descascarado es accidentada. Los desprendimientos y fracturas, sugieren una alta fragilidad de ambos óxidos durante la laminación. Los porcentajes de área cubierta para estos óxidos se encontraron entre 14 y 22 %, más sin embargo, el porcentaje de área cubierta no debe ser una guía para clasificar los óxidos laminados, ya que éste varía demasiado en un mismo tipo. Las muestras con óxido laminado decapadas no mostraron hematita y presentaron huecos y grietas en la intercara metal cascarilla; posiblemente, ésto fue causado por un ataque preferencial durante el decapado.

Las muestras templadas con óxido laminado presentan una cascarilla poco profunda que no se pudo detectar bajo el microscopio óptico. Sin embargo, se puede detectar por medio de inspección visual debido a que el óxido residual en la lámina presenta una coloración gris blanquecina.

Se presenta una clasificación de defectos superficiales relacionados con el óxido laminado, complementada con los resultados aquí obtenidos, donde se agrupan los distintos tipos de óxido laminado. Se describe la forma en que se presentan dichos defectos superficiales, la detección de los mismos, sus mecanismos de formación, las posibles causas y acciones preventivas para evitarlos, los efectos secundarios que pueden generar, el esquema de su distribución y en algunos casos, una fotografía típica del óxido. Esta clasificación puede ser conveniente para la industria siderúrgica mexicana porque su nomenclatura está basada en el lenguaje técnico de la industria nacional e incluye a todos los tipos de óxidos laminados industriales.

*A mis padres Eva y Ramón
por todo el amor, apoyo y
comprensión que me han
dado siempre.*

Agradecimientos:

Al Dr. José Antonio Barrera Godínez. Por toda la ayuda brindada durante el desarrollo del presente trabajo.

Al Dr. Luis Leduc Lezama. Por haberme dado la oportunidad de realizar el presente trabajo.

A Hylsa Monterrey. Por la información técnica proporcionada y por la experiencia que me brindó.

Al Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica de la Facultad de Química. Por las facilidades brindadas para la realización de este trabajo.

Contenido

1	Introducción	11
1.1	Descripción del proceso de fabricación de aceros planos	12
1.1.1	Concentración del mineral de hierro	12
1.1.2	Peletización	13
1.1.3	Reducción directa	13
1.1.4	Aceración	13
1.1.5	Laminación en caliente	14
1.1.6	Decapado químico	14
1.1.7	Laminación en frío	14
1.1.8	Recocido	14
1.1.9	Temple	15
1.1.10	Estañado	15
1.2	Objetivo del trabajo	17
2	Termodinámica de la formación de óxido laminado	18
2.1	Introducción	18
2.2	Formación de las fases de óxido de hierro	18
2.3	Trayectorias isotérmicas de formación de óxidos de hierro	20
2.4	Transformaciones de fases en el sistema hierro - oxígeno durante enfriamientos al equilibrio	22
2.5	Diagrama de predominancia del sistema Fe - O	24
2.6	Constitución de la cascarilla de óxidos	25
2.7	Influencia de la composición química sobre la adherencia del óxido	26
3	Mecanismos de formación y crecimiento del óxido laminado	28
3.1	Formación de una capa de óxido	28
3.2	Teoría de Wagner de crecimiento parabólico	28
3.3	Procesos de transporte en la cascarilla de óxido	30
3.4	Cinética de crecimiento de la cascarilla de óxido	31
4	Desarrollo experimental	35
4.1	Muestreo en planta	35
4.2	Preparación preliminar de muestras en planta	36
4.3	Ordenación y agrupación de las muestras	36
4.4	Caracterización macroscópica	36

4.4.1	Morfología del óxido superficial	36
4.4.2	Color superficial del óxido laminado	36
4.4.3	Porcentaje de área cubierta por el óxido	38
4.4.4	Fotografía de las muestras caracterizadas	38
4.5	Caracterización microscópica	38
4.5.1	Estudio metalográfico	38
4.5.2	Microscopía electrónica de barrido	39
4.5.3	Difracción de rayos X	40
5	Resultados Experimentales	41
5.1	Caracterización macroscópica	41
5.1.1	Morfología del óxido superficial	41
5.1.2	Color superficial del óxido laminado	41
5.1.3	Porcentaje de área cubierta por el óxido	41
5.2	Caracterización microscópica	44
5.2.1	Estudio metalográfico	44
5.2.2	Microscopía electrónica	50
5.2.3	Análisis de la cascarilla por difracción de rayos X	52
5.2.4	Resumen de la caracterización microscópica	54
6	Análisis de resultados	56
6.1	Caracterización macroscópica	56
6.1.1	Morfología del óxido laminado	56
6.1.2	Color del óxido laminado	56
6.1.3	Porcentaje de área cubierta por el óxido	57
6.2	Caracterización microscópica	58
6.2.1	Estudio metalográfico	58
6.2.2	Microscopía electrónica	63
6.2.3	Análisis del óxido laminado por difracción de rayos X	64
7	Clasificación de defectos superficiales relacionados con el óxido laminado 65	65
7.1	Introducción	65
7.2	Clasificación de óxidos laminados	66
8	Conclusiones y recomendaciones	86
8.1	Conclusiones	86
8.2	Recomendaciones	87
9	Bibliografía	88
10	Apéndices	90
10.1	Apéndice I	90
10.2	Apéndice II	92
10.3	Apéndice III	93

Lista de Tablas

2.1	Propiedades fisicoquímicas del hierro y sus óxidos	20
2.2	Logaritmos de las presiones parciales de oxígeno interfaciales al equilibrio, en función del espesor arbitrario, para distintas temperaturas.	21
4.1	Relación de aumentos del microscopio óptico y μm	39
5.1	Morfología de los distintos tipos de óxido laminado.	42
5.2	Determinación del color del óxido laminado	43
5.3	Porcentaje de área cubierta por el óxido.	43
5.4	Detección de la cascarilla bajo el microscopio óptico.	44
5.5	Espesor total de cascarilla en μm	45
5.6	Constituyentes principales del acero observados con el microscopio óptico.	45
5.7	Análisis por difracción de rayos X de la muestra número 4.	53
5.8	Análisis por difracción de rayos X, de la muestra número 13.	54
5.9	Resumen de los resultados de la caracterización microscópica.	55
7.1	Causas de formación de los pequeños puntos de óxido y posibles acciones preventivas.	67
7.2	Causas de formación del óxido aborregado y posibles acciones preventivas.	68
7.3	Causas de formación de puntos medianos de óxido y posibles acciones preventivas.	70
7.4	Causas de formación del parche de óxido y posibles acciones preventivas.	71
7.5	Causas de formación de trazos de boquillas y posibles acciones preventivas.	73
7.6	Causas de formación del óxido no descascarado y posibles acciones preventivas.	75
7.7	Causas de formación del óxido atigrado y posibles acciones preventivas.	76
7.8	Causas de formación del parche no decapado y posibles acciones preventivas.	77
7.9	Causas de formación del borde negro y posibles acciones preventivas.	79
7.10	Causas de formación de superficie no decapada y posibles acciones preventivas.	81
7.11	Causas de formación de bola tonta y posibles acciones preventivas.	81
7.12	Causas de formación del óxido de fosas y posibles acciones preventivas.	83
7.13	Causas de formación del óxido jaspeado y posibles acciones preventivas.	84

Lista de Figuras

1.1	Costos de calidad causados por el óxido laminado.	12
1.2	Diagrama de flujo de la planta Hylsa Monterrey	16
2.1	Diagrama de temperatura - composición para el sistema hierro - oxígeno.	19
2.2	Estabilidad de fases en el sistema $Fe - Fe_2O_3$	21
2.3	Estabilidad de fases en el sistema $Fe - Fe_2O_3$	22
2.4	Presión parcial de oxígeno a través de la capa de óxido en el equilibrio.	23
2.5	Estabilidad de fases en el sistema $Fe - Fe_2O_3$	24
2.6	Constitución de la cascarilla de óxidos.	25
3.1	Esquema de los procesos de difusión y reacciones interfaciales durante la oxidación de hierro en oxígeno.	31
3.2	Esquema correcto de los procesos de difusión y reacciones interfaciales durante la oxidación de hierro en oxígeno.	32
3.3	Constantes de oxidación del hierro y sus óxidos como función de la temperatura.	34
4.1	Reporte de material desviado de Hylsa	37
6.1	Alteraciones en la estructura del óxido causadas posiblemente por el proceso de laminación en caliente.	60
6.2	Alteraciones en la estructura del óxido causadas posiblemente por la contracción del acero durante el enfriamiento.	61
7.1	Puntos pequeños de óxido sobre una lámina no decapada.	67
7.2	Oxido aborregado sobre una lámina decapada.	68
7.3	Puntos medianos de óxido sobre una lámina sin decapar.	70
7.4	Parche de óxido sobre una lámina sin decapar.	72
7.5	Trazos de boquillas sobre una lámina decapada.	72
7.6	Oxido no descascarado sobre una lámina sin decapar.	75
7.7	Oxido atigrado sobre una lámina sin decapar.	77
7.8	Parche no decapado visto en la línea de decapado.	79
7.9	Borde negro sobre una lámina decapada.	80
7.10	Superficie normal decapada (lado izquierdo) y superficie no decapada (lado derecho).	80
7.11	Bola tonta sobre una lámina decapada.	83
7.12	Oxido de fosas en una lámina sin decapar.	84
7.13	Oxido jaspeado en una lámina templada.	84

Lista de Fotografías

5.1	Cascarilla de óxido atigrado observada bajo el microscopio óptico a 15X40 aumentos	46
5.2	Eutectoide laminar (Magnetita y fierro) del óxido no descascarado observado con el microscopio electrónico de barrido a 8000 aumentos. 1.0 μ es equivalente a 1 μ m	48
5.3	Cascarilla del óxido no descascarado observada bajo el microscopio óptico a 15X100 aumentos	49
5.4	Cascarilla del óxido aborregado observada bajo el microscopio óptico a 15X5 aumentos	50
5.5	Observación topográfica del óxido atigrado con el microscopio electrónico de barrido a 500 aumentos	51
5.5	Observación topográfica del óxido no descascarado con el microscopio electrónico de barrido a 500 aumentos	52
7.1	Oxido aborregado en lámina decapada	69
7.2	Trazos de boquillas sobre una lámina templada	74
7.3	Oxido no descascarado sobre una lámina sin decapar	76
7.4	Oxido atigrado sobre una lámina sin decapar (muestra 1) y sobre una lámina decapada (muestra 2)	78
7.5	Superficie no decapada sobre una lámina templada	82
7.6	Oxido jaspeado en una lámina templada	85

Capítulo 1

Introducción

En 1990 se produjo un volumen de 769.4 millones de toneladas de acero en el mundo. Mientras que en México la producción alcanzó 8.705 millones de toneladas. El 74.2% de todo este acero (6.426 millones de toneladas), fué procesado en algún momento mediante laminación¹. Desde el inicio y durante el proceso de laminación en caliente, tiene lugar la formación de una cascarilla de óxido. La eliminación de esta capa de óxidos, es fundamental para alcanzar la calidad requerida. Sin embargo, por diversas condiciones del proceso, esta cascarilla de óxido no siempre se elimina correctamente. Como consecuencia surgen una gama de defectos superficiales, asociados con dicha cascarilla de óxido. Estos defectos superficiales causados por la presencia inherente de cascarilla de óxido en la lámina, se denominan "óxidos laminados". El Departamento de Molinos calientes de Hylsa Monterrey ha mostrado interés en el estudio de este tipo de defectos, por el cual, el presente trabajo se desarrolló inicialmente, en las instalaciones de la planta.

La compañía Hylsa, industria siderúrgica integrada, es el segundo productor nacional de acero, en 1990 alcanzó un volumen de 1.875 millones de toneladas que constituye el 21.5% de la producción nacional¹.

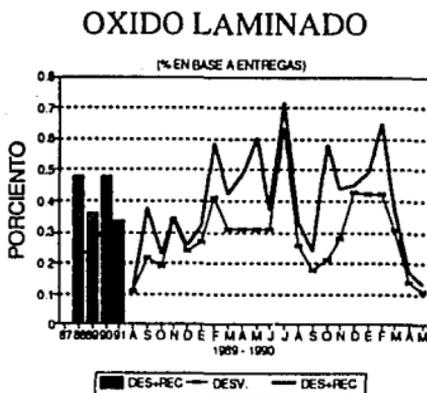
El óxido laminado, es un problema que ha venido afectando a Hylsa Monterrey, desde años anteriores (ver Figura 1.1). En 1988 se presentaron 0.47% de desviaciones y reclamaciones por óxido laminado (% en base a entregas), en 1989 disminuyó hasta 0.36%, en 1990 se elevó nuevamente a 0.47% y en este año 1991 se ha presentado un 0.35% hasta el momento. Estas desviaciones y reclamaciones debidas al óxido laminado, son pérdidas económicas para la empresa, denominadas "Costos de Calidad" y que por el volumen de operación son importantes.

Como el óxido laminado se genera antes de la laminación y como su crecimiento y características están íntimamente relacionadas con las variables de operación del proceso, se presenta, para mayor claridad, una descripción general del proceso de fabricación de aceros planos de la planta.

1.1 Descripción del proceso de fabricación de aceros planos

El acero se produce por dos rutas diferentes, vía Alto Horno - Convertidor y vía Reducción Directa - Horno de arco eléctrico. La compañía Hylsa desde sus inicios ha optado por la ruta de Reducción Directa - Horno de arco eléctrico. Los diferentes procesos utilizados por Hylsa División de Aceros Planos se visualizan en el diagrama de flujo de producción (Figura 1.2), y se describen a continuación:

Figura 1.1: Costos de calidad causados por el óxido laminado.



1.1.1 Concentración del mineral de hierro

El proceso de producción de acero, se inicia con la extracción y tratamiento del mineral de hierro de la mina Las Encinas, Jalisco. La mena está constituida de magnetita y hematita, con arcilla, azufre y fósforo como impurezas. La extracción del mineral se realiza, a cielo abierto y mediante bancos de diez metros de altura, comprende tres fases, tumbe, carga y transporte. El tumbe se realiza por medio de barrenación y voladuras. Ya fragmentado, el mineral se coloca en cargadores frontales y se transporta en canchales hacia la planta Trituradora. Aquí recibe un tratamiento primario con trituradoras de quijada y un secundario con trituradoras de cono. Después del triturado, se deposita en pilas y luego se descarga por gravedad a las góndolas de un teleférico (el más largo del mundo

para carga pesada), que lo conducirá hasta la planta Peletizadora, en la estación Alzada, Colima.

1.1.2 Peletización

En la peletizadora se efectúan varios pasos: molienda fina del mineral, separación de impurezas, concentración magnética, eliminación de humedad, peletizado y finalmente cocido, para darle las características de endurecimiento y resistencia adecuadas, que se requieren para su manejo. Se obtiene entonces un producto de forma esférica, con alto contenido de hierro, que recibe el nombre de pellet o pella. Los pellets son transportados en vagones de ferrocarril a las plantas de Fierro Esponja de Monterrey y Puebla, donde son utilizados como materia prima.

1.1.3 Reducción directa

El fierro esponja se obtiene mediante los procesos de reducción directa Hyl-1 y Hyl-3, los cuales utilizan una mezcla de gases rica en hidrógeno y monóxido de carbono. Este gas reductor es obtenido por medio de una reformación catalítica de gas natural, o cualquier otro hidrocarburo que pueda ser reformado. El gas se mezcla con vapor de agua, antes de pasarlo a través del reformador, que consiste en un conjunto de tubos de acero inoxidable, que son empacados con un catalizador de níquel y calentados externamente. El proceso Hyl-1 es un proceso batch o discontinuo y el proceso Hyl-3 es un proceso continuo. Sin embargo, el principio empleado para la obtención del fierro esponja es el mismo. El producto final son pellets de alto contenido metálico, a los que se ha quitado básicamente el oxígeno y que por su apariencia porosa vista al microscopio, recibe el nombre de fierro esponja.

1.1.4 Aceración

El pellet es conducido al departamento de Aceración, donde al combinarse con otros elementos y ser fundido, se convierte en acero. Se utilizan para ello cuatro hornos eléctricos de corriente trifásica y que se controlan automáticamente. La carga de los mismos consiste principalmente en fierro esponja y se complementa con chatarra y retornos de la propia planta. La proporción es de 85/15 aproximadamente, pero varía de acuerdo con el tipo de acero que se desea producir. Para lograr un mayor y más rápido control de refinación del acero, el laboratorio metalográfico utiliza espectrómetros que pueden analizar hasta 20 elementos en 40 segundos y que son auxiliados por una computadora de proceso IBM - 1800. Con este equipo se informa a los operadores de los hornos, básculas y el laboratorio, a efecto de lograr un control preciso del proceso y una mayor y uniforme calidad del producto. El proceso de fabricación del acero tiene tres pasos: Fusión, Refinación y Vaciado. Una vez ajustada la composición del acero, se eleva su temperatura y ya líquido se vacía en ollas gigantescas, con las cuales se llenan las lingoteras. Los lingotes de acero solidificados por enfriamiento, se retiran de las lingoteras en la sección de Descoquile mediante equipos especiales. Luego se envía por ferrocarril al departamento de Molinos Calientes.

1.1.5 Laminación en caliente

En la Laminación en caliente, los lingotes se colocan en Fosas de Recalentamiento hasta alcanzar una temperatura uniforme, con la cual adquieren las condiciones plásticas necesarias para reducirlo primeramente a planchón y posteriormente a lámina. Esto se logra, haciéndolo pasar hasta trece veces sucesivas el planchón por los molinos reversibles de desbastes y canteo. En pocos minutos se obtiene un planchón de una pulgada de espesor y una anchura determinada. Una tijera especial corta después las puntas y colas, y ya escuadrado pasa al molino continuo que consta de seis castillos reductores y que es controlado automáticamente, por un calibrador de rayos X. La lámina sale del molino continuo con un espesor que oscila entre 0.500 y 0.075 pulgadas y con una anchura entre 23 y 44.5 pulgadas. Adelante del Molino Continuo, se encuentra su sistema de enfriamiento de la lámina, con el cual se controla la estructura interna, según el uso. A continuación la lámina pasa por un enrollador de mandril. Los rollos obtenidos, son transportados a otro departamento, donde son flejados y pesados mediante procedimientos mecánicos e hidráulicos. Finalmente quedan almacenados en los patios, desde donde se embarcan como producto terminado, o para someterlos posteriormente a procesos de acabado. Se producen aproximadamente un total de 90,000 toneladas al mes de rollos laminados en caliente.

1.1.6 Decapado químico

Debido a la elevada temperatura a la que es sometida la lámina durante el laminado en caliente, la lámina se ve afectada en su superficie por una capa de óxido. Para eliminarla se le somete en el departamento de Decapado, a la acción de un baño químico, a base de ácido sulfúrico (Decapado 1) ó a base de ácido clorhídrico (Decapado 2). A la salida de la línea, la lámina pasa por tanques de lavado y enjuagado y secado. Después recibe una minuciosa inspección de superficie, dimensiones y otras propiedades, antes de ser enrollado nuevamente para enviarse a los Molinos Fríos.

1.1.7 Laminación en frío

En los molinos fríos reversibles, la lámina es sometida a presiones y tensiones combinadas, para reducir aún más su espesor; esta operación se controla también automáticamente. Aproximadamente el 50% de la producción total de lámina, se procesa en éste departamento. Debido a las elevadas presiones de los rodillos sobre las bandas de acero y a fin de evitar el aumento de la temperatura, como consecuencia de la fricción, se utiliza como refrigerante y lubricante un aceite soluble que se aplica en todo el proceso. Los residuos de dicho aceite se eliminan en el departamento de Lavado, mediante la aplicación de soluciones detergentes, evitando que dichos residuos se carbonicen en los hornos de recocido.

1.1.8 Recocido

Las presiones y tensiones que sufre la lámina a su paso por Molinos Fríos, afectan su estructura interna, endureciéndola y quitándole flexibilidad. A fin de devolver la suavidad y flexibilidad, se somete a un tratamiento de Recocido. Para lo cual se colocan los rollos

de la lámina, en unos hornos especiales que se cubren con una retorta o campana cerrada herméticamente. La temperatura se va elevando gradualmente, hasta que la banda de acero recupera, su estructura cristalina. Además se hace recircular una atmósfera con propiedades reductoras y antioxidantes. El enfriamiento posterior se hace en forma lenta y gradual. La duración de los ciclos de recocido varía entre 18 y 24 horas y la temperatura debe oscilar entre 650 °C y 800 °C, según el tipo de acero y la aplicación a la que se destinará la lámina.

1.1.9 Temple

Debido a la suavidad que adquiere la lámina durante el proceso de recocido, ésta no puede utilizarse directamente en trabajo de troquelado, nivelado o dobleces. Este problema se elimina en los molinos de Temple, donde los rodillos aplican presiones y tensiones ligeras, aumentándole al acero su dureza superficial, sin restarle flexibilidad. Esta operación se realiza sin necesidad de aplicar lubricante. posteriormente se le da al producto un acabado mate o brillante, con rodillos especiales, de acuerdo con las necesidades del cliente. Se cuenta también con líneas de Escudre, para cortar la lámina transversalmente.

1.1.10 Estañado

Cuando la lámina se va a destinar a usos específicos, como envases de líquidos y otros productos alimenticios, recibe un recubrimiento de estaño para protegerla contra la oxidación y corrosión. El estaño se aplica mediante el procedimiento de inmersión electrolítica. El proceso de Estañado se caracteriza, por la continuidad y uniformidad del recubrimiento.

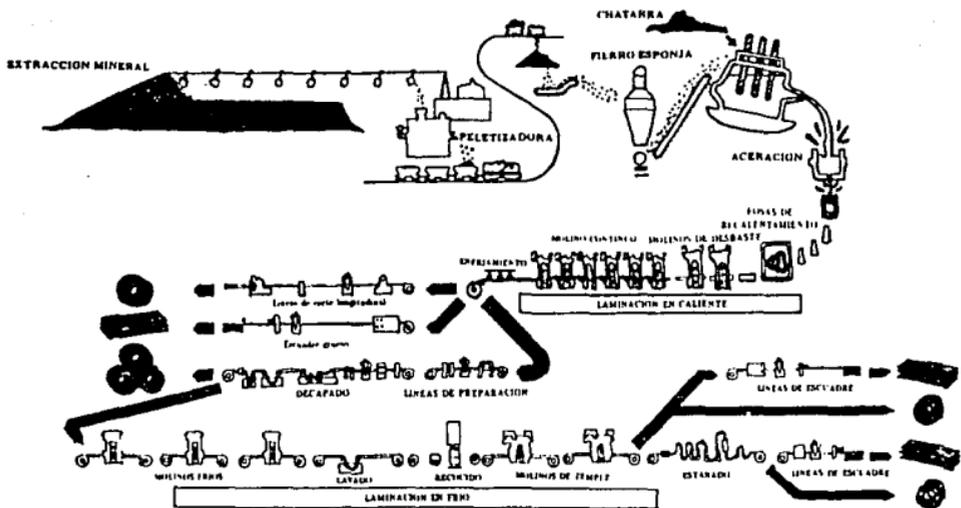


Figura 12: Diagrama de flujo de la planta Hylsa Monterrey

1.2 Objetivo del trabajo

El defecto de óxido laminado, se genera y se agrava, por diversas causas. La alta temperatura del proceso (1273 °C) y la oxidante atmósfera de laminación (O_2 , H_2O , CO_2 y SO_2), dan origen a la formación del óxido laminado. Para evitar la oxidación se propendría laminar a temperaturas bajas, o bien laminar bajo una atmósfera inerte. Esta solución resultaría impráctica ya que para darle suficiente plasticidad al acero para laminarse su temperatura no puede ser menor a 1200 °C. Además implementar una atmósfera inerte para la laminación, sería tremendamente incosteable.

Diversas fallas durante el proceso como, un descascarado deficiente, agua contaminada con óxido, rodillos de trabajo agrietados, decapado deficiente, etc. Tienden a agravar el defecto. La eliminación de estas fallas, ayudarán a evitar la aparición de este defecto.

La solución del problema no consiste en la prevención de la formación del óxido, ya que el crecimiento del óxido es inherente al proceso de laminación. Sin embargo, si es posible minimizar el problema, con un mayor conocimiento de la naturaleza del óxido. Si se tiene un mayor control sobre las variables señaladas anteriormente, el crecimiento de la cascarilla será mucho menor y se eliminará más fácilmente durante el proceso de decapado.

Como consecuencia del problema "Óxidos laminados" y con el objeto de conocer más sobre de ellos, surgió la idea de realizar un trabajo de "caracterización y clasificación de óxidos laminados", cuyos objetivos son los siguientes:

1. Caracterizar los óxidos laminados más comúnmente presentes por medio de una caracterización macroscópica que comprende, estudios de morfología, color y fracción de área cubierta por el óxido laminado; y una caracterización microscópica basada en estudios, metalográficos, de microscopía electrónica y de difracción de rayos X de la cascarilla. La información así obtenida será útil para complementar la clasificación de los óxidos laminados.
2. Hacer una clasificación flexible de los óxidos laminados, en base a la caracterización anteriormente señalada y a otras existentes. Esta clasificación se presenta como un capítulo independiente, en donde se concentran las principales características de los distintos tipos de óxido laminado. Esta clasificación deberá ser por sí misma, una guía, que ayude a tener un mayor control de calidad del acero laminado.

El trabajo presentado a continuación, pretende dar a conocer el problema de la oxidación de láminas de acero, a temperaturas elevadas y los defectos superficiales relacionados con el óxido laminado. Se utilizó la nomenclatura industrial en la designación de los tipos de óxidos, para que este trabajo pueda ser utilizado para fines de control de calidad en la empresa.

En los capítulos 2 y 3, se presentan los fundamentos fisicoquímicos involucrados en la formación y crecimiento del óxido laminado. La caracterización de los óxidos laminados, desarrollada en el capítulo 4, 5 y 6. Finalmente se muestra una clasificación, complementada con los resultados de la caracterización de defectos superficiales relacionados con el óxido laminado. En esta clasificación se muestra la morfología, detección, mecanismos de formación, causas y efectos de los óxidos laminados.

Capítulo 2

Termodinámica de la formación de óxido laminado

2.1 Introducción

El estudio termodinámico de la oxidación del hierro puro en oxígeno a altas temperaturas, debe servir como base para entender y analizar la oxidación del acero durante el proceso de laminación en caliente, que se inicia con un lingote de acero a una temperatura de 1273 °C y bajo una atmósfera de aire.

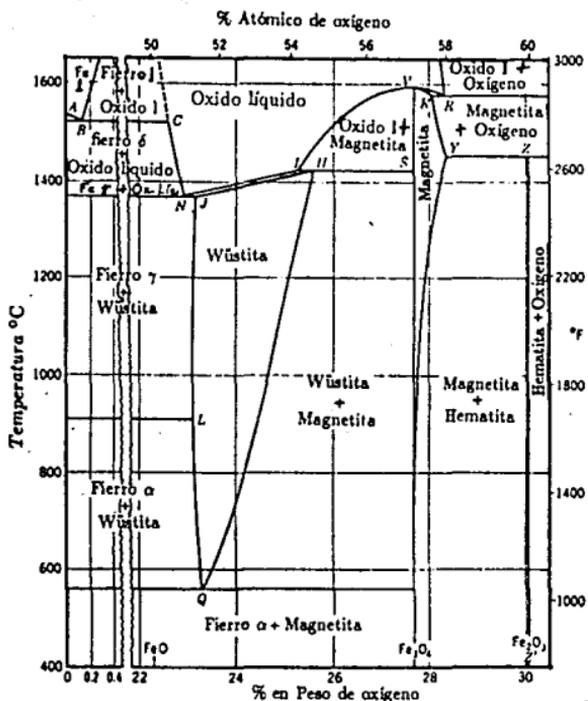
La Termodinámica es una herramienta muy poderosa para predecir las reacciones que pueden llevarse a cabo en un sistema en equilibrio. En el proceso de laminación en caliente, la oxidación del acero no se efectúa en equilibrio termodinámico. Sin embargo, las reacciones y transformaciones son muy similares a las efectuadas bajo condiciones de equilibrio.

Los equilibrios que se analizan posteriormente, son un reflejo de la complejidad termodinámica que representa la formación de la cascarilla de óxido durante el proceso de laminación en caliente.

2.2 Formación de las fases de óxido de hierro

Cuando el hierro es expuesto en alguna atmósfera gaseosa, la adsorción toma lugar inmediatamente, y dependiendo de la afinidad del metal con el gas, de la temperatura y la presión, puede llevarse a cabo una reacción de oxidación. Durante esta oxidación se irán añadiendo capas atómicas de óxido, dando lugar al crecimiento de una película externa, denominada comúnmente cascarilla de óxido. Hay tres fases de óxido que pueden formarse dentro de la cascarilla a temperaturas elevadas, éstas son wüstita, magnetita y hematita, y cuyas propiedades termodinámicas se presentan en la Tabla 2.1.

Figura 2.1: Diagrama de Temperatura - Composición para el sistema hierro - oxígeno.



Punto	°C	% O	μ_{O_2}/p_{CO}	Punto	°C	% O	p_{CO_2}/p_{CO}	p_{O_2} (atm)
A.....	1539			Q.....	560	23.26	1.05	
B.....	1528	0.16	0.209	R.....	1583	28.30		1
C.....	1528	22.80	0.209	R'.....	1583	28.07		1
G.....	1400*	22.84	0.253	S.....	1424	27.04	16.2	
H.....	1424	25.60	16.2	V.....	1507	27.04		0.0576
I.....	1424	25.31	16.2	Y.....	1457	28.46		1
J.....	1371	23.16	0.282	Z.....	1457	30.04		1
L.....	911*	23.10	0.447	Z'.....	1457	30.06		1
N.....	1371	22.91	0.232					

* Valores para Hierro puro

Tabla 2.1: Propiedades fisicoquímicas del hierro y sus óxidos

Propiedades	Hierro	Wüstita	Magnetita	Hematita	Referencia
Fórmula	Fe	Fe _{1-x} O	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	—
P.M (g/mol)	55.847	71.846	231.539	159.692	—
%O = f(T)	0	23.16-25.60	27.54-28.36	30.04-30.06	2
Est.Crist.	FCC y BCC	Cúbica	Cúbica	Cúbica y Rómbica	10
$\frac{g \text{ Fe}^{2+}}{\text{cm}^3 \text{ fase}}$	7.85	4.43	3.74	3.67	4
T _F °C	1539	1371-1424	1538-1597	1583	2

La estabilidad de una determinada fase, según el diagrama de fases para el sistema hierro - oxígeno² mostrado en la Figura 2.1, dependerá de la temperatura y presión parcial de oxígeno (actividad de oxígeno) aquí denominada potencial de oxígeno. Se observa que a temperaturas menores a la temperatura eutéctica (560 °C), y bajo condiciones de equilibrio, sólo la magnetita y hematita pueden existir. A temperaturas superiores a la eutéctica, las tres fases de óxido pueden ser estables, dependiendo del potencial de oxígeno del sistema.

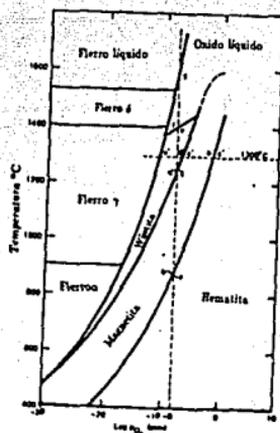
De acuerdo al diagrama de la Figura 2.2, se observa que a las condiciones iniciales de la laminación en caliente (1273 °C y una $p_{O_2} = 0.21 \text{ atm}$ cuyo $\log p_{O_2} = -0.68$), la fase que se espera que se forme en la superficie metálica es la hematita. Sin embargo el transporte de oxígeno hacia el interior está controlado por difusión (ver sección de mecanismos de transporte). Esto implica una disminución en la actividad de oxígeno conforme se va acercando al metal base o sustrato, dando oportunidad para la formación y crecimiento de los otros óxidos intermedios, wüstita y magnetita.

2.3 Trayectorias isotérmicas de formación de óxidos de hierro

Los óxidos de hierro, pueden formarse a temperaturas elevadas, bajo condiciones isotérmicas (temperaturas constantes). El estudio de las posibles transformaciones que pueden encontrarse en la capa de óxidos, debido al gradiente de potencial de oxígeno, es útil, para entender el proceso de oxidación durante la laminación en caliente.

Para mayor claridad se analiza la trayectoria isotérmica³ a 1300 °C señalada en la Figura 2.3 (puntos A, B, C y D). Con las condiciones iniciales señaladas anteriormente (punto A) la hematita se formará en la superficie y comenzará a crecer haciendo que el potencial de oxígeno disminuya hasta el potencial de descomposición de la hematita $p_{O_2}(D, H)$ (punto B). Este potencial de oxígeno es el punto donde la magnetita comenzará a formarse, y crecerá hasta que el potencial de oxígeno sea igual al potencial de descomposición de la magnetita (punto C) $p_{O_2}(D, M)$. Bajo estas condiciones, la wüstita comenzará a formarse y crecerá hasta que el potencial de oxígeno disminuya e iguale el potencial de descomposición de la wüstita $p_{O_2}(D, W)$ (punto D). Esta presión será igual a la presión parcial de máxima solubilidad de oxígeno en hierro, estableciéndose una

Figura 2.2: Estabilidad de fases en el sistema $Fe - Fe_2O_3$ como una función de la Temperatura y $\log p_{O_2}$.



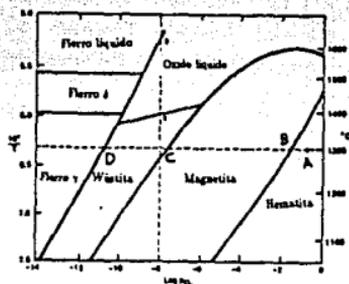
intercara hierro-wüstita.

Los datos anteriores se pueden representar en un diagrama de espesor arbitrario de la cascarilla, Z , contra $\log p_{O_2}$. De una manera similar, se puede hacer un análisis para diferentes crecimientos isotérmicos, que muestre la estabilidad de las fases cuando el potencial de oxígeno (aquí como $\log p_{O_2}$) disminuye hacia el interior del sistema. El diagrama se muestra en la Figura 2.4, y es una manera de explicar como se forma la cascarilla en términos exclusivamente del potencial de oxígeno. Los datos mostrados en la Figura 2.4 están incluidos en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2: Logaritmos de las presiones parciales de oxígeno interfaciales al equilibrio, en función del espesor arbitrario, para distintas temperaturas.

Espesor	$\log p_{O_2}$							
	1300 °C	1100 °C	1000 °C	900 °C	700 °C	600 °C	560 °C	500 °C
ZH	-.68	-.68	-.68	-.68	-.68	-.68	-.68	-.68
ZHM	-1.8	-4.5	-5.7	-7.8	-11.8	-14.1	-16.0	-18.2
ZMW	-7.3	-11	-12.2	-14.5	-21	-24	-26.4	—
ZWFe	-11.2	-13	-15	-17	-22	-24.7	-26.4	-30

Figura 2.3: Estabilidad de fases en el sistema $Fe - Fe_2O_3$ como una función de $\log p_{O_2}$ y $1/T$.



2.4 Transformaciones de fases en el sistema hierro - oxígeno durante enfriamientos al equilibrio

A continuación se analizan las transformaciones de fases, que ocurren, en trayectorias de enfriamiento al equilibrio desde $1300^{\circ}C$, de óxidos de hierro de diferente composición (expresada en porcentaje en peso), de acuerdo con el diagrama de equilibrio del sistema hierro - oxígeno² (Figura 2.1).

1. Transformación hipoeutectoide, 22% de oxígeno:

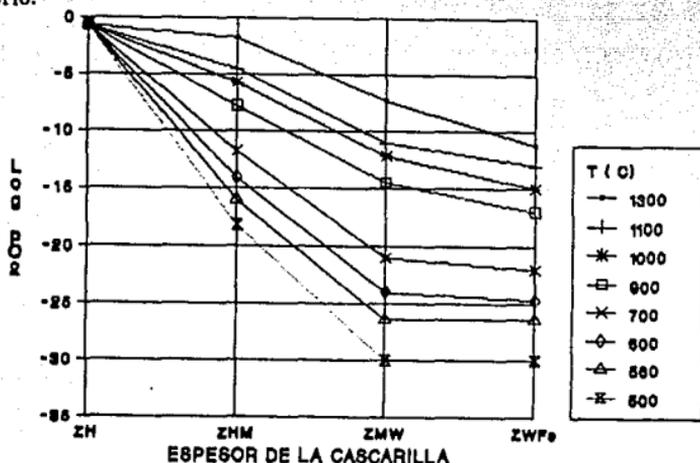
De acuerdo al diagrama de la Figura 2.1, bajo una composición de 22% de O, a $1300^{\circ}C$ las fases estables son hierro gamma y wüstita. La primera transformación se observa a $911^{\circ}C$, en donde el hierro gamma se transforma en hierro alfa. El siguiente cambio se manifiesta a $560^{\circ}C$ correspondientes a la transformación de la wüstita a un eutectoide de hierro alfa y magnetita. Por lo tanto la estructura final esperada es, en granos de Ferrita (Fe_{α}), aproximadamente en un 9%, embebidos en una matriz de eutectoide (hierro alfa + magnetita).

2. Transformación eutectoide, 23.26% de oxígeno:

Según el diagrama de fases de la Figura 2.1, esta transformación se sitúa sobre un 23.26% de oxígeno. Inicialmente, a $1300^{\circ}C$ sólo existe la wüstita, que es la única fase estable; hasta que la temperatura disminuye a la temperatura de transformación eutectoide ($560^{\circ}C$). En este punto, la wüstita se transforma en el eutectoide hierro alfa y magnetita. La microestructura final esperada es una matriz exclusivamente de eutectoide de hierro alfa y magnetita. Se puede reconocer fácilmente al microscopio un eutectoide, porque generalmente se presenta en una forma laminar, es decir, como laminillas alternadas de uno y otro constituyente.

3. Transformación hipereutectoide, 24% de oxígeno:

Figura 2.4: Presión parcial de oxígeno a través de la capa de óxido en el equilibrio.



Con 24% de oxígeno y a 1300 °C sólo la fase wüstita es estable. Sin embargo, aproximadamente a 720 °C, comenzará a precipitar magnetita proeutectoide. Finalmente, a 560 °C la wüstita precipitará como eutectoide de hierro alfa y magnetita. Así la microestructura esperada consiste de granos de magnetita proeutectoide, aproximadamente el 17%, embebidos en una matriz eutectoide.

4. Transformación hipereutectoide, 26% de oxígeno:

A 1300 °C y con 26% de O, pueden existir wüstita y magnetita proeutectoide, la wüstita se transforma a los 560 °C en eutectoide, esperándose por lo tanto una microestructura de granos de magnetita proeutectoide, aproximadamente el 63%, en una matriz eutectoide.

5. Transformación magnetítica, 27.24% de oxígeno:

En un enfriamiento bajo este contenido de oxígeno, sólo hay una fase capaz de formarse y que es estable a cualquier temperatura menor de 1600 °C. Esta fase es la magnetita que bajo este contenido de oxígeno forma un compuesto estequiométrico muy estable.

6. Transformación hipermagnetítica, 28% de oxígeno:

Se puede ver en el diagrama que a temperaturas superiores a 1300 °C, solamente la magnetita existe. A temperaturas inferiores a 1300 °C, la hematita precipita. La microestructura final esperada está compuesta por granos de hematita, aproximadamente el 25%, que crecieron en los límites de grano de una matriz de magnetita.

7. Transformación hematítica, 30.04% oxígeno:

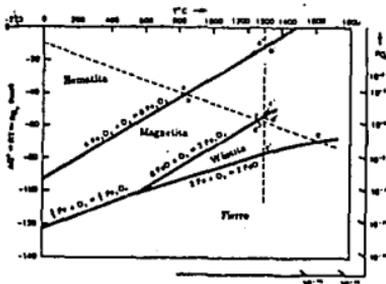
Con un contenido del 30.04 % de oxígeno y a cualquier temperatura inferior a 1457 °C, la fase que es estable es la hematita de composición estequiométrica, que es muy estable a temperaturas menores.

2.5 Diagrama de predominancia del sistema Fe - O

Una manera fácil y rápida para observar la estabilidad de las fases de cualquier sistema, es por medio de los diagramas de estabilidad de fases, o de predominancia, en donde el potencial químico de oxígeno ($\Delta G^0 = RT \ln(p_{O_2})$) de las fases en equilibrio, se presenta como función del inverso de la temperatura.

La Figura 2.3 muestra los equilibrios del sistema Fe-O³ sobre una gráfica de $\log p_{O_2}$ contra $1/T$. En este diagrama, el pendiente de cualquier línea de equilibrio invariante de tres-fases a cualquier temperatura, es, $\frac{d \log p_{O_2}}{d(1/T)}$, que es igual a $\Delta H/4.575$, donde ΔH es el cambio de entalpía por g-mol de oxígeno consumido durante la oxidación en un cambio de fase. Sobre rangos de temperatura donde las composiciones de las fases de equilibrio son constantes, ocurre una relación lineal entre $\log p_{O_2}$ y $1/T$. Si la abscisa, en la Figura 2.3 es multiplicada por $2.303RT$, entonces se obtendrá un diagrama de Ellingham, que para un equilibrio en el sistema Fe-O³, se muestra en la Figura 2.5. La línea entre hematita y magnetita es hipotética y se aplica sólo a los compuestos estequiométricos. En el diagrama de Ellingham las líneas que radian desde el origen, ($\Delta G^0 = 0$, $T = 0$ °K) son líneas de isoactividad de oxígeno.

Figura 2.5: Estabilidad de fases en el sistema $Fe - Fe_2O_3$ como una función de ΔG^0 ($= RT \ln(p_{O_2})$) y la temperatura.



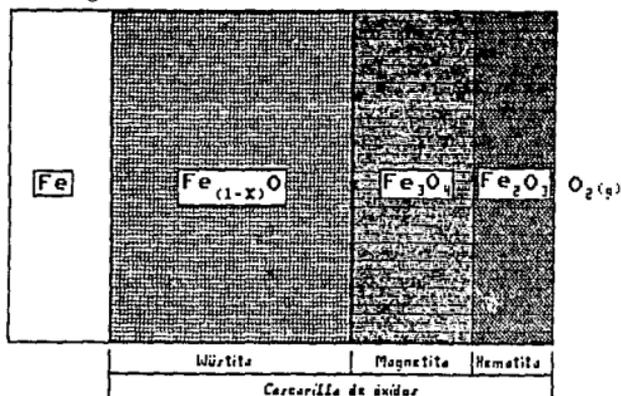
La gran ventaja de las representaciones de equilibrio tipo Ellingham es su facilidad para indicar visualmente, la estabilidad relativa de un gran número de sistemas metal-oxígeno. Análizando el diagrama de la Figura 2.5, se observa que a temperaturas elevadas y mayores de 560 °C los tres óxidos pueden existir; su predominancia depende del potencial de oxígeno que tenga el sistema. Por ejemplo, a altas presiones de oxígeno, aunque la temperatura sea elevada, la fase predominante es la hematita. Bajo presiones de 10^{-7} a 10^{-2} atm y a

temperaturas elevadas, la fase estable es la magnetita. La wüstita es predominante a bajas presiones parciales de oxígeno (menores de $10^{-6} atm$) y temperaturas elevadas. Es muy claro en este diagrama, la inestabilidad de la wüstita a bajas temperaturas, ya que puede verse que a temperaturas inferiores a $560\text{ }^{\circ}C$, el campo de la wüstita desaparece.

2.6 Constitución de la cascarilla de óxidos

Las secciones anteriores ayudaron a comprender la oxidación del hierro puro a temperaturas elevadas, que de alguna manera marca la pauta para comprender la oxidación de aceros de bajo carbono en ambientes industriales. Algo que queda muy claro, es el hecho de que la oxidación del hierro puro a temperaturas elevadas puede dar lugar a la formación de tres fases de óxido. Pues bien, es un hecho y se ha demostrado⁴ que en atmósferas oxidantes y a temperaturas superiores a $560\text{ }^{\circ}C$ los óxidos de hierro crecen en capas sucesivas sobre el metal. De acuerdo con el principio de Le Chatelier, el óxido con menor valencia (FeO) cerca del metal y el de valencia más alta (Fe_2O_3) en contacto con la atmósfera. Pues bien a estas capas sucesivas de óxidos, se le denomina industrialmente cascarilla de óxidos.

Figura 2.6: Constitución de la cascarilla de óxidos.



Un esquema de una cascarilla de óxidos, puede verse en la Figura 2.6. Obsérvese que son tres capas de óxido: La wüstita crece en la intercara Hierro - cascarilla, y constituye casi el 94% de la cascarilla total. Después de la wüstita, crece la magnetita y que constituye un 5% de toda la cascarilla. Finalmente crece en la parte externa la hematita, que constituye tan sólo el 1% de toda la cascarilla⁴.

2.7 Influencia de la composición química sobre la adherencia del óxido

A través de la búsqueda, en la literatura se revelan las teorías que se han formulado, para discernir los factores que son más importantes en la formación de la cascarilla.

Palin⁵ sugiere que la temperatura y los tiempos de permanencia en las fosas de recalentamiento determinan la adhesión de la cascarilla. El encontró que la adhesión es mayor en "aceros muertos" que sobre "aceros efervescentes", y concluye que el contenido de oxígeno de la atmósfera del horno o fosa, no influye sobre la adhesión de la cascarilla.

Sachs y Tuck⁵ encontraron que en contraste, con el carbón y el fósforo, otros elementos aleantes del acero, pueden formar fases separadas. Uno de los más importantes es el silicio, el cual está presente en aproximadamente un 0.25% en los aceros muertos. Ellos afirman que esta cantidad es suficiente para formar compuestos de Fe - Mn - Si y que se encadena con la cascarilla. Además, señalan que a altas concentraciones de silicio, una capa de sílice puede formarse en la intercara metal-óxido, y que esta capa puede disminuir la rapidez de formación de la cascarilla. A causa de que el potencial de oxígeno en silicio es mucho menor que el de wüstita, el oxígeno difunde desde el óxido de hierro hacia el metal para reaccionar con el silicio disuelto y formar un precipitado interno de SiO_2 . Estas partículas de SiO_2 pueden ser alcanzadas por el avance de la intercara metal - óxido, formando una capa de Fayalita, Fe_2SiO_4 , bajo la cascarilla.

El níquel y cobre son elementos menos oxidables que el hierro. Conforme el hierro en la intercara metal - óxido se incorpora en la red de la wüstita, el níquel y cobre son rechazados por el frente de reacción de formación de cascarilla y por lo tanto se concentran en la intercara metal - óxido. De acuerdo con Wagner⁵, se desarrolla una inestabilidad interfacial, en la cual el hierro se óxida preferente e internamente en vez del níquel. Finalmente, en una estructura afligranada (formación de una estructura como de hilos) de una aleación rica en níquel se desarrolla, extendiéndose una apreciable distancia hacia dentro de la cascarilla. Estas filigranas forman un enlace mecánico fuerte que produce una cascarilla adherente que es difícil de remover durante el acabado del acero.

Melford⁵ estudio el efecto de los elementos residuales en un proceso llamado "Deficiencia en caliente" (Hot shortness) en aceros de medio carbono. El estudió níquel, cobre y estaño principalmente, además de antimonio y arsénico. Su interés se centró en la "Deficiencia caliente" y no en la adhesión de la cascarilla. El enriquecimiento de los elementos residuales especialmente Ni y Cu, es resultado de la oxidación de aceros comerciales a 1100 °C y 1120 °C. Mediante microanálisis electrónico, encontró que en un acero con 0.14%Ni este elemento se segregó y alcanzó una alta concentración en la subcascarilla, de alrededor de 5% a 6% después de la oxidación.

Gesmundo⁵ reporta que la formación de compuestos complejos de mezclas de sulfuros con óxidos es posible a altas temperaturas, si el metal puro se oxida en una atmósfera compleja que contenga azufre y oxígeno. Este efecto conduce a acelerados ataques de oxidación sobre el metal o aleación, debido a que los cationes metálicos difunden más rápido en sulfuros que en óxidos.

Zitterman⁵ estudio los factores que afectan la adhesión de la cascarilla en el proceso de forja caliente en aceros de bajo carbono, simulando las condiciones de recalentamiento

($T = 1230\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 200 - 400\text{ min}$ y atmósferas de gas natural y combustible con 1.1% S). Los resultados que obtuvieron al caracterizar la cascarilla por medio de examinación metalográfica, difracción de rayos X y microanálisis electrónico, muestran que:

- Bajo una atmósfera de combustión con gas natural.
 1. Hay un enriquecimiento de níquel en la intercara metal - óxido de aproximadamente un 1%.
 2. Enriquecimientos de silicio en concentraciones del 1% al 6% en áreas aisladas de la cascarilla, en la vecindad de la intercara metal - óxido.
 3. No se detectó Fayalita por difracción de rayos x, debido a que la cantidad presente de silicio, es menor al límite de detección. Sin embargo por microanálisis se observa que el silicio puede estar presente como fayalita o sílice cristalina.
- Bajo una atmósfera de un combustible con 1.1% de azufre quemado en aire.
 1. Enriquecimiento de níquel en la intercara metal - óxido, en los límites de grano de la matriz metálica y en la estructura filigránica en la cascarilla.
 2. La asociación de hierro y silicio para formar Fayalita, determinada ésta por difracción de rayos X, como una fase distinta localizada en los límites de grano de la matriz metálica, en la intercara metal - óxido y en los límites de grano de la cascarilla.
 3. La asociación de hierro y azufre en sulfuro de hierro (FeS), determinado por difracción de rayos X y localizado en los límites de grano de la matriz metálica, en la intercara metal - óxido y en los límites de grano de la cascarilla.
 4. La asociación de Fe, Si y S como compuestos complejos. También, es probable una mezcla de sulfuros de hierro (FeS) y silicatos de hierro (Fe_2SiO_4). La fayalita no se detectó por análisis de difracción de rayos X, por lo que se supone que el sulfuro de hierro y la fayalita están presentes en cantidades menores al 5%, límite de detección de esta técnica. Pequeñas cantidades de sulfuro de hierro y fayalita son evidentes en las imágenes típicas del microanálisis.

Finalmente concluye Zitterman⁵ que la presencia de níquel contribuye a la formación de una cascarilla adherente no deseable. También determinó que la presencia de azufre en la atmósfera del horno favorece la oxidación del hierro y silicio. Los límites de grano son preferentemente atacados por el azufre, exponiéndose así más silicio a la oxidación y a la reacción con el óxido de hierro para formar fayalita. Por lo tanto las concentraciones de Ni y Si en el acero, y las de SO_2 en la atmósfera de los hornos, deben ser controladas para permitir el recalentamiento de aceros de bajo carbono, sin la indeseable formación de una cascarilla pegajosa y adherente.

Capítulo 3

Mecanismos de formación y crecimiento del óxido laminado

3.1 Formación de una capa de óxido

La primera etapa en la oxidación⁶ de una superficie metálica es la adsorción o quimisorción de oxígeno. Las moléculas de oxígeno, adsorbidas en la superficie del metal, se disocian para formar átomos que comparten electrones con los átomos metálicos adyacentes. Al producirse este rápido proceso, algunos átomos metálicos se mueven hacia el plano de los átomos adsorbidos. El resultado es una monocapa continua y adherente de óxido, extremadamente estable. Posteriormente, tiene lugar el crecimiento de la película por una combinación de adsorción química de oxígeno, difusión de defectos, de electrones y de iones de metal y de oxígeno. En estas condiciones el crecimiento está limitado a puntos con nucleación energéticamente favorecida, donde se forman acumulaciones locales de oxígeno. El núcleo crece entonces lateralmente, por difusión superficial del metal y del oxígeno, para producir una capa continua de óxido de espesor casi uniforme.

Debido al crecimiento lateral de diferentes núcleos se produce una estructura granular definida, en la que los límites de grano actúan como vías para la fácil difusión de los iones y propician una velocidad de crecimiento mayor. El número de núcleos depende mucho de la temperatura; un aumento en ella produce una disminución del número de núcleos formados. La velocidad de nucleación también depende de la orientación cristalográfica del sustrato metálico; así, por ejemplo, el número máximo de núcleos de FeO se logra sobre los planos (100) del hierro. La orientación de la película es análoga a la del grano metálico subyacente, también se sabe que la velocidad de crecimiento varía con la orientación. Así un material policristalino que no presenta una orientación preferente, tendrá granos de óxido de diferente espesor y orientación. La similitud de la orientación entre el óxido y el metal, tiende a hacerse menor, al aumentar el espesor del óxido.

3.2 Teoría de Wagner de crecimiento parabólico

En un principio se pensaba que toda oxidación tenía lugar por un proceso de difusión de oxígeno a través de la capa de óxido y hacia la superficie del metal⁶. Sin embargo,

experimentos realizados con marcadores, utilizando una capa delgada y discontinua de platino u óxido de cromo (III), sobre una superficie metálica, inicialmente limpia, han mostrado resultados diferentes para zinc, fierro, cobre y níquel. Por ejemplo, después de oxidar el fierro a unos 200 °C (en la región de velocidad de crecimiento parabólico), se observa que los marcadores de Cr_2O_3 se mueven a la intercara metal - óxido. Este efecto sólo puede explicarse en base a la difusión de los cationes metálicos hacia afuera, y no por la difusión de los aniones oxígeno hacia adentro. Si en realidad existiera sólo difusión de los iones oxígeno hacia adentro, los marcadores se hallarían en la intercara óxido atmósfera.

Wagner predijo el comportamiento anterior y fue el primero que propuso que el crecimiento parabólico del óxido se producía por la difusión simultánea del catión y del anión por efecto de un gradiente de concentraciones a través de la película del óxido. La difusión (migración) de los electrones tiene lugar por la acción de un gradiente de potencial químico. Por tanto, puesto que el crecimiento del óxido se supone controlado por un proceso de difusión, deberá poderse derivar la ley de crecimiento parabólico a partir de las leyes básicas de la difusión. Así, considerando la primera ley de Fick de la difusión para un sistema sólido y diluido:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (3.1)$$

donde J_i es el flujo difusivo de una especie atómica o iónica i , en la dirección x y tiene unidades de masa que fluye a través de una área unitaria por unidad de tiempo. D_i es el coeficiente de difusión o difusividad [L^2T^{-1}] y dc_i (en masa/volumen) es la variación de la concentración de las especies que difunden a través de una distancia dx .

La difusión es proporcional al gradiente de concentración. El signo negativo indica que el flujo es desde una concentración alta hacia una baja.

Considérese una masa, dm , de la especie que difunde, pasando a través de una área A , en un tiempo dt . La ley de Fick ignorando el signo se expresará así:

$$\frac{dm}{dt} = D A \frac{dc}{dx} \quad (3.2)$$

Integrando:

$$m = D A \frac{dc}{dx} t + ct \quad (3.3)$$

Puesto que $m = 0$ cuando $t = 0$, la constante es cero.

Supóngase, ahora, que la especie que difunde tiene una masa atómica relativa M y que forma un óxido de masa molar M , densidad ρ y que se necesitan b átomos de la especie que difunde por mol de óxido. El espesor de la película del óxido es X y se produce difusión a través de una sección transversal del área A . El volumen de óxido es XA y la masa de óxido es $XA\rho$. Por tanto, el número de moles de óxido es $\frac{XA\rho}{M}$.

La masa de la especie que difunde por mol de óxido es bM , y así la masa total de la especie que difunde, m , viene dada por:

$$m = \frac{X A \rho}{M} b M \quad (3.4)$$

Combinando [3.3] y [3.4] tenemos:

$$\frac{X A \rho}{M} b M = D A \frac{dc}{dx} t \quad (3.5)$$

por tanto integrando:

$$X^2 = K t \quad (3.6)$$

donde:

$$K = \frac{D M}{\rho b M} C + ct \quad (3.7)$$

Esta ecuación predice que el espesor de capa aumenta parabólicamente con el tiempo. Así se visualiza que la difusión controla el crecimiento del óxido en la región parabólica.

3.3 Procesos de transporte en la cascarilla de óxido

Los mecanismos de transporte en cada una de los óxidos que fueron aceptados como correctos⁷ durante la oxidación del hierro puro a temperaturas superiores a 570 °C se muestran en la Figura 3.1. Como se vio en el capítulo anterior, se observa una cascarilla de tres capas, una capa interna de wüstita ($Fe_{1-x}O$), una capa intermedia de magnetita (Fe_3O_4) y una capa externa de hematita ($\alpha - Fe_2O_3$). Además un óxido metaestable la fase $\gamma - Fe_2O_3$ puede llegar a formarse.

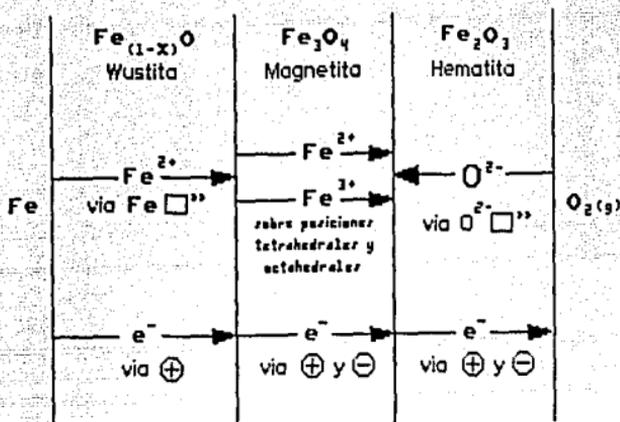
Los iones de hierro, son más móviles que los iones oxígeno ($D_{Fe}^2 > D_O^2$) en las capas de wüstita y magnetita⁷. Por tanto al calcular la rapidez de oxidación, con la fórmula de Wagner, de hierro a wüstita, y de wüstita a magnetita, debe considerarse exclusivamente la difusión de iones hierro.

Para el transporte en la hematita, la situación es diferente, ya que la movilidad de los iones de hierro y oxígeno, es aproximadamente igual⁷. Se espera que arriba de 1150 °C el coeficiente de difusión de los iones hierro sea un poco mayor que al de los iones oxígeno, y a temperaturas inferiores a ésta, resulte lo contrario.

Hagel y Birchenalls⁷ han descubierto, que el coeficiente de difusión de los iones de hierro, no es lo suficientemente grande para explicar la rapidez del crecimiento de la hematita. No obstante, ésta es significativa, cuando se considera la oxidación de magnetita a hematita. Las velocidades medidas, son cerca de un orden de magnitud más grande que los valores calculados. De lo anterior se concluye que, la oxidación de magnetita a hematita, no está regida por la difusión de los iones hierro y oxígeno vía defectos de red sino por el transporte a través de ductos de dislocaciones, límites de grano y grietas.

La discusión anterior señala que los procesos de transporte en la oxidación del hierro mostrados en la Figura 3.1 necesitan una corrección⁷. En la hematita, uno debe esperar no sólo la difusión de iones oxígeno, sino también, una difusión de iones hierro. El mecanismo más probable para esto, es una migración de iones de hierro vía sitios intersticiales. La difusión adicional de oxígeno gaseoso a través de ductos de dislocaciones y grietas, tampoco puede ser excluida. Por lo que, los procesos de oxidación del hierro se ilustran más correctamente en la Figura 3.2⁷.

Figura 3.1: Esquema de los procesos de difusión y reacciones interfaciales durante la oxidación de hierro en oxígeno.



3.4 Cinética de crecimiento de la cascarilla de óxido

En los trabajos más reconocidos sobre la oxidación del acero⁸, se ha observado que en el curso de su crecimiento, el espesor de la cascarilla sigue la ley de rapidez parabólica:

$$X = K \sqrt{t} \quad (3.8)$$

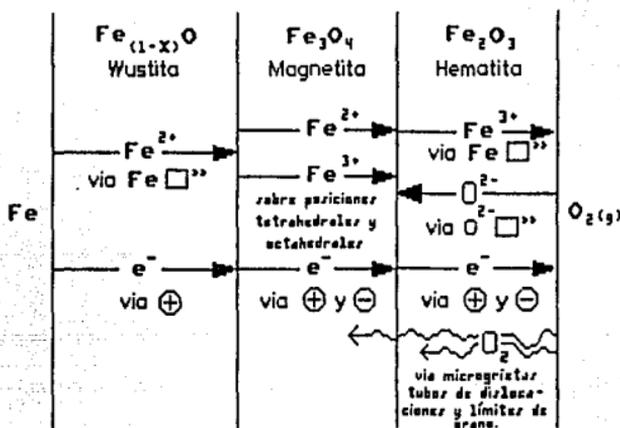
en donde:

- X = espesor de la cascarilla en cm .
- t = tiempo en s .
- K = constante de oxidación en $\text{cm} / \text{s}^{\frac{1}{2}}$

K es una función de la temperatura, de la atmósfera oxidante y de la naturaleza del acero. En la laminación la atmósfera oxidante es normalmente aire, vapor de agua, o una combinación de ambos. La Figura 3.3 representa el valor de K en función de la temperatura⁸, para el aire (curva 1) y para el vapor de agua (curva 2).

Estos valores han sido calculados en base a resultados de algunos investigadores⁸ y aún cuando han sido establecidos para hierro puro, presentan suficiente precisión para ser utilizados en aceros de bajo carbono. Los experimentos del laboratorio CNRM, siglas del "Centre National de Recherches Métallurgiques", (puntos redondos sobre la Figura 3.3), efectuados sobre aceros para embutidos, justifican lo anterior.

Figura 3.2: Esquema correcto de los procesos de difusión y reacciones interfaciales durante la oxidación de hierro en oxígeno.



El valor de K , es equivalente a K_C^2 , donde K_C se conoce como la constante de corrosión⁹, la cual depende de la profundidad del metal consumido, y tiene unidades de $[\text{LT}^{-\frac{1}{2}}]^2$, que en congruencia con las de K , son cm^2s^{-1} .

La ley de rapidez parabólica (ecuación 3.8) puede expresarse también, en términos de ganancia en peso, por medio de la ecuación de Pilling y Bedworth⁴:

$$\frac{W^2}{A} = K_p t \quad (3.9)$$

en donde:

- W = ganancia en peso (g_{O_2})
- A = área (cm^2)
- t = tiempo (s)
- K_p = constante de Pilling ($\frac{g^2}{\text{cm}^4 \cdot \text{s}}$)

K_p está dada por Kubaschewski y Hopkins⁹ como:

$$K_p = 0.37 \exp\left(\frac{-33000}{RT}\right) \quad (3.10)$$

en donde:

- R = constante de los gases (cal/gmol K)

- T = temperatura (K)
- 33000 = Energía de Activación (cal/gmol)

La relación entre K_C y K_p es:

$$K_C = K_p \left(\frac{\bar{V}_{Fe}}{M_O} \right)^2 = K_p \left(\frac{7}{16} \right)^2 = 0.192 K_p \quad (3.11)$$

para la cual:

- \bar{V}_{Fe} = Volumen molar del hierro = $7 \text{ cm}^3/\text{gmol}$
- M_O = Peso molecular del oxígeno = 16 g/gmol

Combinando [3.10] y [3.11] se obtiene:

$$K_C = 0.071 \exp\left(\frac{-33000}{RT}\right) \quad (3.12)$$

En principio toda la cascarilla formada en aire o en vapor de agua se compone de tres capas superpuestas (ver capítulo 2), wüstita, magnetita y hematita. El curso del crecimiento de la cascarilla, está determinado por el crecimiento de cada una de sus capas, que obedecen también una ley parabólica de crecimiento⁸.

$$X_{FeO} = K_1 \sqrt{t} \quad (3.13)$$

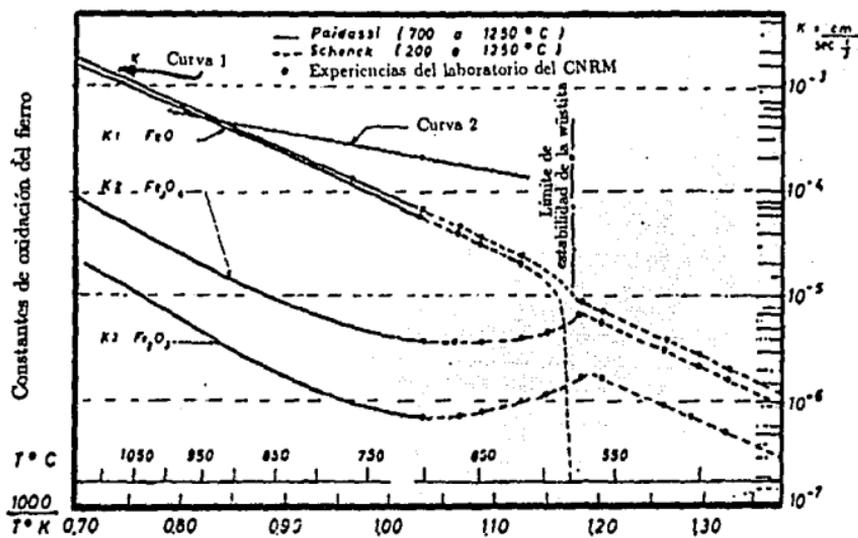
$$X_{Fe_3O_4} = K_2 \sqrt{t} \quad (3.14)$$

$$X_{Fe_2O_3} = K_3 \sqrt{t} \quad (3.15)$$

Las constantes de oxidación están representadas también en la Figura 3.3. A temperaturas elevadas K_1 es mayor que K_2 y que K_3 por lo que la cascarilla contiene la mayor parte de wüstita (entre 92 y 95%). Cuando la oxidación se lleva a cabo a temperaturas menos altas, las proporciones de magnetita y hematita en la cascarilla aumentan. A temperaturas menores a $570 \text{ }^\circ\text{C}$ la wüstita es inestable y durante la oxidación crecerá únicamente magnetita y hematita⁸.

Cuando una cascarilla, formada a alta temperatura, se enfría lentamente en presencia de aire, la wüstita se transforma en magnetita y hierro, debido a que como se vió en el capítulo anterior, la wüstita es inestable a temperaturas bajas. La rapidez de descomposición es más probable entre $570 \text{ }^\circ\text{C}$ y $510 \text{ }^\circ\text{C}$, pasa por un máximo a $480 \text{ }^\circ\text{C}$ y disminuye lentamente hasta llegar a $310 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁸.

Figura 3.3: Constantes de oxidación del hierro y sus óxidos como función de la temperatura.



Capítulo 4

Desarrollo experimental

De acuerdo con los objetivos del presente trabajo, el desarrollo experimental consiste de una descripción de las técnicas experimentales empleadas en la caracterización del óxido laminado. Primeramente se describe la forma de obtención de las muestras. Posteriormente, se detallan las técnicas de caracterización macroscópica y microscópica. El desarrollo experimental tiene como finalidad obtener la información que servirá para complementar y elaborar una clasificación de defectos superficiales relacionados con el óxido laminado.

4.1 Muestreo en planta

Las muestras con defecto de óxido laminado, fueron obtenidas en la planta de Hylsa Monterrey, de dos maneras distintas:

Donación del "Departamento de Control del producto:

Las muestras se obtuvieron por donación directa del **Departamento de Control del Producto**, que se encarga entre otras cosas, de recopilar muestras con defecto, para desarrollar actividades de control de calidad. De esta forma se obtuvieron muestras con óxido atigrado decapadas y no decapadas.

Seguimiento de rollos defectuosos:

Para obtener las muestras, fue necesario revisar diariamente, el **Reporte de Material Desviado** elaborado por el **Departamento de Control de Calidad** (ver Figura 4.1). Este reporte tiene información específica del rollo defectuoso desviado. La información que se recopiló es, el número de orden y secuencia del rollo, tipo de defecto, línea que desvía y fecha de desviación. En algunas ocasiones, esta información, es proporcionada por personal que se encuentra realizando tareas de seguimientos de rollos defectuosos.

Después de esto, se debe ir a la línea que desvió el producto. Si las rollos desviados por óxido laminado se tienen en dicha línea, se obtiene la muestra a través del jefe del área. En caso de que el rollo desviado haya sido enviado a los patios de almacenamiento, los rollos se buscan, en la zona de rollos defectuosos. Después que

el rollo fue localizado, se obtiene una muestra del rollo defectuoso. De esta manera, se obtuvieron muestras con óxido no descascarado de los Patios de Almacenamiento, muestras con óxido atigrado de las líneas de Decapado I y II y muestras templadas con óxido laminado de la línea de preparación en estañado.

4.2 Preparación preliminar de muestras en planta

Como algunas de las muestras iniciales eran muy grandes, fué necesario cortarlas a menor tamaño. Para ello se utilizaron tijeras para láminas delgadas (templadas generalmente) y una cizalla mecánica, situada en la línea de Escuadre Grueso, para láminas de grueso calibre.

Para proteger las muestras de una oxidación posterior, se cubrieron con una capa superficial de laca.

En total se obtuvieron 40 muestras, con diversos tipos de óxido laminado y de distintas dimensiones, desde 17cm por 12cm, hasta de 96cm por 18cm. Con un peso aproximado total de 70kg .

4.3 Ordenación y agrupación de las muestras

Previamente a la caracterización macroscópica, se realiza la ordenación y agrupación de muestras. Esto se hace ordenando el material de llegada y agrupandolo en grupos similares y comunes. Una vez ordenadas y agrupadas las muestras, se numeran, para manipularse más fácilmente y evitar así confusiones.

4.4 Caracterización macroscópica

La caracterización macroscópica comprende un estudio de la morfología, color y Porcentaje de área cubierta del óxido laminado, que se presenta sobre dichas muestras.

4.4.1 Morfología del óxido superficial

La finalidad del estudio morfológico, es la determinación de la forma y distribución, del óxido superficial, en cada una de las muestras. La morfología del óxido superficial, se determina bajo una observación cuidadosa de la muestra, en un ambiente con suficiente luz natural.

4.4.2 Color superficial del óxido laminado

El color superficial del óxido laminado, debe determinarse, en una habitación con suficiente luz y de preferencia natural, que permita apreciar el color real del mismo.

Figura 4.1: Reporte de material desviado de Hylsa

FORM 92/0063		REPORTE DE MATERIAL DESVIADO																		
12 DE JUNIO		DE 02 A 12 DE JUNIO		DE 02		LINEA RESPONSABLE ANILAS CALIBRES														
0000	LOC.	ITEM	DESCRIPC	UNID	QNTD	VALOR	VALOR	VALOR	VALOR	VALOR	VALOR									
10104	370377	0000	11702 OXID0 DE LAMINA	005	27.2	7131	19	22393	07	23	1	ESTANARD	3.0	5						
21193	005046	0000	11702 OXID0 DE LAMINA	005	27.2	7131	34	24325	10	23	2	ESTANARD	3.0	5						
21193	005722	0000	11702 OXID0 DE LAMINA	005	27.2	7131	30	21820	10	23	2	ESTANARD	3.0	5						
10104	092016	0000	11702 OXID0 DE LAMINA	005	27.2	7131	20	22393	07	23	1	ESTANARD	3.0	5						
23101	092176	0000	10697 OXID0 DE LAMINA	005	27.2	7131	34	22393	07	23	1	ESTANARD	3.0	5						
23101	393421	0000	10697 OXID0 DE LAMINA	005	27.2	7131	34	22393	07	23	1	ESTANARD	3.0	5						
23101	393423	0000	10697 OXID0 DE LAMINA	005	27.2	7131	34	22393	07	23	1	ESTANARD	3.0	5						
23101	393453	0000	10697 OXID0 DE LAMINA	005	27.2	7131	34	22393	07	23	1	ESTANARD	3.0	5						
23101	393456	0000	10697 OXID0 DE LAMINA	005	27.2	7131	34	22393	07	23	1	ESTANARD	3.0	5						
241012	293473	0000	10696 OXID0 DE LAMINA	005	25.6	7131	34	22393	7	23	1	ESTANARD	3.0	5						
241012	293476	0000	10696 OXID0 DE LAMINA	005	25.6	7131	34	22393	7	23	1	ESTANARD	3.0	5						
241012	293479	0000	10696 OXID0 DE LAMINA	005	25.6	7131	34	22393	7	23	1	ESTANARD	3.0	5						
241012	293478	0000	10696 OXID0 DE LAMINA	005	25.6	7131	34	22393	7	23	1	ESTANARD	3.0	5						
23101	393422	0000	10697 OXID0 DE LAMINA	005	27.2	7131	34	22393	07	23	1	ESTANARD	3.0	5						
23101	393425	0000	10697 OXID0 DE LAMINA	005	27.2	7131	34	22393	07	23	1	ESTANARD	3.0	5						
23101	393428	0000	10697 OXID0 DE LAMINA	005	27.2	7131	34	22393	07	23	1	ESTANARD	3.0	5						
23101	393429	0000	10697 OXID0 DE LAMINA	005	27.2	7131	34	22393	07	23	1	ESTANARD	3.0	5						
10104	092016	0000	10696 OXID0 DE LAMINA	005	25.6	7131	34	22393	7	23	1	ESTANARD	3.0	5						
23101	173435	0000	10696 OXID0 DE LAMINA	005	25.6	7131	34	22393	07	23	1	ESTANARD	3.0	5						
23101	173436	0000	10696 OXID0 DE LAMINA	005	25.6	7131	34	22393	07	23	1	ESTANARD	3.0	5						
23101	173437	0000	10696 OXID0 DE LAMINA	005	25.6	7131	34	22393	07	23	1	ESTANARD	3.0	5						
23101	173438	0000	10696 OXID0 DE LAMINA	005	25.6	7131	34	22393	07	23	1	ESTANARD	3.0	5						
23101	173439	0000	10696 OXID0 DE LAMINA	005	25.6	7131	34	22393	07	23	1	ESTANARD	3.0	5						
23101	173440	0000	10696 OXID0 DE LAMINA	005	25.6	7131	34	22393	07	23	1	ESTANARD	3.0	5						

4.4.3 Porcentaje de área cubierta por el óxido

El porcentaje de área cubierta por el óxido, se obtiene, trazando por lo menos tres líneas, perpendiculares a la dirección de laminación, cuidando de no recargar demasiado el marcador, para no desprender el óxido superficial. Sobre cada una de las líneas trazadas se mide la longitud de la línea cubierta por el óxido laminado y se divide entre la longitud total de la línea. Finalmente, se repite la medición para todas las líneas trazadas sobre la muestra, para así obtener el promedio del porcentaje de área cubierta por el óxido.

Con las dimensiones de la muestra, se puede obtener el área total de la muestra, y con el porcentaje de área cubierta por el óxido, se puede obtener el área total cubierta por el óxido. Este valor del área total cubierta por el óxido, nos indica la cantidad real de muestra con óxido, que puede ser utilizada para estudios posteriores.

4.4.4 Fotografía de las muestras caracterizadas

Finalmente para dar testimonio de la caracterización macroscópica, se deben tomar fotografías de cada una de las muestras, y seleccionar la foto más representativa de cada uno de los diversos tipos de óxido laminado. Las fotografías serán incluidas, en el capítulo 7 Clasificación de defectos superficiales relacionados con el óxido laminado. Se tomaron con una cámara Minolta X-700, con luz solar, y a 1 m de distancia focal aproximadamente.

4.5 Caracterización microscópica

La caracterización microscópica comprende, un estudio metalográfico, una observación y análisis por microscopía electrónica y un Análisis por difracción de rayos X.

4.5.1 Estudio metalográfico

El estudio metalográfico es una parte muy importante de la caracterización, y tiene como finalidad, la determinación del espesor de la cascarilla y la identificación de las diversas fases presentes dentro de la cascarilla de óxido. El estudio metalográfico, está basado en la microscopía óptica. Para el estudio metalográfico se seleccionaron las muestras más representativas de cada grupo. Se tomaron 16 muestras de total de 40, de las cuales 3 fueron de óxido atigrado, 2 de óxido no descascarado, 5 de láminas templadas con óxido laminado, 5 muestras decapadas y una muestra laminada en frío.

La preparación metalográfica de las muestras consiste básicamente en: Cortar una sección de muestra con la mayor cantidad de área cubierta de óxido, de aproximadamente 2cm por 1cm. Posteriormente la muestra se recubre electrolíticamente con níquel, para proteger a la muestra durante el esmerilado y pulido. A continuación, se corta la muestra transversalmente por mitad, con una cortadora de disco de diamante para no desprender la capa de óxido. En seguida se monta la muestra en frío utilizando resinas epóxicas. Finalmente se esmerila la muestra desde lija 240 hasta lija 600 y se pule la muestra con pasta de diamante. Adicionalmente, puede o no atacarse la muestra. Se usan ataques con Nital 2 y 3, para revelar la microestructura del sustrato, o con soluciones de ácido

clorhídrico o ácido acético en alcohol, para atacar la cascarilla de óxido. Para mayores detalles sobre la técnica de preparación metalográfica, vease el Apéndice 1.

El espesor total de la cascarilla se mide con el microscopio óptico. Con un ocular de 10X aumentos, que tiene impreso una reglilla con escala de 0 a 100. Cada unidad es equivalente a un determinado número de μm , según los aumentos con que se esté trabajando. Las equivalencias son las siguientes:

Tabla 4.1: Relación de aumentos del microscopio óptico y μm .

Aumentos	μm por unidad
50X	20
100X	10
200X	5
400X	2.5

La microestructura de la cascarilla debe observarse con el microscopio óptico, ya que con éste es posible distinguir colores diferentes en el interior de la cascarilla. Es muy importante el color para la distinción de fases en la cascarilla de óxido laminado, ya que la hematita bajo el microscopio es gris clara con una tonalidad azul y con reflexiones internas rojas, en tanto la magnetita, es de color gris con un tinte café rosado, mucho más oscura que la hematita, y la wüstita es gris con un tinte verdoso y más oscura que la magnetita¹⁰. Con el microscopio electrónico, no se distinguen colores ni los tintes. Sin embargo el microscopio electrónico, es necesario, para observaciones de microconstituyentes que requieran mayores aumentos.

El microscopio óptico que se utilizó es un PME OLYMPUS TOKYO, equipado con dispositivos automáticos para tomar fotografías, y con un alcance máximo de 15X100 aumentos, con oculares inmersos en aceite.

4.5.2 Microscopía electrónica de barrido

La caracterización de las muestras al microscopio electrónico de barrido (SEM), comprende un estudio topográfico del óxido laminado y un microanálisis sobre la cascarilla del óxido atigrado.

El microscopio electrónico que se va a utilizar, es un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) JEOL modelo JSM-35CF que cuenta con un analizador de elementos y un dispositivo para tomar fotografías.

Topografía

La topografía se realiza mediante la observación externa de la cascarilla. Así se observa la porosidad, discontinuidad, y los accidentes presentes en dicha cascarilla. Para la observación topográfica, las muestras se preparan de una manera más sencilla: se cortan secciones densamente cubiertas de óxido, de 1.5 cm por 1.5 cm, se limpian primero con acetona para eliminar la laca protectora y posteriormente con una solución desengrasante (ver Apéndice 1), finalmente se enjuagan con agua destilada y se secan.

Microanálisis sobre la cascarilla del óxido atigrado

El microanálisis sobre la cascarilla se realiza con la finalidad de encontrar segregación de níquel y/o manganeso (elementos que pueden favorecer el crecimiento del óxido atigrado) sobre y en las inmediaciones de la intercara metal - cascarilla. La muestra de óxido atigrado se analizará puntualmente en el microscopio electrónico de barrido, por el método de Espectrometría de fluorescencia de rayos X.

4.5.3 Difracción de rayos X

El análisis de difracción de rayos X, tiene el objetivo de identificar las fases cristalinas, que se encuentran presentes en la cascarilla de óxido.

Se analizan por difracción de rayos X, in situ, 2 muestras con óxido atigrado y 2 muestras con óxido no descascarado. Para el análisis se utilizó un Difractómetro de Rayos X, PHILLIPS modelo PW4280.

Los difractogramas se obtuvieron con 20 mA y 40 KV, con un rango del registrador de 4×10^2 cps, con una constante de integración de 4 segundos. El barrido inició desde 5° y terminó en 90° aproximadamente. El procedimiento para la preparación de muestras es el siguiente:

1. Se cortan muestras con alta concentración superficial de óxido, de 2.5 por 4.0 cm.
2. Se limpian las muestras con acetona, para eliminar la capa protectora de laca.
3. Se desengrasan las muestras, con una solución alcalina caliente (ver Apéndice I) durante 10 minutos.
4. Se limpian las muestras con agua destilada y se secan rápidamente con acetona nuevamente.

Una vez preparadas las muestras, se colocan, en el aparato de difracción, para efectuar el análisis.

Capítulo 5

Resultados Experimentales

Los resultados de la caracterización de los distintos tipos de óxido laminado, se presentan en esta sección. Los nombres designados a los diferentes tipos de óxido laminado, están tomados, de la clasificación que va a complementarse, de defectos superficiales relacionados con el óxido laminado de Hylsa. Es conveniente utilizar esta nomenclatura, para evitar reportar un óxido laminado ya clasificado, bajo un nombre distinto al de la clasificación.

5.1 Caracterización macroscópica

Los resultados de la Caracterización Macroscópica, se muestran en las Tablas 5.1, 5.2 y 5.3.

5.1.1 Morfología del óxido superficial

En la Tabla 5.1 se presenta una descripción morfológica de los diferentes tipos de óxido laminado encontrados en las muestras.

La morfología de cada tipo de óxido, puede observarse con mayor detalle, en las fotografías del capítulo 6 Clasificación de defectos superficiales relacionados con el óxido laminado.

5.1.2 Color superficial del óxido laminado

El color característico de cada tipo de óxido laminado, se muestra en la Tabla 5.2.

5.1.3 Porcentaje de área cubierta por el óxido

Para evaluar la fracción de área cubierta por el óxido, en porcentaje (% A_c), para cada tipo de óxido, sólo se consideraron muestras representativas:

- Para el óxido atigrado, se consideraron sólo las muestras, que son cortes transversales completos. Las otras muestras que se tomaron del centro y de los extremos, no son representativas, para la evaluación del % A_c .

Tabla 5.1: Morfología de los distintos tipos de óxido laminado.

Oxido	M.	N.M.	Morfología
Atigrado	1 - 9, 31, 37, 38, 39	13	Tiene la apariencia de brochazos irregulares de pintura, como vetas de tigre. Se forma sobre las dos caras de la lámina, pero en mayor proporción sobre la cara superior a la laminación en Caliente. Se distribuye principalmente en los bordes y centro de la lámina, en bandas irregulares, pero se concentra más en los bordes. Tiene una coloración rojiza sobre la lámina, que al decaparse queda color gris obscuro.
No Descascarado	13, 15, 16, 17, 40	5	Son marcas pequeñas de 0.5 a 0.7 cm de ancho y/o largo, de forma irregular como archipiélagos o islotes, deformados en la dirección de laminación. Se distribuye aleatoria y uniformemente sobre todo el ancho de la lámina. Se forma sobre las dos caras de la lámina, pero en mayor proporción sobre la cara superior a la laminación. El óxido tiene una coloración rojiza en muestras laminadas en caliente.
Aborregado	10, 35, 36	3	En láminas decapadas, el óxido aborregado se presenta, como marcas pequeñas (0.2 a 0.4 cm) y profundas de óxido incrustado. Parecen ondas pequeñas en forma de "V" y/o "W". Se distribuye de manera aleatoria sobre toda la lámina. Se puede formar sobre ambas caras de la lámina, pero se presenta en mayor concentración, sobre la cara superior a la laminación. El óxido incrustado es de color negro.
Jaspeado	28 - 33	6	En láminas templadas, es un óxido blanquecino, muy superficial y muy pequeño, deformado en la dirección de laminación. Se puede formar sobre las dos caras de la lámina, pero se presenta con mayor frecuencia en una sola cara. Se distribuye aleatoriamente sobre toda la lámina.
Trazo de Boquillas	18 - 21	4	En láminas templadas tiene la apariencia de un ligero trazo de gis o crayón sobre la lámina. El óxido se agrupa en franjas o bandas delgadas bien delimitadas. El óxido superficial es de color blanquecino, como ocurre con todos los óxido laminados, presentes en láminas templadas.
Superficie no Decapada	24 - 27	4	En láminas templadas, son pequeñas manchas blanquizas, deformadas en la dirección de laminación. Se forma en las dos caras de la lámina, pero en mayor proporción sobre la cara superior a la laminación en caliente. Se distribuye aleatoriamente en todo el ancho de la lámina.

Tabla 5.2: Determinación del color del óxido laminado

Oxido	Muestra	Color del Ox.
Atigrado	Lam. en Cal.	Rojo sangre
Atigrado	Decapada	Gris obscuro
No Descascarado	Lam en Cal.	Rojo sangre
Aborregado	Decapada	Negro
Jaspeado	Templada	Gris blanquecino
Trazo de Boquillas	Templada	Gris blanquecino
Superficie no Decapada	Templada	Gris blanquecino

- Para el óxido no descascarado, si se consideraron todas las muestras, ya que en este tipo de defecto, el óxido laminado se distribuye uniformemente a todo lo ancho de la lámina. Por lo tanto, la fracción de área cubierta por el óxido en una muestra del centro de la lamina, y una muestra del borde de la lámina, será aproximadamente la misma.

Tabla 5.3: Por ciento de área cubierta por el óxido.

Oxido	muestras	T. de M.	Sección	$%A_c^{min}$	$%A_c^{max}$	$%A_c$
Atigrado	1,2,6,9,14	5	Transversal Com.	10.1	28.3	21.9
No Descascarado	13,15,16,17,40	5	Centro y Extremo	14.2	26.3	20.7
Aborregado	10, 35	2	Transversal Sem.	12.8	14.3	13.6
Jaspeado	28-33	6	Transversal Com.	0	5.3	2.7
Trazo de Boquillas	18	1	Transversal Com.	0	0	0
Superficie no Decapada	27	1	Transversal Com.	2.2	2.2	2.2

- Para el óxido aborregado, sólo se cuenta con tres muestras, de las cuales sólo se consideraron dos que fueron cortadas de la misma forma, en medios cortes transversales completos.
- Para el óxido jaspeado, se consideraron todas las muestras de ese tipo, ya que todas las muestras, son cortes transversales completos.
- Para el trazo de boquillas, al igual que para el óxido mal decapado, sólo se consideró una sola muestra de cada tipo, debido a que sólo estas muestras son cortes transversales completos.

Los resultados de la fracción de área cubierta por el óxido, en porciento de área cubierta mínimo ($\%A_c^{min}$), máximo ($\%A_c^{max}$) y promedio ($\%A_c$), se muestran en la Tabla 5.3.

Información detallada sobre las muestras industriales se presenta en el Apéndice 2.

5.2 Caracterización microscópica

5.2.1 Estudio metalográfico

Se analizaron 16 muestras con el microscopio óptico, desde 15X10 hasta 15X100 aumentos. Sólo en 7 muestras se logró observar la cascarilla de óxido, en las 9 muestras restantes, no se detectó capa alguna de cascarilla. En la Tabla 4. se señala en cuales muestras se observó la cascarilla bajo el microscopio óptico.

Tabla 5.4: Detección de la cascarilla bajo el microscopio óptico.

Oxido	Muestra	Condición	Se Obsv. Casc.
Atigrado	1	Lam. en Cal.	Si
Atigrado	4	Lam. en Cal.	Si
Atigrado	6	Lam. en Cal.	Si
Atigrado	34	Decapada	No
Atigrado	37	Decapada	Si
Atigrado	38	Lam. en Frío	No
Atigrado	39	Templada	No
No Descasc.	13	Lam. en Cal.	Si
No Descasc.	16	Lam. en Cal.	Si
Aborregado	10	Decapada	No
Aborregado	35	Decapada	No
Aborregado	36	Decapada	Si
T. de Boq.	19	Templada	No
T. de Boq.	20	Templada	No
Mal Decap.	24	Templada	No
Jaspeado	30	Templada	No

Espesor total de la cascarilla de óxido

El espesor total de la cascarilla de óxido, es la distancia que hay desde la intercara Fe-cascarilla, hasta el final de la cascarilla. Los valores del espesor total de cascarilla mínimo (X_{min}), máximo (X_{max}) y promedio (\bar{X}), en μm , para cada muestra, se muestran en la Tabla 5.5.

Microestructura del acero

Todas las muestras obtenidas en planta, corresponden a aceros de bajo carbono, desde 1006 hasta 1015 (SAE). Las muestras analizadas bajo el microscopio óptico, con cascarilla

Tabla 5.5: Espesor total de cascarilla en μm .

Oxido	No de M	Condición	Med. ¹	X_{\min}	X_{\max}	\bar{X}
Atigrado	1	Lam. en Cal.	37	10	32.5	21.8
Atigrado	4	Lam. en Cal.	37	5	35	18.2
Atigrado	6	Lam. en Cal.	18	7.5	75	22.7
Atigrado	37	Decapada	5	35	50	43.4
No Descasc.	13	Lam. en Cal.	28	10	87.5	39
No Descasc.	16	Lam. en Cal.	28	10	60	29
Aborregado	36	Decapada	7	35	62.5	49.7

de óxido, son aceros 1006, 1010, 1012 y 1015. Estos aceros tienen una microestructura metálica similar. En la Tabla 5.6 se presentan las fases encontradas en el sustrato metálico, mediante el microscopio metalográfico.

Tabla 5.6: Constituyentes principales del acero observados con el microscopio óptico.

No. M.	Acero(SAE)	Fases
1	1006	Fe_{α} y Fe_3C
4	1006	Fe_{α} y Fe_3C
6	1006	Fe_{α} y Fe_3C
13	1015	Fe_{α} y Fe_3C
16	1012	Fe_{α} y Fe_3C
36	1006	Fe_{α} y Fe_3C
37	1010	Fe_{α} y Fe_3C

Todas las muestras presentaron una microestructura muy parecidas: Matriz ferrítica, con granos equiaxiales de tamaños variados. Además, se observan partículas de cementita globulizada e inclusiones distribuidas sobre toda la muestra. La proporción de cementita globulizada, que se detecta, aumenta conforme se incrementa el contenido de carbono de la muestra.

Microestructura de la cascarilla en muestras con óxido atigrado

1. Fases presentes:

Desde medianos aumentos bajo el microscopio óptico, se observan claramente dos capas dentro de la cascarilla de óxido, una capa externa gris clara y una capa interna gris oscura. Con aumentos mayores en el microscopio óptico, dentro de éstas dos capas, se distinguen cuatro posibles microconstituyentes:

- Fase externa de color gris claro con un tinte azulado, con reflexiones internas rojas, que de acuerdo con la literatura¹⁰, corresponde a la hematita. Esta capa

es sumamente porosa, y está embebida en una matriz de níquel procedente del recubrimiento protector. En algunos casos (muestra 4) esta fase constituye casi el 50% de la cascarilla, pero en otros caso no es tan abundante (muestra 1 y 6). A mayores aumentos (15X40 y 15X100), es más fácil distinguirla, debido a que su coloración y sus reflexiones internas son más intensas. En muestras que fueron decapadas, (muestra 37), no se observa capa externa de hematita. Las muestras que no se protegieron con el recubrimiento de níquel, al igual que las decapadas, no presentan capa de hematita.

Fotografía 5.1: Cascarilla de óxido atigrado observada bajo el microscopio óptico a 15X40 aumentos



- (b) Fase de color gris oscuro, con un tinte rosado, que no presenta reflexiones internas y que según la literatura corresponde a magnetita¹⁰. Esta fase constituye casi el total de la capa interna y además también se presenta, en menor proporción, en los límites de la capa externa e interna, se encuentra como granos irregulares pequeños, ocasionalmente encapsulados por la hematita.
- (c) Eutectoide laminar, muy fino y difícil de distinguir. A bajos aumentos, dentro de la capa interna, se ve como zonas más claras, y a mayores aumentos (15X100), se ve como huellas dactilares muy deformadas. Este microconstituyente, de acuerdo con el diagrama de fases, (Figura 2.1), es un eutectoide de magnetita y hierro. En muestras atacadas con Nital, las laminillas blancas del eutectoide se logran oscurecer.

(d) Fase de color blanco brillante (similar al sustrato metálico), que se observa dentro de la capa interna, en forma de pequeños puntos aislados. Esta fase corresponde a la fase metálica (acero).

2. Defectos en la cascarilla:

La capa externa de hematita, tiene poros relativamente pequeños, y en algunas partes, grietas y fisuras. Estas discontinuidades se llenan con níquel, empleado como recubrimiento protector. En la capa interna también se observan poros, pero éstos son más grandes.

3. Cascarilla atacada:

En muestras sobreatacadas con Nital 10, la capa de hematita permaneció inalterada; en cambio, la capa interna, principalmente cerca de la intercara con el metal, si sufrió un severo ataque. Similarmente en la muestra decapada (muestra 36), se observa que la cascarilla está casi separada del metal por un gran hueco. De manera que puede pensarse, que el ácido del decapado, ataca preferencialmente el óxido de la intercara.

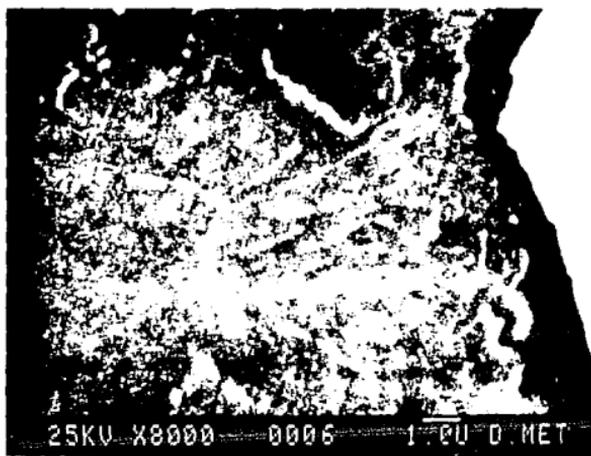
Microestructura de la cascarilla en muestras con óxido no descascarado

1. Fases presentes:

La cascarilla está compuesta, al igual que el óxido atigrado, por dos capas. Una capa externa de color gris claro, muy poco abundante, constituye el 5% o menos del total de la cascarilla, y una capa interna de color gris oscuro, con zonas claras y oscuras. A mayores aumentos (15X40), se distinguen, cuatro posibles microconstituyentes:

- (a) Fase externa de color gris claro, con tinte azulado, con reflexiones internas rojas, que corresponde a la hematita¹⁰, es una fase, a diferencia del óxido atigrado, no porosa y muy poco abundante; sólo se observa en la parte externa de la cascarilla y en los bordes de las grietas que han penetrado, desde la superficie al interior de la cascarilla.
- (b) Fase de color gris oscuro con tinte rosado, que no presenta reflexiones internas, que de acuerdo con la literatura es magnetita¹⁰. Constituye casi el total de la capa interna, en los límites de la capa externa e interna, se haya encapsulada o rodeada por hematita.
- (c) Eutectoide laminar que se forma dentro de la capa interna, se distingue del resto de la capa, por que tiene la apariencia de una huella dactilar, donde se alternan las laminillas claras de hierro con las oscuras de magnetita. A diferencia del óxido atigrado, aquí se distingue más fácilmente, debido a que las laminillas son más gruesas. Al observar el eutectoide con el microscopio electrónico de barrido, se distinguen claramente, las laminillas blancas brillantes de hierro y las oscuras de magnetita. Las laminillas de hierro son más delgadas que las de magnetita. En la fotografía 5.2 se muestra la estructura del eutectoide.
- (d) Fase blanca brillante, similar al sustrato metálico, que se encuentre dentro de la capa interna, como puntos pequeños aislados y como líneas delgadas, constituida por fierro metálico.

Fotografía 5.2: Eutectoide laminar (Magnetita y fierro) del óxido no descascarado observado con el microscopio electrónico de barrido a 8000 aumentos. 1.0 U es equivalente a 1 μm



2. Defectos en la cascarilla:

Hay grietas o fisuras, que afloran desde la superficie, cruzan la capa densa de hematita y pueden penetrar hasta la capa interna. También se tienen, grandes poros y huecos, dentro de la cascarilla, principalmente dentro de la capa interna. Estas porosidades, son mucho más grandes, que las del óxido atigrado.

3. Cascarilla atacada:

Al igual que el óxido atigrado, cuando se sobreatacan las muestras con nital 10, la hematita no es atacada. Sin embargo en la intercara metal - cascarilla, la cascarilla sí es atacada por el ácido.

La microestructura de la cascarilla en una muestra con óxido no descascarado, puede verse en la fotografía 5.3.

Microestructura de la cascarilla en una muestra con óxido aborregado decapada

1. Fases presentes:

Bajo el microscopio óptico a bajos y medianos aumentos (hasta 15X20), sólo se distingue una capa gris oscura. La capa externa de hematita no está presente, ya que desapareció durante el proceso de decapado. A mayores aumentos (15X40), se distinguen tres microconstituyentes:

Fotografía 5.3: Cascarilla del óxido no descascarado observada bajo el microscopio óptico a 15X100 aumentos



- (a) Fase gris oscura con un tinte rosado, que constituye casi la totalidad de la cascarilla, se trata de la magnetita¹⁰.
- (b) Eutectoide que se observa como zonas grises poco más claras que el resto de la cáscara a bajos aumentos, y a mayores aumentos, se presenta como huellas dactilares, con laminillas blancas brillantes de hierro, alternadas con laminillas oscuras de magnetita.
- (c) Puntos pequeños blancos brillantes, similares al sustrato metálico, aislados, que se encuentran en el interior de la cascarilla y que podrían ser de hierro metálico.

2. Defectos en la cascarilla:

Se observan poros de variados tamaños dentro de la cascarilla. Lo más notable, es que la cascarilla, está casi separada del metal, por una gran discontinuidad, que se formo quizas, por el ataque del ácido durante el decapado.

La microestructura de la cascarilla de una muestra con óxido aborregado decapada, puede verse en la fotografía 5.4.

Fotografía 5.4: Cascarrilla del óxido aborregado observada bajo el microscopio óptico a 15X5 aumentos



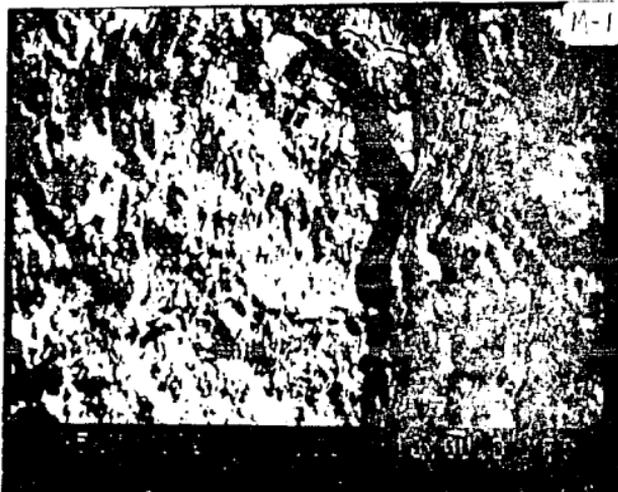
5.2.2 Microscopía electrónica

Topografía

Para el estudio topográfico se analizaron bajo el microscopio electrónico de barrido, sólo muestras con óxidos atigrado y no descascarado.

1. **Oxido atigrado** : Las muestras 1 y 4, fueron utilizadas para el estudio topográfico. Se observa una capa superficial de hematita, probablemente, que parece una película muy delgada, de una textura superficial fina y muy uniforme. Debajo de ésta capa, se ven capas subsecuentes, con iguales características, que muy probablemente correspondan también a hematita. Más profundamente, en una zona donde se desprendió una buena parte de la cascarrilla, se observa una capa muy accidentada, con crestas y valles (semejante a un terreno montañoso), formados probablemente, por el desprendimiento de capas externas. Grietas y fisuras de tamaño variado están presentes. Los bordes de la huella, dejados por el desprendimiento de capas de la cascarrilla, son principalmente rectos, por lo cual puede suponerse, que la fractura corresponde a un material relativamente duro. En la Fotografía 5.5, se puede ver la topografía de una muestra con óxido atigrado.

Fotografía 5.5: Observación topográfica del óxido atigrado con el microscopio electrónico de barrido a 500 aumentos

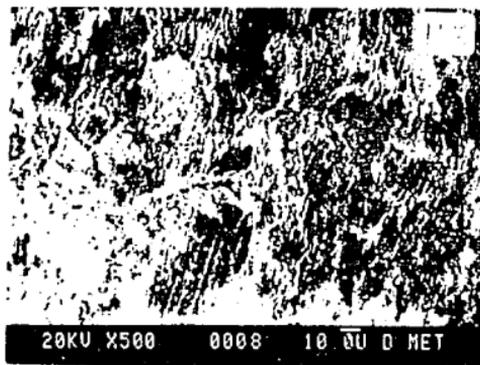


2. Oxido no descascarado : Se utilizaron las muestras 13 y 16, para el estudio de la topografía del óxido no descascarado. La capa superficial, no es tan uniforme y fina, como la del óxido atigrado (ya que el óxido no descascarado no crece como una película uniforme, sino en lugares localizados). Se puede ver una capa externa, con zonas elevadas como montañas, valles y depresiones, por lo que la capa externa no es uniforme. Grietas y fisuras se aprecian fácilmente, son de tamaños variados, cortas, o muy largas. También se presentan zonas de fractura, de tipo frágil, con bordes delineados rectos, pero no tan remarcados, como en el caso del óxido atigrado. Las capas internas, descubiertas por el desprendimiento de las capas externas, son también accidentadas, con zonas altas, planas y bajas. La topografía de un óxido no descascarado típico puede verse, en la fotografía 5.6.

Microanálisis sobre la cascarilla del óxido atigrado

Sobre las muestras analizadas (4 y 6), no se encontraron diferencias significativas de concentración de níquel y manganeso entre la intercara metal -cascarilla y el resto del sistema. Es decir, que la concentración de níquel y manganeso en el metal, cascarilla e intercara metal - cascarilla es la misma, o sea que no hay segregación de estos elementos en la intercara.

Fotografía 5.6: Observación topográfica del óxido no descascarado con el microscopio electrónico de barrido a 500 aumentos



5.2.3 Análisis de la cascarilla por difracción de rayos X

Se analizaron por medio de difracción de rayos X, muestras con óxido atigrado y óxido no descascarado.

Oxido atigrado

Se utilizaron las muestras 4 y 6. Ambos difractogramas resultaron bastante similares. Los picos de los espectros, aparecieron en los mismos ángulos. En la Tabla 7 se confrontan los datos del análisis, con los datos de las tarjetas de identificación JCPDS, Comité Conjunto de Estandars de Difracción en polvos (Join Committee on Powder Diffraction Standars). Los picos más intensos corresponden a la hematita y a la magnetita, los picos menos intensos, ajustan con la wüstita y la ferrita (Fe_3O_4). Se puede notar que de los 24 picos reportados en la literatura, para hematita, 19 coincidieron con los encontrados experimentalmente. Similarmente para magnetita se encontraron 14 de 15 reportados para este mineral. Finalmente para wüstita y hierro, se encontraron todos los picos en el rango estudiado. En la Tabla 5.7 se muestran los valores experimentales del análisis de la muestra 4 confrontados con los valores de las tarjetas de identificación y en el apéndice 3, se presenta el difractograma correspondiente.

Tabla 5.7: Análisis por difracción de rayos X de la muestra número 4.

Resultados Experimentales			Hematita 33-664		Magnetita 19-629		Wüstita 6-0615		Ferrita 6-0696	
2θ	d	$\frac{I}{I_{max}}$	d	$\frac{I}{I_{max}}$	d	$\frac{I}{I_{max}}$	d	$\frac{I}{I_{max}}$	d	$\frac{I}{I_{max}}$
18.3	4.84	7			4.85	8				
24.3	3.66	28	3.684	30						
30.2	2.96	20			2.967	30				
33.1	2.70	87	2.700	100						
35.5	2.5265	87			2.532	100				
35.7	2.5128	100	2.519	70						
36.2	2.48	17					2.49	80		
37.1	2.42	5			2.424	8				
39.3	2.29	1	2.292	3						
41	2.20	17	2.207	20						
42	2.15	11					2.153	100		
43.1	2.096	19			2.099	20				
43.5	2.079	6	2.0779	3						
44.7	2.03	3							2.0268	100
49.6	1.84	27	1.8406	40						
53.5	1.71	7			1.715	10				
54.3	1.69	30	1.6941	45						
57	1.61	24			1.616	30				
57.7	1.60	7	1.6035	5						
61	1.52	6					1.523	60		
62.6	1.48	42	1.4859	30	1.485	40				
64.1	1.45	16	1.4538	30						
65.1	1.43	3							1.4332	20
69.8	1.35	1	1.3497	3						
71	1.33	1			1.328	4				
72.2	1.31	7	1.3115	10						
72.8	1.30	3					1.299	25		
74	1.28	5			1.281	10				
75.3	1.26	4	1.2592	8	1.266	4				
76.8	1.24	2					1.243	15		
78.9	1.21	2	1.2141	2	1.212	2				
80.9	1.19	3	1.1896	5						
82.3	1.17	2							1.1702	30
82.8	1.16	2	1.1632	5						
85.1	1.14	5	1.1411	7						
86.8	1.12	1			1.122	4				
88.7	1.10	3	1.1035	7						
89.5	1.094	7			1.093	12				
90.7	1.08	1					1.077	15		

Oxido no descascarado

Se analizaron las muestras 13 y 16. Sus difractogramas resultaron bastante similares uno a otro, presentando picos de iguales intensidades, en las mismas posiciones angulares. En la Tabla 5.8, se presentan los valores experimentales del análisis y los de las tarjetas de

identificación. Se identifican perfectamente hematita, magnetita y también ferrita en picos menos intensos, pero no se detectó wüstita. En el apéndice 3, se incluye el difractograma de la muestra 13.

Tabla 5.8: Análisis por difracción de rayos X, de la muestra número 13.

Resultados Experimentales			Hematita 33-664		Magnetita 19-629		Wüstita 6-0615		Ferrita 6-0696	
2θ	d	$\frac{I}{I_{max}}$	d	$\frac{I}{I_{max}}$	d	$\frac{I}{I_{max}}$	d	$\frac{I}{I_{max}}$	d	$\frac{I}{I_{max}}$
18.3	4.84	5			4.65	8				
24.3	3.66	8	3.684	30						
30.2	2.96	21			2.967	30				
33.3	2.69	35	2.700	100						
35.6	2.52	100	2.519	70	2.532	100				
37.2	2.41	5			2.424	8				
41	2.20	5	2.207	20						
43.2	2.09	28			2.099	20				
44.8	2.02	5							2.0268	100
49.6	1.84	6	1.8406	40						
53.5	1.71	8			1.715	10				
54.3	1.69	11	1.6941	45						
56.3	1.63	1	1.6367	1						
57	1.61	30			1.616	30				
57.5	1.60	5	1.6035	5						
62.6	1.49	34	1.4859	30	1.485	40				
64.3	1.45	4	1.4538	30					1.4332	20
71.2	1.32	3			1.328	4				
72.2	1.31	2	1.3115	10						
74	1.28	5			1.281	10				
74.9	1.27	3			1.266	4				
79	1.21	1	1.2141	2	1.212	2				
82.5	1.17	2							1.1702	30
89.5	1.094	7			1.093	12				

5.2.4 Resumen de la caracterización microscópica

Se presentan en la Tabla 5.9, los resultados más importantes de la caracterización microscópica. Se observa que los óxidos laminados están constituidos básicamente por los mismos óxidos de hierro. Sin embargo, la abundancia relativa de las fases presentes y la textura son diferentes para cada tipo de óxido. Por lo tanto, se debe diferenciar cada tipo de óxido dándole un nombre particular a cada uno de ellos.

Tabla 5.9: Resumen de los resultados de la caracterización microscópica.

Oxido	Metalografía			Mic. Elect.		Rayos X
	X (μm)	Fases	% $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{m.az}}$	Textura	Fractura	Fases
Atigrado	26.5	Hematita, Magnetita, Fierro	50	Uniforme	Frágil	Hematita, Magnetita, Wüstita, Ferrita
No des- casca- rado	34	Hematita, Magnetita, Fierro	5	Acciden- tada	Frágil	Hematita, Magnetita, Ferrita
Aborre- gado	49.7	Magnetita, Fierro	0			

Capítulo 6

Análisis de resultados

La caracterización del óxido laminado se desarrolló con la finalidad de conocer la forma y constitución del óxido superficial, de los diversos tipos de óxido laminado. Así como también para complementar una clasificación de Defectos superficiales relacionados con el óxido laminado. En el siguiente capítulo se presenta la Clasificación de defectos superficiales relacionados con el óxido laminado complementada, con los resultados de la caracterización macroscópica del óxido laminado.

6.1 Caracterización macroscópica

6.1.1 Morfología del óxido laminado

Comparando la morfología de los óxidos, se pueden notar las claras diferencias de forma y distribución. Así por ejemplo, un óxido atigrado, por sus vetas y su distribución en el centro y extremos, se ve muy distinto de un óxido no descascarado, que tiene forma de archipiélagos pequeños y distribución uniforme sobre toda la lámina. Los distintos tipos de óxido, tienen diferente forma y distribución, debido a que las condiciones bajo las cuales se forman cada uno de ellos, son muy variadas.

Los resultados muestran, que el óxido laminado se presenta en mayor proporción, sobre la cara superior a la laminación en caliente. Puede deberse a que el óxido superficial de la cara inferior de la lámina; cuando es desprendido parcialmente por el descascarado hidráulico, cae de la lámina por gravedad. En cambio el óxido superficial de la cara superior, no se desprende completamente de la lámina, al ser removido parcialmente por el descascarado hidráulico y cuando pasa por los rodillos de trabajo de los molinos, se incrusta nuevamente en la lámina.

6.1.2 Color del óxido laminado

De los resultados de la determinación de color, se observa lo siguiente:

- El color del óxido en tipos atigrados y no descascarados (No decapados), es el mismo, un color rojo sangre. Esto puede deberse a que el constituyente superficial sea el mismo en los dos óxidos. Este constituyente, por su color es hematita.

- El color del óxido atigrado residual, en láminas decapadas es gris oscuro, casi negro. Lo cual indica, que el óxido atigrado tiene otro constituyente, además del que le da el color rojo superficial. Este constituyente por su color, podría ser magnetita o wüstita.
- Las partículas incrustadas en láminas con óxido aborregado decapadas, también son de color negro. Esto sugiere que estas partículas, puedan ser el mismo constituyente interno, del óxido atigrado, es decir, que pueden ser magnetita o wüstita.
- En láminas decapadas, no siempre se encuentra óxido incrustado residual (color negro), algunas veces sólo se observa la huella del óxido, que fué eliminado durante el decapado.
- Los óxidos jaspeado, trazo de boquillas y mal decapado, en láminas templadas, presentan pequeñas manchas superficiales de color gris blanquesino. Este color se debe a la presencia de una capa sumamente superficial de óxido laminado.

6.1.3 Porcentaje de área cubierta por el óxido

De los resultados de Porcentaje de área cubierta por el óxido laminado, se puede decir lo siguiente :

- Los óxidos laminados que ocupan una mayor fracción de área superficial sobre la lámina ($%A_C$), son el óxido atigrado y el no descascarado, que tienen casi el mismo valor promedio (21%). Para eliminar estos óxidos de la lámina durante el decapado químico, necesitará sumergirse un mayor tiempo la lámina en la línea de decapado (es decir disminuir la velocidad de decapado), debido a que el constituyente externo, la hematita, es el óxido más resistente al decapado. Entonces para un adecuado decapado, la lámina debe ser alimentada a una velocidad más lenta, durante el proceso de Decapado, o bien, aumentarse la concentración del ácido empleando. Esto puede significar, un incremento en los gastos del proceso de Decapado.
- Las muestras con óxido aborregado decapado, tienen un valor promedio de 13.6% de área superficial cubierta por el óxido. Este valor es menor que en muestras no decapadas con óxido atigrado y con óxido no descascarado. Debido a que las muestras con óxido aborregado, han perdido óxido durante el decapado, no es posible comparar su $%A_C$ de óxido, con los valores de los óxidos atigrados y no descascarados.
- Las muestras templadas que tienen óxido laminado, tienen una fracción de área cubierta por el óxido muy pequeña o casi nula en algunos casos. Esto se debe, a que la lámina templada ha pasado por varios procesos (Decapado, Laminado en frío, Recocido y Temple) en los cuales ha ido perdiendo cascarilla. En cambio, las láminas con óxido atigrado y óxido no descascarado se desviarón en Molinos Calientes y en las líneas de Decapado.
- El porcentaje de área cubierta por el óxido varía demasiado, en un mismo tipo.

6.2 Caracterización microscópica

6.2.1 Estudio metalográfico

Detección de cascarilla

Nueve muestras observadas bajo el microscopio óptico, no presentan cascarilla de óxido, una corresponde a una lámina decapada, otra a una laminada en frío y las siete restantes corresponden a láminas templadas. Se puede decir entonces, que en láminas templadas y laminadas en frío, la capa de óxido laminado residual es muy delgada, por lo que no podrán caracterizarse microscópicamente, ya que no se detecta, ni con el microscopio óptico. Respecto a la muestra decapada en la que no se observó cascarilla, es probable que el corte transversal de la muestra en la preparación metalográfica, no haya tenido la suerte de atravesar una zona con óxido residual incrustado, capaz de distinguirse bajo el microscopio óptico.

En las siete muestras restantes, se detectó la cascarilla de óxido, desde bajos aumentos en el microscopio óptico (15X10). De éstas muestras, cuatro tienen óxido atigrado, dos óxido no descascarado y una óxido aborregado. Entonces las muestras con óxido atigrado, no descascarado y aborregado, tienen una cascarilla de óxido de un grosor considerable, que puede ser estudiada y analizada bajo el microscopio.

Espesor total de la cascarilla

Mientras mayor sea el espesor total de la cascarilla, será más difícil eliminarla mediante el decapado químico. Aunque se pueda lograr su eliminación durante el decapado, las huellas que quedan sobre la lámina, pueden causar defectos secundarios, perjudicando la calidad de la lámina. Por lo tanto, es más deseable que la lámina presente cascarillas poco profundas.

El espesor total promedio de la cascarilla en muestras no decapadas con óxido no descascarado (29 y 39 μm) es mayor que en muestras no decapadas con óxido atigrado (18.2 a 22.7 μm). Por lo cual, la cascarilla del óxido no descascarado será más difícil de eliminar durante el decapado que la cascarilla del óxido atigrado.

Hay partes de las muestras con óxido atigrado, donde la cascarilla de óxido es muy profunda, de hasta 75 μm . De igual manera en muestras con óxido no descascarado, hay partes donde el espesor de cascarilla es de 87 μm . Estas zonas profundas de cascarilla, serán más difíciles de eliminarse completamente durante el proceso de decapado, debido a su gran espesor.

En las dos muestras decapadas, se encontraron cascarillas de óxido muy profundas, de espesores promedios (43 y 49 μm), inclusive mayores que los espesores de las muestras no decapadas. Estas cascarillas debido a su gran espesor no pudieron eliminarse durante el proceso de decapado. Durante el decapado se elimina una buena parte del óxido, entonces el espesor de cascarilla de estas muestras antes de decaparse, debió ser mayor, que el que tienen ahora.

Microestructura del acero

La microestructura del acero que presentan las muestras, es típica de aceros de bajo carbono laminados en caliente¹¹, e incluye una matriz ferrítica, con cementita globulizada precipitada en los límites y dentro de los granos de la ferrita. La cementita se globuliza, debido a las altas temperaturas del proceso de laminación, y a los tiempos de enfriamiento, relativamente largos, que permiten que se lleve a cabo, un proceso difusivo de carburos que desarrolla partículas esferoidales¹².

Microestructura de la cascarilla en muestras con óxido atigrado

Los resultados de la observación microscópica, indican que la cascarilla está constituida por una capa externa de hematita, una zona intermedia de magnetita encapsulada por hematita y una capa interna constituida por magnetita, magnetita proeutectoide, eutectoide magnetita-ferro muy fino y pequeños puntos aislados de ferro metálico.

Hematita :

La capa externa de hematita, se forma desde temperaturas elevadas, es una fase muy estable, que no se transforma durante el enfriamiento de la muestra (ver capítulo 2). Constituye el 1% de la cascarilla⁵, más sin embargo, en el óxido atigrado, la capa externa de hematita, ocupa mucho más del 1% de la cascarilla, en algunos casos constituye hasta el 50% del total de la cascarilla. Una posible razón, por la cual la capa externa de hematita sea mucho mayor al 1% de la cascarilla, es el hecho de que la cascarilla formada a altas temperaturas, durante el proceso de laminación en caliente, es sometida a fuerzas compresivas, ejercidas por los rodillos de trabajo de los molinos de laminación y debido a que la cascarilla es un material más duro y más frágil que el acero, durante el laminado, se fractura y se encaja sobre la lámina, generandose grandes grietas, fisuras y poros (dentro de la cascarilla). Por la presencia de aire, el potencial de oxígeno se incrementa y se puede dar origen a la formación de una capa más profunda de hematita. Entonces la capa de hematita, no se restringe, a crecer sólo un 1% de la cascarilla, sino que gracias a las discontinuidades con alto potencial de oxígeno (grietas, fisuras y poros), que afloran desde la superficie, se forma una mayor cantidad de hematita en la parte externa y en los bordes de las grietas y/o fisuras. Para mayor claridad vease la figura 6.1.

Como la formación del óxido atigrado esta asociado con el derramamiento de agua de enfriamiento sobre la lámina durante la laminación caliente y con la influencia de algunos solutos del acero como Ni, Cu y Si (ver capítulo 7), entonces, puede ser posible que el crecimiento anormal de la hematita este determinado por la oxidación del acero en vapor de agua ó bien por la influencia de algunos solutos del acero en el crecimiento de ésta. Sin embargo, para probar dichas hipótesis, es necesario primero que la constante de oxidación de hematita en vapor de agua $K_3^{H_2O}$ sea considerablemente mayor que la constante de oxidación de hematita en aire K_3 (ver capítulo 3) y que la presencia de algún soluto del acero (Ni, Cu, Si, etc) favorezcan la formación de hematita en la cascarilla. Por lo tanto será necesario, estudiar a detalle, la rapidez de crecimiento de este tipo de óxido en aire y vapor de agua, y la influencia de la composición química del acero sobre la formación de dicho óxido.

Figura 6.1: Alteraciones en la estructura del óxido causadas posiblemente por el proceso de laminación en caliente.



La cascarilla residual de óxido atigrado, observada en láminas decapadas, no se eliminó completamente durante el decapado, probablemente por que la cascarilla inicial formada durante la laminación en caliente, desarrolló una capa externa de hematita (que es el óxido más resistente al decapado) muy abundante.

Magnetita:

La magnetita constituye casi la totalidad de la capa interna y se forma durante diferentes etapas del enfriamiento de la cascarilla:

1. A temperaturas elevadas, constituye el 5% del total de la cascarilla⁵, pero debido a las discontinuidades de la cascarilla (grietas, fisuras y poros), creadas durante la reducción laminar, se incrementa el potencial de oxígeno en el interior de la cascarilla, y entonces la capa desarrollada de magnetita, será mucho mayor al 5%. Esta magnetita, no se transformará durante el enfriamiento, porque es una fase estable tanto a altas, como a bajas temperaturas.
2. Durante el enfriamiento de la lámina, la wüstita con alto contenido de oxígeno, de la capa interna, precipita magnetita proeutectoide, hasta antes de 560 °C.
3. Durante el enfriamiento del planchón, el acero sufre una contracción en volumen mucho mayor que la de la cascarilla superficial de óxido. Así se generan tensiones en la intercara metal cascarilla, que provocan el desprendimiento de la cascarilla del metal, en determinadas zonas de la lámina. Entonces, debido a esta separación de la cascarilla del metal, se forman huecos con un potencial de oxígeno suficientemente alto, que permite la formación de magnetita dentro de la cascarilla, en la intercara con el metal, tal y como se observa en la Figura 6.2.

Eutectoide de magnetita y hierro :

Figura 6.2: Alteraciones en la estructura del óxido, causadas posiblemente por la contracción del acero durante el enfriamiento.



El eutectoide fino, se forma, debido a la transformación eutectoide de la wüstita, que ocurre a 560 °C (ver capítulo 1). Debido a que el enfriamiento de la cascarilla es relativamente rápido, se forma un eutectoide laminar, muy fino. El eutectoide, fué difícil de detectar, por que se forma en pequeñas cantidades, más sin embargo se detectó, a 15X100 aumentos bajo el microscopio óptico. Esta es una clara evidencia, de que hubo wüstita y que se descompuso en fierro y magnetita.

Fierro metálico :

El fierro metálico que se encuentra dentro de la cascarilla de óxido, como pequeños puntos aislados, corresponde en menor medida, al fierro proeutectoide que se origina durante el enfriamiento de la wüstita de bajo contenido de oxígeno y en mayor medida, al fierro que es arrastrado mecánicamente, hacia el interior de la cascarilla de óxido durante la laminación en caliente.

Cascarilla atacada :

La hematita es más resistente, al ataque con nital que la magnetita; posiblemente, ésto se debe a que la velocidad de disolución de la hematita en soluciones ácidas, es menor que la velocidad de disolución de la magnetita.

Microestructura de la cascarilla en muestras con óxido no descascarado

De acuerdo con los resultados, la cascarilla está constituida, por una capa externa de hematita muy poco abundante (menor al 5% del total de la cascarilla) y una capa interna formada por magnetita, magnetita proeutectoide, eutectoide magnetita-fierro laminar (más grueso que el del óxido atigrado) y puntos pequeños aislados de fierro.

Hematita :

La hematita, constituye el 1% de la cascarilla a temperaturas elevadas. Sin embargo, se observaron capas que crecieron hasta un 5% del total de la cáscara; debido probablemente a que las grietas y fisuras que incrementan el potencial de oxígeno hacia el interior de la cascarilla, favorecen el crecimiento de dicha fase. Puede observarse que esta capa es más compacta (no porosa) y menos abundante en este tipo de óxido que en el óxido atigrado.

Magnetita :

La magnetita que constituye la mayor parte de la capa interna, se forma, por tres mecanismos :

1. Por crecimiento normal de la capa de magnetita a temperaturas elevadas. Constituye el 5% del total de la cascarilla.
2. Precipitación de magnetita proeutectoide, durante el enfriamiento de la de wüstita rica en oxígeno.
3. Formación de magnetita en la intercara cascarilla-metal, debido al alto potencial de oxígeno. El potencial de oxígeno se incrementa en la intercara, debido a la separación de la cascarilla del metal. La cascarilla se despega del metal, por la contracción del metal durante su enfriamiento y similarmente al caso de óxido atigrado, crece entre la cascarilla y el metal.

Eutectoide de magnetita y hierro :

El eutectoide se forma por la transformación eutectoide de la capa interna de wüstita, durante el enfriamiento. Como el óxido no es descascarado a la entrada del Molino Continuo, su crecimiento será mayor que los otros óxidos y también, como no existe un enfriamiento superficial, (normalmente debido al chorro de agua de las boquillas de descascarado), entonces, la velocidad de enfriamiento de la cascarilla será más lenta, y por lo tanto se formará entonces un eutectoide más grueso, que el del óxido atigrado.

Fierro :

El hierro del interior de la cascarilla, probablemente se formó en menor medida, debido a la precipitación de hierro proeutectoide, durante el enfriamiento de la wüstita, con bajo contenido de oxígeno y en mayor medida, debido al arrastre de hierro, durante el laminado del planchón.

Cascarilla atacada :

Al igual que en el óxido atigrado, se observó que la hematita es más resistente, al ataque con nital, que la magnetita, posiblemente se debe, a que la velocidad de disolución de la hematita en soluciones ácidas, es menor que la velocidad de disolución de la magnetita.

Microestructura de la cascarilla en una muestra decapada con óxido aborregado

La observación de la cascarilla residual de óxido, de una muestra decapada, no presenta todos sus microconstituyentes originales, ya que el decapado elimina buena parte de la cascarilla. Sin embargo, resulta interesante analizar una cascarilla incompleta, porque por medio de éste análisis se puede saber que parte de la cascarilla se eliminó durante el decapado.

La cascarilla sólo contiene una capa gris oscura, constituida en su mayoría por magnetita, y en menor grado por eutectoide magnetita-ferro y hierro metálico. La hematita fué eliminada, durante el proceso de decapado.

La magnetita quizás crece de una manera similar, a la que se forma, en los óxidos anteriores. Es un óxido menos resistente que la hematita al decapado ácido, pero debido a que es una fase interna y mucho más abundante, es más difícil de eliminar, durante el decapado.

El eutectoide, se forma por un mecanismo similar, al de los anteriores óxidos, pero es menos abundante que en el óxido no descascarado. El hierro metálico también se observa, como pequeños puntos dentro de la cascarilla.

La cascarilla está casi totalmente separada del metal por un gran hueco, creado durante el proceso de decapado. La intercara cascarilla-metal, es atacada principalmente por el ácido, debido a que esta zona es muy activa. La intercara es altamente activa debido a que hay una gran acumulación de tensiones (crecimiento, contracción, etc.) y dislocaciones sobre ella, que la hacen más susceptible al ataque de ácido.

6.2.2 Microscopía electrónica

Topografía

Los resultados topográficos muestran que el óxido atigrado, tiene capas superficiales uniformes y planas. No se observan grandes elevaciones y hundimientos sobre éstas capas. Contrariamente, el óxido no descascarado, presenta una capa superficial, mas accidentada, con altas elevaciones y hundimientos. Por lo tanto, el óxido atigrado, es un óxido esencialmente superficial, en cambio el óxido no descascarado, no es uniforme, y presenta zonas elevadas de cascarilla y zonas hundidas posiblemente causadas por la laminación en caliente.

Las fracturas y desprendimiento de las capas superficiales denotadas por sus bordes rectos bien delineados, tanto en los óxidos atigrados, como en los óxidos no descascarados, revelan la alta dureza y fragilidad de la cascarilla.

Microanálisis sobre la cascarilla del óxido atigrado

No se detectaron gradientes de concentración, es decir, segregaciones de níquel y manganeso en la intercara y alrededores, probablemente debido a que:

1. La concentración de elementos nobles disueltos en el acero, como el caso del níquel (0.11%), son muy bajas, debido a que las muestras empleadas, son de aceros de bajo carbono. Como la concentración de dichos elementos a detectar es muy baja, entonces es difícil cuantificarlos, aún con la microsonda.

2. El espesor de la cascarilla que se formó durante el proceso de laminación, es poco profundo ($25\mu m$) y como la cantidad de soluto que es rechazado hacia la intercara (como el caso del níquel) es proporcional al metal consumido durante la oxidación, entonces la cantidad de soluto acumulado será mínima, tanto que quizás no pueda ser percibida por el analizador del MEB.

6.2.3 Análisis del óxido laminado por difracción de rayos X

Los resultados de análisis del óxido laminado por difracción de rayos X, corroboran y complementan, los resultados de la metalografía.

En las muestras con óxido atigrado, de acuerdo con los difractogramas de las muestras, es evidente la presencia de hematita y magnetita en la cascarilla, y es muy probable, en base a la intensidad de los picos, que exista wüstita y ferrita, aunque en mucho menor proporción. La wüstita no se detectó en el estudio metalográfico, probablemente por que existe en muy poca proporción, y también quizás, por que su color bajo el microscopio óptico es muy similar al de la magnetita. Aunque la wüstita es inestable a bajas temperaturas, es muy probable que exista como wüstita retenida metaestable, debido al enfriamiento de la cascarilla que fué relativamente rápido.

En las muestras con óxido no descascarado, se encontró hematita y magnetita en la cascarilla, y posiblemente ferrita. Sin embargo, no se pudo detectar wüstita en las muestras.

Con este resultado, se puede señalar la diferencia entre un óxido atigrado y uno no descascarado. El óxido no descascarado, no tiene wüstita en su cascarilla y el óxido atigrado sí. Esto puede deberse a que las láminas con óxido atigrado, antes de entrar al Molino Continuo, son descascaradas por un chorro de agua que provoca un enfriamiento relativamente rápido, que no permite la completa descomposición eutectoide de la wüstita, apareciendo ésta en la cascarilla como wüstita retenida. En cambio, el óxido no descascarado, como su nombre lo indica, no se descascara por el chorro de agua, antes de entrar al Molino Continuo, entonces el enfriamiento es lo suficientemente lento, como para permitir la descomposición eutectoide de la wüstita, en magnetita y hierro, ya que se da tiempo a la difusión de iones oxígeno y hierro durante el enfriamiento.

Capítulo 7

Clasificación de defectos superficiales relacionados con el óxido laminado

7.1 Introducción

La presente clasificación está basada principalmente en los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo, en el Manual de clasificación de defectos Hylsa¹³ y en clasificaciones reportadas en la literatura¹⁴. Por consiguiente es probable que esta clasificación coincida con otras clasificaciones, en algunas partes. Se elaboró esta clasificación, por la necesidad de contar con una clasificación flexible de acuerdo con el tipo de producto y tipo de falla y tener la posibilidad de agrupar posteriormente nuevos defectos o divisiones de un defecto. Esta clasificación se considera la más conveniente para la industria siderúrgica mexicana, por que su nomenclatura, esta basada en el lenguaje común que se emplea en la industria, para la designación de los defectos en estudio.

El objetivo de la clasificación es describir de una manera clara y concreta, los defectos superficiales involucrados con el óxido laminado. También se incluye la detección de los mismos, los mecanismos posibles de formación, las causas que los originan tanto como las posibles acciones preventivas para evitarlos y finalmente los efectos secundarios que pueden provocar dichos defectos.

Esta clasificación es información que ayudará a tener un mayor control de calidad sobre el producto. Será útil para los interesados que requieran de profundizar el problema del óxido laminado. También puede servir, para la capacitación de personal involucrado en el control de calidad. Es una herramienta útil en la detección y control de defectos y por tanto conduce a la minimización del mismo y a la "Calidad Total sobre el Producto", tan necesaria en esta época, para nuestro país.

Comenzaremos la clasificación con el orden siguiente :

1. Puntos pequeños de óxido (Fleck scale).
2. Óxido aborregado (Wave scale).
3. Puntos medianos de óxido (Spot scale).
4. Parche de óxido (Patch scale).

5. Trazos de boquillas (Nozzle streak).
6. Óxido no descascarado (Non - descaled pattern).
7. Óxido atigrado (Tiger strip pattern).
8. Parche no decapado (Unpickled patch).
9. Borde negro (Black edge).
10. Superficie no decapada (Underpickled surface).
11. Bola tonta (Goofball).
12. Óxido de fosas (Primary scale).
13. Óxido jaspado.

7.2 Clasificación de óxidos laminados

1. PUNTOS PEQUEÑOS DE ÓXIDO

Morfología:

Este defecto se presenta como un conjunto de pequeñas partículas "salpicadas ligeramente", embebidas en la superficie de la lámina, o como impresiones dejadas por dichas partículas. Este defecto puede afectar parte (en vetas o bandas) o la totalidad de la lámina, en cualquier lugar a lo largo del rollo y en una o ambas caras. La gravedad del defecto es determinada por la profundidad de la incrustación, por la cantidad de partículas y por los residuos después del decapado. Las partículas aparecen en color gris, gris-azulado o gris oscuro y son ligeramente más oscuras que la lámina. Después del decapado el defecto aparece como marcas ligeras con pequeñas partículas negras como residuo. Por lo general, sólo las impresiones más profundas o que contienen óxido residual se consideran como defectuosas.

Detección:

A simple vista en material laminado en caliente decapado o sin decapar y/o laminado en frío.

Mecanismos de Formación:

Este defecto se origina en el molino continuo de laminación en caliente, por incrustación de partículas del óxido que en forma natural se genera durante el laminado.

Causas: Ver Tabla 7.1.

Efectos:

Un defecto de este tipo puede causar baja soldabilidad y/o puede afectar la calidad superficial para algunos productos. Si el defecto es crítico, resulta difícil

Tabla 7.1: Causas de formación de los pequeños puntos de óxido y posibles acciones preventivas.

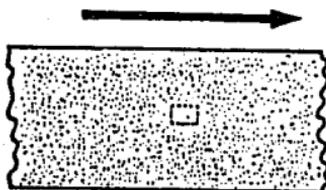
CAUSAS	ACCIONES PREVENTIVAS
Prácticas inadecuadas de descascarado.	Descascarado del molino continuo.
Rodillos gastados.	Frecuencia de cambios de rodillos.
Alta temperatura del acero.	Temperatura de entrada.
Práctica inadecuada de decapado.	Proceso de decapado.

de removerse con prácticas normales de decapado, dejando por lo general residuos de óxido, que son superficialmente inaceptables. El defecto después del laminado en frío causa una mala adherencia de los recubrimientos sobre los productos acabados.

Confusión con otros defectos:

No hay posibilidad de confusión.

Figura 7.1: Puntos pequeños de óxido sobre una lámina no decapada.

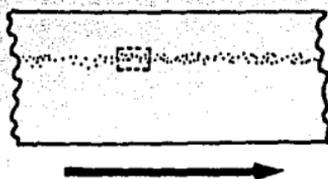


2. OXIDO ABORREGADO

Morfología:

Este defecto es un patrón denso de los "Puntos pequeños de óxido" (Fleck scale), en donde las partículas impresas forman una onda con la apariencia de una "W", transversal a la dirección de laminación. Las partículas individuales dentro de las ondas son menores de 3mm (1/8in) en longitud y/o ancho. El defecto puede afectar algunas zonas (vetas o bandas) o todo el ancho de la lámina, en cualquier lugar a lo largo del rollo y en una o ambas caras. La gravedad es determinada por la profundidad de las partículas embebidas y por el tamaño de las partículas de óxido residuales después del decapado. Las partículas de óxido son de color gris, gris - azulado, o gris oscuro, ligeramente más oscuras que la lámina. Después del decapado el óxido deja una ligera marca que puede tener residuos de cascarilla de color negro.

Figura 7.2: Óxido aborregado sobre una lámina decapada.



Detección:

A simple vista en material laminado en caliente decapado o sin decapar.

Mecanismos de Formación:

Este defecto se origina en el molino continuo de laminación en caliente por la incrustación de la capa de óxido que se genera en forma natural después del descascarado de entrada al molino. La capa de óxido que se incrusta se forma por las altas temperaturas del acero y los largos tiempos de residencia en el molino, por lo que a espesores más delgados y en la punta del rollo se presentan con más frecuencia y gravedad.

Causas: Ver Tabla 7.2.

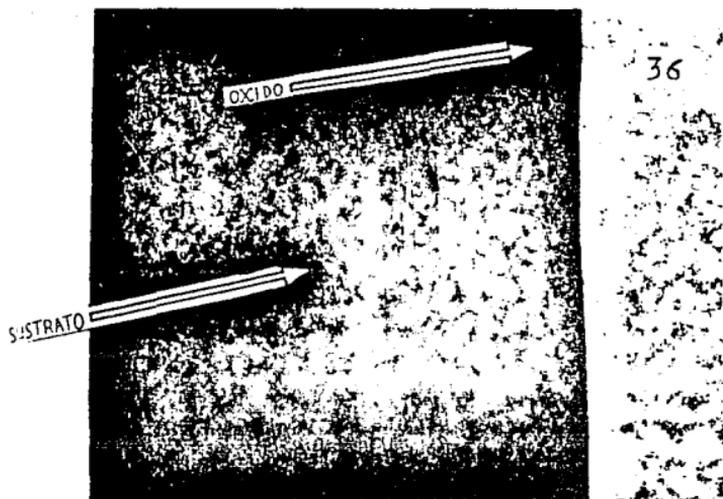
Tabla 7.2: Causas de formación del óxido aborregado y posibles acciones preventivas.

CAUSAS	ACCIONES PREVENTIVAS
Alta temperatura de entrada al molino continuo.	Temperatura de entrada.
Baja velocidad de entrada al molino continuo.	Cédula de velocidades.
Mal Descascarado.	Cédula de Descascarado
Baja acidez en la línea de decapado.	Acidez.
Baja temperatura de la solución.	Temperatura.
Alta velocidad de decapado.	Velocidad.

Efectos:

Puede causar baja soldabilidad y baja "recubribilidad" que puede afectar la calidad superficial de los productos terminados. El óxido aborregado es difícil de remover usando prácticas normales de decapado, la cascarilla residual resulta cosméticamente inaceptable. Pueden ocurrir otros defectos, durante el laminado en frío.

Fotografía 7.1: Óxido aborregado en lámina decapada



Confusión con otros defectos:
No hay posibilidad de confusión.

3. PUNTOS MEDIANOS DE OXIDO

Morfología:

Los puntos medianos de óxido (Spot scale) se presentan como pequeñas partículas o como impresiones dejadas por ellas, embebidas en la superficie de la lámina, con un tamaño de 3 a 12mm (1/8 a 1/2in) en longitud y hasta 12mm (1/2in) de ancho, generalmente elongada en la dirección de laminación. Los puntos (spots) se pueden presentar aislados o cubrir todo el ancho de la lámina, sobre cualquier lugar a lo largo del rollo y en una o ambas caras. Las partículas aparecen de color gris, gris - azulado o gris oscuro, ligeramente más oscuras que la lámina. Después del decapado resultan marcas en la superficie con algo de residuo de cascarilla, que aparecen como partículas negras incrustadas en la lámina.

Detección:

A simple vista en material laminado en caliente decapado o sin decapar.

Mecanismos de Formación:

Las condiciones de formación son similares a los "Puntos de óxido pequeños"

(Fleck scale) y al "Óxido aborregado". Es decir, que se origina en el molino continuo por la incrustación de partículas de óxido .

Causas: Ver Tabla 7.3.

Tabla 7.3: Causas de formación de puntos medianos de óxido y posibles acciones preventivas.

CAUSAS	ACCIONES PREVENTIVAS
Prácticas inadecuadas de descascarado.	Descascarado del molino continuo.
Rodillos gastados.	Frecuencia de cambios de rodillos.
Alta temperatura del acero.	Temperatura de entrada.
Práctica inadecuada de decapado.	Proceso de decapado.

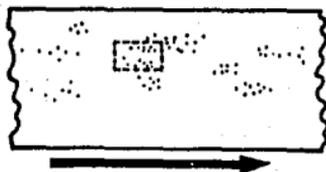
Efectos:

Este defecto puede causar baja soldabilidad y afectar la calidad superficial de los productos terminados. Los puntos de óxido son difíciles de remover usando prácticas normales de decapado; la cascarilla residual también es cosméticamente inaceptable, puede causar defectos en la laminación en frío y/o causar baja recubribilidad en los productos terminados. Los puntos de óxido pueden conducir a grietas sobre la lámina en operaciones subsecuentes.

Confusión con otros defectos:

No hay posibilidad de confusión.

Figura 7.3: Puntos medianos de óxido sobre una lámina sin decapar.



4. PARCHE DE OXIDO

Morfología:

El Parche de óxido, se presenta como una área densa de óxido pero fragmentado, mayor de 13mm (1/2in) de longitud, elongada en la dirección de laminación y embebida en la superficie de la lámina o como una impresión de textura irregular

dejada por el óxido. Puede ocurrir aislada o en pequeños conjuntos alineados en cualquier parte del ancho o largo del rollo. Puede presentarse en cualquier cara, pero es más común en la cara inferior. En lámina sin decapar, su color es negro cuando es grave, gris azulado cuando es leve y sólo ligeramente más oscuro que el resto de la lámina, siendo por tanto más difícil de detectar. Si se sigue oxidando durante el enfriamiento del rollo adquiere un tinte café rojizo. Después del decapado aparece como una impresión de textura irregular con residuos de óxido cristalino negro.

Detección:

A simple vista en rollos acabados en caliente, decapados o sin decapar.

Mecanismos de Formación:

El parche de óxido es creado con grandes concentraciones de cascarilla secundaria, que son impresas en la lámina antes de y durante la laminación. Este defecto se genera cuando el óxido formado en la superficie de la lámina es raspado por rodillos frenados o guías fuera de posición, acumulándose e imprimiéndose durante el laminado. También, se genera al imprimirse óxido acumulado sobre las mesas, por presiones inadecuadas durante el descascarado, boquillas hidráulicas desalineadas o bien proveniente de agua contaminada con óxidos en suspensión.

Causas: Ver Tabla 7.4.

Tabla 7.4: Causas de formación del parche de óxido y posibles acciones preventivas.

CAUSAS	ACCIONES PREVENTIVAS
Rodillos de mesa frenados.	Condición de rodillos.
Guías de mesas rozando la banda.	Centrado y apertura de guías mesas.
Falta de limpieza de mesas.	Limpiar mesas.
Agua con óxidos de hierro	Cambio periódico del agua

Efectos:

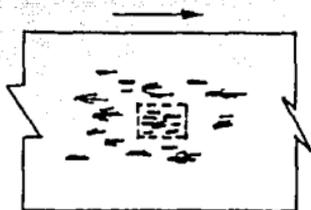
El Parche de óxido no es cosmiéticamente aceptable para la mayor parte de las aplicaciones de productos laminados en caliente y laminados en frío. En ocasiones dependiendo de su gravedad se generan agujeros en la lámina delgada laminada en frío, o bien conducir a grietas en la lámina y acelerar deterioros laminares en usos subsecuentes. Además la soldabilidad y recubribilidad son adversamente afectadas.

Confusión con otros defectos:

Confusión con óxido de fosas o con huellas de escamas.

5. TRAZOS DE BOQUILLAS

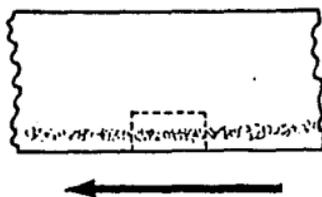
Figura 7.4: Parche de óxido sobre una lámina sin decapar.



Morfología:

Un trazo de boquillas es una banda longitudinal de impresiones de cascarilla fragmentada o marcas dejadas por tal cascarilla. Esta banda densa en su interior tiene la apariencia de aserrín de madera espolvoreado. El defecto será de hasta 75 mm (3 in) de ancho y afectará la misma parte del ancho de la lámina, a lo largo de la longitud de la misma. Este defecto afectará casi siempre toda la longitud del rollo y puede ocurrir en una y otra superficie. El trazo de boquillas en láminas no decapadas será gris azulado, gris oscuro o negro y tenderá a un tinte café rojizo si continúa oxidándose. Después del decapado el defecto dejará impresiones de textura irregular con cascarilla residual cristalina color negro.

Figura 7.5: Trazos de boquillas sobre una lámina decapada.



Detección:

A simple vista en material laminado en caliente decapado o sin decapar.

Mecanismos de Formación:

Los trazos de boquillas son causados por desalineamientos de las boquillas hidráulicas de desacascarado en el molino continuo. Los trazos pueden ocurrir también, cuando las boquillas son bloqueadas por desechos atrapados en el material.

Causas: Ver Tabla 7.5.

Tabla 7.5: Causas de formación de trazos de boquillas y posibles acciones preventivas.

CAUSAS	ACCIONES PREVENTIVAS
Boquillas desalineadas.	Alinear boquillas.
Boquillas tapadas.	Destapar boquillas.
Boquillas desbocinadas.	Cambiar boquillas.
Falta de traslape en los abanicos del descascarado.	Ajustar patrón de traslape.

Efectos:

Este defecto es difícil de remover usando prácticas normales de decapado. Tanto las impresiones como el residuo de cascarilla dejado después del decapado resultan inaceptables después del laminado en frío. La soldabilidad y recubribilidad pueden ser afectadas adversamente. Los trazos de boquillas pueden conducir a huellas profundas y/o grietas en la lámina, provocando acelerados deterioros laminares en operaciones subsecuentes.

Confusión con otros defectos:

No hay posibilidad de confusión.

6. OXIDO NO DESCASCARADO

Morfología:

Son incrustaciones de óxido de hierro, de contorno irregular y discontinuo, orientado en forma de "V" en el sentido del laminado. Las incrustaciones tienen la apariencia de "Archipiélagos" o "Islotes" o bien de "Aserrín de madera". Puede presentarse en todo el ancho de la lámina o en forma de bandas, en una o en ambas caras de la lámina y en diferente intensidad. Se presenta en color gris azulado, gris oscuro o negro y conforme continúe oxidándose adquiere rápidamente un tinte café rojizo. Después del decapado su color será negro debido a la cascarilla residual cristalina y/o impresiones de textura irregular.

Detección:

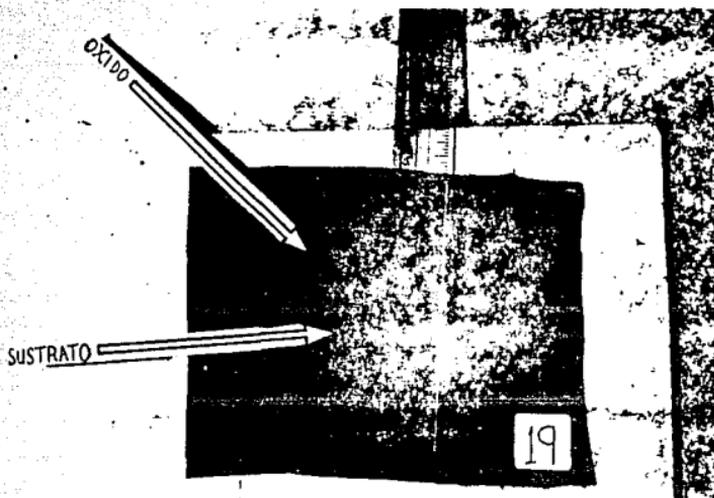
Se puede apreciar a simple vista. Para el personal experimentado es visible aún durante el laminado en caliente. Sin embargo es más evidente en líneas posteriores, por ejemplo: En patios de molinos calientes, líneas de preparación y decapado.

Mecanismos de Formación:

El óxido de hierro que se origina durante el proceso de laminación, previo al molino continuo y que no fue eficientemente removido a la entrada del mismo, debido a una falta de presión o una inadecuada presión de descascarado, se incrusta al acero durante su reducción de espesor.

Causas: Ver Tabla 7.6.

Fotografía 7.2: Trazos de boquillas sobre una lámina templada



Efectos:

Este defecto es difícil de remover con prácticas normales de decapado. Las impresiones y residuos de cascarilla que quedan después del decapado afectan la calidad superficial de la lámina, siendo cosméticamente inaceptables después del laminado en frío. La soldabilidad y la recubribilidad se afectan adversamente. Este defecto puede conducir a huellas profundas y/o grietas, que pueden conducir a un acelerado deterioro laminar en operaciones subsecuentes. La calidad superficial del defecto no es aceptable en aplicaciones de productos acabados en caliente.

Confusión con otros defectos:

No hay confusión posible.

7. OXIDO ATIGRADO

Morfología:

Este defecto tiene la apariencia de las vetas de una piel de tigre, ligeramente impreso en la superficie de la lámina, con bordes muy irregulares, pero bien definidos, elongados en la dirección de laminado. En la lámina sin decapar las vetas tienen un color gris azulado ligeramente más oscuro que la superficie de la lámina y que se vuelve café rojizo al oxidarse durante el enfriamiento. En

Figura 7.6: Óxido no descascarado sobre una lámina sin decapar.

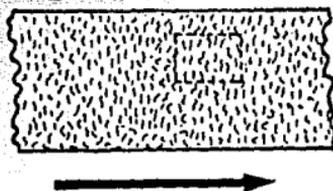


Tabla 7.6: Causas de formación del óxido no descascarado y posibles acciones preventivas.

CAUSAS	ACCIONES PREVENTIVAS
Falta de agua en estaciones de Descascarado 2 y 3.	Descasc. M.D.2 y Descasc. M.C.
Baja presión Sist. Desc.	Descasc. M.D.2 y Descasc. del M.C.
Boquillas tapadas o desbocinadas.	Descasc. M.D.2 y Descasc. del M.C.
Falta Trasl. Abanicos Sist. Descasc.	Desc. M.D.2 y Desc. del M.C.

la lámina decapada, rara vez queda óxido residual, teniendo la superficie un aspecto irregular más obscuro que el resto del material. Este defecto puede ocurrir en cualquiera de las dos superficies, pero es más pronunciado en la cara superior. Es más frecuente en las orillas, pero puede afectar cualquier parte del ancho y además en grandes longitudes. El óxido atigrado, es más susceptible de presentarse en los aceros aleados o de alta resistencia.

Detección:

A simple vista en material laminado en caliente sin decapar o decapado.

Mecanismos de Formación:

El origen de este defecto no está plenamente estudiado. Se piensa que su origen está asociado con la dificultad para remover el óxido por el descascarado, en algunas composiciones químicas del acero y por el derramamiento del agua de enfriamiento de los molinos sobre la lámina.

Causas: Ver Tabla 7.7.

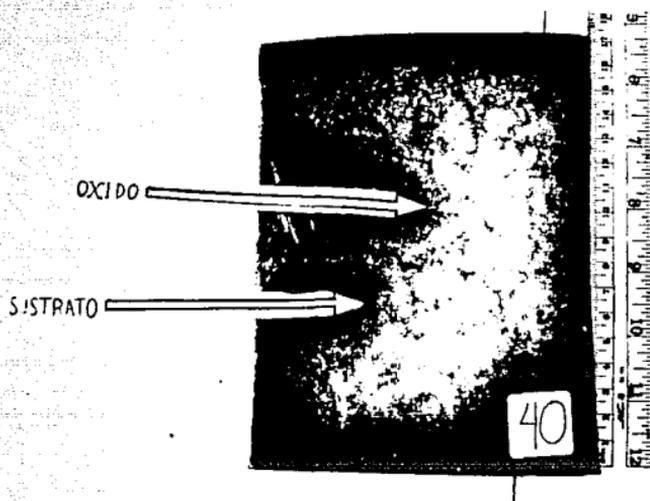
Efectos:

Su calidad superficial no es aceptable para algunas aplicaciones de láminas acabadas en caliente.

Confusión con otros defectos:

Puede ser confundido con el óxido aborregado.

Fotografía 7.3: Óxido no descascarado sobre una lámina sin decapar



8. PARCHE NO DECAPADO

Morfología:

El parche no decapado se presenta como un parche de una forma irregular usualmente grande, el área de superficie del óxido es negro mate o gris la cual permanece sobre la lámina después del decapado. Este defecto puede ocurrir en forma aislada o múltiple sobre cualquier parte a lo largo del rollo y puede ocurrir sobre ambas caras.

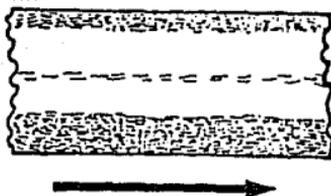
Detección:

A simple vista en material laminado en caliente decapado.

Tabla 7.7: Causas de formación del óxido atigrado y posibles acciones preventivas.

CAUSAS	ACCIONES PREVENTIVAS
Niveles altos de Ni, Cu y Si en el acero	Controlar composición del acero
Guías cinceal mal colocadas	Ajuste de las guías cinceal
Guías cinceal gastadas	Sellado de las guías cinceal

Figura 7.7: Oxido atigrado sobre una lámina sin decapar.



Mecanismos de Formación:

Durante y subsecuentemente a la laminación en caliente una capa de óxido se forma sobre la superficie de la lámina cuya densidad y composición dependen del potencial de oxígeno sobre su superficie. Esta capa no es adecuadamente eliminada durante el proceso de laminación y durante el decapado es difícil de remover.

Causas: Ver Tabla 7.8.

Tabla 7.8: Causas de formación del parche no decapado y posibles acciones preventivas.

CAUSAS	ACCIONES PREVENTIVAS
Altas temperaturas de enrollado.	Sistema de enfriamiento.
Almacenamiento inadecuado.	Patios de almacenamiento.
Fallas en descascarado.	Descascarado M.D.1, M.D.2 y M.C.
Baja concentración del ácido.	Decapado 1 y 2.
Baja temperatura del ácido.	Decapado 1 y 2.
Excesiva velocidad en la línea de decapado.	Decapado 1 y 2.

Efectos:

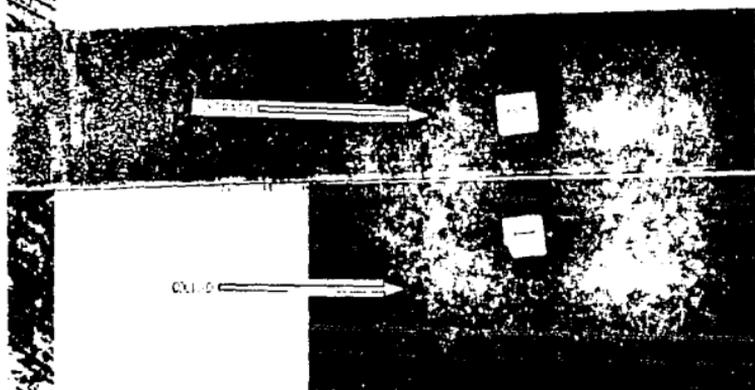
Durante el Laminado en frío puede provocar: control deficiente del calibre, acelerar el deterioro en rodillos de trabajo y además producir láminas agrietadas. La apariencia, soldabilidad y recubribilidad pueden verse adversamente afectadas sobre algunos productos acabados.

Confusión con otros defectos:

Se puede confundir con el óxido de fosas o con huellas de escamas.

9. BORDE NEGRO

Fotografía 7.4: Óxido atigrado sobre una lámina sin decapar (muestra 1) y sobre una lámina decapada (muestra 2)



Morfología:

El borde negro es una banda de óxido de color gris obscura o negra usualmente más obscura en el borde de la lámina y se extiende hacia el interior hasta 75 mm (3 in) del borde de la lámina decapada, y ocasionalmente más allá. En algunas ocasiones el borde está perfectamente delimitado, pero en otras veces será plumboso, festoneado o indefinido. El defecto puede variar muy considerablemente de un rollo a otro, e inclusive dentro de un mismo rollo, ya que el defecto puede ser continuo, intermitente, en un sólo borde de la lámina, o en los dos bordes. El borde negro puede ocurrir sobre cualquier parte del rollo, generalmente sobre una longitud considerable y sobre ambas caras de la lámina.

Detección:

A simple vista en material laminado en caliente decapado.

Mecanismos de Formación:

Este defecto se genera debido a variables no controladas, que incrementan la formación de un óxido muy resistente o tenaz, dichas variables son: Alto potencial de oxígeno en la superficie, composición química del acero, altas temperaturas de enrollado, etc.

Causas: Ver Tabla 7.9.

Figura 7.8: Parche no decapado visto en la línea de decapado.



Tabla 7.9: Causas de formación del borde negro y posibles acciones preventivas.

CAUSAS	ACCIONES PREVENTIVAS
Alta temperatura de enrollado.	Temperatura de enrollado.
Almacenamiento inadecuado.	Patios de almacenamiento.
Baja tensión de enrollado.	Proceso de enrollado.
Alta corona en la lámina.	Medición de perfil.
Composición química del acero	Control en la composición
Bajas concentraciones de ácido	Acidez.
Baja temperatura de decapado.	Temperatura
Alta velocidad de decapado.	Velocidad.

Efectos:

Cualquier combinación de variables que promueva la formación de un óxido tenaz, conduce a una pérdida en la productividad en las líneas de decapado. El borde oscuro puede causar un acelerado desgaste de rodillos durante la laminación en frío, causando formas irregulares y bordes quebrados. La apariencia y recubribilidad son adversamente afectadas en algunos productos acabados.

Confusión con otros defectos:

No hay posibilidad de confusión.

10. SUPERFICIE NO DECAPADA

Morfología:

Este defecto se presenta como manchas de óxido de fierro residual de forma irregular, normalmente grandes de color negro opaco, de consistencia polvosa, que afecta ambas caras de la lámina, producidos durante el laminado en caliente, y que permanecen en la lámina después del decapado. Las diminutas partículas que comprenden este defecto, pueden ser removidas por abrasión ligera sobre la superficie.

Figura 7.9: Borde negro sobre una lámina decapada.

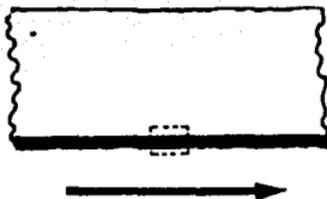


Figura 7.10: Superficie normal decapada (lado izquierdo) y superficie no decapada (lado derecho).



Detección:

A simple vista en material laminado en caliente decapado.

Mecanismos de Formación:

El óxido de hierro formado durante el laminado en caliente en ocasiones presenta una composición tal que dificulta su eliminación en la operación normal de decapado. Esta condición se presenta en forma localizada al incrementarse la avidéz de oxígeno en la superficie o por exposiciones prolongadas al aire, cuando el acero esta caliente. El defecto también se origina cuando en oxidaciones normales de la lámina se aplica un proceso de decapado deficiente.

Causas: Ver Tabla 7.10.

Efectos:

Una superficie no decapada puede conducir a acelerar el deterioro en los rodillos de laminación en frío, que pueden dar como resultado, superficies sucias que no son aceptables para algunas aplicaciones en recubrimientos (metálicos y/o pinturas).

Confusión con otros defectos:

No hay posibilidad de confusión.

Tabla 7.10: Causas de formación de superficie no decapada y posibles acciones preventivas.

CAUSAS	ACCIONES PREVENTIVAS
Alta temperatura de enrollado.	Temperatura de enrollado.
Vueltas flojas y baja tensión.	Proceso de enrollado.
Almacenamiento inadecuado.	Patios de almacenamiento
Alta corona en la lámina.	Medición de perfil.
Mal quebrado de la capa de óxido.	Cédula de desescamado.
Bajas concentraciones de ácido	Acidez.
Baja temperatura de decapado.	Temperatura
Alta velocidad de decapado.	Velocidad.

11. BOLA TONTA

Morfología:

Una bola tonta aparece como un ligero parche de óxido de gris oscuro o negro, sobre la superficie de la lámina decapada. El parche puede ser de cualquier tamaño o configuración, sin embargo la mayoría es casi siempre circular y usualmente menor que 75mm (3in) en diámetro. El defecto por lo general tiene los bordes bien definidos y puede existir algo de aceite o grasa asociado al parche. La bola tonta ocurre aleatoriamente, en forma aislada o múltiple, sobre cualquier lugar del rollo, y con mayor ocurrencia sobre la cara superior.

Detección:

A simple vista sobre láminas decapadas o sin decapar.

Mecanismos de Formación:

Una bola tonta es causada por material extraño (usualmente aceite o grasa) adherido a la lámina, y crea una capa que protege al óxido durante el decapado.

Causas: Ver Tabla 7.11.

Tabla 7.11: Causas de formación de bola tonta y posibles acciones preventivas.

CAUSAS	ACCIONES PREVENTIVAS
Lubricación excesiva en las líneas.	Lubricación.
Marcas de crayón.	Hacer trazos no muy grandes

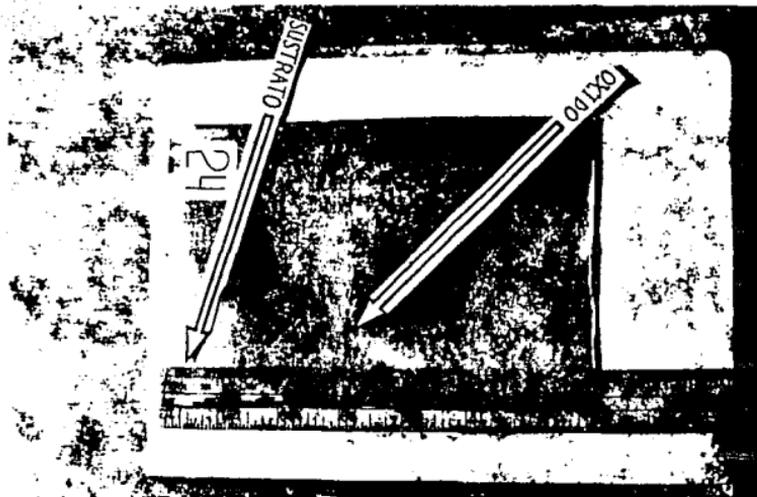
Efectos:

La Bola tonta puede causar deterioro en la laminación en frío e incrementar la incidencia de rozamientos, calibres erráticos y grietas laminares. La apariencia y recubribilidad son adversamente afectadas.

Confusión con otros defectos:

No hay posibilidad de confusión.

Fotografía 7.5: Superficie no decapada sobre una lámina templada



12. OXIDO DE FOSAS

Morfología:

Son residuos de la costra de óxido formado en fosas que están enbebidos en la superficie del planchón. Puede presentarse de cualquier densidad y cubrir áreas de cualquier tamaño, forma o localización. Se observa en coloraciones negras más oscuras que la superficie del planchón.

Detección:

A simple vista durante el desbaste en el molino No. 1.

Mecanismos de Formación:

En el proceso de calentamiento del lingote en fosas es normal la formación de una costra de óxido en toda la superficie del lingote. Este defecto se presenta cuando el óxido de la superficie no es removido por ser pegajoso debido a la composición química del acero (aceros aleados), a prácticas inadecuadas en fosas, o a prácticas deficientes de descascarado en el molino de desbaste.

Causas: Ver Tabla 7.12.

Efectos:

Este defecto puede producir lámina con óxido laminado en la superficie.

Confusión con otros defectos:

No hay posibilidad de confusión.

Figura 7.11: Bola tonta sobre una lámina decapada.

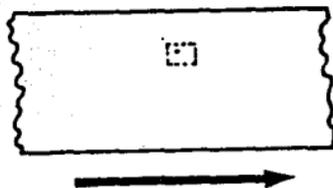


Tabla 7.12: Causas de formación del Oxido de fosas y posibles acciones preventivas.

CAUSAS	ACCIONES PREVENTIVAS
Alta concentración de oxígeno en las fosas.	Combustión.
Insuficiente empapado lingote.	Cálculo ciclo y control sobreciclo.
Lingote fundido (Lavado).	Cédula de calentamiento en fosas.
Baja presión de Descasc.	Descascarado de desbaste 1.
Boquillas tapadas, desalineadas.	Descascarado de desbaste 1.
Insuficiente agua para Descasc.	Descascarado de desbaste 1.

13. OXIDO JASPEADO

Morfología:

Son manchas muy pequeñas y muy delgadas, elongadas en la dirección de laminación, distribuidas de una manera aleatoria sobre todo el ancho de la lámina. El defecto se aprecia como un jaspeado distribuido de manera uniforme a lo ancho de la lámina, que puede presentarse a todo lo largo del rollo y en ambas caras, pero es más común sobre la cara superior de la banda. Las manchas son de un color blanquisco. Este defecto es de carácter sumamente superficial.

Detección:

A simple vista sobre láminas estañadas.

Mecanismos de Formación:

Se cree que este defecto puede ser el resultado de algún defecto no detectado en etapas anteriores al estañado de la lámina, estos defectos pueden ser: Pequeños puntos de óxido, Oxido aborregado o Puntos medianos de óxido. Por lo que el Oxido jaspeado surge debido a que las manchas cubiertas con óxido, son difíciles de recubrirse con estaño.

Causas: Ver Tabla 7.13.

Figura 7.12: Oxido de fosas en una lámina sin decapar.



Figura 7.13: Oxido jaspeado en una lámina templada.



Efectos:

Este defecto afecta la calidad superficial de la lámina.

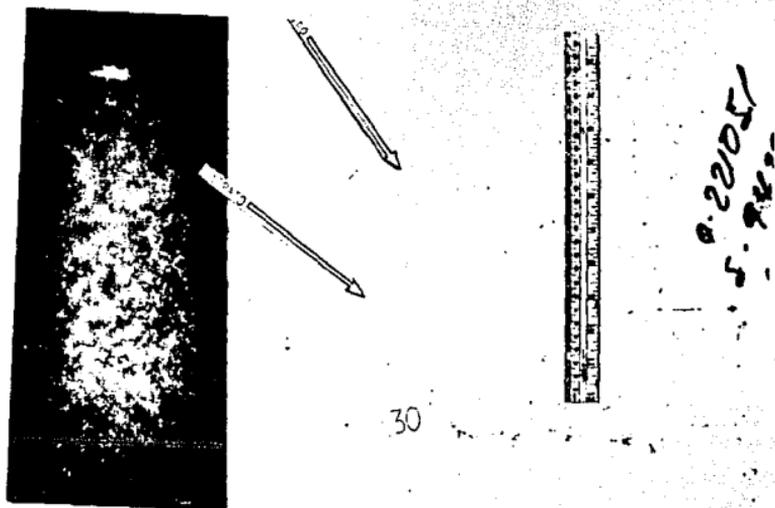
Confusión con otros defectos:

No hay posibilidad de confusión.

Tabla 7.13: Causas de formación del óxido jaspeado y posibles acciones preventivas.

CAUSAS	ACCIONES PREVENTIVAS
Rodillos gastados.	Frecuencia de cambio de rodillos.
Rodillos calientes.	Frecuencia de cambio de rodillos.
Prácticas inadecuadas de descascarado.	Proceso de descascarado.

Fotografía 7.6: Óxido jaspeado en una lámina templada



Capítulo 8

Conclusiones y recomendaciones

8.1 Conclusiones

Los objetivos planteados en el presente trabajo, fueron alcanzados. Se caracterizaron los diversos tipos de óxido laminado y se elaboró una clasificación de defectos superficiales relacionados con el óxido laminado, en base a los resultados de la caracterización principalmente y al "Manual de defectos Hylsa". Las conclusiones más importantes son:

1. Las condiciones bajo las cuales se forman los diversos tipos de óxidos laminados son distintas; por lo tanto, su forma y distribución es diferente para cada tipo. De acuerdo con esto, los nombres asignados a cada tipo de óxido se han elegido en base a su morfología y distribución.
2. El porcentaje de área cubierta por el óxido, no debe ser una guía para identificar óxidos laminados, ya que éste varía demasiado en un mismo tipo.
3. Se debe evitar durante la laminación en caliente, que la lámina desarrolle una cascarilla demasiado profunda, ya que ésta no se elimina completamente durante el proceso de Decapado y puede dar lugar a la formación de otros defectos, en proceso posteriores (laminación en frío, recocido, templado ó estañado).
4. No es conveniente, que la cascarilla formada durante la laminación en caliente, desarrolle capas externas de hematita muy abundantes (como el óxido atigrado), ya que probablemente, dicha cascarilla sea difícil de eliminar durante el proceso de Decapado.
5. Se debe eliminar totalmente la cascarilla de la lámina, con el descascarador hidráulico, antes de entrar al molino de laminación, ya que la fase hematita, crece favorablemente sobre las discontinuidades (grietas y poros) creadas en la cascarilla frágil por los rodillos de trabajo del molino.
6. Cuando la cascarilla de óxido, que es más frágil y dura que el acero se lamina, se generan dentro de ella todo tipo de defectos, tales como grietas y poros. Por lo tanto, es deseable que se implanten sistemas de detección de óxido posteriores al descascarado hidráulico para prevenir que sea laminado.

7. La clasificación de defectos superficiales relacionados con el óxido laminado, constituye una guía completa. Agrupa todos los posibles óxidos laminados, que pueden presentarse, durante el proceso de fabricación. Describe clara y concretamente los defectos superficiales, incluye la detección de los mismos, los mecanismos probables de formación, las causas que lo originan, las posibles acciones preventivas para evitarlos y los efectos secundarios que pueden provocar dichos defectos.
8. El presente trabajo tiene las bases, para poder identificar cualquier tipo de óxido laminado.
9. Los interesados en caracterizar otro tipo de óxido no analizado, pueden seguir las técnicas experimentales aquí empleadas.

En términos generales, se puede decir que en el presente trabajo, se revisó en la literatura el origen fisicoquímico del óxido laminado y las variables del proceso que están involucradas en la formación del óxido laminado. Sin embargo, las aportaciones más importantes son la caracterización de los óxidos laminados y la clasificación de éstos, ya que con estas contribuciones es posible identificar cualquier tipo de óxido laminado, sus probables causas y las posibles acciones correctivas para evitarlos.

8.2 Recomendaciones

La influencia entre el crecimiento del óxido atigrado y la acumulación en la intercara y alrededores de algunos solutos del acero, puede ser determinada más fácil y verazmente, por medio de un estudio de laboratorio, con óxidos formados artificialmente bajo condiciones controladas. En el presente trabajo no se detectó segregación de níquel y manganeso en la intercara y alrededores, porque el espesor del metal consumido por la oxidación, es relativamente pequeño y porque la concentración de níquel en el acero es baja. Se recomienda entonces, trabajar con capas de óxido formadas durante períodos largos de 200 a 400 min en atmósferas controladas y a temperaturas superiores a 1000 °C⁵.

Para los interesados en desarrollar este tema, se sugieren los siguientes tópicos :

- Estudio de la cinética de crecimiento de la cascarilla sobre aceros industriales en atmósferas de aire y vapor de agua, bajo condiciones controladas de laboratorio similares a las del proceso de laminación en caliente.
- Influencia de la composición química del acero, sobre la adherencia de la cascarilla de óxido en el acero y determinación de los mecanismos de formación del óxido atigrado.
- Optimización de los procesos mecánicos y químicos de eliminación de cascarilla (Descascarado Hidráulico y Decapado químico).

El desarrollo de estos temas, puede llevar a la realización de un proyecto, cuyo objetivo sea disminuir los defectos superficiales relacionados con el óxido laminado y alcanzar la **Calidad Total** del producto.

Capítulo 9

Bibliografía

1. Anónimo. Diez años de estadística siderúrgica. CANACERO 1991.
2. Darken, L. S. y Gurry, R. W. *Physical chemistry of metals*. McGraw-Hill. Nueva York. 1953. págs. 350-359.
3. Gaskell, D. *Introduction to metallurgical thermodynamics*. McGraw-Hill. Nueva York . 1973. págs. 431-436.
4. Davies M. H., Simnad M. T., y Birchenal C. E. On the mechanism and kinetics of the scaling of iron. *Trans. AIME, J. Met.* 1951. Vol. 191. pág. 889.
5. Zitterman J. A., Bacco R. P., y Boggs W. E. Factors affecting scale adhesion on steel forgings. *Journal of metals*. Abril 1982. pág 22.
6. More J. J. *Metalurgia química*. Alhambra. Madrid. 1987. págs. 468-481.
7. Rahmel, A. Fundamental process of metal oxidation at high temperatures and their significance in the oxidation of iron, iron alloys and steels. *Corrosion science*. 1973. Vol. 13 . pág. 125.
8. Lorang, F. La calamine et le décapage des bandes larges et des feuillards. *Revue Universelle des Mines*. 9a serie. T.XVII. 1961. Vol. 10. pág. 514.
9. Birks N., y Jackson W. A quantitative treatment of simultaneous scaling and decarburization of steels. *Journal of the Iron and Steel Institute*. 1970. Vol. 208. pág. 81.
10. Uytendogaardt W., y Burke E. A. J. *Tables for microscopic identification of ore minerals*. Dover. 2a edición. Nueva York. págs. 166, 168 y 198.
11. *Metals Handbook: Atlas of microstructures of industrial alloys*. Vol. 7. 8a edición. ASM. Metals Park. 1980. págs 5-8.
12. Kraus, G. *Principles of heat treatment of steel*. ASM. Metals Park. 1980. págs 103-108.

13. Anónimo. **Manual de clasificación de defectos Hylsa.** Trabajo no publicado.
14. Blazevic D. T. **Rolled in scale - the consistent problem. 4th International steel rolling conference.** Deuville Francia. Junio 1987. págs A38.1-A38.13.
15. Blum W., y Hogaboom G. **Galvanotecnia y galvanoplastia.** CECSA. 7a edición. México. 1987. págs 250-260 y 431-454.

Capítulo 10

Apéndices

10.1 Apéndice I

Descripción de la técnica para la preparación metalográfica de las muestras

1. **Corte inicial de la muestra:** Cortar del material de llegada, una sección que contenga la mayor cantidad de área cubierta con óxido laminado. El tamaño adecuado para la metalografía, es de aproximadamente 2 cm por 1 cm. Utilizando para ello una cortadora de disco con sistema lubricante - refrigerante que no permita el calentamiento de la pieza, ya que puede provocar, cambios de estructura interna de la muestra.
2. **Recubrimiento protector de níquel:** Con el propósito de evitar el desprendimiento del óxido superficial durante la metalografía, es necesario proteger las muestras, con un recubrimiento electroquímico de níquel, material duro, que soporta la cascarilla, y que evita su desprendimiento durante el desbaste y pulido. El recubrimiento de níquel sirve además, como un indicador de la frontera del óxido, que puede perderse, durante el montaje de la muestra, ya que la resina puede penetrar dentro del óxido, si éste es demasiado poroso. El baño electrolítico no debe ser un medio fuertemente ácido, ya que un medio de este tipo estaría decapando el óxido, al mismo tiempo en que el metal se estuviese depositando, generándose un depósito poco adherente y pérdidas de óxido en la cascarilla. Tomando en cuenta todos estos factores y en base a algunas pruebas experimentales, se ha seleccionado un depósito de "Níquel Duro". El baño electrolítico se prepara con 300g/l de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (2.5N) y 30g/l de H_3BO_4 (0.25M), debe mantenerse a 50 °C. Se utiliza un ánodo de níquel puro y se emplea una densidad de corriente de $7.5A/dm^2$ ¹⁵.

Para lograr un buen recubrimiento, se debe proceder de la siguiente manera :

- **Desengrasado de la muestra :** Se sumerge la pieza en una solución alcalina caliente por 5 minutos. La solución desengrasante se prepara con 30g/l de NaOH, 30g/l de Na_2CO_3 y 30g/l de Na_3PO_4 . Debe mantenerse la solución entre 80 °C y 100 °C¹⁵.

- Preparar la celda electrolítica, utilizando un ánodo de níquel (la muestra es el cátodo).
 - Aplicar una densidad de corriente de 7.5 a/dm^2 .
 - En base algunas pruebas de tiempo de depósito, se debe realizar un depósito de 7 minutos.
 - Finalmente enjuagar muy bien la muestra con agua destilada y secarla perfectamente.
3. **Corte transversal de la muestra:** El primer corte sobre la muestra, en la cortadora normal de disco de carburo, arrastra el óxido superficial, debido a la fuerte abrasión. Entonces deberá hacerse un corte transversal a la muestra previamente niquelada, con una cortadora de disco de diamante, a bajas revoluciones, para evitar el desprendimiento del recubrimiento y del óxido.
 4. **Montaje:** El montaje de las muestras debe hacerse usando resinas epóxicas para montaje en frío. Ya que el uso de montaje común en bakelita, involucra altas presiones y temperatura, que pueden alterar la estructura de la cascarilla y/o metal.
 5. **Desbaste grueso:** Para este tipo de muestras, no es recomendable el desbaste grueso, ya que provoca el desprendimiento del óxido y recubrimiento. Por lo tanto debe omitirse este paso, en la preparación metalográfica de las muestras.
 6. **Esmerilado :** Como la muestra ha sido protegida con un recubrimiento de duro de níquel, puede ser esmerilada desde lija 240 hasta lija 600.
 7. **Pulido Grueso :** Pulir las muestras, con un paño de pelo corto, con pasta de diamante de $6 \mu\text{m}$ y $1 \mu\text{m}$.
 8. **Pulido Fino :** Pulir las muestras en una pulidora automática, a bajas revoluciones, en un paño de pelo largo, con pasta de diamante de $1 \mu\text{m}$ ó menos.
 9. **Limpieza ultrasónica :** Para eliminar las partículas incrustadas, debe hacerse una limpieza ultrasónica. Primero en una solución jabonosa, para eliminar los residuos del aceite lubricante del pulido. Después en una solución de alcohol etílico, para desoxidar la superficie de la probeta y al mismo tiempo eliminar partículas extrañas.
 10. **Ataque químico :** Para observar las fases presentes en la cascarilla, no es necesario atacar las muestras, sin embargo, para revelar la microestructura del metal, las muestras deben atacarse con Nital 2.

10.2 Apéndice II

Datos de proceso adicionales sobre las muestras obtenidas en planta

N. M.	Acero		Línea que Devia	Tipo de Oxido	%Ac	Composición Química									
	Hysa	SAE				C	Mn	P	S	Cu	Cr	Co	Al	Ni	
1	1083	1006	Mol. Cal.	Atigrado	28	.06	.29	.006	.019	.018	.04	.02			.011
2	1083	1006	Decapado	Atigrado	28	.06	.29	.006	.019	.018	.04	.02			.011
3	1083	1006	Mol. Cal.	Atigrado		.07	.29	.006	.022	.01	.02	.01			.05
4	1083	1006	Mol. Cal.	Atigrado	18	.06	.33	.008	.022	.012	.04	.02			.05
5	1083	1006	Mol. Cal.	Atigrado		.06	.33	.008	.022	.012	.04	.02			.05
6	1081	1006	Mol. Cal.	Atigrado	19	.07	.35	.007	.025	.15	.05	.001			.05
7	1081	1006	Mol. Cal.	Atigrado	20	.07	.35	.007	.025	.15	.05	.001			.05
8	1081	1006	Mol. Cal.	Atigrado	5	.07	.35	.007	.025	.15	.05	.001			.05
9	1081	1006	Decapado	Atigrado	10	.07	.35	.007	.025	.15	.05	.001			.05
10	1083	1006	Decapado	Aborregado	14	.06	.34	.008	.016	.008	.02	.02			.04
11	1081	1006	Decapado		4	.07	.35	.016	.02	.04	.03				.02
12			Decapado		4										
13	1191	1015	Mol. Cal.	No Descascarado	14	.16	.52	.015	.015	.005	.02	.01			.003
14	1081	1006	Decapado	Atigrado	20	.08	.28	.013	.015	.10	.02	.001			.04
15	1151	1012	Mol. Cal.	No Descascarado	19	.15	.51	.008	.012	.06	.02	.001			.03
16	1151	1012	Mol. Cal.	No Descascarado	22	.15	.51	.008	.012	.06	.02	.001			.03
17	1151	1012	Mol. Cal.	No Descascarado	26	.15	.51	.008	.012	.06	.02	.001			.03
18	7131	1010	Estatado	Trazos boq.	0	.10	.39	.012	.009		.01	.01			.02
19	2151	1012	Estatado	Trazos boq.	1.7	.15	.48	.011	.012		.01	.01			.02
20	2151	1012	Estatado	Trazos boq.	0	.10	.43	.009	.017	.004	.02	.01			.04
21	2181	1006	Estatado	Trazos de boq.	1.7	.07	.29	.007	.02	.014	.06	.01			.07
22	1081	1006	Estatado		3.7	.07	.30	.014	.014	.04	.02	.02			.01
23	7131	1010	Estatado	Crietas		.12	.30	.012	.013						.009
24	7131	1010	Estatado	Sup. no decap.	1.5	.10	.33	.014	.018	.03	.03	.001			.03
25	7131	1010	Estatado	Sup. no decap.	1.8	.10	.32	.009	.018	.03	.02	.01			.02
26	7131	1010	Estatado	Sup. no decap.	3.5	.10	.32	.009	.018	.03	.02	.01			.02
27	7131	1010	Estatado	Sup. no decap.	2.2	.13	.35	.007	.015	.07	.02	.01			.02
28	7131	1010	Estatado	Jaspado	0	.13	.42	.013	.016	.05	.03	.001			.04
29	7131	1010	Estatado	Jaspado	1.7	.12	.43	.01	.01	.02	.01	.002			.032
30	7131	1010	Estatado	Jaspado	4.2	.11	.38	.012	.013	.02	.01	.001			.186
31	7131	1010	Estatado	Jaspado	2.2	.10	.37	.016	.014	.03	.01	.002			.186
32	7131	1010	Estatado	Jaspado	5.3	.11	.38	.012	.013	.02	.01	.001			.186
33	7131	1010	Estatado	Jaspado	2.5	.11	.38	.012	.013	.02	.01	.001			.186
34	1083	1006	Decapado	Atigrado	46	.06	.29	.006	.019	.018	.04	.02			.11
35	1081	1006	Decapado	Aborregado	13	.07	.31	.019	.025	.10	.04	.002			.250
36	1081	1006	Decapado	Aborregado	9	.06	.30	.008	.019	.013	.02				.04
37	7131	1010	Decapado	Atigrado	2	.11	.42	.01	.013	.03	.01	.001			.171
38	7131	1010	Mol. Erios	Atigrado	7	.11	.42	.01	.013	.03	.01	.001			.171
39	7131	1010	Estatado	Atigrado	5	.11	.42	.01	.013	.03	.01	.001			.171
40	1191	1015	Mol. Cal.	No descascarado	22	.16	.52	.015	.015	.005	.02	.01			.003

10.3 Apéndice III

Difractogramas de muestras 4 y 13

Se analizaron por difracción de rayos X in situ la muestra 4 con óxido atigrado y la muestra 13 con óxido no descascarado, en un Difractómetro de Rayos X, Phillips, modelo PW4280. Con condiciones de trabajo de 20mA y 40Kv. El registrador en un rango de 4×10^2 CPS y un tiempo de integración de 4 segundos. Los difractogramas de las muestras, son los siguientes:

