

207



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

**“APORTACION AL ESTUDIO DE LA CORROSION DE UNA
ALEACION COMERCIAL CON ATMOSFERA CONTROLADA”**

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P r e s e n t a :

LEONARDA CARRILLO AVILES

1981



**DEPARTAMENTO DE QUIMICA
FACULTAD DE QUIMICA**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

CONTENIDO**Pág.**

RESUMEN	1
INTRODUCCION	2
I ANTECEDENTES	6
1.1 CORROSION EN ALTA TEMPERATURA	7
1.2 TERMODINAMICA	11
1.3 TERMOQUIMICA	18
1.4 CINETICA DE LA OXIDACION	26
1.5 DIFUSION	31
1.6 MORFOLOGIA	36
II EXPERIMENTACION	39
2.1 CONDICIONES EXPERIMENTALES	40
2.2 PREPARACION DE MATERIALES Y ACABADO FINAL	41
2.3 TERMOBALANZA	44
2.4 PROCEDIMIENTO	46
2.5 ESPECIFICACION SUBSECUENTE A LA EXPERIMENTACION	48
III RESULTADOS	50
3.1 APARIENCIA VISUAL	51
3.2 GRAFICAS CINETICAS	54
3.3 MICROSONDA ELECTRONICA	55
3.4 ANALISIS DE RAYOS X	76
3.5 ANEXO : MICROSCOPIO ELECTRONICO DE TRANSMISION	86
IV DISCUSION DE RESULTADOS	105
4.1 CINETICA	106
4.2 ENERGIAS DE ACTIVACION	110
4.3 MORFOLOGIA Y COMPOSICION	111

CONTENIDO

	Pág.
V CONCLUSIONES	115
5.1 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS POSTERIORES .	116

RESUMEN

Se estudió la cinética de oxidación de una aleación comercial, base Fe-Cr-Mo, cuya especificación es SA 213-TII, en atmósferas de: 2000 ppm. de SO_2 en Argón, 1500 ppm. de SO_2 en Argón, 1500 ppm. de SO_2 + 2% en Argón, y 1500 ppm. de SO_2 + 5% de O_2 en Argón. El rango de temperaturas fue 520°, 540°, 560° y 600° y 700°C.

La oxidación isotérmica se llevó a cabo durante 24 hrs. en una Termobalanza, en condiciones de flujo constante.

Los productos de reacción formaron una capa más o menos estable a bajas temperaturas (520°, 540° y 560°C) hasta un cierto período, variable, dependiendo de la temperatura y la mezcla usada, después se presentaba un incremento repentino en la velocidad de corrosión. Para temperaturas mayores (600° y 700°C), éste período mostraba un incremento constante en la velocidad de corrosión.

Se encontró que la velocidad de reacción (K) varía -- con la temperatura, para una misma mezcla gaseosa.

Se comprobó la mayor cinética de oxidación a menor -- concentración de SO_2 en la mezcla. Así mismo, se observó -- que, a mayor contenido de O_2 en la mezcla se producía un -- recimiento y consecuentemente fragilidad en la costra.

Finalmente se describe la topografía de los productos y su distribución en la costra con la ayuda de una Microsonda Electrónica y la composición de los productos para -- tiempos de experimentación de 1 y 1 1/2 hrs. solamente -- para T = 540°C vía Microscopio Electrónico de Transmisión.

INTRODUCCION

Las necesidades estimadas de energía eléctrica para 1982, serán satisfechas aproximadamente con los siguientes aportes: el 1% por Centrales Geotérmicas, el 28% por Centrales Hidroeléctricas, el 11% por Centrales Núcleo - eléctricas y Carboeléctricas, conjuntamente y el 59% por Centrales Termoeléctricas (1) y (2).

Se hace necesario entonces, optimizar el uso de las - Centrales Termoeléctricas por medio de la adquisición de una tecnología propia.

Dentro de la problemática de la generación de energía eléctrica en México, la disponibilidad, eficiencia y confiabilidad de las Centrales Termoeléctricas se ven afectadas por problemas de Corrosión y ensuciamiento del lado - de los gases de Combustión en los generadores de vapor. - Este tipo de problemas son la causa directa de fallas y - eventuales salidas de servicio.

Los principales factores que influyen en la velocidad de corrosión y ensuciamiento de los generadores de vapor, son su diseño, la composición del combustible y, los materiales empleados en su construcción.

La mejor forma de evitar los problemas de ensuciamiento y corrosión tanto en alta como en baja temperatura sería quemar un combustible (en este caso combustóleo) - exento de Na, S y V los cuales, durante el proceso de com bustión sufren transformaciones que los convierten en -- agentes corrosivos.

Así el Na y el V tienden a formar compuestos, capaces de depositarse en la zona de alta temperatura de los generadores de vapor (típicamente en los bancos de sobrecalentadores) (3) y permanecer fundidos a las temperaturas normales de operación ocasionando problemas de corrosión, formación de incrustaciones y reducción en la transferencia de calor.

Por otra parte el azufre presente en el combustible se oxida a dióxido de azufre (SO_2) en las primeras etapas -- del proceso de combustión en condiciones estequiométricas, el SO_2 en altas temperaturas es el responsable de oxidación compleja y reacciones de sulfurización, cuando se encuentra en contacto con los materiales de construcción.

Esto reviste gran importancia, dadas las propiedades de los sulfuros metálicos, en comparación con sus correspondientes óxidos metálicos.

En vista de que actualmente no existe todavía un proceso económicamente aceptable que posibilite la eliminación de esos elementos en el combustible y, debido a la magnitud del problema se están desarrollando programas de investigación tendientes a elucidar los mecanismos de formación de los compuestos corrosivos y de la corrosión misma.

En este contexto, el presente trabajo tiene la finalidad práctica para el país el de ser un estudio básico para apoyar la disponibilidad de las Centrales Termoeléctricas las cuales normalmente, se ven afectadas por el deterioro metálico de sus componentes.

En este trabajo se estudió la Cinética de Oxidación

en Alta Temperatura de la aleación comercial SA 213-T11 usada comunmente en los tubos de los sobrecalentadores de los generadores de vapor, en atmósferas de SO_2 y $SO_2 + O_2$ en el rango de sus temperaturas de operación en planta.

La fotografía 1 muestra la falla de un tubo de sobrecalentador, donde la causa, por lo menos parcialmente, -- fue debida a corrosión.

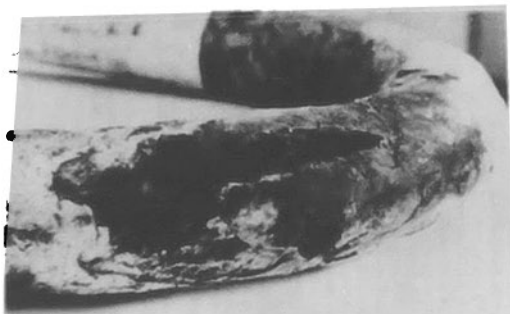


Fig. 1
Tubo de sobrecalentador dónde ocurrió una falla.

Cuando se busca controlar o disminuir la velocidad con que los metales o aleaciones se deterioran, el conocimiento -- del mecanismo de la reacción ofrece la mejor oportunidad -- para reducir la influencia de alguno o algunos de los paso que contribuyen a esa reacción.

En la búsqueda de los mecanismos de reacción, se acostumbra contar con datos de la cinética (velocidad) del proceso en una primera instancia.

Los datos cinéticos son una prueba directa de la me-

dida de la velocidad de corrosión como una función de la temperatura, composición de la aleación y características del medio ambiente, lo cuál puede complementarse con estudios de la distribución de los productos en la costra.

De este modo la obtención de datos cinéticos pudieron obtenerse dada la disponibilidad del uso de una Termobalanza y el estudio de la distribución de productos en la costra de los productos, vía Microsonda Electrónica y Microscopio Electrónico de Transmisión.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1 CORROSION EN ALTA TEMPERATURA

La corrosión puede definirse como la reacción de un metal con su medio ambiente . El deterioro de metales y aleaciones expuestos al aire o, a otros gases a elevada temperatura es un tipo específico de corrosión llamada Corrosión Seca u Oxidación en Alta Temperatura . Este término puede involucrar el ataque combinado de Oxidación Compleja y Reacciones de Sulfurización . Este tipo de corrosión es causado principalmente por la presencia de Na , O_2 y S_2 , como contaminantes en atmósferas industriales y en sistemas de combustión tales como los generadores de vapor de las Centrales Termoeléctricas, objeto de la presente investigación .

Es característico de este tipo de ataque, en casos severos, se cause la ruptura del componente metálico, destruyendo completamente la forma e integridad estructural de esa parte.

Este problema de corrosión acelerada se ha vuelto más grave debido a, la reducción en el contenido de este elemento en la aleación y, por otra parte al aumento en el contenido de Azufre (S_2) en los combustibles, incrementado hasta 4% recientemente .

La formación de sulfuros metálicos, para los cuales la difusión y el transporte son los pasos determinantes de la velocidad de reacción, obedecen las mismas leyes que, para la formación de óxidos según describió Wagner ver ref. (4) Sin embargo el mecanismo parece ser más

complicado . Aparentemente todos los investigadores de este fenómeno estan de acuerdo en la formación de una película condensada de Na_2SO_4 y/o V_2O_5 es responsa - bleg de este tipo de ataque, en dónde estos compuestos reaccionan con la capa de óxido (supuestamente protec - tora) empobreciendo la aleación en cromo (Cr) al formar otros compuestos, incrementando así la velocidad de co - rrosión . A continuación se muestra la reacción entre el óxido protectory la fase condensada Na_2SO_4 segun (4)

$$2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{SO}_2$$

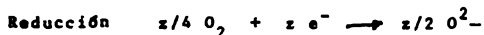
en dónde Cr_2O_3 puede ser también otro tipo de óxido tal como Fe_2O_3 , NiO , NiCr_2O_4 etc.

Se observa generalmente que, los sulfuros presentan menor adherencia y bajo punto de fusión en comparación con sus correspondientes óxidos, estas diferencias de comportamiento hace que los sulfuros no presenten ca - racterísticas protectoras favorables .

En cuanto a la oxidación puede decirse que un me - tal al oxidarse, mediante la combinación con algún átomo o molécula (en estado gaseoso) , sufre una pérdida de electrónes, ocurriendo entónces una reacción de oxida - ción . Así entónces el término oxidación describe una transferenciade electrónes, en donde las reacciones que involucran la combinación entre el gas oxidante y losmetales, forman solamente una pequeña parte dentro de ese contexto general .

Cuando un metal se oxida, la otra especie que toma

toma parte en la reacción se reduce, según se ilustra a continuación :



Si un metal o una aleación es expuesta al ataque de un gas, no hay duda que la reacción se iniciará en la interfase gas-metal, y que, a menos que los productos de la reacción sean volátiles, formarán una capa intermedia entre la aleación y el gas. Son numerosos los tipos de capas que pueden formarse dependiendo de que en la aleación, uno o todos los componentes metálicos reaccionen con el gas.

Tanto óxidos como sulfuros muestran predominantemente, la ligadura de tipo iónico. Así, un óxido metálico consiste en iones metálicos cargados positivamente y en iones oxígeno cargados negativamente, manteniendo la electroneutralidad.

Los óxidos también pueden formar granos, que se comportan de una manera similar a los de un metal; pudiendo recristalizar, tener crecimiento y deformarse plásticamente especialmente en altas temperaturas.

Los procesos de oxidación y sulfurización muestran hechos comunes y muchas diferencias. La analogía más importante resulta del hecho de que en ambos casos el

proceso de corrosión está determinado por la difusión de los reactivos, en el caso de que el proceso de formación de la capa sea parabólico. También es un hecho conocido que, los sulfuros metálicos al igual que los óxidos muestran defectos estructurales. De aquí, que los parámetros geométricos del sistema reaccionante tengan efectos similares en el mecanismo de crecimiento de ambos tipos de - capas.

Por otra parte, la mayor concentración de defectos en la red cristalina de los sulfuros metálicos en comparación con los óxidos, es la razón principal para la gran diferencia en las velocidades de corrosión entre O_2 y S_2 . Siendo, varios órdenes de magnitud mayor, la velocidad de - corrosión por S_2 .

Otro hecho desfavorable en cuanto a la formación de sulfuros es su bajo punto de fusión y su habilidad para formar eutécticos.

Finalmente, dado que, las energías libres de formación de los sulfuros metálicos muestran pequeñas diferencias en comparación con los óxidos, se requiere mayor concentración del metal menos noble en la elección que, en el caso de la oxidación, para obtener buena resistencia de los materiales metálicos a la acción agresiva de S_2 en alta temperatura.

1.2 TERMODINAMICA.

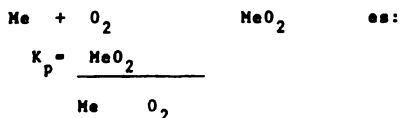
Cuando un metal se oxida, hay un cambio en la energía libre del sistema (G), que es igual al trabajo hecho o absorbido durante el proceso. Este cambio, provee la fuerza motriz para que la reacción se lleve a cabo y representa la fracción de energía que puede convertirse en trabajo. Al efectuarse este trabajo, se reduce la energía libre del sistema (G), de otra forma, la reacción no podría ocurrir.

G puede representarse por :

$$G = G (\text{productos}) - G (\text{reactivos})$$

El cambio de energía libre para la reacción de formación de casi todos los óxidos metálicos es negativo, por lo que son termodinámicamente estables en atmósferas de oxígeno.

De acuerdo con la ley de acción de masas, la constante de equilibrio, K para la reacción:



en donde, por convención las masas activas del metal y del óxido son iguales a la unidad, mientras que la masa activa del oxígeno se puede representar por su presión parcial en condiciones de equilibrio. Si suponemos que la presión de oxígeno es: p_{O_2} , entonces :

$$K_p = \frac{1}{p_{O_2}}$$

Para relacionar la constante de equilibrio con la energíalibre, basta considerar una mezcla de cuatro gases ideales A, B, C y D dónde cada uno de ellos obedece la relación $PV = RT$. Los gases se hacen reaccionar de acuerdo a:

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

El trabajo realizado para cambiar el volúmen de un gas desde V_1 hasta V_2 es :

$$\int_{V_1}^{V_2} P dV = -RT \int_{V_1}^{V_2} 1/V dV = -RT \ln V_2/V_1 = -RT \ln P_2/P_1$$

si la presión inicial de los cuatro gases es P'_A , P'_B , P'_C y P'_D y las presiones finales de equilibrio son : P^2_A , P^2_B , P^2_C y P^2_D ; el trabajo realizado para alcanzar el equilibrio será :

$$RT \ln \frac{P'_A P'_B}{P^2_A P^2_B} + RT \ln \frac{P'_C P'_D}{P^2_C P^2_D}$$

y esto es igual a menos $-\Delta G$, reorganizando :

$$-\Delta G = RT \ln \frac{P^2_C P^2_D}{P^2_A P^2_B} + RT \ln \frac{P'_A P'_B}{P'_C P'_D}$$

pero

$$K_p = \frac{P^2_C P^2_D}{P^2_A P^2_B}$$

así que ΔG se relaciona con K_p por medio de :

$$\Delta G = - RT \ln K_p + RT \sum n \ln P$$

dónde $\sum n \ln P$ define los estados inicial y final del sistema, n , es el número de moles y, P , la presión de los participantes en la reacción . Si la presión de oxígeno es atmosférica, $\sum n \ln P$ para una reacción de oxidación será igual a cero, así que :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_p$$

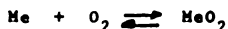
dónde ΔG° se define como el cambio de energía libre estándar de la reacción .

Cuando una reacción química ocurre, las masas de los reactivos y productos disminuyen y aumentan respectivamente . Ya que la energía interna de una sustancia se relaciona directamente, con el número de moléculas de esa sustancia, la energía interna de los reactivos disminuirá y la de los productos aumentará. El término potencial químico, μ , se usa para denominar el cambio de energía libre de una sustancia con el cambio en el número de moles n , de una sustancia en una reacción donde la temperatura, presión y no. de moles de todas las otras sustancias se mantienen constantes, así que :

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a$$

dónde a es la concentración efectiva o termodinámica y μ° el potencial químico de una mol con actividad unitaria.

El cambio de energía libre de la reacción :



es igual a la diferencia aritmética del potencial químico de las fases presentes :

$$\Delta G = \mu_{\text{MeO}_2} - \mu_{\text{Me}} - \mu_{\text{O}_2}$$

ya que la actividad del metal y del óxido metálico son igual a la unidad :

$$\Delta G = \mu_{\text{MeO}_2}^{\circ} - \mu_{\text{Me}}^{\circ} - \mu_{\text{O}_2}^{\circ} - RT \ln a_{\text{O}_2}$$

$$\text{pero } \Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p = \Delta G^{\circ} - RT \ln P_{\text{O}_2}$$

$$\text{así que : } \Delta G = -RT \ln K_p - RT \ln P_{\text{O}_2} = -RT \ln \frac{1}{P_{\text{O}_2}} - RT \ln P_{\text{O}_2}^{\circ}$$

dónde $P_{\text{O}_2}^{\circ}$ = presión parcial de O_2 en el equilibrio

y $P_{\text{O}_2}^{\circ}$ = presión inicial de O_2 exactamente al inicio de la reacción .

$\Delta G = 0$ cuando la presión de disociación del óxido corresponde a la presión inicial de O_2 , por lo que la reacción no se llevará a cabo .

Si el valor de la presión de experimentación se reduce, el óxido se disociará y se habrá llegado a/o por de bajo de la presión de disociación . Si se forman varios óxidos (v.gr. FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) todos tendrán diferentes presiones de disociación y generalmente el óxido más rico en oxígeno, se disociará a un óxido con menos oxígeno y no a un metal puro directamente .

Ya que ΔG para la mayoría de los óxidos metálicos es negativa todos los metales deberían, regresar a sus estados combinados cuando se exponen a la atmósfera. Esto no sucede debido a que la cinética de la reacción lo impide .

Las consideraciones termodinámicas, solo predicen

los productos estables pero no incluyen parámetros cinéticos .

A continuación se muestra el diagrama de Ellingham para los óxidos más importantes desde el punto de vista metalúrgico fig. (2) .

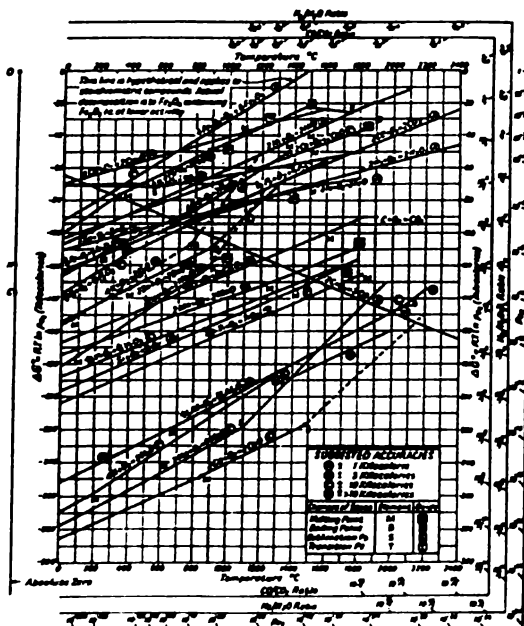
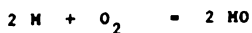


fig 2

Diagrama de Ellingham para Oxidos (5)

En este diagrama se pueden predecir las estabilidades relativas de los óxidos, así como la posibilidad de

reducción de un óxido con otro . Al graficar ΔG° vs T en adición de la presión parcial de O_2 (P_{O_2}) se obtiene el equilibrio para la reacción :



De la misma manera se obtiene el Diagrama de Ellingham para la formación de sulfuros metálicos, el cuál se muestra en la figura (3) .

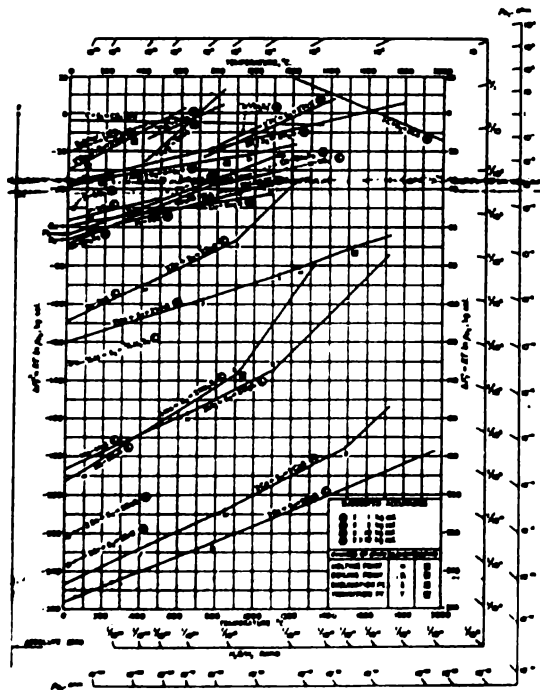


fig. 3

Diagrama de ΔG° para sulfuros metálicos como (T, P_{S_2})

ver ref. (6)

En este caso también se grafica ΔG° vs T pero con adición de la presión parcial de S_2 en atm. (P_{S_2}). En donde la reacción de formación de dos sulfuros A, B se llevará a cabo en la dirección en que ΔG° sea negativo.

Debe notarse que, a bajas temperaturas la presión parcial de S_2 es muy baja, sin embargo esto no contradice el hecho de que el sulfuro no llegue a formarse, ya que la formación del sulfuro estable puede ser muy lenta.

En este caso también se grafica ΔG° vs T pero con adición de la presión parcial de S_2 en atm. (P_{S_2}). En donde la reacción de formación de dos sulfuros A, B se llevará a cabo en la dirección en que ΔG° sea negativo.

Debe notarse que, a bajas temperaturas la presión parcial de S_2 es muy baja, sin embargo esto no contradice el hecho de que el sulfuro no llegue a formarse, ya que la formación del sulfuro estable puede ser muy lenta.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.3 TERMOQUIMICA .

Uno de los problemas más importantes de los materiales metálicos y no metálicos es conocer su reactividad química en alta temperatura, en diferentes clases de atmósferas tales como : oxígeno, aire y mezclas de gases tanto oxidantes como reductoras . Si la reactividad química puede predecirse sobre bases teóricas, la preparación y limitaciones sobre el uso de materiales puede entonces definirse. (7)

Se ha encontrado que el análisis termoquímico es la disciplina más útil para hacer tales predicciones . Pudiendo considerarse en el análisis la actividad del metal y el gas como medio ambiente .

El análisis termoquímico puede usarse para predecir cinco factores fundamentales en los diferentes procesos de oxidación . Estos son :

1 . La temperatura a la cual la presión de vapor del elemento y el óxido empiezan a afectar la cinética de la oxidación .

2 . La temperatura a la cual la volatilización del óxido se inicia cerca de la superficie libre de óxido. Aquí el mecanismo importante es la adsorción de oxígeno o desorción de las especies oxidadas gaseosas.

3 . La temperatura a la cual la capa de óxidos volatilizables empieza a limitar el acceso de oxígeno a la interfase de reacción .

4. La temperatura a la cuál la presión de disociación de oxígeno es igual a la presión de oxígeno de la atmósfera gaseosa. En cuyo caso ninguna reacción neta puede ocurrir.

5. La temperatura a la cuál la presión de las especies oxidadas en la interfase óxido-elemento se hace mayor que la presión externa. Pudiendo ocurrir la ruptura de la capa de óxido o el transporte rápido de los gases a través de la capa de óxido.

El análisis termoquímico usa datos de energía libre

G , de constantes de equilibrio, $\log K_p$, para evaluar:

(a) Los potenciales de oxidación y sulfurización de las mezclas de gases reactivas.

(b) La estabilidad termoquímica de las diversas fases condensadas, de óxidos y sulfuros.

(c) Las presiones de equilibrio de las especies volátiles sobre las fases condensadas como una función de la temperatura y los potenciales de O_2 y S_2 de las mezclas gaseosas.

Las ecuaciones básicas, algunas mencionadas anteriormente son:

$$G = G^\circ + RT \ln K \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$G = H - T S \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$G^\circ = - RT \ln K_p = - 4.575T \log K_p \quad \dots\dots(3)$$

$$G^\circ = G^\circ(\text{prod.}) - G^\circ(\text{react.}) \quad \dots\dots(4)$$

$$\log K_R = \log K_p(\text{prod.}) - \log K_p(\text{reac.}) \quad \dots\dots(5)$$

Dónde la ecuación (1) es la expresión general para la energía libre de Gibbs en términos de K y G° . La ec.

(2) es la expresión de la energía libre en términos de ΔH y ΔS . La ecuación (3) es la expresión para la energía libre de Gibbs como función de la constante de equilibrio. Las ecuaciones (4) y (5) son expresiones para la energía libre estándar ΔG_R° y K_R para una reacción química en términos de los valores de ΔG° y $\log K_p$ de productos y reactivos.

El análisis termoquímico requiere evaluar:

- (a) Que fases y especies están presentes bajo las condiciones de reacción.
- (b) Reunir datos termoquímicos para todas las especies que puedan formarse. Dado que muchas veces estos datos son incompletos, se pueden consultar otras fuentes de información tales como diagramas de fase y diagramas termoquímicos.

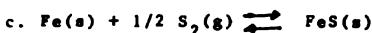
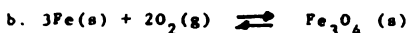
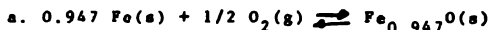
En este caso tres tipos de diagramas son de especial interés, y éstos son:

- 1.- $\log P_{S_2}$ vs $\log P_{O_2}$ para fases condensadas.
- 2.- $\log P_{M_x O_y}$ vs $\log P_{O_2}$ o bien, $\log P_{M_x S_y}$ vs $\log P_{S_2}$ para especies volátiles.
- 3.- $\log P_{M_x O_y}$, $\log P_{M_x S_y}$, $\log P_{O_2}$, $\log P_{S_2}$ o $\log P_{S_x O_y}$ vs $1/T$.

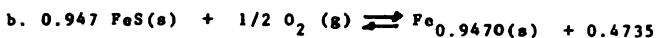
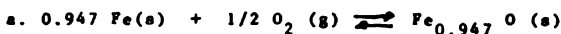
A continuación se presentan los tipos de reacciones químicas llevadas a cabo en aleaciones ASTM 213 - T11 cuyos principales constituyentes son Fe, Cr y Mo.

I Reacciones en fase sólida para Fe en O_2 y S_2 de acuerdo con ref, (8).

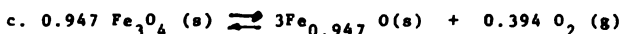
- 1.- Equilibrio sobre Fe (s)



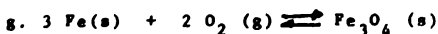
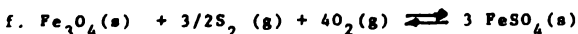
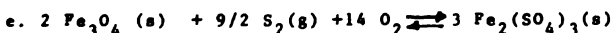
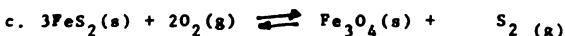
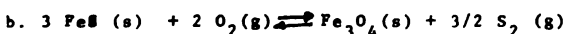
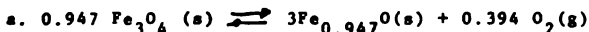
2.- Equilibrio sobre $\text{Fe}_{0.947}\text{O}(s)$



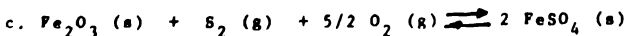
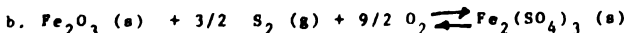
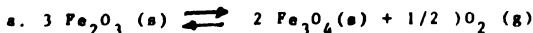
$\text{S}_2(g)$



3.- Equilibrio sobre $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$



4.- Equilibrio sobre $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$



5.- Equilibrio sobre FeS (s)

- a. $\text{Fe (s)} + 1/2 \text{ S}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{FeS (g)}$
 b. $\text{FeS (g)} + 1/2 \text{ S}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{FeS}_2 \text{ (g)}$
 c. $0.947 \text{ FeS (s)} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}_{0.947}\text{O (s)} + 0.4735\text{S}_2 \text{ (g)}$
 d. $3 \text{ FeS (s)} + 2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (s)} + 3/2 \text{ S}_2 \text{ (g)}$

6.- Equilibrio sobre FeS₂ (s)

- a. $\text{FeS (s)} + 1/2 \text{ S}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{FeS}_2 \text{ (g)}$
 b. $3 \text{ FeS}_2 \text{ (s)} + 2\text{O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (s)} + 3 \text{ S}_2 \text{ (g)}$
 c. $\text{FeS}_2 \text{ (s)} + 2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4 \text{ (s)} + 1/2 \text{ S}_2 \text{ (g)}$

7.- Equilibrio sobre FeSO₄ (s)

- a. $2 \text{ FeSO}_4 + 1/2 \text{ S}_2 \text{ (g)} + 2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{Fe}_2 \text{ (SO}_4)_3 \text{ (s)}$
 b. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + \text{S}_2 \text{ (g)} + 5/2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ FeSO}_4 \text{ (s)}$
 c. $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (s)} + 4 \text{ O}_2 \text{ (g)} + 3/2 \text{ S}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 3 \text{ FeSO}_4 \text{ (s)}$
 d. $\text{FeS}_2 \text{ (s)} + 2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4 \text{ (s)} + 1/2 \text{ S}_2 \text{ (g)}$

8.- Equilibrio sobre Fe₂ (SO₄)₃ (s)

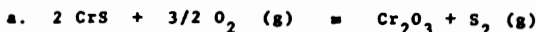
- a. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + 3/2 \text{ S}_2 \text{ (g)} + 9/2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{Fe}_2 \text{ (SO}_4)_3 \text{ (s)}$
 b. $2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 \text{ (s)} + 9/2 \text{ S}_2 \text{ (g)} + 14 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 3\text{Fe}_2 \text{ (SO}_4)_3 \text{ (s)}$
 c. $2 \text{ FeSO}_4 \text{ (s)} + 1/2 \text{ S}_2 \text{ (g)} + 2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{Fe}_2 \text{ (SO}_4)_3 \text{ (s)}$

II Reacciones para el sistema Cr-O-S

1.- Reacciones Univariantes

- a. $2 \text{ Cr (s)} + 3/2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ (s)}$
 b. $\text{Cr (s)} + 1/2 \text{ S}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{CrS (s)}$

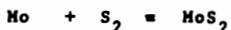
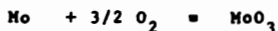
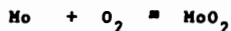
2.- Reacción Bivalente



3.- Reacción Invariante



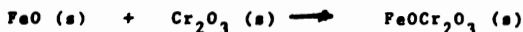
III Reacciones para el sistema Mo-O-S



IV Reacciones de Vaporización



V Formación de Espinelas



A continuación se muestra en la fig(4) el diagrama termoquímico para el sistema Fe-O-S a ($T=800^\circ\text{C}$). En este diagrama puede verse que $\text{FeS}_2\text{(s)}$ puede formarse en altas presiones de S_2 y bajas presiones de O_2 a esta temperatura mientras que la formación de FeS requiere de P_{S_2} entre -2 y -14 .

Mientras que los óxidos de Fe pueden formarse en un

amplio rango de presión de SO_2 , y los sulfatos son estables, solamente en atmósferas con presiones relativamente altas de SO_2 , SO_3 , y O_2 .

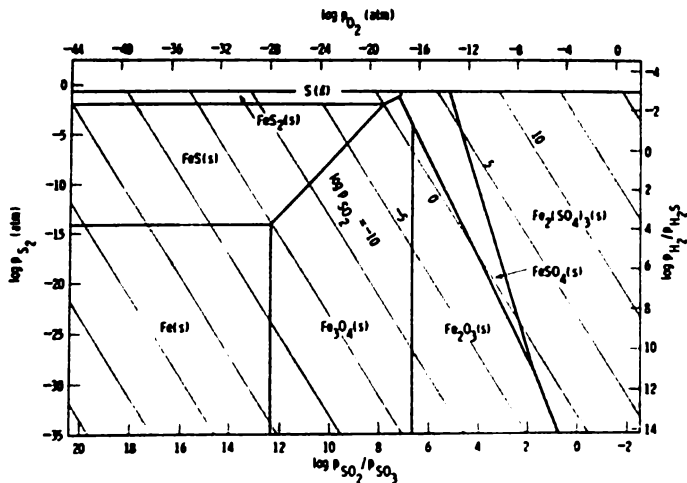


fig. 4

Diagrama Termoquímico del sistema Fe-S-O
a Temperatura de 800°C. (8)

En la figura 5 se muestra el diagrama termoquímico para el sistema Cr-O-S a temperatura de 800°C, en el que, puede apreciarse que CrS (s) sólido sólo es estable en altas presiones de S_2 y que de acuerdo con (5), existen además otros sulfuros tales como Cr_7S_8 , Cr_5S_6 etc. cuyas condiciones de estabilidad y propiedades no son bien conocidas aún, ver ref. (8). Como regla se

puede decir que, la relación metal-azufre se incrementa con el incremento del potencial químico de azufre o $\log P_{S_2}$

Comparativamente los compuestos de cromo muestran mayor estabilidad que los de Fe.

La línea punteada que separa las regiones de existencia entre $CrS(s)$ y $Cr_2O_3(s)$ indica incertidumbre de esta línea, debido a que ambos sulfuros (altos) cambian la pendiente de este límite, hacia valores altos de $\log P_{O_2}$.

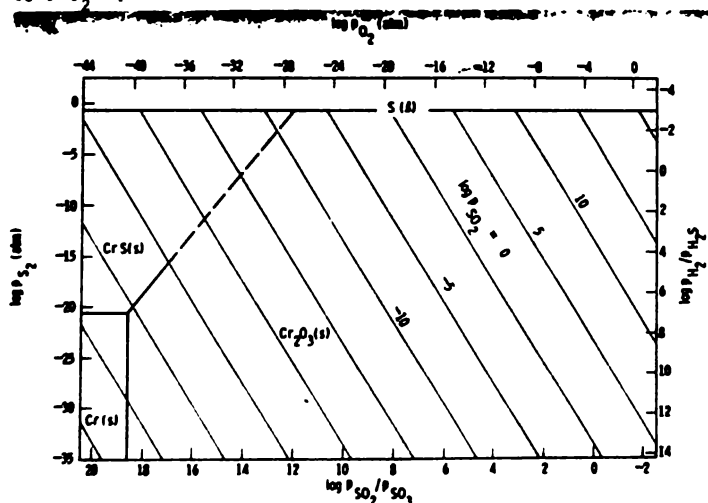


Diagrama Termoquímico del sistema Cr-O-S

fig 6

a Temperatura de 800°C ref. (8)

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.4 CINETICA DE LA OXIDACION .

Los datos de estabilidad de los compuestos metálicos muestran que prácticamente ningún metal permanece inalterado en un medio gaseoso . El problema se reduce entonces a la consideración de la extensión en la cuál un recubrimiento formado por la reacción del metal con el gas sea protector . Esto es, nos interesa la forma y velocidad de crecimiento de la capa de óxido .

Se han aceptado generalmente los siguientes pasos dentro de los mecanismos correspondientes a la oxidación en alta temperatura de un metal o de aleaciones .

1.- Adsorción del componente gaseoso sobre la superficie (≈ 6 Kcal. /mol) .

2.- Disociación y transferencia de electrones por las moléculas gaseosas; este es un proceso de adsorción química con mayor energía (>750 Kcal. /mol) .

3. Nucleación y crecimiento de cristales .

4.- Difusión y transporte de cationes, aniones y electrones a través de la costra .

Los métodos de investigación de crecimiento de capas, incluyen los cambios de espesor o peso de la muestra, o cambios en el volumen del gas circundante .

La teoría cinética se refiere primeramente al progreso de la reacción con el tiempo . Las siguientes relaciones, obtenidas empíricamente , se enlistan a continuación, en términos de incrementos de peso (Δm) y tiempo (t) .

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.4 CINETICA DE LA OXIDACION .

Los datos de estabilidad de los compuestos metálicos muestran que prácticamente ningún metal permanece inalterado en un medio gaseoso . El problema se reduce entonces a la consideración de la extensión en la cuál un recubrimiento formado por la reacción del metal con el gas sea protector . Esto es, nos interesa la forma y velocidad de crecimiento de la capa de óxido .

Se han aceptado generalmente los siguientes pasos dentro de los mecanismos correspondientes a la oxidación en alta temperatura de un metal o de aleaciones .

1.- Adsorción del componente gaseoso sobre la superficie (≈ 6 Kcal. /mol) .

2.- Disociación y transferencia de electrones por las moléculas gaseosas; este es un proceso de adsorción química con mayor energía (>750 Kcal. /mol) .

3. Nucleación y crecimiento de cristales .

4.- Difusión y transporte de cationes, aniones y electrones a través de la costra .

Los métodos de investigación de crecimiento de capas, incluyen los cambios de espesor o peso de la muestra, o cambios en el volumen del gas circundante .

La teoría cinética se refiere primeramente al progreso de la reacción con el tiempo . Las siguientes relaciones, obtenidas empíricamente , se enlistan a continuación, en términos de incrementos de peso (Δm) y tiempo (t) .

- 1.- Relación Linal $\Delta m = K_1 t$
 2.- Relación Parabólica $(\Delta m)^2 = K_p t$
 3.- Relación Cúbica $(\Delta m)^3 = K_c t$
 4.- Relación Logarítmica $\Delta m = K_e \log(at + t_0)$

dónde K_1 , K_p , K_c , K_e , a y t_0 son constantes .

Algunas combinaciones de dos o más de éstas relaciones pueden encontrar en una curva de oxidación tiempo.

El tipo de relación aplicable a un metal o aleación depende principalmente del espesor de la capa formada.

En base a la literatura (9) la ley parabólica, o ley de raíz cuadrada de oxidación descubierta por Tamman, e independientemente por Pilling y Bedworth es la observada generalmente para sistemas Metal- O_2 y Metal- S_2 .

Variables que afectan la velocidad de corrosión :

1.- Presión .- Si el factor que determina la velocidad de reacción es la adsorción , entonces la reacción mostrará una gran dependencia en la presión de O_2 o S_2 . Cuando la presión de O_2 o S_2 es muy baja, la velocidad de reacción es proporcional al número de moléculas gaseosas que lleguen a la superficie. Cuando la presión de O_2 o S_2 es más elevada , la velocidad de reacción es normalmente proporcional a P_{O_2} o P_{S_2} .

Si la reacción es controlada por un proceso de difusión en el estado sólido, el suministro de O_2 o S_2 a la superficie, no es un factor limitante ya que la reacción en la interfaz es más rápida que la difusión de las especies . Tal es el caso de la ley parabólica de oxidación en la cual, de acuerdo con la teoría de Wagner , el me -

canismos que controla el proceso es el de difusión y la película de óxido o sulfuro se engruesa por un gradiente de concentración. (10)

2.- Temperatura.- Siendo la oxidación metálica una reacción superficial y por lo tanto un proceso cinético se puede esperar que cumpla con una ecuación del tipo Arrhenius.

$$K = K_0 e^{-Q/RT}$$

Donde : K = la constante de velocidad de reacción.

K_0 = cte. con las mismas dimensiones de K.

Q = la energía de activación.

R = cte. de los gases.

T = temperatura.

La relación anterior se aplica a la mayoría de los procesos de oxidación.

3.- Gas.- Existen diferencias en la velocidad de reacción si se trata de diferentes gases; aire, CO_2 , H_2O , SO_2 etc.

4.- Pureza del gas. Los contaminantes alteran la velocidad de reacción (vapor de H_2O y sales influyen considerablemente).

5.- Velocidad del flujo de gas.

6.- Acabado de la superficie.

7.- Geometría de la Muestra.

Por otra parte estudios realizados por G. C. Wood (11), sobre la cinética de oxidación nos dice que, la mayoría de las reacciones comunes de crecimiento tienen que observarse considerando que existe un amplio rango de -

aleaciones, de atmósferas y de condiciones que pueden presentarse. No obstante, para intentar alguna generalización, puede usarse la curva esquemática de ganancia de peso vs tiempo mostrada en la fig. 6.

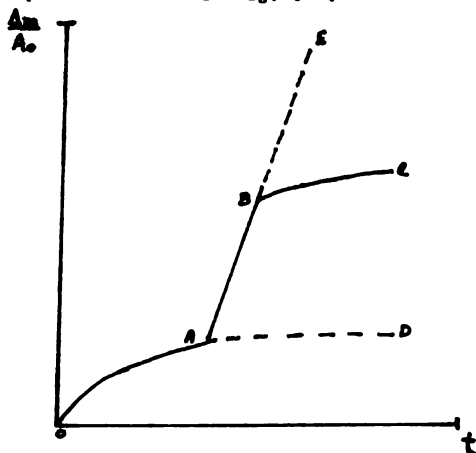


fig. 6 Curvas de crecimiento típico para la oxidación de aleaciones Fe - Cr y aceros inoxidables.

Bajo condiciones poco agresivas una película protectora se puede formar con una velocidad inversamente proporcional al tiempo transcurrido, de acuerdo con la curva OAD.

Cuando la atmósfera es más severa, y después de un período inicial OA (llamado período de inducción), hay un repentino incremento pero, en algunos casos donde el óxido permanece como no protector BE puede sustituir a BC. En atmósferas muy agresivas no se observan períodos de in -

ducción y AB sigue directamente .

Las longitudes y formas de las diversas porciones de las curvas de crecimiento dependen críticamente de la selección y el medio ambiente en forma compleja

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.5 DIFUSION.

Desde hace más de 45 años, Wagner propuso un mecanismo para la oxidación parabólica, éste ha sido hasta ahora el mejor comprendido y el de mayor importancia práctica debido a su aplicabilidad a muchas aleaciones bajo condiciones de servicio.

Si la capa formada durante la oxidación crece, la relación parabólica es la ley más comunmente observada.

De acuerdo a la teoría de Wagner el mecanismo que controla el proceso es el de difusión y la capa de óxido se engruesa debido a un gradiente de concentración ver (4).

Un óxido crece por transporte iónico, pero debe haber también un movimiento electrónico en la misma dirección que los iones cargados positivamente (metálicos) o en la dirección contraria a los iones no metálicos.

El movimiento electrónico a través de los óxidos está asociado con los defectos en la red del óxido, mientras que la difusión iónica está determinada por el movimiento de iones entre sitios vacantes en la red y es mucho menor que el movimiento de electrones. En base a este modelo de transporte iónico a través de una capa de diferente composición en las dos interfaces, Wagner derivó una expresión para la velocidad de engrosamiento en términos de la conductividad eléctrica de la capa, el número de transporte de cationes, aniones y electrones, y la disminución de la energía libre de la reacción de oxidación (E_0 en volts).

Hoar y Price compararon el crecimiento de un óxido con el flujo de corriente a través de una celda dónde la película aporta el electrolito para la celda en virtud del transporte iónico y el circuito exterior debido a su conducción electrónica. Como puede observarse en la siguiente figura, fig. (7).

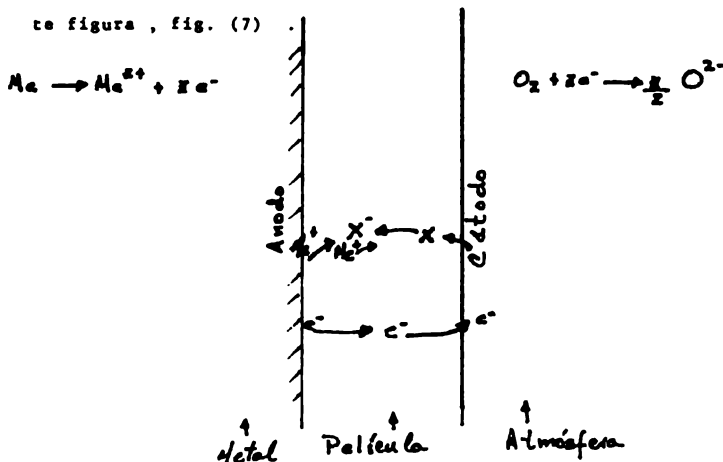
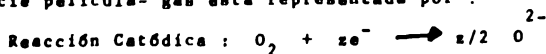


fig. (7). Representación de los circuitos iónico y electrónico operando durante un crecimiento de tipo parabólico.

Dónde la fuerza electromotriz de la celda es la disminución en la energía libre de la reacción E_0^* , si se desprecia la polarización. La reacción catódica en la superficie película-gas esta representada por:



y la reacción anódica llevada a cabo en la interfaz metal-película está representada por:



* E_0 (volts) proviene de la relación $\Delta G = -zEF$

La resistencia total del circuito será entonces la resistencia iónica y electrónica combinadas en serie en un área A (cm²) de óxido, de espesor (δ) (cm) es :

$$R = \left(\frac{1}{K_{\text{electrolito}}} + \frac{1}{K_{\text{electronica}}} \right) \frac{\delta}{A}$$

$$R = \left(\frac{I_A + I_C + I_E}{(I_A + I_C)K} + \frac{I_A + I_C + I_E}{I_E K} \right) \frac{\delta}{A}$$

$$R = \frac{\delta}{(I_A + I_C) I_E K A}$$

debido a que : $I_A + I_B + I_C = I$

De acuerdo a la ley de Ohm , $i = E/R$

$$\therefore i = \frac{E_0 (I_A + I_C) I_E K A}{\delta} \dots \dots \dots (1)$$

Una corriente, i, fluyendo en dt segundos produce i dt coulombs. Esto producirá un cambio químico del volúmen del óxido igual a $\frac{i dt J}{\rho F}$ donde :

J = peso equivalente del óxido .

ρ = densidad del óxido .

F = cte. de Faraday .

En dt segundos el volúmen del óxido producido será

dV_A

$$dV_A = \frac{i dt J}{\rho F A} \dots \dots \dots (2)$$

La resistencia total del circuito será entonces la resistencia iónica y electrónica combinadas en serie en un área A (cm²) de óxido, de espesor (x) (cm) es:

$$R = \left(\frac{1}{K_{\text{electrolito}}} + \frac{1}{K_{\text{electronica}}} \right) \frac{x}{A}$$

$$R = \left(\frac{I_A + I_C + I_E}{(I_A + I_C)K} + \frac{I_A + I_C + I_E}{I_E K} \right) \frac{x}{A}$$

$$R = \frac{x}{(I_A + I_C) I_E K A}$$

debido a que: $I_A + I_B + I_C = i$

De acuerdo a la ley de Ohm, $i = E/R$

$$\therefore i = \frac{E_0 (I_A + I_C) I_E K A}{x} \dots \dots \dots (1)$$

Una corriente, i, fluyendo en dt segundos produce i dt coulombs. Esto producirá un cambio químico del volumen del óxido igual a $\frac{i dt J}{\rho F}$ donde:

J = peso equivalente del óxido.

ρ = densidad del óxido.

F = cte. de Faraday.

En dt segundos el volumen del óxido producido será

dV

$$dV = \frac{i dt J}{\rho F A} \dots \dots \dots (2)$$

sustituyendo i en la ecuación anterior

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{E_0 (Z_n + Z_c) Z_s K J}{\rho F \bar{x}}$$

.....(3)

A partir de esta ecuación $\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{K}{\bar{x}}$
se obtiene una ley de crecimiento parabólico . $\bar{x}^2 = Kt$

Siendo la anterior la forma simple de la ecuación derivada por Wagner . Se debe enfatizar que la teoría no requiere de un gradiente de concentración uniforme, sino, solamente una diferencia de concentración constante a través de la capa . Esta ecuación puede usarse como primera aproximación para calcular constantes de velocidad .

En la derivación de la ecuación anterior no se tomó en cuenta la variación de K con la presión del componente negativo, en cuyo caso la ecuación (3) debe ser expandida.

De la ecuación anterior resulta claro que la conductividad del óxido determinará su velocidad de crecimiento bajo condiciones oxidantes .

Por otra parte, a medida que el óxido crezca éste se contraerá en la superficie metálica en la cuál se está formando debido a que el volumen del óxido no es igual que el volumen del metal, creandose dentro de la capa esfuerzos de tensión o de compresión . Si estos esfuerzos son suficientemente grandes como para causar la ruptura de la capa, entonces la protección , lógicamente se verá disminuida .

Los esfuerzos en las capas formadas pueden ser relacionados mediante - , dónde: es :

$$\tau = \frac{\text{volúmen(específico) molecular del MeO}}{\text{volúmen (específico) atómico del Me}} \dots\dots(4)$$

De donde si, τ es grande, el óxido se romperá muy rápidamente debido a la gran diferencia entre el volúmen del óxido al volúmen del metal . ver (12)

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.6 MORFOLOGIA .

Debido a que la Morfología y consecuentemente las propiedades de los compuestos formados pueden alterarse durante los procesos de nucleación, es muy importante el estado inicial de una reacción gas-metal en alta temperatura .

Numerosos estudios han mostrado que la costra puede estar formada , en alta temperatura de una, dos o más capas .

En el caso de las capas de sulfuros, la estructura morfológica y la composición de las fases depende, como en el caso de las reacciones de oxígeno, de la composición de la aleación y de la capacidad de los sulfuros para formar soluciones sólidas o espinelas . Resulta claro que :

(a) Si los sulfuros forman soluciones sólidas en un rango muy amplio de concentraciones entonces, independientemente de la composición de la aleación, se formará una capa monofásica. (b) Si forman soluciones sólidas o mezcla de espinelas en un rango de concentraciones limitado entonces la costra mostrará una separación en dos capas morfológicamente diferentes conteniendo diferentes fases en donde la capa externa estará compuesta solamente de sulfuros del metal base (más noble) Y la capa interna constará de una solución sólida de sulfuros de ambos aleantes o una mezcla de espinelas. Ambas capas son compactas , mostrando una textura de crecimiento ordenado característico de la difusión hacia el exterior , del

del metal, y mostrando además una separación de la capa interna en dos estructuras morfológicamente diferentes, una interior porosa, y la exterior compacta. Finalmente se presenta el caso en que los sulfuros no forman solución sólida o mezcla de espinelas, formandose en éste caso una costra de dos capas, en donde la capa exterior resulta ser monofásica como en los casos anteriores mostrando un crecimiento ordenado . La capa interior resulta ser una mezcla heterofásica de pequeños cristales de sulfuros , no mostrando textura alguna, y sin porosidad , siendo la interfaz entre estas dos capas la superficie inicial de la aleación , lo cuál indica la ausencia de deformación plástica durante el crecimiento de la costra.

Por lo que respecta a la formación de óxidos, I. C. Wright (13) señala que en una aleación expuesta a una atmósfera de aire u oxígeno a temperaturas elevadas el primer óxido formado constará probablemente de núcleos de todas las posibles fases de óxidos . A medida que la superficie metálica se cubre del óxido, la actividad del oxígeno en la interfaz metal-óxido disminuye hasta igualar la presión de disociación de los óxidos presentes formandose únicamente, los óxidos termodinámicamente estables . Sin embargo, lo que ocurre después de los primeros estados de nucleación está determinado por la cinética de difusión de los componentes menos nobles desde la aleación hasta la interfase metal-óxido y de la velocidad de difusión del oxígeno dentro de la aleación, la cuál depende de la costra adherida . En por

esto que Kubaschewski y Hopkins (9) señalan que, para un buen entendimiento de los procesos de oxidación, es necesario un buen estudio, detallado, de la textura de las capas formadas, mencionando además que sobre un metal policristalino con orientaciones no preferenciales se formará una monocapa también orientada al azar pero - que, debido a la variación en la velocidad de crecimiento con la orientación cristalográfica, los granos formados en la costra pueden diferir en espesor .

A medida que los núcleos continúan creciendo, - puede esperarse la formación de una película uniforme, que eventualmente puede ser irregular . Posteriormente, es factible, la formación de monocristales por crecimiento uniforme unidireccional cuya forma dependerá de la composición, presión, temperatura, flujo de gas, tiempo, acabado de la superficie etc.

Otra característica importante en la estructura de las capas es la formación de huecos, formados como resultado de la coalescencia de vacancias necesarias para mantener la difusión cuando el transporte de cationes, por un mecanismo de migración de vacancias, es el mecanismo predominante de crecimiento, así como la deformación plástica de la costra para mantenerla íntegra .

CAPITULO II

EXPERIMENTACION

2.1 CONDICIONES EXPERIMENTALES .

Siendo el objetivo de este trabajo el estudio de la Cinética de Oxidación de un acero comercial SA 213-T11 en una Termobalanza, las condiciones experimentales fueron determinadas en base a este objetivo .

Este acero es empleado comunmente como material de construcción en los tubos de los sobrecalentadores de los generadores de vapor de las centrales Termoelectricas, por lo que su estudio se fijará a la concentración de SO_2 y $SO_2 + O_2$, así como el rango de temperaturas de operación en planta .

Así mismo el grado de precisión y aproximación quedó fijado por la sensibilidad del equipo empleado .

Las condiciones experimentales básicas fueron :

1. Un tiempo de experimentación de 24 hrs.

2. Después de cada experimento el espécimen se analizó en una Microsonda Electrónica , así como en un Microscopio Electrónico de Transmisión, para los experimentos de 1 hr. y 1 1/2 hr.

3. Para la preparación de las muestras se requirió de el material , acero comercial SA213-T11 , cortadora de disco de SiC , desbastadoras, pulidoras y un horno de tratamientos térmicos con atmósfera controlada .

4. La geometría y tamaño de las muestras fue seleccionado , como rectangular de las siguientes dimensiones: 1.5 cm. de largo, 0.7 cm. de ancho, y 2 mm. de espesor , para ajustar un área de aproximadamente 3cm^2 , debido a que

en la literatura (15) es recomendable ésta geometría para experimentos en alta temperatura.

5. Se trabajó bajo condiciones de flujo constante de $80 \text{ cm}^3/\text{min.}$ y un intervalo de temperaturas de: 520°C , - 540°C , 560° , 600°C y 700°C , que son las temperaturas de trabajo de éste material.

6. Se trabajó además con cuatro diferentes mezclas de gases oxidantes, también a las concentraciones encontradas en planta, siendo:

- (a) Mezcla de 2000 ppm. de SO_2 en Argón.
- (b) Mezcla de 1500 ppm. de SO_2 en Argón.
- (c) Mezcla de 1500 ppm. de SO_2 + 2% de O_2 en Ar.
- (d) Mezcla de 1500 ppm. de SO_2 + 5% de O_2 en Ar.

2.2 MATERIAL (PREPARACION Y ACABADO FINAL)

Se partió de una aleación comercial, con especificación SA213-TII, cuya composición se muestra en la tabla 2.1 a continuación.

TABLA 2.1 Composición del acero SA213-TII (Xpeso)							
Cr	S	C	Mn	P	Si	Mo	
1.0	0.030	0.15	0.30	0.030	0.6	0.44	
a	máx	máx	a	máx	a	a	
1.5			0.60		1.0	0.65	

Por medio de una cortadora de disco de SiC , enfríada con aceite refrigerante para no alterar la estructura se cortaron las muestras , desbastándose con papel de SiC hasta grado 1000 ; ambas, cortadora y desbastadora , marca STRUERS .

Posteriormente las muestras fueron homogeneizadas estructuralmente mediante un tratamiento térmico de Recocido bajo las siguientes condiciones experimentales:

Temperatura de Recocido = 900°C .

Tiempo de permanencia = 3:00 hrs.

Velocidad de enfriamiento = en el horno hasta una
Temperatura de 500°C,
(4.4°C/min.) y finalmente en el aire .

Estas pruebas se llevaron a cabo en un horno de tratamientos térmicos, marca General Ratio , Co. , el cual tiene acoplado un transformador ajustable de 230 V, 60 Hz. y 7 KVA . Para evitar la oxidación durante el tratamiento se usó una atmósfera inerte de Argón, la cual, se le eliminaba previamente el contenido de H₂O y O₂ , hasta una concentración de 10⁻⁶ ppm. de O₂ , haciéndolo pasar a través de un purificador de gases inertes marca Centorr, modelo 2-B 100 SS Gettering Furnace .

Las muestras fueron observadas posteriormente al tratamiento térmico en un Metaloscopio marca Versament después que las muestras fueron atacadas con Nital al 10%. Los resultados obtenidos se muestran en las figs. (8) y (9)

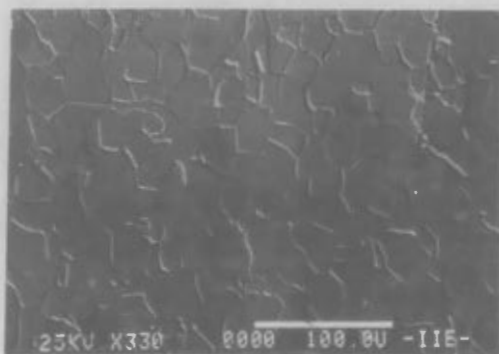


fig. 8

Material de llegada , atacado con Nital
al 10%

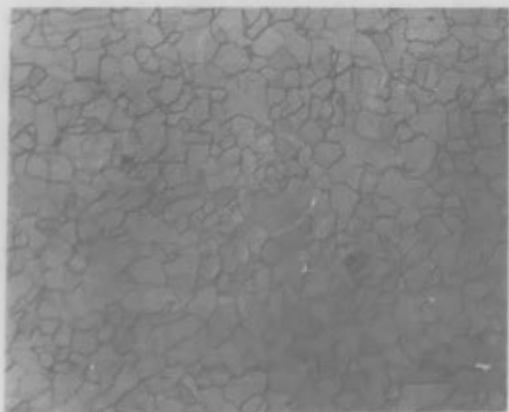


fig. 9

Material Recocido , atacado con Nital al 10% X363

2.3 TERMOBALANZA . Especificaciones y Principio de Operación .

Una vez terminada la preparación de la mezcla de gases , se midió los contenidos de SO_2 y O_2 con la ayuda de analizadores Infrarrojo de SO_2 y Paramagnético de O_2 marca BECKMAN . Terminada la calibración de la termobalanza cuyas especificaciones y principio de operación se mencionan a continuación, se inició la parte básica de la experimentación.

Especificaciones de la termobalanza .

i) Balanza , marca C. I. Electronics Limited, modelo MARK - 2CT5 .

ii) Tiene escalas eléctricas independientes , seleccionadas por cambio directo , desde 25 μ g hasta 200 mg. y las taras mecánicas desde 1 a 5 g.

iii) Su sensibilidad es de 10^{-6} g.

iv) Fijo, bajo cada gabinete de control está un selector de voltaje .

DESCRIPCION : Tiene la ventaja de ser un diseño modular . Consta de dos partes fundamentalmente : Un compartimiento de pesada, el cuál contiene el cabezal de la balanza , y el gabinete de control, ambos conectados mediante un cable multiforme .

Se tiene además un graficador marca Bryans Southern Instruments Limited , Y vs t de dos canales , modelo 28050 . Un horno cuya máxima temperatura de operación es de $1200^{\circ}C$ y un controlador de temperatura marca Stanton Redcroft

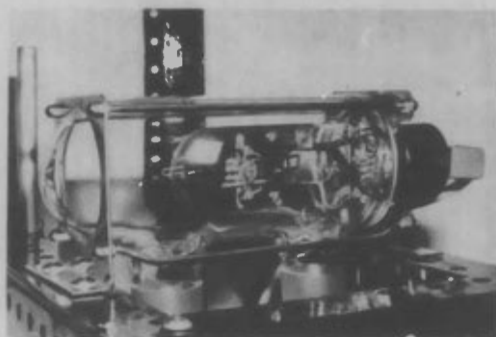
Principio de Operación : La parte más importante es el cabezal de la balanza . Este cabezal balancea electromagnéticamente el torque producido por el cambio de peso en la muestra , entonces una corriente fluye a través del cabezal en proporción exacta al cambio aplicado , y esta corriente opera el instrumento indicador , proveyendo además una salida eléctrica para la operación de una pluma registradora .

El sistema auxiliar que mantiene en equilibrio el brazo pesador , consta de una lámpara y un par de fotoceldas . Un pequeño desplazamiento de este brazo causa un exceso de flujo de corriente a través de una fotocelda , este es amplificado y pasado a través del movimiento de una bobina , restableciéndola a su posición original de equilibrio . Esta acción asegura una rápida respuesta y hace a la balanza insensible a la vibración externa . Se muestra en las siguientes figuras la Termobalanza .



TERMOTALANZA

fig. 10



CABEZAL

fig. 10

2.4 PROCEDIMIENTO .

Una vez que la termobalanza era calibrada se colocaba la muestra en el tubo de reacción, para lo cual la muestra, después del tratamiento térmico, era vuelta a desbastar - hasta lija 800 , desengrasada, pesada en una balanza analítica y medidas sus dimensiones , para poder equilibrar la balanza mediante contrapesos .

A continuación, ajustado el cero en el gabinete de control, se purgaba el sistema de 3 a 5 minutos con nitrógeno, el cual mantenido permanentemente tenía la función de suministrar una atmósfera inerte en el cabezal de la balanza a un flujo y presión de trabajo mayores que para la mezcla oxidante .

Después de este tiempo, el horno previamente calentado a la temperatura de experimentación y calibrado para que el tubo de reacción quedara dentro de éste y a su vez

la muestra estuviera en la mitad del horno, era subido mediante un relevador, ajustado a un controlador de velocidad . El experimento se iniciaba entonces, al aumentar la mezcla oxidante y poner en marcha el graficador previamente calibrado .

Durante el tiempo de experimentación se cuidaba que no hubiera interrupciones eléctricas, así como el rango en el graficador y su velocidad . Se trabajó , previa experimentación en Rango 3 y Relación 2, inicialmente lo cual equivale a una escala llena de $800 \mu\text{g}$. La velocidad en la carta del graficador fue de : (a) inicial de 10 a 5 mm/min. durante media hora o una hora dependiendo de la temperatura y, finalmente una velocidad de 2 mm /min. .

Después de 24 horas se dejaba enfriar un poco la muestra y se sacaba .

2.5 ESPECIFICACION SUBSECUENTE A LA EXPERIMENTACION.

Una vez que la corrida era completada, las muestras se analizaron en una Microsonda Electrónica, marca JEOL modelo JXA-35 bajo las siguientes condiciones:

- i) Potencial . 25 KV .
- ii) Corriente en el filamento : 1×10^{-7} A.
- iii) Corriente en el Haz : $< 100 \mu\text{A}$

La microsonda electrónica consta de tres secciones de análisis comandadas por una computadora .

1.- Microscopía Electrónica : Con una capacidad de observación de, hasta 180000 aumentos de cualquier sólido (una resolución de 60 \AA) .

2.- Dispersivo de Energía : Provee un análisis cuantitativo instantáneo con capacidad de hasta 26 elementos, indicando resultados en una pantalla de T.V. a colores .

3.- Dispersivo de Onda : El cuál provee un análisis cuantitativo, con capacidad de análisis desde BORO hasta URANIO, por medio de rayos -X, indicando resultados corregidos por una computadora en un graficador o en una impresora ver ref. (16) .

Se tomaron fotografías de la costra con película Plus x Pan con 120 ASA de sensibilidad .

Posteriormente las muestras se encapsularon lateralmente y se pulieron a espejo para estudiar la distribución de los productos en la costra vía Rayos-X .

Adicionalmente las muestras se recubrieron con carbono para obtener una mejor imagen, esto se hizo en, una -

Evaporadora de Alto Vacío marca JEOL, modelo JEE-4X .

Las fotografías (11) y (12) muestran la Microsonda Electrónica y la Evaporadora de Alto Vacío .



MICROSONDA ELECTRONICA

fig. 11



EVAPORADORA DE ALTO VACIO

fig. 12

CAPITULO III

RESULTADOS

CAPITULO III

RESULTADOS

3.1 APARIENCIA VISUAL

Una vez que la corrida concluía, se pudieron hacer las siguientes observaciones :

i) Muestras oxidadas en atmósfera de 2000 ppm. de SO_2 en Argón .

Para muestras de esta concentración, se observó la formación de una costra de color gris pardo, con tonos café rojizo en la parte superior y en las aristas a partir de $540^{\circ}C$ hasta $700^{\circ}C$.

La costra mostraba además fractura y desprendimientos ocasionales durante el enfriamiento, haciéndose más notorio conforme aumentaba la temperatura de experimentación .

ii) Muestras oxidadas en atmósfera de 1500ppm. de SO_2 en Argón .

Estas muestras formaron también, una costra de color gris más claro, que las muestras anteriores, sin embargo las orillas en la parte inferior de la muestra mostraban la formación de otros productos de color negro, en toda la orilla . Esto se observó a partir de $560^{\circ}C$ hasta $700^{\circ}C$.

La costra mostró también fractura y desprendimiento mayor a medida que la temperatura se incrementaba.

iii) Muestras oxidadas en atmósfera de 1500ppm. de $SO_2 + 2\%$ de O_2 en Argón

Las muestras mostraron la formación de una costra

de una costra de color gris mediano y, a partir de 560°C se observó la formación de otros productos de color café rojizo.

Al igual que en las concentraciones anteriores, la costra también fue frágil y mostró desprendimiento, también con la misma dependencia de la temperatura que en los casos anteriores, siendo crítico a Temperaturas de 600°C y 700°C por lo que se dejaron enfriando fuera y dentro del horno, respectivamente, para la conservación de la capa.

iv) Muestras oxidadas en atmósfera de 1500ppm. de SO_2 + 5% de O_2 en Argón.

En este caso las muestras fueron cambiando de coloración y textura a medida que se incrementaba la temperatura de experimentación de la siguiente manera:

a) T=520°C. La muestra formó una costra de color gris claro aparentemente de la misma textura que todas las muestras anteriores. Mostrando plasticidad y una tonalidad café muy tenue en la superficie.

b) T=540°C. En esta temperatura la muestra tenía una tonalidad café y textura uniforme. También mostraba plasticidad.

c) T=560°C. En este caso la costra formada, mostró también una coloración café medio y menor adherencia así como también poca plasticidad.

d) T=600°C. En esta temperatura, la costra mostró una coloración café marrón muy brillante y despren -

dimiento casi total . Por lo que la muestra fué enfriada más lentamente para conservar la capa . La costra tuvo además una textura más fina .

e) T=700°C La muestra formó una capa de color café oscuro y una textura afelpada . La poca adherencia de la capa también requirió también de un enfriamiento lento dentro del horno durante toda la noche .

3.2 GRÁFICAS CINÉTICAS

A continuación se muestran las gráficas cinéticas de cambio de peso por unidad de área en (mg/cm^2) vs tiempo (horas), para todas las temperaturas y una misma concentración, ver fig. de No. 13 a fig. No. 16 y las gráficas de una misma temperatura para todas las concentraciones, ver - fig. No. 17 a fig. No. 21.

Posteriormente se muestra la gráfica de $\ln K$ vs $1/T$ para cada una de las concentraciones, ver fig. No. 22.

A continuación se ilustra en la tabla 3.1 los valores de cambio de peso por unidad de área para las diferentes temperaturas y mezclas de gases.

TABLA 3.1 Cambio de peso por unidad de área en (mg/cm^2), después de 24 hrs. de oxidación para el acero SA 213-TII				
Temperatura °C	I	II	III	IV
520	0.2467	0.3371	0.634	0.5255
540	0.2617	0.8257	0.9131*	1.091
560	-	0.750	1.139	1.46
600	0.5956	0.7795	1.4674	3.321
700	1.375	1.875	2.389	5.549

I Mezcla de 2000 ppm. de SO_2 en Argón.

II Mezcla de 1500 ppm. de SO_2 en Argón.

III Mezcla de 1500 ppm. de SO_2 + 2% de O_2 en Argón

IV Mezcla de 1500 ppm. de SO_2 + 5% de O_2 en Argón

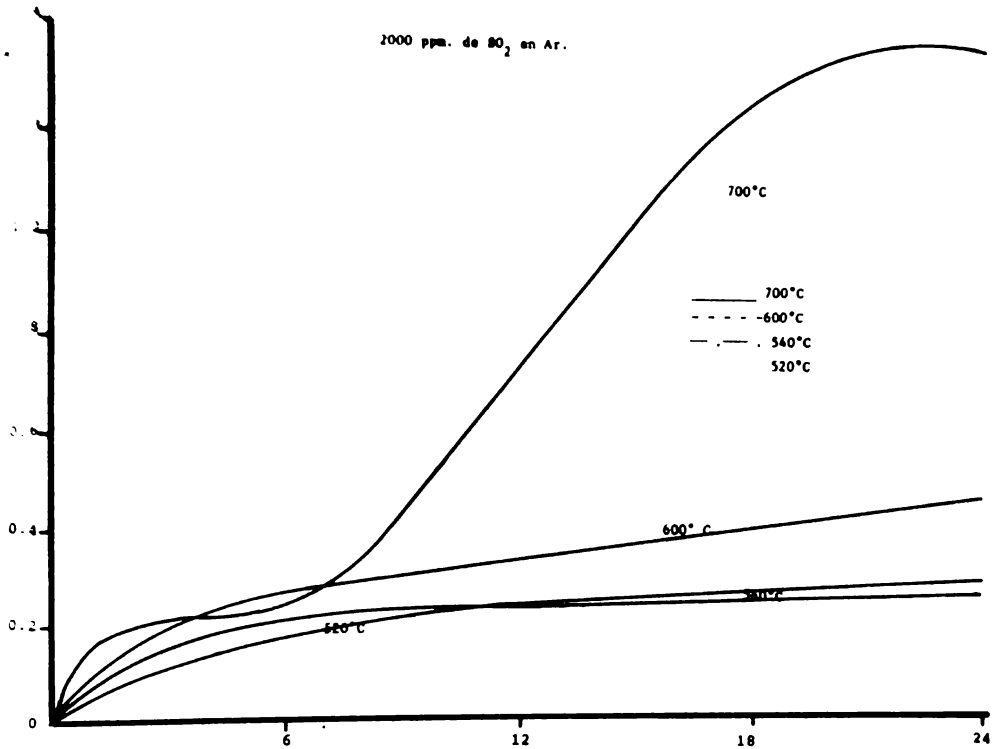
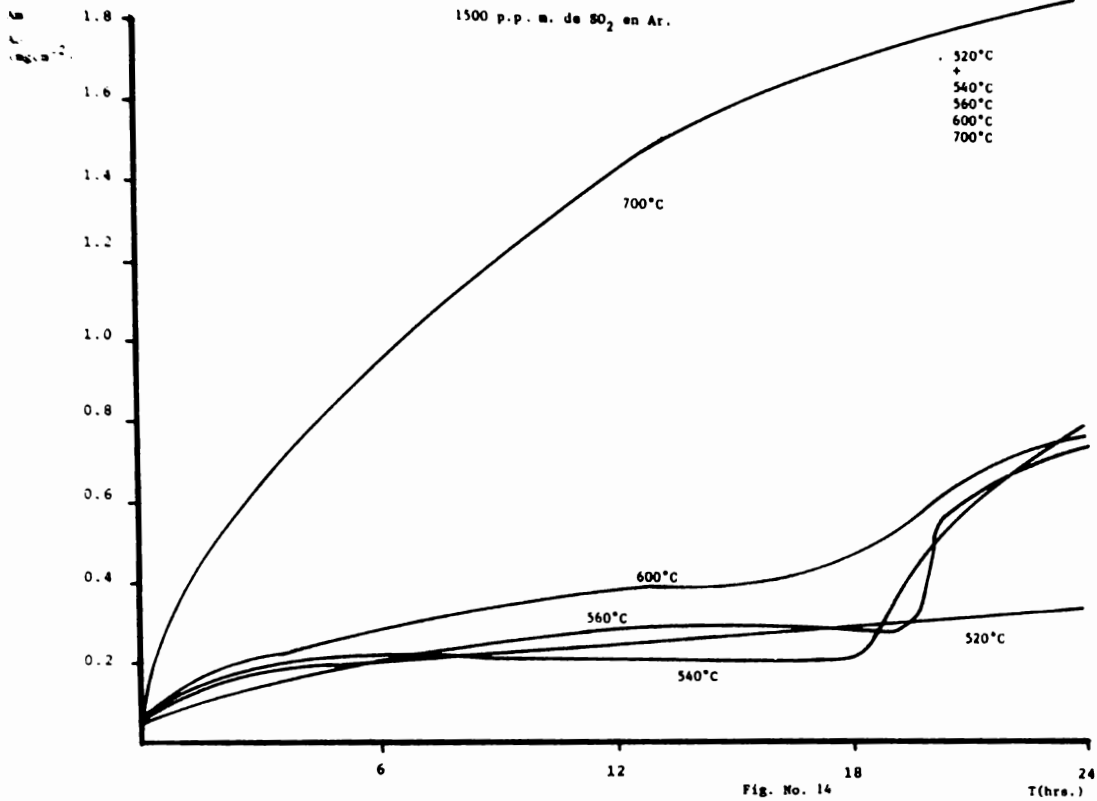


FIGURA 13

T (hrs.)



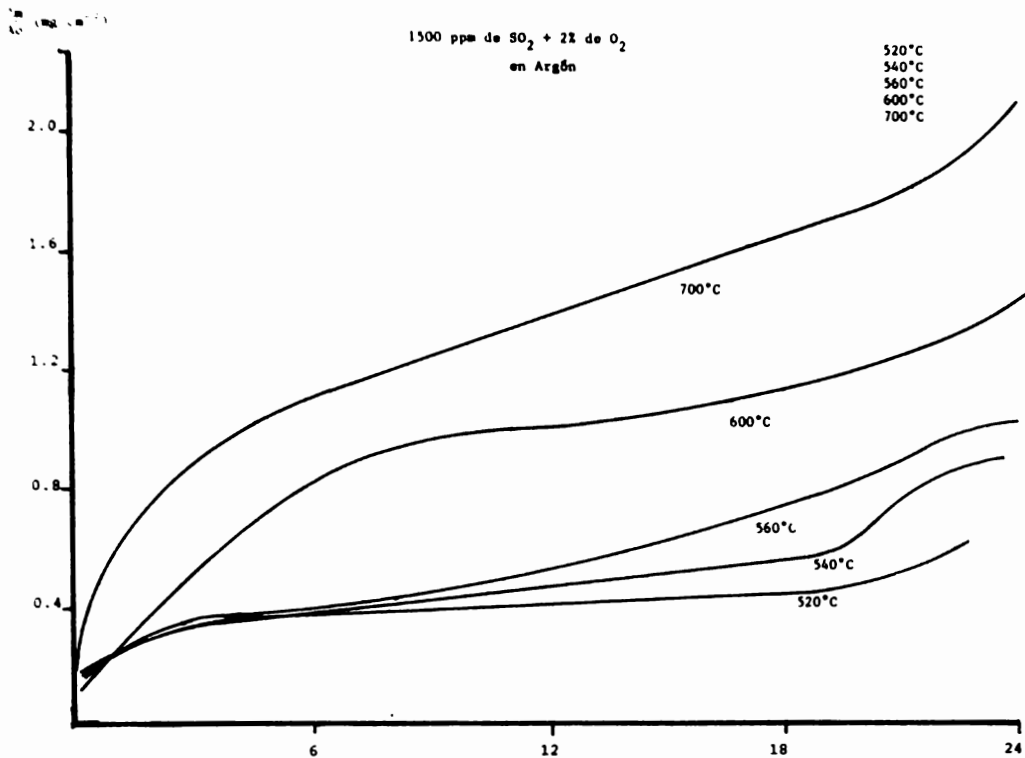


Fig. No. 15

T (hrs.)

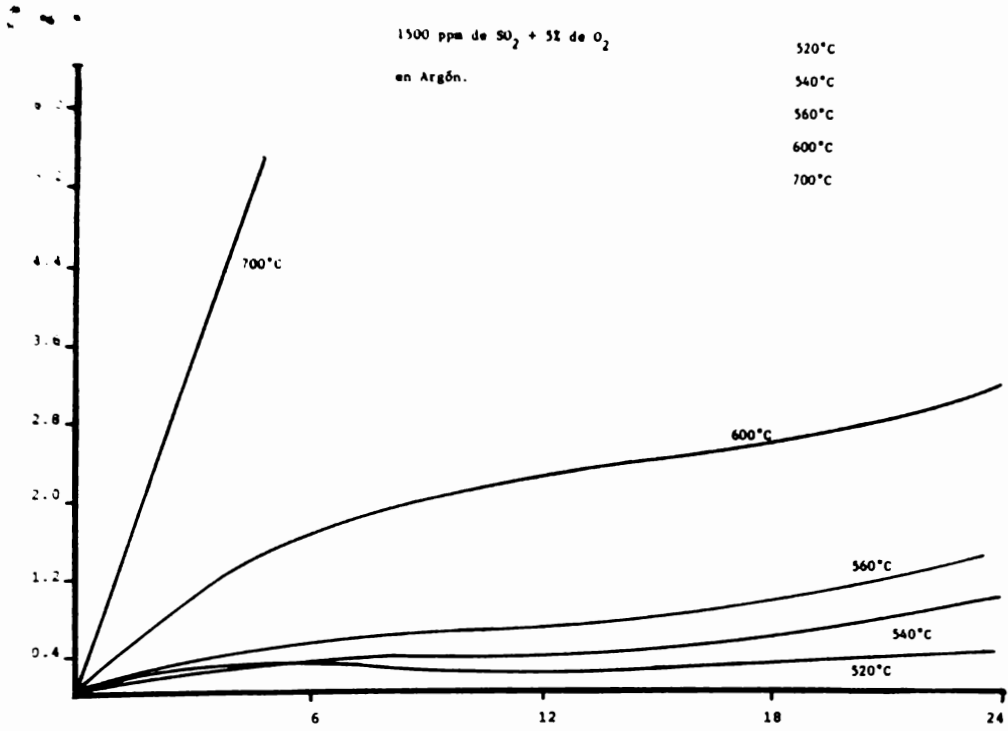


Fig. No. 16

T (h.)

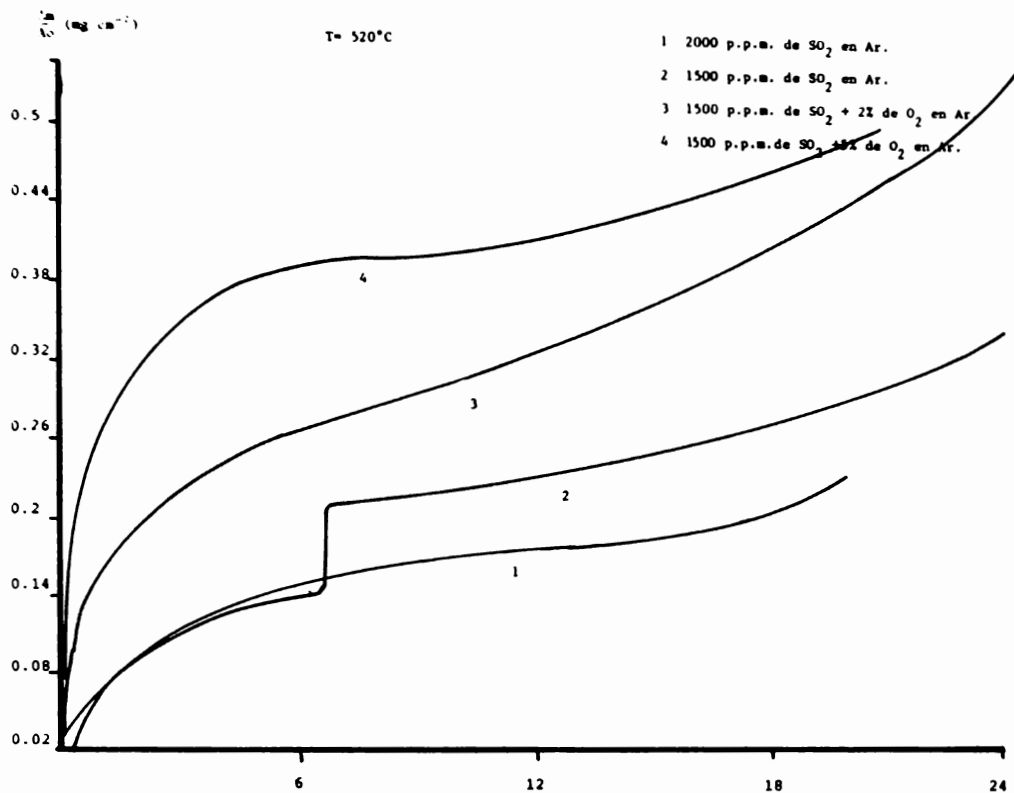


Fig. No. 17

T (hrs.)

$\frac{N_2}{A_2}$ (mg cm⁻²)

T- 540°C

- 1 2000 p.p.m. de SO₂ en Ar.
- 2 1500 p.p.m. de SO₂ en Ar.
- 3 1500 p.p.m. de SO₂ + 2% de O₂
- 4 1500 p.p.m. de SO₂ + 5% de O₂

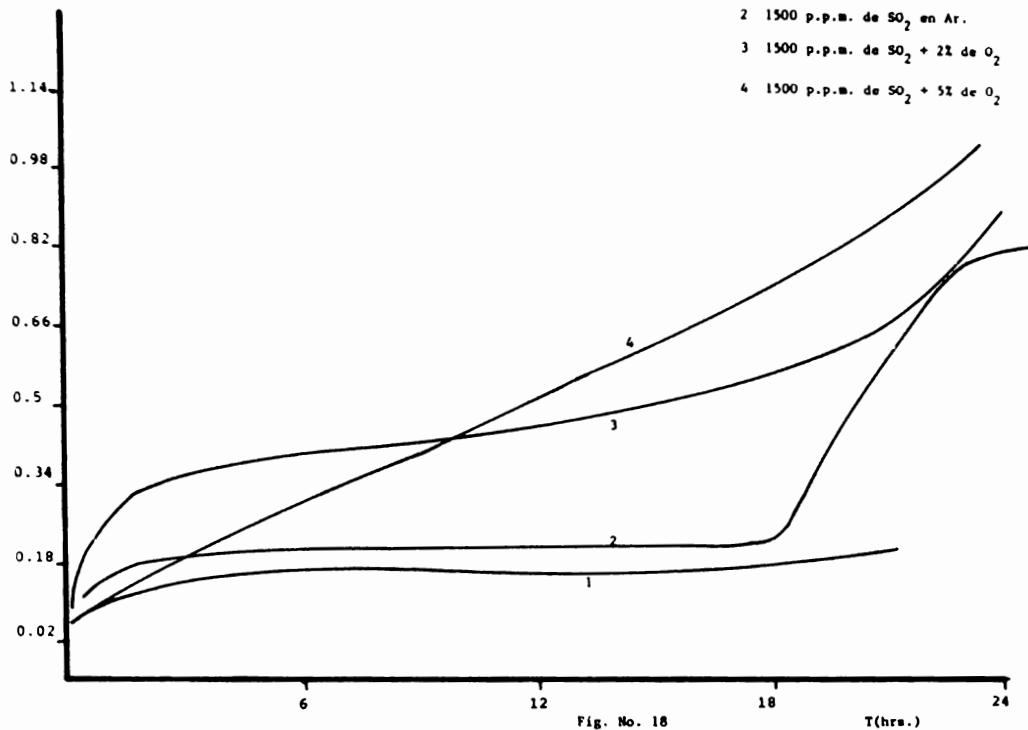
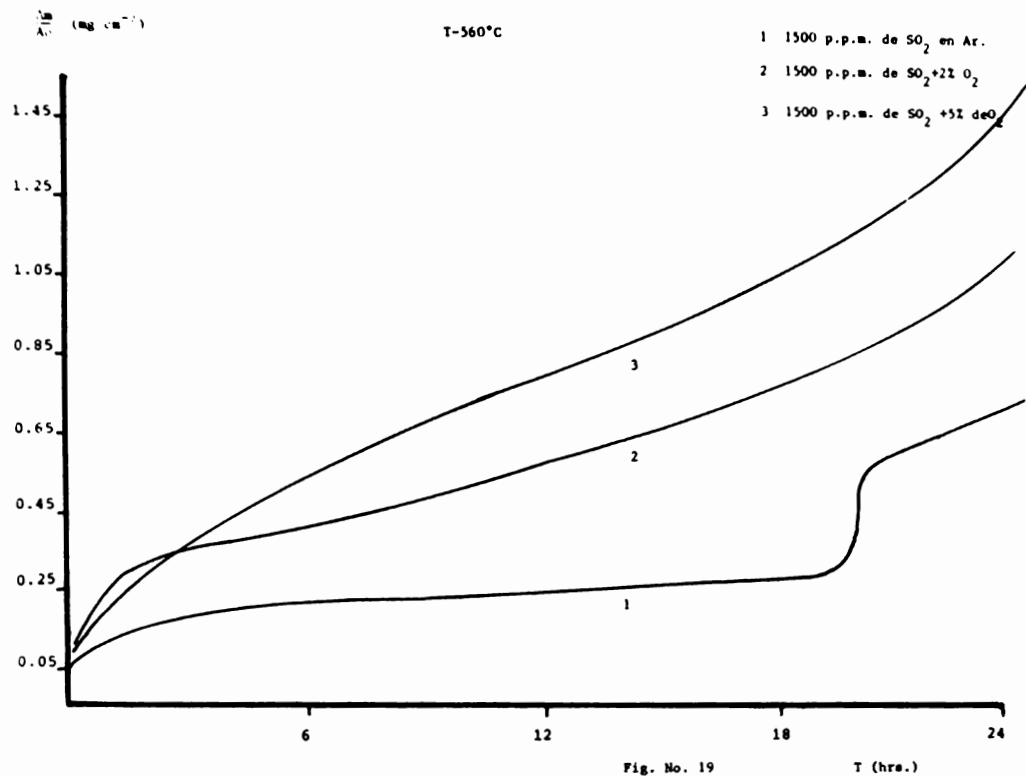


Fig. No. 18

T(hrs.)



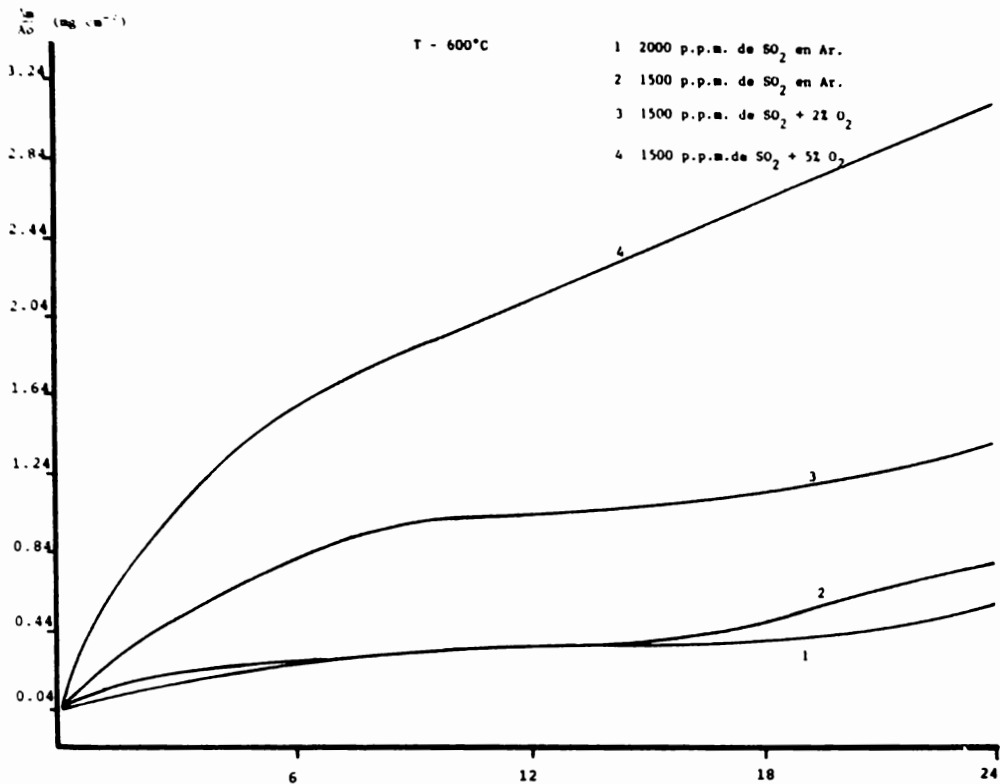


Fig. No. 20

T (hrs.)

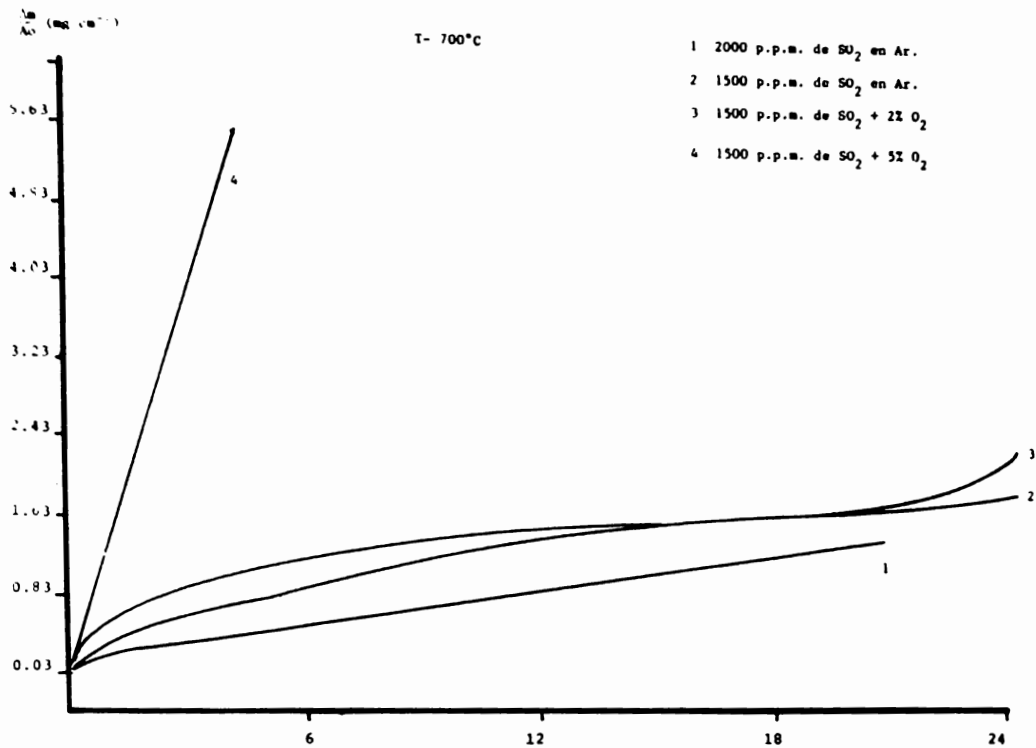
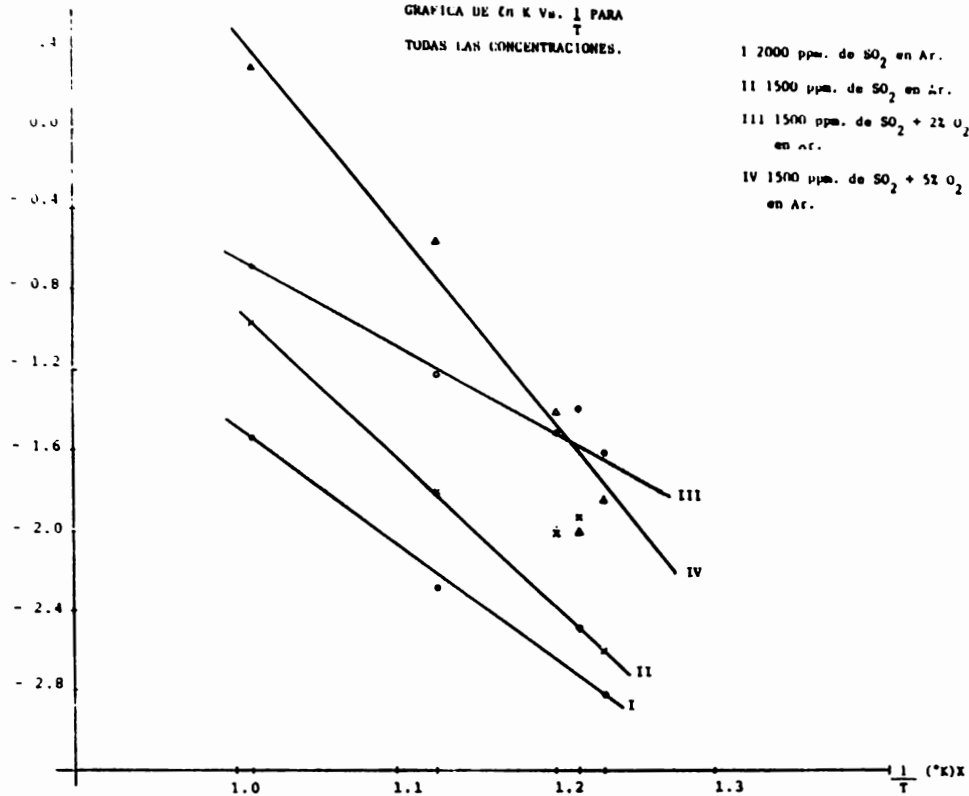


Fig. No. 21

T (hrs.)

GRAFICA DE $\ln K$ Vs. $\frac{1}{T}$ PARA
TODAS LAS CONCENTRACIONES.



3.3 Microsonda Electronica .

La morfología superficial de las costras se observaron con ayuda de una Microsonda Electrónica, descrita en la sección 2.5

Todas las muestras tuvieron una exposición de 24 hrs. en la Termobalanza, excepto la muestra oxidada en atmósfera de 1500 ppm. de SO_2 + 5% de O_2 . a $700^\circ C$, para la cual, el tiempo fué de 4 horas debido a que su cinética, fué demasiado rápida , todas en las mismas condiciones de operación (ver sección 2.1)

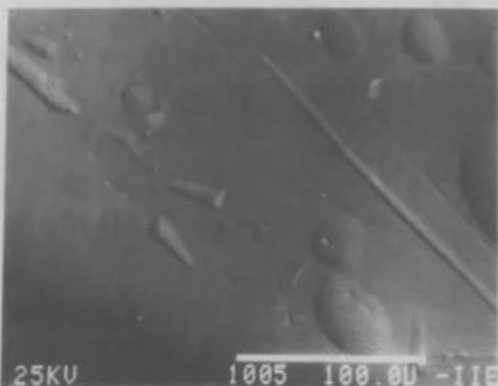
A continuación se muestra la secuencia de la Morfología observada de algunas muestras, las más representativas para las diferentes mezclas y las diferentes temperaturas de experimentación . Ver fig. 23 a 59 .

Primeramente se mostrará la Morfología observada para la mezcla de 2000 ppm. de SO_2 en Ar. , especificandose para cada una la temperatura . Ver fig. 23 a 26 .

Posteriormente las muestras oxidadas en atmósfera de 1500 ppm. de SO_2 en Ar. Ver fig. 27 a 35

En seguida se muestra la Morfología de las muestras oxidadas en atmósfera de 1500 ppm. de SO_2 + 2% de O_2 en Ar. Ver fig. 36 a 46

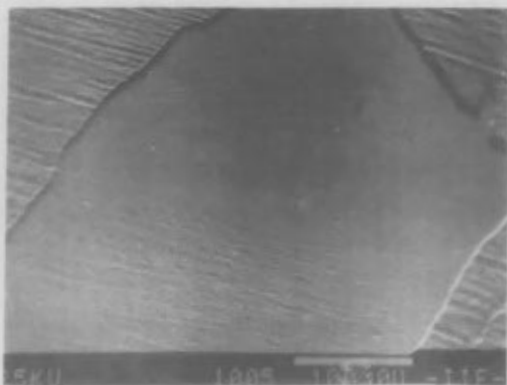
Finalmente se muestra la Morfología de las muestras oxidadas en atmósfera de 1500 ppm. de SO_2 + 5% de O_2 en Ar. Ver fig. 47 a 59 .



T = 520°C

Fig. 23

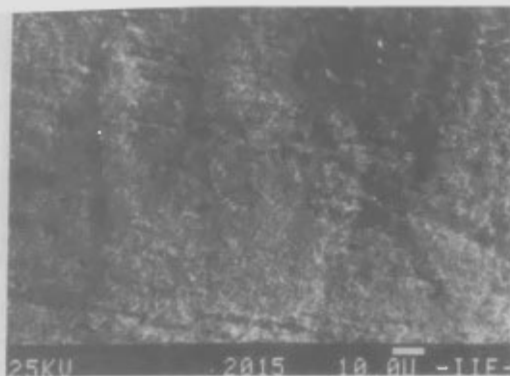
Morfología típica de la muestra oxidada en atm. de 2000 ppm. de SO_2 , de 8.6 hrs donde se observa plasticidad en la capa.



T = 520°C

Fig. 24

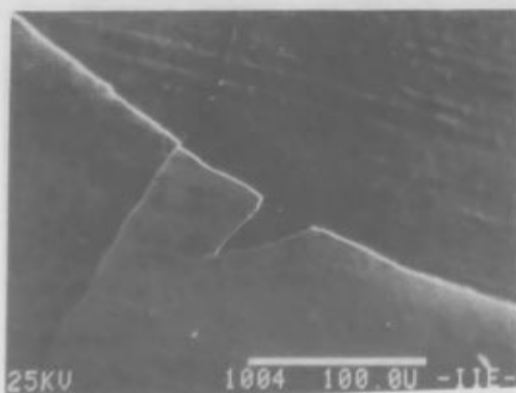
La Topografía de la muestra puede apreciarse claramente con ayuda de la modulación en Y.



T = 540°C

fig. 25

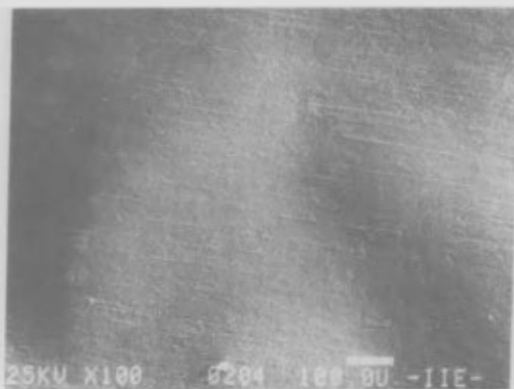
Morfología típica, mostrando crecimiento de óxidos porosos y plasticidad en la capa formada. Mezcla 2000 ppm. de SO_2 en Argón.



T = 560°C

fig. 26

Morfología típica mostrando además fragilidad de la capa. Mezcla 2000 ppm. de SO_2 .

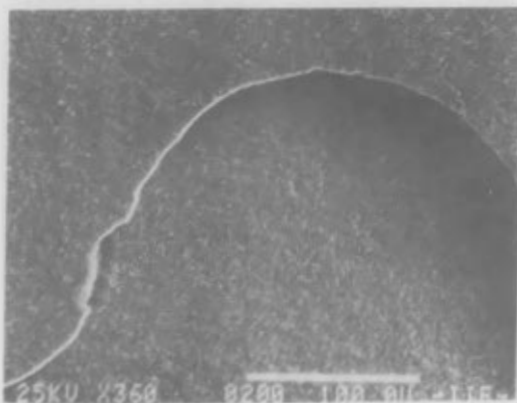


T = 540°C

fig. 27

Morfología típica mostrando plasticidad .

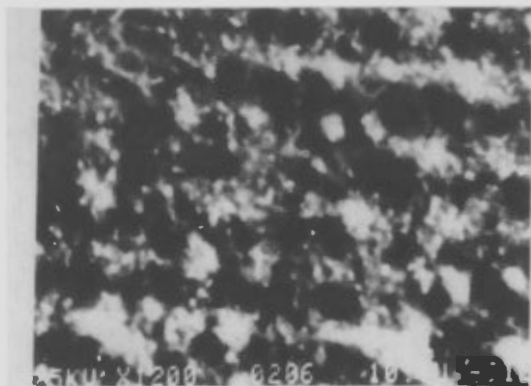
Mezcla de 1500 ppm. de SO₂ en Argón .



T = 540°C

fig. 28

Fotografía típica mostrando fragilidad de la
apa y crecimiento de óxidos porosos .



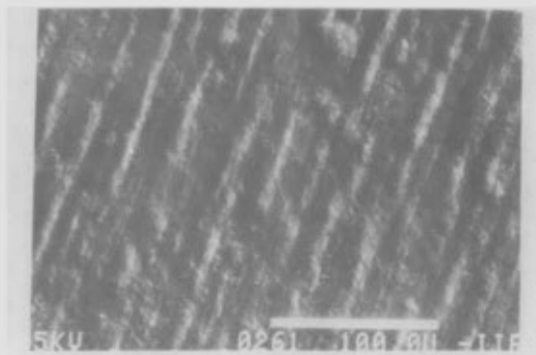
T = 560°C

fig.29

Fotografía mostrando mayor crecimiento de los óxidos , en forma orientada .

Crecimiento que ya se hacía aparente en la temperatura de 540°C, pero menos voluminoso.

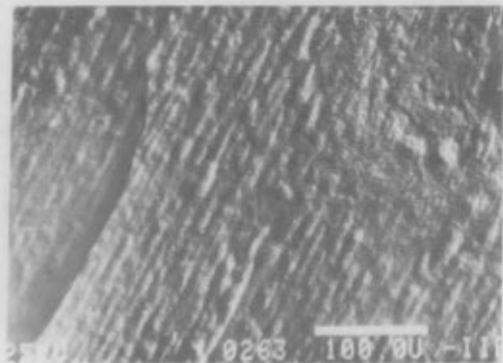
Nótese el crecimiento en forma nodular . Mezcla de 1500 ppm. de SO₂ en Argón .



T = 600°C

fig. 30

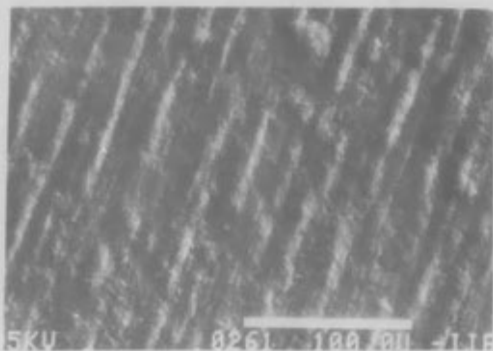
Morfología típica mostrando crecimiento de óxidos alargados y orientados. Los cuales muestran porosidad a mayores aumentos. Mezcla de 1500 ppm. de SO_2 en Argón.



T = 600°C

fig. 31

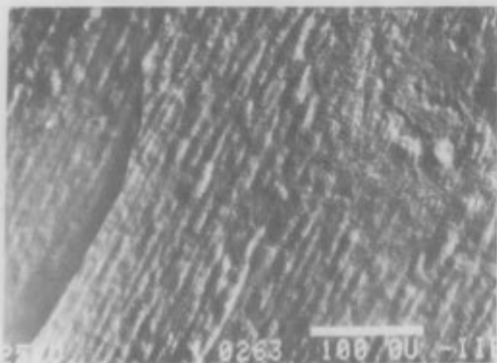
Se observa también, fragilidad en la capa de crecimiento ordenado. Mezcla 1500 ppm. de SO_2 .



T = 600°C

fig. 30

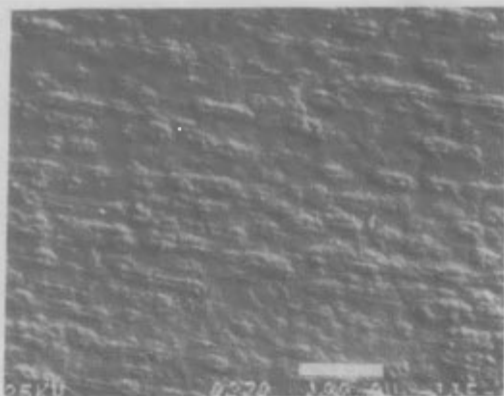
Morfología típica mostrando crecimiento de óxidos alargados y orientados. Los cuales muestran porosidad a mayores aumentos. Mezcla de 1500 ppm. de SO_2 en Argón.



T = 600°C

fig. 31

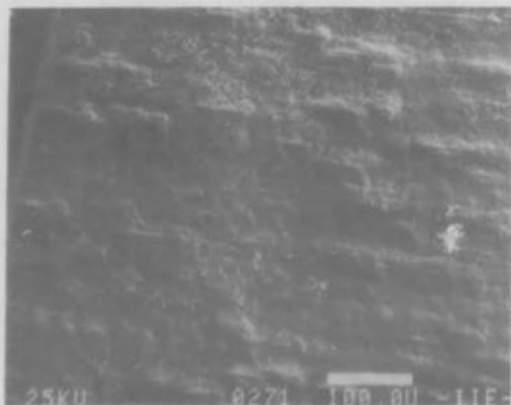
Se observa también, fragilidad en la capa de crecimiento ordenado. Mezcla 1500 ppm. de SO_2 .



T = 700°C

fig. 32

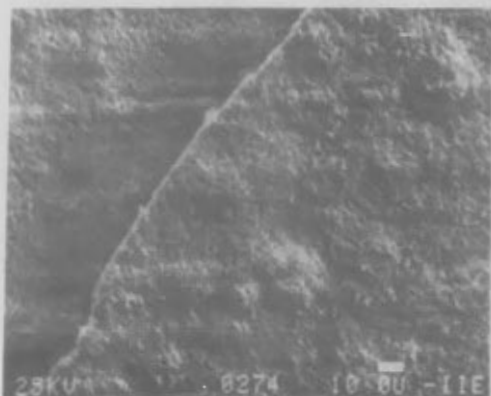
Morfología típica mostrando crecimiento orientado y porosidad de los óxidos formados, menos alargados que en la temperatura anterior. Mezcla 1500 ppm. de SO₂ en Argón.



T = 700°C

fig. 33

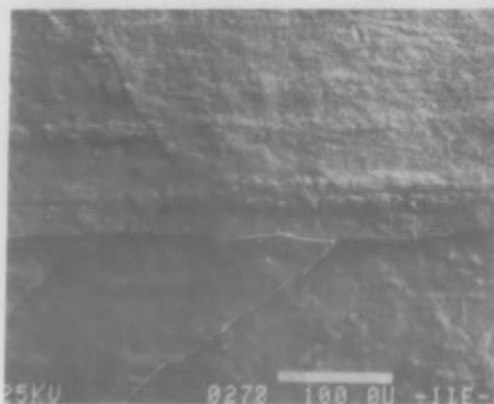
Fotografía mostrando mayor crecimiento de cristales en las orillas y, del lado del contacto con los gases, la formación de "whiskers", y grietas.



T = 700°C

fig. 34

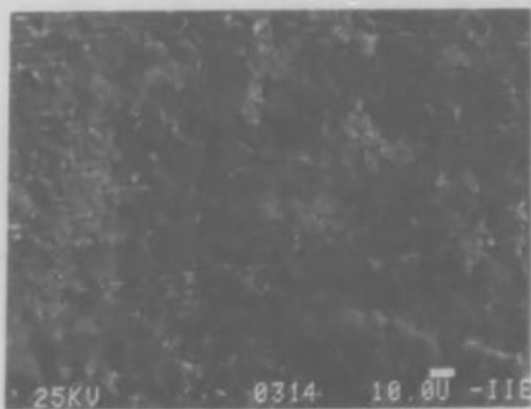
Fotografía mostrando , fragilidad de la capa y porosidad de los óxidos formados. Mezcla de 1500 ppm. de SO_2 en Argón .



T = 700°C

fig. 35

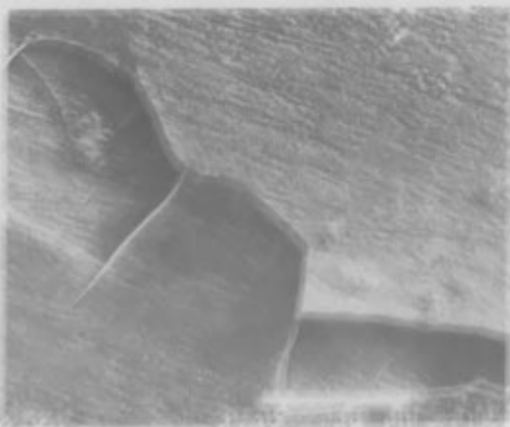
La fragilidad se incrementa a mayores temperaturas , en dónde la muestra presenta ruptura de la capa . Mezcla 1500 ppm. de SO_2 en Argón .



T = 520°C

fig. 36

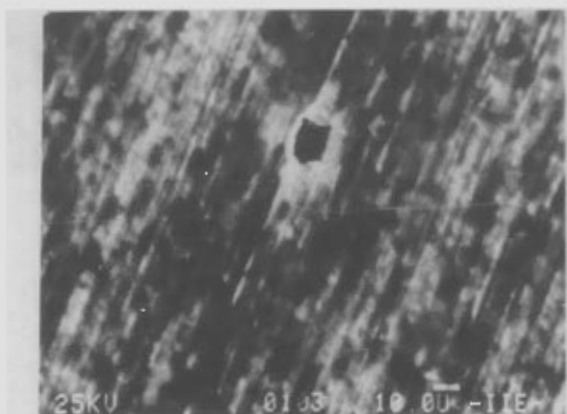
Morfología típica, mostrando huecos y porosidad. Mezcla de 1500 ppm. de SO_2 + 21 de O_2 .



T = 520°C

fig. 37

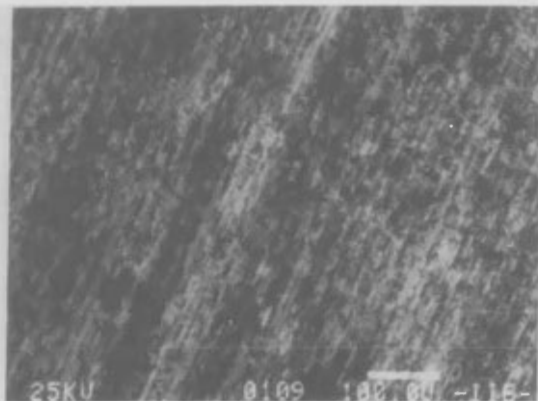
Fractura de la capa de óxido de hierro (FeO) formada durante el ensayo de la capa de óxido de hierro.



T = 540°C

fig. 38

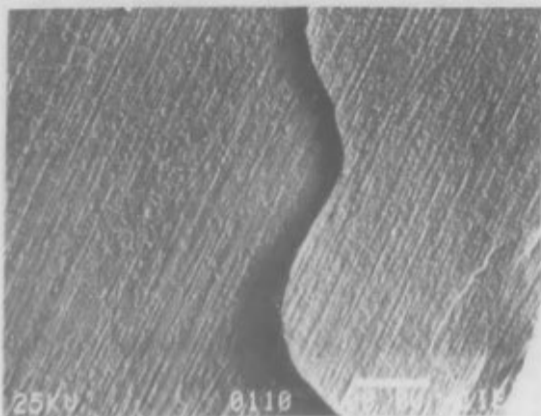
Morfología típica, mostrando crecimiento orientado de otro tipo de óxidos que aparecen como manchas negras. Se aprecia también ruptura de la capa. Mezcla de 1500 ppm. de SO_2 + 2% de O_2 en Ar.



T = 560°C

Fig. 39

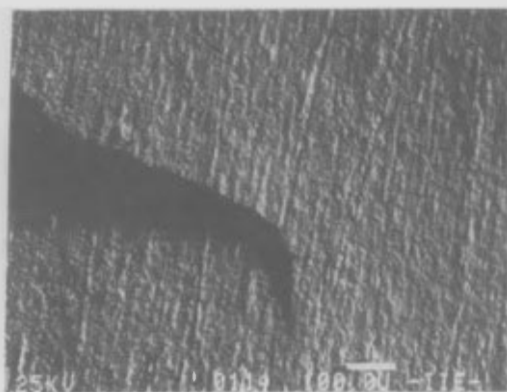
Morfología típica mostrando crecimiento orientado de óxido, del mismo tipo que en la temperatura anterior. Mezcla 1500 ppm. de $SO_2 + 2\%$ de O_2 en Argón.



T = 560°C

Fig. 40

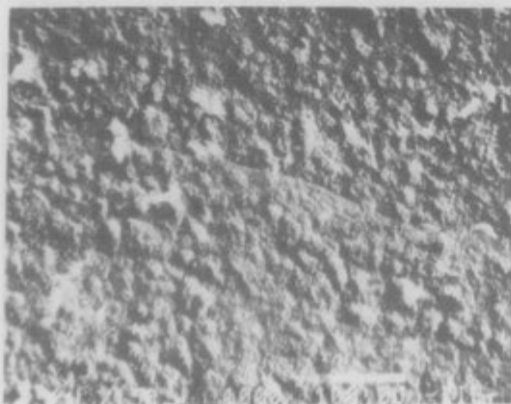
Morfología típica, mostrando ruptura de la estructura.



T = 600°C

FIG. 41

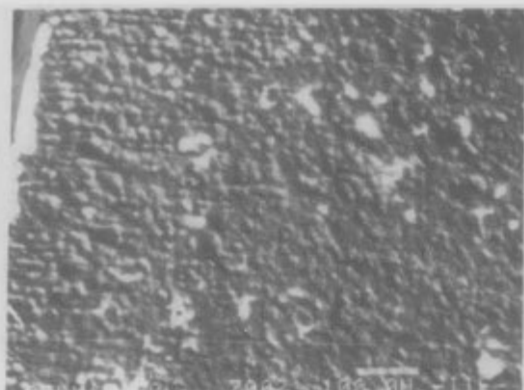
Morfología típica mostrando ruptura de la capa formada y otro tipo de crecimiento. Mezcla 1500 ppm. de SO_2 + 2% de O_2 .



T = 600 °C.

FIG. 42

Morfología de la capa, mostrando gran porosidad y crecimiento en forma granular. Mezcla an-



T = 700°C

fig. 43

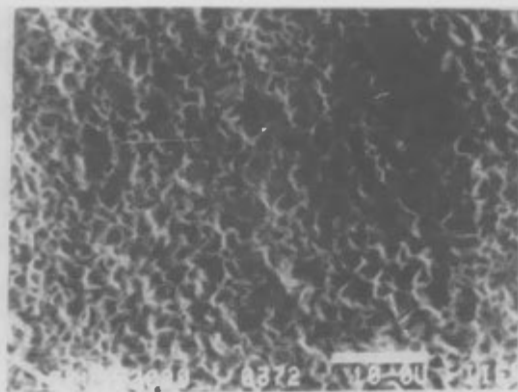
Morfología típica mostrando mayor crecimiento en las orillas y porosidad en los óxidos formados. Otra vez se nota la influencia de la geometría en la Cinética de Oxidación en Alta Temperatura.



T = 700 °C

fig. 44

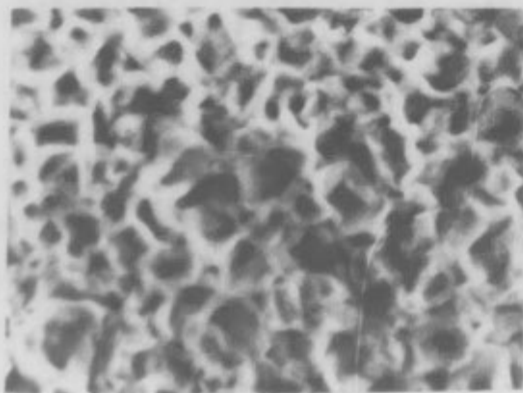
Fotografía mostrando, a mayores aumentos la porosidad de los óxidos y su Topografía. Mezcla de 1500 ppm de SO₂ + 22 de O₂ en Arzón.



T = 700°C

fig. 45

Fotografía mostrando la Topografía de la superficie anterior, donde puede apreciarse mejor la formación estructural de los óxidos ordenados. Cuyo recubrimiento no es uniforme dada la diferencia de con-



T = 700°C

Fig. 46

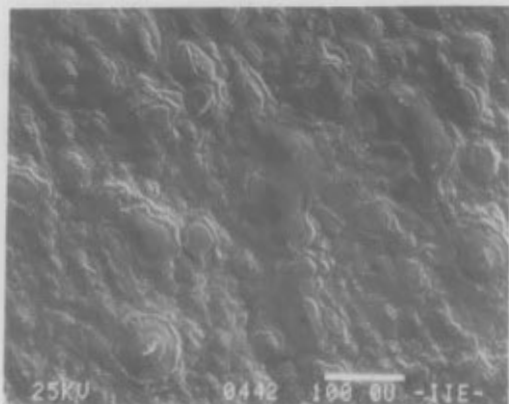
X10868 De la fotografía anterior.



T = 540°C

Fig. 47

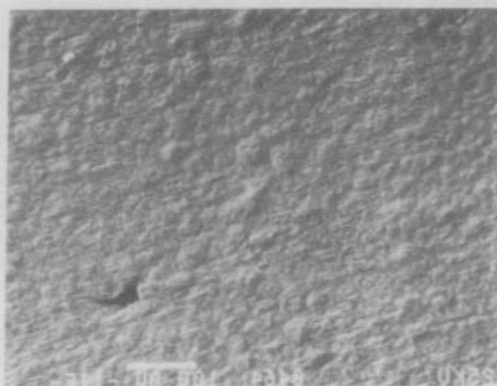
Morfología típica mostrando, además de un crecimiento orientado, fragilidad en la capa y la formación de protuberancias. Mezcla, 1500 ppm. de SO_2 + 5% de O_2 .



T = 540°C

Fig. 48

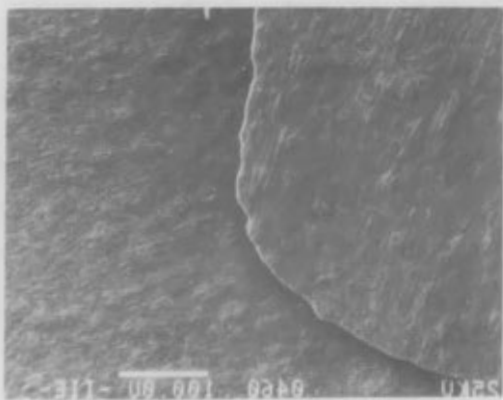
Fotografía en la que pueden apreciarse mejor las protuberancias mostradas, de textura más tersa. Mezcla anterior.



T = 560°C

fig. 49

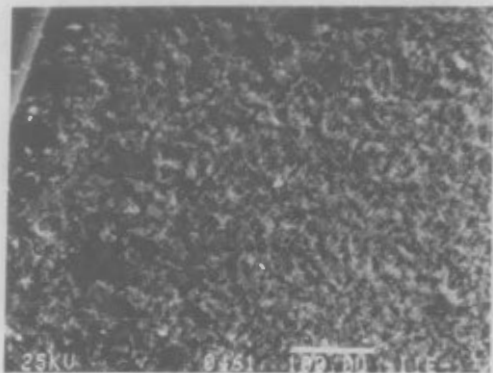
Morfología típica mostrando un crecimiento de óxidos orientados, más uniformes y orientados. Mezcla de 1500 ppm. de SO₂ + 5% de O₂ en Argón.



T = 560°C

fig. 50

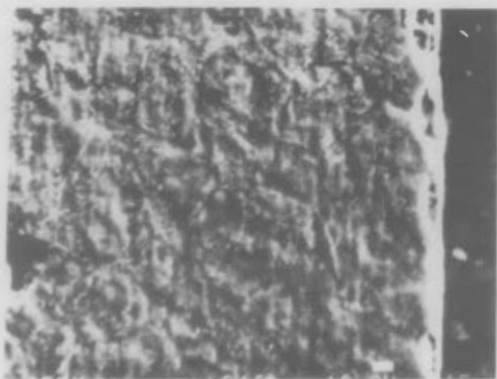
Fotografía mostrando ruptura de la capa y crecimiento orientado. Mezcla de 1500 ppm. de SO₂ + 5% O₂ en Argón.



T = 600 °C

fig. 51

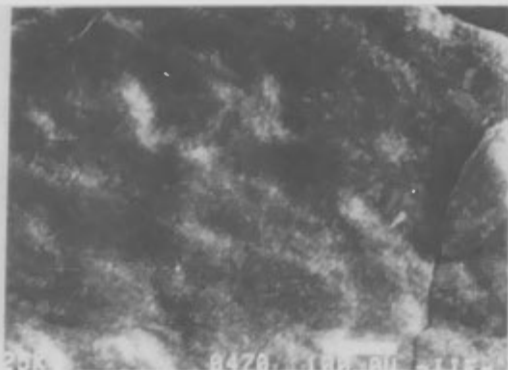
Morfología típica mostrando un crecimiento orientado y porosidad en la capa formada, así como la presencia de huecos y mayor crecimiento en las orillas. Mezcla, 1500 ppm. de SO_2 + 5% de O_2 en Ar.



T = 600°C

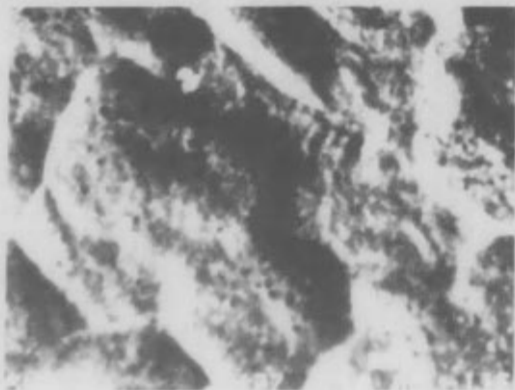
fig. 52

Fotografía mostrando una parte, en dónde se cayó la capa, pudiendo apreciarse el aumento en el tamaño de grano.



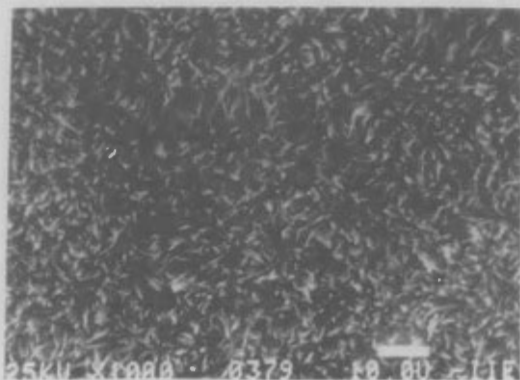
T = 700°C

Morfología típica, dónde puede apreciarse --
fragilidad de la capa y una textura afelpada. Mezcla
de 1500 ppm. de SO_2 + 5% de O_2 en Argón.



T = 700°C

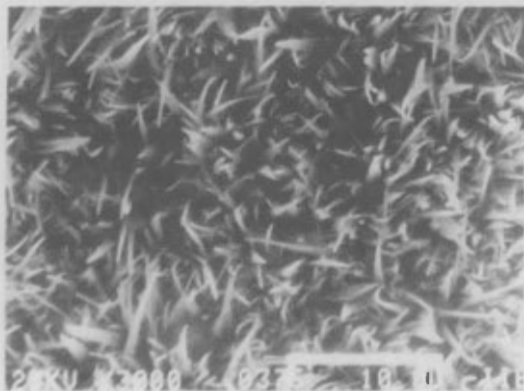
Fotografía dónde se muestra el metal sin la capa de
óxidos, nótese, el aumento del tamaño de grano así como, la porosidad
en éstos. Mezcla anterior.



T = 700°C

fig. 55

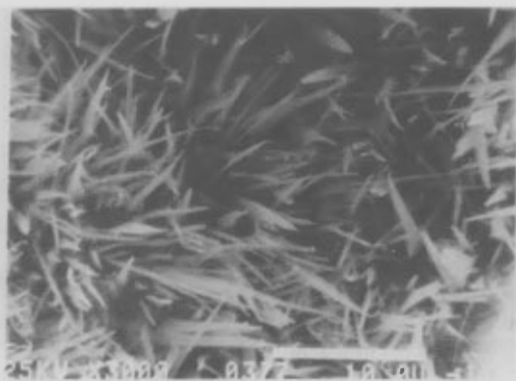
A mayores aumentos puede apreciarse, que la capa solamente está formada de monocristales en forma de agujas. Mezcla de 1500 ppm. de SO₂ + 5% de O₂.



T = 700°C

fig. 56

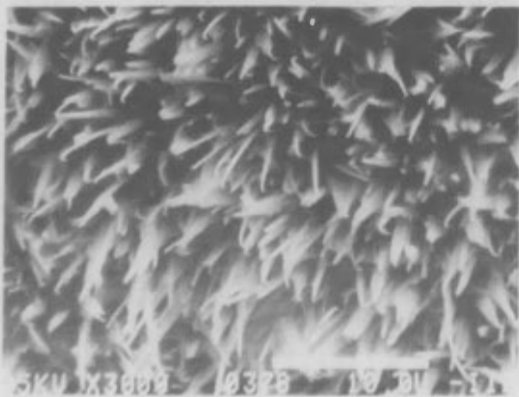
Mayores aumentos, de la fotografía anterior, en la se puede apreciar mejor la Topografía de los cris



T = 700°C

fig. 57

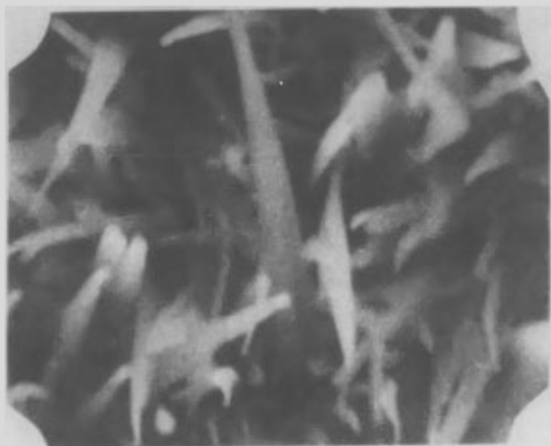
Otra zona mostrando un crecimiento no uniforme.
Mezcla anterior .



T = 700°C

fig. 58

Otro aspecto de la misma muestra en donde se
puede ver mayor crecimiento de los "whiskers".



T = 70°C

fig. 59

X 29,364 aumentos para la misma zona de la fotografía anterior. Mezcla de 1500 ppm. de SO_2 + 5% de O_2

3.4 Rayos- X

Como se explicó en la sección 2.5 las muestras fueron encapsuladas lateralmente para observar la distribución de los productos formados, por medio de la Microsonda Electrónica , secciones de análisis 1 y 3 descritos en la sección 2.5

Solamente pudieron observarse algunas muestras pues a bajas temperaturas la costra no era muy grande o , porque durante el encapsulamiento la costra se desprendía totalmente .

A continuación se muestra en las fig. No 60 a 75 el tipo de costra formada para algunas temperaturas en las cuatro atmósferas usadas .

Se muestra también la distribución de Fe en la costra y en el metal (mapeos de Fe), obtenidos por Rayos-X

Debe mencionarse que la distribución de los productos formados en la costra y sus propiedades no eran muy diferentes en las diferentes mezclas usadas. Aunque , la formación de "whiskers" solo se apreció en altas temperaturas y preferentemente del lado de los gases, para los cuñes hubo dificultad para tomar la fotografía pues se encontraban en un plano diferente al de la costra .



T = 520°C

fig. 60

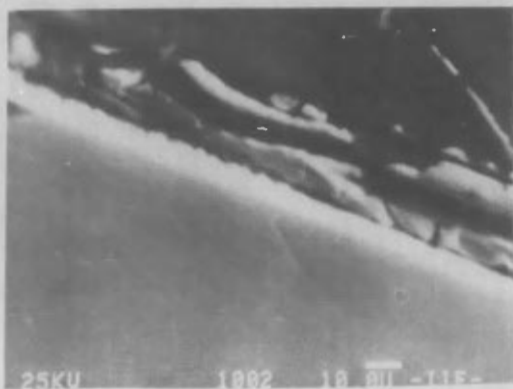
Esta fotografía muestra la separación de la costra en dos capas morfológicamente diferentes; la interna presenta crecimiento globular, mientras que la externa es compacta. Existiendo además poca adherencia entre ambas. Mezcla de 2000ppm. de SO_2 en Ar.



T = 520°C

fig. 61

Mapeo de Fe de la fig. anterior. Se aprecia la distribución de Fe tanto en la sup. como en la costra.



T = 540°C

fig.62

En esta temperatura se aprecia también la formación de dos capas morfológicamente diferentes, pero con mayor adherencia entre ambas.



T = 540°C

fig.63

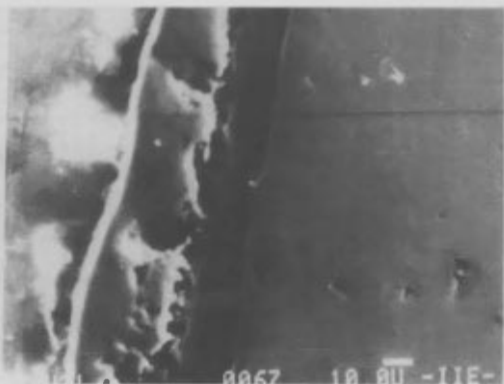
Mapeo de Fe. Nótese la misma distribución de Fe en la capa de óxidos y en la superficie metálica. Mezcla anterior.



T = 600°C

fig.64

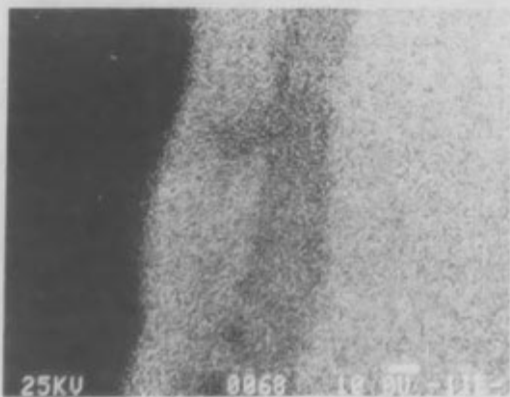
En esta figura se puede apreciar la Topografía de la costra, siendo además más compacta que las anteriores pero con huecos. Mezcla 2000 ppm. de SO₂ en Argón.



T = 700°C

fig.65

Debe notarse en esta fotografía la gran porosidad que existe en la interfase de las dos capas, así como también que ambas son compactas, siendo más porosa la capa externa. Mezcla anterior.



T = 700°C

fig.66

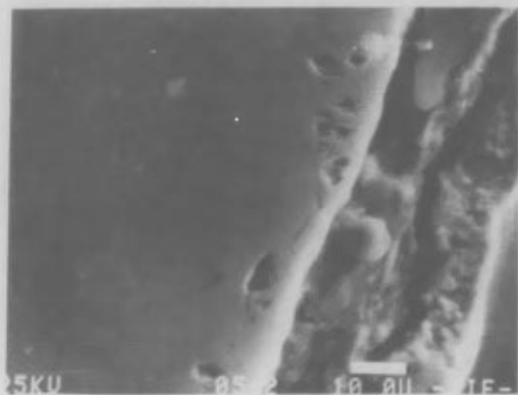
Mapa de FE. Puede notarse que existe mayor concentración de Fe en la capa externa en comparación con la capa interna.



T = 700°C

fig. 67

Puede notarse aquí la influencia en la Cinética de Oxidación en alta temperatura, de la Geometría. Existe también mayor porosidad en la interfase de las dos capas y la casi total desaparición de la segunda capa en la esquina.



T = 700°C

fig.68

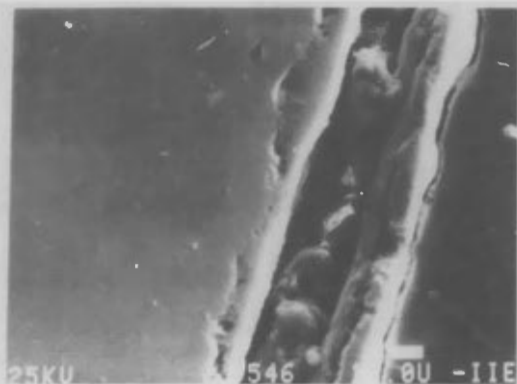
Se observa otra vez la separación entre las dos capas, siendo la externa más porosa. Se aprecian también los huecos formados en el metal cerca de la costra. Mezcla 1500 ppm. de SO_2 en Ar.



T = 700°C

fig.69

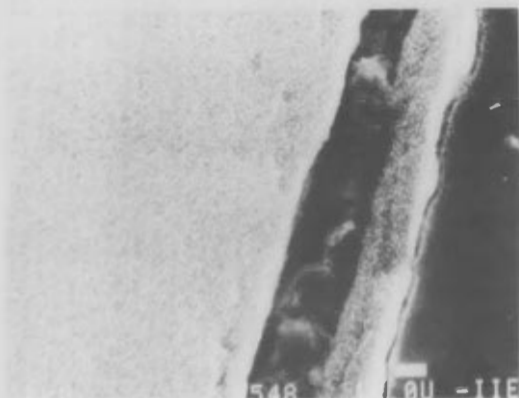
A mayores aumentos puede notarse la morfología de tipo globular de la capa interna.



T = 700°C

fig.70

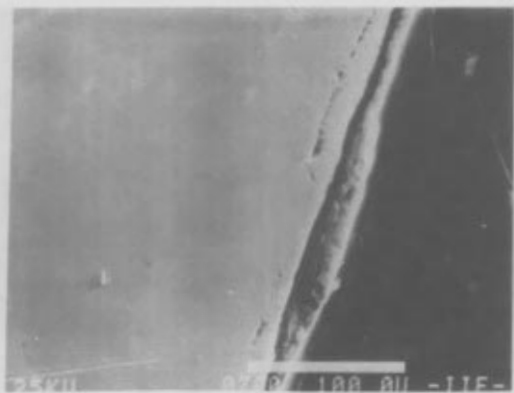
Otra ampliación de la misma zona, mostrando claramente los detalles mencionados. Mezcla de 1500 ppm. de SO_2 + 2% de O_2 en Argón .



T = 700°C

fig.71

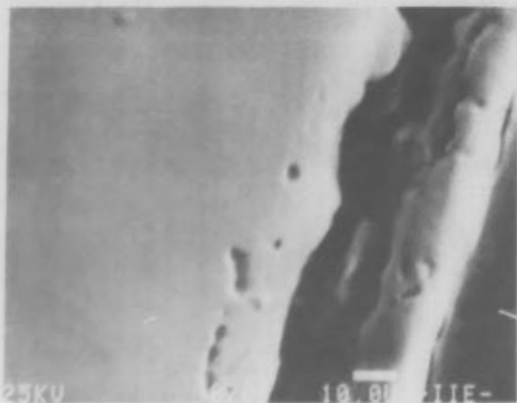
Mapeo de Fe . Otra vez se distingue la mayor concentración de Fe en la capa externa .



T = 700°C

fig. 72

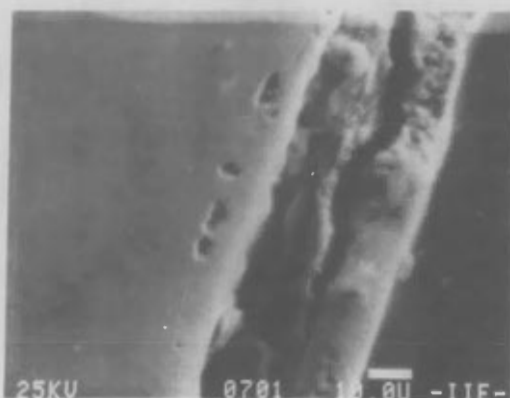
La costra formada en esta temperatura es más compacta pero presenta poca adherencia con el metal, el cual muestra otra vez la formación de huecos. Mezcla de 1500 ppm. de SO_2 + 5% de O_2 .



T = 700°C

fig. 73

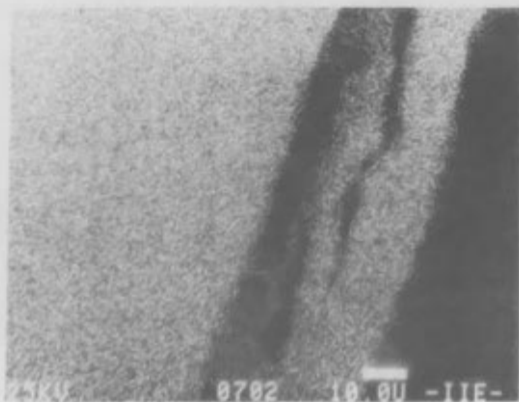
En esta fotografía puede apreciarse mejor la poca adherencia de la capa, y los huecos en el metal.



T = 700°C

fig.74

Otra zona en la misma muestra, se aprecia la separación en dos capas, siendo ambas porosas, en la interna, puede verse la formación de huecos. Los "whiskers" no pudieron enfocarse.



T = 700°C

fig.75

Mapeo de Fe. Otra vez mayor concentración de Fe en la capa externa en comparación con la capa interna. Mezcla 1500 ppm, de SO₂ + 5% de O₂ en Argón.

3.5 Anexo : Microscopio Electrónico de Transmisión .

i) Introducción : Durante la experimentación se observó que las capas de óxido formadas , en apariencia, eran muy delgadas pues mostraban gran porosidad , esto se pudo verificar mediante la observación directa , en el Microscopio Electrónico de Transmisión (M. E. T.) .

Las muestras observadas en el M.E. T. requieren de un espesor máximo de aproximadamente 3500 \AA .

Mediante este tipo de análisis puede obtenerse directamente la caracterización de compuestos por medio de sus patrones de difracción . *

Por lo cuál se procedió a estudiar la caracterización de los compuestos formados a diferentes tiempos(5, 15, 30, 60, 90 minutos) solamente para la temperatura de 540°C . Este estudio solamente se hizo para las tres últimas concentraciones de mezcla :

- a) 1500 ppm. de SO_2 en Argón .
- b) 1500 ppm. de SO_2 + 2% de O_2 en Argón . .
- c) 1500 ppm. de SO_2 + 5% de O_2 en Argón .

Sin embargo se observó que las muestras de 60 y 90 minutos, la capa formada, era susceptible de desprendimiento forzado , lo que permitió que se pudiera analizar los componentes de la capa.

Este efecto no fué reproducible para las muestras de 5, 15 y 30 minutos , para las cuales la película era muy delgada y se encontraba muy adherida a la superficie metálica , motivo por el cuál se usó la técnica de pre

paración de polvos . La cuñl consiste en lo siguiente:

La capa de óxido es raspada cuidadosamente de la superficie metálica y molida posteriormente en un mortero de Agata, con agua destilada y un poco de alcohol . Tomándose entónces con una jeringa el líquido y una o dos gotas son depositadas en una rejilla que, para éste efecto ha sido preparada previamente . La preparación de la rejilla requiere previamente de : (a) La adición de unas gotas de coloideon, a las rejillas sumerjidas en agua destilada y (b) La evaporación de Carbón en su superficie de, una capa que servirá posteriormente de sustrato para la colocación de las gotas de líquido que contiene el polvo metálico .

ii) Breve descripción y fundamentos del M. E. T.

En 1931 en Berlín, Knoll y Ruska basados en el trabajo realizado por Gabor y Busch en lentes electromagnéticas, construyeron el primer microscopio electrónico con un poder de resolución mucho menor que el de un buen microscopio de luz y una amplificación menor de 20 veces.

Doce años más tarde Ruska, construyó el primer microscopio electrónico con un poder de resolución de 500 \AA (mejor que el de cualquier microscopio de luz) y una amplificación de 10,000 veces .

El primer microscopio fué construido comercialmente en Inglaterra, diseñado por el prof. L. C. Martin del Im-

perial College de Londres y construido por la Compañía E
Eléctrica Metropolitan Vickers . Este instrumento fué di
señado como EMI e instalado en 1936 en el Imperial College
algunos de éstos se encuentran aún en los museos de cien
cia .

Los microscopios modernos cuentan con dos lentes con
densadoras y tres lentes formadoras de imagen. Brevemente
se describirán a continuación sus partes fundamentales de
arriba hacia abajo .

Primeramente se encuentra el cañón de electrones cuya
parte principal es un filamento calentado eléctricamente
(cátodo) el cuál, está a un potencial de - 100 KV , con
respecto a un plato que esta abajo (o ánodo) el cuál tiene
un hoyo por dónde pasa el haz . Entre el ánodo y el filamen
to está otro electrodo (negativo con respecto al cátodo)
pero a 1500 V , éste sirve para regular la intensidad del
haz de electrones . Bajo el haz estan las lentes condensa
doras (dobles) , éstas enfocan el haz hacia el especímen
y en una mancha de intensidad de $4 \mu\text{m}$ de diámetro , El ta
maño de ésta mancha de intensidad puede incrementarse fa
cilmente y disminuir la intensidad , alterando la corrien
te en las segundas lentes condensadoras , de tal modo que
la iluminación puede llevarse un poco arriba o abajo del
especímen .

Posteriormente existe un deflector del haz, electros
tático - electromagnético, el cuál sirve como un control
de alineación del haz, que asegura al operador que el haz
de electrones pasa a través de los ejes magnéticos de las

lentes objetivas . Abajo del deflector se encuentra el porta muestras con una llave de aire , la cuál permite cambiar el espécimen sin necesidad de evacuar toda la columna y quedando el espécimen sin necesidad de evacuar toda la columna y quedando el espécimen justo por debajo de la base del porta muestras en la parte superior de las lentes objetivas . Estas lentes forman una imágen del espécimen la cuál puede amplificarse por si misma por medio de las lentes proyectoras y el proyector final . Esta última imágen se produce sobre una pantalla fluorescente . Esta pantalla puede verse a través de una ventanilla .

La mayor amplificación posible obtenida en la pantalla es de 250,000 veces, la cuál puede aumentarse 10 veces más (2 1/2 millones de veces) mediante unos binoculares adicionales . A esta amplificación pueden verse detalles de 5 Å como de 1.25 mm. fácilmente . Actualmente hasta 2 Å . ver ref. (18) .

Fundamentos : Si se hace incidir un haz de electrones en un cristal, pueden observarse varios haces además del haz transmitido.

El proceso de difracción puede visualizarse convenientemente como una reflexión producida por planos cristalinos (hkl) espaciados una distancia d . El haz difractado corresponde a una reflexión para un ángulo en particular (θ) entre el haz incidente y el plano cristalino para el cuál $n\lambda = 2d \sin\theta$, esto es cumplen con la ley de Bragg .

La red recíproca provee un método muy útil para des -

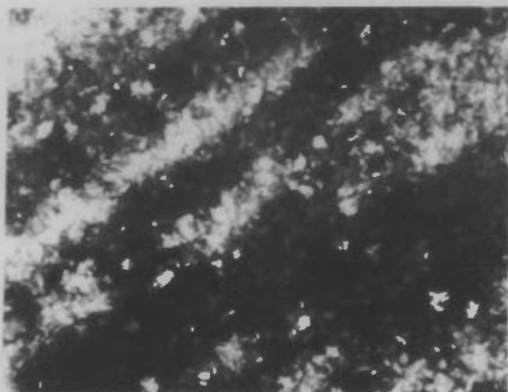
cribir los patrones de difracción de un monocristal. Este consiste de puntos, cada uno correspondiendo a un plano particular (hkl), a una distancia $g = \frac{1}{d(hkl)}$

a partir del origen y en dirección perpendicular a el plano (hkl).

Entonces el patrón de difracción de un monocristal es - una serie de manchas equivalentes a una vista amplificada - de una sección planar a través de una red recíproca normal - a la dirección del haz incidente.

La intensidad del haz en particular depende de: (a) La posición e identidad de los átomos en la celda unitaria a través del factor de estructura F, (b) El tamaño y forma - del cristal (condición de Laue) y (c) La desviación S de la posición exacta de la reflexión de Bragg ver ref, (19).

A continuación se muestra los patrones de difracción - para algunas muestras, con sus respectivos compuestos ver - fig. 76 a fig. 101.



T = 540°C

fig.76

M. E. T. Mezcla de 2000 ppm. de SO₂ en Argón .
Muestra oxidada durante 8.6 hrs. Puede apreciarse otra vez el crecimiento orientado de los óxidos en la muestra .



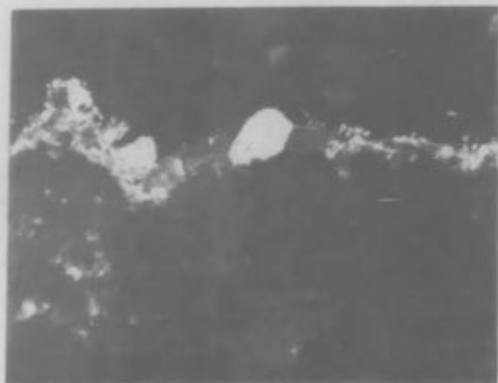
T = 540°C

fig. 77

M. E. T. Mezcla de 2000 ppm. de SO_2 en Ar, durante 8.6 hrs.

Esta fotografía muestra el patrón de difracción de la fotografía anterior, cuyo análisis dió como resultado la presencia de los siguientes compuestos:

FeO , Fe_3S_4 , Fe_9S_8 , FeS , $\beta\text{Fe}_{1-x}\text{S}$;



T = 540°C

fig. 78

Fotografía mostrando los óxidos formados en la mezcla de 1500 ppm. de SO_2 y en un tiempo de 1hr. Nótese el crecimiento de Monocristales en la superficie



T = 540°C

fig. 79

Este patrón de difracción se encontró Fe_9S_8 y MoO_3 .



T = 540°C

fig.80

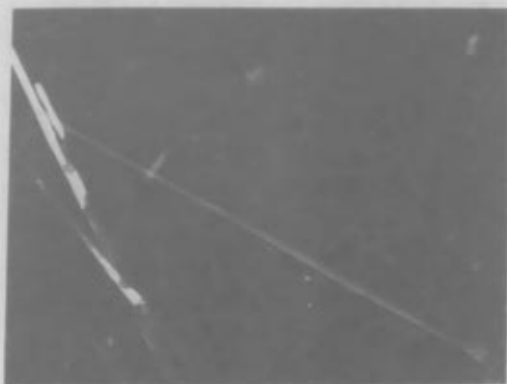
Mezcla de 1500 ppm. de SO_2 en Ar. y tiempo de 1 hora.
En este patrón de difracción se encontró FeCr_2S_4 .



T = 540°C

Fig. 81

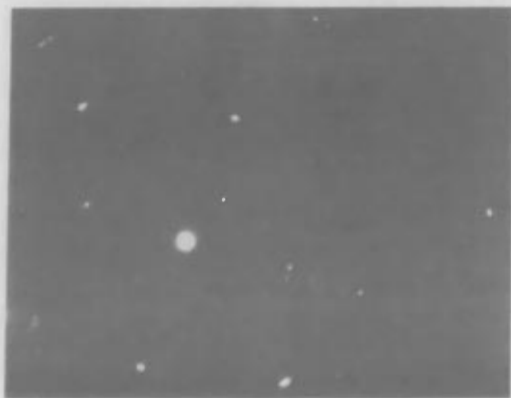
Monocristal de FeCr_2S_4 encontrado en la capa de óxidos para la mezcla de 1500 ppm. de SO_2 y un tiempo de 1:30 hr. Fotografía en campo Oscuro.



T = 540°C

fig. 82

Fotografía típica en Campo Oscuro. Mezcla de 1500 ppm. de SO_2 en Ar. En dónde se aprecia la formación de otro tipo de monocristales en forma alargada.



T = 540°C

fig. 83

Patrón de difracción de la fotografía anterior cuya caracterización dió como resultado : $FeCr_2S_4$ y $Fe_{1-x}S$.



T = 540°C

fig.84

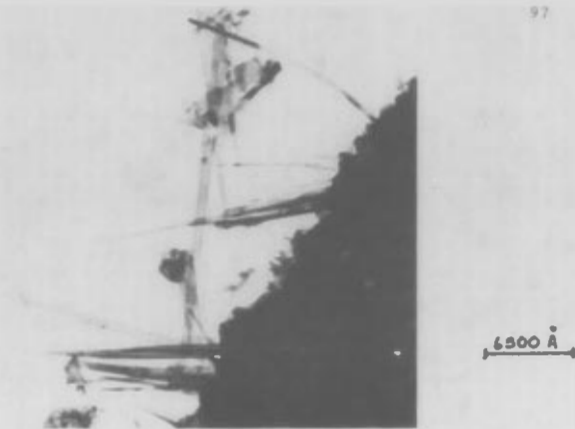
Fotografía típica en Campo Oscuro . Obsérvese la formación de cristales, también de forma diferente. Tiempo = 1:30 hr.



T = 540°C

fig.85

Patrón de Difracción de la fotografía anterior cuya caracterización dió como resultado la presencia de FeCr_2S_4 y MnS_2 .



T = 540°C

fig. 86

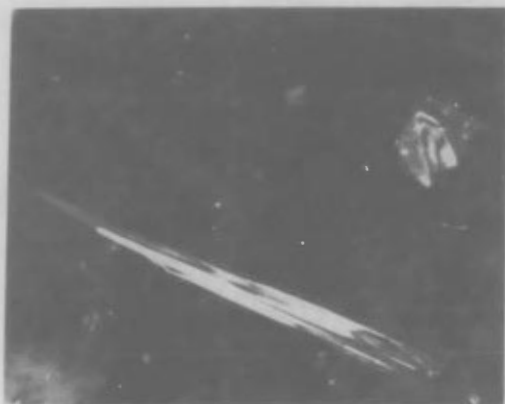
Mezcla 1500 ppm. de SO_2 en Ar. y $t = 1:30$ hr.
Fotografía típica en Campo Claro. Nótese,
las diferentes formas y tamaños.



T = 540°C

fig. 87

Patrón de difracción de la fotografía anterior
cuyos compuestos principales fueron: MoO_3 y MoO_2 .



T = 540°C

fig. 88

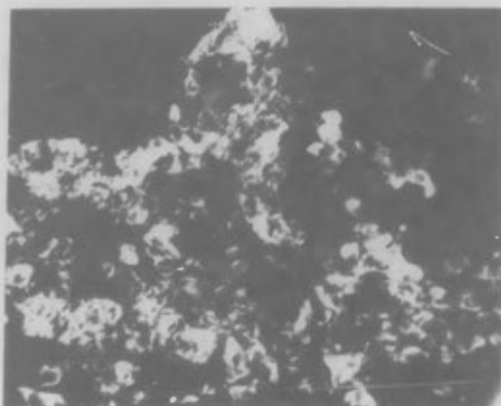
Mezcla de 1500 ppm. de SO_2 en Ar y $t=1:30$ hrs.
 Nótese la transparencia del cristal, así como
 la presencia de otros cristales que no difrac-
 taron para este haz.



T = 540°C

fig. 89

Patrón de difracción de la fotografía anterior
 cuyos componentes encontrados fueron: $FeCr_2S_4$ y
 $Fe_{1-x}S$.



T = 540°C

Fig.90

Mezcla de 1500 ppm. de SO_2 en Ar. y t = 1:30 br.
Formación de Cristales en la superficie.
Fotografía Típica en Campo Oscuro.



T = 540°C

Fig.91

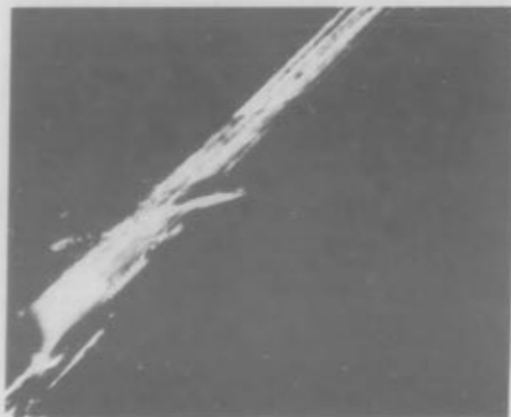
Patrón de Difracción de la fotografía anterior con
los siguientes compuestos: Fe_3S_4 y FeS_2 .



$T = 540^{\circ}\text{C}$

fig. 92

Mezcla de 1500 ppm. de SO_2 en $\text{Ar.} + 2\%$ de O_2 y $t = 1:00\text{hr.}$ Fotografía típica en Campo Oscuro. Mostrando otra vez, la formación de Cristales en la superficie.



$T = 540^{\circ}\text{C}$

fig. 93

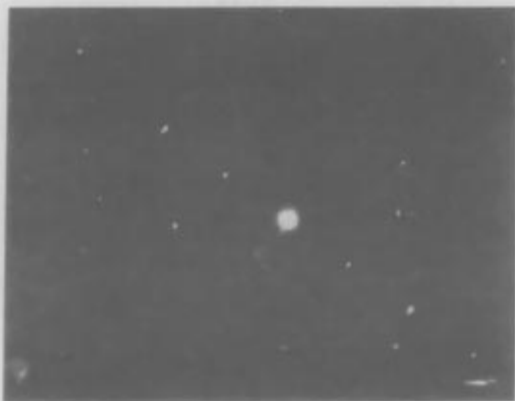
Amplificación mostrando una Dislocación en la base, de la fotografía anterior.



T = 540°C

Fig. 94

Mezcla de 1500 ppm. de SO_2 en Ar. + 27 de O_2 y $t=1:00$ hr.
Fotografía típica en Campo Claro. Nótese que éstos
no son transparentes .



T = 540°C

Fig. 95

Patrón de Difracción de la foto anterior mostrando
la formación de FeS_2 .



$T = 540^{\circ}\text{C}$

fig. 96

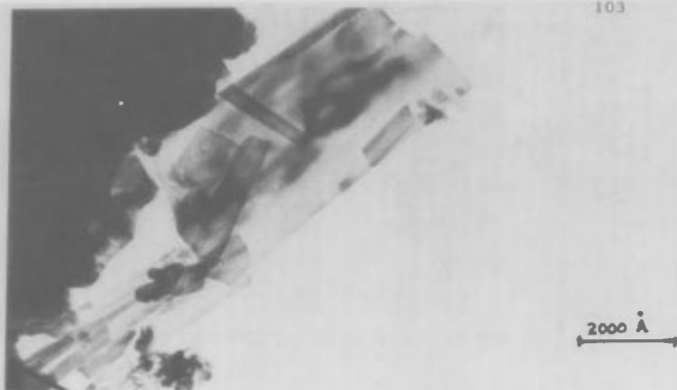
Mezcla de 1500 ppm. de SO_2 + 2% de O_2 en Ar $t=1:30\text{hr}$
 Fotografía típica en Campo Oscuro .



$T = 540^{\circ}\text{C}$

fig. 97

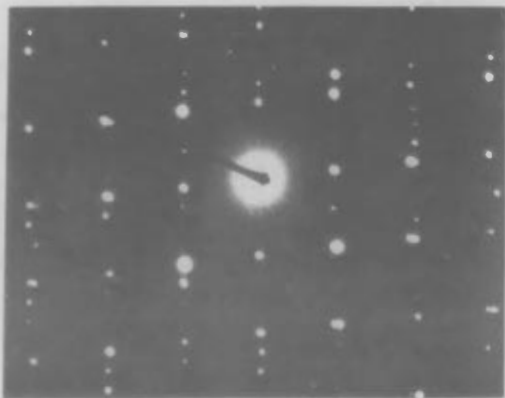
Patrón de Difracción de la fotografía anterior , en
 el cual se encontró : Fe_3S_8 y NiO .



T = 540°C

Fig.98

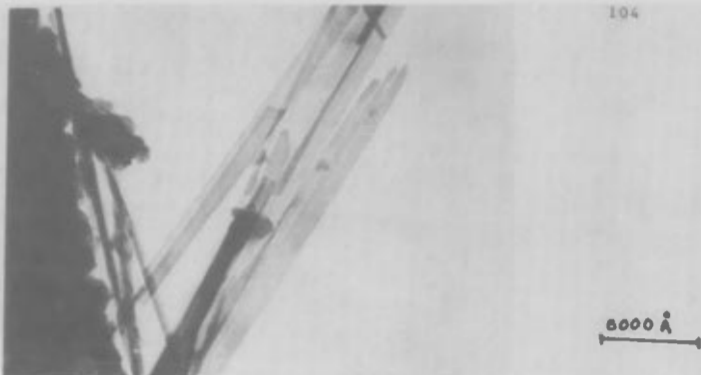
Mezcla de 1500 ppm. de SO_2 + 5% de O_2 en Ar. y
 t = 1:00 hr. Fotografía típica en Campo Claro.



T = 540°C

Fig.99

Patrón de Difracción de la fotografía anterior, en
 el cual se encontraron los siguientes compuestos:
 MoO_3 , FeS_2 , y FeCr_2S_4 .



T = 540°C

fig. 100

Mezcla de 1500 ppm. de SO_2 + 5% de O_2 en Ar. y un $t=1:30$ hr. Fotografía típica en Campo Claro. Se aprecia otra vez la formación de diversos tipos de cristales en la superficie.



T = 540°C

fig. 101

Patrón de Difracción de la fotografía anterior, en el cual se encontraron los siguientes compuestos: MoS_2 , Fe_{1-x}S y FeS_2 .

CAPITULO IV

DISCUSION DE RESULTADOS

4.1 CINÉTICA .

La cinética de oxidación de Hierro puro en oxígeno, aire y mezclas de CO/CO₂ ha sido muy bien entendida y estudiada, los detalles pueden encontrarse en las publicaciones de Kubaschewski y Hopkins (9) y Hauffe (20) . Salisbury y Birks (21) , investigaron el efecto del contenido de Cromo en el ataque de Fe puro en atmósfera de 2.5 % de SO₂ en Argón a temperatura de 800°C , encontrando una cinética de oxidación más compleja, en donde la adición de Cromo introduce variaciones en el comportamiento con el tiempo, así como con el contenido de Cromo y la Temperatura .

Más recientemente Flatley y Birks (22) , publicaron un estudio de esta reacción entre 600°C - 1000°C para diferentes presiones parciales de SO₂ . Debe esperarse que en nuestro caso , la cinética de una aleación comercial (multicomponente) será todavía más compleja .

En general pudo observarse , que la velocidad de oxidación muestra un incremento con la temperatura , para todas atmósferas estudiadas , esto puede comprobarse de la tabla 3.1 .

Debe mencionarse también que la atmósfera de 2000 ppm. de SO₂ en Argón resultó ser menos agresiva que la de 1500 ppm. de SO₂ en Ar. , lo cual está de acuerdo con (21) quienes mencionan en sus conclusiones que el efecto del SO₂ se reduce si se incrementa la concentración de SO₂ o bien, si se reduce la velocidad de flujo .

Por otra parte, de las otras dos mezclas usadas , la comparación en cuanto al contenido de O₂ demostró que, a mayor contenido de O₂ la atmósfera resultaba ser más agresiva .

En la fig. 13 se muestra la gráfica de cambio de peso por unidad

de área contra tiempo para la mezcla de 2000 ppm. de SO_2 en Ar. , en la que se observa el comportamiento de la aleación contra la temperatura . A temperaturas de 520°C y 540°C el comportamiento es aproximadamente parabólico y cúbico respectivamente, ver (23) , sin embargo a mayor temperatura (700°C) se observa desviación de este tipo de comportamiento lo cual puede atribuirse a la ruptura de la capa a observarse en la fig. 67 .

De acuerdo con W. C. Wood (11) , sección (1.4) a bajas temperaturas se puede formar una capa protectora, con una velocidad inversamente proporcional al tiempo transcurrido , de acuerdo con la curva OAD ver fig (6) . Así mismo a temperatura de 700°C se observa que después de un pequeño período de inducción, período inicial OA en la fig. (6) se produce un repentino incremento en la velocidad de oxidación , segmento AB en la fig. (6) esto es, la capa formada deja de ser protectora después de un período de 6 hrs. y se oxida rápidamente volviendo a reducir la velocidad de oxidación aproximadamente después de 11 y 1/2 hrs. de experimentación .

Para la atmósfera de 1500 ppm. de SO_2 en Ar . fig (14), puede observarse además del incremento en la cinética, un comportamiento similar al anterior en donde, a temperaturas de 520°, 540° y 600°C se observan períodos de inducción y la formación de una capa más o menos estable hasta un período de 18 hrs. , después del cual se observa un incremento muy rápido en la velocidad de oxidación . Es notable el comportamiento más estable para la temperatura de 560°C en donde no hay incremento en la velocidad de oxidación .

Para la temperatura de 700°C no se observa el período de inducción y comparando con las fig. 68-71 se aprecia la formación de nódulos ,

huecos en el metal cerca de la costra y separación de la capa formada, esto es, probablemente, diversos procesos se están llevando a cabo simultáneamente .

En la fig. 15 se presenta la gráfica de (m/A_0) vs Temperatura para la atmósfera de 1500 ppm. de $SO_2 + 2\%$ de O_2 en Ar . . . , en donde esta mezcla gaseosa dió lugar a una velocidad de oxidación mayor en todas las temperaturas de prueba, en comparación con la atmósfera anterior . Otra vez se puede apreciar que hay un período de nucleación y la formación de una capa estable durante 19 hrs. , después del cual para 520° y 540°C se observa un incremento en la velocidad de oxidación. Para la temperatura de 560°C el incremento en la oxidación se lleva a cabo mucho antes, esto es después de 9 hrs.

Para las temperaturas de 600° y 700°C se observa un comportamiento similar, en donde , después de un período de nucleación más corto , el período de estabilidad permanece hasta 9 hrs. y posteriormente se observa un incremento constante en la velocidad de oxidación : a 700°C el incremento es mayor después de 23 hrs. de experimentación .

Finalmente en la fig (16) se observa el comportamiento de la aleación en la atmósfera de 1500 ppm. de $SO_2 + 5\%$ de O_2 en Ar. , La cinética en este caso fue la mayor de todas , se observa que a temperaturas de 520°; 540° y 560°C no se aprecia un período de nucleación sino que existe un incremento constante en la velocidad de oxidación, desde el inicio de la prueba, siendo este incremento aún mayor después de 15 hrs de experimentación .

Para la temperatura de 600°C se observa un comportamiento similar en comparación con la mezcla anterior , aunque su cinética es mas acelerada .

Es muy notorio que a 700°C desaparece totalmente la protección que pudieran proporcionar los productos de reacción a la aleación, ya que además de que no hay período de inducción, la velocidad de oxidación es prácticamente una línea recta, razón por la cual, a esta temperatura la experimentación solo se llevó a cabo durante 4 hrs.

Debido a que indudablemente, se trata de distintos procesos cinéticos no puede tratarse de una sola constante de velocidad, ni aún a las temperaturas más bajas de experimentación ..

Por otra parte, de la tabla 3.1 pueden observarse diferencias en cuanto a la cinética de reacción, aún cuando la tendencia general es la de una cinética mayor a mayor temperatura.

Observamos que la cinética para la temperatura de 540°C resultó ser mayor en comparación con la temperatura de 560° y aún 600°C, esto puede deberse a pequeñas variaciones en las condiciones experimentales esto, sin embargo, solamente se observó para la mezcla de 1500 ppm. de SO₂ en Argón.

4.2 ENERGIAS DE ACTIVACION .

La energia de activación puede calcularse a partir de la relación de tipo Arrhenius $K = K_0 \exp (-Q/RT)$, en donde :

K = la constante de reacción .

K_0 = una constante con las mismas unidades de K .

Q = la energia de activación .

R = constante de los gases .

T = la temperatura absoluta .

Sin embargo debido a que no pudieron obtenerse datos precisos de la constantes de velocidad , al graficar $\ln K$ vs $1/T$ para cada una de las concentraciones experimentales , la correlación fué baja, mostrando el hecho de que la variación de K contra $1/T$ no corresponda a una línea recta indica, que probablemente el mecanismo por el cual se esta llevando a cabo la reacción varia con la temperatura .

No obstante, en la fig. 102, se muestran las gráficas de $\ln K$ vs $1/T$ para todas las mezclas experimentales .

4.3 MORFOLOGIA Y COMPOSICION .

De acuerdo con la sección 1.6 la estructura morfológica y la composición de las fases en las capas de sulfuros de aleaciones binarias depende de la composición química y de la capacidad de los sulfuros para formar soluciones sólidas , de ambos componentes , o formar estructuras de espinelas . Delimitandose tres casos .

Por lo que respecta a la formación de óxidos, una vez que se ha formado la costra, éstos pueden crecer en una gran variedad de configuraciones, ver (1.6) .

La morfología observada, en éste caso, de la aleación comercial SA 213- T11 , ver sección(3.3) muestra el crecimiento siempre orientado en todos los casos, indicando además gran porosidad en la capa formada . Se observa también a bajas temperaturas (520°, 540° y 560°C) plasticidad en la capa formada, no así a temperaturas mayores , en donde se aprecian huecos y ruptura de la costra . ver fig. 23 a 26, 34 a 38 y 47 a 48 .

Para la mezcla de 1500 ppm. de SO_2 en Ar. , se observa una morfología típica de crecimiento en forma nodular y siempre orientada ver (fig. 27, 28 y 29) para las temperaturas de 520°C, 540°C y 560°C . Sin embargo para la temperatura de 600°C se observa una morfología un poco diferente ya que el crecimiento es un poco alargado y muy poroso, lo mismo se observa a 700°C pero mostrando un mayor crecimiento en las orillas con formación de "whiskers" y evidencia de fragilidad . (ver fig. 32-35) .

Para la mezcla de 1500 ppm. de SO_2 + 2% de O_2 en Ar. se observa mayor fragilidad aún a bajas temperaturas (fig.36 y 37) . Para las temperaturas de 540°C y 560°C se observa un crecimiento similar , orientado y la presencia de otro tipo de óxidos que aparecen como manchas negras .

A 600°y 700°C se observa de nuevo un crecimiento orientado de tipo nodular muy poroso (fig.41 a 44) , apreciando mejor su estructura en las fig. 45 y 46 .

Las fig. 47 y 48 muestran la morfología observada para la mezcla de 1500 ppm. de SO_2 en Ar . A temperatura de 540°C se aprecia además del crecimiento orientado , la formación de protuberancias , así como fragilidad en la capa . A 600°C se observa un crecimiento diferente en las orillas y la formación de huecos en la capa fig 51.

En las fig. 53 a 59 , se muestra la morfología observada a 700°C donde es muy notorio el cambio de textura de la capa , siendo en este caso afelpada , a mayores aumentos se puede apreciar que la capa se encuentra formada solamente por monocristales en forma de aguja , conocidos como " whiskers " , crecimientos que ya se habían presentado anteriormente a 700 °C pero solamente en las orillas .

Por lo que respecta a la distribución de productos en la costra (sección 3.4) se observa en general la formación de dos capas morfológicamente diferentes, una interna , compacta y la externa porosa , en donde la mayor porosidad se observa en la interface (fig.63) .

En la fig. 67 puede confirmarse la influencia de la geometría en el crecimiento y la morfología de la costra , nótese en la esquina, la gran porosidad, así como la casi total desaparición de la capa externa.

lo cual esta de acuerdo con las observaciones de Bruckman (20). Se encontró también en todos los casos, mayor concentración de Fe en la capa externa en comparación con la interna ver fig. 66.

En las figuras 68 y 75 puede apreciarse la formación de nódulos como capa interna y gran porosidad en la capa externa así como también la formación de huecos en el metal debido a la coalescencia de huecos, comprobando la difusión de Fe hacia el exterior y otra vez la mayor concentración de Fe en la capa exterior.

Detalles similares fueron observados también a 700°C, para la mezcla de 1500 ppm. de SO₂ + 5% de O₂ en Ar. en donde fué más difícil captar los "whiskers" formados en la superficie. (fig. 72 a 75).

COMPOSICION. De acuerdo con los datos obtenidos del M. E. T.

(ver sección 3.5) se encontró lo siguiente:

Para la concentración de 2000 ppm. de SO₂ en Ar. no pudo hacerse el análisis para tiempos de 1 hr. y 1 1/2 hr. debido a lo expuesto anteriormente sin embargo, la muestra analizada de un tiempo de 8.6 hrs. muestra la formación de una mezcla de sulfuros de Fe y FeO (ver fig. 76 y 77).

Mayor información se obtuvo para la mezcla de 1500 ppm. de SO₂ en Ar. en donde se encontró la formación de una mezcla de sulfuros de Fe y la espínela de FeCr₂S₂, ésta última para casi todos los patrones de difracción analizados, tanto para tiempos de 1 hr. como de 1 1/2 hr (ver fig. 78 a 91). Esto esta de acuerdo con lo mencionado por L. A. Fouriolis (8) en donde se menciona este tipo de compuestos, especialmente la espínela de FeCr₂S₄ como constituyente de la capa interna, de la costra formada en aceros oxidados en atmósfera de azufre, mientras que la capa externa esta formada por el sulfuro del me-

tal base , esto es FeS_2 . Esto también esta de acuerdo con lo observado experimentalmente , ya que , como se menciona en la sección 3.1 , solamente para esta concentración se observó en las orillas de las muestras la formación de unos compuestos de color negro , probablemente FeS_2 que es de color negro . Es por esto que , como se mencina en (8) en el mecanismo de formación de este tipo de costras , existen dos flujos difusionales , uno de S hacia el interior y otro hacia el exterior del metal base , en este caso Fe , siendo ésto último también comprobado , ya que como se mencionó anteriormente , en los mapeos siempre se encontró mayor concentración de Fe en la capa externa en comparación con la capa interna .

De acuerdo con T. Flatley y N. Birks (22) es muy probable esperar la formación de FeS_2 , solamente para ésta última concentración ya que el efecto de SO_2 es mayor , en comparación con la mezcla de 2000 ppm. de SO_2 en Ar. dada su menor concentración .

Para la mezcla de 1500 ppm. de SO_2 en Ar. + 2% de O_2 se encontró FeS_2 para tiempos de 1 hr. y Fe_9S_8 , MoO_3 para 1 1/2 hrs. de experimentación , aquí el mecanismo es completamente diferente dada la adición de O_2 (ver fig. 94 a 97) .

Así mismo para la mezcla de 1500 ppm. de SO_2 + 5% de O_2 en Ar. el mecanismo es diferente para cada una de las temperaturas ya que, ratificando lo mencionado en la sección 3.1, todas las muestras cambian de coloración para las diferentes temperaturas , lo cuál nos habla de la formación de diferentes compuestos en cada caso .

Para esta concentración se encontró MoO_3 , FeS_2 y $FeCr_2S_4$ para tiempos de 1 hr. (ver fig 98 y 99), mientras que para 1 1/2 hrs. se encontró MoS_2 , $Fe_{1-x}S$ y FeS_2 . Siendo todos los compuestos encontrados estables a esta temperatura .

CAPITULO V

**CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES
PARA TRABAJOS POSTERIORES.**

5.1 CONCLUSIONES .

En base a los resultados obtenidos , dados en los cuatro capítulos anteriores , se dan las siguientes conclusiones .

- 1.- La atmósfera más agresiva fué la de mayor concentración de O_2 esto es, la de 1500 ppm. de SO_2 + 5% de O_2 en Argón .
- 2.- El cambio de peso por unidad de área (m/A) , aumenta con la temperatura para todas las mezclas de gases usadas en la experimentación .
- 3.- Se comprobó la influencia de la geometría de la muestra (aristas) , para oxidación en alta temperatura.
- 4.- La costra se mantiene a bajas temperaturas (520°, 540° y 560°C) , hay plasticidad durante el enfriamiento.
- 5.- A temperaturas de 600° y 700°C la costra se fractura considerablemente durante el enfriamiento , por lo que cabe esperar que no tenga buen comportamiento en ciclo térmico .
- 6.- No se observó oxidación interna .
- 7.- Se comprobó la mayor cinética de reacción , a menor concentración de SO_2 .
- 8.- A mayor concentración de O_2 , se produce endurecimiento y consecuentemente fragilidad en la costra .

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS POSTERIORES .

- 1.- Estudiar propiedades mecánicas .
- 2.- Estudiar el efecto de P_{O_2} y otras condiciones de operación (otro tipo de mezclas gaseosas ; H_2S , CO_2 vapor de agua etc.)
- 3.- Estudiar en detalle mecanismo y comparar con otro tipo de aleaciones comerciales .
- 4.- Estudiar ciclado térmico .
- 5.- Estudiar en detalle la composición de los productos formados en la costra vfa Microscopio Electrónico de Transmisión .

REFERENCIAS.

- 1.- Comisión Federal de Electricidad . Reunión sobre diver -
sificación de Energéticos para producir Electricidad . Cerro
Prieto, Baja California, Abril 1979 .
- 2.- Energéticos Boletín Informativo del Sector Energético.
" Programa de Energía, Metas a 1990 y Proyección al año 2000 "
año 4, No 11 , Noviembre 1980 .
- 3.- Boletín I. I. E. Instituto de Investigaciones Eléctricas
" Proyectos Especiales " Vol. 4, No. 6, Junio 1980 .
- 4.- J. M. Quets y W. H. Dresler " Thermochemistry of the Hot
Corrosion of Super Alloys " , Journal of Materials, JMLSA
Vol. 4, No. 3, 1969.
- 5.- David R. Gaskell " Introduction to Metallurgical Thermo-
dynamics" Mc. Graw Hill Book Company .
- 6.- Darken y Curry " Physical Chemistry of Metallurgy"
Mc. Graw Hill .
- 7.- Papers presented at a Seminar fo the American Society for
Metals , " Oxidation of Metals and Alloys " Octubre 1970
A. S. M.
- 8.- " High Temperature Metallic Corrosion of Sulfur and its
Compounds" Edited by L. A. Fourolis, Esso Research and
Engineering Co.
- 9.- Kubaschewsky y Hopkins " Oxidation of Metals and Alloys "
Butterworths, second edition , 1962 .

REFERENCIAS .

- 10.- Carl Wagner " Diffusion and High Temperature Oxidation of Metals " this Journal , 103,571 (1956) .
- 11.- G. C. Wood " The Oxidation of Iron-Chromium Alloys and Stainless Steels at High Temperatures " Corrosion Science , 2, 173,(1961) .
- 12.- S. C. Scully " Fundamentals of Corrosion " Second Edition, Pergamon International Library, 1975 .
- 13.- I. G. Wrigght of the Battalle-Columbus Metal Science Group MCIC Report 72-07, " Oxidation of Iron -Nickel and Cobalt base alloys."
- 14.- Von A. Bruckman y St. Mrowee, " On the Mechanismo of High Tempe - rature Sulphur Corrosion of Binary Alloys" , School of Mining and Metallurgy, Institute of Materials Science , Krakow Poland July , 1973 .
- 15.- J. Romanski , " Goemetrical Feators in Studies of the Kinetics of Oxidation of Metals at High Temperature" , Parts 1y2 y Part 3 , " Influence of the Shape and Size of Specimens," Corrosion Science 8, 89, 1968 .
- 16.- Jhon A. Chandler " X- Ray Microanalysis in the Electron Microscope" Edited by Audrey M. Glauert, Strangeways Research Lab. Cambridge , 1977 .
- 17.- Joint Committee on Powder Diffraction Standars " Selected Powder Diffraction Data for Minerals " 1 st. Edition.
- 18.- J. Craig Gray, BSc GradInstP , y B. E P. Beeston ., B. A. MaphD " An Introduction to Electron Microscopy " from The Electrical and Electronics Engineer . September 1968 .
- 19.- J. W. Edington " Practical Electron Microscopy in Materials Science "

REFERENCIAS .

- 20.- K. Hauffe , " Oxidation Of Metals " , Plenum Press ,
New York , 1965 .
- 21.- R. P. Salisbury and N. Birks , " Oxidation of Iron-Chromium
Alloys in Sulphurous Atmospheres " , Journal of the Iron and
Steel Intitute , July 1971 .
- 22.- T. Flatley and N. Birks JISI 1967,209, 1970 .
- 23.- S. Mrowee and A. Stoklosa " Calculations of Parabolic Rate
Constants for Metal Oxidation " , Institute of Materials Science
School of Mining and Metallurgy , . Krakow , Poland , March 1974.