

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

TRANSFORMACIONES DE FASE EN CAPAS
GRUESAS DE OXIDO DE HIERRO



T E S I S

Que para obtener el Título de
Ingeniero Químico Metalúrgico

P R E S E N T A N

JOSE MARIA CAMPILLO RONQUILLO
ALFONSO PEREZ RODRIGUEZ

México, D. F.

1977



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

LAS Tesis 1977
ABO M-6667
FECHA _____
PREC _____
S _____



JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE : FERNANDO J. MALDONADO
V O C A L : ENRIQUE CUIEL REYNA
SECRETARIO : MA. EUGENIA NOGUEZ AMAYA
1er. SUPLENTE: HUMBERTO MALAGON ROMERO
2do. SUPLENTE: MARCO ANTONIO CHAMORRO DIAZ

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: FACULTAD DE QUIMICA
LABORATORIO DE METALURGIA
CD. UNIVERSITARIA D.F.

SUSTENTANTES: CAMPILLO RONQUILLO JOSE MA.
PEREZ RODRIGUEZ ALFONSO

ASESOR DEL TEMA: M. en C. FERNANDO J. MALDONADO

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Fernando J. Maldonado', is written over the typed name of the advisor. The signature is stylized and includes a large circular flourish at the bottom.

A NUESTRO ASESOR M. EN C.

FERNANDO MALDONADO H.

POR SU INESTIMABLE AYUDA

A TODOS LOS MAESTROS QUE

AYUDARON EN NUESTRA FORMA-

CION ACADEMICA.

JOSE MARIA CAMPILLO R.

ALFONSO PEREZ R.

A mis Padres:

SR. JOSE MA. CAMPILLO RINCON'
SRA. MA. MAGDALENA R. DE CAMPILLO

Mi eterno agradecimiento por el
apoyo que me han brindado y sus
consejos que me han sabido en--
cauzar.

A mis hermanos:

MA. SOLEDAD

JESUS

MA. DEL REFUGIO

HUMBERTO IGNACIO

MANUEL ANTONIO

LUIS FELIPE

JOSE MA. CAMPILLO RONQUILLO

A mi madre

SRA. RAFAELA RODRIGUEZ DE P.

Dulce ejemplo de abnegación

y amor.

A mi padre

SR. LUIS PEREZ ALANIS

Por sus consejos, apoyo y

amistad.

A todos mis hermanos

que me ayudan a mantener

mi fe y mi alegría.

ALFONSO PEREZ RODRIGUEZ

CONTENIDO

INTRODUCCION

CAPITULO I

ASPECTOS TEORICOS

- 1.1 OXIDACION DEL HIERRO A ALTAS TEMPERATURAS
- 1.2 ADHERENCIA Y POROSIDAD DE LA ESCAMA
- 1.3 GRADIENTE DE CONCENTRACION DE VACANCIAS DE ION-HIERRO EN LA CAPA DE WUSTITA.
- 1.4 FORMACION DE UNA SOLA FASE DURANTE LA OXIDACION
- 1.5 FORMACION DE MULTIPLES FASES DURANTE LA OXIDACION
- 1.6 FORMACION DE ESCAMAS COMPLEJAS BAJO CONDICIONES PRACTICAS

CAPITULO II

CINETICA DE LA TRANSFORMACION DE LA WUSTITA

- 2.1 LA VELOCIDAD Y EL MECANISMO DE LA TRANSFORMACION DE LA WUSTITA
- 2.2 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO
- 2.3 INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE IMPUREZAS
- 2.4 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE OXIGENO
- 2.5 INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE HIERRO
- 2.6 INFLUENCIA DEL ESPESOR DE ESCAMA SOBRE LA RAPIDEZ DE DESCOMPOSICION
- 2.7 EXPLICACION DEL MECANISMO DE LA REACCION

CAPITULO III

DESCRIPCION DEL EQUIPO

- 3.1 HORNOS
 - 3.2 LOCALIZACION DE LAS ZONAS CALIENTE Y FRIA DEL HORNO
 - 3.3 TERMOPARES
 - 3.4 SOPORTE DE LAS MUESTRAS
 - 3.5 CONTROL DE TEMPERATURA
 - 3.6 MUESTRA DE HIERRO Y ACERO
- ANALISIS QUIMICO
- DIMENSIONES DE LAS MUESTRAS

3.7 CONDICIONES EXPERIMENTALES

TEMPERATURA DE OXIDACION

TIEMPO DE OXIDACION

TEMPERATURA DE TRANSFORMACION

TIEMPO DE REACCION

3.8 TECNICA EXPERIMENTAL

3.9 PREPARACION DE LA MUESTRA PARA EXAMEN METALOGRAFICO

CAPITULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 PRUEBAS DE DECAPADO

CONCLUSIONES

APENDICE

BIBLIOGRAFIA

I N T R O D U C C I O N

El acero es uno de los materiales de más uso en el mundo, el cual durante su manufactura es calentado para, forjarlo, rolarlo o para tratamiento térmico, ésto significa varios calentamientos durante los cuales, una considerable cantidad de el metal se transforma en óxido. Además de ser costos, esta oxidación puede causar defectos que son muy importantes cuando es requerido un producto de excelente superficie terminada.

Según S. Garber ¹ las pérdidas de metal por oxidación son del orden de 4 a 8% ésto es desde que un metal se calienta hasta que se lamina en caliente y descascara. Además de las pérdidas de metal, también afecta notablemente las propiedades mecánicas de los aceros y produce nuevos defectos superficiales.

En la oxidación a alta temperatura del hierro y sus aleaciones, se forma una escama compuesta de tres óxidos, FeO , Fe_3O_4 y Fe_2O_3 el FeO constituye cerca del 94% de la escama el Fe_3O_4 el 5-10% y el Fe_2O_3 menos del 2%. En escamas enfriadas a temperaturas abajo de $570^{\circ}C$ en que se considera inestable a la Wustita, una capa de esta Wustita, es encontrada entre la magnetita y la Wustita inestable ha sido asociada con el enfriamiento lento de la escama. Puesto que la Wustita descompuesta ha sido difícil de remover por decapado es de gran importancia determinar los factores que afectan la formación de esta estructura.

CAPITULO I

ASPECTOS TEORICOS

1.1. OXIDACION DEL HIERRO A ALTAS TEMPERATURAS.

En el rango de 700-1250°C la oxidación del hierro y sus aleaciones lleva a una escama compacta, formada por lo general de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 y FeO apare- -ciendo en tres capas contínuas. En el mismo rango de temperatura el espesor relativo del Fe_2O_3 , Fe_3O_4 y FeO comparado con el espesor total, prácticamente permanece constante. Estos resultados son referentes sólo a los casos de escama - fuertemente adherentes a el metal; ya que en el caso de que aparezca una grieta ésta permitiría a la atmósfera penetrar a la interfase metal-óxido y por lo tanto la wustita se oxidaría que lógicamente acarrearía una modificación en la composición de la escama. La estructura de la escama formada y la cinética de oxidación del hierro y sus aleaciones ha sido objeto de innumerables estudios, debido a la gran importancia que tiene para la industria.

1.2. LA ADHERENCIA Y POROSIDAD DE LA ESCAMA.

Para este tipo de estudio la adherencia es muy importante ya que sólo- así podemos tener una capa contínua formada de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 y FeO , lo cuál facilita su estudio.

Según estudios hechos se ha reconocido que las tensiones son el factor

principal en la influencia de la adherencia de las escamas hacia el metal base. Podemos citar varias fuentes de tensiones que se consideran surgen de las reacciones de oxidación: Relaciones de crecimiento epitaxiales de la red óxido-metal, a la formación de poros en el óxido, a la interfase metal-óxido, al crecimiento morfológico. Se ha demostrado según estudios realizados que el crecimiento de la wustita debe ser epitaxial, es decir que la orientación cristalográfica del óxido tiene una relación definida a la orientación de los granos individuales del metal en la superficie. Otra fuente de tensiones puede ser también la formación de nuevas fases durante la reacción. La adherencia de la escama de óxido en el metal puede ser afectada por una diferencia en velocidad de crecimiento de las tres diferentes capas $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ así como también puede afectar la adherencia la secuencia de interfases. En el sistema metal-óxido el aumento de tensiones es favorecido por cambios de temperatura debido a la diferencia en expansión térmica del metal y del óxido.

La adherencia del óxido y el descascarado después de enfriar a temperatura ambiente luego de una oxidación isotérmica de hierro y sus aleaciones fue estudiada por Peters y Engell, Ref 13,14 que arrojaron los siguientes resultados, escamas de 200 micras de espesor mostraron máxima adherencia a el metal -- después de una oxidación a 800-850°C. De lo cual concluyeron que el crecimiento de las tensiones domina a bajas temperaturas. Con el aumento en la temperatura el flujo plástico aliviaría éstas tensiones, mientras que las tensiones debido al enfriamiento y a la expansión térmica son más importantes en muestras oxidadas arriba de 800-850°C. También a 800°C la adherencia del óxido decrece con el incremento del espesor del mismo.

1.3. GRADIENTE DE CONCENTRACION DE VACANCIAS DE ION-HIERRO EN LA CAPA DE WUSTITA.

La wustita es un óxido que presenta una gran desviación de la estequiometría. La composición de una capa de escama cambia continuamente al pasar de una superficie hacia la otra; el contenido de metal es más alto cerca de la base metálica, así la fórmula puede, a lo mejor, sólo representar la composición exacta de un nivel particular. Sin embargo ha sido sugerido por Benard Ref 4 - que, a altas temperaturas la composición de las capas de óxido ferroso debería, bajo condiciones de equilibrio aproximarse a la fórmula FeO . Se han hecho estudios sobre el cambio en composición de una capa de óxido de wustita en equilibrio con hierro. Cuyos resultados muestran un gradiente de concentración constante de vacancias de ión-Fe en la capa de wustita, también se encontró que en la interfase, los parámetros de la red se incrementa muy rápidamente debido a la saturación de wustita con hierro y se propone que en la interfase debería aproximarse a la composición estequiometrica. El valor del parámetro de la red obtenido en la vecindad de la interfase es uno de los esperados para wustita saturada con hierro arriba de la composición teórica sin embargo, la wustita estequiometricamente parece ser inestable y su existencia no es aceptada.

1.4. FORMACION DE UNA SOLA FASE DURANTE LA OXIDACION.

Un metal puede formar diferentes óxidos y por lo tanto escamas de varias capas, la formación de varios óxidos según su estabilidad puede ser evitada empleando mezclas de $CO-CO_2$ ó H_2-H_2O . En el caso del hierro en mezcla de $CO-CO_2$ la presión de disociación de equilibrio del Fe_3O_4 y Fe_2O_3 puede ser más alta que la presión parcial del oxígeno y sólo el FeO en forma de escama compacta se forma.

1.5. FORMACION DE MULTIPLES FASES DURANTE LA OXIDACION.

La formación de éstas capas se lleva a cabo cuando la oxidación de hierro en aire a temperatura abajo de 570°C , permite la formación de capas de óxido de dos fases fundamentalmente Fe_3O_4 y Fe_2O_3 , en tanto a temperatura arriba - de 570°C los óxidos producidos son FeO , Fe_3O_4 y Fe_2O_3 .

1.6. FORMACION DE ESCAMAS COMPLEJAS BAJO CONDICIONES PRACTICAS.

El hierro y el acero comercial son calentados en la industria bajo condiciones no controladas en comparación con las usadas en el laboratorio. Generalmente en la superficie encontramos todos los tipos de óxidos producidos en - los tratamientos previos y el calentamiento es realizado en atmósferas que contienen gases de combustión. S. Garber Ref 1 examinó muestras de alambre comercial y alambre rolando en caliente libre de escamas como parte de una investigación para explorar las posibilidades prácticas de controlar las propiedades de la escama en cada producto. El clasificó las escamas de acuerdo a las condiciones térmicas que las originan. Escamas producidas a baja temperatura (-900°C) - son de dos fases, wustita hacia la parte del metal y magnetita hacia el exterior. Escamas de alta temperatura son de dos fases aparentemente pero que contiene una alta proporción de magnetita. Sin embargo la clasificación anterior no es la adecuada ya que debajo de 570°C las tres fases son estables como se ve en el diagrama de fase Fe-O y por lo tanto la formación de una capa de óxido -- que contenga las tres fases es factible que ocurra. Por otro lado abajo de -- 570°C donde la wustita es inestable la escama entera consistirá de hematita y magnetita. La separación prematura de la escama del metal puede alterar el espesor relativo de la capa de óxido. Es muy difícil la clasificación rigurosa - de las escamas formadas bajo condiciones prácticas ya que son condiciones de --

formación más compleja y menos controlada. Sin embargo la intensidad de la - - transformación de la fase junto con el ciclo térmico puede proveer un criterio- mas confiable para una clasificación más útil de las escamas industriales.

CAPITULO II
CINETICA DE LA TRANSFORMACION DE LA WUSTITA

2.1 LA VELOCIDAD Y EL MECANISMO DE LA TRANSFORMACION DE LA WUSTITA

La cinética de la transformación de la wustita y la estructura de la escama transformada están razonablemente bien entendidas como resultado de la considerable cantidad de trabajos experimentales llevados a cabo, desde los primeros trabajos de G. Chaudron^{2,4} y L.B. Pfeil³.

El curso de la descomposición de wustita debajo de 570°C no siempre ocurre de acuerdo a la ecuación estequiométrica⁵:



Desviaciones estequiométricas han sido siempre encontradas. Cada desviación puede ser expresada por medio del parámetro X en la fórmula Fe_{1-X}O . Los valores para X reportados en la literatura tienden entre:

$$(0.13 > X > 0.05)$$

W.A. Fisher, A. Hoffman y R. Shimada encontraron que la precipitación de hierro puede ocurrir por cualquiera de los mecanismos siguientes⁵:

- a) La precipitación empieza después de la de magnetita (para el hierro)

- b) Hierro y magnetita separadas, pero simultáneamente
 c) La precipitación de hierro empieza antes que la magnetita.

Si la precipitación de hierro y magnetita no ocurren simultáneamente, el contenido de hierro de la wustita y su parámetro de la red deben incrementarse o decrecer. El grado de cambio muestra cuándo empieza la precipitación de -- hierro. La reacción puede ser descrita por los siguientes casos:

Caso A).- La precipitación de hierro empieza después de la magnetita.

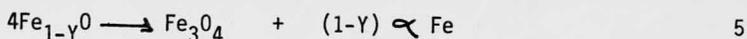
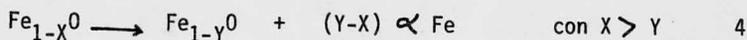


luego:



Caso B).- Precipitación de hierro empieza antes que la de magnetita.

Si el hierro es precipitado antes que la magnetita, el contenido de -- hierro en la red de wustita $Fe_{1-Y}O$ siempre debería de crecer. Las ecuaciones - para este caso son:



Caso C).- Hierro y magnetita precipitan simultáneamente.

En este caso el contenido de hierro y el parámetro de la red permanecen sin cambio. La reacción está bien representada por la ecuación general - - (ecuación 6).

La ecuación general para las tres alternativas es:



J. Benard y G. Chaudron⁴ encontraron que durante la descomposición de wustita debajo de 570°C su parámetro de la red se incrementa. Este incremento debe ser dependiente de la temperatura de transformación.

El también encontró que las líneas de hierro ocurren después que unas de magnetita.

J. Benard⁴ atribuye el incremento del parámetro de la red de wustita a la influencia de impurezas, especialmente de manganeso.

R. Collongues y G. Chaudron^{2,4} no observaron cambios en el parámetro de la red entre 570-480°C, en muestras conteniendo muy pocas impurezas. Ellos también observaron la aparición simultánea de líneas de hierro y manganeso.

G. Chaudron y R. Collongues^{2,4} examinaron la transformación de muestras de wustita bajo condiciones particularmente favorables, esto es, muestras de una sola fase obtenida por calentamiento de hierro puro en H₂-H₂O. Después de quitar el FeO de el metal sustrato, las muestras fueron calentadas al vacío a 450°C. Microfotografías tomadas en diferentes tiempos muestran que, a 450°C el hierro es precipitado primero. El hierro aparece como delgados filamentos en los bordes de grano. Se encontró que la estabilidad de la wustita es dependiente de la temperatura de formación del óxido y de la composición del mismo. Se encontró que la wustita rica en oxígeno es menos estable que la wustita rica en hierro.

El metal sustrato no actúa como centro de nucleación y la reacción pro

cede de la misma forma que con o sin escama.

Sin embargo, los mismos autores reportan¹⁷ precipitación de hierro en las fronteras de grano y en la interfase metal-óxido. Gradualmente, como procede la reacción, estos filamentos se mueven hacia el metal y simultáneamente, la magnetita aparece alrededor de los filamentos de hierro conforme la reacción se mueve. Finalmente, la descomposición procede en puntos aislados dentro de la región delineada de hierro, esto es, dentro de los granos.

R. Collongues, R. Sifferlen y G. Chaudron^{2,4}, siguieron el curso de la reacción por difracción de rayos X. Debajo de 480°C un retardo fue observado en la aparición de líneas de hierro, pero los mismos autores reportaron que entre 350-570°C el hierro y la magnetita precipitan casi simultáneamente. Debajo de 350°C, el proceso de descomposición permanece sin cambio, pero la rapidez de la reacción es sensiblemente más baja y depende de la descomposición y de la temperatura de precipitación de la wustita.

El examen micrográfico de muestras transformadas^{4,2} reveló una estructura perlítica de láminas alternadas de hierro y magnetita cuyo espaciamiento era fino a bajas temperaturas de transformación. A 540°C la estructura está formada por partículas gruesas de hierro con una marcada tendencia a juntarse.

La estructura perlítica es fina a 510°C y no puede ser observada por el microscopio óptico en aproximadamente 480°C, pero es posible observarla bajo el microscopio electrónico. En la región de los 400°C la estructura es inapreciable y a más baja temperatura, islas de magnetita son formadas.

W.A. Fisher, A. Hoffman y R. Shimada⁵ siguieron la descomposición de

las wustita debajo de 570°C por medio de dilatometría, rayos X, examen microscópico, análisis térmico diferencial y medición de la resistencia eléctrica, como una función de la temperatura y el tiempo. Los resultados de las pruebas de rayos X muestran que desde 180°C hasta arriba de 460°C, la reacción procede de acuerdo con las ecuaciones 2 y 3, esto es, el hierro precipitado después que la magnetita; en aproximadamente 480°C, la reacción general (ecuación 6), esto es, nominalmente hierro y magnetita precipitan simultáneamente y desde 500°C hacia arriba la temperatura de equilibrio por las ecuaciones 4 y 5. Los resultados de rayos X también muestran la interpretación de los observados cambios de volumen. Un incremento en el parámetro de la red representa una expansión; cuando el parámetro se mantiene constante no existe cambio de volumen, y, finalmente, una disminución del mismo parámetro trae consigo una contracción. Las curvas dilatométricas están dadas en las figuras 2, 3, y 4. Los estudios dilatométricos han mostrado que en 300°C, la reacción empieza con una contracción, pero a más alta temperatura el volumen se incrementa.

El análisis térmico diferencial indica que la reacción es pseudo-isotérmica (fig. 1). Se encontró que la resistencia eléctrica decrecía con la temperatura (cuando ésta es elevada), quizás, 200°C (en el inicio de la reacción) y 340°C se incrementaba y finalmente a temperaturas mayores que 340°C se encontró que decrecía. Estructura similar al tipo perlítico que fué encontrado por G. Chaudron⁸ y colaboradores, fue observada a la misma temperatura. Sin embargo, a 550°C los mismos autores⁵ reportaron que la estructura perlítica no se observaba. Las microestructuras observadas también mostraban que, en todas las temperaturas de descomposición, el hierro primario contenido en las muestras actuaban como nucleantes cuando la reacción empezaba.

W.A. Fisher y A. Hoffmann¹⁹ estudiaron el desdoblamiento de wustita -

al vacío. Muestras de wustita con hierro primario fueron enfriadas desde temperaturas de 1100°C y 640°C a temperaturas entre 145°C y 550°C. El valor final del parámetro de la rejilla después de examen con rayos X se encontró ser dependiente de la temperatura pero no del contenido de hierro al instante de enfriar. La máxima velocidad de descomposición ocurre a 480°C. Mecanismos similares a aquellos propuestos por W.A. Fisher y A. Hoffmann y R. Shimada ⁵, fueron observados en aproximadamente el mismo rango de temperaturas. Estructuras recordando perlita fueron observadas después de un período que dependía de la temperatura de transformación.

De acuerdo con la literatura disponible, la estructura tipo perlita -- aparece solo después de un período definido de tiempo que depende de la temperatura de transformación. El punto en que está estructura aparece varía considerablemente. Por ejemplo, W.A. Fisher y colaboradores ⁵ reportan que, para una temperatura de transformación de 450°C, la estructura perlítica en muestras enfriadas desde 640°C, toma un día en aparecer, mientras, si enfriamos desde 1100°C, ésta no es observada sino después de 16 días.

Aparentemente, la estructura tipo perlítico no aparece hasta que una fracción definida de wustita ha sido transformada.

En cuanto toca al presente trabajo, estructuras del tipo perlítico no fueron observadas a ninguna temperatura y la explicación puede ser considerada en la discusión de los resultados.

Los considerables trabajos ^{5, 6, 7, 19} realizados desde Benard ⁴; ² primero establecen que la wustita es inestable debajo de 570°C, mostrando clara

mente que la transformación de wustita está controlada por un proceso de nucleación y crecimiento de los precipitados de hierro y magnetita. Esto está resalado por el hecho de que la transformación empieza sólo cuando un cierto grado de subenfriamiento ha sido alcanzado. Este grado de subenfriamiento está grandemente influenciado por la velocidad de enfriamiento como es usual en procesos de nucleación.

Un punto importante en relación con el proceso de nucleación es los posibles sitios para la formación de núcleos de hierro y magnetita. El hierro es nucleado en irregularidades de la estructura semejante a límites de grano y también en la región de la interfase hierro-wustita. Cuando la reacción está cerca de la nucleación completa también ocurre dentro de los granos.

La magnetita es nucleada por el hierro formando una estructura similar a la perlita. Sin embargo, Paidassi¹⁶ fue incapaz de detectar hierro libre en muestras de wustita creciendo entre 700°C y 1000°C y bajo enfriamiento en aire en presencia de hierro. Aparentemente la discrepancia entre los experimentos de G. Chaudron, y R. Collongues y Paidassi está explicado por los modos diferentes en que sus experimentos fueron realizados. En los experimentos de G. Chaudron y R. Collongues^{4,2}, las muestras de wustita fueron calentadas a diferentes temperaturas bajo vacío y luego enfriadas a temperatura ambiente. En los experimentos de Paidassi, las muestras fueron enfriadas en aire a presión atmosférica.

Comparando ambos experimentos, puede ser concluido que en los trabajos de Paidassi, los iones de hierro difundían durante el enfriamiento al aire, regresando al centro del metal sin oxidar.

2.2 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO

En contradicción al hecho de que la wustita descompone debajo de 570°C, Moreau y Cagnet^{1 5} encontraron que la descomposición de la wustita es fácilmente retardada así como obtener un producto completamente no-magnético a temperatura ambiente. Sin embargo, es necesario sacar o hacer una distinción entre la verdadera reacción de descomposición y una precipitación pro-eutectoide de magnetita. Esta precipitación pro-eutectoide puede ser observada arriba o abajo de la temperatura de transformación.

Paidassi⁹ determinó las condiciones bajo las cuales la magnetita pro eutectoide aparece. Escamas formadas a temperaturas arriba de 900-970° C presentaban invariablemente el precipitado pro-eutectoide, y el enfriamiento más rápido fue insuficiente para prevenirlo, aunque se redisolvió después de recalentarlo por 30 minutos. El concluyó que la precipitación pro-eutectoide de magnetita no está afectada por la rapidez de enfriamiento; ésta solo depende de la temperatura y del contenido de oxígeno en la escama.

Habiendo hecho ésta distinción es posible discutir ahora el efecto de la rapidez de enfriamiento sobre la verdadera reacción de descomposición. Ha sido mostrado que la verdadera reacción es fuertemente dependiente de la temperatura y el tiempo. La rapidez de la reacción alcanza su máximo en las cercanías de 480°C y a 150°C toma la forma de una transformación tipo martensítico - en que la cantidad de fase transformada (precipitada) a una temperatura dada es independiente del tiempo.

La mayoría de los autores^{2, 4, 5} concuerdan en que la reacción eutectoide empieza después de 1 a 2 minutos dependiendo de la temperatura. Conse-

cuentemente, altos regímenes de enfriamiento son requeridos para observar la -- transformación tipo martensítico y para obtener un producto completamente no- - magnético a temperatura ambiente. La aparición de una capa descompuesta de - - wustita está asociada con escamas lentamente enfriadas.

2.3 INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE IMPUREZAS

La influencia de impurezas sobre la rapidez de descomposición de wustita ha recibido poca atención. R. Collongues, R. Sifferlen y G. Chaudron ⁴ atribuyen la irregularidad de la interfase metal-óxido a la presencia de impurezas. Estas impurezas obstruyen la difusión de los iones de hierro, causando así ta-- les irregularidades.

W.A. Fisher y A. Hoffmann ⁶ estudiaron el efecto del manganeso (II) - en el parámetro de la red durante la transformación de muestras de wustita.

El intervalo de concentración investigados fue entre 0.001% y 0.4% de MnO.

El efecto de la presencia de manganeso en el parámetro se vuelve observable solo a concentraciones muy altas, pero el efecto fue contrario a aquél esperado.

Para el mismo tiempo y temperatura de las muestras, el parámetro de la red decrecía, así como el contenido de iones manganeso se incrementaba.

Sin embargo, el valor final del parámetro fue cercano a aquellos encontrados.

En experimentos con muestras de wustita prácticamente libres de manga-

neso, aparentemente, el efecto principal consiste en una pequeñísima reducción de la reacción de descomposición de wustita.

E. Brauns, A. Rahmel y H. Christamann ²⁰ han estudiado que la temperatura límite de la estabilidad de la wustita, nominalmente, 570°C puede ser cambiada a más altas o más bajas temperaturas por metales y óxidos que forman soluciones sólidas con la wustita, magnetita y/o hierro. El desplazamiento de la temperatura de equilibrio entre hierro, wustita, magnetita y oxígeno, está condicionado por un cambio en las actividades del hierro, wustita y manganeso. Experimentos llevados a cabo por los mismos autores, han mostrado que con aleaciones hierro-cromo, hierro-níquel, hierro-manganeso, etc., esa wustita es inestable a temperaturas arriba de 570°C en escamas crecidas en aleaciones hierro-cromo, hierro-níquel, y, en cambio, en escamas crecidas en aleaciones hierro-manganeso la temperatura de equilibrio entre wustita, magnetita, hierro y oxígeno -- fue abatida. El desplazamiento más marcado fue en las escamas de hierro-níquel. Por ejemplo, en una aleación 3.2% de níquel la wustita es estable arriba de -- 640°C, mientras que con 21.2% de níquel, la correspondiente temperatura de equilibrio fue 680°C. En escamas de aleaciones hierro-manganeso conteniendo 3.2% -- de manganeso la temperatura de estabilidad de la wustita se encontró ser de 20--30°C más baja.

2.4 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE OXIGENO

El diagrama de fase del sistema hierro-oxígeno, muestra que inicialmente el contenido de oxígeno del FeO se incrementa uniformemente con la temperatura. Hay evidencia experimental que la wustita rica en oxígeno es menos estable que la wustita rica en hierro. También, se ha mencionado que en escamas formadas arriba de 970°C era imposible evitar la formación de magnetita pro-eutectoi

de, aún cuando sean altas velocidades de enfriamiento.

Aparentemente, el contenido de oxígeno es el factor más importante para determinar la estabilidad de la wustita.

2.5 INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE HIERRO

La influencia de la presencia de hierro ha sido considerada por varios autores. G. Chaudron y R. Collongues⁴ reportan que, el curso de la reacción no es afectado por la presencia de metal sustrato. Sin embargo, como se muestra en la sección 2.6, parece que, algún efecto puede ser observado al menos en escamas delgadas.

2.6 INFLUENCIA DEL ESPESOR DE ESCAMA SOBRE LA RAPIDEZ DE DESCOMPOSICION

La influencia del espesor de escama sobre la rapidez de descomposición fue investigada por V.H. Kudielka⁸. Capas delgadas de wustita en una base de hierro fueron preparadas por oxidación de hierro de alta pureza a 800°C. Las muestras de 1 a 8 fueron entonces puestas en contacto con hierro hasta el equilibrio. Los ejemplares fueron calentadas al vacío a 300°C y luego templadas. Las mediciones del parámetro de la red fueron hechas por rayos X después de cada tratamiento. Los resultados mostraron que, para capas delgadas de wustita en contacto con hierro la reacción eutectoide se aceleraba debido a la corta trayectoria de difusión del hierro nucleado en la superficie metálica. El proceso se hace más lento cuando la escama incrementa su espesor debido a que la trayectoria de difusión para los iones de hierro es más grande.

E.A. Gulbransen¹⁸ también estudió la influencia del espesor de escama en la rapidez de descomposición. El llegó a la misma conclusión Kudielka, esto

es, la rapidez es mayor para muestras más delgadas, pero él no cita el espesor de sus ejemplares.

También V.H. Kudielka examinó la influencia del tamaño de grano, llevando a cabo experimentos en muestras cuyos granos fueron pequeñas de a 300° C. Las muestras fueron examinadas por difracción de rayos X usando la técnica de Guinier en platos de óxido de 1 a 8 de espesor. Se encontró que la separación del hierro empieza primero con capas más delgadas.

2.7 EXPLICACION DEL MECANISMO DE LA REACCION

Una explicación del curso de la reacción fue explicada en términos de la teoría de vacancias, donde la precipitación de hierro ocurre después de que la magnetita eléctricamente neutralizada debe ser mantenida por el consumo de cavidades de electrón y vacías de acuerdo a la reacción.



Este mecanismo considera el incremento observado en el parámetro de la red y también la resistencia eléctrica. De acuerdo con la reacción de arriba, el número de vacancias de ión hierro en la wustita se vuelve más bajo cuanto se incrementa el contenido de hierro y, consecuentemente la constante de la red se incrementa. Simultáneamente, la resistencia eléctrica de la wustita se incrementa porque la concentración de defectos electrónicos reducen.

Similarmente, cuando la precipitación de hierro empieza antes que la de magnetita, cada celda elemental que no posee vacancias forma un átomo de hierro con la formación simultánea de una vacancia de ión hierro Fe y 2 iones --

trivalentes ocupan el lugar de los dos bivalentes iones hierro:



En esta reacción, la concentración de vacancias de hierro y huecos - - electrón son incrementadas, consecuentemente, la constante de la red y la re sistencia eléctrica decrece.

CAPITULO III

TECNICA EXPERIMENTAL

DESCRIPCION DEL EQUIPO

3.1. HORNOS.

Para el trabajo experimental se construyeron dos hornos de resistencia. Los hornos son de forma cilíndrica con doble coraza metálica. Se usó como crisol o cámara de trabajo un tubo de alúmina recristalizada cuyas dimensiones son: longitud de 63 cm. y diámetro interno de 7 cm. La primera coraza o coraza interior con una longitud de 60 cm. y de 15 cm. de diámetro, la coraza exterior con la misma longitud que la anterior solo que con un diámetro de 30 cm. Las corazas se construyeron de lámina de acero calibre 22 que roladas y soldadas cilíndricamente.

Entre la coraza exterior y la coraza interior y entre esta y el tubo de alúmina cristalizada se coloca magnesita en polvo de manera que sirviera como aislante. En la parte superior e inferior se colocaron tapas de asbesto en forma de anillos y se sujetaron por medio de tornillos mediante unas escuadras con rosca que estaban fijas en las corazas externas. El sello de las tapas de asbesto se hizo con cemento mortero de alta alúmina.

Los dos hornos fueron contruidos de igual manera a excepción de la resistencia eléctrica, puesto que las temperaturas de trabajo, ya que uno trabaja

en el intervalo de 900-1200°C y el otro 560-650°C. Aunque para ambos se uso el mismo elemento calefactor (alambre de Kantal). Se eligio el uso de Kantal debido a sus excelentes propiedades térmicas.

De acuerdo con los datos del Manual Kantal y para este tipo de hornos de porcelana la energía que se requiere para un horno pequeño, depende primeramente del tamaño del horno y de la temperatura máxima de trabajo.

De acuerdo con los datos del manual Kantal la carga térmica se determina de acuerdo con la relación de volúmenes de cámaras de trabajo y energía en kilowatts, en nuestro caso con un volumen de aproximadamente 2.5 dm^3 la energía necesaria es de 2.0 Kw, pero debido a que en nuestro caso se tiene un horno abierto por los dos extremos con pérdidas elevadas de calor, además se desea que el calentamiento sea rápido y uniforme se decidió tomar 3.0 Kw. El voltaje de diseño es de 210-230 volts. Con los datos anteriores se procedio a calcular la resistencia de allí la longitud necesaria para tener esa resistencia. Para el enrollamiento del segundo horno se construyó una espiral, colocando una varilla de 10 mm. de diámetro en el cabezal de un torno de tal manera que al girar la varilla el alambre de kanthal se enrollara en la varilla y formar un resorte de 100 cm. de largo, como el diámetro del alambre es de 1.- mm. esto da un total de 770 vueltas aproximadamente. Para poder apreciar mejor vease figuras en en apéndice.

3.2. LOCALIZACION DE LAS ZONAS CALIENTES Y FRIA DEL HORNO.

La localización de la zona caliente del horno se realizó midiendo la temperatura cada 2 cms a lo largo del horno por medio de un termopar: Así se encontro una región de 8 cm de largo con una variación de $\pm 5^\circ\text{C}$. De igual mane

ra se encontro la zona de mas baja remperatura.

3.3. TERMOPARES.

Se utilizó un termopar fijo en la parte inferior de cada horno para tener un control general del horno ,dicho termopar de cromel -alumel un termopar - de Pt-Pt 13% Rodio fue soldado a cada una de las muestras. De esta manera se - obtiene un registro contínuo de temperatura y exacto donde se encuentra la muestra. El termopar de Pt-Pt 13% de Rodio se construyó con alambres de Pt y de Pt con 13% de Rodio, se hicieron pasar por un aislador bifilar de cuarzo de aproximadamente 50 cm de largo y después con aisladores de porcelana fueron cubiertos y llevados a unas terminales y sus respectivos alambres de extensión.

3.4. SOPORTE DE LAS MUESTRAS.

Dos muestras fueron oxidadas en cada experimento (una de ellas estaba- como ya se dijo soldada al termopar de Pt-Pt 13% de Rodio) una para prueba de - decapado y la otra para examen metalográfico. Las muestras se colgaron en un - gancho de cuarzo y un alambre de Nicromel pero debido a la fragilidad del cuar- zo, se cambio por un doble alambre de Nicromel el ensamble se puede ver en la - figura 4.

3.5. CONTROL DE TEMPERATURA.

Para los termopares fijos en la parte inferior de los hornos se tenían unos controladores Phillips de Cromel-Alumel que trabajan en un rango de 0-1200 °C. Para el control contínuo de las muestras el termopar de Pt-Pt 13% Rh esta- ba conectado a un regulador de dos canales marca Linseis. Se usó regulador de-

dos canales para poder registrar simultáneamente la temperatura del horno y del espécimen.

3.6. MUESTRAS DE HIERRO Y ACERO

ANÁLISIS QUÍMICO.

Las muestras de acero de bajo carbono (acero 1008-1010) cuyo análisis-espectrográfico indicaba que elementos como B, Nb, Al, Cu, Ni, Mn, se encontraban en concentraciones menores de .02%. Para hierro puro además los elementos C, Si, Mn se tenían concentraciones menores de .02%.

DIMENSIONES DE LAS MUESTRAS.

Se usaron placas de forma rectangular de 2.5 cm de largo y 1.8 cm de ancho y 3 mm de espesor en uno de los extremos se les hizo un orificio de 2 mm de diámetro a fin de poderlas sujetar.

3.7. CONDICIONES EXPERIMENTALES.

TEMPERATURA DE OXIDACION.

Se trabajó en el rango de 900-1200°C, dicho rango fue escogido debido a que la mayoría de los procesos de manufactura del acero son llevados a cabo en ese rango.

TIEMPO DE OXIDACION.

El espesor de la escama fue calculado para diferentes temperaturas y -

tiempos usando los datos dados por Hauffe, de la constante velocidad de oxidación. Tiempos de oxidación de 4 horas a 1000°C, 2 horas a 1100°C, 1 hora a 1150°C y 35 minutos a 1200°C.

TEMPERATURA DE TRANSFORMACION.

La wustita se descompone debajo de 570°C, los experimentos fueron realizados en el intervalo de 260-570°C.

TIEMPO DE REACCION.

De acuerdo con los datos existentes la descomposición empieza después de 2 ó 3 minutos y finaliza después de 2-3 horas. Por lo tanto los experimentos fueron realizados en estos límites, unas pocas pruebas hechas en períodos más largos de tiempo.

3.8. TECNICA EXPERIMENTAL.

El procedimiento experimental fue demasiado simple. Antes de soldar a el Pt-Pt 13% Rh unas de las muestras fue limpiada en acetona, para desengrasarla pero las muestras no fueron desbastado, las dos muestras fueron colgadas por medio de un doble gancho y junto con los termopares, fueron colocados a la mitad de la zona caliente y mantenidas ahí por el tiempo requerido. Después las muestras fueron bajadas a la zona de reacción y dejadas ahí hasta que el tiempo seleccionado de descomposición fue alcanzado. Inmediatamente las muestras oxidadas fueron sacadas del horno y enfriadas por corrientes hasta temperatura ambiente. El aire fue enfriado con hielo seco, las muestras fueron preparadas in mediatamente para examen metalográfico.

3.9. PREPARACION DE LA MUESTRA PARA EXAMEN METALOGRAFICO.

En general, las escamas son frágiles y tienden a romperse ó descascararse en el enfriamiento. Ellas son por lo tanto, muy susceptibles a efectos de presión y temperatura como son aquellos involucrados en montaje convencional en baquelita. Las muestras oxidadas fueron así montadas para examen metalográfico usando resina epóxica. El montaje del molde fue hecho desde un tubo de 5-cm de longitud y 2.5 cm de diámetro interno en donde un tapón de hule fue colocado con uno de los extremos. Las muestras oxidadas fueron colocadas verticalmente en uno de los extremos dentro del molde y la resina vertida hasta cubrir la muestra. El molde y su contenido fueron sometidos a vacío por 10 minutos -- usando un desecador de vacío conectado a una bomba de vacío. Este procedimiento desgasifica la resina y también remueve el aire de los poros y cavidades en la escama. La presión producida al eliminar el vacío inyectar la resina dentro de las cavidades desgasificadas. Los moldes fueron desbastados en lijas 120, - 240, 320, 400 y 600. Después de la limpieza de la superficie las muestras fueron atacadas en solución de Nital 2% para revelar la interfase wustita-magnetita. Aquellas muestras que desarrollaban rápidas condiciones de ataque fueron atacadas en solución de Nital más diluida.

CAPITULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la primera parte de este trabajo experimental los ensayos fueron emprendidos a investigar la transformación de wustita desde 250°C hasta más de -- 520°C. El exámen metalográfico de la wustita transformada confirmó muchas de -- las características de la cinética de reacción y la morfología de las escamas -- transformadas ya reportadas en la literatura. Subsecuentemente la importancia de la cinética de reacción y microestructuras observadas serán resumidas.

La microestructura de escamas producidas por oxidación a alta temperatura de especímenes de hierro en aire consiste de tres capas, conocidas como -- hematita, magnetita y wustita Ver. fig. 1 . La capa de wustita muestra alguna -- porosidad y consiste de partículas de magnetitas colocadas en una matriz de wus tita.

La separación de escamas y metal fue completa en algunas muestras (fig. 2), pero en la mayoría de ellas una escama adherente cubriendo muchos lugares -- ambas caras en la superficie del metal. La ruptura de escamas adyacentes a el -- metal sustrato posiblemente ocurrió durante el enfriamiento debido a las tensio -- nes originadas por diferencias en expansión térmica entre el metal y la escama.

La descomposición eutectoide parece ser empieza cerca de la interfase -- wustita-magnetita donde el contenido de oxígeno es más alto y entonces se mueve

gradualmente hacia el metal tal como la reacción procede. Esto demuestra que cuando se tiene el más alto contenido de oxígeno la wustita es menos estable. Mediciones de la profundidad de transformación de la capa de wustita en especímenes descompuestos a diferentes tiempos y temperaturas mostraron que la reacción empieza después de 2-3 minutos. Pero como la velocidad de reacción es lenta y toma un gran tiempo para ser completa. Por ejemplo, en figuras 3 y 4 -- son mostradas las microestructuras, a diferentes ampliaciones, de un espécimen transformado por 4 horas a 250°C, el grueso de la capa de wustita muestra magnetita precipitada pero aquellas áreas cerca del metal no han sido transformadas del todo. Esto nuevamente indica que la wustitas ricas en hierro no son fácilmente transformadas.

Los resultados citados arriba muestran que la estabilidad de la wustita varia con la estequiometria. Consecuentemente, la determinación de un diagrama tiempo temperatura no es posible porque existe en gradiente de concentración a travez de la capa de wustita. Una representación ideal de la reacción de transformación requeriria un juego de diagramas tiempo-temperatura, un diagrama para cada composición particular. Dado que la idea de este trabajo fue estudiar la transformación de wustita en escamas crecidas a alta temperatura en un metal sustrato, como en el calentamiento de acero para forjarlo, rolarlo o para tratamiento termico, la construcción de diagramas adecuados de tiempo-temperatura no fue intentado. Lo extenso de la transformación de capas de wustita, indicado por mediciones lineales de la profundidad de la zona de precipitación-- fue probado contra diagramas T.T.T. previamente reportados en la literatura -- (Fig. 5) en orden de obtener una indicación burda del inicio del tiempo de reacción y la cantidad de wustita involucrada en la reacción a diferentes -- tiempos y temperaturas. Uno muestrado en la Fig. 5 puede ser usada en la discusión de los resultados de el presente trabajo. El mismo diagrama es mostrado

en la Fig. 6 con el ciclo térmico de experimentos seleccionados.

En la precipitación pro-eutectoide partículas de magnetita estuvieron siempre presentes en escamas transformadas. Experimentos con diferentes medios de enfriamiento fueron realizados para investigar si es posible suprimir esta reacción. Los medios de enfriamiento probados fueron como sigue: aire quieto, aire soplado, aire frío soplado y agua las diferentes velocidades de enfriamiento son mostradas gráficamente superpuestas a el diagrama tiempo-temperatura - - (Fig. 6). La velocidad de enfriamiento más rápida se obtuvo con agua agitada. El tiempo de enfriamiento obtenido con agua agitada fue menor de 20 segundos. El exámen de microestructuras siempre mostró la presencia de magnetita pro-eutectoide ejemplos de microestructuras mostrando solo magnetita pro-eutectoide - son dados en las Fig. 7 . El espécimen mostrado en la Fig.7 fue enfriado a temperatura ambiente con aire frío soplado.

Magnetita precipitada puede ser vista en la mayor parte de la capa de wustita excepto en la porción adherente a el metal sustrato. Unos pocos experimentos realizados a temperaturas arriba de 570°C también mostraron la misma reacción pro-eutectoide. Parece ser que no es posible suprimir la reacción pro-eutectoide en escamas crecidas entre 1000 - 1200°C. Los resultados experimentales de arriba esta en acuerdo con los resultados reportados por paidassi⁴⁴.

41. PRUEBAS DE DECAPADO

El comportamiento al decapado de dos especímenes mostrando una veta de magnetita en la interfase metal-escama fue probada en HCl 50:50a 40°C y comparado con unos observado en una escama cuya estructura no mostró tal veta de magnetita adherida a el metal sustrato.

En la prueba realizada ambas, replica y espécimen montado fueron deca-
padas por 1 minuto bajo las condiciones arriba citadas. El exámen metalográfi-
co de la replica mostró que el ácido siempre penetraba a través de las grietas-
y orillas en la capa de óxido externa y atacaba rápidamente la capa de wustita-
la capa externa hematita se encontró ser muy difícil de atacar por el ácido.

Los especímenes montados fueron redesbastados como se describe en la -
sección 3.5 y luego decapados bajo las condiciones ya mencionadas. El exámen -
metalográfico de la escama decapada mostro claramente que la veta de magnetita-
en la interfase metal-escama permaneció sin atacar por el ácido como se puede -
ver en la Fig. 6 . Un reconocimiento de barrido electrónico, donde los micro
-rafias muestran en las Fig.s 6 a 8 . Todas ellas muestran la región cerca-
de la interfase metal-escama a diferentes aumentos. Una muestra en la Fig. -
es la misma microestructura mostrada en Figs. 7 y 8 la veta de magnetita -
puede ser claramente vista en las Figs. 6, 7 y 8 . Aquellas mostradas-
en Figs. 5 y 7 solo muestran magnetita residual que viene del ataque-
de la wustita descompuesta.

C O N C L U S I O N E S

1. La precipitación Proeutectoide no puede ser suprimida, pero en enfriamientos lentos, ésta puede ocurrir exclusivamente en la capa primaria de magnetita evitando así una segunda fase dispersa en la Wustita.
2. La formación de una veta de magnetita adherida a la superficie del metal puede ser evitada por enfriamientos rápidos suficientes para prevenir la reacción eutectoide arriba de 460°C .
3. Los resultados de la transformación indican que la formación de una veta de magnetita en la interfase metal-escama fue observada solo después de la descomposición entre 460° - 520°C .
4. Velocidades de enfriamiento lentas pueden favorecer la reacción eutectoide y la formación de magnetita en el metal sustrato.
5. La capa de magnetita adherente sobre la superficie del metal no es fácilmente atacada y removida por procedimientos de decapado normal y puede dejar defectos superficiales.

RECOMENDACIONES PARA FUTUROS TRABAJOS

1. Un estudio similar a el presente trabajo pero usando hierro conteniendo impurezas y elementos aleantes.
2. Experimentación para establecer si una combinación de enfriamiento lento abajo de 570°C y temple desde 570°C hasta temperatura ambiente. Es to posiblemente suprima el precipitado proeutectoide en la capa de Wustita.
3. La estabilidad de la wustita debe ser investigada en todo el rango de -- composición, poniendo especial atención a la parte del FeO rica en hierro del diagrama de equilibrio Fe-O .

CALCULO DE LA RESISTENCIA DEL HORNO

De acuerdo con el manual de Kantal existe una relación entre el volumen del horno y la energía necesaria para lograr determinada temperatura. Para este caso se ocuparon temperaturas maximas de 1200°C. El volumen de la cámara de trabajo es:

$$V = \pi r^2 h$$

$$\pi = 3.1416$$

$$r = 0.35 \text{ dm}$$

$$h = 6.3 \text{ dm}$$

$$V = 2.4 \text{ dm}^3$$

Para este volumen corresponde una energía de 2.0 km. aproximadamente. Debido a que tenemos un horno abierto por ambos extremos con las consiguientes pérdidas elevadas de calor, además de que, se necesitaba un calentamiento rápido se decidio usar 3.0 Kw como base de cálculo. El voltaje de diseño es de 210 - 230 volts. De aqui la resistencia necesaria es de acuerdo -- con la ley de OHM:

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{y de aqui} \quad I = \frac{P}{V}$$

$$P = 3000 \text{ watts}$$

$$V = 220 \text{ Volts}$$

$$I = \frac{3000}{220} = 13.6 \text{ amperes}$$

$$R = \frac{220}{13.6} = 16.1 \text{ ohms}$$

de aqui para calcular la longitud necesaria

$$R = \rho \frac{L}{A}$$

R = Resistencia 16.1 ohms;

Diametro del alambre = 1.3 mm.

$$A = 1.54 \text{ mm}^2$$

$$^*\rho = 1.39 \text{ ohm mm}^2; \quad L = \frac{RA}{\rho}$$

L = 18 metros

* Dato de tablas

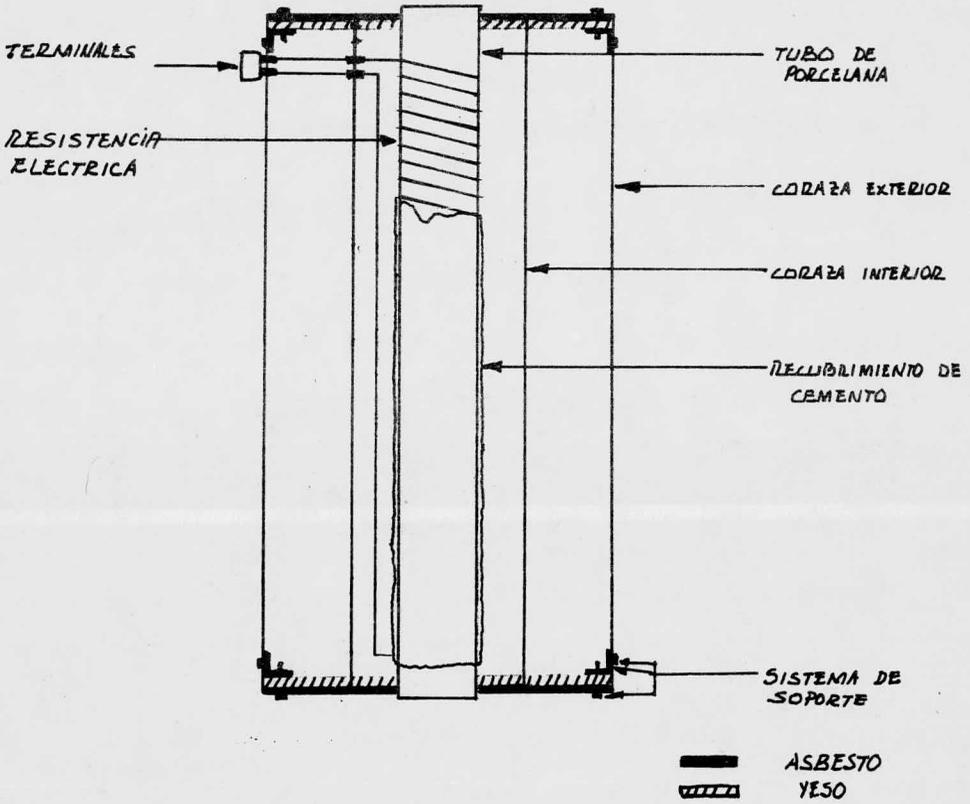


FIG. 1 Esquema del horno

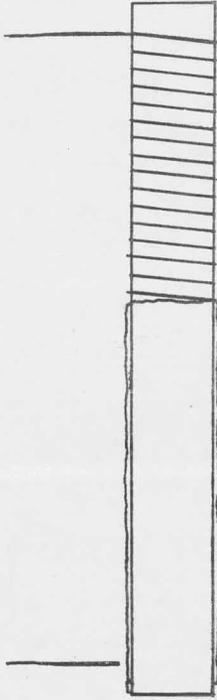


FIG. 2 Aspecto de la resistencia sencilla

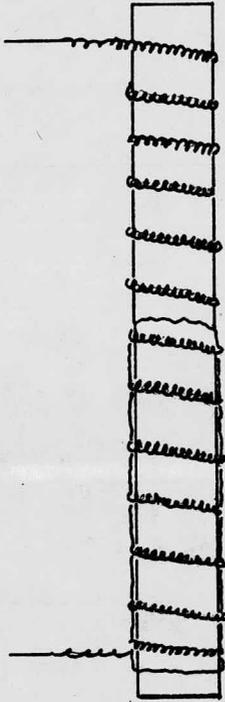
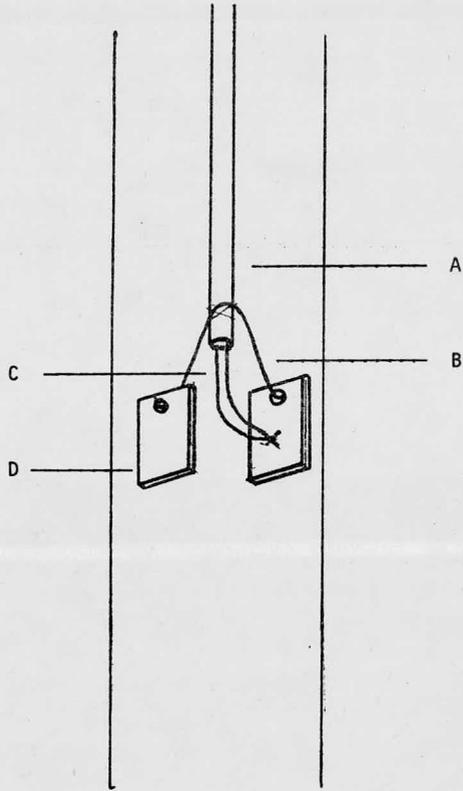


FIG. 3 Aspecto de la resistencia en espiral



- A Aislador bifilar de cuarzo
- B Gancho metalico
- C Termopar
- D Muestra

FIG. 4 Soporte de las muestras

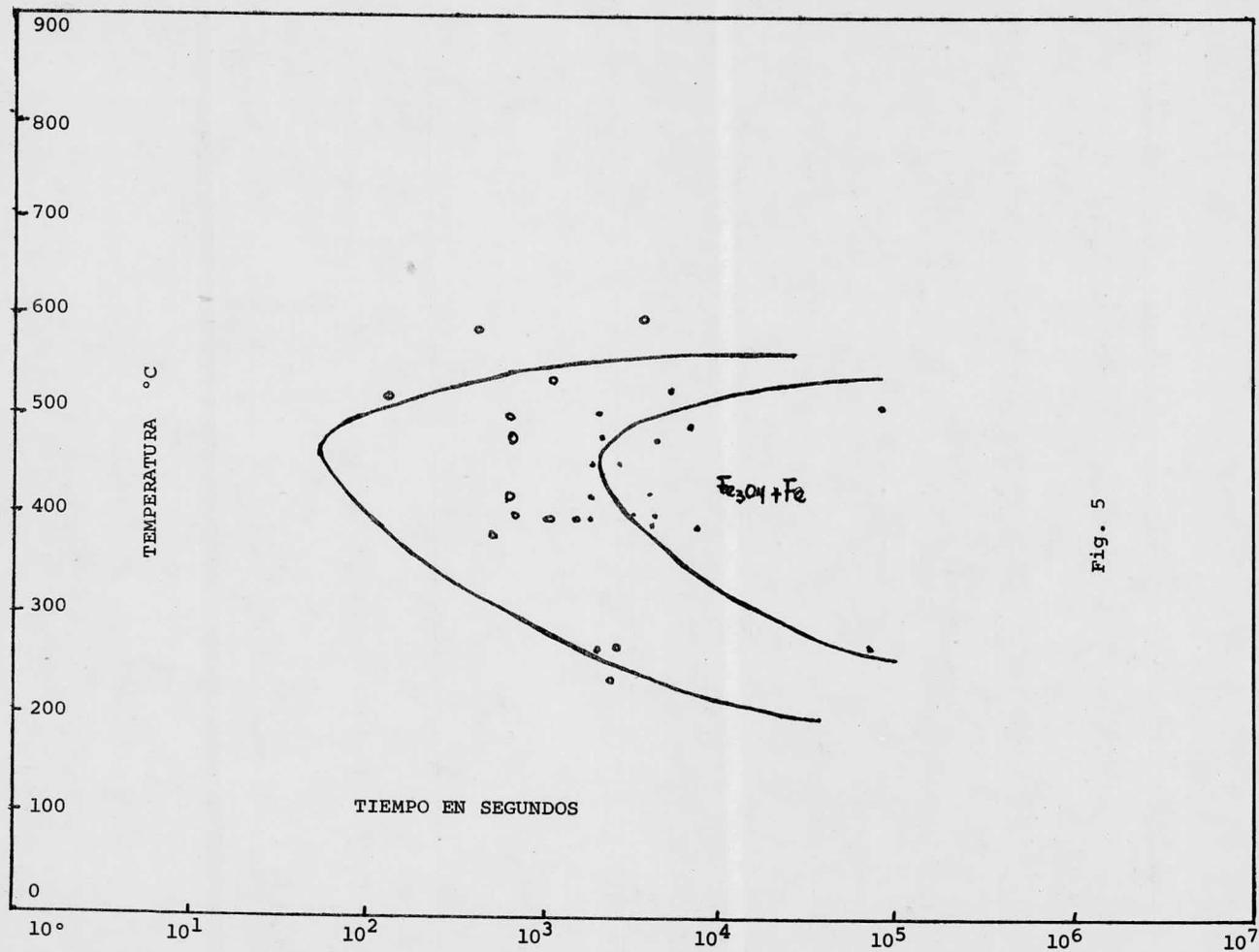


Diagrama tiempo-temperatura con el ciclo térmico de experimentos seleccionados.

Exp. No. 1.- Oxidado por 35 minutos a 1200°C, sacado del horno y enfriado hasta temperatura ambiente.

Exp. No. 2.- Oxidado durante 35 minutos a 1200°C, sacado del horno y enfriado con aire frío soplado hasta temperatura ambiente.

Exp. No. 3.- Oxidado durante 35 minutos a 1200°C, sacado del horno y templado con agua.

Exp. No. 4.- Oxidado por 35 minutos a 1185°C, enfriado en el horno y dejado durante 10 minutos a 520°C

Exp. No. 5.- Igual que el anterior pero transformado durante 34 minutos a 500°C

Exp. No. 6.- Oxidado durante 35 minutos a 1200°C, enfriado en el horno y mantenido por 90 minutos a 250°C

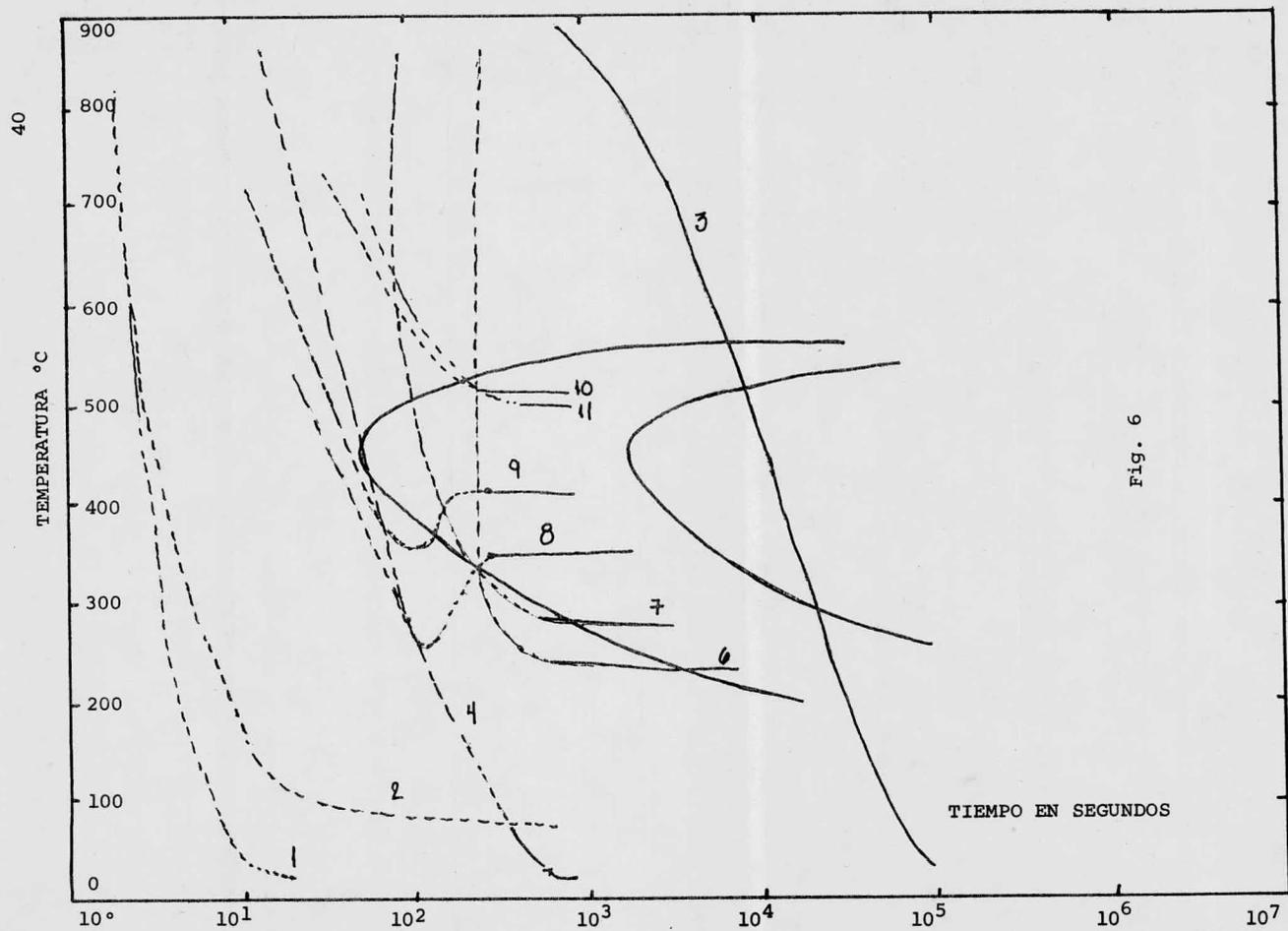
Exp. No. 7.- Como el experimento anterior pero transformado por 4 horas

Exp. No. 8.- Oxidado durante 35 minutos a 1200°C, sacado del horno, enfriado con aire quieto hasta 350°C, luego introducido al horno a esa temperatura y transformado por espacio de 30 minutos.

Exp. No. 9.- Igual al anterior pero transformado a 500°C

Exp. No. 10.- Igual que al anterior pero la transformación se llevó a cabo a 400°C

Exp. No. 11.- Como el anterior pero transformado a 525°C



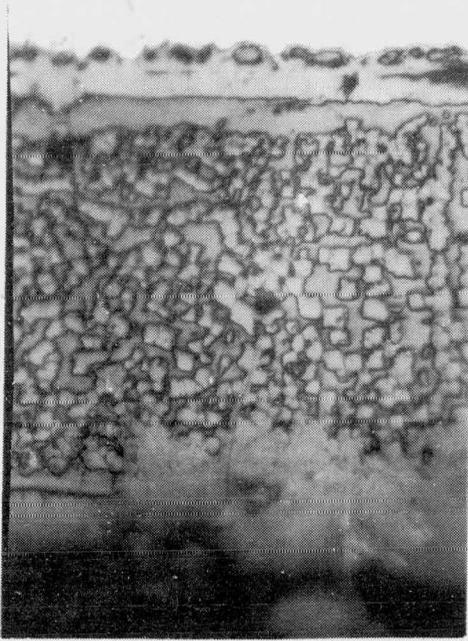


Foto 1.- Vista de las tres capas de óxido de hierro (hematita, magnetita y wustita)

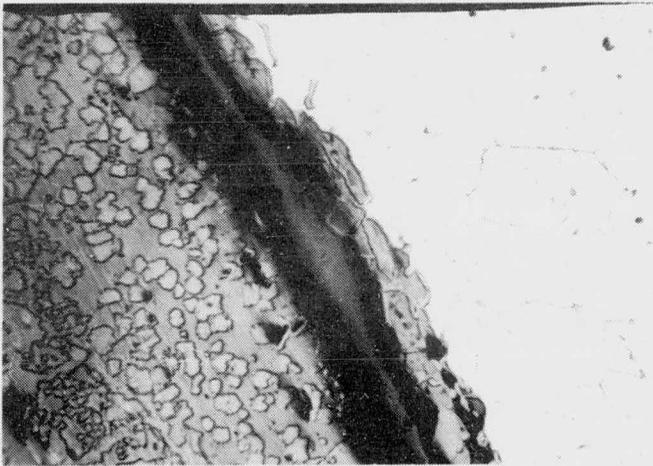


Foto 2.- Zonas de separacion entre el metal y el óxido con zonas de adherencia.

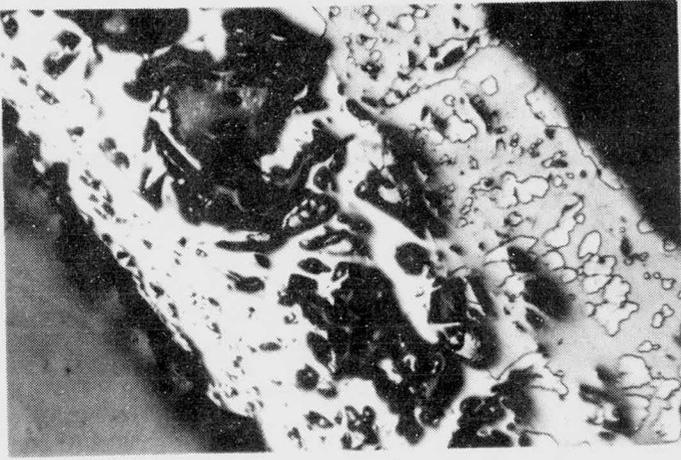


Foto 3.- Zona de transformación

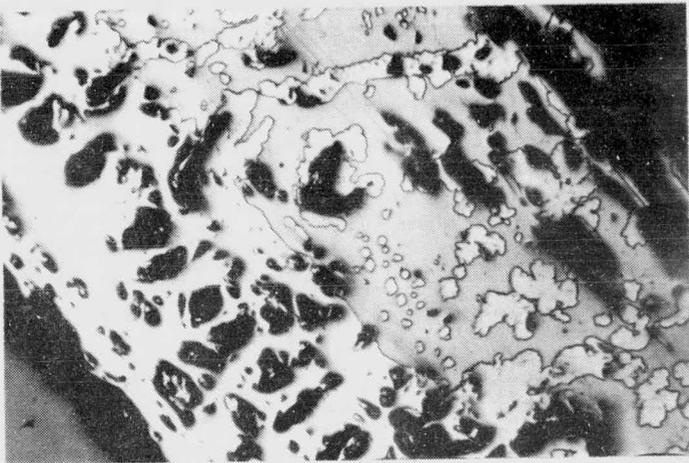


Foto 4.- Zona de transformación

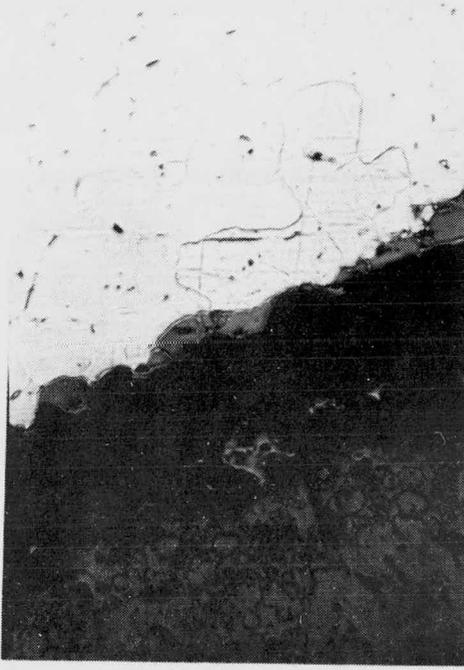


Foto 5.- Muestra magnetita proeutectoide en la zona del óxido.



Foto 6.- Detalles adicionales de la interfase metal-óxido.



Foto 7.- Detalles -
adicionales de la -
interfase metal-óxi
do.



Foto 8.- Detalles -
adicionales de la -
interfase metal-óxi
do.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- S. Garber
J. Iron Steel Inst.
(1959) pp. 153-160
- 2.- R. Collongues, R. Sifferlen and G. Chaudron
Rev. Metal.
(1953), 50, pp. 727-736
- 3.- L.B. Pfeil
J. Iron Steel Inst.
(1931), 123, pp. 237-258
- 4.- G. Chaudron and R. Collongues
Rev. Metal.
(1951), 48, pp. 917-921
- 5.- W. A. Fischer, A. Hoffmann and R. Shimada
Arch. Eisenhut.
(1956), 27, pp. 521-529
- 6.- W. A. Fischer, A. Hoffmann
Arch. Eisenhut
(1959), 30, 15-22
- 7.- V.H. Kudielka
Arch. Eisenhut.
(1967), 38, pp. 470-483
- 8.- V.H. Kudielka
Arch. Eisenhut
(1970), 41, pp. 55-59

- 9.- J. Paidassi
Acta metall
(1955), 3, pp. 441-447
- 10.- K. Hauffe
Oxidation of Metals
Plenum Press , New York 1966
- 11.- O. Kubaschewski and B. E. Hopkins
Oxidation of metals and Alloys
Butterworths, London 1965
- 12.- U. R. Evans
The Corrosion and Oxidation of Metals
E. Arnold Ltd. London 1962
- 13.- H. J. Engel and F. Weber
Acta Metall
(1957), 5, pp. 695-702
- 14.- F. Peters and K. J. Engell
Arch. Eisenhut.
(1959), 30, pp. 275
- 15.- A. Muan
Am. Ceram. Soc. Bull.
(1958), 37, pp. 121
- 16.- J. Paidassi
Rev. Metall
(1951), 52, pp. 869
- 17.- R. Collongues and G. Chaudron
Rev. Metall
(1952), 49, pp. 699