

25
2/1/85



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

INFLUENCIA DE LAS INCLUSIONES NO-METALICAS DEL TIPO
MnS, CaS, (Mn,Ca)S EN LA CINETICA DE CORROSION DE ACEROS

Tesis

Que para obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P r e s e n t a

JOSE GUILLERMO NORIEGA GUZMAN



México, D. F.

1985



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

I	SUMARIO	1
II	INTRODUCCION	2
III	REVISION DE LA LITERATURA	4
IV	TECNICAS EXPERIMENTALES Y MATERIALES USADOS	22
V	RESULTADOS Y DISCUSION	30
VI	CONCLUSIONES	61
VII	BIBLIOGRAFIA	62
VIII	APENDICE I	65

I SUMARIO

Esta investigación describe la influencia que tienen las inclusiones del tipo CaS y $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{S}$, presentes en aceros del tipo 1020 (ASTM) obtenidos a través del proceso de electrorefinación a través de sales (PRES), en el comportamiento de inicio de corrosión. Los resultados son comparados contra aquellos obtenidos en un acero 1020 fabricado por la vía convencional horno de arco eléctrico (HEA) conteniendo inclusiones tipo MnS . Se realizó la caracterización en cuanto a tamaño, distribución y composición química de las inclusiones. Los ensayos electroquímicos involucrados fueron los de técnicas potenciodinámicas tanto anódica como catódica en una solución de aereada de cloruros al 3% y de exposición del acero al potencial de corrosión en una solución de cloruros al 3%.

Los resultados y observaciones indican que las inclusiones del tipo CaS y $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{S}$ se comportan desde el punto de vista electroquímico más noblemente que la matriz que las rodea, lo que no sucede con el acero convencional.

Se concluye que las inclusiones del tipo $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{S}$ y CaS son especialmente efectivas en conferir una mayor resistencia a la corrosión localizada y especialmente las del tipo CaS , en los aceros no convencionales.

II INTRODUCCION

Es un hecho establecido que el acero se considere como un material compuesto que contiene una pequeña fracción - de volumen de material no metálico. Esto indica que las inclusiones no metálicas deben considerarse como una parte integral del acero.

Generalmente se presentan diferentes tipos de inclusiones no-metálicas en los aceros, las cuales son el resultado de las técnicas de manufactura. En general se sabe que el azufre de las inclusiones provoca un efecto perjudicial - en el comportamiento de la corrosión y de las propiedades mecánicas, aún cuando éste este presente en pequeñas cantidades. El comportamiento de la corrosión de inclusiones no-metálicas del tipo $(Mn, Ca)S$, CaS y MnS es por consiguiente de especial interés. Mientras el sulfuro de manganeso es resistente a la corrosión acuosa, el CaS se descompone en la presencia de agua a sulfuro de hidrógeno e hidróxido de calcio. Las propiedades de disolución del $(Mn, Ca)S$ dependen por lo tanto del contenido de calcio^(29,31).

El fenómeno de picado es probablemente uno de los tipos más perjudiciales y de mayor incidencia en corrosión por lo tanto, un conocimiento completo de éste fenómeno es nece-

sario para saber las condiciones entre: completa inmunidad, ataque y corrosión general. El picado es el caso extremo, - en el cual el ataque localizado puede ser confinado exactamente sobre la superficie. Este fenómeno de corrosión es particularmente importante, ya que en algunos casos ha existido - la perforación de uno de los componentes de una estructura - antes de que haya cualquier evidencia de pérdida de material por corrosión uniforme.

Generalmente una picadura se puede describir como una cavidad con el diámetro de la superficie casi igual o menor a la profundidad de la misma y ésta usualmente crece en la dirección de la gravedad.

En esta investigación se compara el comportamiento de inicio de corrosión en aceros al carbón 1020, desoxidados con varias cantidades de CaSi, (FeS). Los aceros desoxidados - con CaSi contienen inclusiones de aluminatos de calcio con bordes de (Mn,Ca)S y cuando se utilizó CaSi,(FeS) como desoxidante se indujo la precipitación del CaS. Estos aceros se comparan contra el acero al carbón 1020 que contiene inclusiones de MnS y (Mn, Fe)S. Este acero presenta una distribución de inclusiones de (Mn, Fe)S de menor tamaño.

III REVISION DE LA LITERATURA

a).- Origen de los sulfuros. En general, las inclusiones no-metálicas en el acero se agrupan en dos grandes categorías, óxidos y sulfuros, aunque otros tipos secundarios de inclusiones también están presentes. Las inclusiones también se pueden clasificar en tres grupos principales de acuerdo a su origen.

(a).- Inclusiones Primarias, las cuales se forman al reaccionar en el acero líquido, que precipitan directamente - como sólidos ó líquidos del acero antes o durante la solidificación.

(b).- Inclusiones secundarias, las cuales precipitan del acero durante el enfriamiento y solidificación, las cuales también pueden ser sólidas o líquidas.

(c).- Inclusiones exógenas, las cuales pueden ser el resultado de arrastre mecánico de escoria o refractario. Las inclusiones exógenas se presentan de muchas formas pero generalmente se caracterizan por: su gran tamaño, ocurrencia esporádica, forma generalmente irregular y constitución compleja. Por lo general éstas son óxidos de composición compleja.

Los sulfuros en el acero generalmente comprenden una o más de las fases FeS, MnS, CaS. Frecuentemente pueden encontrarse como mezclas de soluciones sólidas de otros elementos en el sulfuro⁽¹⁾.

i).- Sulfuro de Hierro-FeS. El sulfuro de hierro - FeS, ocurre en aceros deficientemente desoxidados. Este funde a 1190°C y forma un eutéctico con hierro gamma a 988°C⁽²⁾. La alta solubilidad de azufre en el hierro líquido, pero baja en el hierro sólido provoca la precipitación de FeS como un eutéctico durante la solidificación. Además, su punto de fusión es abatido a 940°C por la presencia de oxígeno, así el FeS tiende a formarse en los límites de grano del acero. Esto puede inducir el efecto conocido como quemado.

El FeS tiene una coloración característica, la cual hace relativamente fácil su identificación en ausencia de micro-análisis. Este es anisotrópico y tiene una estructura hexagonal. El diagrama de fase FeS-MnS indica una solubilidad limitada de MnS en FeS pero una extensa solubilidad de FeS en MnS⁽²⁾. El hecho de que exista una disminución clara en la solubilidad de FeS en MnS, al disminuir la temperatura, promueve la precipitación de agujas en el MnS en una forma similar a una estructura Widmstätten.

ii).- Sulfuro de Manganeso-MnS. El sulfuro de manganeso es el precipitado generalmente encontrado en muchos aceros y dependiendo de la relación Mn:S del acero y la velocidad de enfriamiento, éste puede contener grandes cantidades de FeS en solución. La difusión puede ocurrir durante el subsecuente recalentamiento para producir MnS el cual es virtualmente libre de hierro. La forma del MnS en un lingote es muy dependiente del grado de desoxidación del acero líquido. En general conforme el grado de desoxidación se incrementa, el cambio de morfología del sulfuro también se cambia del tipo I (globular) al tipo II (intergranular eutéctico) y al tipo III (facetado). Un alto grado de desoxidación no es solo el criterio de formación del MnS tipo III. Dahle⁽³⁾, por ejemplo, recientemente mostró que es necesario elevar la actividad del azufre en hierro por adiciones de carbón y/o silicio y fósforo para obtener el tipo III. Este último proceso, promueve la separación primaria de MnS y promueve la precipitación de inclusiones del tipo III. Licky⁽⁴⁾ y Yeo⁽⁵⁾ también presentaron una explicación similar. Una posible interpretación de las reacciones involucradas indican los siguientes modos de formación.

a).- MnS tipo I. Ocurre por la precipitación del acero fundido por una reacción monotéctica $L_1 \rightarrow Fe + L_2$, don

de L_1 es el metal fundido inicial rico en Fe y L_2 es un líquido rico en S, el MnS primeramente formado tiene un mayor contenido de oxígeno que el formado en la etapa posterior durante la solidificación. Cuando la matriz del acero esta solidificando, ocurre la formación de las inclusiones en el líquido rico en azufre y oxígeno, el MnS tipo I es frecuentemente asociado con óxido pero no es evidente que el MnS contenga oxígeno en solución sólida.

b).- El MnS tipo II, se ha considerado ser resultado de una reacción eutéctica pero actualmente se cree que éste resulta de una reacción monotéctica en la cual el MnS es precipitado como un líquido. La morfología, la cual tiene forma de racimos o semejante a un abanico, forma estructuras entre dendritas adyacentes y éstas tienen una gran similitud con un eutéctico.

c).- MnS tipo III, tiene una naturaleza facetada la cual es de forma octahedral de acuerdo con la estructura "f.c.c." Además las partículas precipitan en la región interdendrítica y su morfología indica que son precipitadas como sólidos (del líquido residual). Hay incertidumbre en el mecanismo de su formación, algunos investigadores creen que se debe a un eutéctico divorciado causado por el abatimiento del punto de solidificación del acero por los elementos aleantes⁽⁶⁾. Puesto

que su estructura es "f.c.c." y muchos sulfuros son ampliamente solubles en MnS, Kiessling (7,8,9), ha mostrado el grado de solubilidad de varios elementos en el MnS, Figura (1).

iii).- Sulfuro de Calcio-CaS. El sulfuro de calcio es una fase mucho más estable que el MnS, por tanto se espera formar CaS o (Mn,Ca)S en lugar de MnS, cuando calcio es agregado efectivamente al acero, el CaS precipita como partículas aisladas idiomorfas. El calcio tiene la habilidad de cambiar las propiedades del MnS para formar una solución sólida con Mn y S^(10,11), pues es relativamente raro formar CaS puro en los aceros. Las inclusiones no-metálicas tipo sulfuro, con varias cantidades de Mn y Ca en solución sólida, han sido observadas en diferentes tipos de aceros^(7, 12). Estas inclusiones están constituidas por un núcleo de aluminato de calcio precipitando el azufre en combinación con el manganeso y calcio en un anillo alrededor del aluminato de calcio, el cual es la primera fase que solidifica del baño⁽¹³⁾. Salter y Pickering han reportado una amplia solubilidad sólida entre MnS y CaS pero no observan una serie continua de soluciones sólidas, concluyendo que hay una región de inmiscibilidad en el sistema. Figura (2).

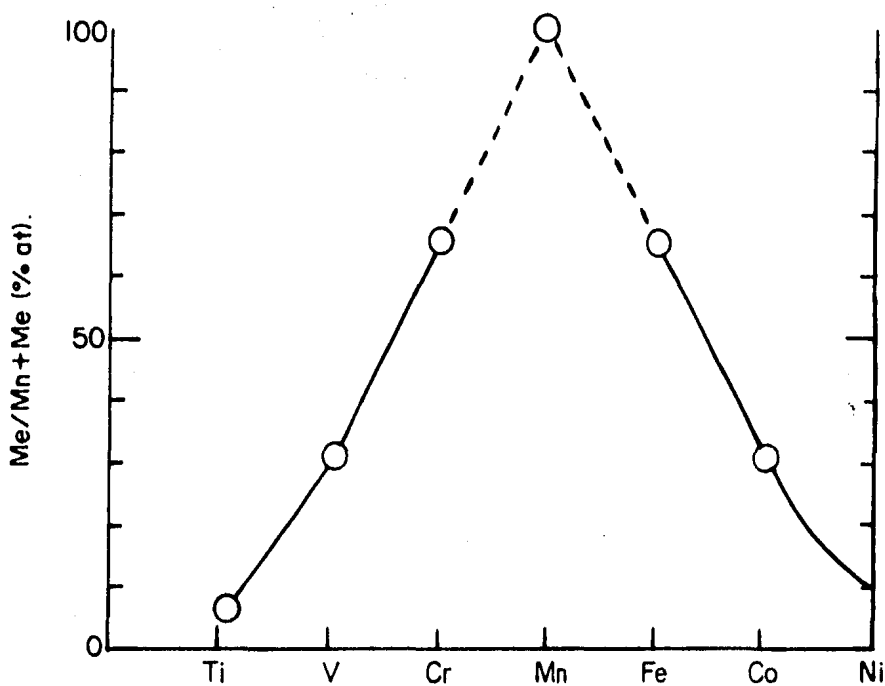


FIGURA 1. Solubilidad de varios elementos en el MnS.

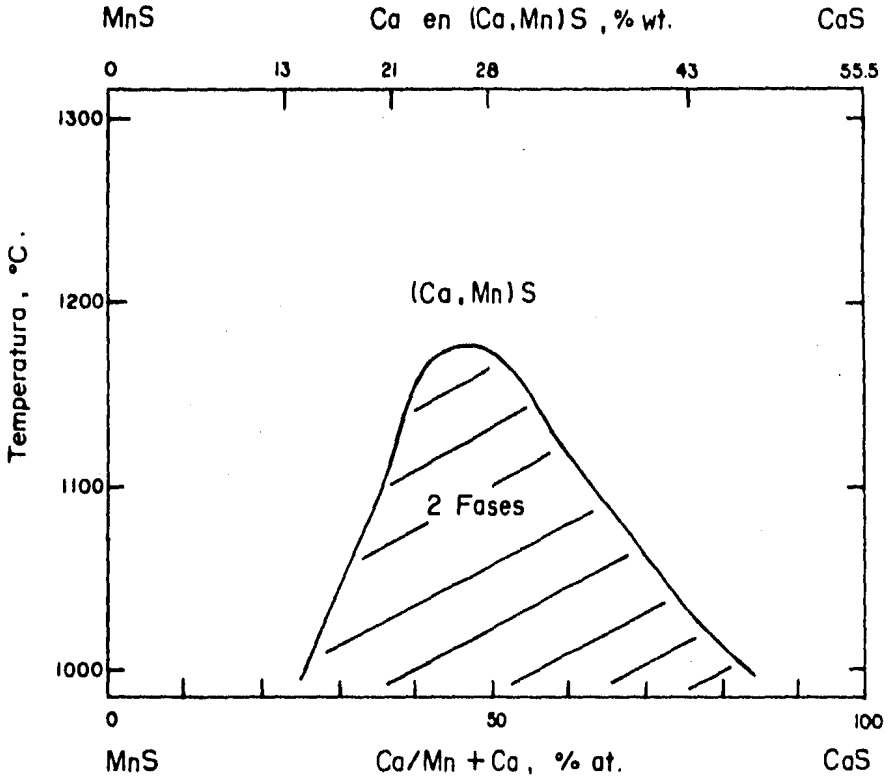
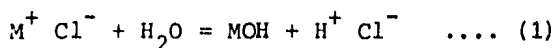


FIGURA 2. Extención aproximada de la región de inmisci-
bilidad en el sistema MnS-CaS.

b).- Inclusiones no-metálicas y el Picado. La corrosión por picado es un tipo único de reacción anódica. Es te es un proceso autocatalítico ya que en éste proceso de co rrosión se producen las condiciones necesarias dentro de la cavidad para estimular y continuar la actividad de la picadura. Como se muestra esquemáticamente en la Figura (3). Aquí el metal M esta siendo picado por una solución aereada de clo ruro de sodio. Rápidamente la disolución ocurre dentro de la picadura, mientras la reducción de oxígeno tiene lugar en superficies adyacentes. Este proceso es estimulado y propagado por sí mismo. La disolución rápida del metal dentro de la - cavidad tiende a producir un exceso de cargas positivas en es tá área, resultando en la migración de iones de cloruro para mantener la electroneutralidad. Así, en la picadura hay una alta concentración de MCl y como un resultado de hidrólisis



una alta concentración de iones H^+ . Ambos iones H^+ y Cl^- estimulan la disolución de la mayoría de los metales y aleaciones y todo el proceso se acelera con el tiempo⁽¹⁴⁾. Puesto - que la solubilidad de oxígeno es virtualmente cero en soluciones concentradas, la reducción de oxígeno no ocurre dentro de una picadura, la reducción catódica de oxígeno en la superficie adyacente a las picaduras tiende a suprimir la corrosión. Esto es, la picadura protege catódicamente al resto de la superficie del metal.

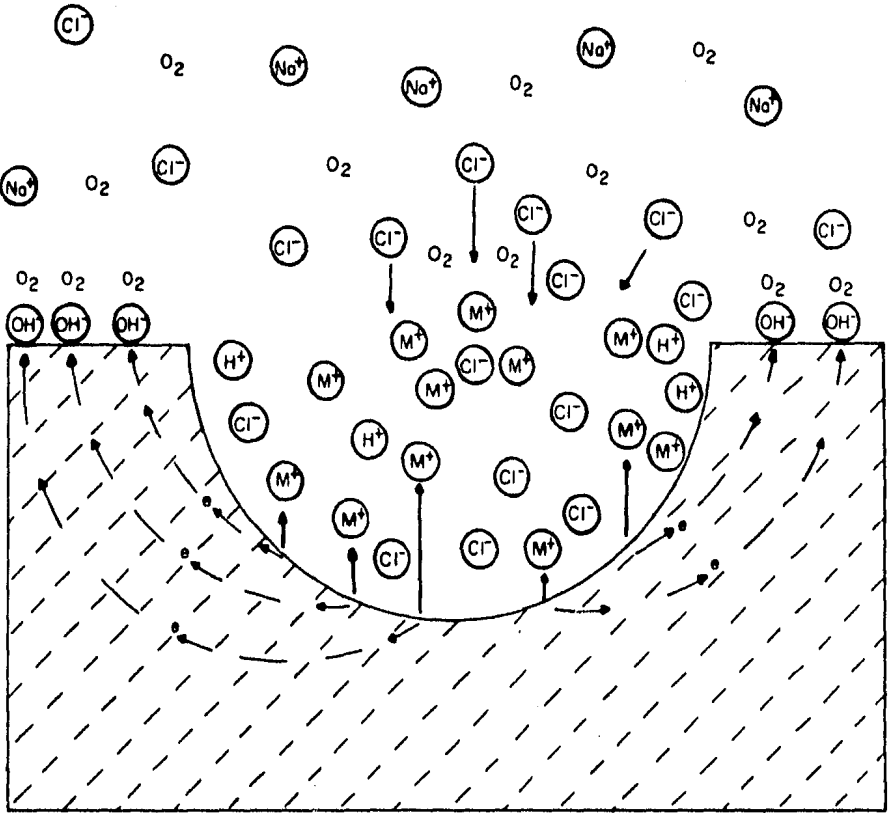


FIGURA 3. Procesos que ocurren dentro de una picadura - de corrosión.

Localización de Picaduras. Las picaduras comienzan por la perforación de la película superficial del metal en uno ó más puntos y un estudio de la naturaleza del picado constituye un amplio campo.

Es generalmente aceptado que áreas que han sufrido deformación en frío actúan como sitios de iniciación de picaduras. Esto es debido a la alta densidad de dislocaciones.

Robinson⁽¹⁵⁾ sugiere que las picaduras están relacionadas con inclusiones en la superficie del metal, mostrando que éste efecto es dependiente de la naturaleza de las inclusiones.

Se sabe que cuando un acero es sumergido en un medio ligeramente corrosivo, el proceso de corrosión no comienza uniformemente sobre toda la superficie del metal sino, que comienza en un número de puntos aislados. Así mismo bajo ciertas condiciones (metalúrgicas, electroquímicas, químicas de la solución, hidrodinámicas y de superficie), la corrosión puede localizarse en pocos puntos durante un tiempo considerable dando lugar a la forma de ataque conocido como picado.

Se ha encontrado desde hace varias décadas que la co

rosión siempre comienza en algún tipo de inclusiones no-metálicas⁽¹⁶⁾, tal y como lo revela una inspección óptica después de sumergir una pieza pulida de acero en un medio ligeramente corrosivo, (solución de cloruros). Los sitios iniciales de corrosión que se forman sobre especímenes de acero pulido se han identificado como inclusiones tipo sulfuro. Las inclusiones de SiO_2 y Al_2O_3 no causan efecto alguno. A éste proceso de inicio de corrosión por picado no se le había prestado importancia en la corrosión general del hierro y el acero y al papel de las inclusiones se le había dado poca atención. Fue hasta que Wranglen⁽¹⁷⁾ detectó su importancia en conexión con el daño severo de corrosión por picadura sobre un casco de barco.

La influencia de las inclusiones tipo sulfuro sobre la corrosión ha sido objeto de un gran número de investigaciones. Mears⁽¹⁸⁾ indicó que las inclusiones tipo sulfuro sirven para iniciar el ataque al disolverse ellas mismas e al reaccionar en cierto grado con el líquido para formar un producto soluble (tal vez H_2S), el cual posee la facultad de disolver la película de óxido formada sobre el hierro o iniciando así la corrosión. Wranglen⁽¹⁹⁾ ha sugerido que las inclusiones tipo sulfuro pueden actuar como cátodos locales y que los sulfuros de manganeso con sulfuro de hierro en solución sólida pueden ser

especialmente perjudiciales debido a su alta conductividad eléctrica. Trostad y Sejersted⁽²⁰⁾ proponen que los sulfuros de hierro y manganeso son responsables del inicio de corrosión. Homer⁽¹⁶⁾ concluye que solamente una pequeña proporción de las inclusiones tipo sulfuro son exentas de ataque de corrosión.

De aquí que un cambio en la composición química de las inclusiones tipo sulfuro también afecta a las propiedades eléctricas de éstas. Wranglen⁽¹⁷⁾ ha sugerido que la conductividad de los sulfuros cambia con la composición y que el cambio de iones Mn por iones Fe en sulfuro de Mn, dentro del rango de solubilidad, incrementa la conductividad de tal manera que los sulfuros se hacen más susceptibles a la corrosión.

Kiessling⁽²¹⁾ ha mostrado que la conductividad de sulfuros de manganeso substituído por hierro, varía substancialmente con la composición como se muestra en la figura (4). Bergh⁽²²⁾ ha mostrado que el contenido de hierro en los sulfuros de manganeso en aceros comerciales es cerca del 5%. El cual está en el intervalo donde la conductividad es menor que para sulfuro de manganeso puro. Por tanto si la corrosión es debida a cátodos locales, tales sulfuros deberían ser menos activos que los de manganeso puro.

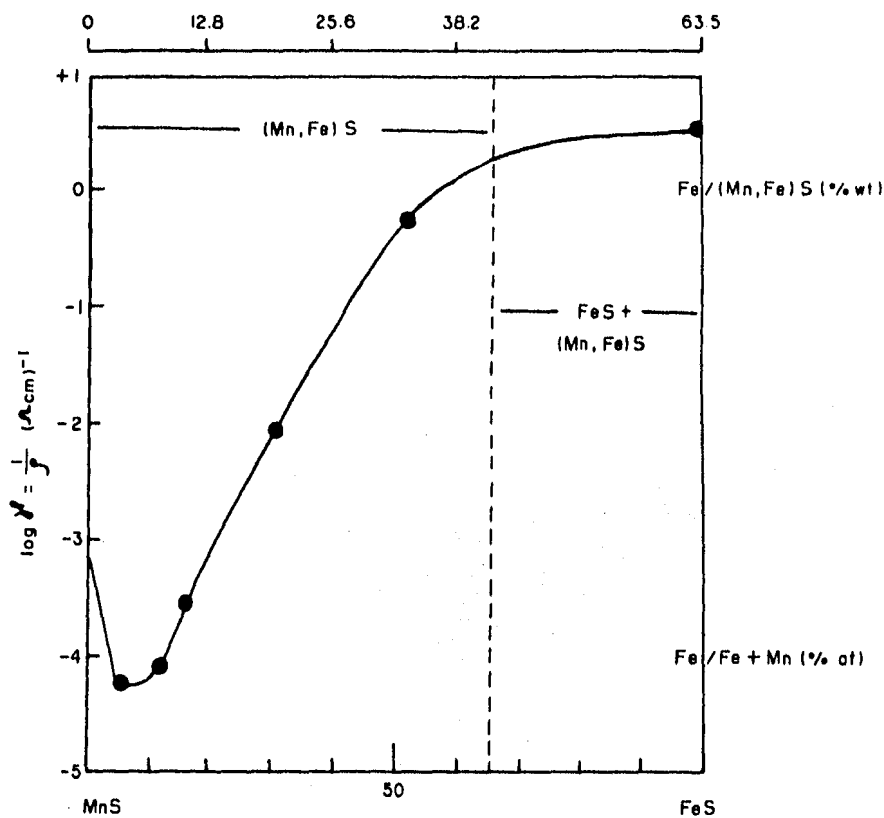


FIGURA 4. Variación de la conductividad eléctrica del MnS con la composición.

También se ha sugerido que la diferencia en composición entre la matriz cercana a las inclusiones y el resto de la matriz hacen al metal (en la cercanía de las inclusiones más reactivo). Whiteley⁽²³⁾ sugiere que los sulfuros de manganeso con alto contenido son formados durante la solidificación del acero. Estos sulfuros tienen un alto contenido de hierro al solidificar rápidamente el acero. Los sulfuros ricos en hierro después se convierten a sulfuros con alto contenido de manganeso que se forman por una reacción en estado sólido durante el tratamiento térmico posterior. Cuando una reacción semejante tiene lugar, el manganeso difunde de la matriz a la inclusión y el hierro migra a la matriz circundante provocando una zona agotada en manganeso.

Basados en cálculos, usando datos de expansión térmica Brooksbank y Andrews⁽²⁴⁾ sugieren que pueden existir grietas alrededor de cada inclusión de sulfuro. Cuando una partícula esférica de sulfuro de manganeso se contrae durante un enfriamiento se forma una cantidad de huecos del orden de $1/90$ del volumen de la partícula. Tales grietas son consideradas como los centros de corrosión.

Wranglen⁽²⁵⁾ sugiere que las inclusiones tipo sulfuro que propician el inicio de ataque de corrosión pueden estar

circundadas por un precipitado submicroscópico de sulfuro de manganeso. Esto puede hacer que la matriz cercana a los sulfuros particularmente activos reaccione. También se ha sugerido que el precipitado es consecuencia del enfriamiento rápido del acero y del tratamiento térmico insuficiente para realizarse la coalescencia de la fase sulfuro.

Wagner⁽²⁶⁾ supone que todas las inclusiones tipo sulfuro originan un ataque local en el límite de fase. De acuerdo a Szklarska-Smialowka⁽²⁷⁾ los sulfuros ricos en manganeso son atacados por la solución formando como consecuencia cavidades entre los sulfuros y la matriz. Esto es, disolviéndose la matriz metálica que rodea a las inclusiones. Eklund⁽²⁸⁾ supone que tales sulfuros tienen una composición química diferente y que pueden ser disueltos electroquímicamente por ser anódicos respecto de la matriz.

De lo anterior es evidente que se le ha puesto mucha atención a la importancia de las inclusiones del tipo (Mn,Ca)S en el picado, aunque el mecanismo no queda aún claro.

Kalberg⁽²⁹⁾ propone que el proceso de inicio de ataque de corrosión en los límites de fase, inclusión-matriz, es la explicación de porqué las inclusiones complejas contienen

do sulfuro son las más eficaces para iniciar la corrosión - por picado.

De acuerdo a Eklund⁽²⁸⁾, los sulfuros de manganeso - no afectan el inicio de corrosión. Las inclusiones activas en el proceso de corrosión consisten de aluminatos de calcio circundados por un borde de (Mn,Ca)S. Este investigador asevera que no todos los bordes de sulfuro son activos, sino solamente aquellos que tienen alto contenido de calcio. Los bordes de sulfuro activo e inactivo tienen una clara diferencia en composición. Esto indica que hay solubilidad sólida en ambos extremos del sistema MnS-CaS, con un intervalo de inmiscibilidad, como fué observado por Salter y Pickering⁽¹⁰⁾ y confirmando por Kiessling y Westman⁽³⁰⁾, figura (2). Eklund⁽²⁸⁾ - propone que la matriz alrededor de las inclusiones con sulfuros ricos en calcio, es atacada y una parte de los bordes de sulfuro son disueltos. Eklund⁽²⁸⁾ en el comienzo de sus pruebas encontró que la actividad de los sulfuros en la vecindad de la inclusión era mayor que en el resto de la solución y el valor de pH en el área se incrementaba. Se observó también - que los iones sulfuro están presentes como HS^- en el intervalo de pH local y estos iones son supuestamente los que rompen rápidamente la película pasiva, entonces los iones Cl^- estimulan el intercambio de iones Fe^{++} a la solución. Durante - los primeros minutos las inclusiones de sulfuro son anódicas

con respecto a la superficie del metal y tienden a disolverse, incrementando la actividad del ión sulfuro en su vecindad inmediata. Los iones sulfuro son adsorbidos por la película circundante a las inclusiones de sulfuro y la película contaminada rápidamente se torna anódica con respecto al resto de la superficie del metal. El metal comienza a corroerse, el potencial decrece y cesa la función de las inclusiones de sulfuro como puntos de inicio de corrosión.

Kor y Richardson⁽³¹⁾ sugieren que la formación del anillo de $(Mn,Ca)S$ alrededor de las inclusiones de aluminatos de calcio, ocurre durante la solidificación y que es debido al enriquecimiento de azufre en el líquido interdendrítico. Donde existe enriquecimiento de manganeso así también como de azufre y debido a variaciones locales en el baño, la relación entre manganeso y azufre puede variar dando lugar a sulfuros de ambos lados de la región de inmiscibilidad en el sistema $MnS-CaS$, figura (2).

Nurmi⁽³²⁾ encontró que existen grandes diferencias en el promedio total de inclusiones activas entre varios baños de diferente composición química. El número de inclusiones activas es mucho más grande en especímenes conteniendo carbono, silicio y manganeso que en aceros que contienen menor cantidad de estos elementos. Estos elementos aleantes, especial

mente el manganeso, hacen más susceptible el acero a la corrosión.

Eklund y Josefson⁽³³⁾ aclaran que el tratamiento térmico hace que disminuya el número total de inclusiones por coalescencia y/o las inclusiones activas se tornen inactivas debido a cambios en composición; por lo tanto disminuye el número de centros de ataque de corrosión.

En otro tipo de falla, NAKAI, EMI, KORAHASHI y HAIDA⁽³⁴⁾ encontraron un medio eficaz para disminuir e incluso eliminar las fracturas inducidas por hidrógeno (FIH) que fueron frecuentemente observados en el área correspondiente a los segregados A y V de lingotes. Estas fracturas se iniciaron en inclusiones de MnS elongadas, propagándose a lo largo de la estructura anómala en la cual el manganeso y el fósforo aparecen segregados. Este medio consiste en controlar la relación Cerio o Calcio efectivo a Azufre en el baño (relación atómica ≥ 1.5) y prevenir la reoxidación de los dos elementos durante el procesado del acero líquido. Resultando de esto - placas que han sido resistentes o totalmente insusceptibles - al FIH.

IV TECNICAS EXPERIMENTALES Y MATERIALES USADOS

1.- Material. El material utilizado en esta investigación fué acero al carbón del tipo 1020 (SAE), obtenido tanto por la vía convencional horno de arco eléctrico (HAE), como por la técnica de refinación a través de sales (PRES). El acero obtenido por la vía HAE, el cual contiene inclusiones del tipo MnS y $(Mn,Fe)S$ fué tomado como referencia (R). Los aceros obtenidos por el PRES son de dos tipos de acuerdo a la composición química del desoxidante ($Ca-Si$ y $CaSi-(FeS)$) utilizado. De estos aceros el lingote 1 contiene inclusiones del tipo $(Mn,Ca)S$ obtenidas al emplear como desoxidante $CaSi$ (FeS) y al utilizar como desoxidante $Ca-Si$ se obtuvieron inclusiones del tipo CaS en el lingote 2. Debido a las reacciones inherentes del PRES, la concentración de Calcio presente en las inclusiones de estos materiales también se indujo a que variara a lo largo de los lingotes obtenidos, incrementándose así la concentración de calcio desde la base de los mismos hasta su parte superior.

2.- Preparación Metalográfica. Las muestras de los aceros empleados en esta investigación se tomaron por duplicado cortándolas del tamaño de 1 cm^3 . Del acero convencional obtenido por la vía HAE el cuál fué tomado como referencia (R) las muestras se cortaron de la sección longitudinal y trans-

versal del mismo. De los lingotes obtenidos por el PRES, se tomaron muestras de las zonas con diferente contenido de calcio en las inclusiones de cada lingote las cuales se designó respectivamente como A, B y C; siendo la muestra A de cada lingote la de menor contenido de calcio. Las muestras empleadas como electrodos se montaron en baquelita y se unieron al conductor por medio de una perforación lateral, figura (5).

La preparación metalográfica de las muestras se llevó a cabo mediante la técnica convencional. Posteriormente las muestras fueron primero pulidas con pasta de diamante de $1\mu\text{m}$ hasta obtener la superficie de las muestras a espejo y libre de rayas. Durante el pulido se utilizó lubricante óleo y paños duros para evitar que las inclusiones fueran arrancadas y/o transformadas durante este procedimiento. Antes de pasar las muestras del paño con pasta de diamante de $6\mu\text{m}$ al paño con pasta de $1\mu\text{m}$, éstas se lavaron con alcohol etílico absoluto. En todo momento se evitó que las muestras tuvieran contacto con agua para evitar la formación de compuestos oxidados sobre la superficie. Todas las operaciones fueron hechas con extremo cuidado.

3.- Caracterización de las Inclusiones. Las muestras pulidas, lavadas y secadas fueron examinadas con ayuda del -

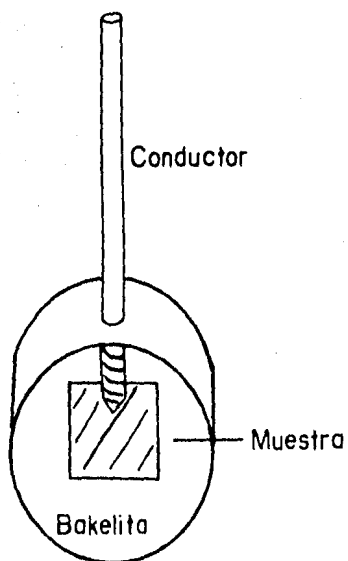


FIGURA 5. Esquema de la preparación de las muestras para las pruebas potenciodinámicas.

microscopio óptico, con luz polarizada a 600 aumentos. Las inclusiones de sulfuro, bajo estas condiciones, presentan una tonalidad grisácea clara a diferencia de las inclusiones de óxido que presentan una tonalidad negra. Una vez identificadas unas inclusiones de otras, se llevó a cabo la caracterización, en cuanto a distribución y tamaño de las inclusiones tipo sulfuro de cada muestra. Para ésto se utilizó la pantalla del microscopio óptico, colocando sobre ésta un acetato graduado en milímetros cuadrados. Al pasar la imagen de los oculares a la pantalla, se determinaron los aumentos correspondientes ($\sim 798 \times$). Posteriormente se identificó la inclusión en los oculares y una vez identificada se pasó la imagen a la pantalla graduada y así se determinó el área de la inclusión en mm^2 . Para saber el tamaño real de las inclusiones se colocó una escala graduada de 0.01 mm sobre la platina del microscopio y se sacó la equivalencia del acetato graduado, de tal manera que:

$$\begin{aligned} 0.01 \text{ mm escala} &- 10 \mu\text{m} \delta \\ 5.86 \text{ mm acetato} &- 10 \mu\text{m} \delta \\ 0.586 \text{ mm acetato} &- 1 \mu\text{m} \end{aligned}$$

de lo anterior tenemos que:

$$\frac{1 \mu\text{m}}{0.586 \text{ mm}} = 1.7064 \frac{\mu\text{m}}{\text{mm}}$$

El tamaño real de las inclusiones se determinó, al -

considerar que estas eran redondas. Se obtuvo el tamaño de 20 inclusiones tipo sulfuro de cada muestra y se aplicó un método estadístico de distribución normal para saber el tamaño promedio de las inclusiones en cada muestra. El muestreo estadístico de tamaño de partícula de la sección transversal del acero convencional, tomado como referencia (R), se da en la tabla I. En esta tabla se convierte la distribución de frecuencia a un porcentaje de frecuencia acumulado de distribución. El porcentaje acumulado de frecuencia es graficado contra el diámetro de partícula en (μm) en un papel aritmético de probabilidad. El tamaño promedio es el valor del diámetro de partícula correspondiente al porcentaje de frecuencia acumulado de 50% figura (6). Este método se aplicó también para las muestras de los aceros no convencionales conteniendo inclusiones de (Mn,Ca)S y de CaS.

Para determinar cualitativamente la composición química de las inclusiones tipo sulfuro, se analizaron un promedio de 15-20 inclusiones con ayuda del microscopio electrónico de barrido y microsonda (JEOL 35-CF), tanto para las muestras del acero convencional como para las muestras de los lingotes del acero no convencional. Este análisis se realizó primero por medio del procesador de energía dispersiva (EDX) de la microsonda, que nos permite identificar cualitativamente la composición química de las inclusiones. Después de tener identificado el tipo de inclusiones de sulfuro presente

TABLA I
ESTANDAR 1020 SECCION TRANSVERSAL

Inc.	mm ²	ϕ (μ m)	Rango ϕ (μ m)	Frec.	%	% Frec. Acum.
1	16	7.70	$7.25 < x \leq 7.5$	1	5	5
2	15	7.42	$7.5 < x \leq 7.75$	1	5	10
3	36	11.55	$8.5 < x \leq 8.75$	1	5	15
4	42.45	12.51	$9.25 < x \leq 9.5$	1	5	20
5	50	13.61	$9.5 < x \leq 9.75$	7	35	55
6	20	8.61	$11.25 < x \leq 11.5$	1	5	60
7	39	12.02	$11.5 < x \leq 11.75$	3	15	75
8	25	9.62	$12. < x \leq 12.25$	1	5	80
9	25	9.62	$12.5 < x \leq 12.75$	1	5	85
10	25	9.62	$13.25 < x \leq 13.5$	1	5	90
11	24.5	9.53	$13.5 < x \leq 13.75$	1	5	95
12	24	9.43	$14.25 < x \leq 14.5$	1	5	100
13	25	9.62		20		
14	35	11.39				
15	49	13.47				
16	56.25	14.44				
17	36	11.55				
18	25	9.62				
19	36	11.55				
20	25	9.62				

en cada acero, se prosiguió a sacar los perfiles de concentración y mapeos de campo de las inclusiones representativas de cada tipo, por medio del procesador de longitud de onda de la microsonda. El perfil de concentración lineal y el mapeo de campo nos dan la existencia y la distribución de los elementos que constituyen a la inclusión.

4.- Ensayos potenciodinámicos. Los ensayos potenciodinámicos se efectuaron en una celda de corrosión de tres electrodos, utilizando para ello un Potenciostato/Galvanostato (Vimar), un graficador X-Y (Houston) y un generador de funciones (Chemical Electronics). Todas las mediciones de potencial fueron hechas con respecto a un electrodo saturado de calomel a temperatura ambiente y así se reportan en las gráficas correspondientes.

Los estudios cualitativos del proceso de ataque en los aceros se hicieron mediante un microscopio óptico (Olympus) y el microscopio electrónico de barrido y microsonda previamente descrito.

Los ensayos electroquímicos empleados fueron los siguientes:

1.- Ensayos potenciodinámicos anódicos de 1 volt por

arriba del potencial de corrosión a una velocidad de barrido de 10 mv/min; en una solución deareada de cloruros al 3%.

2.- Ensayos potenciodinámicos catódicos de 2.0 volts a partir del potencial de corrosión a una velocidad de barrido de 10 mv/min; en una solución deareada de cloruros al 3%.

3.- Exposición al potencial de circuito eléctrico de las muestras estudiadas en una solución de NaCl al 3%.

V RESULTADOS Y DISCUSION

Se observó que la distribución de las inclusiones del tipo sulfuro es uniforme tanto en el acero 1020 convencional (R) como en los lingotes obtenidos por el PRES. La morfología de las inclusiones de la sección transversal del acero convencional es casi redonda mientras que en las muestras de la sección longitudinal de éste mismo acero, las inclusiones aparecen alargadas en la dirección del conformado mecánico. Se observaron algunas inclusiones fracturadas lo cual es debido al alto grado de deformación y/o a la baja plasticidad de estas inclusiones.

En el lingote 1 que contiene inclusiones del tipo $(Mn,Ca)S$, el tamaño promedio de las inclusiones disminuye conforme el contenido de calcio en las mismas aumenta, como se muestra en la figura (6). En ésta misma figura también se observa que el acero convencional (R) presenta dos tamaños de partícula, uno de $10.6 \mu m$ y el otro de $2.9 \mu m$.

El tamaño promedio de las inclusiones de CaS del lingote 2 se muestra en la figura (7), en la cual no se aprecia un cambio notable en el tamaño de las inclusiones con el contenido de calcio de las mismas.

También se observa que el tamaño y la cantidad de in-

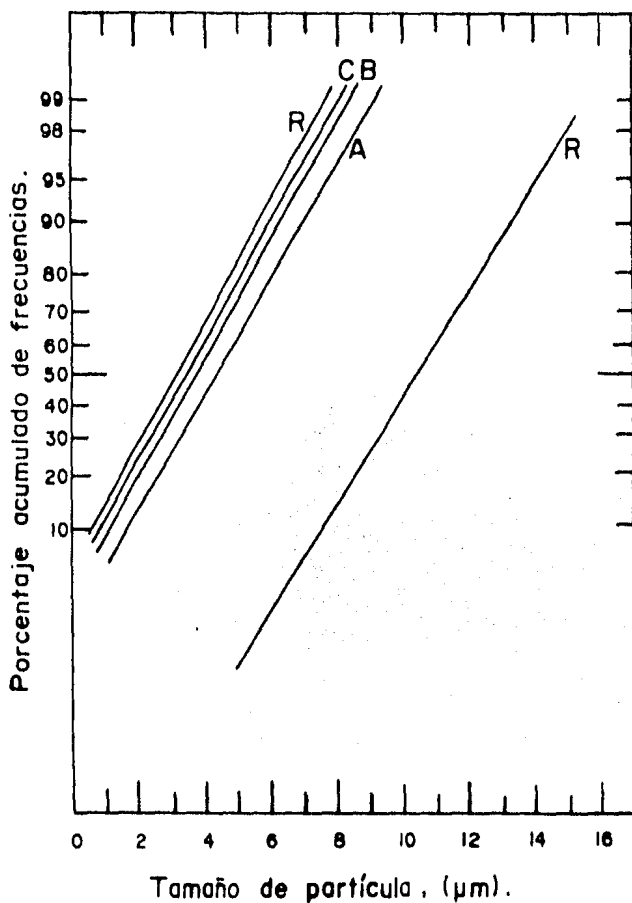


FIGURA 6. Distribución del tamaño de partícula del lingote 1 con inclusiones del tipo (Mn,Ca)S con el contenido de Ca en las mismas, comparado con el tamaño de partícula que presenta el lingote convencional con inclusiones del tipo MnS.

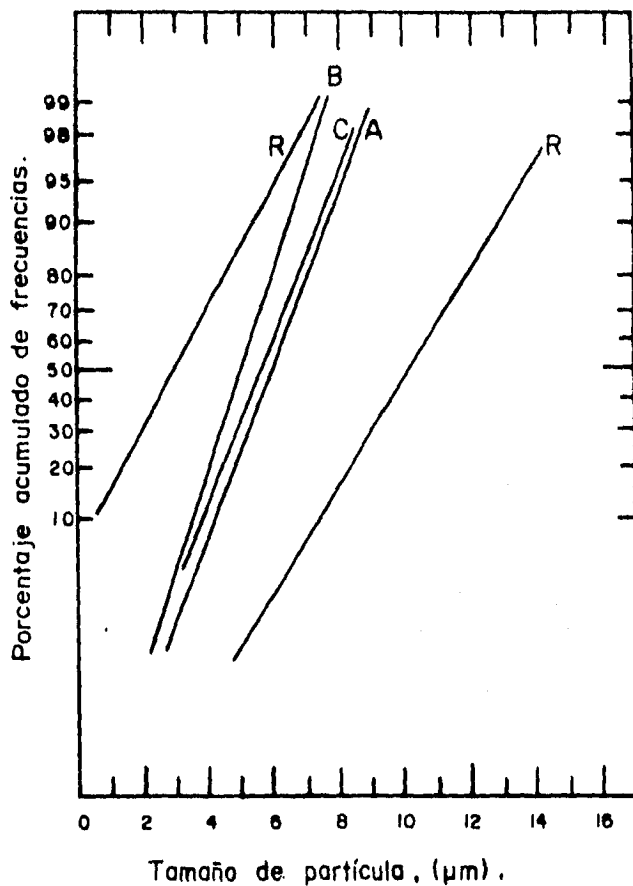


FIGURA 7. Distribución del tamaño de partícula del lingote 2 con inclusiones del tipo GaS, comparado con la distribución de partícula del lingote convencional con inclusiones de MnS.

clusiones de sulfuro es mayor en el acero convencional (R) -
que en los lingotes de acero obtenidos por el PRES.

Análisis por Microsonda. Los análisis por microsonda de las muestras del acero 1020 convencional (R), nos muestran que además de contener inclusiones de sulfuro de manganeso, aparecen otras pequeñas con alto contenido de hierro, como se observa en las figuras (8). Esta fotografía del espectro de energía dispersiva muestra cualitativamente la composición química de las inclusiones. El perfil de concentración lineal y mapeos de campo de una inclusión típica de MnS del acero convencional (R) se da en la figura (9 a-c).

En la figura (10 a-d) en donde se muestra la composición química de las inclusiones del lingote 1, se observa que el $(Mn,Ca)S$ solo se presenta en la periferia de las inclusiones de aluminato de calcio y menor proporción de azufre y manganeso.

La composición química de las inclusiones del lingote 2 se muestra en la figura (11 a-c) en esta se observa que estas consisten únicamente de CaS . En estas fotografías se nota que la distribución de calcio y azufre es uniforme en las inclusiones además se observa que existe una mayor cantidad de calcio que de azufre en las mismas.

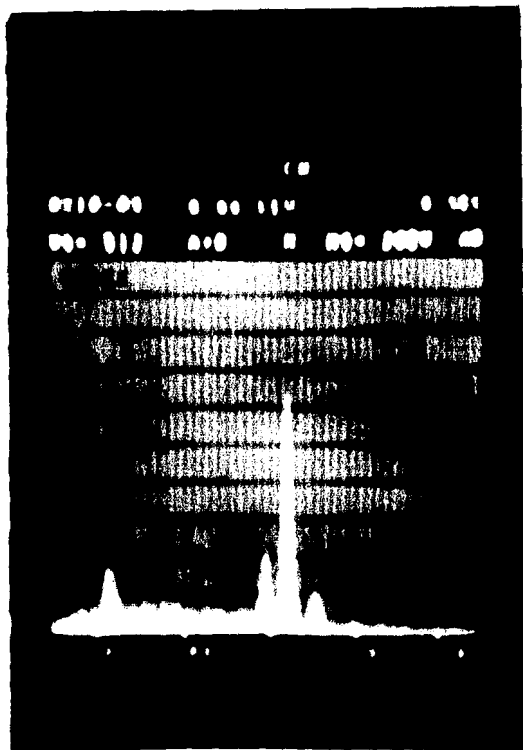


Figura 8. Es la fotografía del espectro de energía dispersiva, que muestra la composición cualitativa de las inclusiones coprecipitadas con las inclusiones del tipo MnS.

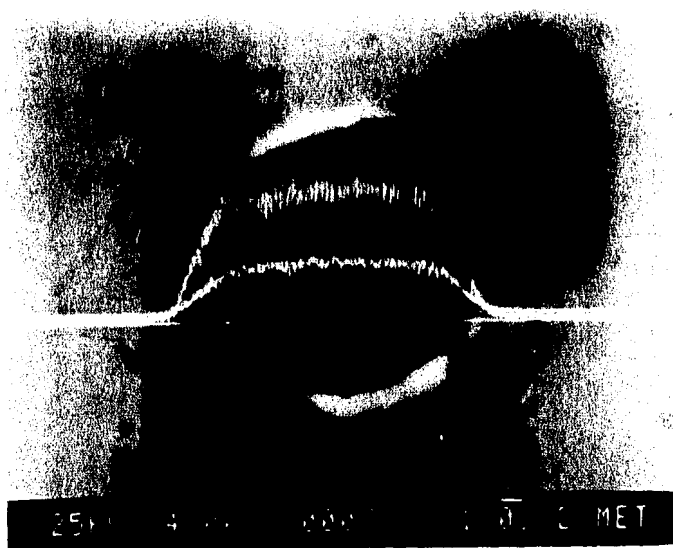


Figura 9a. Muestra la fotografía del perfil de concentración lineal de una inclusión típica de MnS del acero obtenido por la vía convencional Horno de Arco Eléctrico (HAE). El pico de mayor intensidad es el correspondiente al Mn y el de menor intensidad es el de S.

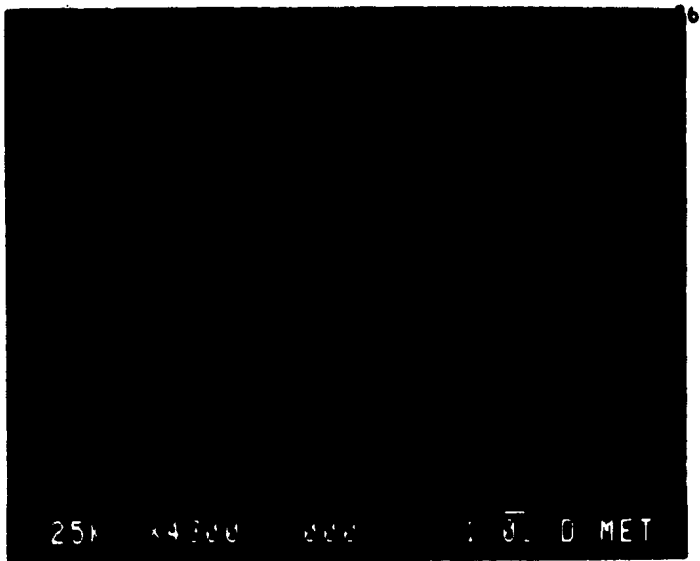


Figura 9b. Esta fotografía muestra el mapeo de campo del S de una inclusión típica de MnS, se observa la distribución de tal elemento a través de toda la inclusión.

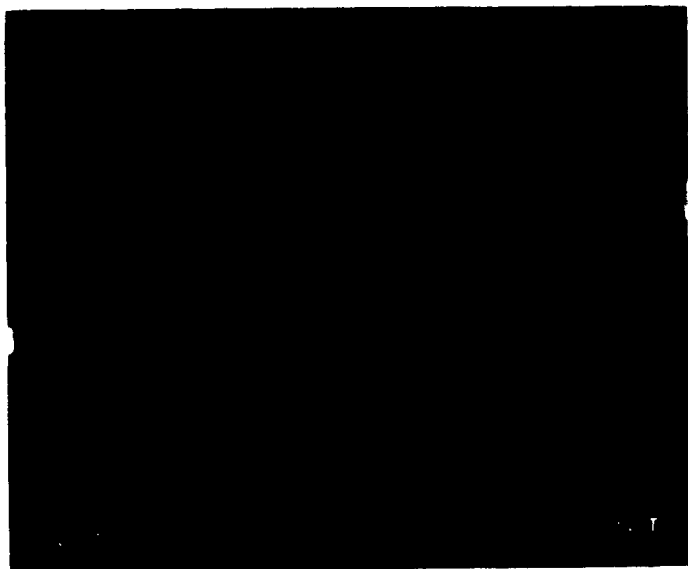


Figura 9c. Es la fotografía del mapeo de campo del Mn de una inclusión típica de MnS.

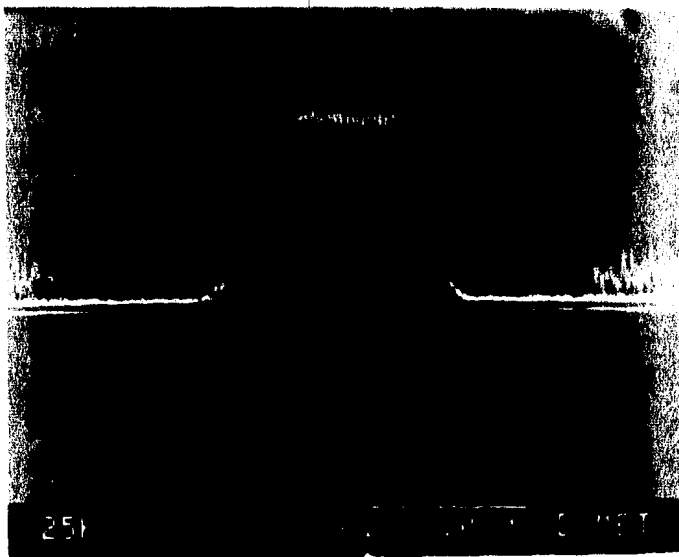


Figura 10a. Esta fotografía muestra la composición química de las inclusiones de $(\text{Mn,Ca})\text{S}$ del lingote 1 - obtenido por el PRES. Se observa que los elementos Mn y Ca esta distribuidos en la periferia mientras que el S esta distribuido en toda la inclusión.

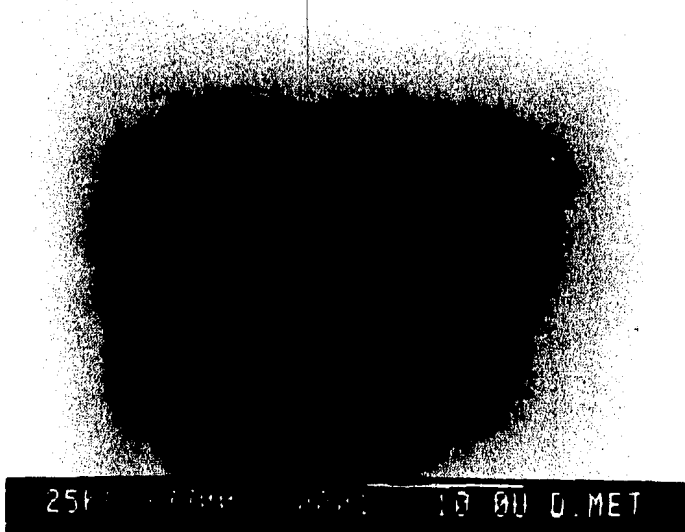


Figura 10b. La fotografía muestra la distribución del elemento Mn en la periferia de las inclusiones - de $(\text{Mn,Ca})\text{S}$ del lingote 1.

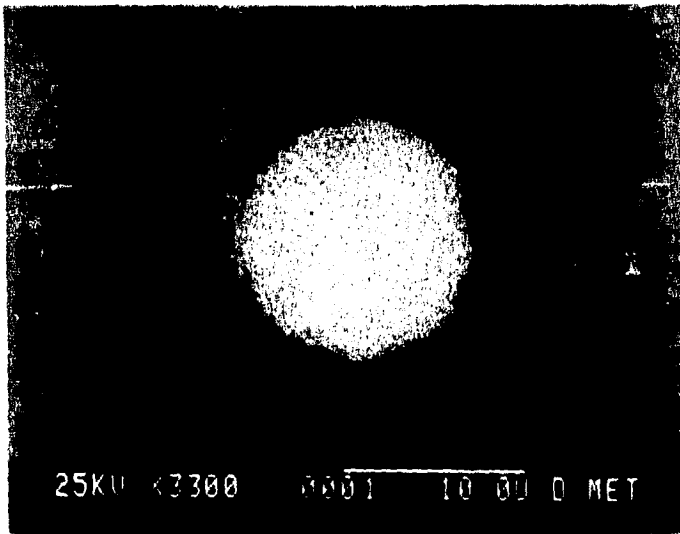


Figura 10c. La fotografía muestra el mapeo de campo del Ca de una inclusión típica de $(\text{Mn,Ca})\text{S}$, se observa que existe una gran cantidad de éste elemento - en la inclusión.

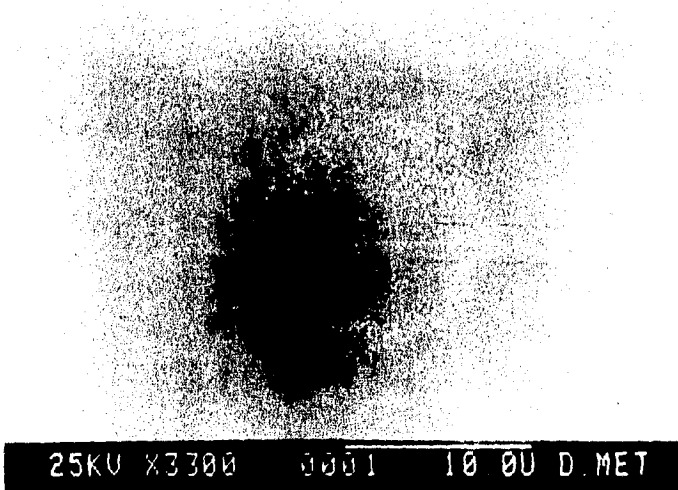


Figura 10d. Se muestra en la fotografía el mapeo de campo del S de la inclusión de $(\text{Mn,Ca})\text{S}$, se observa que -- existe poco de este elemento en los bordes de la misma.

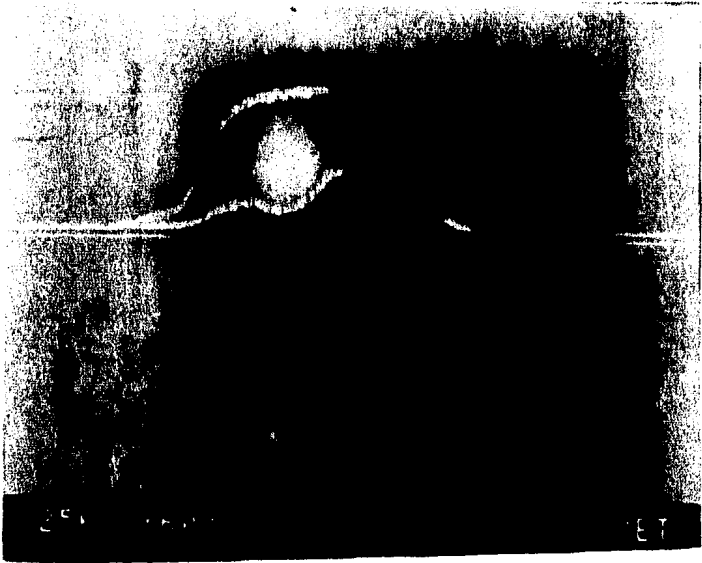


Figura 11a. Muestra la composición química de las inclusiones del lingote 2. Se observa que estas consisten únicamente de CaS. El pico de mayor intensidad corresponde al Ca y el otro corresponde al S.

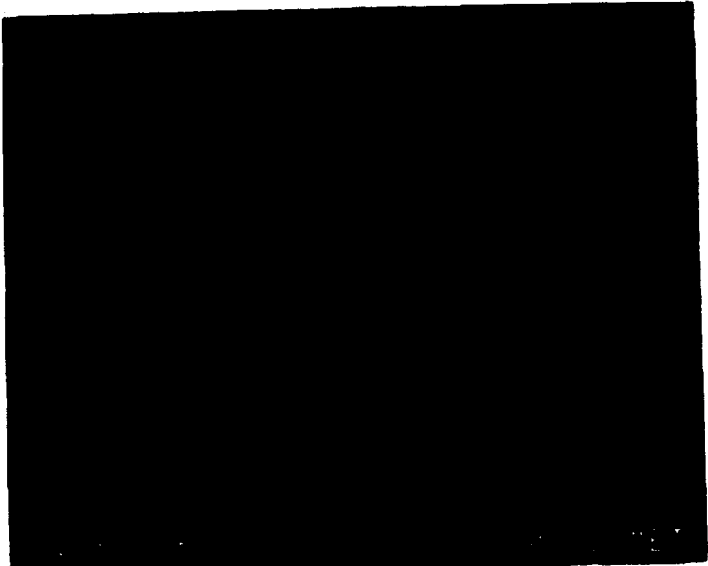


Figura 11b. Muestra el mapeo de campo correspondiente al S de las inclusiones de CaS del lingote 2.

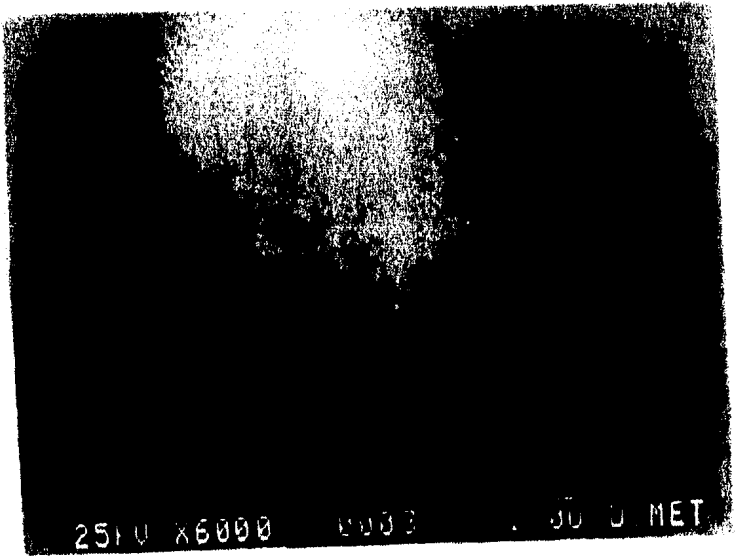
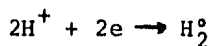


Figura 11c. Muestra la distribución del Ca de la inclusión de CaS del lingote 2. Se observa de estas fotografías que existe mayor cantidad de Ca que de S en las inclusiones.

Pruebas Potenciodinámicas. Las respuestas electroquímicas de electrodos del lingote 1 que contiene inclusiones - del tipo (Mn,Ca)S, se presentan a manera de curvas de polarización anódica y catódica. Se puede observar que la conducta de la sección transversal del acero 1020 convencional, tomado como referencia (R), posee una tendencia mayor a disolverse que las muestras A, B y C. A potenciales positivos alejados del E_{corr} (potencial de corrosión), éste material se comporta más activamente que A, B y C, las cuales tienen diferente contenido de calcio en sus inclusiones, no se aprecia una diferencia clara en su comportamiento anódico, figura (12).

La respuesta catódica de estos mismos materiales, dada en la figura (13), nos muestra que la reacción catódica (de evolución de hidrógeno)



toma lugar más acentuadamente sobre la muestra de acero convencional que sobre las muestras A, B y C del acero no convencional. Se observa también (de las relaciones E vs. I para la reacción de evolución de hidrógeno) que no existe una relación definida entre el contenido de calcio en las inclusiones y su comportamiento catódico.

Las curvas de polarización anódica y catódica de las

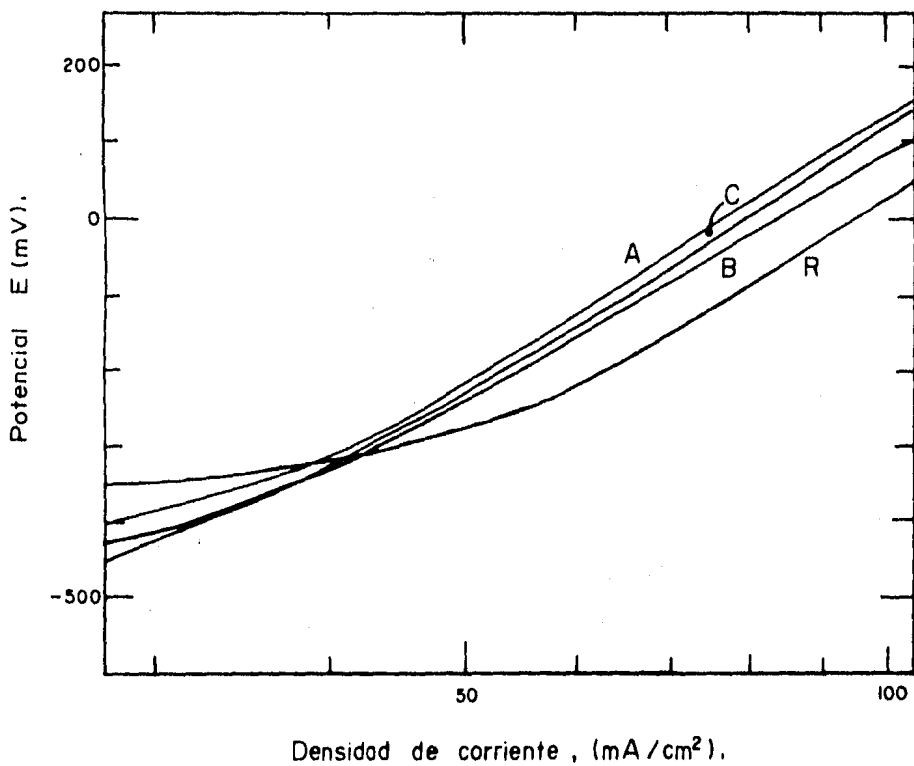


FIGURA 12. Respuestas electroquímicas de electrodos del lingote 1. Esta es la curva de polarización anódica.

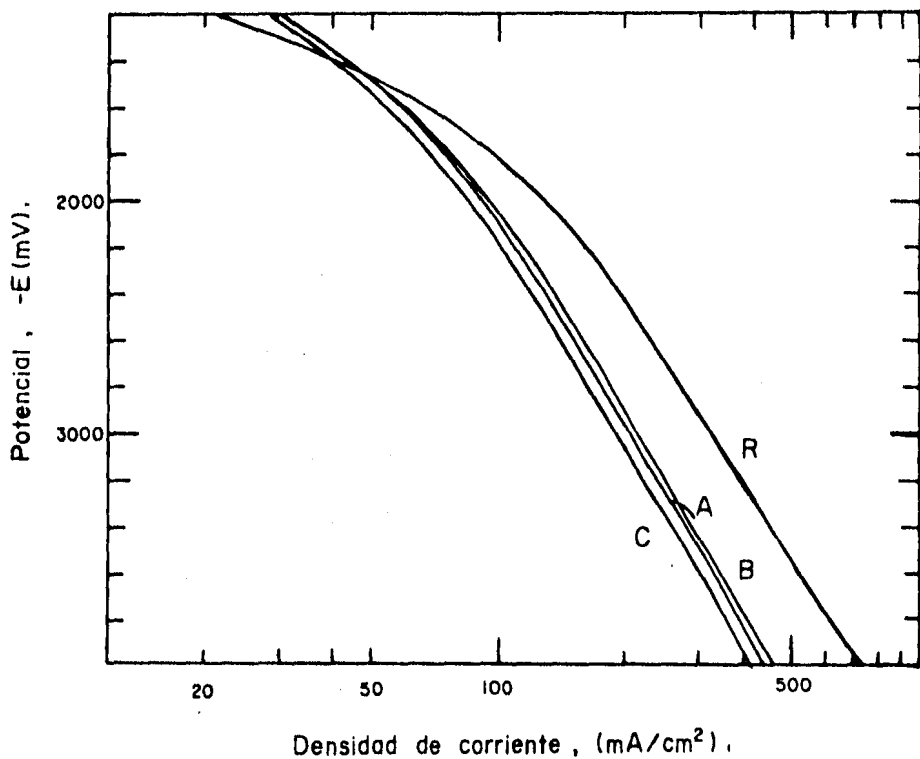


FIGURA 13. Curva de polarización catódica del lingote 1 con inclusiones del tipo $(\text{Mn,Ca})\text{S}$. Se puede observar que no existe una relación definida entre el contenido de calcio en las inclusiones y su comportamiento catódico.

muestras obtenidas del lingote 2, las cuales contienen inclusiones de CaS y que dan en las figuras (14-15), muestran que este acero no convencional es más resistente a disolverse anódicamente que el acero obtenido por la vía HAE tomado de referencia (R). Simultáneamente la figura (14) muestra una dependencia marcada de la concentración de calcio en las inclusiones sobre la conducta anódica. Esto es, la resistencia a la disolución anódica se incrementa cuando la concentración de calcio en las inclusiones aumenta. La muestra C (con mayor contenido de calcio en sus inclusiones) es anódicamente menos activa que B y ésta a su vez que A.

Catódicamente, en la figura (15), se observa que el comportamiento del material del lingote 2, el cual contiene inclusiones del tipo CaS, está claramente definido. A mayor contenido de calcio en la inclusión, el material es más efectivo para llevar a cabo la reacción catódica de evolución del hidrógeno.

Comparando las respuestas anódicas y catódicas de la sección longitudinal con la sección transversal del acero convencionalmente. Se observa Figura (16), que la muestra de la sección transversal es más resistente a la disolución anódica que la muestra de la sección longitudinal. Esto es debido a que en la sección longitudinal las inclusiones de MnS estan -

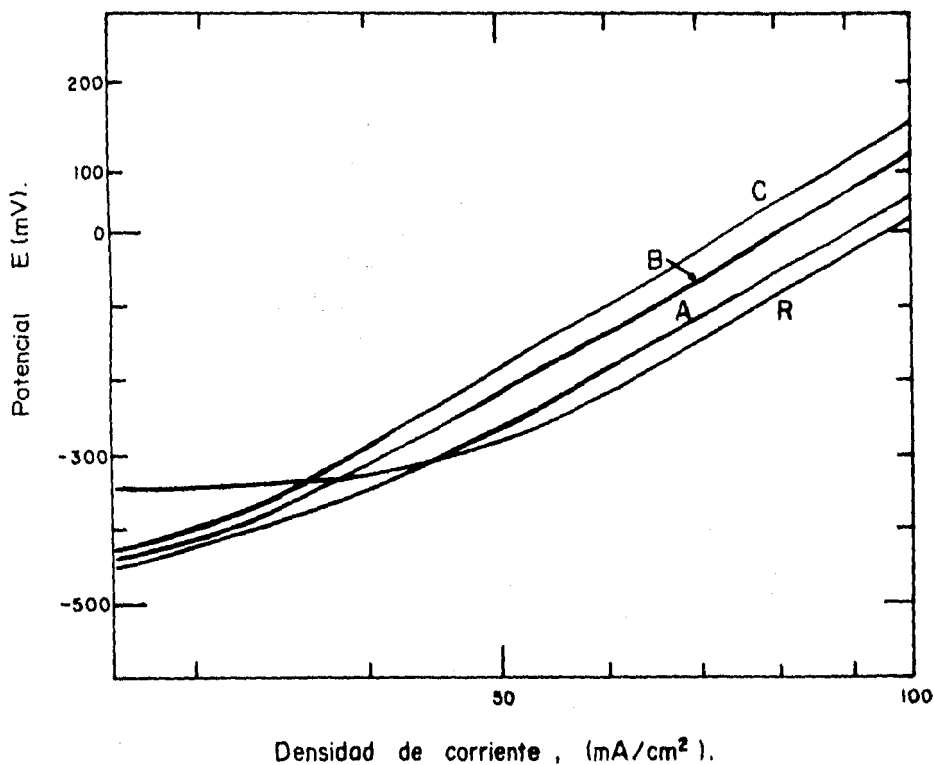


FIGURA 14. Curva de polarización anódica del lingote 2 con inclusiones del tipo CaS. Se puede observar que la resistencia a la disolución anódica se incrementa cuando el contenido de calcio en las inclusiones aumenta.

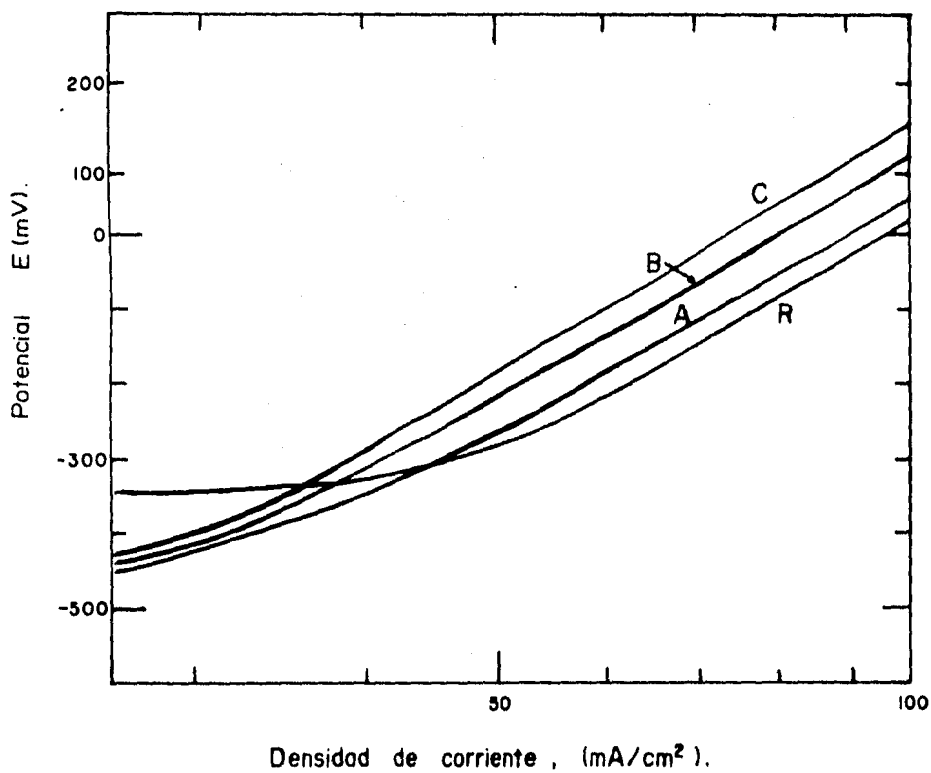


FIGURA 14. Curva de polarización anódica del lingote 2 con inclusiones del tipo CaS. Se puede observar que la resistencia a la disolución anódica se incrementa cuando el contenido de calcio en las inclusiones aumenta.

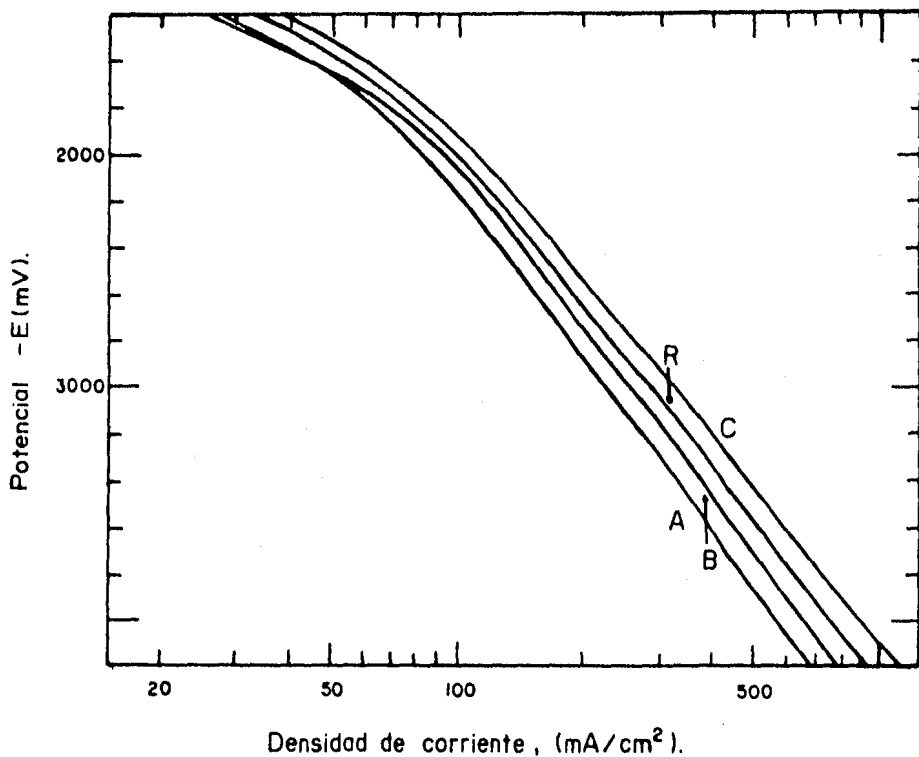


FIGURA 15. En esta gráfica que es la curva de polarización catódica del material del lingote 2, el cual contiene inclusiones del tipo CaS. Se observa que a mayor contenido de Ca en la inclusión, el material es más efectivo para llevar a cabo la reacción de reducción de hidrógeno.

alargadas y presentan mayor área de exposición al electrolito así mismo están presentes más inclusiones con alto contenido de hierro. Estas últimas se identificaron en la inspección óptica como los puntos activos que provocaron el inicio de corrosión.

En la figura (17), que es la curva de polarización catódica, se muestra que es más fácil que se lleve a cabo la reacción catódica de la evolución de hidrógeno en la muestra de la sección transversal que en la muestra de sección longitudinal. Esto es porque aún cuando la superficie de la muestra de la sección longitudinal se tiende a polarizar catódicamente, las inclusiones alargadas de MnS presentan una tendencia hacia el comportamiento anódico, lo cual evita en cierto grado que se lleve a cabo la reacción de evolución de hidrógeno en toda la superficie de la muestra. Entonces al presentar las inclusiones de la sección transversal menor área de exposición al electrolito, pues aparecen casi redondas, promueven más fácilmente la reacción de evolución de hidrógeno en esta muestra.

Para obtener una interpretación apropiada de los valores de densidad de corriente de corrosión y los potenciales de corrosión para cada una de las muestras, las curvas de polarización anódicas y catódicas se tradujeron a diagramas de

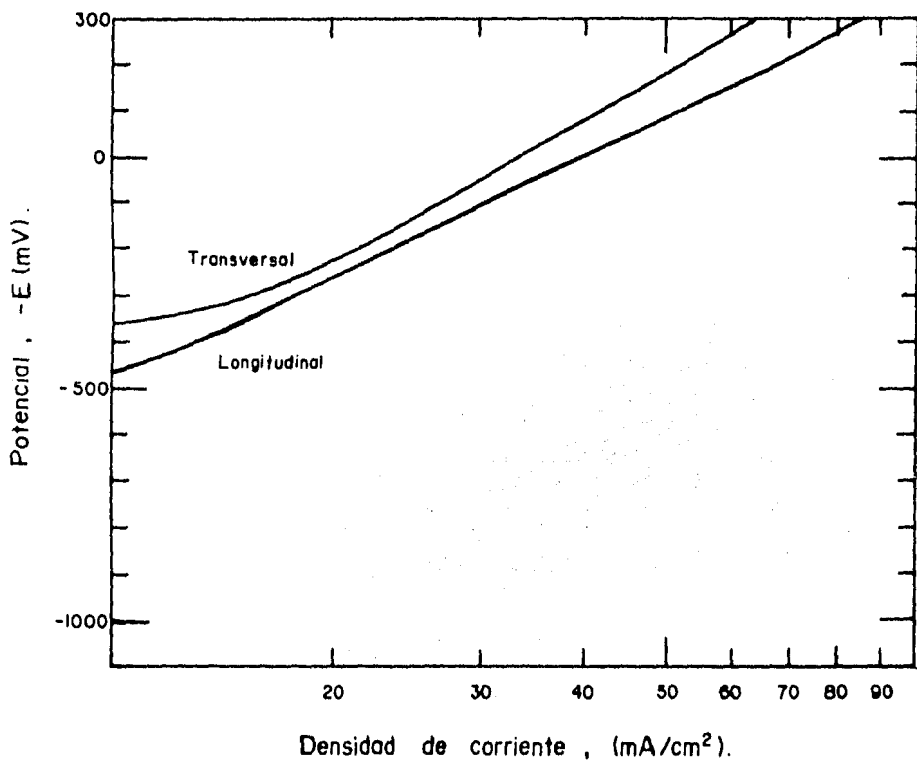


FIGURA 16. Curva de polarización del lingote convencional con inclusiones del tipo MnS. Se observa que la sección longitudinal de éste material es -- anódicamente más activa que la sección transversal.

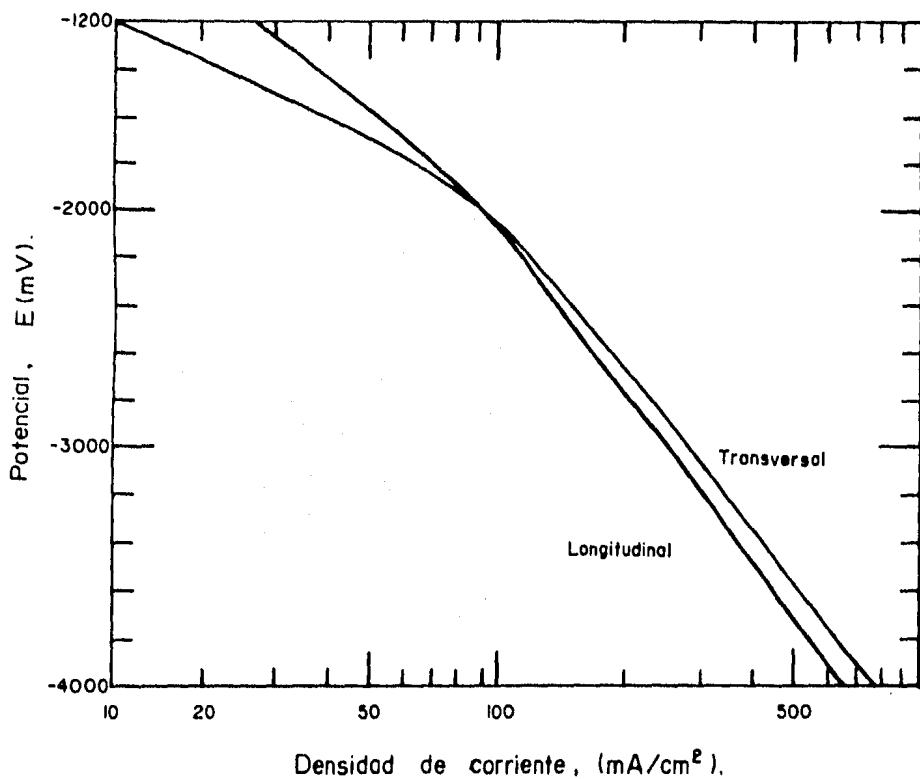


FIGURA 17. Curva de polarización catódica del lingote convencional con inclusiones del tipo MnS . Se observa que es más fácil que se lleve a cabo la reacción de reducción de hidrógeno en la muestra de sección transversal que en la muestra de la sección longitudinal.

Evans. Este tipo de diagramas para las muestras del lingote 1 con inclusiones del tipo $(Mn,Ca)S$, muestran como era de esperarse, que aunque los potenciales de corrosión para las muestras A, B y C son más nobles que para el acero convencional - (R), no existe una diferencia de potencial de corrosión bien definida entre estas muestras. Las densidades de corriente de corrosión son similares para todas ellas, figura (18).

El diagrama de Evans para las muestras del lingote 2 conteniendo inclusiones del tipo CaS , dado en la figura (19), muestra que entre mayor sea el contenido de calcio en las inclusiones el material se comportará más noblemente. Los valores de las densidades de corriente de corrosión son ligeramente menores para las muestras con alto contenido de calcio. - El acero convencional obtenido vía HAE tomado como referencia (R) es el más activo de todas las muestras.

Inspección de las muestras expuestas al potencial de circuito eléctrico. Una inspección de las muestras por microscopía óptica y electrónica apoyaron los resultados obtenidos por medio de las técnicas potenciodinámicas. Así para el acero convencional, con inclusiones de MnS , se observó que algunas de estas inclusiones eran atacadas y que se disolvían rápidamente cuando el material era expuesta a una solución de cloruros al 3%. Observaciones adicionales mediante la microsonda

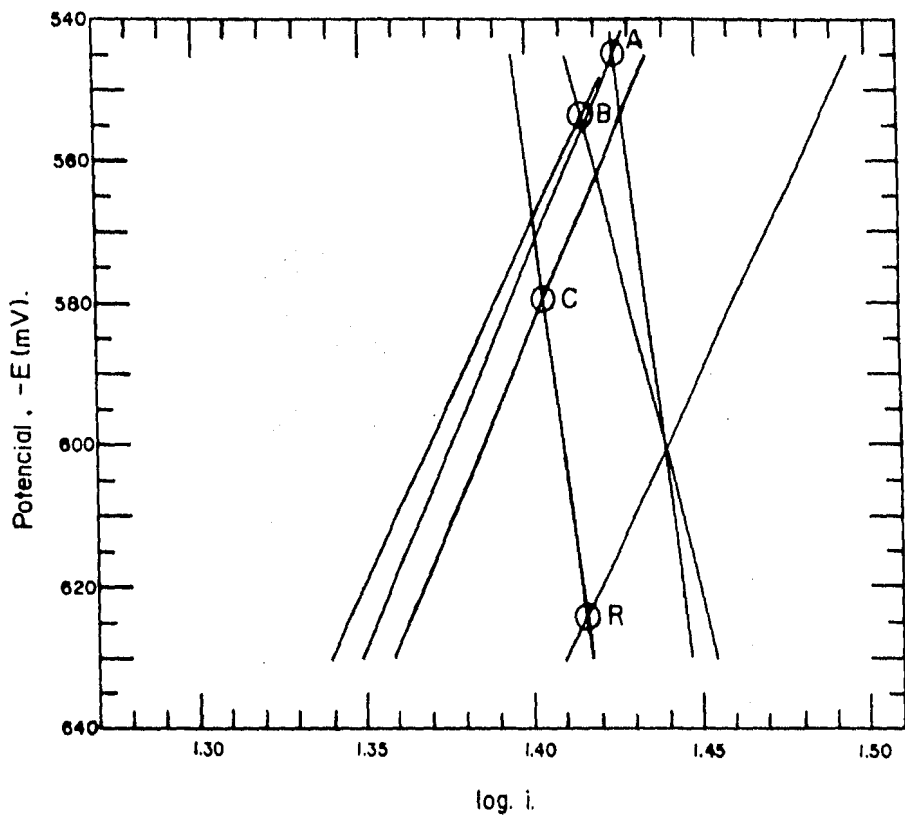


FIGURA 18. Diagrama de Evans para el material de lingote 1, el cual contiene inclusiones del tipo $(Mn,Ca)S$. Se observa que el material obtenido por el PRES es más noble que el material convencional.

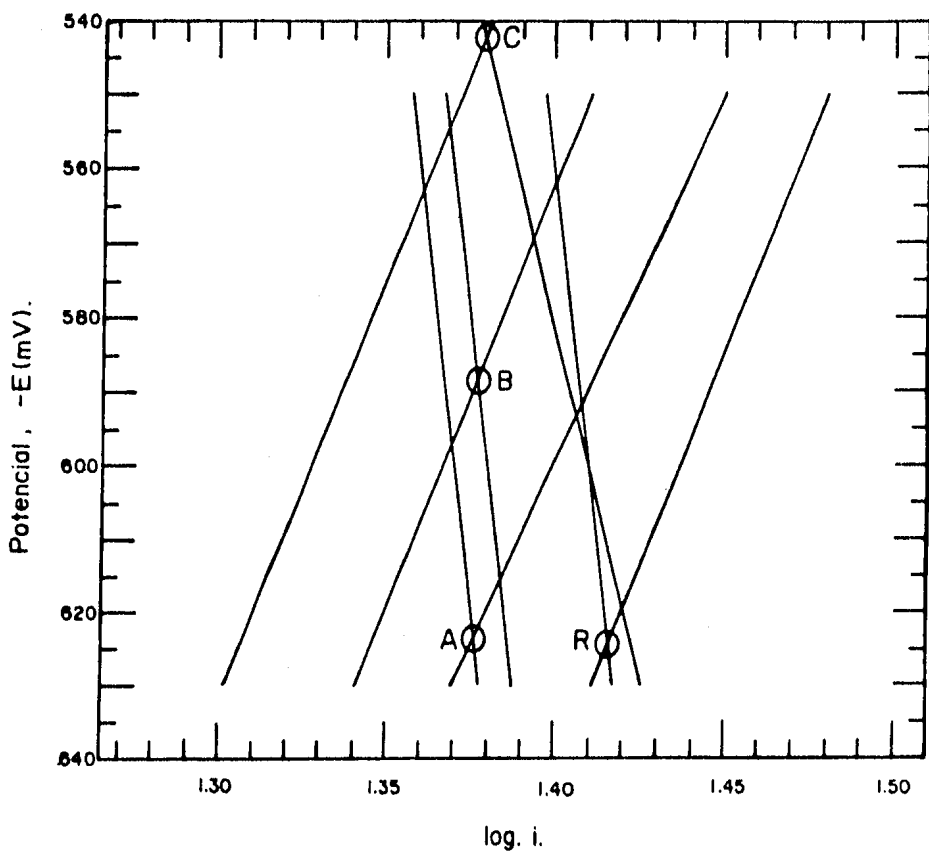


FIGURA 19. Diagrama de Evans para las muestras del lingote 2 con inclusiones del tipo CaS. Se observa que entre mayor sea el contenido de calcio en las inclusiones el material se comportará más noblemente.

indicaron que los puntos débiles de las inclusiones de MnS - donde se concentraron los ataques consistían de inclusiones muy pequeñas y más oscuras que el MnS que coprecipitaron con los sulfuros Figura (20). Un estudio para saber la composición cualitativa de tales puntos "activos" mostró que existía una alta concentración de hierro y que el manganeso y azufre estaban en menor proporción que el presente en las inclusiones de MnS. Es importante describir que las inclusiones libres de ataque no presentaron tales puntos negros. Volviendo a su mergir la muestra en la solución de cloruros al 3% por más tiempo y al observar nuevamente la muestra en la microsonda, se vió que el desarrolló del proceso de corrosión se concentró alrededor de los puntos de inicio de ataque disolviéndose totalmente las inclusiones atacadas y propagándose hacia la matriz. También se observó que las inclusiones de MnS que no fueron atacadas continuaron pasivas. Las observaciones se hicieron a intervalos de 1 minuto durante los primeros 5 minutos y posteriormente a intervalos de 5 minutos hasta completar 25 minutos que fue tiempo suficiente para que las inclusiones de MnS atacadas se disolvieran, como se muestra en las figuras (21 a-c).

Al someter el material del lingote 1 con inclusiones de (Mn,Ca)S, al mismo tratamiento, se observó que inicialmente las inclusiones de (Mn,Ca)S eran atacadas localmente, por

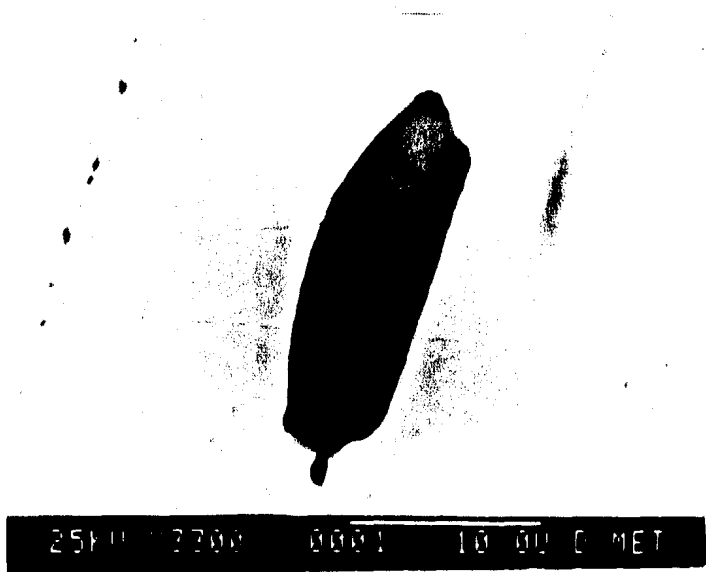


Figura 20. Esta fotografía de una inclusión de MnS muestra los puntos negros, que son los causantes del -- inicio del ataque de disolución de las inclusiones de MnS.



Figura 21a. En esta fotografía se muestra un inclusión de MnS después de haber sido sumergida en la solución de cloruros por un tiempo de 8 min. Se observa que el ataque se concentra alrededor de los puntos negros.

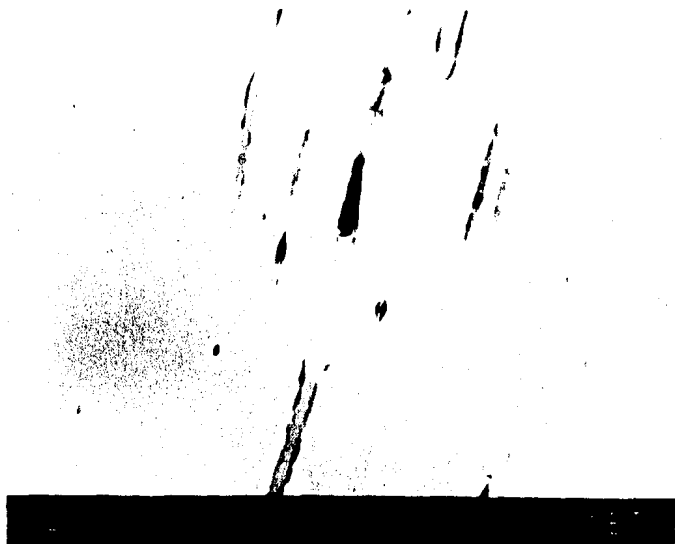


Figura 21b. Esta fotografía muestra la inclusiones de MnS - después de haber sumergido la muestra por un -- tiempo de 15 min. Se observa que parte de las inclusiones han sido completamente disueltas.

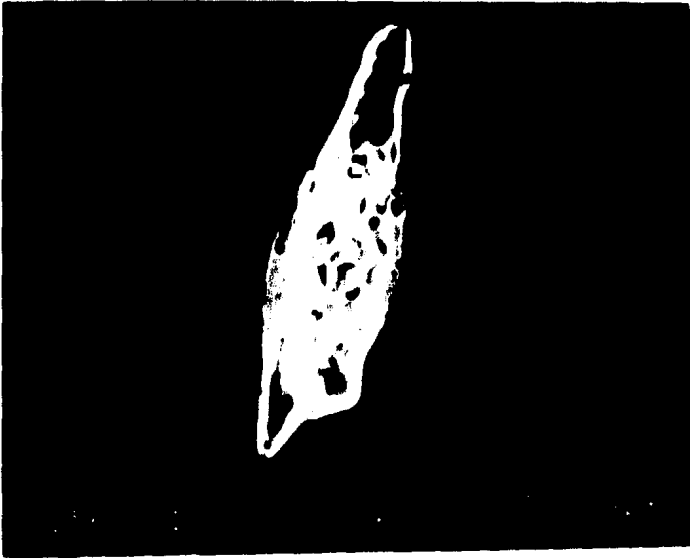


Figura 21c. Esta fotografía muestra una inclusión de MnS completamente disuelta después de haber sumergido la muestra por un tiempo de 25 min. Se observa de la fotografía que el ataque de corrosión se presenta primero por la disolución completa de las inclusiones de MnS y posteriormente se propaga a la matriz circundante a las inclusiones atacadas.

el análisis por microsonda permitió saber que la composición en las inclusiones no era homogénea, sino que las inclusiones atacadas consistían de aluminatos de calcio con bordes de (Mn, Ca)S con alto contenido de calcio. La disolución de los bordes de (Mn,Ca)S ocurría durante los primeros minutos. Posteriormente la reacción de oxidación cesaba y este fenómeno se había trasladado a la matriz que empezaba a disolver lentamente. El tiempo de exposición necesario para observar un ataque evidente en la matriz fué de 6 horas figura (22).

Un análisis por microsonda demostró que la concentración de manganeso y calcio en los bordes de las inclusiones inicialmente atacados era mucho más baja que la de las inclusiones del mismo material no atacado.

Cuando el material del lingote 2, el cual contenía inclusiones de CaS, se sumergió en la solución de cloruros, se observó en el microscopio óptico que aparecían muchas manchas iniciadoras de ataque al primer minuto de la prueba, las cuales eran muy difíciles de distinguir como inclusiones; la observación posterior en microsonda indicó que tales puntos de inicio de corrosión consistían de pequeñas inclusiones de CaS de un tamaño aproximado de $1 \mu\text{m}$, estas inclusiones eran atacadas en los primeros minutos, cesando después de la función co



Figura 22. Muestra como las inclusiones de $(\text{Mn,Ca})\text{S}$ propician el ataque de corrosión en la matriz circundante a ellas. Esta fotografía se tomó después de haber sometido la muestra al ataque por la solución de cloruros por un tiempo de 6 horas. Se observa como las inclusiones permanecen pasivas mientras que la matriz continúa disolviéndose lentamente.

mo puntos iniciadores de corrosión. Después se observó la pasivación de estas y el ataque de disolución se tornó hacia la matriz circundante a las inclusiones atacadas. Las inclusiones de aluminatos de calcio permanecieron inalterables. - El tiempo de ataque era mucho más grande que en los otros casos y lo peculiar de este caso, es que alrededor de todas las inclusiones atacadas, se formaba un halo que se podía suponer estaba constituido de un producto inicial de corrosión. Sin embargo, análisis por microsonda no detectaron diferencias químicas entre el halo que rodeaba a la inclusión y la matriz. Así el ataque era localizado en la matriz, inmediatamente fuera del halo, figura (23).

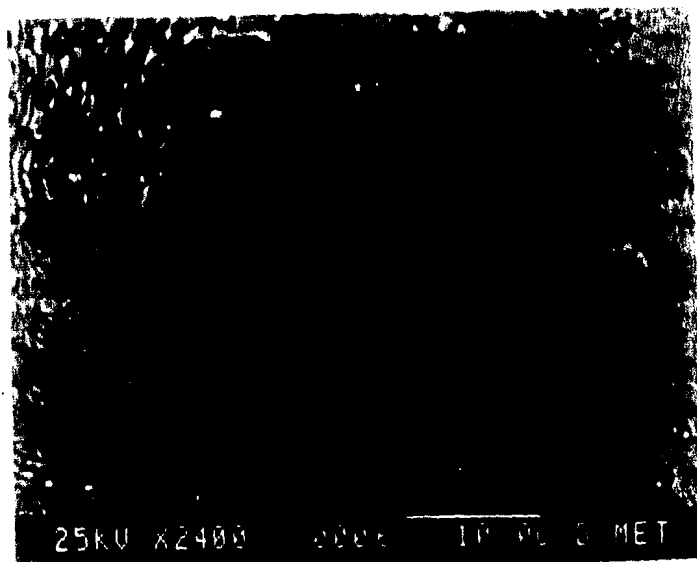


Figura 23. Fotografía del proceso de ataque de la muestra - con inclusiones del tipo CaS. Los puntos negros son las inclusiones de CaS, se observa alrededor de ellas un halo que no presenta diferencia química con la matriz y el ataque se concentra inmediatamente fuera de éste halo. Disolviéndose lentamente la matriz.

VI. CONCLUSIONES

1.- El calcio como desoxidante tiene la habilidad de cambiar la morfología y tamaño de las inclusiones como se muestra en la figura (6) donde se observa que el tamaño promedio de las inclusiones disminuye conforme aumenta el contenido de calcio en las inclusiones de $(Mn,Ca)S$.

2.- Los resultados del trabajo aquí expuesto han demostrado que la resistencia de un acero al carbón a la corrosión, depende principalmente del tipo de inclusiones de sulfuro que contenga. A su vez la susceptibilidad de las inclusiones de sulfuro a la disolución depende de su composición química. Mostrando que las inclusiones del tipo $(Mn,Ca)S$ y CaS confieren al material un carácter más noble especialmente los de CaS que un acero convencional conteniendo inclusiones de MnS .

3.- Se propone que el pequeño precipitado de $(Fe,Mn)S$ localizado en los bordes de algunas inclusiones de MnS figura (20) son las que afectan en mayor grado la actividad de tales inclusiones propiciando su disolución total y propagando el ataque a la matriz. Esto ha sido evidenciado tanto por la disolución total de las inclusiones atacadas de MnS como muestran las figuras (21 a-c).

VII BIBLIOGRAFIA

1. Kiessling R. and Lange N., ISI Publication N° 100, 1966.
2. Pickering F.B. Inclusions. The Institution of Metallurgist. Monograph N° 3, 1979.
3. Dahle, W. et. al.: Stahl Eisen, 1966, 86, 782.
4. Licky, E.J. et. al.: J. Met., 1965, 769.
5. Yeo R.B.: *ibid.*, 1967, 23.
6. Baker T.J. and Charles J.A., JISI 1966, 204, 377.
7. Kiessling R. and Lange N. "Non-Metallic inclusions in steel", ISI Pub. 100, 1969.
8. Kiessling R. and Westman C. JISI 1966, 204, 377.
9. Kiessling R. et. al., JISI 1967, 205, 531.
10. Salter W.J.M. and Pickering F.B. JISI, 1969, 207, 992.
11. Church C.P. et. al. J. Met. 1966, 18, 62.
12. Kiessling et. al.: *ibid.*, 1967, 205, 531.
13. Uemura T. et. al., "Development and Effect of Calcium Technology into Molten Steel", Proceedings Open Hearth Conference, Volume 50, 1976, pp. 457-478.
14. Fontana y Greene. Corrosion Engineering. Mc Graw-Hill - Book Company 1967.
15. Robinson F.P.A. Pitting Corrosion Cause, Effect, Detection and Prevention. Corrosion Technology. August 1960 pp. 237-339, 266.
16. Homer, C.E., The influence of non-metallic inclusions on the corrosion of steels. Carnegie Scholarships Mem. 1932 pp. 35-37.
17. Wranglen, G. A review Article on the Influence of Sulphide inclusions on the corrodibility of Fe and Steel. Corr. - Sci. 9 (1969) 585-602.
18. Mears, R.B., Effect of Composition on the corrosion probability of iron and steel. Carnegie Scholarship Mem. 24 - (1935), 68-85.
19. Wranglen, G. Inverkan av inneslutningar av mangan-och järnsulfid på Korrosionsegenskaper hos järn och stål. Karr O. Ytskydd 3, 4 (1968) 35-37.
20. Tronstad L. & Sejerted J., The Effect of Sulphur and Phosphorus on the Corrosion of iron. J. Iron, Steel Inst. 77 (1933) pp. 425-443.

21. Kiessling R. The Influence of inclusions on the properties of Steel. II. The physical properties of inclusions phases in situ. *Jernkont. Ann.* 153 (1969) pp. 295-302.
22. Bergh S. Studier av furandringar i Sulfidineslutningers Samansattning vid valsning av got och stranggjutna amnen till farding plat. *Jernkont. Ann* 152 (1968). pp 451-452.
23. Whiteley, J.H., Inclusions in a series of bath samples - from an electric furnace an a note on sulphides. In 7th - Report on the heterogeneity of Steel ingots, pp. 23-55. Spec. Rep. N° 16, Iron and Steel Institute, London, 1937.
24. Brooksbank, D. & Andrews, K.W., Thermal expansion of - some inclusions founds in steels and relation to tesselated stresses. *J. Iron Steel Inst.* 206 (1968) 595-599.
25. Wranglen, G. Active sulphides on the pitting corrosion - of Carbon Steels. *Int. Conf. on Localized Corrosion*, -- Williansburgh. Dec. 1981.
26. Wagner , G.H. Desetret, A. Coriou, H. Grall, L. Initiation despires surles ariers inoxydables austenitiques au chrome et au nickel, du type 18/10, en solution de chlorure de sodium. *Cowm Rend. Acad. Sc. Parfs* 270 (1970), - pp. 1093-1096.
27. Szklarska-Smialowska, Z., Influence of Sulfide Inclusions on the pitting corrosion of steels. *Corrosion* 28 (1972) pp. 38-396.
28. Eklund G., Corrosion Around slag inclusions in steel. - Swedich Institute for metals Research, Stockholm, *Jernkont Ann.* 154 (1970) 321-325.
29. Kalberg Gosta. The Effect of (Mn,X) Son Local Corrosion Attacks. *Scand. J. Metallurgy*.
30. Kiessling R. & Westman C., The MnS-CaS System and its Metallurgical significance to be published in *J. Iron Steel Inst.*
31. Kor. G.J.W. & Richardson F.D. Sulphur in lime-alumina mixture. *J. Iron Steel Inst.* 206 (1968) pp. 700-704.
32. Nurmi T. On the Reproducibility of the Microcorrosion - Test and Effects of Steel Composition and Casting Methods on the Results *Scand J. Metallurgy* pp. 69-74.
33. Eklund G. & Josefson A. Factors Influencing the Reproducibility and Rating of the Microcorrosion Test. *Scand. J. Metallurgy*.

34. NAKAI, EMI, KURAHASHI, HAIDA. Development of Steel Resistant to Hydrogen Induced Cracking in Wet Hydrogen Sulfide Environment. Kawasaki Steel Technical Report. N° 1 September 1980, pp. 46-59.
35. R. Galvele José. Corrosión Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos Washington, D.C. -- 1979.
36. Costa J.M. Fundamentos de Electrónica Editorial Alhambra 1980, México.
37. Greer A., Statistics for Engineers, Stanley Thornes (Publishers) Ltd.

VIII APENDICE I

Medidas Electródicas. La determinación experimental de las relaciones corriente-sobrepotencial, así como los parámetros cinéticos que de ella se deducen, se realiza por medio de métodos electroquímicos. Los métodos electroquímicos experimentales se basan en la imposición de una perturbación al sistema en estudio y la medida de la respuesta obtenida.

Sistema electródico. El dispositivo experimental para obtener las curvas intensidad-potencial esta constituido por un sistema electródico y un circuito eléctrico exterior incluido el aparato de medida. El sistema electródico consiste fundamentalmente en dos electrodos dispuestos en una celda y conectados al circuito exterior de polarización. El electrodo donde tiene lugar la reacción en estudio se llama electrodo de trabajo y esta acoplada a un electrodo no polarizable, denominado electrodo auxiliar, que actúa como electrodo de referencia. Sin embargo, a densidades de corriente altas aparece un sobrepotencial que no permite el empleo del electrodo auxiliar como electrodo de referencia. Por ésta razón y con objeto de que las medidas no sean alteradas por otros fenómenos es conveniente utilizar como electrodo de referencia un tercer electrodo, situado en un compartimiento separado y conectado a la celda mediante un puente salino como se muestra en la figura (24).

En el curso del proceso electródico, es decir, con el paso de corriente la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar comprende la caída de potencial debido al paso de la corriente por la disolución y de acuerdo a la ley de Ohm tal como se ve en la figura (25) Esta caída ohmica de potencial depende de la resistencia R de la disolución entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar.

Si se representa por ΔV la diferencia de potencial exterior que da lugar al paso de una corriente I , se puede escribir:

$$\Delta V = E_T - E_A - IR \dots\dots (1)$$

donde E_T y E_A son los potenciales de los electrodos de trabajo y auxiliar, respectivamente e IR es la caída ohmica de potencial entre ambos electrodos.

En la determinación de caída de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, la caída ohmica de potencial IR_S . esta incluida en la medida. Cuando no hay paso de corriente el electrodo de trabajo está en equilibrio y su potencial con relación al electrodo de referencia viene dado por (2).

$$E_e = E_{T,e} + E_R \dots\dots (2)$$

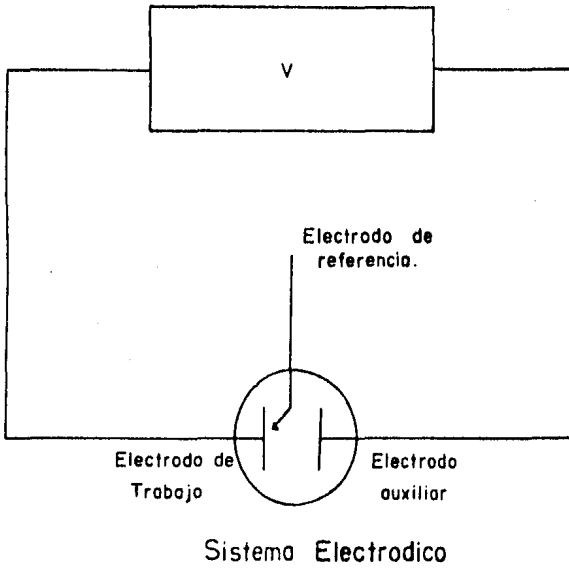


FIGURA 24. Sistema Electrodoico.

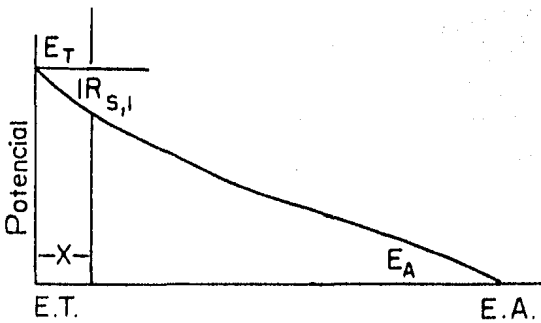


FIGURA 25. Comportamiento de sistema electrodoico durante el proceso.

Esta expresión incluye la diferencia de potencial de contacto metal-metal y E_R es el potencial de electrodo de referencia. Si pasa una corriente I entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, el potencial de equilibrio de contacto permanece y el potencial del electrodo de referencia no altera su valor de equilibrio. Luego se tiene :

$$E = E_T + E_R - IR_{S,1} \dots\dots (3)$$

donde $IR_{S,1}$, es la caída ohmica de potencial a través de la disolución por la que fluye la corriente. A partir de las ecuaciones (2) y (3), se puede escribir para el sobrepotencial

$$\begin{aligned} \eta &= E_r - E_{T,e} \\ \eta &= E - E_e + IR_{S,1} \dots (4) \end{aligned}$$

Esta ecuación influye la caída ohmica de potencial. Para eliminar en lo posible esta caída de potencial, el electrodo de referencia se sitúa muy próximo al electrodo de trabajo, tal como viene indicando en la distancia X de la figura (25) de caída de potencial, pero con ello se originan efectos de "pantalla" además de la posible contaminación de la disolución por especies extrañas al proceso en el estudio. Al objeto de evitar estos inconvenientes, para conectar el electrodo de referencia con la disolución se emplea un puente salino, conteniendo generalmente la misma disolución que el sistema a in-

vestigar, cuyo extremo es un capilar de Luggin y este se coloca junto al electrodo de trabajo. Las disposiciones más utilizadas del capilar de Luggin son las que situán el capilar frente al electrodo, a una distancia de una o dos veces el diámetro del capilar.

Potenciostáto. Es un dispositivo fundamental para obtener experimentalmente la relación entre el potencial y la corriente de un sistema electródico. Consiste esencialmente en una fuente de alimentación eléctrica regulable, que permite aplicar al electrodo el valor deseado de la variable controlada y un instrumento de medida, para determinar el valor resultante de la otra variable eléctrica. La fuente de poder puede ser una batería, regulada a través de una resistencia variable operada manualmente. Si bien, en el pasado, este procedimiento ha permitido interesantes investigaciones, es evidente que el control manual es pesado y requiere la atención constante del operador. En la actualidad se dispone de aparatos para controlar automáticamente el parámetro en estudio.

Estos potenciostátos consisten en un circuito electrónico con un amplificador operacional, conectado de manera que la salida de corriente depende de la diferencia de potencial aplicada entre sus entradas. El potencial programado entre -

la terminal del electrodo de trabajo y el terminal de control, es decir, potencial del electrodo de trabajo respecto al electrodo de referencia, está conectado a la entrada del amplificador operacional, cuya salida alimenta al circuito que contiene los electrodos de trabajo y auxiliar con la corriente resultante. Si en el curso del ensayo la diferencia de potencial (ΔV) entre los terminales de trabajo y de control varía respecto al valor impuesto V^* , el dispositivo controla electrónicamente la corriente de salida hasta que

$$V^* - \Delta V = 0$$

De esta manera queda restituida la diferencia de potencial programada entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, figura (26-a).

Al conectar los terminales de la celda al potencióstato, tal como indica la figura (26 -b) se impone al electrodo de trabajo un potencial determinado respecto al electrodo de referencia, y se opera potencióstáticamente. La corriente que pasa por el circuito se suele determinar por medio de la caída de potencial a través de una resistencia conocida R , - intercalada en el circuito. También se puede mediar automáticamente la corriente en función del potencial aplicado mediante un registrado X-Y. A veces interesa imponer al sistema en estudio una corriente de intensidad determinada, es de

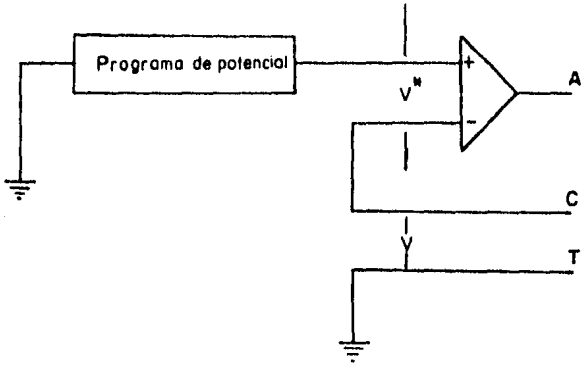


FIGURA 26-a. Caídas de potencial en el Sistema electrónico.

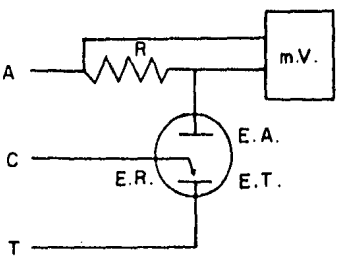


FIGURA 26-b.

Esquema de funcionamiento
Potenciostato

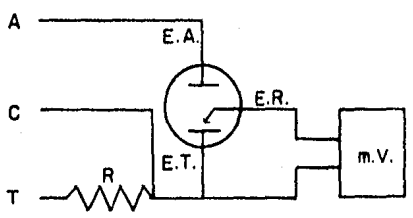


FIGURA 26-c.

Esquema de funcionamiento
Galvanostato

cir, trabajar en condiciones galvanostáticas. En estos casos el potencióstato puede actuar como galvanostato, mediante la sencilla modificación del circuito como muestra la figura (26c) y consiste en conectar una resistencia de valor apropiado R - en serie con la celda, entre los terminales de trabajo y de control. De este modo al fijar una diferencia de potencial - adecuada entre los terminales de esta resistencia, la corriente que circula por la celda permanece constante. El potencial del electrodo de trabajo se registra en función del potencial del electrodo de referencia para cada valor impuesto de corriente, tal como se observa en la figura (26 -c).