



6
24
00574
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**ESTUDIO DE LA CORROSION LOCALIZADA
EN HIERRO PROVOCADA POR INCLUSIONES
NO - METALICAS**

P R E S E N T A :
ALEJANDRO E. ZARAGOZA AYALA

T E S I S
PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRIA EN METALURGIA

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

INDICE

	PAG.
I.- RESUMEN	1
II.- INTRODUCCION.....	3
III.- REVISION DE LA LITERATURA.	
3.1.-DESCRIPCION DEL PRES.....	5
3.2.-CLASIFICACION DE LAS INCLUSIONES NO METALICAS. EN LOS HIERROS Y ACEROS.	9
3.3.-INFLUENCIA DE LAS INCLUSIONES NO-METALICAS EN LA CORROSION POR PICADURA.	17
3.4.-EL INICIO DEL PICADO	26
3.5.-PROPAGACION DE LAS PICADURAS.....	29
3.6.-CALCULO DE LOS EQUILIBRIOS TERMODINAMICOS PARA LOS SISTEMAS Fe-S-H ₂ O, Mn-S-H ₂ O, Ca-S-H ₂ O, La-H ₂ O Y Ce-H ₂ O A 25 C.....	35
IV.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	40
V.- RESULTADOS Y DISCUSION.....	43
DE RESULTADOS.	

VI. CONCLUSIONES.....	57
LISTA DE TABLAS.....	61
LISTA DE FIGURAS.....	63
VII.-BIBLIOGRAFIA.	137

I RESUMEN

En esta investigación se estudio el efecto que tienen las inclusiones no-metálicas sobre la corrosión por picaduras en hierro obtenido por el PRES , utilizando como desoxidantes calcio-silicio y tierras raras, y también para un hierro electrolítico. Este efecto se determinó efectuando una caracterización de las inclusiones en cada uno de los tipos de hierro y realizando ensayos electroquímicos basados en la técnica potenciodinámica, por medio de los cuales se estudio su comportamiento en soluciones a diferentes valores de pH. Los resultados mostraron que el proceso de nucleación de picaduras en ambos tipos de hierro se inicia en la interfase metal/inclusión, lo cual indica que la inclusión se comporta más noblemente que la matriz que la rodea y que el proceso de propagación de las picaduras es igual para ambos tipos de hierro y depende principalmente de la formación de una celda de concentración típica en la cual la solución en la picadura tiene un mayor contenido de sal, un mayor contenido ácido y un menor contenido de oxígeno con respecto al volumen total de la solución que la rodea. También se muestra que el hierro obtenido por el PRES tiene un potencial de picado más noble que el hierro electrolítico, por lo tanto, la nucleación y propagación de las picaduras se lleva a cabo más fácilmente en este último.

1 ABSTRACT

The influence of non-metallic inclusion on pitting corrosion in iron obtained by PRES using as deoxidants calcium-silicon and rare earths, have been investigated. The behaviour is compared with that obtained from an electrolytic iron. The effect of different inclusion was determined by taking an inclusion characterization for each one of the iron types and by carrying out electrochemical tests such as the variation of the corrosion potential with time, current decay measurements under anodic perturbation and anodic potentiodynamic scans in different pH solutions. The results show that the nucleation process of pits both in irons deoxydized with rare earths and calcium-silicon, is initiated in the metal/inclusion interface; the observation that the inclusion is more noble than the matrix and that the propagation of a pit is, in principle, the same in both types of iron, and was deduced previously from thermodynamic data.

Irons obtained by PRES for the two deoxydizing conditions, have a more noble pitting potential than the electrolytic iron, and therefore, the nucleation and propagation of pits occur easier in the electrolytic iron than in the iron obtained by PRES.

II INTRODUCCION

La corrosión por picaduras es una de las formas de corrosión más destructivas e insidiosas, la cual causa que el equipo falle por perforación con solo un pequeño porcentaje de pérdida de peso de la estructura completa.

Se conoce desde hace tiempo que cuando un acero se sumerge en un medio líquido corrosivo, la corrosión no se inicia uniformemente en toda la superficie, sino que comienza en ciertos puntos preferenciales, los cuales se definen rápidamente en su estado inicial de desarrollo. Se conoce también que bajo ciertas condiciones, la corrosión puede permanecer localizada durante un tiempo considerable en pocos puntos, dando lugar al ataque conocido como corrosión por picaduras.

Se ha encontrado en la mayoría de los casos que la corrosión siempre se inicia en determinadas inclusiones no-metálicas u óxidos embebidos en la superficie del acero.

Los aceros o materiales ferrosos siempre contienen algo de azufre como impureza, el cual tiene baja solubilidad en éstos, de tal manera que la mayoría del azufre se presenta en forma de inclusiones del tipo sulfuro. Se conoce también que el azufre tiene efectos perjudiciales sobre el material, tanto del punto de vista de las propiedades mecánicas como desde el punto de vista de la corrosión.

Un proceso alternativo para refinar el material, es el denominado proceso PRES, el cual consiste en refundir el electrodo a través de una escoria en un molde enfriado por agua. La escoria además de actuar como elemento de calentamiento, es el agente de refinación. Los parámetros operacionales de este método determinan la composición, mientras que el proceso de solidificación determina la estructura del lingote. Por lo tanto la composición y la estructura del producto tiene una influencia muy importante en las propiedades mecánicas y químicas.

El propósito de este estudio es el de caracterizar termodinámicamente y cinéticamente la influencia que tienen las inclusiones del tipo FeS, MnS y CaS, presentes tanto en un hierro obtenido vía electrolítica, como en un hierro obtenido a través del proceso de refinación en escorias (PRES), en el proceso de iniciación y propagación de picaduras.

III REVISION DE LA LITERATURA

31 DESCRIPCION DEL PRES.

Tal como su nombre lo indica (Proceso de Refinación con Escorias), es un proceso para refinar metales utilizando una escoria fundida, la cual se calienta eléctricamente (por resistencia). Usualmente el metal a refinarse se encuentra en forma de electrodo, el cual se produce a través de procesos convencionales. El electrodo se suspende con su extremo inferior sumergido en el baño de escoria fundida contenida en un molde enfriado por agua. (fig.1).

El calor que se requiere se genera por una corriente eléctrica que fluye entre el electrodo y la base conductora sobre la cual descansa el molde, el baño de escoria proporciona el elemento de resistencia en el circuito. Conforme la temperatura de la escoria aumenta por arriba de la temperatura de fusión del metal, el extremo del electrodo se funde y forma una película de metal líquido la cual a su vez da lugar a la formación de gotas, las cuales se refinan al caer a través de la escoria.

El proceso de solidificación el cual es de igual o mayor importancia que el proceso de refinación, se lleva a cabo progresivamente conforme el calor se disipa del metal a través de la placa base y de las paredes del molde.

La operación de refinación determina la composición, mientras que el proceso de solidificación determina la estructura del

lingote, tanto la composición, como la estructura, tienen una influencia muy importante sobre las propiedades mecánicas del producto.

La limpieza del acero invariablemente se mejora, presentándose solo inclusiones que precipitan durante la solidificación por combinación del oxígeno disuelto en el acero con los elementos que lo constituyen.

Generalmente estas inclusiones son pequeñas y se encuentran bastante dispersas.

La escoria además de actuar como elemento de calentamiento, es el agente de refinación en el proceso. La resistividad de la mayoría de las escorias utilizadas está en el intervalo de 0.2-0.8 ohm.cm a la temperatura de operación, la cual es de 200-300°C arriba de la temperatura de fusión del metal.

Las escorias más utilizadas en el PRES se basan en compuestos de fluoruro de calcio (CaF_2), caliza (CaO), magnesia (MgO), alumina (Al_2O_3) y sílice (SiO_2). Otros elementos pueden estar presentes en pequeñas cantidades, tales como el óxido de titanio o el fluoruro de magnesio (MgF_2).

La aplicación principal del PRES es la obtención de lingotes cuyo peso es mayor de 30 toneladas, o del orden de 1m de diámetro. Teniendo las condiciones de operación correctas en este intervalo, la solidificación direccional predomina

dando origen a un lingote libre de las segregaciones encontradas en los lingotes convencionales. En los lingotes grandes existe una tendencia mayor a la segregación. En los lingotes pequeños, predomina la solidificación direccional y asegura en gran medida la macroestructura deseada, mientras que en los lingotes grandes la estructura no es completamente buena, pero sí superior a la obtenida por vía convencional.

En el PRES se logra una alta densidad en condición de colada, lo cual significa que habrá poca o nula porosidad en el lingote y que por lo tanto la compactación por trabajado en caliente no se requiere. La densidad de los lingotes de acero permanece en el intervalo de 7.84-7.85 g/cm³. Además el PRES tiene, como ya se mencionó anteriormente, la importante característica de que las condiciones que gobiernan la cristalización son favorables para producir una estructura que produce buenas propiedades mecánicas.

La mayor contribución del PRES es la de producir un material con una reducida microsegregación y la eliminación de inclusiones grandes y de las exógenas.

Si el lingote tiene baja porosidad y bajo contenido de inclusiones, la ductilidad transversal y la tenacidad se incrementan con la relación de forja. La tenacidad transversal decrece progresivamente con el incremento de trabajado en caliente cuando se presentan inclusiones deformables.

Aunque es sabido que el proceso PRES proporciona una estructura de solidificación mucho más controlada, dando como consecuencia que las propiedades mecánicas de los productos sean muy superiores a las obtenidas por otros procesos convencionales, es cierto también que la reducción de los niveles de oxígeno, de azufre y del contenido de inclusiones repercutirá en la calidad y propiedades electroquímicas de la superficie.

Es por esto interesante el caracterizar las propiedades electroquímicas de corrosión, específicamente las de carácter localizado, de materiales provenientes de un proceso PRES y compararlas con las propiedades de otros materiales obtenidos por métodos convencionales.

3.2 CLASIFICACION DE LAS INCLUSIONES NO METALICAS EN LOS ACEROS

En general las inclusiones no-metálicas en los aceros se clasifican en dos grandes categorías, denominadas óxidos y sulfuros, aunque varios tipos secundarios de inclusiones pueden también presentarse. Las inclusiones pueden también clasificarse, de acuerdo a su mecanismo de formación en tres grandes grupos.

i) Inclusiones primarias, las cuales se forman por reacciones en el acero líquido y que precipitan directamente como sólidos o líquidos del acero, antes o durante la solidificación.

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

iii) Inclusiones exógenas, las cuales se pueden definir como inclusiones generadas por arrastre mecánico, a diferencia de las inclusiones formadas por una reacción química o por una secuencia de precipitación en el acero⁽⁴⁾.

Las inclusiones exógenas ocurren en varias formas, pero

se caracterizan por su gran tamaño, ocurrencia esporádica, forma frecuentemente irregular, constitución y microestructura complejas. Generalmente son óxidos que provienen de las escorias y refractarios. Sin embargo, las inclusiones exógenas pueden reaccionar con el acero y pueden actuar como núcleos heterogéneos, sobre los cuales pueden precipitar inclusiones endógenas.

Los sulfuros en el acero generalmente comprenden una o más de las fases: FeS , MnS y CaS . Frecuentemente pueden encontrarse como mezclas de soluciones sólidas de otros elementos en el sulfuro⁽²⁾.

I) Sulfuro de Hierro (FeS). El sulfuro de hierro se presenta en aceros deficientes en manganeso. Funde a 1190°C y forma un eutéctico con el hierro γ a 988°C . La alta solubilidad del azufre en el hierro líquido, pero baja solubilidad en el hierro sólido ocasiona que el FeS precipite como un eutéctico durante la solidificación. Además su punto de fusión se abate a 940°C por la presencia de oxígeno. Así el FeS tiende a formarse en los límites de grano y origina el efecto conocido como quemado^(3,4).

II) Sulfuro de Manganeso(MnS)

El sulfuro de manganeso es la forma más común del sulfuro en varios aceros, depende de la relación Mn:S y de la velocidad de enfriamiento del acero. Este puede contener cantidades variables de FeS en solución. La difusión puede ocurrir durante subsecuentes recalentamientos del acero, para producir MnS el cual está virtualmente libre de hierro. La forma del MnS en los lingotes depende en gran medida del grado de desoxidación del acero líquido.

En general, conforme el grado de desoxidación se incrementa, la morfología de los sulfuros cambia desde el característico tipo I (globular) al tipo II (intergranular eutéctico), hasta el tipo III (facetado). Un alto grado de desoxidación no es el único requisito para formar MnS tipo III, otros elementos son también necesarios⁽⁵⁾.

II-A) Sulfuro de Manganeso(MnS) Tipo I.

Este ocurre por la precipitación del acero fundido por una reacción monotéctica, el MnS que se forma primero tiene un mayor contenido de oxígeno con respecto al que se forma en la etapa posterior durante la solidificación. Cuando la matriz del acero está solidificándose, se forman las inclusiones en el líquido rico en azufre y oxígeno en las

regiones interdendríticas. El MnS tipo I está frecuentemente asociado con el óxido pero no existe una evidencia clara de que el MnS contenga oxígeno en solución sólida.

Se considera generalmente que el oxígeno se presenta como MnO en un eutéctico ternario con hierro y sulfuro de manganeso.

II-B) Sulfuro de Manganeso(MnS) Tipo II.

El MnS tipo II se ha considerado tradicionalmente como el resultado de una reacción eutéctica, pero actualmente se cree que resulta de una reacción monotéctica, en la cual el MnS precipita como líquido. Sin embargo, la morfología la cual es en forma de racimos, forma estructuras entre las dendritas adyacentes que tienen gran similitud con un eutéctico.

II-C) Sulfuro de Manganeso(MnS) Tipo III.

El sulfuro de manganeso tipo III tiene una naturaleza facetada, la cual tiene una forma cristalina octaédrica de acuerdo con la estructura (fcc). Además las partículas precipitan interdendríticamente, y su morfología indica que precipitan como sólidos del acero líquido residual. Existe incertidumbre respecto a su mecanismo de formación; algunos investigadores creen que se debe a un eutéctico divorciado

causado por el abatimiento del punto de solidificación del acero por los elementos de aleación⁽⁵⁾.

Debido a su estructura (fcc) muchos sulfuros son ampliamente solubles en MnS. Kiessling^(2,7,8), ha mostrado el grado de solubilidad de varios elementos en esta fase (Fig.2).

III) Sulfuro de Calcio(CaS).

El sulfuro de calcio es una fase mucho más estable que el MnS, por lo tanto se espera formar CaS o (Mn,Ca)S en lugar de MnS cuando el desoxidante utilizado es el calcio. Cuando el calcio se adiciona efectivamente al acero, el CaS estable puede formarse como partículas idiomorfas aisladas. Sin embargo es poco común formar CaS puro en los aceros, frecuentemente el CaS contiene manganeso^(6,7) o magnesio⁽²⁾ en solución sólida.

La forma más común de precipitación del CaS es como una fase periférica alrededor de las inclusiones que comprenden una o más formas de calcio-aluminatos^(2,6,9). Contrario a un punto de vista expresado en la literatura⁽¹⁰⁾, el CaS y el MnS no forman una serie completa de solución sólida (Fig.3). Existe una considerable concordancia^(6,11), de que el calcio es más soluble en MnS que el manganeso en el CaS, aunque a temperaturas arriba de 1200°C, existe alguna indicación de una extensa o posiblemente completa solución sólida⁽¹¹⁾.

IV) Sulfuros de Tierras Raras.

Las tierras raras del grupo de los lantánidos, tienen una gran afinidad por el oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y especialmente por el azufre, el sulfuro de cerio es más estable que el CaS. Todos los sulfuros y oxi-sulfuros del grupo de los lantánidos, tienen puntos de fusión arriba de $1800^{\circ}\text{C}^{(12)}$, esta propiedad al igual que el trabajado del acero a altas temperaturas, puede ser ideal para modificar el sulfuro de manganeso en un tipo de sulfuro no deformable. Recientes trabajos ⁽¹²⁾ han mostrado que en aceros tratados con tierras raras, los sulfuros de tierras raras ocurren en diversas formas. La mayoría de los sulfuros que aparecen son del tipo MeS, que contienen vacancias de azufre, estos sulfuros tienden a segregarse en bandas. Otros trabajos ⁽¹³⁾ indican que la mayoría de la fase es del tipo Me₂S cuando se alcanza una completa modificación.

V) Óxidos

Los óxidos en el acero se presentan en cuatro formas principales : óxidos metálicos, silicatos de varias formas, espinelas y una variedad de calcio-aluminatos.

V-A) Alúmina(Al_2O_3).

La forma cristalina de la alúmina, corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), es la que comunmente se observa. Puede ocurrir en varias morfologías, pero debido a su alto punto de fusión (2050°C), siempre se presenta como un producto de cristalización primario. Generalmente cuando se forma por desoxidación se observa como racimos o grupos, los cuales se ha mostrado que comprenden una partícula^(14,15,16) y ocurre como:

a) Una forma dendrítica, mostrando una larga cadena de esqueletos^(15,17-19) la cual se forma usualmente a altos grados de supersaturación.

b) Como un grupo o racimo globular^(18,19) debido a la existencia de un índice de supersaturación en el cual las partículas individuales parecen estar unidas en forma de un material sinterizado. Se ha mostrado que esta última forma puede producirse por simple aglomerado de las partículas de alúmina⁽²⁰⁾, otros investigadores creen que ellas ocurren durante la solidificación por simple colisión entre las partículas aisladas en el acero líquido⁽²¹⁾.

Las inclusiones aisladas de alúmina son menos comunes que los grupos, pero pueden ocurrir en condición de colada, posiblemente debido a la fractura mecánica de los grupos. En la condición de trabajado en caliente, se observan

frecuentemente partículas aisladas debido a la diseminación de las partículas entre las hileras de alumina, las cuales generan racimos o grupos. Se ha observado también que partículas masivas de alumina se originan por erosión del refractario⁽²⁵⁾ y la alumina frecuentemente esta constituida por partículas multifase de origen exógeno. Anillos de alumina pueden formarse por la reacción entre el aluminio disuelto en el acero y el (Fe Mn)O ó los silicatos preexistentes poco estables^(23,33), esto es típico en aceros semi-calados tratados con aluminio.

El corundum es hexagonal y tiene una completa solubilidad con otros óxidos del tipo M_2O_3 . La forma $Al_2O_3-\beta$ no ha sido reportada en aceros, pero la forma $Al_2O_3-\gamma$ tiene mucha similitud con las espinelas y también con la mayoría de los calcio-aluminatos ricos en alúmina.

3.3 INFLUENCIA DE LAS INCLUSIONES NO -METALICAS EN LA CORROSION POR PICADURAS DEL ACERO

La corrosión por picaduras es una forma de ataque extremadamente localizado que da como resultado la formación de agujeros en el metal. Estos agujeros pueden ser de diámetro pequeño o grande, pero en la mayoría de los casos es relativamente pequeño. Generalmente una picadura puede describirse como una cavidad o agujero con el diámetro de su superficie igual o menor que la profundidad.

La corrosión por picaduras es una de las formas de corrosión más destructivas e insidiosas, las cuales causan que el equipo falle por perforación con solo un pequeño porcentaje de pérdida de peso de la estructura completa. Frecuentemente es difícil detectar las picaduras por su tamaño pequeño y porque frecuentemente quedan cubiertas con los productos de corrosión.

Se conoce desde hace tiempo que cuando el acero se sumerge en un medio líquido corrosivo, la corrosión no se inicia uniformemente en toda la superficie, sino que comienza en ciertos puntos preferenciales, los cuales se definen rápidamente en su estado inicial de desarrollo. Se conoce también que bajo ciertas condiciones, la corrosión puede permanecer localizada por un tiempo considerable en pocos puntos, dando lugar al ataque conocido como corrosión por picaduras.

Se ha encontrado que la corrosión por lo general inicia en determinadas inclusiones no-metálicas u óxidos embebidos en la superficie del acero.⁽²⁹⁻²⁶⁾ Los sitios de corrosión inicial, formados sobre especímenes pulidos de acero, se han identificado como inclusiones del tipo sulfuro, en cambio las inclusiones base sílice y alumina no tienen efecto negativo. Wagner⁽²⁷⁾ supone que todas las inclusiones pueden dar lugar a ataques locales en el límite de fase. De acuerdo con Szklarska-Szmalowska⁽²⁸⁾ los sulfuros ricos en manganeso se atacan por la solución, formando de esta forma micro-espacios entre los sulfuros y la matriz. Robinson⁽²⁹⁾ ha mostrado que este efecto depende de la naturaleza química de las inclusiones. Frønsdal y Sejersted⁽²⁴⁾ concluyen que los sulfuros de hierro y manganeso son los responsables del inicio de la corrosión. Homer^(23,30) llegó a obtener la misma conclusión, sin embargo encuentra que solo una pequeña proporción de las inclusiones del tipo sulfuro ejercen alguna influencia sobre el ataque, y que todas las inclusiones inician la corrosión en un período de tiempo corto, con respecto al inicio de la prueba. Sin embargo, los autores previos no investigaron el efecto de la composición química de las inclusiones (in situ). Esto puede dar una explicación de por qué algunas de las inclusiones de sulfuro causan ataque y otras no. Kiessling⁽³⁵⁾ fue el primero en intentar determinar el efecto de la composición de las

inclusiones en el fenómeno de la corrosión. Esto ha sido posible recientemente utilizando la microsonda^(27,28,31-35).

Es de esperarse que un cambio en la composición pueda influenciar la naturaleza química de los sulfuros y también sus propiedades eléctricas.

Wranglén⁽³¹⁾ sugirió que la conductividad de los sulfuros cambia con la composición y que la substitución de iones manganeso por iones hierro en el sulfuro de manganeso, entre el rango de solubilidad, incrementa la conductividad, de tal manera que algunos sulfuros se vuelven activos. Investigaciones realizadas por Kiessling⁽³⁶⁾ muestran este efecto (Fig. 4).

El FeS es un buen conductor electrónico (tabla 2), con bajo sobrevoltaje de hidrógeno y por lo tanto forma celdas de corrosión locales en el acero, mientras que el MnS de bajo contenido de Fe, es un conductor pobre y no forma tales celdas. La adición de pequeñas cantidades de S al Fe puro, incrementa su velocidad de disolución en ácidos fuertes por dos razones.

- 1) La acción de un par galvanico Fe-FeS, dando como resultado picaduras; y por.
- 2) La adsorción de los iones sulfuro sobre la superficie del Fe los cuales catalizan tanto la reacción anódica como la catódica.

Se considera que el MnS tiene una baja conductividad

eléctrica, mientras que el FeS es un buen conductor. se ha establecido que las inclusiones de FeS en hierro y acero estimulaban la corrosión mucho más que el MnS. En un estudio de la influencia de varias inclusiones sobre la corrosión del acero en un medio neutro, Cobb⁽²⁵⁾ mostró que el FeS forma celdas galvánicas con el Fe estimulando la corrosión, mientras que el MnS no tiene ningún efecto. Stumper⁽³⁷⁾ manifestó que una alta susceptibilidad de corrosión del hierro y del acero se atribuye frecuentemente a la presencia de FeS. Ellos fundamentan esto con experimentos con uniones galvánicas de acero-FeS y fundición de hierro-FeS en agua y soluciones con sal.

Herzog⁽³⁸⁾ determinó la f.e.m. y la corriente eléctrica en pares galvánicos formados por aceros de bajo carbón y varios sulfuros de metales pesados, incluyendo FeS y MnS, los resultados que obtuvieron se muestran en la tabla 1.

Mientras que el MnS es casi inerte electroquímicamente, debido a su baja conductividad, el FeS es un cátodo eficiente.

Algunos experimentos recientes indican que las inclusiones de sulfuros de una composición desfavorable, aparentemente ocasionada por un rápido enfriamiento del acero, reducen la resistencia a la corrosión del acero.

De mayor importancia que el carácter noble del FeS, es el hecho de que los sulfuros metálicos conductores, al igual que

adsorben iones sulfuro, actúan como catalizadores eficientes para los procesos de electrodo.

Las propiedades del MnS y del FeS y otros sulfuros como inclusiones de escorias de importancia en la metalurgia están resumidos en las tablas 2-4.

Desde el punto de vista de la corrosión es también de importancia considerar que el FeS está presente en:

- a) En los límites de grano, presentando una gran área de contacto con la ferrita.
- b) Como solución sólida en la ferrita.

El sulfuro de la estructura MnS, puede contener cuando mucho 72% de FeS en solución sólida a la temperatura eutéctica (1180°C) en el sistema FeS-MnS^(39,53,54) (Fig. 5).

Bergh⁽⁵⁵⁾ muestra que el contenido de hierro en los sulfuros de manganeso, en aceros comerciales es aproximadamente 5%, el cual está en el rango donde la conductividad es menor que para el MnS puro, y si la corrosión se debe a cátodos locales, tales sulfuros pueden ser menos activos que el MnS puro. Eklund⁽⁵⁶⁾ mostró que los sulfuros de manganeso fueron inactivos y que los ataques se concentran alrededor de ciertas inclusiones reconocidas como aluminatos con un anillo de (Ca Mn)S. Sin embargo no todos los aluminatos con anillo de sulfuro fueron activos, lo cual significa que la solubilidad difiere. La razón de esto puede deberse a diferencias de conductividad electrónica como también a una

formación rápida de superficies oxidadas, como una consecuencia de diferencias en composición. Análisis por medio de microsonda mostraron que el anillo de los sulfuros activos consiste en sulfuro de calcio, con bajo contenido de manganeso y que las inclusiones inactivas tienen un alto contenido de manganeso.

Esta diferencia en composición indica que existe solubilidad sólida en ambos extremos del sistema CaS-MnS con una zona de inmiscibilidad entre ellos como fue observado por Salter y Pickering⁽⁵⁷⁾ y confirmado recientemente por Kiessling y Westman⁽⁵⁸⁾ (Fig. 3).

Los iones sulfuro se presentan principalmente como iones HS^- y H_2S . Mears⁽⁵⁹⁾ supone que estos iones son los responsables del rompimiento de la capa pasiva la cual estimula a los iones hierro a pasar a la solución. Wranglen⁽⁶⁰⁾ sugirió que las inclusiones pueden actuar como catodos de elementos locales y que el MnS con FeS en solución sólida puede ser especialmente perjudicial, debido a su alta conductividad electrónica. El potencial de corrosión puede variar debido al método de preparación⁽⁶¹⁾.

También ha sido sugerido que la diferencia en composición entre la matriz cercana a las inclusiones y el resto de la matriz, puede hacer que el metal en la vecindad del sulfuro sea más reactivo. Eklund⁽⁶²⁾ muestra que se desarrolla un semicírculo de productos de corrosión alrededor de cada

inclusión, los cuales estimulan la corrosión y que la corrosión tiene lugar cerca de las inclusiones no-metálicas y la forma de ataque sugiere que la capa de óxido se rompe muy cerca de la interfase metal/inclusión. Estos resultados indican que el inicio de la corrosión tiene lugar por contaminación de la capa de óxido cercana a las inclusiones de sulfuro, haciendo que la capa de óxido sea más susceptible a corroerse, y por lo tanto la capa de óxido contaminada se vuelve anódica con respecto a la capa de óxido que no ha sido contaminada⁽⁶³⁾. Se puede argüir, que la solución ácida desarrollada por hidrólisis de los iones metálicos (VER REACCION (b), PAG. 20) en microáreas disuelven a los sulfuros⁽⁶⁴⁾. En una solución ácida los sulfuros no son estables y la concentración del ácido sulfhídrico puede incrementar conforme el metal y los sulfuros se disuelven, acelerando la corrosión⁽⁶⁵⁾.

En el caso de aceros al carbón se han realizado observaciones respecto al gran papel que juegan las inclusiones del tipo sulfuro en el inicio de ataques localizados^(24-26,29,65-67), los cuales han sido confirmados por recientes investigaciones^(28,31,32,56,60,62,69-76).

Wranglén^(32,69,77) utilizando la prueba de microcorrosión (PMC) determinó que los sulfuros activos o sea los que son particularmente efectivos en el inicio de ataques localizados, tienen una composición completamente normal, conteniendo alrededor de 90% de MnS.

Parece ser que las inclusiones del tipo sulfuro activas, microscópicamente visibles, están rodeadas por una matriz que contiene aparentemente una dispersión fina de un precipitado de MnS submicroscópicamente dividido, como resultado de un enfriamiento rápido^(32,78). La dispersión de sulfuros se ha determinado utilizando análisis por microsonda⁽⁷⁷⁾ y por microscopía electrónica de alto voltaje^(62,79), por medio de las cuales se ha determinado que el azufre contamina la matriz, solidificando como líquido residual interdendrítico, cercano a las inclusiones de sulfuros, el cual es particularmente reactivo y forma fácilmente sitios anódicos durante los procesos de corrosión, mientras que la reacción catódica principal de reducción de oxígeno ocurre en la matriz no contaminada por azufre. Los sulfuros dispersos que los rodean también actúan como sitios catódicos, sin embargo la reacción principal que tiene lugar es la de evolución de hidrógeno. (Fig.6).

Después de un corto tiempo, los sulfuros activos se "minan" y se desprenden. Así si un gran número de sulfuros activos ocurren cerca y abajo uno del otro, un gran volumen de acero se contamina con azufre de tal manera que una picadura macroscópica puede generarse. Los resultados correspondientes a la corrosión general no se ven influenciados por los sulfuros activos⁽⁸⁰⁻⁸³⁾.

En algunos casos⁽⁷⁷⁾ las inclusiones base sulfuro activos que excepcionalmente contienen arriba del 50% de CaS ocurren en contacto con inclusiones de calcio-aluminato⁽⁵⁶⁾. cuando tales inclusiones activas (solubles en agua) aparecen, la matriz alrededor de ellas es la primera en atacarse y actúan como ánodos de sacrificio. Esto proporciona protección catódica al resto de la matriz, lo cual está de acuerdo con la hipótesis de Eklund⁽⁶²⁾.

Los procesos iniciales en ataques de corrosión alrededor de las inclusiones de MnS en aceros al carbón pueden deberse a un carácter anódico de las inclusiones de sulfuros con respecto a la capa inmediata de óxido que la rodea. Otras investigaciones realizadas por el mismo autor, muestran que el ataque inicial de la matriz cercana a las inclusiones de MnS, después de unos pocos segundos de exposición en agua de la llave, es independiente de la dirección de flujo del agua. Esta observación muestra claramente que los ataques iniciales alrededor de las inclusiones no es causada por los iones sulfuro, liberados desde las inclusiones y transferidos a la capa de óxido que las rodea. Esta observación proporciona un fuerte argumento para la noción que el ataque inicial de la matriz metálica alrededor de algunas inclusiones de MnS en aceros al carbón se debe a una composición especial de esta región de la matriz, aparentemente con un alto contenido de azufre.

3.4. EL INICIO DEL PICADO EN ACEROS AL CARBON

Mientras que en los aceros inoxidable las inclusiones del tipo sulfuro son generalmente menos nobles que la superficie pasiva que las rodea, por lo cual se disuelven selectivamente, en aceros al carbon generalmente son más nobles que la superficie que las rodea, la cual se ataca preferencialmente. (Fig.6).

La forma de ocurrencia del ataque puede estudiarse en un microscopio, durante o después de una prueba de microcorrosión (PMC). Se observa que tarde o temprano todos los sulfuros en el acero al carbón dan como resultado puntos de ataque, el cual algunas ocasiones se inicia a partir de huecos existentes entre el sulfuro y la matriz. Alrededor de ciertos sulfuros designados como activos, el ataque es particularmente rápido. La alta actividad anódica en la matriz cercana a los sulfuros activos, contaminada por azufre, se atribuye a la gran área de contacto entre el precipitado de MnS y el Fe. Esto significa que los iones sulfuro están casi dispuestos para catalizar tanto los procesos anódicos como los catódicos, los cuales consisten en la disolución del hierro y evolución de hidrógeno en el área activa respectivamente. Debe notarse también que las partículas pequeñas, en este caso las partículas de

sulfuros, tienen una mayor solubilidad que las partículas de mayor tamaño y, por lo tanto, las áreas anódicas, tienden a volverse más ácidas debido a la hidrólisis de los iones metálicos, facilitando así la disolución de los sulfuros, con la formación de los especies iónicas HS^- .

Sin embargo, parece ser que tanto el MnS como el FeS tienen suficiente solubilidad en un medio neutro, para generar una concentración significativa de iones HS^- , acelerando las reacciones de corrosión.

Mears⁽⁶⁶⁾ estudió el "herrumbrado" del acero en agua pura, encontrando que tanto las partículas de MnS como las de FeS en contacto con agua incrementan en gran medida la probabilidad de corrosión.

Datos presentados por Northcott⁽⁸⁴⁾, Stern⁽⁶⁵⁾ y Szklarska-Szmalowska^(78,74,28) muestran que las inclusiones de FeS ⁽⁷⁸⁾ son más perjudiciales que las inclusiones de MnS a pesar de su baja solubilidad en soluciones acuosas, como es señalado por Wranglen⁽⁸¹⁾; el efecto de FeS puede explicarse por:

a) La alta solubilidad del FeS en la matriz del acero.

b) La alta conductividad eléctrica del FeS

La razón por la cual los iones S^{2-} y HS^- aceleran la corrosión localizada en mayor medida que los iones Cl^- , es aparentemente por su alta polarización eléctrica y consecuentemente su fuerte contacto de adsorción sobre la

superficie del metal⁽⁸⁷⁾. Mientras en soluciones fuertemente ácidas se puede lograr la inhibición, el resultado en soluciones ácidas débiles, neutras y alcalinas es generalmente un efecto catalítico, esto es, una reducción del sobrepotencial de activación⁽⁸⁵⁾.

3.5. PROPAGACION DE LAS PICADURAS EN EL ACERO

Cuando una picadura ha alcanzado una cierta profundidad, concluye la etapa de inicio y principia la etapa de propagación. La picadura en este momento forma una celda de concentración de oxígeno en el interior de la picadura. La picadura crece por un mecanismo autocatalítico, ya que por sí misma genera las condiciones favorables para seguir creciendo.

Las principales características de la propagación de la picadura en aceros al carbón se consideran ser como se ilustra en la (Fig.7). Desde el fondo de las paredes de la picadura, se disuelve anódicamente hierro en forma de iones Fe^{2+} los cuales migran y difunden hacia afuera, mientras que los aniones migran hacia dentro de la picadura con la corriente de corrosión. En su trayecto hacia afuera, los iones Fe^{2+} se hidrolizan en parte en iones $FeOH^+$ con la formación de una solución ácida en la picadura.

En la boca de la picadura los iones Fe^{III} , se oxidan por el oxígeno disuelto a Fe^{III} , los cuales adicionalmente se hidrolizan con la precipitación de magnetita y "herrumbre" los cuales frecuentemente forman una costra a manera de domo sobre la picadura. El hidrógeno que se desprende dentro de la picadura, el cual proviene de ciertas reacciones catódicas ocasiona la ruptura de la costra⁽⁸⁶⁾.

En conjunto, las principales reacciones electroquímicas y químicas involucradas en la corrosión por picaduras del acero son.

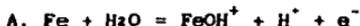
I) Dentro de la Picadura.

a) La reacción anódica⁸



$$E^{\circ} = - 0.44 \text{ v}$$

La disolución anódica de hierro se constituye⁽⁸⁷⁾ por las siguientes etapas, en el conocido mecanismo de Bockris.



La etapa B determina la velocidad de la reacción, y la etapa C es idéntica con el equilibrio de hidrólisis de acuerdo con la reacción (2).

b) La hidrólisis de los iones Fe^{2+}



$$\log \text{FeOH}^+ / \text{Fe}^{2+} = -7 + \text{pH}$$

c) La Disolución de los Sulfuros



$$\log \text{Mn}^{2+} = 0.0938 - \log \text{H}_2\text{S} - 2\text{pH}$$

d) Evolución de Hidrógeno.



$$E^0 = 0.0000 \text{ v}$$

II) En la Boca de la Picadura.

a) Oxidación de los iones FeOH^+ .



b) Oxidación de los iones Fe^{2+} .

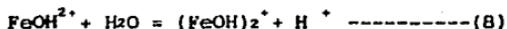


c) Hidrólisis de los iones Fe^{3+} .



$$\log \text{FeOH}^{2+} / \text{Fe}^{3+} = -2.5 + \text{pH}$$

d) Hidrólisis de los iones FeOH^{2+} .

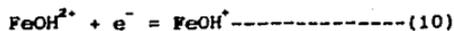


$$\log \text{Fe}(\text{OH})_2 / \text{FeOH}^{2+} = -3.5 + \text{pH}.$$

e) Precipitación de la Magnetita.

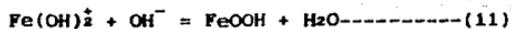


f) Reducción de los iones FeOH^{2+} (sobre magnetita).



$$E^{\circ} = \text{ca. } 0.5 \text{ v.}$$

g) Precipitación de la Herrumbre.



III) Fuera de la Picadura.

a) Reducción de oxígeno.



$$E^{\circ} = + 0.40 \text{ v.}$$

b) Reducción de Productos de Corrosión Hidratados.



La reducción de los óxidos hematita y magnetita se lleva a cabo de acuerdo con la ecuación(13)es ,en principio igual a la reducción de los iones FeOH^{2+} de acuerdo con la ecuación(10).Esto se asemeja a la disolución reductiva de capas de óxido sobre hierro,descrito por Evans⁽⁸⁶⁾. Las condiciones autocatalíticas creadas por una picadura generada por corrosión en un acero al carbón son por lo tanto las siguientes.

I) Dentro de la Picadura.

- a) Pequeño suministro de Oxígeno.
- b) Generación de una solución ácida en la picadura por hidrólisis de los iones Fe^{2+} ,ecuación (2),y por la formación de magnetita,ecuación (9).
- c) Disolución de los sulfuros generando H_2S .
- d) Enriquecimiento de los iones Cl^- y SO_4^{2-} en la picadura debido a su migración con la corriente de corrosión,la cual se genera por la picadura.
- e) Alta conductividad eléctrica en solución ácida concentrada en la picadura.

f) Se evita la pasivación del acero.

II) En la Boca de la Picadura.

La formación de una costra o domo hidratado que impide que la solución reductora y ácida en la picadura se mezcle con la otra, la cual es oxidante y neutra o ligeramente alcalina. Esto mantiene una celda de concentración de oxígeno, la cual es la fuerza motriz en la corrosión por picaduras.

III) Alrededor de la Picadura.

- a) Protección catódica parcial por la corriente de corrosión.
- b) Pasivación debido al alcali formado catódicamente, particularmente en aguas duras.

3.6. CALCULO DE EQUILIBRIOS TERMODINAMICOS PARA LOS
SISTEMAS Fe-S-H₂O, Mn-S-H₂O, Ca-S-H₂O, Ce-H₂O
Y La-H₂O A 25 °C.

S I S T E M A Fe-S-H₂O

En los cálculos la concentración total de Fe y S se consideran igual a 0.1 moles/litro. Esto significa que en cualquier punto del diagrama de Pourbaix (E-pH) para este sistema, figura (8), la suma del número de moles de hierro es igual a 0.1 independientemente de que el hierro esté presente como una fase sólida, ión o complejo.

Los datos termodinámicos de las especies consideradas, así como las reacciones y fórmulas de equilibrio termodinámico se listan en las tablas (5) y (6) respectivamente.

En la figura (8) se observa que el FeS existe termodinámicamente en el rango de pH de 4.7 a 12.9 (líneas 18 y 2). A valores de pH menores de 4.7 el FeS se disuelve y forma H₂S y Fe²⁺, mientras que a valores de pH mayores de 12.9 se disuelve y forma S²⁻ y Fe₃O₄ (líneas 2 y 11).

A potenciales ligeramente superiores la magnetita (Fe₃O₄) se descompone en hematita (Fe₂O₃) y SO₄²⁻ (línea 10).

El dominio termodinámico del sulfuro de hierro (FeS) a altos potenciales está limitado por la formación de FeS₂ y HS⁻ (línea 19) y el dominio termodinámico de este, está limitado por la formación de Fe₂O₃ y SO₄²⁻ (línea 19).

SISTEMA Mn-S-H₂O

En los cálculos la concentración total de Mn y S se consideran igual a 0.1 moles/litro.

Los datos termodinámicos de las especies consideradas para este sistema, figura (9), así como las reacciones y fórmulas de equilibrio termodinámico, se listan en las tablas (7) y (8) respectivamente.

En la figura (9) se observa que el sulfuro de manganeso existe termodinámicamente en el rango de pH de 4.7 a 12.9 (líneas 6 y 8). A valores de pH menores de 4.7 el sulfuro de manganeso se disuelve y forma Mn^{2+} y H_2S . A valores de pH mayores de 12.9 el MnS se disuelve y forma $Mn(OH)_2$ y S^{2-} .

La región de estabilidad termodinámica del MnS a altos potenciales está limitada por la formación de $Mn(OH)_2$ y SO_4^{2-} (línea 5). A potenciales ligeramente mayores, el MnS se disuelve, pero no forma ninguna sustancia sólida (línea 4). El máximo valor de potencial al cual el MnS puede existir termodinámicamente es aproximadamente -100 mV (línea 3). La disolución a este potencial genera la formación de S, este potencial también corresponde al límite del dominio termodinámico del MnS y del S. El valor de pH de equilibrio en este punto particular es aproximadamente de 5.8.

SISTEMA Ca-S-H₂O

En los cálculos la concentración total de S y Ca se consideran igual a 0.1 moles/litro. Los datos termodinámicos, así como las reacciones y fórmulas de equilibrio termodinámico de las especies consideradas para la construcción del diagrama de Pourbaix para este sistema, figura (10), se listan en las tablas (9) y (10) respectivamente.

En la figura (10) se observa que el sulfuro de calcio (CaS) es termodinámicamente estable en un amplio rango de valores de pH. La zona de estabilidad termodinámica para el CaS a altos potenciales está limitada por la formación de Ca^{2+} y SO_4^{2-} (línea 16). A potenciales ligeramente mayores y valores de pH menores de 8 el sulfuro de calcio se disuelve y forma S y Ca^{2+} (línea 8). A potenciales mayores de -0.17 mV, el Ca^{2+} formado por la disolución del CaS, de acuerdo con la ecuación (16), puede reaccionar con el agua y formar CaO, de acuerdo con la reacción (13).

SISTEMAS Ce-H₂O Y La-H₂O

Basándose en las fórmulas de equilibrio de la tabla 12 se pueden trazar las figuras 11 y 12 que representan los diagramas de equilibrio termodinámico de los sistemas Ce-H₂O y La-H₂O a 25°C.

Estos diagramas son válidos únicamente en ausencia de sustancias que pueden formar sales insolubles y complejos solubles con el lantano, excepto el cerio tetravalente que prácticamente no existe, más que en el estado de complejos (Cl⁻, SO₄⁻, NO₃⁻, y ClO₄⁻).

El cerio y el lantano presentan potenciales de equilibrio bastante negativos, sus dominios de estabilidad están situados muy por debajo del intervalo de estabilidad del agua (ver figuras 11 y 12); estos metales son muy inestables en presencia de soluciones acuosas en todo el rango de pH. Son extremadamente poco nobles y fuertemente reductores, poseen una gran afinidad de reaccionar con el agua, descomponiéndose y desprendiendo hidrógeno. En presencia de soluciones ácidas y neutras la reacción se produce simultáneamente con la disolución de los metales, bajo la forma de cationes trivalentes (Ce⁺⁺⁺, La⁺⁺⁺). En presencia de soluciones alcalinas la reacción que se lleva a cabo es la

formación del hidróxido de la fórmula general $M(OH)_3$, donde M representa al cerio y al lantano.

De acuerdo con las figuras 11 y 12 los hidróxidos de cerio y lantano son compuestos no anfóteros, estables en soluciones alcalinas e inestables en soluciones ácidas en las cuales se disuelven bajo la forma de los cationes correspondientes.

Los dominios de estabilidad del óxido de cerio (Ce_2O_3) está por encima de la línea (b), este compuesto debe ser considerado termodinámicamente oxidante e inestables en presencia de soluciones acuosas en las cuales se descomponen con liberación de oxígeno y reduciéndose ellos mismos al estado trivalente.

IV DESARROLLO EXPERIMENTAL

El material utilizado en esta investigación se lista en la Tabla 13. Para los ensayos electroquímicos las muestras de los diferentes hierros fueron montadas en baquelita y pulidas de acuerdo con los procedimientos metalográficos normales. El tamaño de las muestras fue de 1 cm^3 , y el área de exposición fue de 1 cm^2 . El pulido se llevó a cabo sobre la superficie de un paño duro utilizando pasta de diamante de $1 \mu\text{m}$ y aceite como lubricante; después del pulido las muestras se lavaron con alcohol absoluto y posteriormente se secaron con una corriente de aire caliente.

Las muestras una vez pulidas fueron examinadas con la ayuda de un microscopio óptico equipado con lentes polarizados y se procedió a la caracterización de las inclusiones en cuanto a forma, tamaño y grado de polarización.

La composición química se determinó realizando un análisis puntual de las inclusiones con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido con microanalizador de rayos X.

En cada muestra se analizaron en promedio 20 inclusiones representativas, en términos de su contenido de Fe, Al, Mg, Si, Mn, Ca, S, La, Ce. La composición promedio de las inclusiones en los diferentes hierros estudiados se reportan en la tabla 14.

Los espectros característicos de la composición de las inclusiones representativas en un hierro desoxidado con tierras raras-silicio, calcio-silicio y hierro electrolítico se muestran en las figuras 13, 14 y 15 respectivamente.

Las muestras de los sulfuros se prepararon por compactación en un molde cilíndrico con un radio de 0.5642 cm aplicando una presión aproximada de 7,000 lb/in² (aprox. 492 Kg/cm²). Posteriormente se montaron en resina de fraguado en frío. Por difracción de rayos X se determinó que el sulfuro de manganeso estaba en forma de MnS- α , con una concentración muy pequeña de MnS- β , mientras que el sulfuro de hierro se encontraba como Fe_{1-x}S donde x = 0.086 con FeS (troilita) como impureza, también se determinó su composición química efectuando un análisis puntual utilizando la microsonda con un microanalizador de rayos X adaptado a la misma, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 15.

A las muestras de los diferentes hierros una vez montados en baquelita, se les hizo una perforación lateral aproximadamente de un diámetro de 1/10'' (con cuerda) y con una profundidad suficiente para hacer contacto eléctrico con la muestra metálica por medio de una varilla metálica. En el caso de las muestras de los sulfuros, el contacto eléctrico se logró por unión de un alambre de cobre y la superficie de la muestra durante el fraguado de la resina.

Los ensayos electroquímicos que se realizaron fueron:

- Determinación de la variación del potencial de corrosión con respecto al tiempo.
- Determinación de la variación de la corriente con respecto al tiempo aplicando un potencial anódico de + 100 mV.
- Determinación de las curvas de polarización potenciodinámicas anódicas.

Estos ensayos electroquímicos se llevaron a cabo en soluciones con valores de pH de 3,7,12 y en una solución neutra contenido 3% de NaCl. Todas se obtuvieron a partir de agua bidestilada. La primera se obtuvo con adición de una pequeña cantidad de ácido sulfúrico, mientras que para obtener un valor de pH de 7 no fue necesario efectuar ninguna adición. El valor de pH igual 12 se obtuvo adicionando hidróxido de sodio.

También se determinó el potencial de corrosión a las 48 horas en los diferentes valores de pH y la velocidad de corrosión instantánea para las diferentes muestras en los diferentes valores de pH utilizando la técnica de resistencia a la polarización.

V RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

En esta investigación se realizó un estudio sobre el efecto que tiene la presencia de tierras raras, específicamente lantano y cerio, usados como desoxidantes durante un proceso de refinación a través de escoria (PRES), en la resistencia a la corrosión de hierros bajo condiciones diversas. Los resultados experimentales se comparan con los obtenidos con el mismo proceso utilizando como desoxidante calcio-silicio y con hierro obtenido electrolíticamente.

Esta discusión está fundamentada en el análisis de los resultados obtenidos por la variación del potencial de corrosión a través del tiempo, curvas de polarización, mediciones de velocidad de corrosión para cada sistema, observaciones morfológicas de ataque e información termodinámica y cinética de los sistemas de sulfuro de hierro, manganeso, y calcio, así como la termodinámica de los sistemas de óxido de lantano y cerio. Tal análisis ayudará a elucidar el importante papel que juegan las tierras raras utilizadas como desoxidantes, en la resistencia a la corrosión de estos materiales ferrosos.

VARIACION DEL POTENCIAL DE CORROSION CONTRA TIEMPO

Las Figuras 17 a la 24 nos muestran la variación del potencial de circuito abierto durante un período de una hora para los diferentes hierros y sulfuros estudiados en soluciones ácidas, neutras, alcalinas y con cloruros.

A valores de pH igual a 3 se observa que el potencial de circuito abierto para hierros desoxidados con tierras raras se estabiliza alrededor de -650 mV. El hierro desoxidado con calcio-silicio muestra oscilaciones bruscas en el potencial cerca de los -700 mV. En cambio el hierro electrolítico posee una tendencia ligera a elevar su potencial hasta alcanzar aproximadamente -600 mV. La Figura 25 confirma que al término de dos días el hierro electrolítico es quien posee un potencial de circuito abierto estable más noble, de cerca de -500 mV. El sistema con inclusiones ricas en calcio-silicio alcanza un valor de -600 mV y el sistema con tierras raras disminuyó su potencial original hasta cerca de -700 mV.

A pH neutro se observa una disminución continua de este potencial en el período de una hora para los tres sistemas estudiados. Tanto el sistema con tierras raras como el hierro electrolítico muestran un descenso continuo en el potencial, aunque el segundo tiende a estabilizarse, e incluso a elevarlo al final del período de una hora, a un valor de

potencial cercano a -600 mV. En cambio el sistema con calcio-silicio su potencial se mantiene oscilando alrededor de -550 mV.

La Figura 25 muestra el potencial generado al cabo de 2 días para los hierros estudiados a $\text{pH} = 7$. Se confirma de esta información que el sistema que contiene tierras raras es quien posee un potencial de circuito abierto más negativo (-680 mV) y que el sistema con calcio-silicio posee el potencial más noble (-600 mV).

Para soluciones alcalinas a $\text{pH} = 12$ se observa en cambio que para los tres sistemas estudiados, el potencial de circuito abierto se incrementa continuamente con respecto al tiempo, Figura 21, alcanzando valores al término de dos días de -560 mV, -440 mV y -320 mV para los sistemas con tierras raras, calcio-silicio y hierro electrolítico respectivamente (Figura 25).

La conducta electroquímica de estos sistemas en medios ácidos, neutros y alcalinos puede analizarse parcialmente en términos de la velocidad de corrosión uniforme medida por el método de resistencia de polarización y cuyos resultados se presentan en la Tabla 16. En esta tabla se muestra que para las soluciones ácidas y neutras el hierro que presenta la menor velocidad de corrosión es el que ha sido desoxidado con tierras raras. Sin embargo, y de acuerdo al diagrama de estabilidad termodinámica para los elementos cerio y

lantano, Figuras 11 y 12, se muestra que estos elementos son muy activos para valores de pH y potencial considerados. Esto presupone que el mecanismo cinético de corrosión sea posiblemente controlado por la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno. Es probable que esta reacción se dificulte sobre la superficie de un hierro que contiene inclusiones ricas en tierras raras y cuya matriz también contiene estos elementos en solución parcial.

La situación cambia cuando se considera un medio alcalino como en el caso mostrado en la Figura 21, el cual hace evidente la formación de una capa pasiva sobre el metal, por medio de un aumento continuo en el potencial de corrosión. Esto trae como consecuencia una disminución en la velocidad de corrosión (Tabla 16), para los tres hierros. El proceso que controla la cinética de corrosión es la pasivación alcalina de los hierros.

La conducta de los tres hierros estudiados en presencia de una solución neutra conteniendo un 3% de NaCl en función del potencial de corrosión se presenta en la Figura 23. Las gráficas nos muestran que en todos los casos el potencial de corrosión decae hasta valores de potencial mucho más negativos que los alcanzados en otros medios, a excepción del hierro electrolítico, cuyo valor de potencial cae y se recupera posteriormente alrededor de -550 mV. La Tabla 16

muestra que en este medio, los tres hierros desarrollan las velocidades de corrosión más elevadas, siendo particularmente notorio la magnitud de la velocidad de corrosión de hierro desoxidado con calcio-silicio, cuyo potencial se estabilizó al término de 2 días alrededor de los -750 mV. El hierro desoxidado con tierras raras también se estabilizó aproximadamente al mismo valor de potencial. De los bajos valores de potencial y densidad de corriente obtenidos se puede presuponer, que el proceso cinético de disolución esta controlado por una depolarización anódica y que la presencia de calcio-silicio y tierras raras también influyen en grado diferente en este mecanismo, aunque no queda muy claro la manera como lo hacen.

La conducta electroquímica de las fases ricas en sulfuro de hierro, manganeso y calcio presentes en las inclusiones de los diferentes hierros estudiados y bajo condiciones agresivas diversas, se presentan en las Figuras 18 a 24. De las Figuras 18 y 20 se observa que en ambientes ácidos y neutros, tanto el sulfuro de hierro como el sulfuro de calcio presentan un potencial de corrosión cuyo valor cae continuamente a través del tiempo hasta valores de potencial aproximadamente de -500 mV. En cambio para el sulfuro de manganeso el potencial de corrosión oscila regularmente alrededor de -150 mV. De acuerdo al diagrama termodinámico para el sulfuro de hierro (Figura 8) para valores de pH ácidos y a valores de potencial

correspondientes a los medidos empleando electrodos de calomel, la fase estable bajo esas condiciones es Fe^{++} . La Tabla 16 de velocidades de corrosión nos indica que este sulfuro es inestable, dándonos una magnitud de velocidad de corrosión relativamente alta. En soluciones neutras la velocidad de corrosión para el mismo sulfuro disminuye, y es probable que sea debido a una mayor estabilidad intrínseca del FeS , aunque para tales valores de pH exista una tendencia también de formar HS^- . La Tabla 16 también nos indica que el MnS en medios ácidos también sufre corrosión aunque en menor grado, pero que en medios alcalinos su disolución es despreciable. Es probable que la estabilidad del MnS en medios neutros sea mayor que la del FeS . En el caso del CaS sus velocidades de corrosión son despreciables en medios ácidos y alcalinos. La información termodinámica de la Figura 10 nos indica una amplia zona de estabilidad para el CaS .

La situación cambia drásticamente cuando los tres sulfuros se encuentran en un medio fuertemente alcalino. Según las figuras 8, 9 y 10, se observa que termodinámicamente los tres sulfuros son inestables a esos pH's. Se descomponen liberando S^{--} . La Figura 22 nos muestra la variación del potencial de circuito abierto para estos sulfuros a pH's alcalinos. Se observa una inestabilidad muy grande tanto en los potenciales medidos, como para valores muy negativos de éstos. Para soluciones con cloruros, también la Tabla 16 nos muestra los valores de la

velocidad de corrosión alcanzados por estos sulfuros, siendo el sulfuro de hierro quien presenta el menor valor.

VARIACION DE LA CORRIENTE CONTRA TIEMPO PARA UN POTENCIAL APLICADO DE + 100 mV

Con la finalidad de analizar un poco más la conducta de los tres hierros y sulfuros estudiados, cuando estos sufren una ligera perturbación en la dirección anódica con + 100 mV en diversas soluciones, los resultados de las Figuras 26 a 33 nos son particularmente útiles. La figura 26 nos muestra los resultados obtenidos de la variación de la corriente con respecto al tiempo cuando a los tres hierros se les aplica un potencial anódico de +100 mV en un medio ácido. De la información obtenida se concluye que en un inicio los tres hierros generan una corriente de disolución muy alta excediendo así la corriente crítica de pasivación, provocando la formación de un producto de corrosión que confiere cierto grado de protección al sistema. Bajo estas condiciones hay un decaimiento de la corriente con respecto al tiempo para los tres sistemas, siendo el hierro electrolítico quien se pasiva más rápidamente y el hierro desoxidado con calcio-silicio quien decae más lentamente.

Una situación similar ocurre cuando los hierros son expuestos en una solución alcalina, Figura 30. En este caso también existe una rápida pasivación que conlleva a la formación de productos de corrosión más estables y protectores (hidroxidos) los cuales hacen que los valores de disolución sean virtualmente despreciables bajo las condiciones para los tres hierros. Para este caso no existe una marcada diferencia en conducta en función de la diferente naturaleza de los tres hierros.

Sin embargo en soluciones neutras, se observa en la Figura 28 los tres hierros no alcanzan a tener la corriente crítica mínima para pasivarse permaneciendo activos continuamente a través del tiempo. Aún así los valores de disolución son relativamente pequeños. En donde los valores de corriente anódica son elevados es para cuando los hierros son expuestos en una solución de cloruros al 3% bajo las mismas condiciones. De la Figura 32 se observa que no existe pasivación y que el hierro que se disuelve con mayor intensidad es el hierro desoxidado con calcio-silicio. En esta situación, el hierro electrolítico es quien mejor se comporta. Para el caso de los sulfuros estudiados, y bajo las mismas condiciones experimentales empleadas con los hierros, se muestra que en soluciones ácidas y neutras, Figuras 27 y 29, tanto el MnS como el Fes tienden a pasivarse, no así el CaS quien bajo las mismas condiciones se activa

permanentemente. Es difícil explicar esta diferencia en conductas basándonos solamente en la información termodinámica generada para los sulfuros de hierro, manganeso y calcio de las Figuras 8, 9 y 10.

Tanto para soluciones alcalinas como para soluciones conteniendo cloruros, existe una tendencia por parte de los tres sulfuros a reducir su corriente de disolución, aunque en diferente magnitud. En el caso de soluciones alcalinas la disolución de los sulfuros bajo las condiciones de ensayo se estabilizan por abajo de los 200 μ A, siendo el MnS quien se pasiva más rápido seguido del CaS y del FeS. Para la solución de cloruros la disolución de los tres sulfuros se estabiliza aproximadamente alrededor de los 500 μ A.

Como resumen del análisis de estos resultados, podemos decir que el hierro que mostró una conducta más estable bajo estas condiciones de perturbación anódica, fue el hierro electrolítico, seguido del hierro desoxidado con tierras raras. Sin embargo este último fue el más activo en soluciones neutras. Con respecto a los sulfuros, tanto el de manganeso como el de hierro tienden a reducir su velocidad de disolución con el tiempo en todos los medios. Sin embargo el CaS muestra un incremento en su actividad cuando se sujeta a una perturbación anódica en medios ácidos y neutros.

CONDUCTA DE POLARIZACION ANODICA PARA LOS HIERROS Y SULFUROS ESTUDIADOS

Las Figuras 34, 36 y 38 representan las conductas anódicas de polarización para los tres hierros aquí estudiados para los medios ácido, neutro y alcalino ensayados. De las figura puede observarse una característica general que consiste en que la conducta de polarización de los tres hierros y para cada una de las soluciones es semejante. Así tenemos que la conducta de los hierros en soluciones ácidas es monótona, aumentando la corriente continuamente al aumentar el potencial. La misma conducta se observa en la Figura 36 cuando los hierros se ensayan en una solución neutra. Sin embargo la magnitud de las densidades de corriente alcanzada bajo una desviación de potencial similar del potencial de corrosión, es mucho mayor en la solución ácida, aproximadamente cuatro veces mayor. Comparando estas conductas con aquellas observadas para los sulfuros en estos mismos medios, Figuras 35 y 37 se puede observar de igual manera una característica similar y general para aquellos. Su conducta de polarización es monótona, incrementándose los valores de corriente con el potencial, pero sin embargo las magnitudes de densidad de corriente alcanzadas por los sulfuros son en lo general

menores que los alcanzadas bajo las mismas condiciones por los hierros.

Para el caso de los hierros ensayados en un medio alcalino, Figura 38, se puede decir que se presentan fenómenos de pasivación claramente definidos, los cuales tienen su potencial de pasivación en el intervalo de potencial de -300 a -500 mV y con densidades de corriente críticas de pasivación superiores a los 500 μ A. Si la conducta la comparamos con la que tienen los sulfuros ensayados en el mismo medio bajo las mismas condiciones nos encontramos con que tanto en el MnS como en el CaS, no se presenta claramente el fenómeno de pasividad y las densidades de corriente alcanzadas para desviaciones de potenciales similares son de 1/6 de la corriente alcanzada por los hierros. Merece especial atención el caso del sulfuro de hierro ensayado en esta solución neutra, el cual presenta una conducta depolarizada, que reporta densidades de corriente cercanos a los 2 mA. Se hace énfasis en este caso particular, ya que muestra que el sulfuro de hierro es más activo que la misma matriz. En todos los casos anteriores los sulfuros aparentemente se comportan como especies más nobles.

Estas conductas electroquímicas nos ayudan a concluir que de manera general la matriz del hierro en cuestión presenta una tendencia mayor a disolverse que la misma inclusión, salvo el caso del sulfuro de hierro que en soluciones alcalinas

aparenta ser más activo que la propia matriz(Figura 39).Es posible que el FeS durante el proceso anódico de oxidación se transforme a magnetita y posteriormente a hematita,tal como lo muestra la Figura 8 y que esta transformación sea cinéticamente hablando,más eficiente que cualquier otra transformación que puede sufrir el MnS o el CaS.

EVALUACION DE LA RESISTENCIA A LAS PICADURAS DE LOS DIFERENTES HIERROS ESTUDIADOS EN UNA SOLUCION DE CLORUROS

Debido a la importancia que presenta evaluar la resistencia de los materiales aqui estudiados al fenómeno de picadura,consideramos pertinente destacar los resultados obtenidos al respecto en una seccion aparte.

Las Figuras 41,42 y 43 presentan curvas típicas de ensayos de polarización ciclica para picaduras de los tres hierros investigados.Estas curvas de polarización exhiben varios aspectos importantes.Se puede apreciar que para los tres casos existe un potencial de picadura,Ep,bien definido.Para el hierro electrolítico este potencial de picadura yace muy cerca del potencial de corrosión de este sistema,alrededor de los -700 mV.En cambio tanto para el hierro desoxidado con tierras raras como el desoxidado con calcio-Silicio tienen un

potencial de picadura mucho más noble y similar para ambos hierros, valor que oscila alrededor de los -300 mV. Sin embargo, y como lo demuestra la Figura 44 el potencial de picadura para el hierro desoxidado con calcio-silicio es ligeramente más noble que para el desoxidado con tierras raras.

Las conductas de polarización en sentido catódico representadas en las mismas graficas, nos indican que en el caso de los hierros desoxidados con tierras raras y calcio-silicio el regreso del potencial a partir del valor de potencial de +500 muestra que las picaduras ya formadas continúan activas incluso por debajo del potencial original de picadura. En cambio la conducta para el hierro electrolítico es diferente. Aquí al volver el potencial más catódico a partir de un valor de potencial de +500 mV, las picaduras presentes tienden a pasivarse inmediatamente, dando densidades de corriente de disolución aun menores que en la polarización anódica original.

Debido a estas observaciones y a la morfología de ataque de las muestras ensayadas, se puede decir que las picaduras para el caso de los hierros desoxidados por el proceso PRES son más pequeñas y menos numerosas. Esto último es debido a que como el potencial de picadura es más noble que para el hierro electrolítico, la nucleación y propagación de la picadura tardan más en llevarse a cabo.

En relación con la morfología de ataque del sistema matriz/interfase/inclusión, se puede discutir previamente en base solamente de los resultados presentados en la Figura 40. Aquí se indican las conductas de polarización anódicas para los diversos sulfuros incluyendo al óxido de lantano. Sus conductas son típicas y similares en término de la magnitud de sus densidades de corriente. Se observa que para polarizaciones semejantes a las ensayadas en los hierros, la disolución en los sulfuros y óxido son pequeñas. Esto conduce a plantear una conducta más noble en la inclusión misma que en la matriz del hierro. Por lo tanto se esperaría un ataque localizado en la matriz inmediata a la inclusión.

La confirmación de tales hipótesis se encuentra contenida en la Figura 45. Esta figura muestra fotografías de la morfología de ataque de los hierros obtenidos por el proceso PRES. Aquí puede compararse el tamaño relativamente pequeño de las inclusiones generadas por este proceso (de 1 a 3 μm). En cambio las inclusiones en un hierro electrolítico son del orden de 10 μm , en la Figura 46 se puede observar la morfología de ataque en un hierro electrolítico.

Para todos los casos de ataque localizado, éste se sitúa como se sugirió anteriormente, en la vecindad de la inclusión, siendo la matriz quien preferentemente se disuelve.

V CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes del presente estudio se presentan a continuación:

1.-En base a los resultados cinéticos obtenidos para los hierros y sulfuros ensayados en una solución al 3% de NaCl se predice un ataque localizado por picaduras en la intercara matriz / inclusión, siendo el lado de la matriz la más anódica. Así mismo se predice que la morfología de ataque los hierros desoxidados por el PRES consiste en picaduras más pequeñas y menos numerosas debido a que el potencial de picadura de estos hierros es más noble que para, por ejemplo, el hierro electrolítico, y por lo tanto su aparición es más tardía. Estas predicciones fueron confirmadas a través de observaciones de morfología de ataque de estos hierros en cloruros, con la ayuda de microscopía electrónica.

2.- En medios ácidos y neutros el hierro desoxidado con tierras raras es el que presenta la menor velocidad de corrosión. Los potenciales de corrosión desarrollados para este material, son los más negativos. Se sugiere que el proceso de corrosión está controlado por la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno. Es posible que la i₀ para la

reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre el hierro conteniendo pequeñas cantidades de lantano y cerio, sea pequeña. El hierro desoxidado con calcio-silicio le sigue en orden de resistencia a la corrosión para este medio, siendo el hierro electrolítico el que presenta la mayor velocidad de corrosión de los tres hierros.

3.-En medios alcalinos, la conducta de corrosión de los tres hierros es semejante, y por los valores tan pequeños de velocidad de corrosión desarrollados, aparentemente ocurre un proceso de pasivación en la superficie de estos. En este caso el proceso de corrosión está controlado por la reacción anódica de pasivación.

4.-La velocidad de corrosión, tanto para el hierro desoxidado con tierras raras como para el hierro desoxidado con calcio-silicio en el medio que contiene cloruros es mayor que en los otros medios. Aquí la conducta anódica depolarizada es la que influye en la magnitud de la velocidad de corrosión, mientras que el hierro electrolítico presenta una velocidad de corrosión menor con respecto a la obtenida en los medios ácido y neutro.

5.-Con respecto a las conductas de polarización anódicas de los hierros estudiados en los medios ácido y neutro se puede concluir que son semejantes. Esto es el incremento de la densidad de corriente de disolución con el potencial es monótono. Sin embargo para la misma desviación de potencial se alcanzan densidades de disolución diferentes dependiendo del medio.

Para las conductas de polarización realizadas en medios alcalinos, se presenta un claro fenómeno de pasivación que es similar para los tres hierros.

6.-En soluciones que contiene cloruros tanto el hierro desoxidado con tierras raras como el desoxidado con calcio-silicio presentan potenciales de picadura más noble que el obtenido para el caso del hierro electrolítico, el cual en este último caso se encuentra muy cercano al potencial de corrosión. Sin embargo se observa que el hierro desoxidado con calcio-silicio posee un potencial de picado ligeramente más positivo que el de tierras raras. Al comparar la conducta anódica de los sulfuros de Fe, Mn, y Ca y el óxido de lantano en soluciones similares de cloruros se observa que en estos sistemas no se genera un potencial de picadura.

L I S T A
D E
T A B L A S
Y
F I G U R A S

LISTA DE TABLAS

- TABLA 1.-FEM Y CORRIENTE (i) EN UNIONES GALVANICAS FORMADAS POR UN ACERO E INCLUSIONES DE MnS Y FeS EN VARIOS ELECTROLITOS.
- TABLA 2.-PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LOS SULFUROS DE HIERRO Y MANGANESO COMO INCLUSIONES EN HIERROS Y ACEROS.
- TABLA 3.-ENERGIAS LIBRES DE FORMACION Y SOLUBILIDADES DE VARIOS SULFUROS DE IMPORTANCIA EN LA METALURGIA DEL ACERO.
- TABLA 4.-SOLUBILIDADES DE VARIOS SULFUROS DE IMPORTANCIA PARA LAS PROPIEDADES DE CORROSION DEL ACERO.
- TABLA 5.-DATOS TERMODINAMICOS PARA EL SISTEMA Fe-S-H₂O.
- TABLA 6.-REACCIONES Y FORMULAS DE EQUILIBRIO PARA EL SISTEMA Fe-S-H₂O.
- TABLA 7.-DATOS TERMODINAMICOS PARA EL SISTEMA Mn-S-H₂O.
- TABLA 8.-REACCIONES Y FORMULAS DE EQUILIBRIO PARA EL SISTEMA Mn-S-H₂O.
- TABLA 9.-DATOS TERMODINAMICOS PARA EL SISTEMA Ca-S-H₂O.
- TABLA 10.-REACCIONES Y FORMULAS DE EQUILIBRIO PARA EL SISTEMA Ca-S-H₂O.
- TABLA 11.-DATOS TERMODINAMICOS PARA LOS SISTEMAS Ce-H₂O Y La-H₂O.

TABLA 12.-REACCIONES Y FORMULAS DE EQUILIBRIO PARA LOS
SISTEMAS Ce-H₂O Y La-H₂O.

TABLA 13.-MATERIAL UTILIZADO EN ESTA INVESTIGACION.

TABLA 14.-COMPOSICION PROMEDIO DE LAS INCLUSIONES EN LOS
HIERROS ESTUDIADOS.

TABLA 15 COMPOSICION PROMEDIO DE LOS SULFUROS UTILIZADOS EN
ESTE ESTUDIO.

TABLA 16.-VELOCIDAD DE CORROSION DE LAS MUESTRAS EN LOS
DIFERENTES VALORES DE pH.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.- ILUSTRACION ESQUEMATICA DEL PRES.
- FIGURA 2.- SOLUBILIDAD DE VARIOS ELEMENTOS EN EL MnS.
- FIGURA 3.- EXTENSION APROXIMADA DE LA REGION DE INMISCIBILIDAD EN EL SISTEMA MnS-CaS.
- FIGURA 4.-VARIACION DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DEL MnS CON LA COMPOSICION.
- FIGURA 5.-DIAGRAMA DE EQUILIBRIO PARA EL SISTEMA FeS-MnS.
- FIGURA 6.-ILUSTRACION ESQUEMATICA DEL ATAQUE INICIAL EN LA MATRIZ CERCANA A LAS INCLUSIONES DE SULFURO 'ACTIVAS' EN UN ACERO AL CARBON.
- FIGURA 7.-ILUSTRACION ESQUEMATICA DEL MECANISMO ELECTROQUIMICO PARA LA PROPAGACION DE UNA PICADURA EN UNA SOLUCION DE CLORUROS NEUTRA.
- FIGURA 8.-DIAGRAMA POTENCIAL-pH PARA EL SISTEMA Fe-S-H₂O.
- FIGURA 9.-DIAGRAMA POTENCIAL-pH PARA EL SISTEMA Mn-S-H₂O.
- FIGURA 10.-DIAGRAMA POTENCIAL-pH PARA EL SISTEMA Ca-S-H₂O.
- FIGURA 11.-DIAGRAMA POTENCIAL-pH PARA EL SISTEMA Ce-H₂O.
- FIGURA 12.-DIAGRAMA POTENCIAL-pH PARA EL SISTEMA La-H₂O.
- FIGURA 13.-ESPECTRO DE LA COMPOSICION DE UNA INCLUSION CARACTERISTICA DE UN HIERRO DESOXIDADO CON TIERRAS RARAS.

- FIGURA 14.-ESPECTRO DE LA COMPOSICION DE UNA INCLUSION CARACTERISTICA DE UN HIERRO DESOXIDADO CON CALCIO-SILICIO.
- FIGURA 15.-ESPECTRO DE LA COMPOSICION DE UNA INCLUSION CARACTERISTICA DE UN HIERRO ELECTROLITICO.
- FIGURA 16.-SISTEMA DE CONEXIONES ELECTRICAS UTILIZADO EN ESTE ESTUDIO.
- FIGURA 17.-POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO EN FUNCION DE TIEMPO PARA LOS DIFERENTES HIERROS ESTUDIADOS A $\text{pH} = 3$.
- FIGURA 18.-POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO EN FUNCION DEL TIEMPO PARA LOS DIFERENTES SULFUROS ESTUDIADOS A $\text{pH} = 3$
- FIGURA 19.-POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO EN FUNCION DEL TIEMPO PARA LOS DIFERENTES HIERROS A $\text{pH} = 7$.
- FIGURA 20.-POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO EN FUNCION DEL TIEMPO PARA LOS DIFERENTES SULFUROS A $\text{pH} = 7$.
- FIGURA 21.-POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO EN FUNCION DEL TIEMPO PARA LOS DIFERENTES HIERROS A $\text{pH} = 12$.
- FIGURA 22.-POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO EN FUNCION DEL TIEMPO PARA LOS DIFERENTES SULFUROS A $\text{pH} = 12$.
- FIGURA 23.-POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO EN FUNCION DEL TIEMPO PARA LOS DIFERENTES HIERROS EN UNA SOLUCION DE NaCl AL 3 %.
- FIGURA 24.-POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO EN FUNCION DEL TIEMPO PARA LOS DIFERENTES SULFUROS EN UNA SOLUCION DE NaCl AL 3 %.

- FIGURA 25.-POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO DE LOS DIFERENTES
HIERROS A LAS 48 HORAS EN LOS DIFERENTES VALORES
DE pH Y EN UNA SOLUCION DE NaCl AL 3%.
- FIGURA 26.-GRAFICA DE CORRIENTE CONTRA TIEMPO AL APLICAR A
LOS DIFERENTES HIERROS UN POTENCIAL DE +100 mV
A pH = 3.
- FIGURA 27.-GRAFICA DE CORRIENTE CONTRA TIEMPO AL APLICAR A
LOS DIFERENTES SULFUROS UN POTENCIAL DE +100 mV
A pH = 3.
- FIGURA 28.-GRAFICA DE CORRIENTE CONTRA TIEMPO AL APLICAR A
LOS DIFERENTES HIERROS UN POTENCIAL DE +100 mV
A pH = 7
- FIGURA 29.-GRAFICA DE CORRIENTE CONTRA TIEMPO AL APLICAR A
LOS DIFERENTES SULFUROS UN POTENCIAL DE +100 mV
A pH = 7
- FIGURA 30.-GRAFICA DE CORRIENTE CONTRA TIEMPO AL APLICAR A
LOS DIFERENTES HIERROS UN POTENCIAL DE +100 mV
A pH = 12.
- FIGURA 31.-GRAFICA DE CORRIENTE CONTRA TIEMPO AL APLICAR A
LOS DIFERENTES SULFUROS UN POTENCIAL DE +100 mV
A pH = 12.
- FIGURA 32.-GRAFICA DE CORRIENTE CONTRA TIEMPO AL APLICAR A LOS
DIFERENTES HIERROS UN POTENCIAL DE +100 mV
EN UNA SOLUCION DE NaCl AL 3 %.

- FIGURA 33.-GRAFICA DE CORRIENTE CONTRA TIEMPO AL APLICAR A
LOS DIFERENTES SULFUROS UN POTENCIAL DE +100 mV
EN UNA SOLUCION DE NaCl AL 3%.
- FIGURA 34.-CURVAS DE POLARIZACION ANODICA PARA LOS DIFERENTES
HIERROS A pH = 3.
- FIGURA 35.-CURVAS DE POLARIZACION ANODICAS PARA LOS DIFERENTES
SULFUROS A pH = 3.
- FIGURA 36.-CURVAS DE POLARIZACION ANODICAS PARA LOS
DIFERENTES HIERROS A pH = 7.
- FIGURA 37.-CURVAS DE POLARIZACION ANODICAS PARA LOS
DIFERENTES SULFUROS A pH = 7.
- FIGURA 38.-CURVAS DE POLARIZACION ANODICAS PARA LOS
DIFERENTES HIERROS A pH = 12.
- FIGURA 39.-CURVAS DE POLARIZACION ANODICAS PARA LOS
DIFERENTES SULFUROS A pH = 12.
- FIGURA 40.-CURVAS DE POLARIZACION ANODICAS PARA LOS
DIFERENTES SULFUROS EN UNA SOLUCION DE NaCl AL 3%.
- FIGURA 41.-CURVA DE POLARIZACION CICLICA PARA UN HIERRO
DESOXIDADO CON TIERRAS RARAS EN UNA SOL.DE NaCl AL 3%
- FIGURA 42.-CURVA DE POLARIZACION CICLICA PARA UN HIERRO
DESOXIDADO CON CALCIO-SILICIO EN UNA SOL.DE NaCl AL 3%.
- FIGURA 43.-CURVA DE POLARIZACION CICLICA PARA UN HIERRO
ELECTROLITICO EN UNA SOL.DE NaCl AL 3%.
- FIGURA 44.-POTENCIALES DE PICADURA PARA LOS DIFERENTES
HIERROS ESTUDIADOS EN UNA SOL.DE NaCl AL 3%.

FIGURA 45.-FOTOGRAFIAS DE LA MORFOLOGIA DE ATAQUE EN LOS
HIERROS OBTENIDOS POR EL PRES.

FIGURA 46.-FOTOGRAFIAS DE LA MORFOLOGIA DE ATAQUE EN UN
HIERRO ELECTROLITICO.

TABLA I FEM Y CORRIENTE (I) EN UNIONES GALVANICAS FORMADAS POR UN ACERO E INCLUSIONES DE MnS Y FeS EN VARIOS ELECTROLITOS⁽³⁸⁾.

Electrolito	Agua Destilada		0.1 N KCl		1 N H ₂ SO ₄	
	fem(v)	i(mA)	fem(v)	i(mA)	fem(v)	i(mA)
Acero-FeS	0.70	0.2	0.78	3-4	0.76	50-60
Acero-MnS	---	---	----	----	0.10	1

TABLA 2 PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LOS SULFUROS DE HIERRO Y MANGANESO COMO INCLUSIONES EN HIERRO Y ACEROS.

PROPIEDAD	MnS	FeS	REF.
SISTEMA CRISTALINO	CUBICO	HEXAGONAL	---
DENSIDAD	3.99	4.77	---
PUNTO DE FUSION	1610°C	1190°C	---
DUREZA	150 DPH	FRAGIL, MAS DURO QUE EL MnS.	(39)
ENTALPIA LIBRE DE FORMACION. AG ⁰			
A 25°C	-59440 Cal.	-32500 Cal.	(40)
A 1500°C	-35150 Cal.	-15950 Cal.	(41)
TRANSPARENCIA	TRANSLUCIDO	OPACO	(43)
COLOR EN LUZ			
REFLEJADA	AZUL-GRIS	AMARILLO-GRISASEO	(42)
TRANSMITIDA	VERDE	-----	(43)
COLOR DESPUES DE TENER EN CALOR A 350°C.	BLANCO-AZULADO	ROJO-VIOLETA	(42,43)

TABLA 2 (CONTINUACION)

PROPIEDAD	MnS	FeS	REF.
ANISOTROPIA OPTICA	ISOTROPICO	ANISOTROPICO	-----
COMPORTAMIENTO EN UNA SOL. DE CrO ₃ AL 10 %.	COMPLETAMENTE REMOVIDA	NINGUN EFECTO	(44,45)
PRODUCTO DE SOLU- BILIDAD.	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁷	-----
POTENCIAL DE ELEC- TRODO	(+0.11)	(+0.26)	CALCULADO
CONDUCTIVIDAD ELEC- TRICA $\Omega^{-1}cm^{-1}$	0.1	c15, c430 PARA FeS. c1600, c2630 PARA Fe _{0.98} S	(46,47)
DISTRIBUCION EN EL ACERO.	GLOBULOS Y CRISTALES	PRECIPITADO ENTRE LIMITES DE GRANO	--

TABLA 2 (CONTINUACION)

PROPIEDAD	Mns	FeS	REF.
AREA INTERFACIAL CON LA FERRITA.	PEQUEÑA	GRANDE	----
ACTIVIDAD COMO CATODOS LOCALES	BAJA	ALTA	----
SOLUBILIDAD EN EN HIERRO Y ACE- RO.			
A 800°C (α)	< 0.0001 % S (1%Mn)	0.01% S (0%Mn)	(48)
A 1200°C (γ)	0.001 % S (1%Mn)	0.03% S (0%Mn)	(48)
ACTIVIDAD ANODICA ALREDEDOR DE LAS INCLUSIONES.	BAJA	ALTA	----
INFLUENCIA SOBRE LA CORROSIVIDAD.	PEQUEÑA	GRANDE	----

TABLA 3 ENERGÍAS LIBRES DE FORMACION⁽⁴⁹⁾ Y SOLUBILIDADES⁽⁵⁰⁻⁵²⁾ DE VARIOS SULFUROS DE IMPORTANCIA EN LA METALURGIA DEL ACERO.

ELEMENTO	SULFURO	ΔG° , KJ POR MOL S A 25°C	PRODUCTO DE SOLUBILIDAD	α_3^{2-} EN SOLUCION SATURADA pK_a^{2-} .
Sn	SnS	-82.5	26	13
Cu	Cu ₂ S	-86.0	48	16
Pb	PbS	-92.5	28	14
W	WS ₂	-96.5	INSOLUBLE EN ACIDOS	
Fe	FeS	-97.5	17	8.5
Mo	MoS ₂	-112	INSOLUBLE EN ACIDOS	
Ni	NiS	-114	20	10
Cr	CrS	-150	LIGERAMENTE SOLUBLE EN ACIDOS	
Al	Al ₂ S ₃	-163	FACILMENTE SOLUBLE EN ACIDOS	
Zn	ZnS	-198	25	12.5

TABLA 3 (CONTINUACION)

ELEMENTO	SULFURO	ΔG° , KJ POR MOL S A 25°C	PRODUCTO DE SOLUBILIDAD	α_s^{2-} EN SOLUCION SATURADA $p\alpha_s^{2-}$
			pKs	
Mn	MnS	-209	13	6.5
V	VS	?	INSOLUBLE EN ACIDOS	
Ti	TiS	?	INSOLUBLE EN ACIDOS	
Be	BeS	-233	FACILMENTE SOLUBLE EN ACIDOS	
Ce	CeS ₂	-318	NO SE DISPONE DE DATOS.	
Mg	MgS	-350	FACILMENTE SOLUBLE EN ACIDOS	
Sr	SrS	-407	FACILMENTE SOLUBLE EN ACIDOS	
Ce	Ce ₂ S ₃	-410	NO SE DISPONE DE DATOS.	
Ba	BaS	-438	FACILMENTE SOLUBLE EN ACIDOS	
Ca	CaS	-476	FACILMENTE SOLUBLE EN ACIDOS	
Ce	CeS	-500	NO SE DISPONE DE DATOS	

TABLA 4 SOLUBILIDADES DE VARIOS SULFUROS DE
 IMPORTANCIA PARA LAS PROPIEDADES DE CORROSION
 DEL ACERO⁽⁵⁰⁾

ELEMENTO	SULFURO	PRODUCTO DE SOLUBILIDAD	α_s^{2-} EN SOLUCION SATURADA pa_s^{2-}
		pK _s	
Mn	MnS	13	6.5
Fe	FeS	17	8.5
Ni	NiS	20	10
Co	CoS	22	11
Zn	ZnS	25	12.5
Cd	CdS	26	13
Sn	SnS	26	13
Pb	PbS	28	14
Cu	Cu ₂ S	48	16
Ag	Ag ₂ S	50	17
Bi	Bi ₂ S ₃	90	18
Cu	CuS	36	18
Hg	HgS	52	26

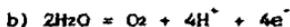
TABLA 5 DATOS TERMODINAMICOS
 PARA EL SISTEMA Fe-S-H₂O A 25°C.

FORMULA	ESTADO	ΔH_f° (Kcal)	S° (Cal/deg)	ΔF_f° (Kcal)	REF.
H ⁺	aq	0	0	0	89
H ₂	g	0	31.211	0	88
Fe	c	0	6.49	0	88
Fe ²⁺	aq	-21.0	-27.1	-20.30	88
Fe ³⁺	aq	-11.4	-70.1	-2.52	88
Fe ₂ O ₃	c	-196.5	21.5	-177.1	88
Fe ₃ O ₄	c	-267.0	35.0	-242.4	88
FeO ₂ H ⁻	aq			-90.6	90
FeS	c	-22.72	16.1	-23.32	88
FeS ₂	c			-36.00	91
O ₂	g	0	49.003	0	88
OH ⁻	aq	-54.957	-2.519	-37.595	88
H ₂ O	l	-68.3174	16.716	-56.690	88
S ²⁻	aq			21.96	90
S ⁰	c..r	0.071	7.78	0.023	88
SO ₄ ²⁻	aq	-216.90	4.1	-177.34	88
HS ⁻	aq	-4.22	14.6	3.01	88
H ₂ S	aq	-9.4	29.2	-6.54	88
H ₂ SO ₄	aq	-216.90	4.1	-177.34	88
H ₂ SO ₄ ⁻	aq	-211.7	30.32	-179.94	88

TABLA 6 REACCIONES Y FORMULAS
DE EQUILIBRIO PARA EL SISTEMA
Fe-S-H₂O



$$E = 0.0 - 0.0591 \text{ pH}$$



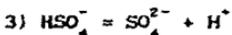
$$E = 1.23 - 0.059 \text{ pH}$$



$$\text{pH} = 7.00 + \log (\text{HS}^-)/(\text{H}_2\text{S})$$



$$\text{pH} = 13.99 + \log (\text{S}^{2-})/(\text{HS}^-)$$



$$\log (\text{SO}_4^{2-})/(\text{HSO}_4^-) = -1.91 \text{ pH}$$



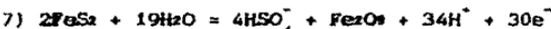
$$\log (\text{FeOH}^{2+})/(\text{Fe}^{3+}) = -2.43 \text{ pH}$$



$$E = 0.771 + 0.0591 \log (\text{Fe}^{3+})/(\text{Fe}^{2+})$$



$$E = 0.728 - 0.1773 \text{ pH} - 0.0591 \log (\text{Fe}^{2+})$$

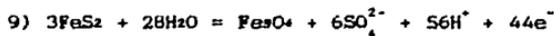


$$E = 0.366 - 0.067 \text{ pH} + 0.0079 \log (\text{HSO}_4^-)$$

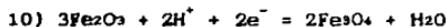


$$E = 0.380 - 0.075 \text{ pH} + 0.0079 \log (\text{SO}_4^{2-})$$

TABLA 6 (CONTINUACION)



$E = 0.384 - 0.075 \text{ pH} + 0.0080 \log (\text{SO}_4^{2-})$



$E = 0.221 - 0.0591 \text{ pH}$



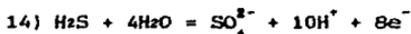
$E = -2.439 + 0.1182 \text{ pH} + 0.0887 \log (\text{S}^{2-})$



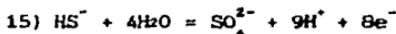
$E = 0.149 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0074 \log (\text{SO}_4^{2-})/(\text{S}^{2-})$



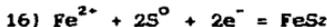
$E = 0.289 - 0.0665 \text{ pH} + 0.0074 \log (\text{HSO}_4^-)/(\text{H}_2\text{S})$



$E = 0.303 - 0.0739 \text{ pH} + 0.0074 \log (\text{SO}_4^{2-})/(\text{H}_2\text{S})$



$E = 0.252 - 0.0665 \text{ pH} + 0.0074 \log (\text{SO}_4^{2-})/(\text{HS}^-)$



$E = -0.311 + 0.295 \log (\text{Fe}^{2+})$



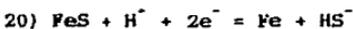
$E = -0.440 + 0.0295 \log (\text{Fe}^{2+})$



$\text{pH} = 2.58 - 0.5 \log (\text{Fe}^{2+})/(\text{H}_2\text{S})$



$E = -0.340 - 0.0295 \text{ pH} - 0.0295 \log (\text{HS}^-)$

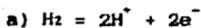


$E = -0.571 - 0.0295 \text{ pH} - 0.0295 \log (\text{HS}^-)$

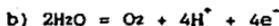
**TABLA 7 DATOS TERMODINAMICOS
 PARA EL SISTEMA Mn-S-H₂O A 25°C.**

FORMULA	ESTADO	ΔH_f° (Kcal)	S° (Cal/deg)	ΔF_f° (Kcal)	REF.
H ⁺	aq	0	0	0	89
H ₂	g	0	31.211	0	88
O ₂	g	0	49.003	0	88
H ₂ O	l	-68.3174	16.716	-56.690	88
S ⁰	c.r.	0.071	7.78	0.023	88
SO ₄ ²⁻	aq	-219.9	4.1	-177.34	88
HS ⁻	aq	-4.22	14.6	3.01	88
H ₂ S	aq	-9.4	29.2	-6.54	88
HSO ₄ ⁻	aq	-211.7	30.32	-179.94	88
Mn ²⁺	aq	-53.3	-20	-54.4	89
S ²⁻	aq			-21.96	90
MnO ₂	c			-108.3	92
Mn ₂ O ₃	c	-232.1	22.1	-212.3	89
Mn ₂ O ₄	c			-306.2	92
MnOH ₂	c			-147.34	92
MnS	c.r.	-48.8	18.7	-49.9	88

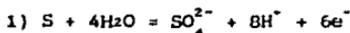
TABLA 8 REACCIONES Y FORMULAS
DE EQUILIBRIO PARA EL SISTEMA
Mn-S-H₂O



$$E = 0.0 - 0.0591 \text{ pH}$$



$$E = 1.228 - 0.0591 \text{ pH}$$



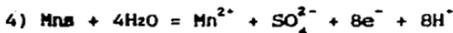
$$E = 0.357 - 0.0788 \text{ pH} + 0.00981 \log (\text{SO}_4^{2-})$$



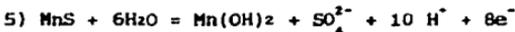
$$E = 0.142 - 0.0591 \text{ pH} - 0.02951 \log (\text{H}_2\text{S})$$



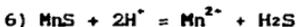
$$E = -0.122 + \log (\text{Mn}^{2+})$$



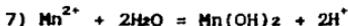
$$E = 0.243 + 0.00741 \log (\text{Mn}^{2+}) \\ + 0.00741 \log \text{SO}_4^{2-} - 0.0591 \text{ pH}$$



$$E = 0.354 + 0.00731 \log (\text{SO}_4^{2-}) - 0.0738 \text{ pH}$$



$$\log \text{Mn}^{2+} = 8.0938 - \log \text{H}_2\text{S} - 2 \text{ pH}$$



$$\log \text{Mn}^{2+} = 15 - 2 \text{ pH}$$

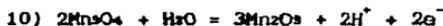


$$\log \text{Mn}^{2+} = -12.80 - \log \text{S}^{2-}$$

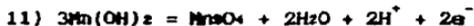
TABLE 8 (CONTINUACION)



$$E = 1.014 - 0.0591 \text{ pH}$$



$$E = 0.689 - 0.0591 \text{ pH}$$



$$E = 0.240 - 0.0591 \text{ pH}$$



$$E = 1.228 - 0.1182 \text{ pH} - 0.0591 \log Mn^{2+}$$



$$E = 1.900 - 0.1773 \text{ pH} - 0.0591 \log Mn^{2+}$$



$$E = 1.824 - 0.2364 \text{ pH} - 0.08861 \log Mn^{2+}$$



$$\log SO_4^{2-} = -1.91 + \text{pH} + \log HSO_4^-$$



$$E = 0.252 - 0.0665 \text{ pH} + 0.00741 \log SO_4^{2-} - 0.00741 \log HS^-$$



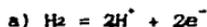
$$\log HS^- = -7 + \text{pH} + \log H_2S$$

TABLA 9 DATOS TERMODINAMICOS
 PARA EL SISTEMA Ca-S-H₂O A 25°C

FORMULA	ESTADO	ΔH_f^0 (Kcal)	S^0 (Cal/deg)	ΔF_f^0 (Kcal)	REF.
Ca	c. II	0	9.95	0	88
Ca ⁺⁺	aq	-129.77	-13.2	-132.18	88
CaO	c	-151.9	9.5	-144.4	88
CaO ₂	c	-157.5	10.3	143	89
Ca(OH) ₂	c	-235.8	18.2	-214.22	88
CaS	c	-115.3	13.5	-114.1	88
H ⁺	aq	0	0	0	89
H ₂	g	0	31.211	0	88
O ₂	g	0	49.003	0	88
H ₂ O	l	-68.3174	16.716	-56.690	88
S ⁰	c. I	0.071	7.78	0.023	88
SO ₄ ²⁻	aq	-216.90	4.1	-177.34	88
H ₂ S	aq	-9.4	29.2	-6.54	88
HSO ₄ ⁻	aq	-216.90	4.1	-177.34	88
HS ⁻	aq	-4.22	14.6	3.01	88
S ²⁻	aq			21.96	90

TABLA N. REACCIONES Y FORMULAS
DE EQUILIBRIO PARA EL SISTEMA

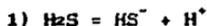
Ca-S-H₂O



$$E = 0.0 - 0.0591 \text{ pH}$$



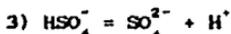
$$E = 1.23 - 0.0591 \text{ pH}$$



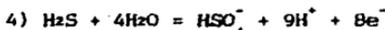
$$\text{pH} = 7.00 + \log (\text{HS}^-)/(\text{H}_2\text{S})$$



$$\text{pH} = 13.99 + \log (\text{S}^{2-})/(\text{HS}^-)$$



$$\log (\text{SO}_4^{2-})/(\text{HSO}_4^-) = -1.91 \text{ pH}$$



$$E = 0.289 - 0.0665 \text{ pH} + 0.0074 \log (\text{HSO}_4^-)/(\text{H}_2\text{S})$$



$$E = 0.339 - 0.0689 \text{ pH} + 0.0098 \log (\text{HSO}_4^-)$$



$$E = 0.357 - 0.0788 \text{ pH} + 0.0098 \log (\text{SO}_4^{2-})$$



$$E = 0.303 - 0.0739 \text{ pH} + 0.0074 \log (\text{SO}_4^{2-})/(\text{H}_2\text{S})$$

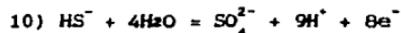


$$E = 0.142 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0295 \log (\text{H}_2\text{S})$$

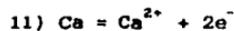
TABLA 10. (CONTINUACION)



$$E = -0.065 - 0.0295 \text{ pH} - 0.0295 \log (HS^-)$$



$$E = 0.252 - 0.0665 \text{ pH} + 0.0074 \log (SO_4^{2-}) / (HS^-)$$



$$E = -2.866 + 0.0295 \log (Ca^{2+})$$



$$E = -2.189 - 0.0591 \text{ pH}$$



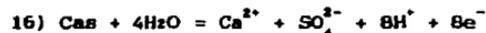
$$\log (Ca^{2+}) = 22.91 - 2 \text{ pH}$$



$$E = 1.547 - 0.0591 \text{ pH}$$



$$E = 2.224 - 0.1182 \text{ pH} - 0.0295 \log (Ca^{2+})$$

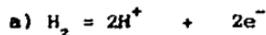


$$E = -0.17 + 0.007375 \log (Ca^{2+}) + 0.007375 \log (SO_4^{2-})$$

TABLA II DATOS TERMODINAMICOS PARA
LOS SISTEMAS Ce-H₂O Y La-H₂O A 25°C.

FORMULA	ESTADO	ΔH_f° (Kcal)	S° (Cal/deg)	ΔF° (Kcal)	REF
H ⁺	aq	0	0	0	89
H ₂	g	0	31.211	0	88
O ₂	g	0	49.003	0	88
OH ⁻	aq	-54.957	-2.519	-37.595	88
H ₂ O	l	-68.3174	16.716	-56.690	88
Ce	C, III	0	13.8	0	88
Ce ⁺⁺⁺	aq.	-173.8	-44	-170.5	88
CeO ₂	C	-233	15.8	-219	89
Ce(OH) ³⁺	aq.			-187.7	88
Ce(OH) ₂ ⁺⁺	aq			-244.0	88
Ce(OH) ₃	C			-311.63	89
CeS ₂	C	-153.9	18.8	-151.5	89
La	C, III	0	13.7	0	88
La ⁺⁺⁺	aq.	-176.2	3.9	-174.5	89
La ₂ O ₃	C	-458	29.1	-426.9	89
La(OH) ₃	C	-345.0	25	-313.2	89
LaS ₂	C	-156.7	18.8	-154.7	89
La ₂ S ₃	C	-306.8	31.5	-301.2	89

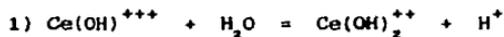
TABLA 12 REACCIONES Y FORMULAS DE
EQUILIBRIO PARA LOS SISTEMAS
Ce-H₂O Y La-H₂O



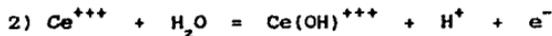
$$E = 0.0 - 0.0591 \text{ pH}$$



$$E = 1.23 - 0.059 \text{ pH}$$



$$\log [Ce(OH)_2^{++}] / [Ce(OH)_2^{+++}] = -0.29 + \text{pH}$$



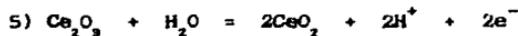
$$E = 1.715 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0591 \log [Ce(OH)^{+++}] / [Ce^{+++}]$$



$$E = 1.731 - 0.1182 \text{ pH} + 0.0591 \log [Ce(OH)_2^{++}] / [Ce^{+++}]$$



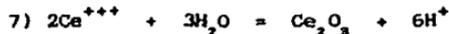
$$E = 2.046 - 0.0591 \text{ pH}$$



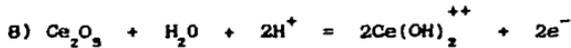
$$E = 1.559 - 0.0591 \text{ pH}$$



$$E = -2.483 + 0.0197 \log [Ce^{+++}]$$

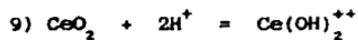


$$\log [Ce^{+++}] = 22.15 - 3 \text{ pH}$$

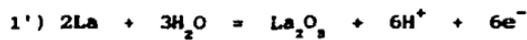


$$E = 0.422 + 0.0591 \text{ pH} + 0.0591 \log [Ce(OH)_2^{++}]$$

TABLA 12 (CONTINUACION)



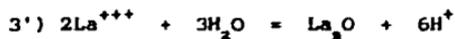
$$\log [\text{Ce(OH)}_2^{++}] = 19.22 - 2 \text{ pH}$$



$$E = -2.069 - 0.0591 \text{ pH}$$



$$E = -2.522 + 0.0197 \log [\text{La}^{+++}]$$



$$\log [\text{La}^{+++}] = 23.02 - 3 \text{ pH}$$

**TABLA B MATERIAL UTILIZADO
EN ESTA INVESTIGACION**

N° de Muestra	Material	Desoxidante Utilizado
1	Hierro	Tierras Raras-Silicio
2	Hierro	Calcio-Silicio
3	Hierro Electrolitico	-----
4	Sulfuro de Hierro	-----
5	Sulfuro de Manganeso	-----
6	Sulfuro de Calcio	-----

TABLA 14 COMPOSICION PROMEDIO DE LAS INCLUSIONES EN
LOS HIERROS ESTUDIADOS

COMPOSICION(% EN PESO)								
MUESTRA	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	FeO	SiO ₂	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃
1	3.92	9.70	3.46	0.83	3.75	7.9	46.5	23.22
2	12.47	73.54	6.44	1.87	5.66	-----	-----	-----
3	-----	-----	-----	62.96	35.32	1.72	-----	-----

TABLA 15 COMPOSICION PROMEDIO DE LOS SULFUROS
 UTILIZADOS EN ESTE ESTUDIO.

SULFURO	ELEMENTO	% ATOMICO	% EN PESO
FeS	Fe	56.80	69.60
	S	43.20	30.40
CaS	Ca	61	58
	S	39	42
MnS	Mn	85.72	83.7
	S	14.28	16.3

TABLA 16 VELOCIDAD DE CORROSION DE LAS MUESTRAS EN (μA),
EN LOS DIFERENTES VALORES DE pH.

MUESTRA	pH = 3	pH = 7	pH = 12	SOLUCION DE NaCl(3%)
1	2.6	2.6	1.82	7.8
2	7.8	5.2	0.26	67.6
3	28.6	13	1.8	7.8
4	5.2	2.6	13.26	0.13
5	2.6	0	2.86	5.2
6	0	0	5.46	2.6

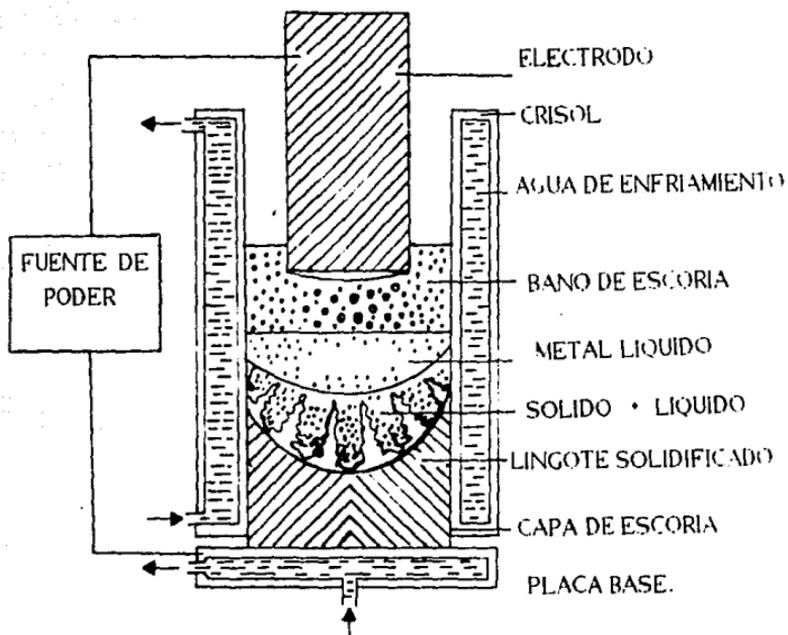


FIGURA 1 ILUSTRACION ESQUEMATICA DEL PRES

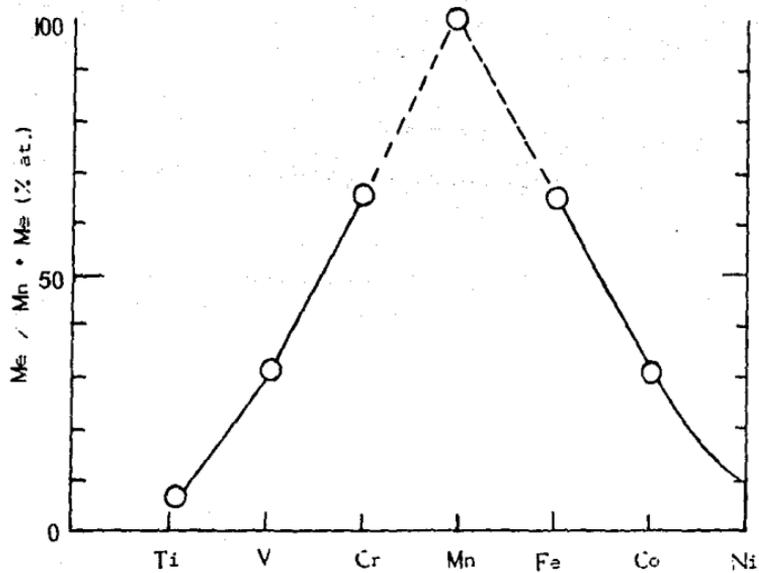


FIGURA 2 SOLUBILIDAD DE VARIOS ELEMENTOS EN EL MnS

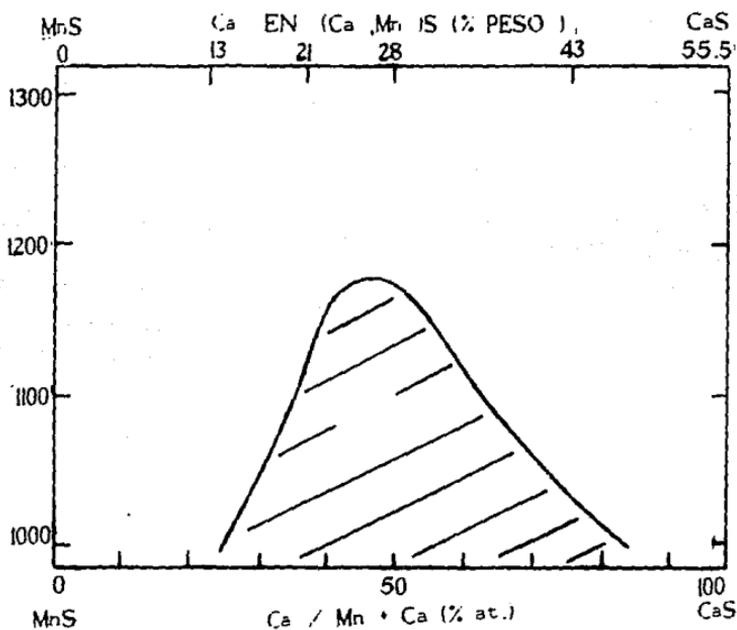


FIGURA 3 EXTENSION APROXIMADA DE LA REGION DE INMISCIBILIDAD EN EL SISTEMA MnS-CaS.

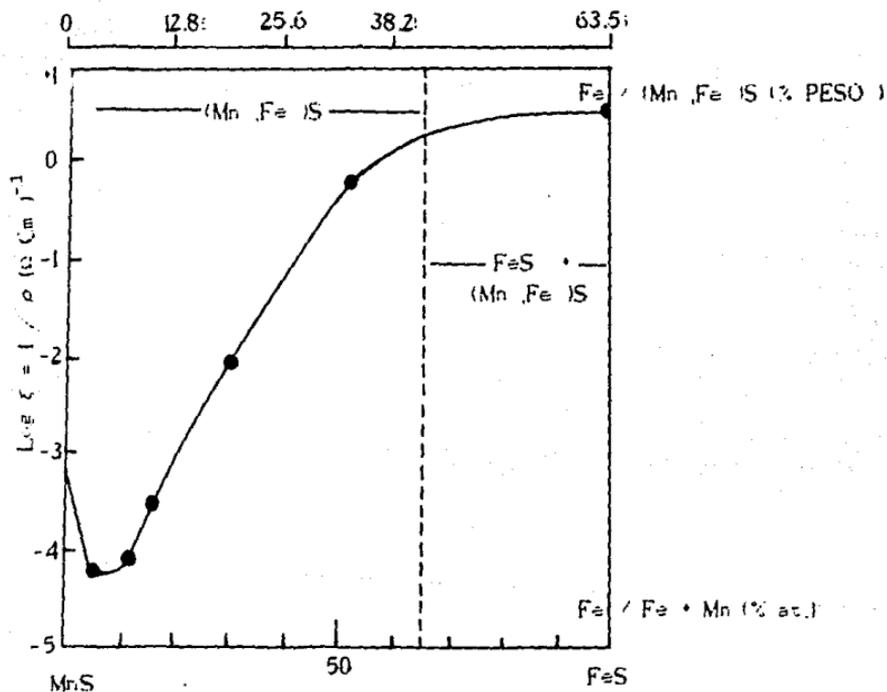


FIGURA 4 VARIACION DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DEL MnS CON LA COMPOSICION.

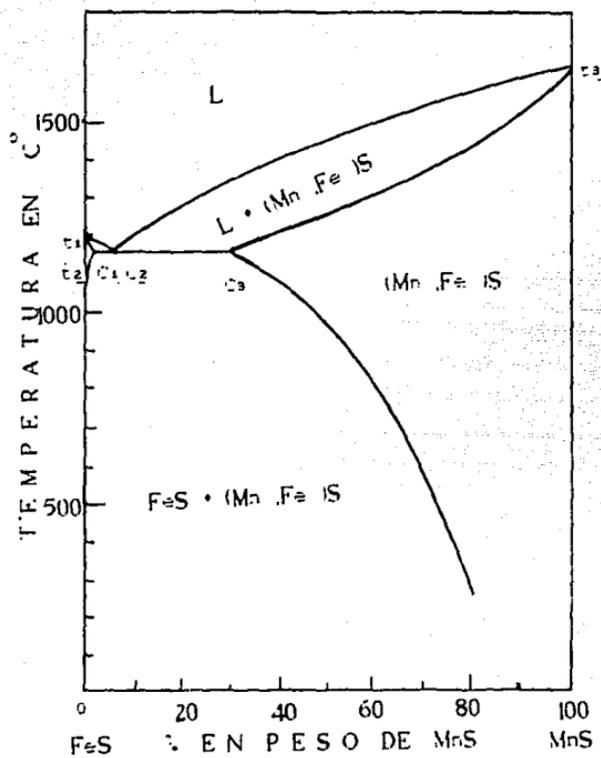


FIGURA 5 DIAGRAMA DE EQUILIBRIO PARA EL SISTEMA FeS-MnS.

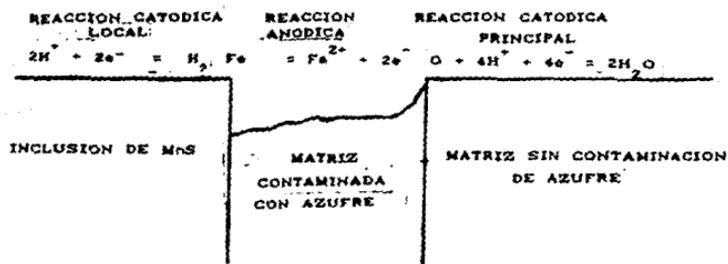


FIGURA 6 ILUSTRACION ESQUEMATICA DEL ATAQUE INICIAL EN LA MATRIZ CERCANA A LAS INCLUSIONES DE SULFURO "ACTIVAS " EN UN ACERO AL CARBON.

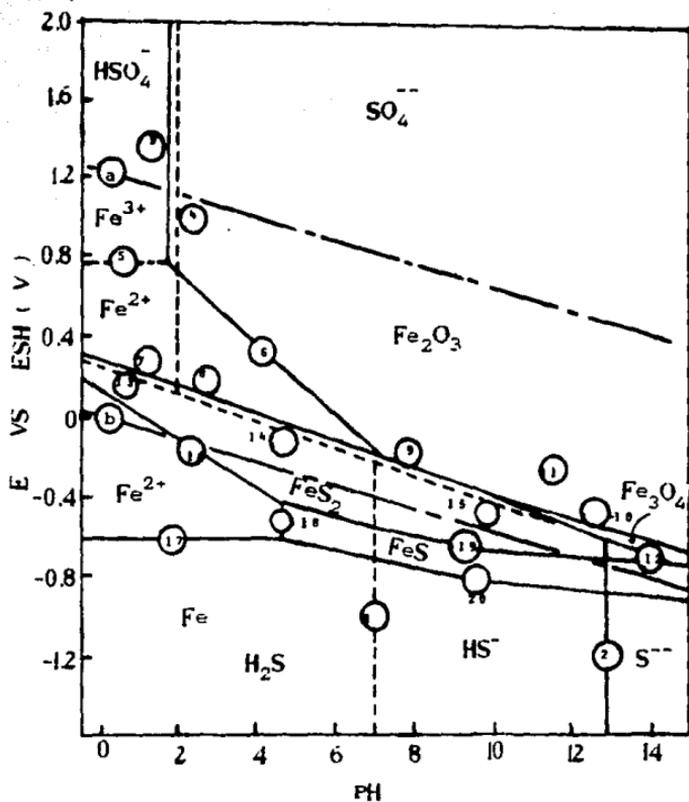


FIGURA 8 DIAGRAMA POTENCIAL-PH PARA EL SISTEMA Fe-S-H₂O CONSIDERANDO LA CONCENTRACION DE LAS ESPECIES DISUELTAS IGUAL A 0.1M.

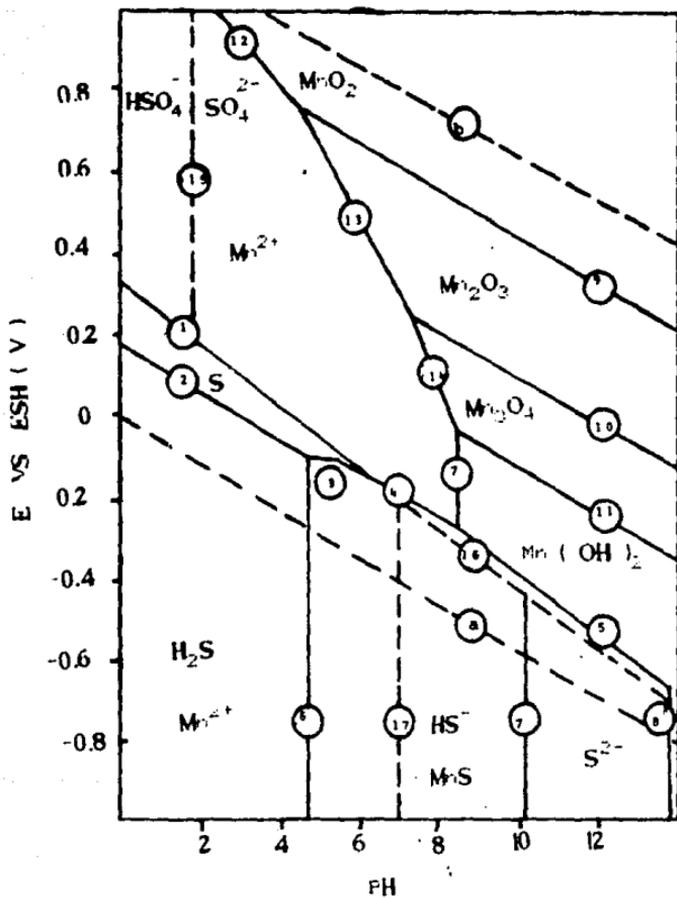


FIGURA 9 DIAGRAMA POTENCIAL PH PARA EL SISTEMA Mn-S-H₂O CONSIDERANDO LA CONCENTRACION DE LAS ESPECIES DISUELTAS IGUAL A 0.1 M .

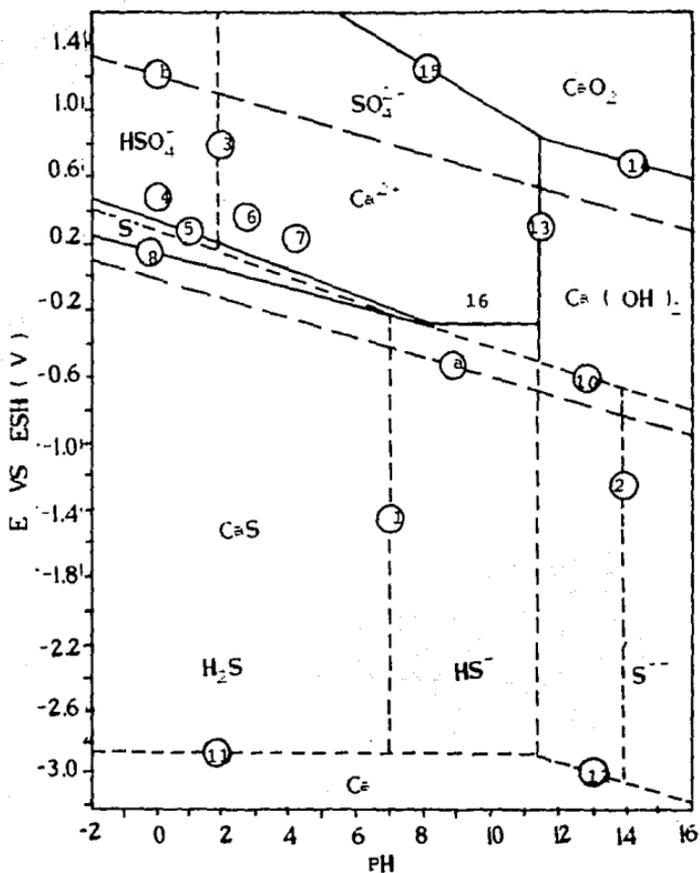


FIGURA 10 DIAGRAMA POTENCIAL-PH PARA EL SISTEMA $Ca-S-H_2O$
 CONSIDERANDO LA CONCENTRACION DE LAS ESPECIES
 DISUELTAS IGUAL A 0.1M.

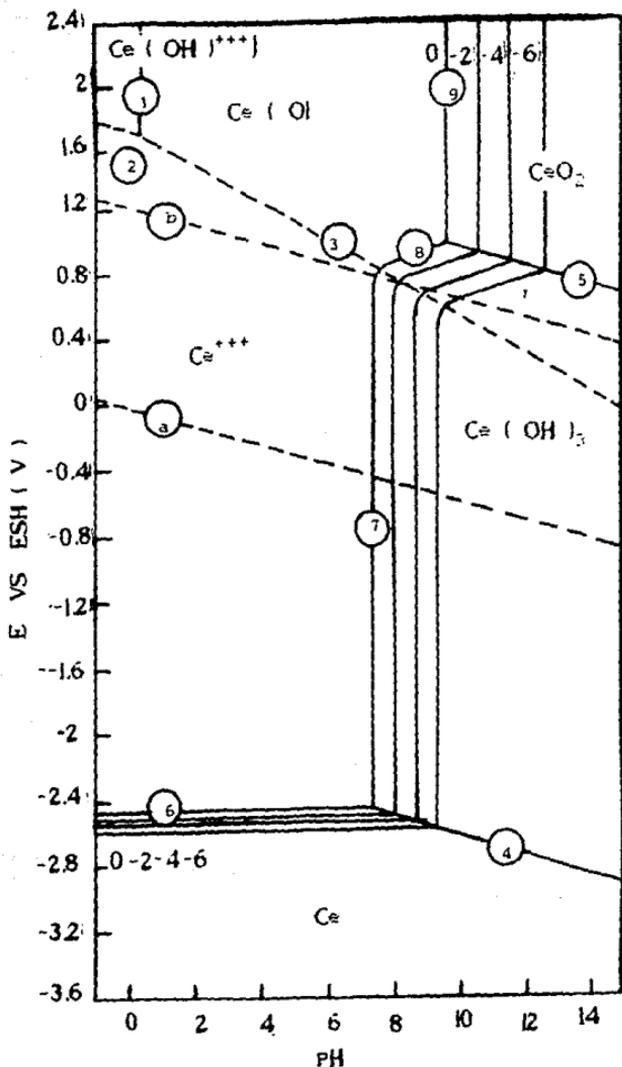


FIGURA II DIAGRAMA POTENCIAL-PH PARA EL SISTEMA
 $\text{Ce}-\text{H}_2\text{O}$ A 25 °C.

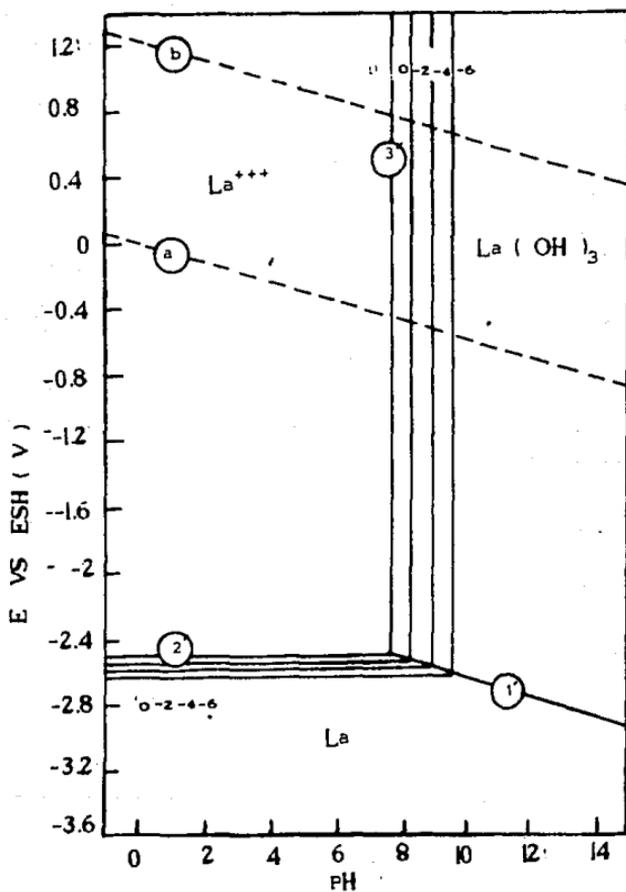


FIGURA 12 DIAGRAMA POTENCIAL-PH PARA EL SISTEMA
La-H₂O, A 25°C.

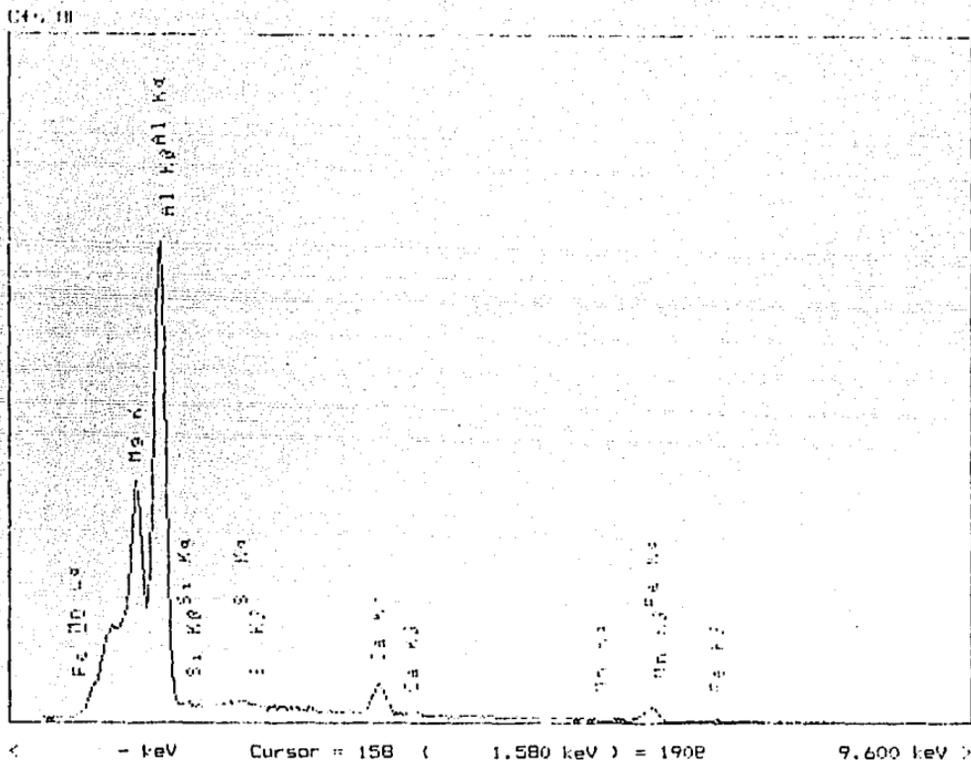


FIGURA 14 ESPECTRO DE LA COMPOSICION DE UNA INCLUSION
 CARACTERISTICA DE UN HIERRO DESOXIDADO CON
 CALCIO-SILICIO.

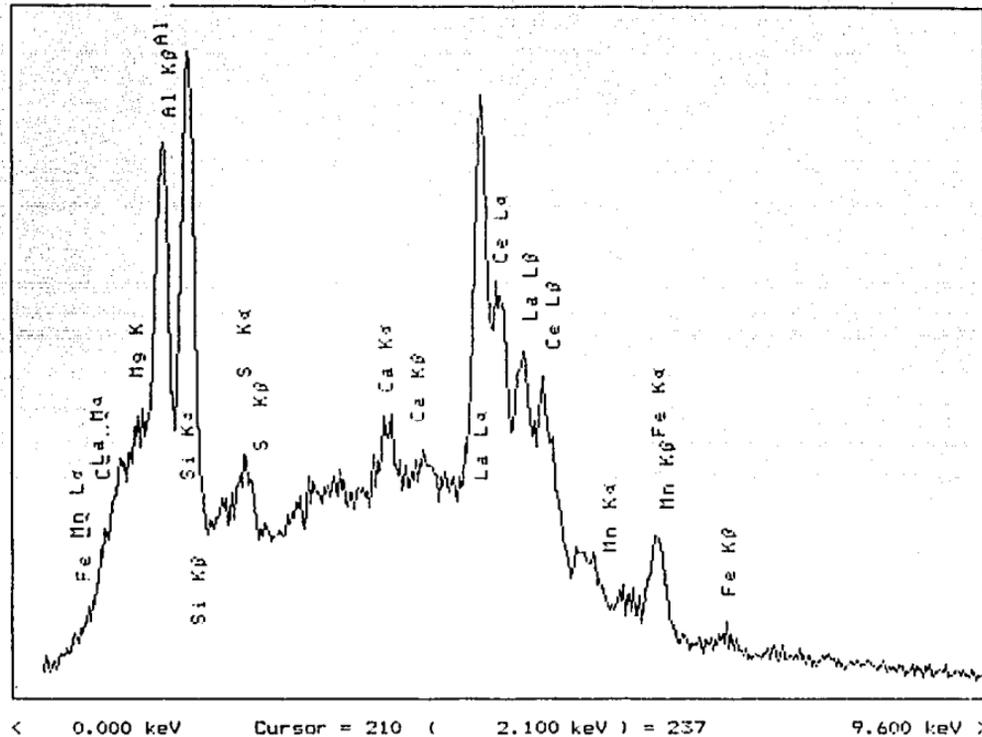


FIGURA 13 ESPECTRO DE LA COMPOSICION DE UNA INCLUSION
 CARACTERISTICA DE UN HIERRO DESOXIDADO CON
 TIERRAS RARAS.

105

C15 4K

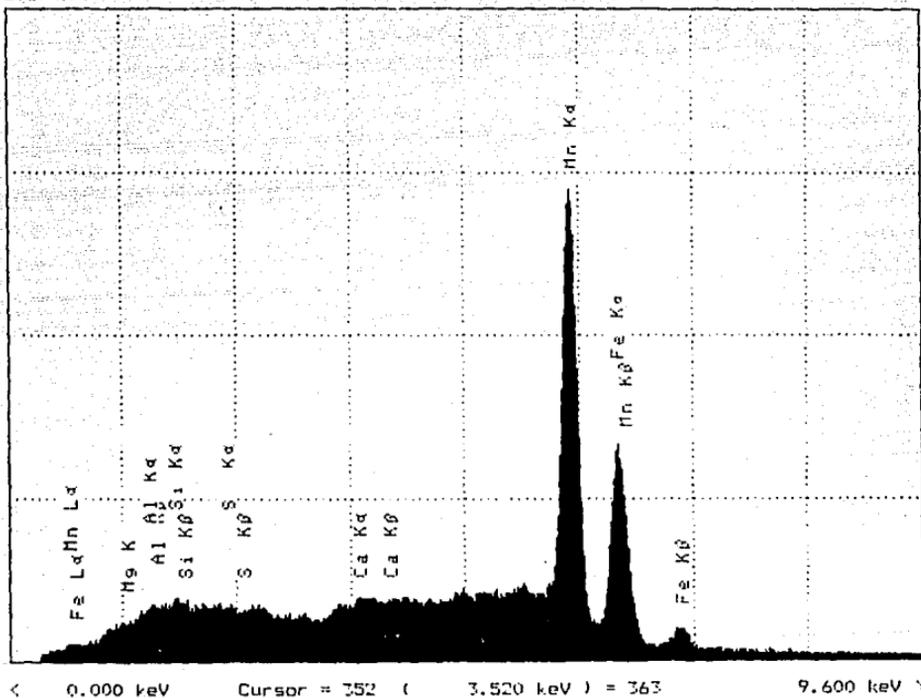


FIGURA 15 ESPECTRO DE LA COMPOSICION DE UNA INCLUSION
CARACTERISTICA DE UN HIERRO ELECTROLITICO.

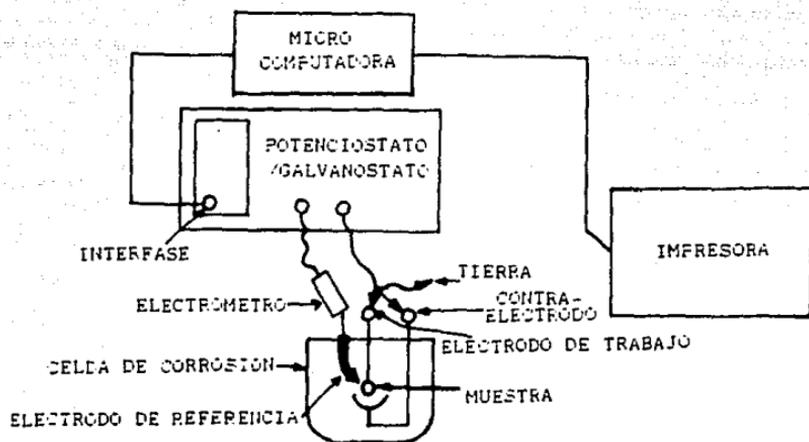


FIGURA 16 SISTEMA DE CONEXIONES ELECTRICAS UTILIZADO EN ESTE ESTUDIO.

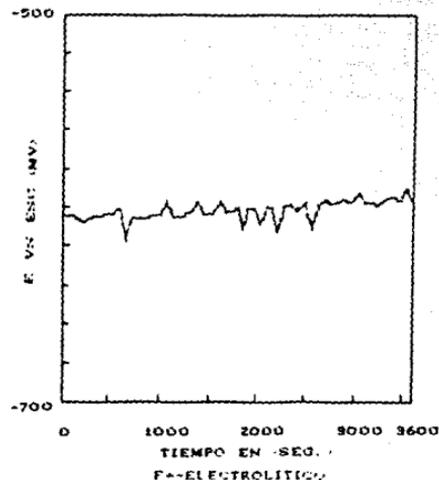
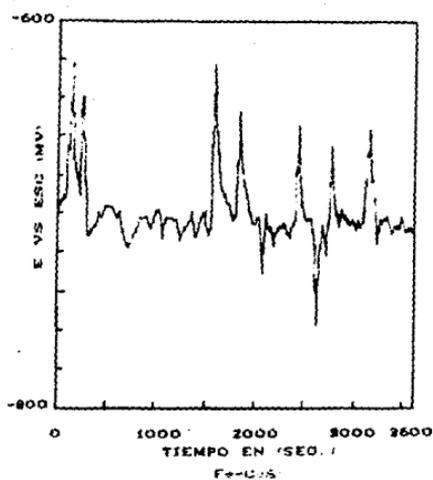
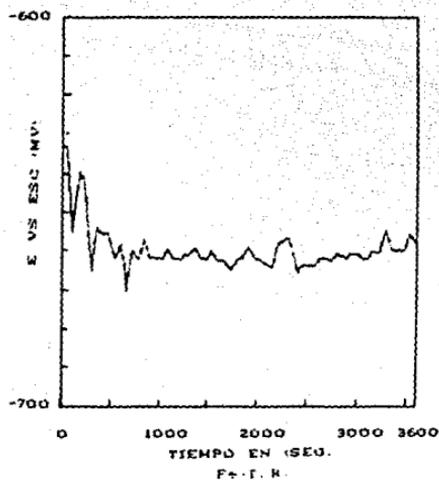


FIGURA.17 POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO EN FUNCION DEL
 TIEMPO PARA LOS DIFERENTES HIERROS ESTUDIADOS
 A PH = 3.

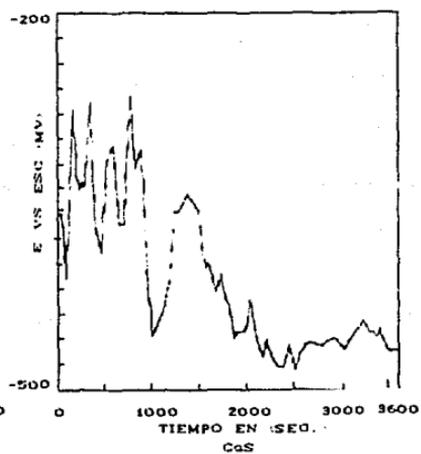
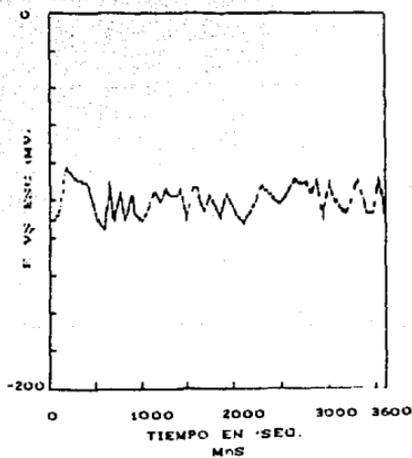
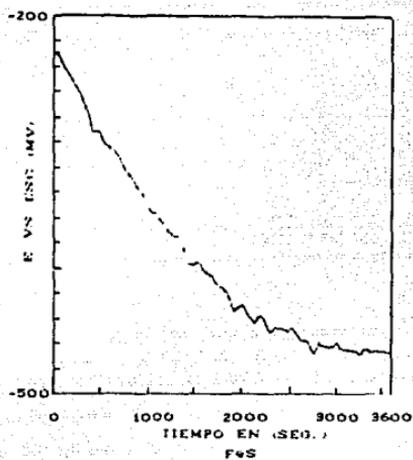


FIGURA 18 POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO EN FUNCION DEL TIEMPO PARA LOS DIFERENTES SULFUROS ESTUDIADOS A PH = 3

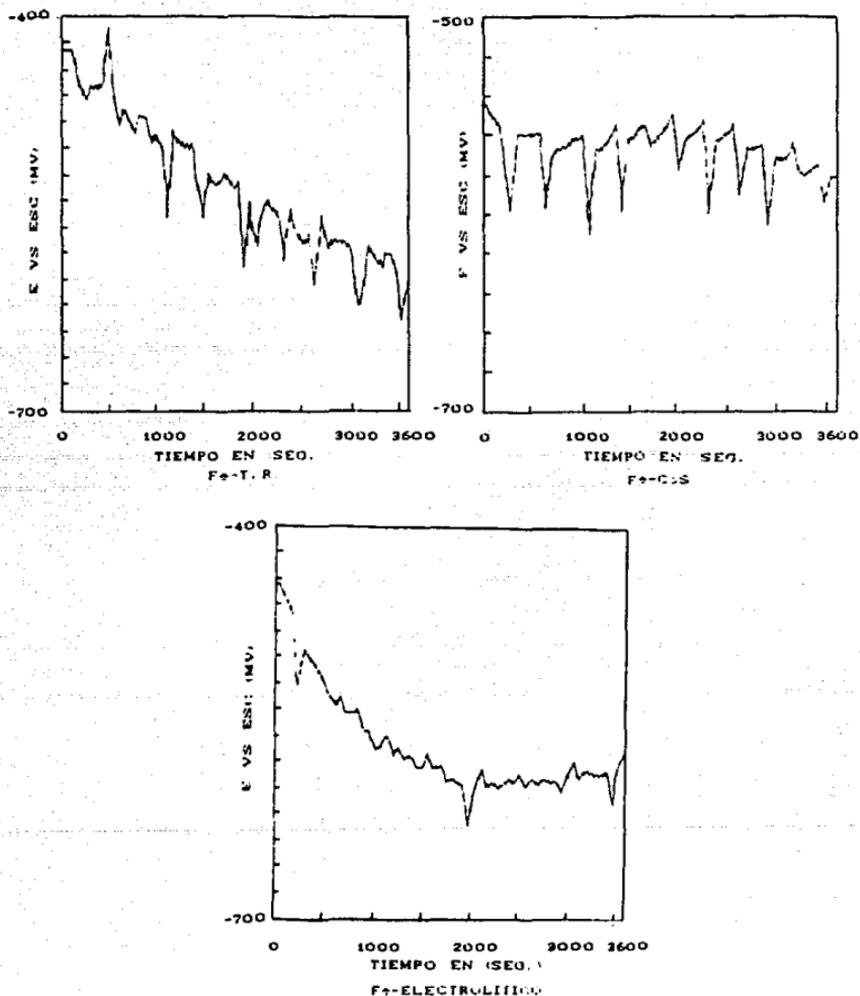


FIGURA 19 POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO EN FUNCION DEL TIEMPO PARA LOS DIFERENTES HIERROS ESTUDIADOS A $E_{II} = -$

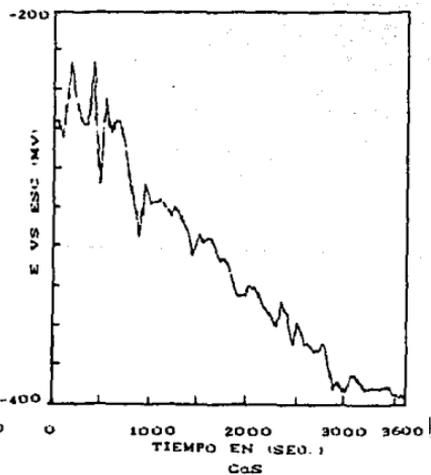
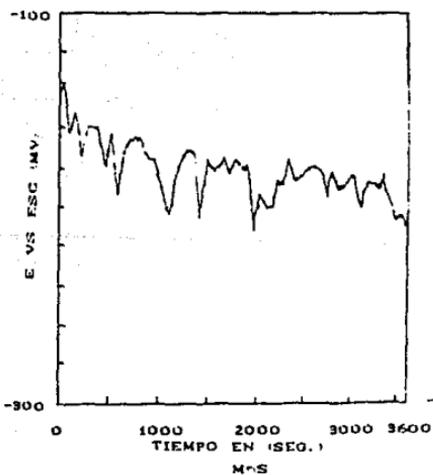
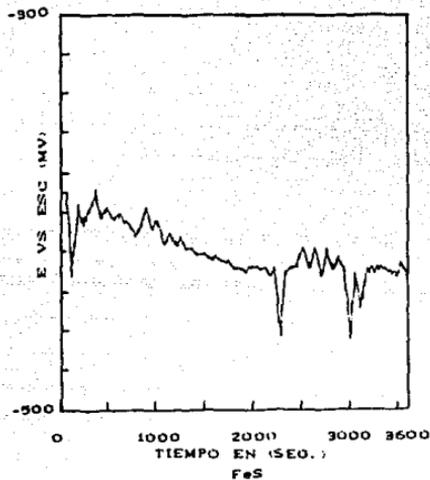


FIGURA 20 POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO EN FUNCION DEL TIEMPO PARA LOS DIFERENTES SULFUROS ESTUDIADOS
A = H = 7.

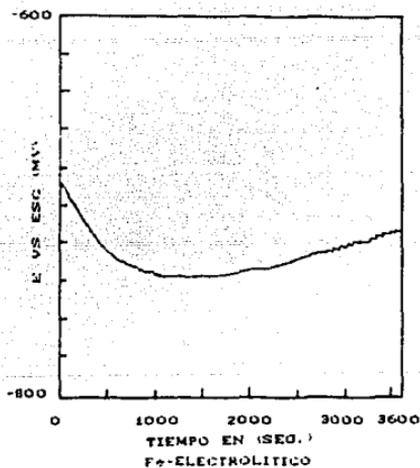
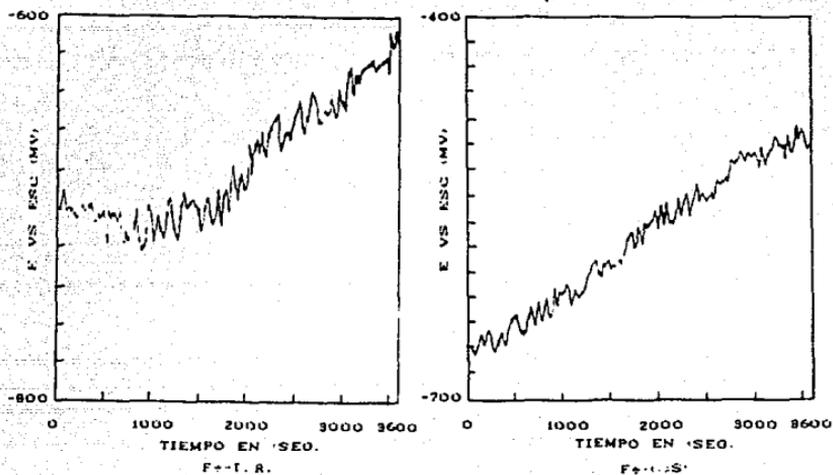


FIGURA 21 POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO EN FUNCION DEL TIEMPO PARA LOS DIFERENTES HIERROS ESTUDIADOS A FH = 12.

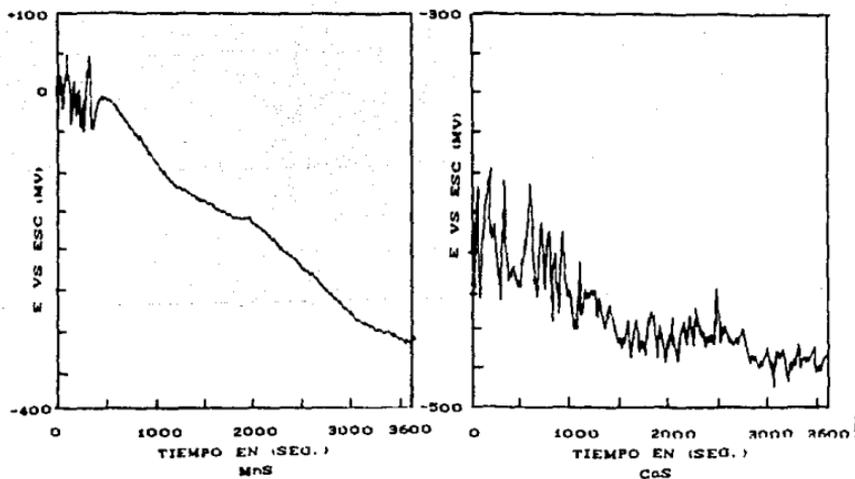
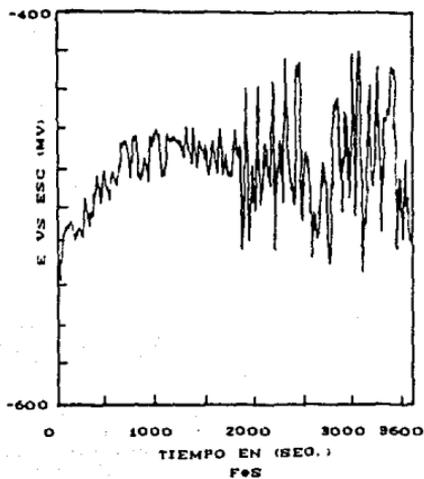


FIGURA 22 POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO EN FUNCION DEL TIEMPO PARA LOS DIFERENTES SULFUROS ESTUDIADOS
 $A = H = 12$.

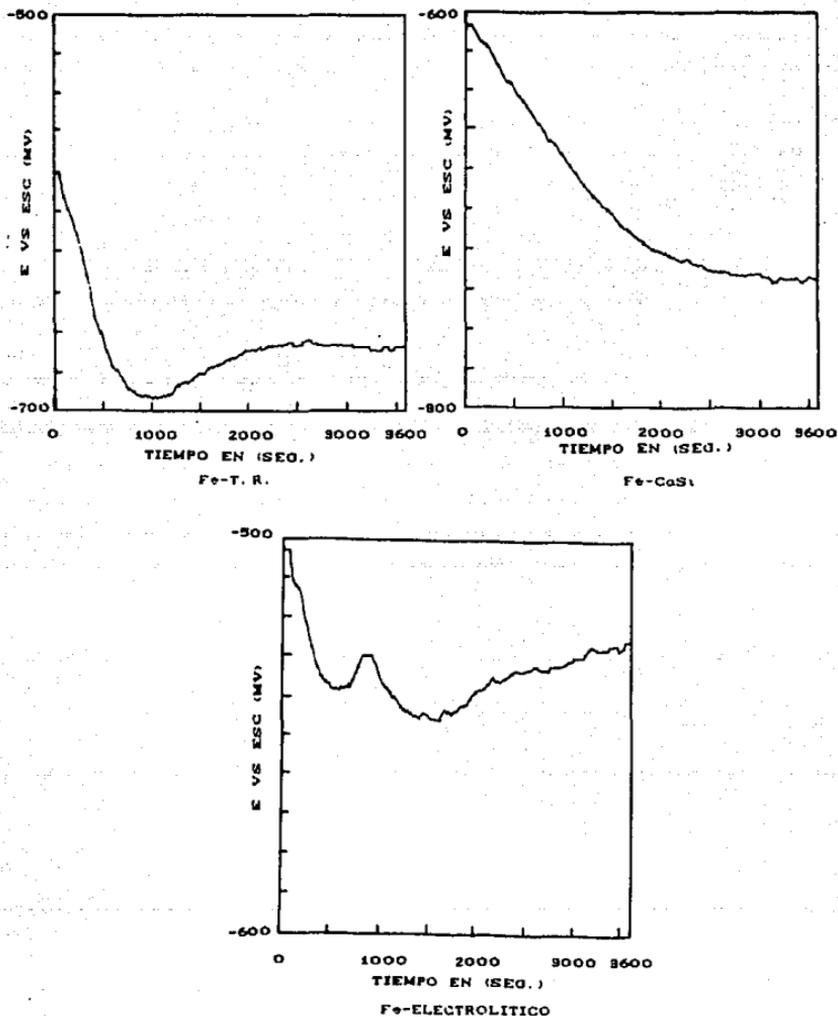


FIGURA 23 POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO EN FUNCION DEL TIEMPO PARA LOS DIFERENTES HIERROS ESTUDIADOS EN UNA SOLUCION DE NaCl AL 3%.

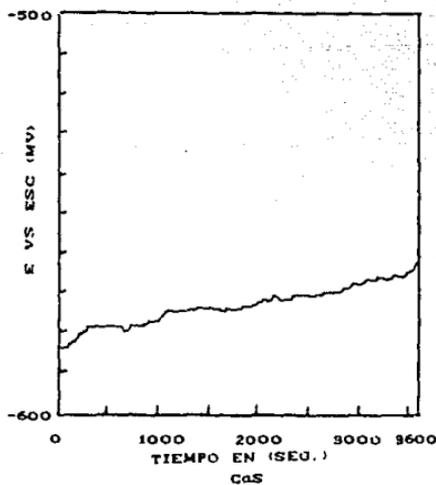
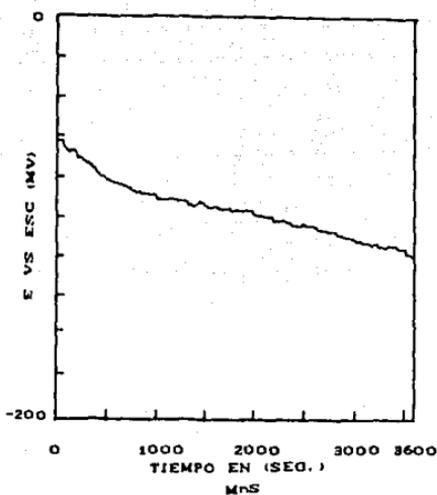
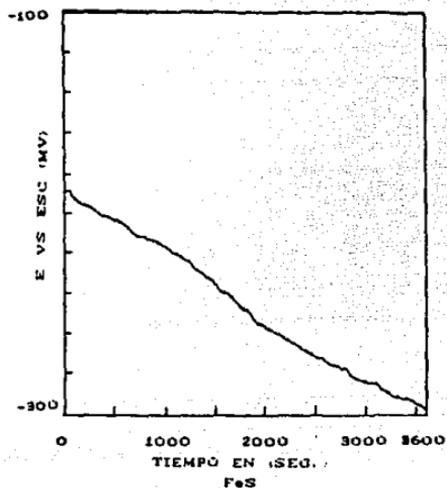


FIGURA 24 POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO EN FUNCION DEL TIEMPO PARA LOS DIFERENTES SULFUROS ESTUDIADOS EN UNA SOLUCION DE NaCl AL 3%.

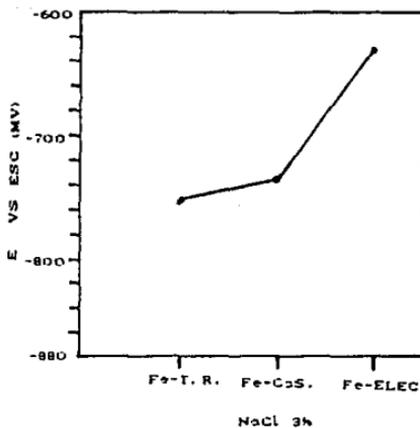
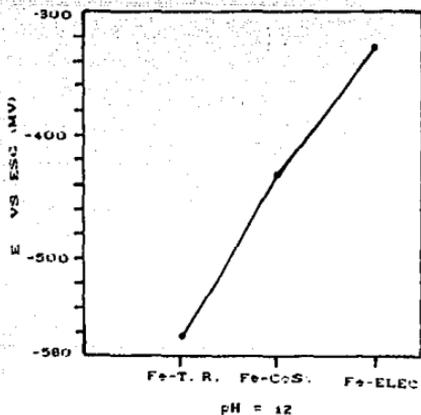
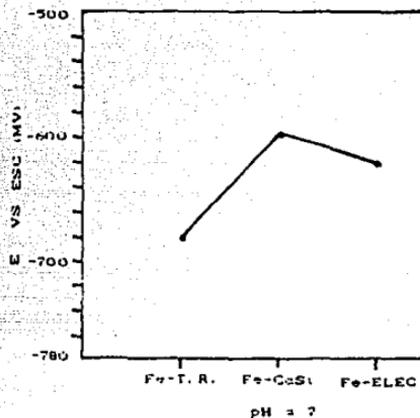
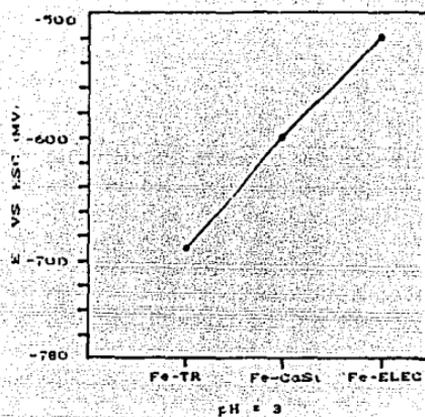


FIGURA 25 POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO DE LOS DIFERENTES
 HIERROS A LAS 48 HORAS A DIFERENTES VALORES DE
 PH Y EN UNA SOLUCION DE NaCl AL 3%.

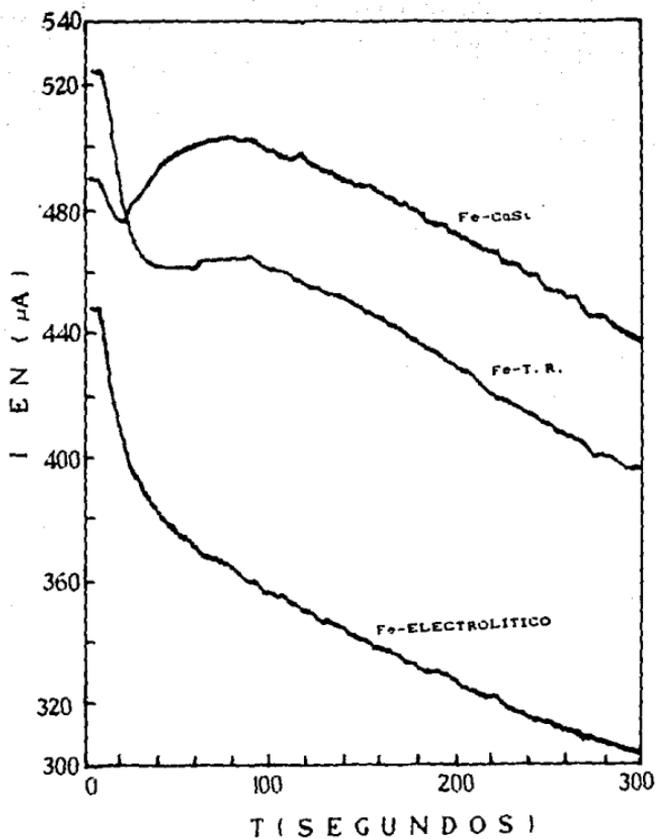


FIGURA 26 GRAFICA DE CORRIENTE CONTRA TIEMPO AL APLICAR A LOS DIFERENTES HIERROS UN POTENCIAL ANODICO DE +100 mV A PH = 3.

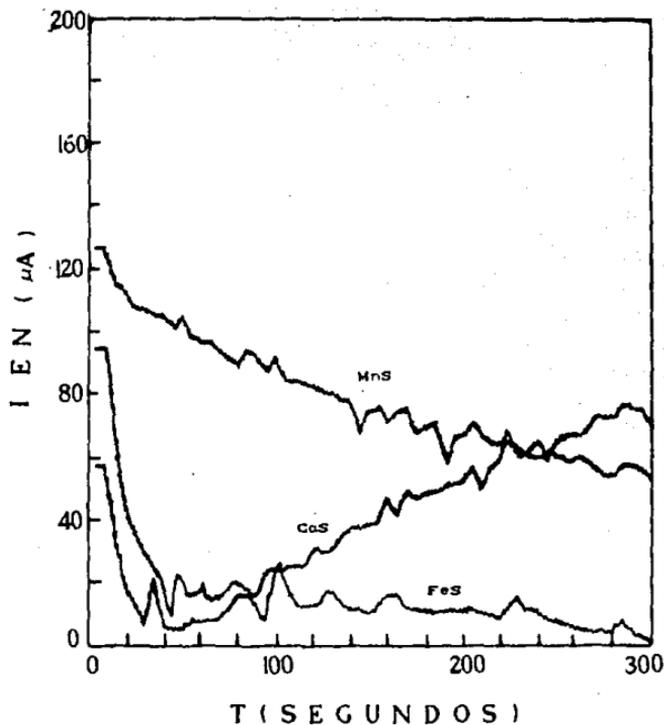


FIGURA 27 GRAFICA DE CORRIENTE CONTRA TIEMPO AL APLICAR A LOS DIFERENTES SULFUROS UN POTENCIAL ANODICO DE +100 mV A PH = 3.

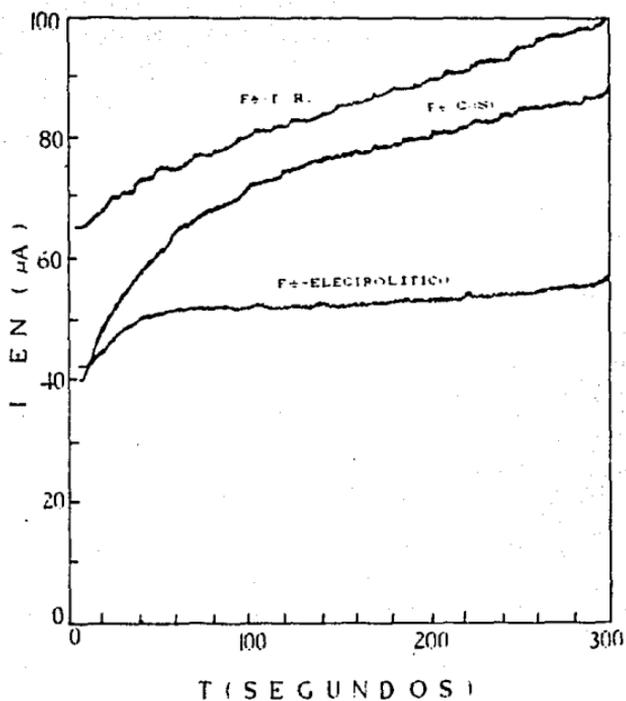


FIGURA 28 GRAFICA DE CORRIENTE CONTRA TIEMPO AL APLICAR A LOS DIFERENTES HIERROS UN POTENCIAL ANODICO DE +100 =V A =H = 7

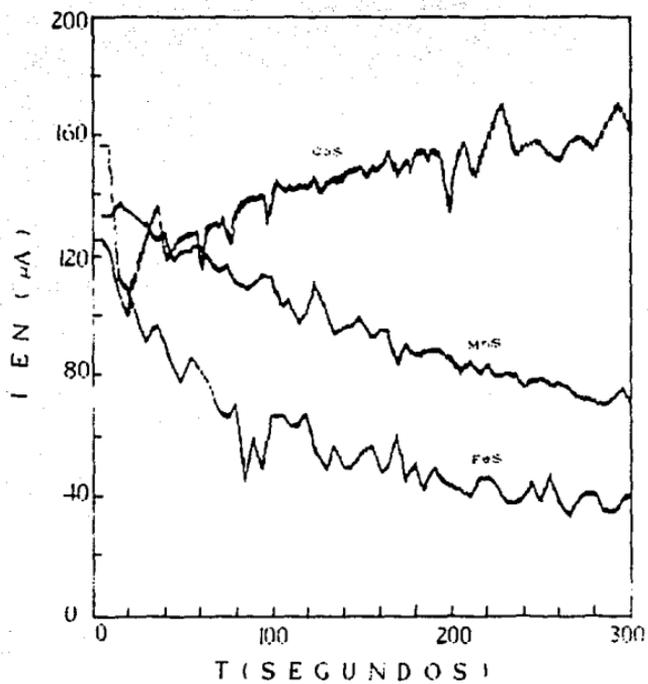


FIGURA 29 GRAFICA DE CORRIENTE CONTRA TIEMPO AL APLICAR A LOS DIFERENTES SULFUROS UN POTENCIAL ANODICO DE 100 mV A $\Phi H = 7$.

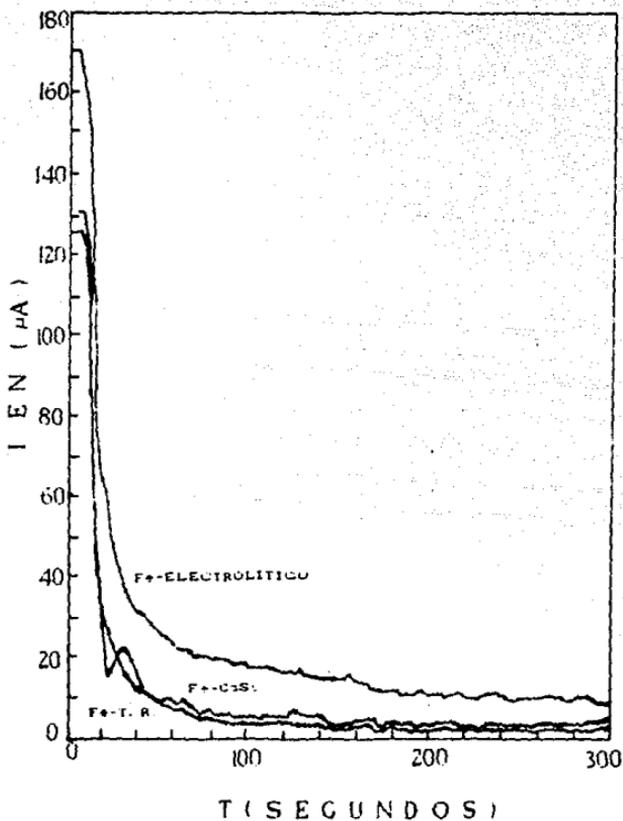


FIGURA 30 GRAFICA DE CORRIENTE CONTRA TIEMPO AL APLICAR A LOS DIFERENTES HIERROS UN POTENCIAL ANODICO DE $+100 \text{ E.V}$ A $\text{FH} = 12$.

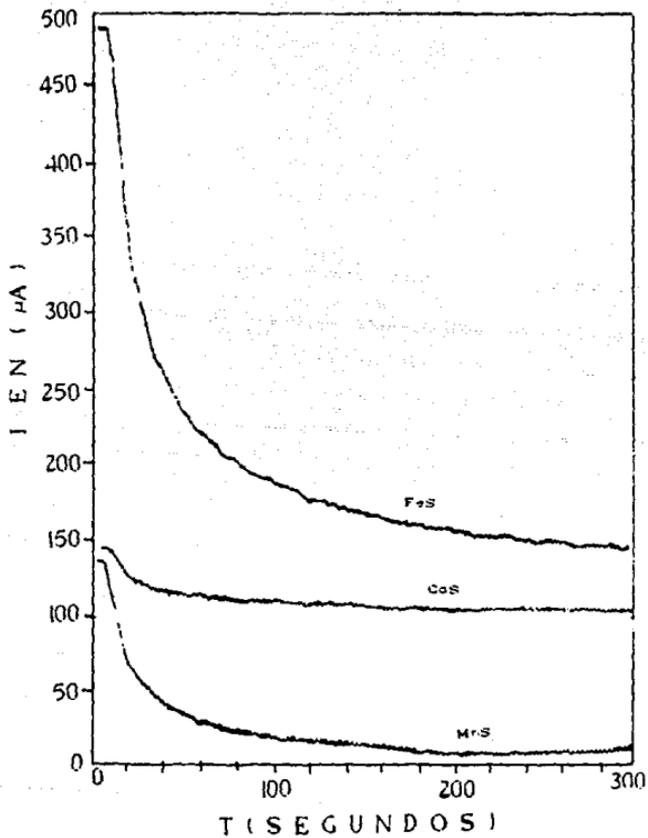


FIGURA 31 GRAFICA DE CORRIENTE CONTRA TIEMPO AL APLICAR A LOS DIFERENTES SULFUROS UN POTENCIAL ANODICO DE +100 mV A PH = 12

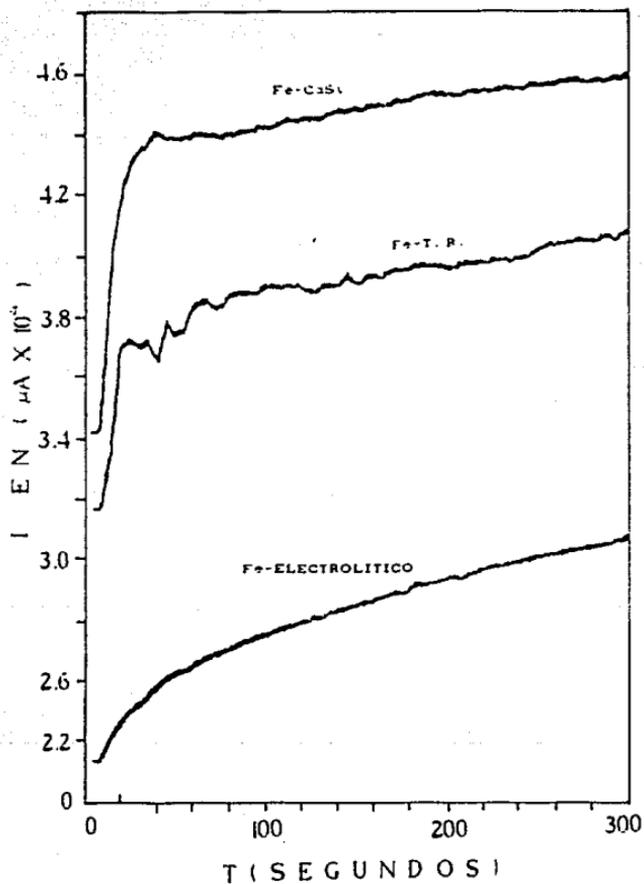


FIGURA 32 GRAFICA DE CORRIENTE CONTRA TIEMPO AL APLICAR A LOS DIFERENTES HIERROS UN POTENCIAL ANODICO DE +100 mV EN UNA SOLUCION DE NaCl AL 3%.

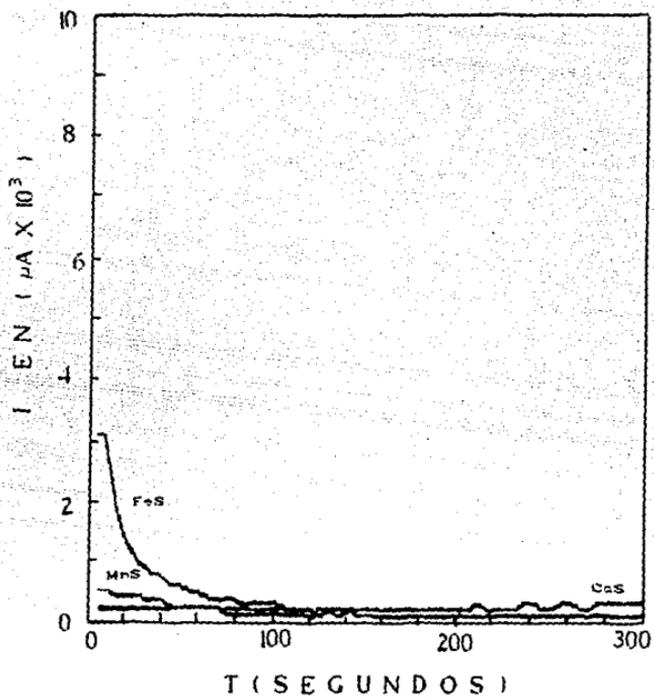


FIGURA 33 GRAFICA DE CORRIENTE CONTRA TIEMPO AL APLICAR A LOS DIFERENTES SULFUROS UN POTENCIAL ANODICO DE $+100$ mV EN UNA SOLUCION DE NaCl AL 3%.

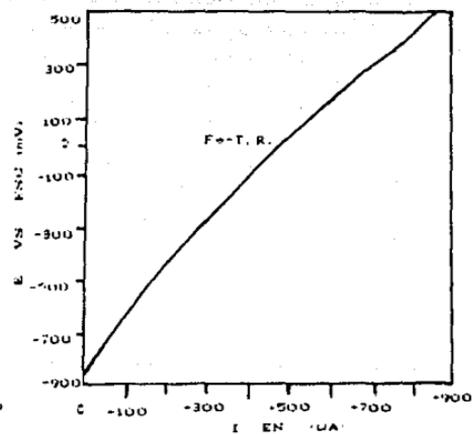
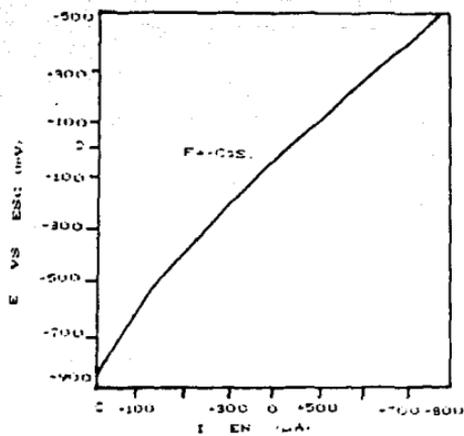
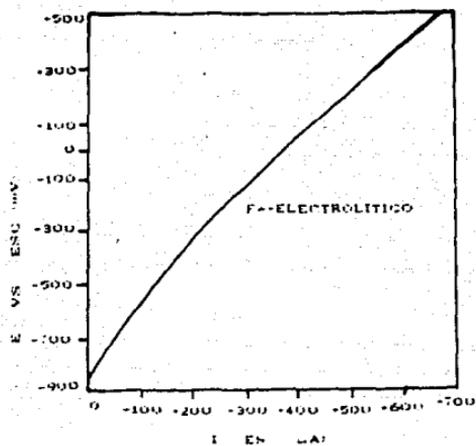


FIGURA 34 CURVAS DE POLARIZACION ANODICA PARA LOS DIFERENTES
HIERROS A FH = 3

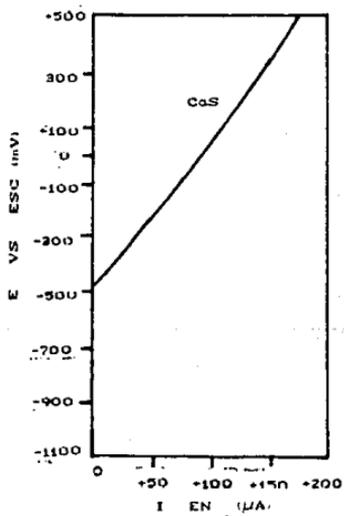
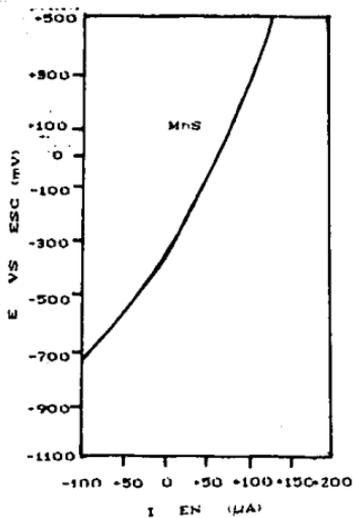
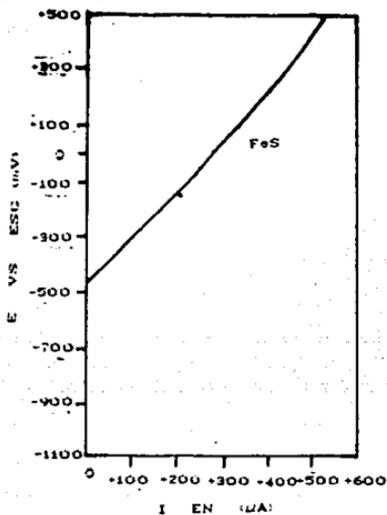


FIGURA 35 CURVAS DE POLARIZACION ANODICA PARA LOS DIFERENTES SULFUROS A pH = 3.

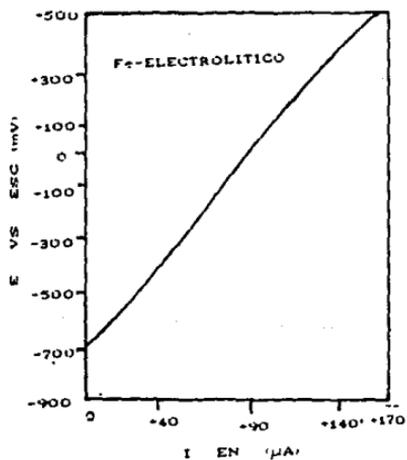
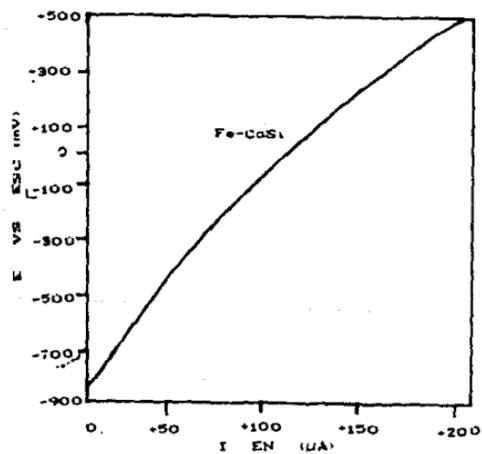
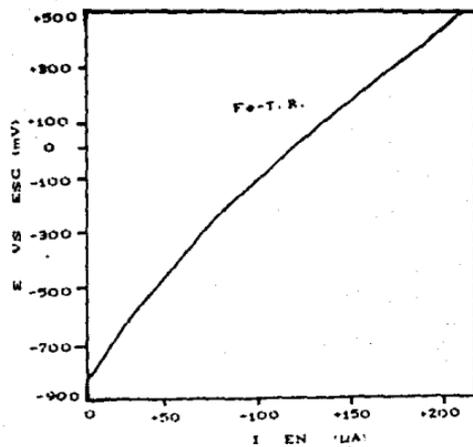


FIGURA 36 CURVAS DE POLARIZACION ANODICA PARA LOS DIFERENTES HIERROS A PH = 7.

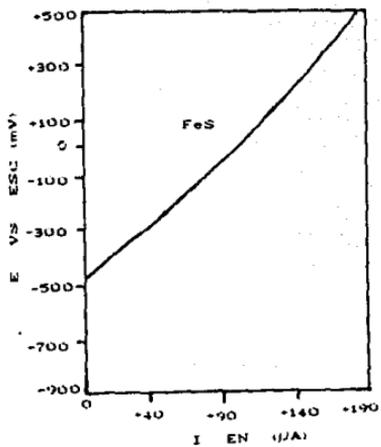
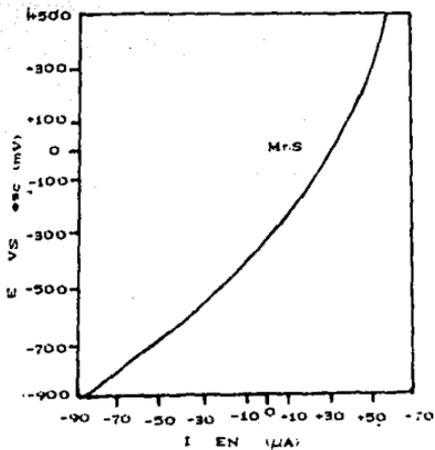
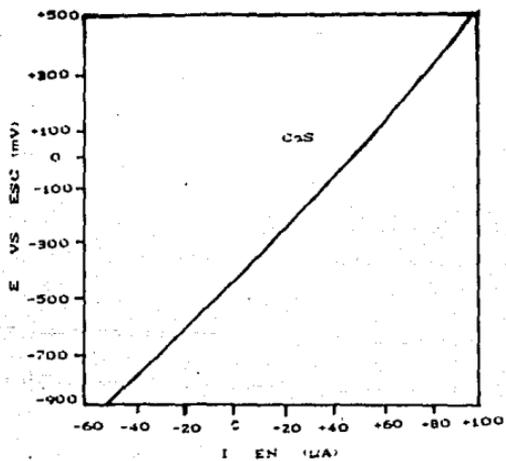


FIGURA 37 CURVAS DE POLARIZACION ANODICA PARA LOS DIFERENTES SULFUROS A $\text{pH} = 7$.

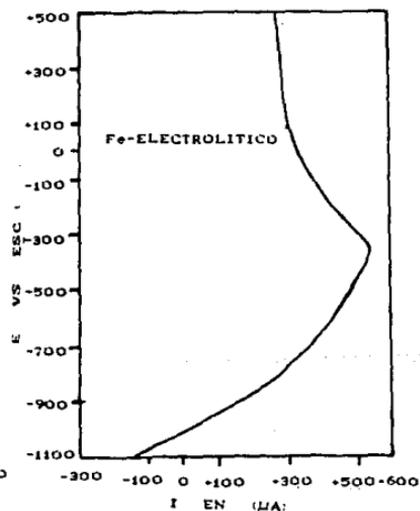
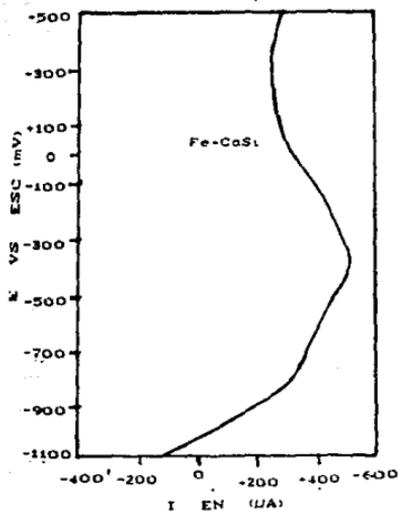
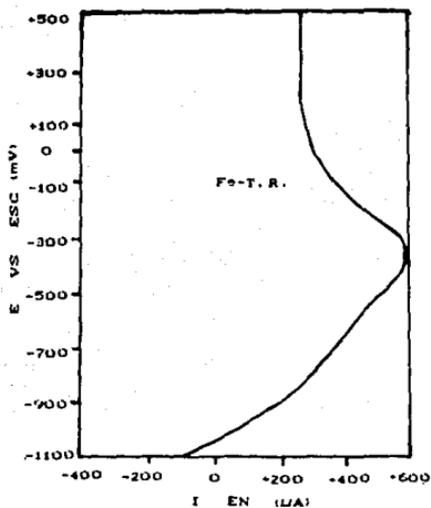


FIGURA 38 CURVAS DE POLARIZACION ANODICA PARA LOS DIFERENTES
HIERROS A PH = 12.

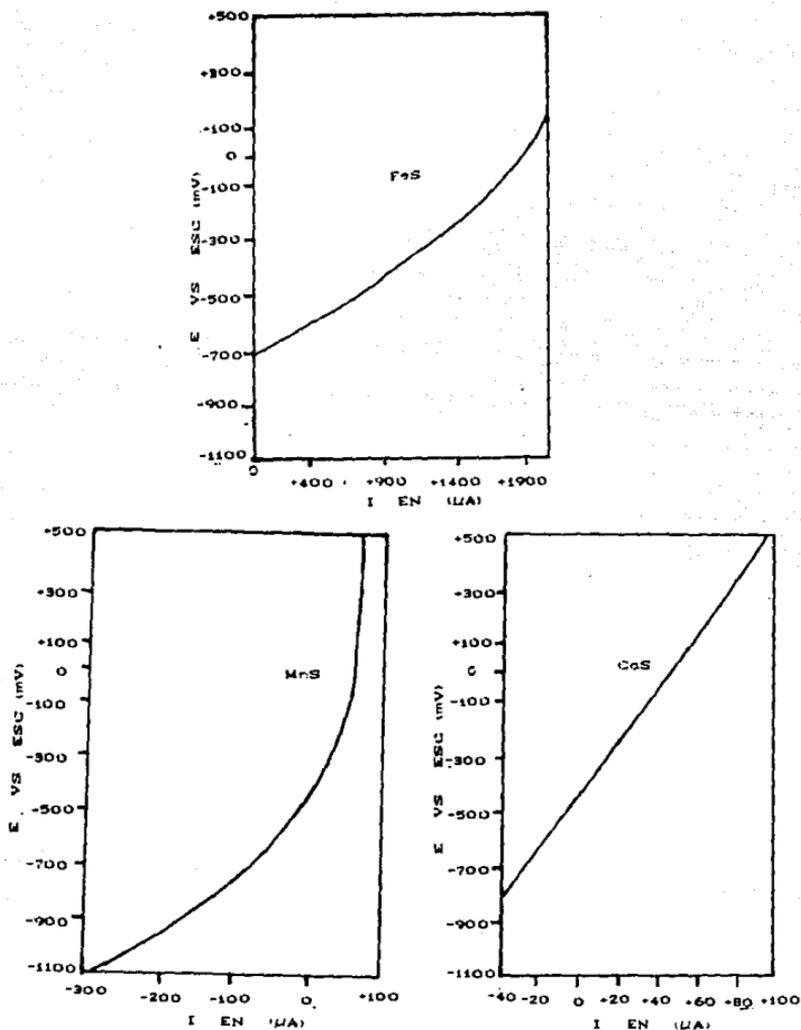


FIGURA 39 CURVAS DE POLARIZACION ANODICA PARA LOS DIFERENTES SULFUROS A PH = 12.

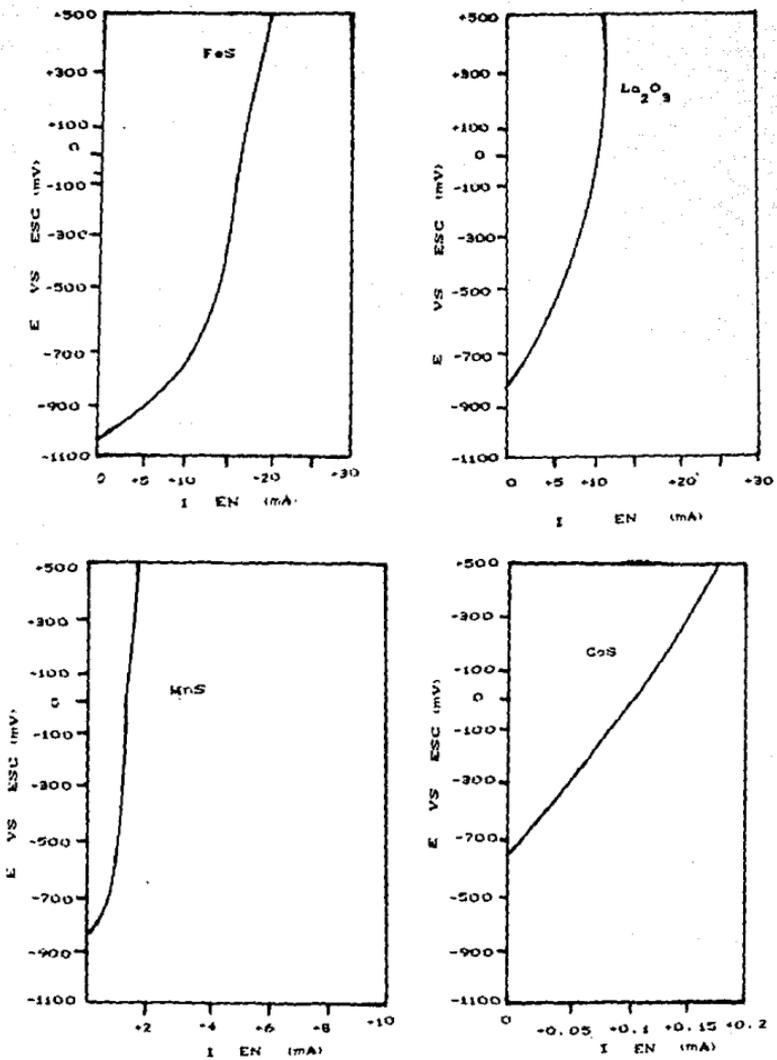


FIGURA 40 CURVAS DE POLARIZACION ANODICA PARA LOS DIFERENTES SULFUROS EN UNA SOLUCION DE NaCl AL 3%.

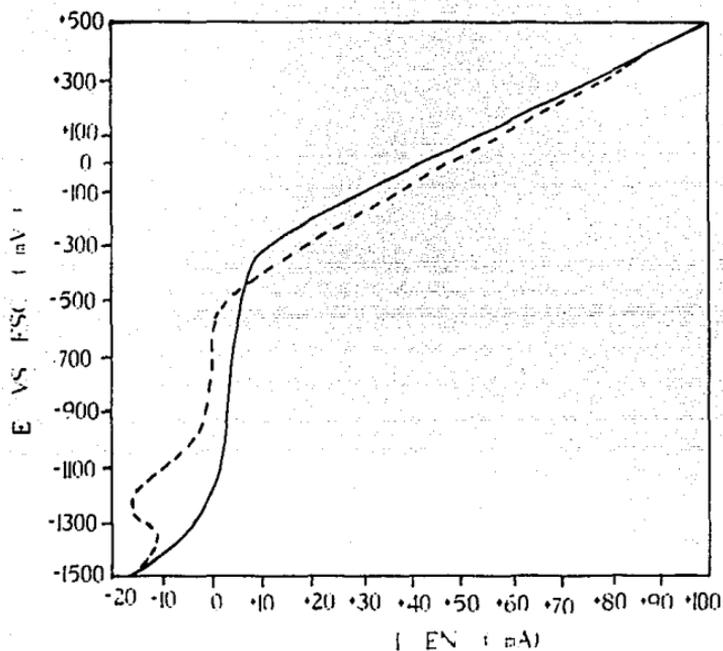


FIGURA 41 CURVA DE POLARIZACION CICLICA PARA UN HIERRO DESOXIDADO CON TIERRAS RARAS EN UNA SOLUCION DE NaCl AL 3% CON UNA VELOCIDAD DE BARRIDO DE 50 mV/min.

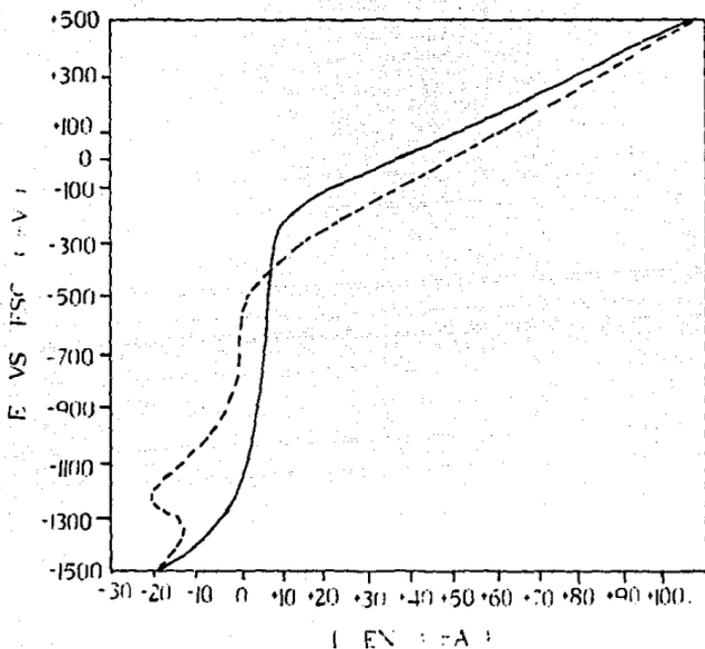


FIGURA 42 CURVA DE POLARIZACION CICLICA PARA UN HIERRO DESOXIDADO CON CALCIO-SILICIO EN UNA SOLUCION DE NaCl AL 3% CON UNA VELOCIDAD DE BARRIDO DE 50 mV/min.

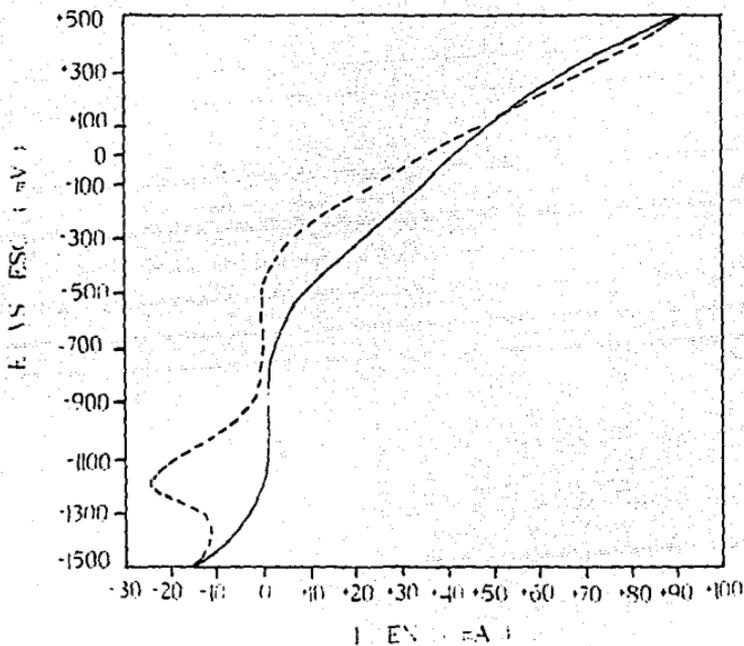


FIGURA 43 CURVA DE POLARIZACION CICLICA PARA UN HIERRO
ELECTROLITICO EN UNA SOLUCION DE NaCl AL 3%
CON UNA VELOCIDAD DE BARRIDO DE 50 mV/min.

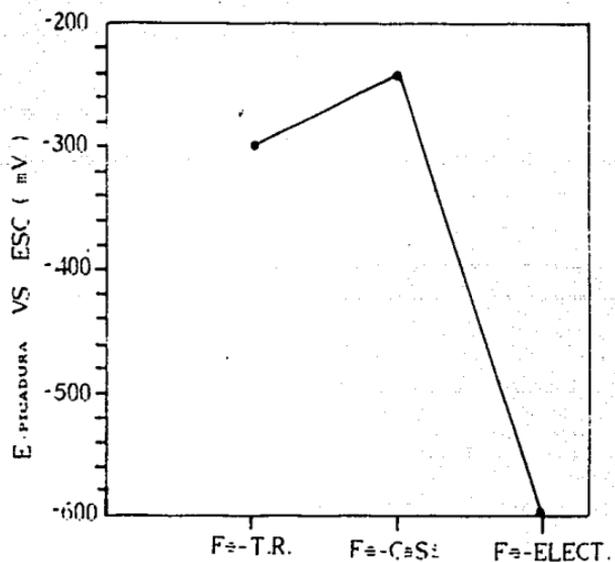


FIGURA 44 POTENCIALES DE PICADURA PARA LOS DIFERENTES HIERROS ESTUDIADOS EN UNA SOLUCION DE NaCl AL 3%.

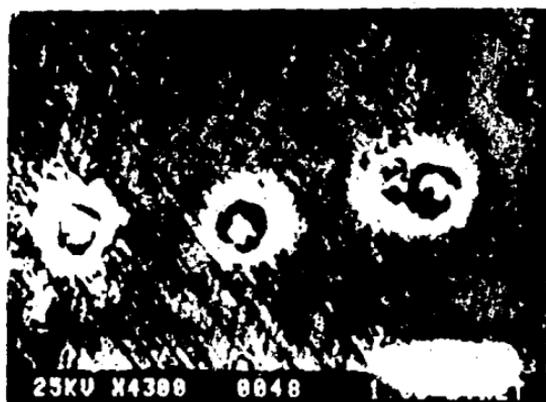


FIGURA 45 FOTOGRAFÍAS DE LA MORFOLOGÍA DE ATAQUE EN :
a) UN HIERRO DESOXIDADO CON TIERRAS RARAS
b) UN HIERRO DESOXIDADO CON CALCIO SILICIO



FIGURA 46 FOTOGRAFIAS DE LA MORFOLOGIA DE ATAQUE EN UN HIERRO ELECTROLITICO

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. C.E.Sims, Trans. AIME, 1959, 215, 367.
2. R.Kiessling and N.Lange, ISI Publication N° 100, 1966.
3. A.Hultgren and B.Berlander, Trans. AIME, 1947, 172, 493.
4. A.M.Portevin and R.Castro, JISI 1953, 132, 240.
5. T.J.Baker and J.A.Charles, JISI 1972, 210, 702.
6. W.J.M.Salter and F.B.Pickering, JISI 1969, 207, 992.
7. R.Kiessling and C.Westman, JISI 1966, 204, 377.
8. R.Kiessling et al. JISI 1967, 205, 531.
9. C.P.Church et al J. Met. 1966, 18, 62.
10. D.C.Hilty and V.T.POPP, AIME Electric Furnace Conference Proceedings, 1969, 27, 52.
11. R.Kiessling and C.Westman, JISI 1970, 208, 699.
12. M.J.Arrowsmith, Private Communication.
13. L.Luyck et al. Met. Trans., 1970, 1, 3341.
14. F.B.Pickering, Jerkon. Ann. 1964, 148, 845.
15. K.Torsell and M.Olette, Rev. de Met. 1969, 2, 813.
16. H.Knuppel et al. Stahl und Eisen, 1965, 85, 675.
17. R.A.Rege, E.S.Szekeres and W.D.Forgeng. Met. Trans. 1970, 1, 2652.
18. P.E.Waudby, Ph.D. Thesis, Sheffield Polytechnic, 1974.
19. P.E.Waudby, Seminar Presented at Sheffield polytechnic, 1973.

20. D.A.Melford-Private communication.
21. V.Lindborg and K.Torsell, Trans. Met. Soc. AIME, 1968, 242, 94.
22. P.E.Waudby-Unpublished Work.
23. C.E.Homer. Carnegie Scholarships Mem. 21(1932)P.35-37.
24. L.Tronstad and J.Sejersted. JISI 77(1933)P.425-443.
25. J.W.Cobb, JISI. 83, 170(1911).
26. J.E.Stead, JISI. 88, 74(1916).
27. Wagner. G.H., Compt. Rend. Acad. Sc. Paris 270(1970)1093-1096.
28. Szkaraska-Szmalowska. Z. Corrosion 28(1972)388-396.
29. F.P.A. Robinson, Corrosion Technology. August 1960, P. 237-239, 266.
30. C.E.Homer, ISI, 2nd Rep. Corr. Comm., P. 225, London(1934).
31. Wranglen G., Corr. Sci. 9(1969)P.585-602.
32. Wranglén G., Int. Conf. Localized Corr. Williamsburg, 1971.
33. Szmalowski M., Corr. Sci. 9(1969)123-125.
34. Eklund G. Jernkont. Ann. 155(1971)637-642.
35. R.Kiessling, S.Bergh and N.Lange, JISI, 200(1962)914-921.
36. R.Kiessling, Jernkont. Ann. 153(1969)295-302.
37. R.Stumper, Comptes Rend. 176, 1316(1923).
38. E.Herzog, Archiv. Hem. Farm. (Zagreb) 12, 8(1938).
39. C.Chao. et al. Trans. Am. Soc. Metals. 57, 885(1964).
40. O.Kubaschewski and E.L.L.Evans, Metallurgical Thermochemistry Table E. Pergamon Press, Oxford(1965).

41. J.E.Elliott, Molly Gleiser and V.Ramakrishna, Thermochemistry for steelmaking, P.P.618,621,687. Addison and Wesley Reading, Mass. (1963).
42. J.H.Whiteley, ISI.7th Ingot Report, Section III A.P.P.23. London(1937).
43. K.Born, Archiv Eisenhutt Wes.29,178(1958).
44. A.Hultgren and G.Ostberg, JISI.176,351(1954).
45. S.Urban and J.Chipman, Trans. Am. Soc. Metals 23,645(1935).
46. Ch.F.Squire, Phys. Rev.56,960(1939).
47. T.Hihara, J.Sci.Hiroshima Univ.24A,31(1960).
48. J.R.Brown, JISI.205,154(1967).
49. W.M.Latimer, Oxidation Potencial (2nd.Edn.) Prentice-Hall New York(1952).
50. L.G.Sillén and A.E.Martell, Stability Constants, The Chemical Soc., Spec.Pub.N^o.17.London(1964).
51. Handbook of Chemistry and Physics(50th Edn), 1960-1970.
52. Gmelins Handbuch der Anorganische Chemie(8th Edn)Weinheim/Bergstr.(1966).
53. Z.Shibata and N.Rigakushi, Techn.Rep.Tohoku Imp.Univ, Japan7,1279(1928).
54. H.Wentrup, Tech.Mitt,Krupp 5,139(1937).
55. S.Bergh, Jernkont Ann.152(1968)P.P.451-452.
56. Eklund G., Jernkont. Ann.154(1970)321-325.
57. J.M.Salter and F.B.Pickering, JISI.207(1969)P.P.992-1002.
58. R.Kiemling and C.Westman. To be Published in JISI.

59. Mears R.B., *Carnegie Scholarship Mem.* 24(1935)68-85.
60. Wranglén G. *Korr.o.Ytskydd* 3,4(1968)35-37.
61. Noddack W. and Wrabetz, K., *Z. Electrochemie.* 59(1955)96-102.
62. Eklund G., *Scandinavian Journal of Metallurgy.* 1(1972)331-336.
63. C.Carius, *Archiv Fur das Eisenhüttenwesen*, may 1956, 27(5), 323-335.
64. T.P.Hoar, *Trans. Amer. Inst. Min. and Met. Engrs. (Iron and Steel Div.)*, 1940, P. 408.
65. Stern M.J. *Electrochem Soc.* 102(1955)663-668.
66. R.B.Mears, *ISI., 3rd Rep. Corr. Comm., P. 117.* London(1935).
67. U.R.Evans, *Metallic Corrosion, Passivity and Protection.* (2nd Edn), P.P. 163, 184, 258, 511, 585, *Arnold*, London(1946).
69. G.Wranglén, *Achema Jahrbuch 1968/70, Vol. I, P. 927* Dechema Frankfurt(1969).
70. M.Janik-Czachor, *Br. Corr. Jl.* 6, 57(1971).
71. S.E.Haagenrud and J.M.Drugli, *6th Scand. Corr. Congress, Gothenburg, may(1971).*
72. G.Eklund, *International Conference On Localized Corrosion Williamsburg Va., U.S.A., 6-10 Dec. 1971.*
73. Z.Szklarska-Smialowska, *International Conference On Localized Corrosion, Williamsburg Va., U.S.A., 1971.*
74. M.Janik-Czachor, A.Szumner and Szklarska-Smialowska, *Br. Corr. Jl.* 7, 90(1972).

75. G.Wranglén, *chema Jahrbuch 1971/73*, Vol. I, P.914. Dechema - Frankfurt(1972).
76. G.Lundin and B.Utterberg, 5th Scand.Corr.Congress, Copenhagen 1968, Proceedings, Paper N°33(1968).
77. G.Wranglén, *Corros.Sci.*, Vol.14, P.P.331, 1974.
78. H.Fredriksson and M.Hillert, *Scand.J.Metall*, 2, 121(1973).
79. G.Eklund, *Semi-annual Report*, Swedish Institute for Metal Research, July-Dec.1969, P.7.
80. G.Kullberg, *Iron, Steel*, 173(April 1972).
81. L.O.Rönn, *Korrosion Och Ytskydd* 7(1), 31(1972).
82. E.AF Ugglas and Wranglén, *Korrosion Och Ytskydd* 4(3), 39, 1969.
83. N.Kaneko et al., *Nippon Kokan Techn.Rep.*, Overseas 9(3), 21(1969).
84. L.Northcott, *Metallurgist* 10, 7(1935).
85. G.Wranglén, *An Introduction to Corrosion And Protection of Metals*, P.P.33. Chapman and Hall, London(1973).
86. U.R.Evans, *The Corrosion and Oxidation of Metals*, P.P.225. Arnold, London 1960.
87. J.O.M.Bockris and A.K.N.Reddy, *Modern Electrochemistry- Vol.II, Ch.7*. Plenum, New York(1970).
88. Rossini, F.D., D.D.Wagman, W.H.Evans, Samuel Levine, and Irving Jaffe, *Selected Values of Chemical Thermodynamics Properties: Natl. Bur. Standards Circ. 500*, U.S. Dept. Commerce (1952).

89. Latimer.W.H.,Oxidation Potentials,2nd edition.New York,Prentice Hall,1952.
90. Technical Report 684,Enthalpies Libre de Formation Standards,a 25°C.Centre Belge d' Etude de la Corrosion,
91. Kelly,K.K.,The Thermodynamic Properties of Sulfur and its Inorganic Compounds:U.S.Bureau of Mines Bull.406(1937).
92. Bricker,O.P.,Ph.D.Thesis,Department of Geology,Harvard University,1964.