



5
2e j

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"INFLUENCIA DEL METODO DE DESOXIDACION
DE HIERROS EN LA CONDUCTA DE CORROSION"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :

MIRIAM CABADILLA GARCIA



RECIBIDA CON
FALLA DE ORIGEN

1991



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.
RESUMEN.	1
CAPITULO I INTRODUCCION.	3
CAPITULO II GENERALIDADES.	6
CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL.	23
CAPITULO IV RESULTADOS.	32
CAPITULO V DISCUSION DE RESULTADOS.	37
CAPITULO VI CONCLUSIONES.	42
ANEXO I FIGURAS	
ANEXO II GRAFICAS	
ANEXO III REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.	

RESUMEN

RESUMEN

Los hierros desoxidados con tierras raras poseen una alta resistencia a la corrosión por picado en medios salinos, a diferencia de los hierros desoxidados con Calcio-Silicio y los hierros convencionales. El comportamiento potencio-cinético evidencia esta conducta. Aunque esta resistencia a la corrosión localizada ya había sido puesta de manifiesto en trabajos anteriores, el carácter y mecanismo electroquímico de estos sistemas no había sido suficientemente explorado. Esta investigación define la resistencia al picado de los hierros desoxidados con Tierras Raras como una función de su alto sobre potencial de reducción de oxígeno. Los resultados son consistentes con un modelo cinético esquematizado.

CAPITULO

I

INTRODUCCION

INTRODUCCION

El proceso de refinación secundario por electroescoria (PRES), utiliza como materia prima un electrodo sólido consumible de metal primario, el cual se refunde bajo una escoria en un molde enfriado por agua. La escoria además de actuar como elemento de calentamiento es el agente de refinación. A través del electrodo y la placa conductora sobre la cual descansa el molde fluye una corriente eléctrica, generando el calor que se requiere para elevar la temperatura arriba del punto de fusión del metal, entonces 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 en la punta del electrodo que se refinan al pasar por la escoria.

El proceso de solidificación se lleva a cabo conforme el calor se disipa del metal a través de la placa base y de las paredes del molde.

Las propiedades mecánicas del producto quedan determinadas tanto por la composición (establecida en la operación de refinación), como por la estructura (establecida por el proceso de solidificación).

El proceso de PRES utiliza gran variedad de escorias cuya composición se basa en: CaF_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 en diferentes proporciones.

Las cualidades de los materiales refinados por el PRES se resumen de la siguiente manera:

- 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 trabajo en caliente cuando se presentan inclusiones deformables.
- El lingote presenta buena calidad superficial.
- Ausencia de inclusiones exógenas de gran tamaño en la parte interna y externa de los lingotes.
- Existe bajo índice de macrosegregación en dirección radial y axial del lingote.
- Bajo contenido de azufre.
- Se promueve la eliminación de bandas y zonas de segregación.

Como se ha manifestado el proceso de PRES produce estructuras de solidificación mucho más controladas, lo que repercute en la obtención de propiedades mecánicas muy superiores a las obtenidas por otros procesos convencionales.

Con el fin de conocer la conducta de corrosión de materiales obtenidos mediante el PRES y que presentan inclusiones de Calcio Silicio (Ca-Si) y Tierras Raras (R.E.), en este trabajo se realizó una comparación entre estos materiales y un hierro electrolítico (Elect.) considerado como referencia, utilizando métodos electroquímicos.

CAPITULO

II

GENERALIDADES

GENERALIDADES

DEFINICION DE CORROSION. (1, 12, 17)

Definición: La corrosión es el deterioro o destrucción de los materiales metálicos debido a la acción del medio o ambiente en que se emplean.

ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSION. (1, 12, 17)

La mayoría de los metales en contacto con el medio conforman un sistema termodinámico inestable (debido a su valor de energía libre, $\Delta G < 0$), con excepción de los metales nobles (Au, Pt, etc.), lo cual nos indica que los metales como el Hierro y sus aleaciones no se podrían usar en una atmósfera como la terrestre. Aunque la termodinámica nos muestra la posibilidad de que ocurra una determinada reacción no nos dice nada de la velocidad a la que se lleva a cabo. Por eso los estudios cinéticos tienen una gran importancia en la ingeniería e investigación de la corrosión.

La utilización de algunos metales en la vida diaria, por ejemplo Al, Fe, es posible debido a que las velocidades con que reaccionan son relativamente lentas.

Para la Ingeniería de Corrosión es campo de estudio la velocidad de deterioro de los metales, las formas de controlarla y prevenirla.

La corrosión es un problema muy complejo y para estudiar el deterioro del metal y/o aleaciones se requiere conocer: su estructura, composición química, el medio corrosivo al cual estará expuesto y la electroquímica de la estructura metálica en dicho medio.

Se considera que la corrosión es un fenómeno electroquímico que implica un transporte de electrones a través de un electrólito y que para llevarse a cabo siempre deben estar presentes (1, 17):

- i) Un ánodo (zona en donde suceden las reacciones de oxidación).
- ii) Un cátodo (zona en donde suceden las reacciones de reducción).
- iii) Un conductor metálico (que conecta ánodo y cátodo).
- iv) Un conductor iónico.
- v) Una diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo.

Dado lo anterior al circular una corriente eléctrica se consume metal en el ánodo en donde ocurre la corrosión.

Considerando la existencia de un flujo de electrones todos los procesos de corrosión son de tipo electroquímico.

ALGUNAS FORMAS DE CORROSION. (1, 2, 3, 4, 12).

a) Corrosión uniforme. - se caracteriza por el adelgazamiento progresivo y uniforme del metal. Este tipo de ataque permite calcular fácilmente la vida útil de los materiales metálicos.

b) Corrosión en hendiduras o resacuos. - es aquella en la cual el ataque corrosivo se concentra en huecos, juntas, cabezas de tornillos y en general en donde se encuentre algún tipo de discontinuidad geométrica.

c) Corrosión bimetalica (ataque galvanico). - se caracteriza por la disolución acelerada del metal más reactivo, cuando dos metales

distintos se encuentran en contacto eléctrico y expuestos a un medio carrosivo. Los factores importantes que aumentan la velocidad de corrosion en un metal cuando se encuentra en contacto con otro son los siguientes :

- 1.- el potencial de corrosión de cada una de los metales que están en contacto.
- 2.- la cinetica de la reaccion catódica en la superficie del metal mas positivo y la naturaleza cinética de la reacción anódica en la superficie del metal más negativo.
- 3.- las áreas relativas de ambos.
- 4.- la naturaleza y conductividad del electrolito.

d) Corrosión en capas (exfoliacion). - llamada así debido a la cáscara en forma de hojas que se produce. Se lleva a cabo la disolución preferencial de un componente en una aleación.

e) Descincificación. - disolución selectiva del cinc en aleaciones Cu-Zn (latones). La aleación mantiene su forma exterior pero en su interior se convierte en una cascara porosa debido a la pérdida del cinc. La descincificación ocurre en dos formas, por intrusión y *uniforme*.

f) Corrosión bajo tensión. - se caracteriza como una forma especial de ataque en endurezas localizado. Es un fenómeno que tiene probabilidades de ocurrir cuando actuan esfuerzos (estaticos o dinamicos) de tension en combinacion con un medio corrosivo. En este tipo de corrosión las grietas que se producen bajo tension son en angulo

recto a la dirección del esfuerzo de tensión, distinguiéndose de la corrosión intergranular en donde las grietas se producen en cualquier sentido.

g) Fragilización por hidrógeno.- es debida a la interacción entre una tensión de tracción aplicada y el hidrógeno disuelto en la red metálica.

h) Corrosión por picado.- proceso de corrosión extremadamente localizado. Cuando se presenta provoca orificios que se desarrollan de tal manera que su ancho es comparable o menor que su profundidad. Las picaduras pueden encontrarse muy separadas o tan cercanas entre si que se unen y se convierten en una superficie áspera. La presencia del picado puede provocar falla repentina. Es una de las formas de corrosión mas peligrosa.

ASPECTOS ELECTROQUIMICOS BASICOS.

Potencial eléctrico (E). (7)

Trabajo requerido para mover una carga eléctrica de un punto a otro.

Potencial de equilibrio (E_{eq}). (1, 4)

Es la diferencia de potencial alcanzada en el equilibrio cuando se encuentra sumergido un metal en una solución que contenga sus propios iones. Este potencial es diferente para cada metal. En este potencial la corriente de oxidación es igual en magnitud a la corriente de reducción y tienen un valor dado, conocido con el nombre de "corriente o densidad de corriente de intercambio" (i_0).

Potencial mixto (E_{mix}). (1, 2)

Es el potencial al cual la sumatoria de las corrientes positivas (anódicas) es igual a la sumatoria de las corrientes negativas (catódicas), correspondientes a las reacciones electroquímicas que tienen lugar sobre el electrodo, con la diferencia de que dichas reacciones no pertenecen al mismo par electroquímico. Cuando la reacción anódica involucrada en el fenómeno implica la disolución de un metal, se le conoce más comúnmente como potencial de corrosión (E_{corr}). En el potencial de corrosión las corrientes debidas a reducción (i_{red}) son iguales a las corrientes de oxidación (i_{ox}) y tienen un valor dado conocido como "corriente o densidad de corriente de corrosión".

En el potencial de corrosión:

$$i_{ox} - i_{red} = 0$$

y por definición:

$$i_{corr} = i_{ox} = i_{red}$$

Polarización (4, 5, 12).

Es el cambio de potencial que sufre una interfase cuando una corriente eléctrica pasa por ella.

La polarización puede dividirse en dos tipos principales:

a) Polarización por activación.- se refiere a procesos electroquímicos que son controlados únicamente por una secuencia de reacciones en la interfase electrolito-metal.

b) Polarización por concentración.- se refiere a reacciones electroquímicas que son controladas por difusión en el electrolito.

Sobrepotencial (η).

Es la diferencia que existe entre el potencial de equilibrio o el potencial de corrosión y el potencial medido cuando se altera el sistema o cuando la interfase se polariza. Se define como:

$$\eta = E - E_{ref.}$$

en donde:

η = es el sobrepotencial.

$E = E_{med}$ = potencial que adquiere la interfase.

$E_{ref} = E_{corr}$ = potencial de referencia (potencial de equilibrio o de corrosión).

se considera que:

- | | |
|--------------------------|--|
| si $\eta > 0$ (positivo) | La desviación que sufre la interfase es en sentido anódico (oxidación). |
| si $\eta < 0$ (negativo) | La desviación que sufre la interfase es en sentido catódico (reducción). |
| si $\eta = 0$ | No sufre desviación, se encuentra en equilibrio. |

Ecuación de Butler-Volmer (6).

La relación conocida con el nombre de Ecuación de Butler-Volmer, es una buena aproximación para describir la forma de la gráfica η vs i para una interfase siempre y cuando, si la solución se encuentra bien agitada o la concentración de las especies en la superficie del electrodo no difiere apreciablemente de la concentración en el seno de la disolución ($\leq 10\%$ de la corriente límite menor anódica o

catódica), es decir, la ecuación de Butler-Volmer NO CONSIDERA EFECTOS DE TRANSFERENCIA DE MASA (difusión).

Ecuación de Butler-Volmer.

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n \mathcal{F}}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) n \mathcal{F}}{RT} \eta\right) \right]$$

i = corriente neta que circula por la interfase.

i_0 = densidad de corriente de intercambio.

α = factor de simetría (coeficiente de transferencia), $0 < \alpha < 1$.

n = número de electrones intercambiados.

R = constante de los gases.

T = temperatura.

\mathcal{F} = constante de Faraday.

η = sobrepotencial.

Linealidad a valores pequeños de η .

Para valores pequeños de η se puede demostrar que la corriente se encuentra relacionada linealmente con el sobrepotencial de acuerdo a:

$$i = i_0 \left(\frac{n \mathcal{F}}{RT} \eta \right)$$

ya que el cociente $(-n/i)$ tiene unidades de resistencia (Ω) se denomina *Resistencia a la transferencia de carga* o *Resistencia a la Polarización* (R_p) a la relación:

$$R_p = \frac{RT}{n \mathcal{F} i_0}$$

Comportamiento Tafeliano a valores grandes de η .

A valores grandes de η (+ o -) se puede demostrar que:

$$\eta = a \pm b \log i$$

Relación conocida con el nombre de *Ecuación de Tafel*, debido a que fué este investigador el primero en encontrarla de manera experimental, en esta ecuación:

$$a = \frac{2.3 RT}{\alpha n F} \log i_0 \quad \text{y} \quad b = - \frac{2.3 RT}{\alpha n F}$$

Esta relación es válida cuando la reacción que domine el proceso (anódica o catódica), contribuya un 99% a la corriente total del proceso es decir cuando:

$$|\eta| > \frac{0.118}{n} \text{ Volts}$$

Curvas de polarización (1, 3).

Las curvas de polarización son gráficos que muestran el comportamiento de la relación potencial (E) o sobrepotencial (η) contra el logaritmo de la corriente. Este tipo de gráficos pueden obtenerse comúnmente mediante las técnicas: galvanostática, potencioestática y potenciodinámica.

Curvas de polarización galvanostáticas. - se determinan aplicando diferentes valores de corriente y midiendo en cada caso el valor de potencial que adquiere la interfase. Este tipo de curvas está limitada a curvas de polarización con variación monótona y no son adecuadas cuando hay cambios bruscos en la curva i vs E. La fig. no. 1a muestra

el circuito galvanostático empleado para la obtención de curvas de polarización, este circuito es fácil de construir y requiere que la resistencia del circuito (R) sea mucho mayor que la resistencia de la celda (r) para lograr que la corriente permanezca constante. El multímetro empleado para medir el potencial debe de ser de gran impedancia de entrada ya que la corriente que circula entre el metal de prueba y el electrodo de referencia altera las mediciones.

Curvas de polarización potencioestáticas.- se realizan aplicando un potencial constante al sistema en estudio y determinando la forma en que varía la corriente. Requiere de equipos complejos, no obstante es el de mayor aplicación en los estudios de corrosión. Como los circuitos galvanostáticos no pueden mantener una interfase a un potencial constante se desarrolló el circuito potencioestático en 1942. Este circuito mantiene el potencial constante y tiene una alta velocidad de respuesta. El circuito potencioestático típico se muestra en la fig. no. 1b. El potencioestato permite mantener constante el potencial de la muestra metálica medido con respecto a un electrodo de referencia. El potencial deseado se fija mediante un circuito potenciométrico. El potencioestato tiene una entrada (E) de alta impedancia que al detectar una diferencia entre el potencial de la muestra medido respecto al electrodo de referencia y el potencial fijado en el circuito, envía una corriente entre la muestra metálica (electrodo de trabajo) y el contraelectrodo, tal que compense dicha diferencia. Otra característica importante de un potencioestato es su velocidad de respuesta; en general, se logra que desde la detección de una diferencia en la entrada (E) hasta su compensación, se tarde de 1 a 10 μ seg (1).

Curvas potenciodinámicas.- las curvas de polarización potenciodinámicas se obtienen casi de la misma forma en que se obtienen las potencioestáticas, con la diferencia de que la técnica potencioestática es puntual, mientras que en la técnica potenciodinámica el potencia aplicado varía a una velocidad constante y el registro de la corriente se realiza de manera continua ya sea en un graficador, en una computadora, etc.

Comparación de curvas de polarización teóricas y experimentales (8).

De un ensayo de polarización potenciodinámica puede obtenerse información como la siguiente:

- 1) La capacidad de un material a pasivarse en un medio dado.
- 2) La región en la cual el metal permanece pasivo.
- 3) La velocidad de corrosión.
- 4) Parámetros cinéticos como las pendientes anódica y catódica.

Dependiendo de la forma e intersección entre las líneas anódica y catódica resultantes de un ensayo de polarización potenciodinámico realizado a un material metálico, se sabrá la posibilidad de que éste se pase o no.

Las figuras nos. 2a, 2b y 2c son tres ejemplos "teóricos" de como pueden intersectarse las curvas anódica (a) y catódica (c). Estas curvas son teóricas debido a que no es posible medir independientemente el comportamiento catódico a potenciales mayores al potencial de corrosión. Igualmente no es posible medir independientemente el comportamiento anódico a potenciales más negativos que el potencial de corrosión. En estas figuras el potencial

de corrosión corresponde al punto o puntos de intersección entre las curvas anódica y catódica, es decir al punto o puntos en donde la corriente anódica es exactamente igual a la corriente catódica. Como ya se mencionó en la proximidad del potencial de corrosión ambas corrientes están presentes pero experimentalmente solo es posible medir la corriente neta. La corriente neta tiene una sola polaridad medible, positiva o negativa. En el potencial de corrosión la corriente neta medible es exactamente igual a cero.

Las figuras nos. 2d, 2e y 2f son las curvas obtenidas experimentalmente correspondientes a las curvas teóricas 2a, 2b y 2c respectivamente.

Si la curva catódica interseca a la curva anódica en la región pasiva (como en la fig. no. 2c) entonces se dice que el material se pasivará espontáneamente. Esta situación es la más deseable para un metal. La fig. no. 2f experimental, no muestra la transición en forma de "pico" activa-pasiva, debido a que el metal se ha pasivado completamente.

Si la curva catódica interseca a la curva anódica en la región activa, como en la figura no. 2a, el metal se corroerá rápidamente aunque pueda pasivarse en otras condiciones experimentales. La figura no. 2d corresponde a la contraparte experimental de la curva teórica de la figura no. 2a y muestra una forma similar a la porción anódica de la misma, la intersección de las curvas sucede en la parte inferior de la figura no. 2a y la porción anódica predomina.

Si la curva catódica interseca a la curva anódica como en la figura no. 2b, el metal muestra tanto altas velocidades de corrosión como bajas velocidades de corrosión.

La figura no. 2b muestra intersecciones en las regiones activa, parcialmente pasiva y pasiva, la figura no. 2e corresponde a la contraparte experimental de la curva teorica 2b, en donde se observan curvas de corriente catódica después de que la transición activa-pasiva ha ocurrido, pueden observarse múltiples líneas curvas si las líneas anódica y catódica se superponen en la región parcialmente pasiva. En esta situación el metal podrá comportarse como cátodo como ánodo o como ambos. Los metales que muestran este comportamiento no son deseables, ya que de un comportamiento pasivo de un momento, subsecuentemente podrá volverse activo debido a diversas situaciones. Una vez que la superficie se ha activado, no se pasivará nuevamente y la corrosión continuará hasta la destrucción total del metal.

MECANISMO DE PICADURA. (2, 3, 4, 12)

El picado es una forma de corrosión extremadamente localizada que da como resultado pequeños orificios sobre la superficie del metal. Estos orificios se desarrollan de tal manera que su diámetro es al menos igual o menor que su profundidad, pero en la mayoría de los casos es pequeño y pueden presentarse de manera aislada o tan juntos que dan la apariencia de una superficie rugosa. Usualmente las picaduras crecen en dirección de la gravedad y su aparición requiere de un periodo largo que va de meses a años dependiendo del metal y de su susceptibilidad a sufrir este tipo de ataque.

La corrosión por picado es una de las más destructivas e insidiosas además de ser difícil de detectar, ya que los orificios a menudo aparecen debajo de una capa de producto de corrosión.

Naturaleza Autocatalítica del Picado. (4)

La reacción anódica que se lleva a cabo en una picadura tiene como característica especial la de ser un proceso autocatalítico. Los procesos de corrosión por picado producen condiciones que son estimulantes y necesarias para la actividad continua de la picadura, como se ilustra en la figura no. 3.

Si consideramos un metal M en condiciones de picado expuesto a una solución aireada de NaCl, ocurrirá una rápida disolución del metal dentro de la picadura y la reducción de oxígeno en la superficie adyacente a ésta. Este proceso es autoestimulado y autopropagado. La rápida disolución de metal dentro de la picadura tiende a producir un exceso de cargas positivas en esta área, provocando una migración de iones cloruro para mantener la electroneutralidad de la solución, así que, en la picadura hay una alta concentración de cloruros metálicos (MCl) y como resultado de la hidrólisis ($H_2O + M^+Cl^- \rightarrow MOH_2 + H^+Cl^-$) una alta concentración de iones H^+ . Los iones H^+ y Cl^- estimulan la disolución del metal proceso que se ve acelerado con el tiempo.

La solubilidad del oxígeno virtualmente es cero en soluciones concentradas, entonces no ocurre reducción de oxígeno dentro de la picadura. En la superficie adyacente a la picadura sucede la reacción catódica de reducción de oxígeno, podría decirse entonces que se lleva a cabo una "protección catódica por picado" en el resto de la superficie del metal.

Evans propuso (4), que el picado puede iniciarse por daños, imperfecciones tales como dislocaciones u otros defectos en la superficie metálica y variaciones locales en la concentración de la solución.

Técnicas electroquímicas para evaluar E_p (16).

El efecto de los iones agresivos que inician el proceso de picadura se estima normalmente por ensayos electroquímicos como la medición de potencial, el trazado de curvas de polarización potenciodinámicas y mediante la obtención de curvas potencial-tiempo con una densidad de corriente constante (técnica galvanostática).

Las curvas de polarización potenciodinámicas revelan la influencia de los iones agresivos por un aumento brusco de la densidad de corriente antes de alcanzar el potencial correspondiente al desprendimiento de oxígeno, mostrándose un potencial crítico denominado "de ruptura" (E_r), cuando la capa de pasivación se destruye localmente. Para proteger un electrodo que se está picando es preciso hacer descender su potencial por debajo del llamado "potencial de protección" (E_p).

En las curvas galvanostáticas la ruptura es evidente por un máximo, desarrollándose paulatinamente el potencial hacia un valor cercano a E_p .

En ausencia de iones agresivos, la ruptura no se produce y se eleva el potencial hasta que alcanza el valor en que comienza el desprendimiento de oxígeno. Estos dos tipos de comportamiento quedan reflejados en la figura no. 4. Las técnicas electroquímicas mencionadas fijan la proporción de iones agresivos para que suceda la corrosión por picadura.

Inclusiones.

Definición de inclusión: partícula de material extraño en una matriz metálica (?).

Las inclusiones son partículas usualmente de compuestos como óxidos, sulfuros, carbonitruros, carburos o silicatos, pero pueden ser de cualquier sustancia ajena y esencialmente insoluble en la matriz metálica. Las inclusiones son compuestos o mezclas de compuestos. Las inclusiones son sustancias no metálicas resultantes de reacciones químicas que ocurren en la aleación durante su manufactura o de la captura física de partículas de los refractarios del horno, escoria, etc.: su reactividad química varía ampliamente ya que algunas son estables en ácidos fuertes y otras se inflaman espontáneamente en el aire.

Las impurezas que se segregan en los bordes de grano promueven la acción galvánica actuando como sitio catódico o anódico (9, 10).

Por su origen de formación las inclusiones no metálicas se clasifican en (14):

a) inclusiones exógenas.- generalmente son partículas de material refractario que resultan de la erosión química y que han sido atrapadas por el metal líquido o bien por emulsión de la escoria en el metal líquido; las inclusiones pueden ser de gran tamaño, de formas irregulares, estructura compleja y distribución heterogénea.

b) inclusiones endógenas.- son aquellas que se forman como resultado de reacciones en el metal, están constituidas principalmente por óxidos y sulfuros. Su formación puede ser consecuencia de las adiciones de desoxidantes al metal o por cambios en la solubilidad de sus constituyentes, durante la solidificación. Estas inclusiones endógenas a su vez se subdividen en inclusiones primarias y secundarias.

- inclusiones endógenas primarias.- se forman antes de la solidificación de la fase metálica. - inclusiones endógenas secundarias.- se forman en las regiones interdendríticas durante la solidificación.

CAPITULO

III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este trabajo comparó el comportamiento o resistencia a la corrosión localizada mediante ensayos de polarización cíclica catódicos y anódicos y medición del potencial de corrosión, en tres muestras de hierros, dos de ellos desoxidados uno con tierras raras y el otro con Ca-Si por el método de refinación a través de escorias fundidas y el otro es un hierro electrolítico para comparación. Las muestras fueron las siguientes:

1.-Hierro con inclusiones de Calcio-Silicio, desoxidado mediante el proceso de refinación con escorias fundidas (PRES). Esta muestra se denominó como Fe (Ca-Si) en este trabajo.

2.-Hierro con inclusiones de Tierras Raras (R.E.), desoxidado mediante el proceso de refinación con escorias fundidas (PRES). Esta muestra se denominó como Fe (R.E.) en este trabajo.

3.-Hierro electrolítico. Esta muestra se denominó como Fe (Elect.) en este trabajo.

La composición promedio de las inclusiones resultantes en cada muestra se indica en la tabla 1 (ref. 13).

Tabla 1.

	Fe (Ca-Si)	Fe (R.E.)	Fe(Elect.)
MgO	12.47	3.92	-
Al ₂ O ₃	73.54	9.7	-
CaO	6.44	3.50	-
MnO	1.87	0.83	62.97
FeO	5.66	3.75	35.32
SiO ₂	-	7.9	1.72
La ₂ O ₃	-	46.5	-
Ce ₂ O ₃	-	23.22	-

ETAPAS.

El estudio se dividió en cuatro etapas:

- Primera etapa: se dió seguimiento al potencial de corrosión de cada una de las muestras sumergidas en una solución acuosa 0.5M de NaCl, durante una semana a diferentes intervalos de tiempo, refiriendo las lecturas al electrodo de Calomelanos Saturado (ECS). La finalidad de esta etapa fué determinar el comportamiento del potencial de corrosión de cada uno de los hierros en medio salino.

- Segunda etapa: Consistió en un ensayo de polarización anódica cíclico para cada hierro, aplicando 1 Volt en sentido anódico partiendo del potencial a circuito abierto (o de corrosión) a una

velocidad de 100mV/min. En esta etapa se emplearon las siguientes disoluciones acuosas: 0.5M NaCl, 0.5M Na_2CO_3 - NaHCO_3 y 0.1M H_2SO_4 . La finalidad de este ensayo fué conocer la cinética de oxidación de los hierros en las disoluciones mencionadas a fin de determinar la aparición de estados pasivos, picaduras, etc.

- Tercera etapa: Se realizaron curvas de polarización catódicas cíclicas para cada hierro, aplicando 1 Volt en sentido catódico partiendo del potencial a circuito abierto (o de corrosión) a una velocidad de 100mV/min. En esta etapa se emplearon las siguientes disoluciones acuosas: 0.1M H_2SO_4 deaerada mediante burbujeo con N_2 y 0.5M NaCl saturada con oxígeno. La finalidad de esta etapa fué conocer la cinética catódica de cada uno de los hierros estudiados en cada medio mencionado.

- Cuarta etapa: Se tomaron fotos empleando el microscópio electrónico de barrido antes y después de sumergir las tres muestras de hierro en disolución 0.5M NaCl. La finalidad de esta etapa fué seguir la morfología del ataque localizado en las muestras de hierros a diferentes tiempos de exposición en la solución salina.

PREPARACION DEL ELECTRODO DE TRABAJO.

Cada una de las muestras de hierro se preparó siguiendo los pasos siguientes:

a) Encapsulado en resina fenólica (baquelita), a fin de lograr una área expuesta de 1cm^2 .

b) Perforación roscada radial de 1/8" de diámetro, a fin de introducir una varilla metálica.

c) Introducción de una varilla de acero de 1/8" de diámetro en dicha perforación, para lograr el contacto eléctrico con la muestra metálica.

d) Aislamiento de la varilla con cinta de Teflón y con cinta aislante eléctrica.

La figura no. 5 muestra una pieza de hierro preparada de acuerdo al método descrito. Las muestras así preparadas constituyeron los electrodos de trabajo en los ensayos electroquímicos.

CELDA PARA PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.

En la figura no. 6 se muestra el esquema general de la celda empleada en las pruebas electroquímicas. La celda consistió de: un matraz de 500 ml con 5 bocas, un electrodo de calomel saturado (electrodo de referencia) instalado en un sistema de puente salino con punta capilar de Luggin, una varilla de grafito (electrodo auxiliar), un burbujeador y la muestra de hierro preparada (electrodo de trabajo).

EQUIPO EMPLEADO.

a) Seguimiento del Potencial de Corrosión.

Para realizar el seguimiento del potencial de corrosión de cada uno de los hierros, se empleó un electrodo de referencia de calomel

saturado Corning, un puente salino con punta capilar de Luggin y un multímetro digital SOAR, Mod. 5030.

b) Curvas de Polarización.

Para realizar las curvas de polarización se empleo un potencióstato/galvanostato, EG&G Princeton Applied Research (PARC) mod 173, un graficador X-Y Houston Instruments Mod. RE 0074, un generador de barrido lineal, Chemical Electronics y un multímetro digital, SOAR Mod. 5030.

c) Fotografía.

La toma de fotografías se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-T200.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

a) Seguimiento del potencial de corrosión.

Se tomaron lecturas manualmente del potencial de corrosión de cada uno de los hierros empleando el multímetro digital y un electrodo de referencia de calomel saturado insertado en un sistema de puente salino con punta capilar de Luggin. Cada muestra de hierro se sumergió por separado en vasos de precipitado de 100ml conteniendo una solución 0.5M NaCl (ver fig. no. 7). Las mediciones se realizaron a intervalos de tiempo de 15 minutos durante las primeras 4 horas de la inmersión y después cada 24 horas hasta completar 9 días.

b) Curvas de polarización.

Las curvas de polarización son un medio para determinar y estudiar la relación del comportamiento entre el potencial o sobrepotencial y el logaritmo de la corriente en un proceso de corrosión. Nos dan una valiosa información ya que del análisis de estas podemos conocer: la densidad de corriente, la velocidad de corrosión del sistema, conducta de pasivación, picado, etc.

Como ya se sabe las curvas de polarización pueden ser de tipo galvanostático, potencioestático o potenciodinámico. Este estudio empleó el método potenciodinámico para obtener tanto curvas de polarización anódicas como curvas de polarización catódicas.

Curvas de polarización anódica.

El procedimiento que a continuación se describe para obtener las curvas de polarización anódicas se efectuó para cada hierro y en cada una de las soluciones que a continuación se listan:

- 1) 0.5M NaCl.
- 2) 0.5M Na₂CO₃-NaHCO₃.
- 3) 0.1M H₂SO₄.

Se utilizó la celda para pruebas electroquímicas (fig. no. 6) y como medio de prueba cada una de las disoluciones mencionadas. Se conectaron la unidad de barrido, el potencioestato/galvanostato, el graficador y y la celda electroquímica como se muestra en la figura no. 8. Se registro el potencial de corrosión del hierro en estudio y

se inició la polarización de la muestra, barriendo el potencial a una velocidad de 100mV/min en sentido anódico partiendo del potencial de corrosión de cada hierro hasta completar 1 Volt (procedimiento que duró 10 minutos), registrando gráficamente las variaciones de la corriente y obteniéndose curvas que mediante los cálculos correspondientes sirvieron para obtener los gráficos de η vs $\log i$.

Curvas de polarización catódica.

Se obtuvieron las curvas de polarización catódica de cada uno de los hierros en estudio, en las siguientes disoluciones:

1) 0.5M NaCl.

2) 0.1M H₂SO₄.

Las curvas de polarización catódica obtenidas en esta etapa del estudio tuvieron las siguientes condiciones:

i) Se desareó mediante burbujeo con nitrógeno la solución 0.1M H₂SO₄ durante 3 horas.

ii) Se burbujeó con un flujo constante de oxígeno la solución 0.5M de NaCl durante 3 horas, para asegurar la saturación del oxígeno disuelto.

En esta etapa del desarrollo del estudio se utilizó nuevamente el montaje mostrado en la fig. no. 8 para cada uno de los hierros y cada una de las soluciones de prueba.

Se registró el potencial de corrosión del hierro en estudio y se inició la polarización de la muestra, barriendo el potencial a una velocidad de 100mV/min en sentido catódico partiendo del potencial de corrosión de cada hierro hasta completar 1 Volt (procedimiento que duró 10 minutos), registrando gráficamente las variaciones de la corriente y obteniéndose las curvas de polarización correspondientes.

c) Fotografías.

Las muestras de hierros fueron sometidas a un lijado secuencial en lijas grados: 240, 360, 400 y 600, posteriormente fueron pulidas con pasta de diamante de 1.0 μ m y 0.5 μ m con lubricante óleo y sobre paño de nylon para evitar que las inclusiones fueran removidas y obtener una superficie con acabado "espejo". Una vez preparada la superficie, se tomaron fotografías de las inclusiones presentes en una zona previamente marcada en cada muestra.

Posteriormente las muestras con superficie espejo se sumergieron en una solución 0.5 M NaCl por periodos de 3 min. y 5 min., tomándose fotografías de las inclusiones presentes en una zona previamente marcada en cada muestra, al final de cada periodo de tiempo.

CAPITULO

IV

RESULTADOS

RESULTADOS

CONDUCTA DEL POTENCIAL DE CORROSION EN MEDIO SALINO.

En la gráfica 1 se puede observar que a tiempos cortos inmediatamente después de la inmersión los distintos hierros desoxidados por los diversos métodos mencionados, presentan una tendencia a disminuir su potencial de corrosión de una manera suave dentro del primer día de exposición. Posteriormente el potencial cae más abruptamente para los tres hierros considerados. En general, la caída total de potencial desde el inicio hasta nueve días después es de aproximadamente 350 mV. Sin embargo hay que destacar la diferencia entre sí de los tres hierros en su variación del potencial individual. De la gráfica 1 se observa que el potencial de corrosión mayor corresponde al hierro electrolítico seguido por el hierro Calcio-Silicio y por último el potencial ligeramente menos noble en su variación, corresponde al hierro desoxidado con Tierras Raras. Esta tendencia se mantiene hasta aproximadamente el tercer día en donde el hierro desoxidado con Tierras Raras sufre abruptas variaciones en su potencial, elevándose por encima de los otros potenciales y cayendo súbitamente entre el cuarto y sexto día.

CURVAS DE POLARIZACION CICLICAS EN MEDIOS SALINOS.

La aplicación de los ensayos electroquímicos de curvas de polarización potenciodinámicas cíclicas nos sirve para determinar tanto el potencial de colapso en un proceso de picadura, como para evaluar las densidades de corriente de disolución de materiales picados.

Las gráficas 2, 3 y 4 nos presentan las conductas electroquímicas anódicas para los hierros desoxidados con Tierras Raras, Calcio-Silicio y el hierro Electrolytico, respectivamente. Se muestra que las corrientes de disolución son muy diferentes a la presentada por el hierro desoxidado con Tierras Raras. La magnitud de disolución es aproximadamente 100 veces menor que la de los otros dos. Además, el hierro desoxidado con Tierras Raras no muestra un potencial de colapso o picado sugiriendo una conducta de disolución limitada. Por otro lado, de la gráfica 3 se observa que el hierro desoxidado con Calcio-Silicio presenta un claro potencial de picadura, aproximadamente a los 200 mV de sobrepotencial. La curva de regreso indica un proceso de picadura activo ya que se genera más corriente para un mismo sobrepotencial, cosa que no sucede con el hierro desoxidado con Tierras Raras, la disolución del cual es virtualmente la misma en ambas direcciones de barrido.

La conducta de polarización para el hierro Electrolytico muestra también el establecimiento claro de un potencial de picadura ligeramente encima de los 200 mV de sobrepotencial.

De acuerdo a la gráfica 4 las picaduras permanecen más activas que en el caso del hierro desoxidado con Calcio-Silicio ya que la curva de polarización de regreso nos da mayores corrientes para un mismo sobrepotencial

CURVAS DE POLARIZACION EN OTROS MEDIOS.

Medio Acido

Con el fin de evaluar la conducta de estos hierros, se procedió a realizar curvas de polarización del tipo anódico cíclico en una disolución 0.1M H_2SO_4 .

Las gráficas 5, 6 y 7 dan cuenta de esta conducta, observándose que para los tres tipos de hierros, las velocidades de disolución son muy grandes incluyendo al hierro desoxidado con Tierras Raras. Para este medio, no se definen potenciales de picado para ningún caso.

Medio Alcalino

Una disolución alcalina de 0.5M $Na_2CO_3-NaHCO_3$ de pH = 9.6, fué seleccionada para estudiar la conducta de polarización anódica de los hierros. Las gráficas 8, 9 y 10 muestran la conducta obtenida para estos ensayos. Se puede decir de manera general que la conducta de los hierros es de pasivación. Esto se evidencia a través del trazado de las curvas anódicas y el trazado de las mismas en la dirección

catódica; la velocidad de disolución de todos los hierros disminuye notablemente durante la polarización de regreso para el mismo sobrepotencial. Son de notar las pequeñas densidades de corriente que se generan en este medio.

CAPITULO

V

DISCUSION DE RESULTADOS

DISCUSION DE RESULTADOS

Tanto la reacción de reducción de oxígeno como la reacción de reducción del H^+ juegan, como en muchos otros fenómenos de corrosión, un complejo e importante papel.

Sobre la semireacción catódica de reducción de oxígeno para soluciones neutras, alcalinas y salinas, puede decirse que en ausencia de oxígeno, o para concentraciones muy bajas, el proceso de reducción es muy difícil, trayendo como consecuencia una disminución en la reacción global de corrosión. Lo mismo puede decirse cuando esta reacción es cinéticamente difícil de realizar, es decir, cuando el sobrepotencial de reducción de O_2 sobre el sustrato metálico bajo estudio, es muy grande. Es sabido que aún en presencia de cantidades apreciables de cloruros, el proceso de corrosión localizada no podrá efectuarse si el oxígeno está ausente o bien que la misma reacción catódica sea difícil de llevarse a cabo. La explicación para la conducta del hierro desoxidado con Tierras Raras exento de un potencial de picado y por lo tanto no susceptible a este fenómeno de corrosión, se puede dar por medio del análisis de la reacción catódica de reducción de O_2 en este medio. La gráfica 11 nos muestra la conducta catódica para reducir oxígeno de los tres hierros bajo estudio. Se aprecia que la semi-reacción de reducción de oxígeno es más difícil para los hierros conteniendo Tierras Raras que para los otros hierros.

Esta semi-reacción es más fácil para los hierros electrolíticos. Hay que recordar que el estudio de la reducción de O_2 para los hierros estudiados se realizó bajo las mismas condiciones experimentales, en las cuales se cuidó especialmente la presión de oxígeno burbujeado para lograr su saturación.

Es evidente de la gráfica 11 que para los tres hierros, la reacción de reducción de O_2 está controlada por transporte de masa para sobrepotenciales mayores que -100 mV. Sin embargo, por debajo de este valor, la reacción de reducción está más polarizada para el hierro desoxidado con Tierras Raras (el sobrepotencial de oxígeno es mayor).

Un diagrama de Evans simplificado ayuda a entender los procesos de corrosión estudiados. La gráfica 11b muestra que para reacciones de reducción de oxígeno difíciles como para la que ocurre sobre el hierro desoxidado con Tierras Raras, las velocidades de corrosión son menores, aparte de que un proceso de reducción por picadura no puede llevarse a cabo fácilmente. La explicación de la variación del potencial de corrosión es acorde a este diagrama, ya que para reacciones difíciles de reducción de oxígeno como para el caso de hierro desoxidado con Tierras Raras, se alcanzaron potenciales de corrosión más negativos tal como lo demuestra la gráfica 1. Así también para reacciones de reducción con menores sobrepotenciales de oxígeno, los potenciales de corrosión serán mayores.

En cambio en medios ácidos, la reacción de reducción catódica no controla por completo el proceso de corrosión en estos hierros. Se observa de las gráficas 12, 13 y 14 que la reacción de reducción del protón en estos medios es muy similar y relativamente fácil, esperándose por lo tanto una velocidad de corrosión o de disolución relativamente elevadas tal como se muestra en las gráficas 5, 6 y 7.

La medición de velocidades de corrosión efectuadas por separado y previamente a este estudio para los hierros desoxidados de diferente manera se dan en la tabla 2.

Tabla 2.

Velocidades de Corrosión ($\mu A/cm^2$) de Hierros en Diversos Medios, Método de Resistencia de Polarización ($B = 26mV$ para sistemas activos y $B = 52mV$ para sistemas pasivos). (ref. 18).

	pH = 3	pH = 10	NaCl 3Z
Fe (R.E.)	8.36	1.6	7.86
Fe (Ca-Si)	17.92	0.32	13.5
Fe (Elect.)	31.6	1.96	62.3

Para el caso de los hierros en los medios alcalinos el proceso anódico de pasivación es el que controla el proceso global obteniéndose valores de corrosión y de disolución pequeños (gráficas 8, 9 y 10, tabla 2). La gráfica 11b reúne esquemáticamente la información cinética encontrada para estudio de los diferentes hierros en diferentes medios.

Morfología del Ataque Localizado en Inclusiones para Hierro Desoxidado con Calcio-Silicio y un Hierro Electrolítico.

La figura no. 9 confirma que la susceptibilidad del material de hierro desoxidado con Calcio-Silicio a desarrollar picaduras, se da principalmente en los sitios inclusionarios del metal. Se presentan tres fotografías del desarrollo típico del ataque por picaduras a diferentes tiempos. Se observa que en este caso el ataque parece estar confinado a la matriz metálica al rededor de la inclusión.

Por otro lado, la figura no. 10 presenta una secuencia similar a la anterior para el ataque localizado en hierros Electrolíticos. Se pueden observar dos diferencias notables: una de ellas es el tamaño mayor de las inclusiones encontradas en los hierros Electrolíticos. Es bien sabido que el tamaño de las inclusiones en hierros o aceros desoxidados a través de escorias, poseen propiedades mecánicas superiores gracias a la distribución y menor tamaño de sus inclusiones; en segundo lugar, se evidencia que el ataque en los hierros Electrolíticos es en la misma inclusión y no en la matriz adyacente a la misma. Esto apoya la información obtenida de la conducta anódica de disolución del FeS como del La_2O_3 (principales constituyentes de las inclusiones en estos hierros, en la cual la cinética de disolución para el FeS es más fácil (gráfica 15)).

CAPITULO

VI

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Para el presente estudio se ha obtenido información cinética como para concluir lo siguiente:

1.- Los hierros desoxidados con Tierras Raras son resistentes al proceso de picadura en soluciones de cloruros. Las curvas potenciocinéticas no evidencian la presencia de un potencial de picado. Además su velocidad de disolución es muy pequeña. En cambio los hierros desoxidados con Calcio-Silicio y los del tipo Electrolítico, poseen una susceptibilidad a picarse, evidenciada por la presencia de potenciales de picado y grandes velocidades de disolución.

2.- Se demuestra que el proceso de picadura en hierros desoxidados con Tierras Raras está dificultado, debido al alto sobrepotencial de la reacción de reducción de oxígeno sobre el sustrato metálico. En cambio, el sobrepotencial de reducción de oxígeno en los otros hierros es menor, trayendo como consecuencia la aparición de las picaduras, potenciales de corrosión más positivos en medios salinos y velocidades de corrosión más grandes. Todos estos resultados experimentales concuerdan con el mecanismo aquí sugerido.

3.- La conducta de corrosión de los hierros aquí estudiados en medios ácidos y alcalinos da como resultado que para medios ácidos, la conducta de los tres hierros es similar y controlada por la reacción anódica. Para medios alcalinos, es el fenómeno de pasivación quien controla el proceso de corrosión.

4.- La gráfica 11b resume esquemáticamente las conductas de los hierros en los diferentes medios ensayados. Cabe recalcar que las mediciones de potenciales de corrosión, velocidades de corrosión e incidencia de ataque localizado, concuerdan con este sencillo modelo esquemático sugerido.

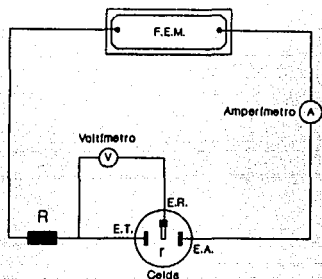
5.- Se confirma microscópicamente la susceptibilidad al ataque localizado por picaduras de los hierros desoxidados por Calcio-Silicio y Electrolítico. La manera de ataque en estas inclusiones es diferente. Mientras que para el hierro desoxidado por Calcio-Silicio el ataque es en la matriz adyacente a la inclusión, en las inclusiones del hierro Electrolítico el ataque de disolución se lleva a cabo en la misma inclusión. Esta evidencia morfológica coincide con la información cinética de disolución de FeS y La_2O_3 en medios salinos.

ANEXO I

FIGURAS

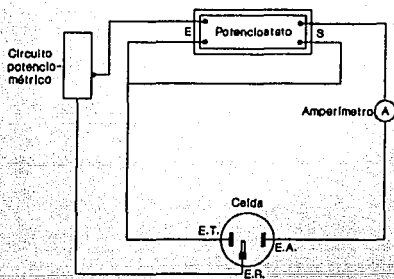
Circuito Galvanostático para el trazado de curvas de polarización

Fig. no. 1a

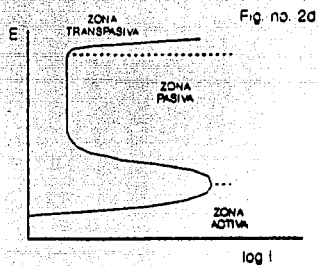
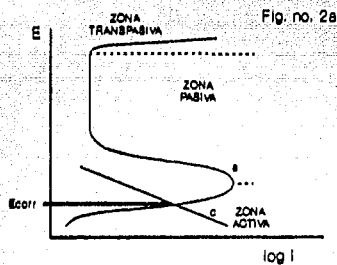


Circuito Potenciostático para el trazado de curvas de polarización

Fig. no. 1b

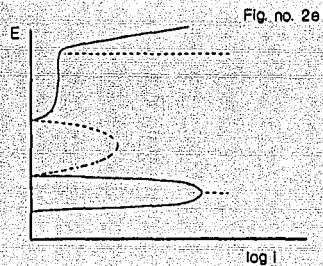
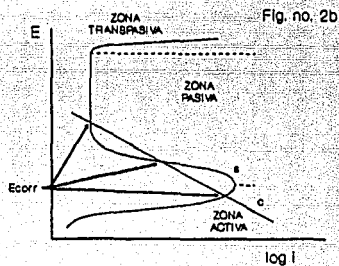


Comparación de curvas de polarización teóricas y experimentales



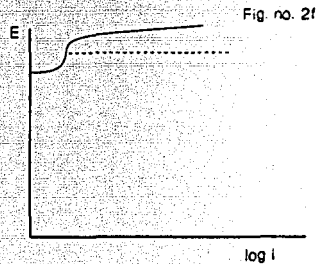
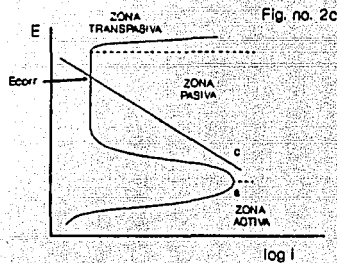
Referencia No. 8

Comparación de curvas de polarización teóricas y experimentales



Referencia No. 8

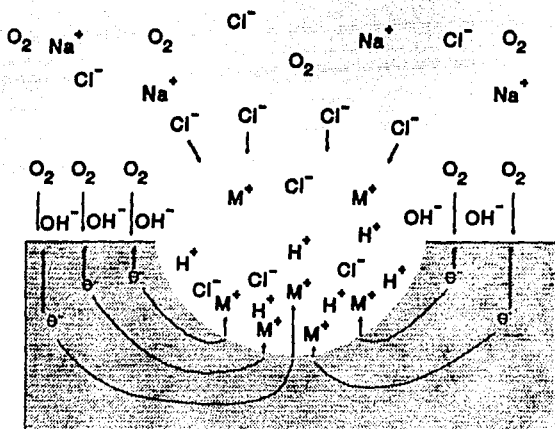
Comparación de curvas de polarización teóricas y experimentales



Referencia No. 8

Fig. no. 3

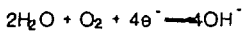
Proceso autocatalítico que sucede
en una picadura
(medio acuoso, con cloruros, aerado)



Reacción anódica:

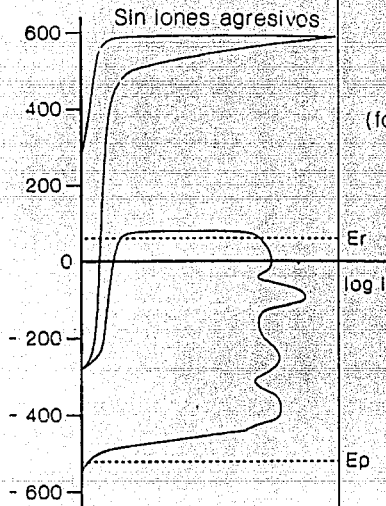


Reacción catódica:



Referencia No. 4

Fig. no. 4



Corrosión localizada
(formación de nuevas picaduras)

Er (Er) Pot. de ruptura o de
nucleación de picaduras

log I

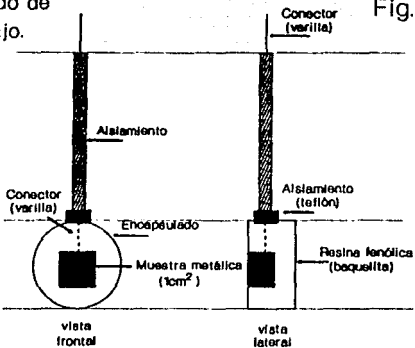
Pasivación Imperfecta
(crecimiento de las
picaduras existentes)

Ep (Ep) Pot. de protección o de
repasivación de picaduras

Pasivación perfecta
Inmunidad

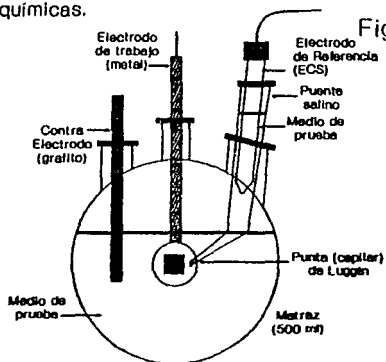
Electrodo de trabajo.

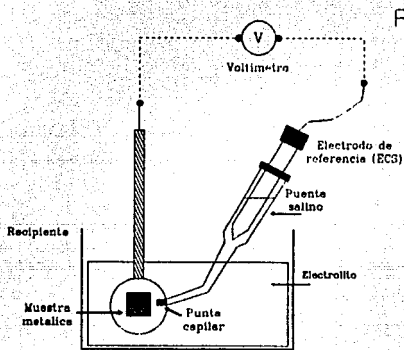
Fig. no. 5



Celda para pruebas electroquímicas.

Fig. no. 6





Medición del potencial de corrosión.

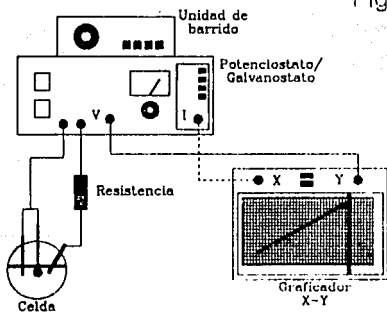


Fig. no. 8

Sistema empleado en la obtención de curvas de polarización.

Fig no 9 Fotomicrografías del Fe (Ca-3)

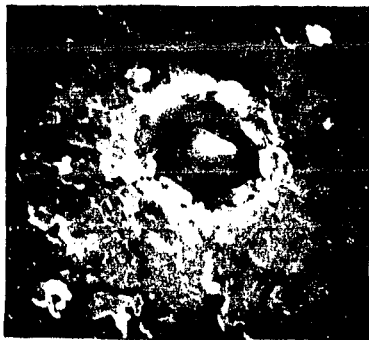
t = 0 min 7500 X



t = 3 min 7500 X
0.5 M NaCl



Fig. no. 9 Fotomicrografias del Fe (Ca-Si)



t = 5 min. 5000 X
0.5 M NaCl

Fig. no. 10 Fotomicrografia del Fe (Elect.)

t = 0 min. 5000 X



t = 3 min. 5000 X
0.5 M NaCl



Fig. no. 10 Fotomicrografías del Fe (Elect.)



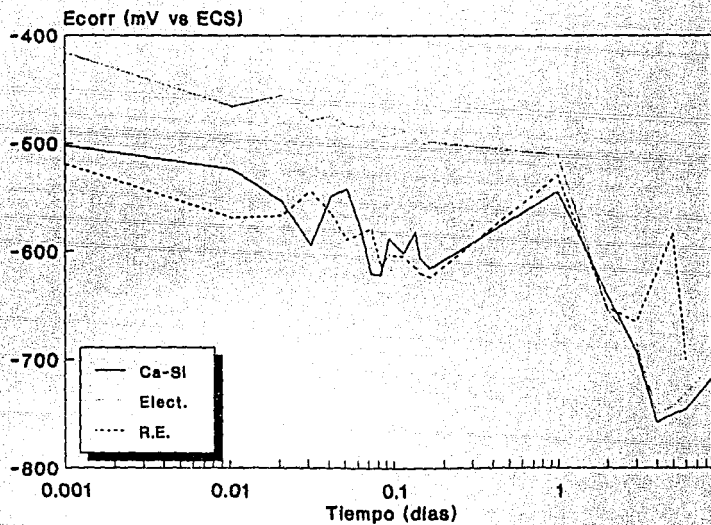
t = 5 min. 5000 X
0.5 M NaCl

ANEXO II

GRAFICAS

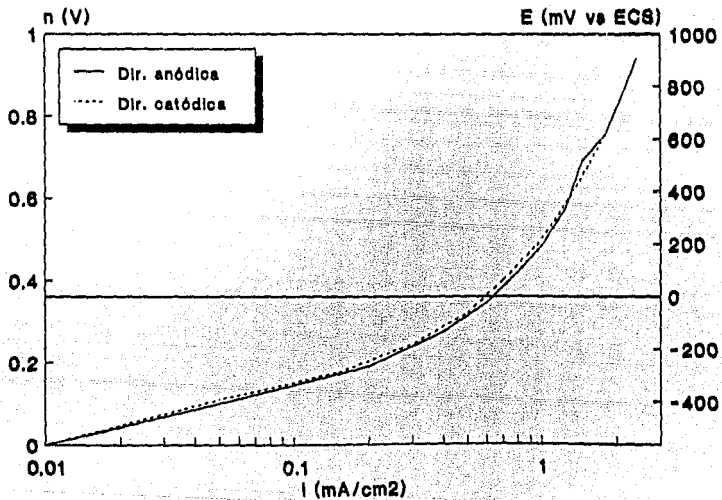
POTENCIAL DE CORROSION

Gráfica 1



Fe (R.E.)
Sol. 0.5 M NaCl

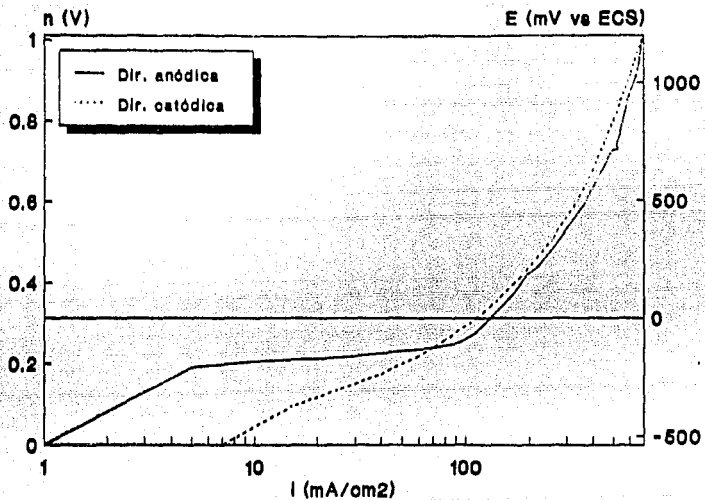
Gráfica 2



$E_{corr} = -564 \text{ mV vs ECS}$

Fe (Ca-Si)
Sol. 0.5 M NaCl

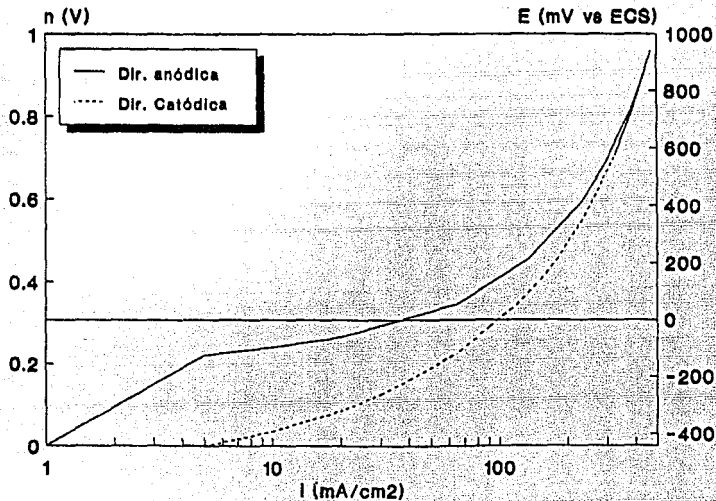
Gráfica 3



$E_{corr} = -637$ mV vs ECS

Fe (Elec.)
Sol. 0.5 M NaCl

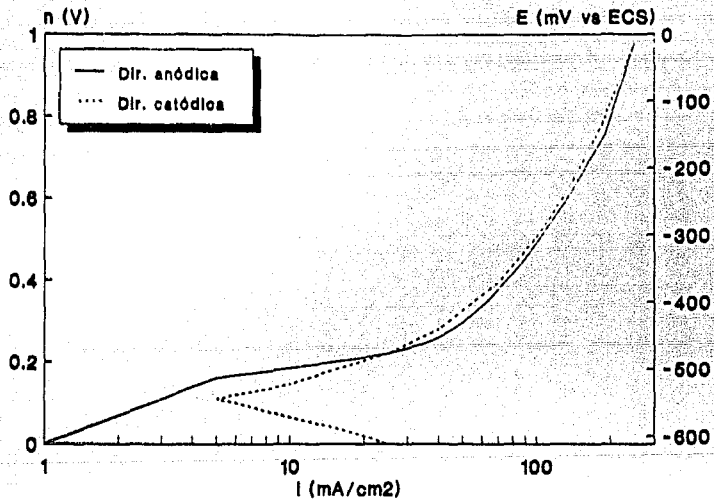
Gráfica 4



$E_{corr} = -442$ mV vs ECS

Fe (R.E.)
Sol. 0.1 M H₂SO₄

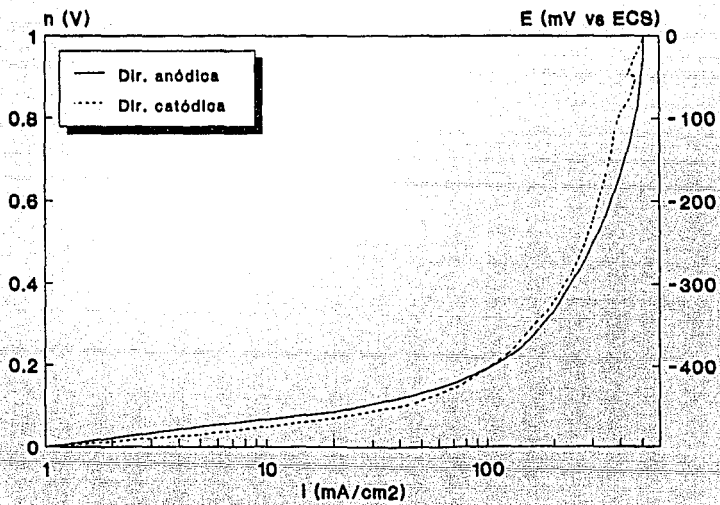
Gráfica 5



$E_{corr} = -612$ mV vs ECS

Fe (Ca-Si)
Sol. 0.1 M H₂SO₄

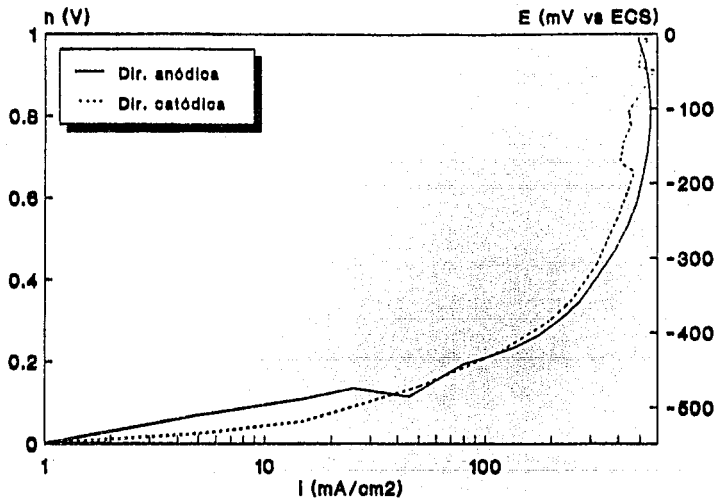
Gráfica 6



$E_{corr} = -497$ mV vs ECS

Fe (Elec.)
Sol. 0.1 M H₂SO₄

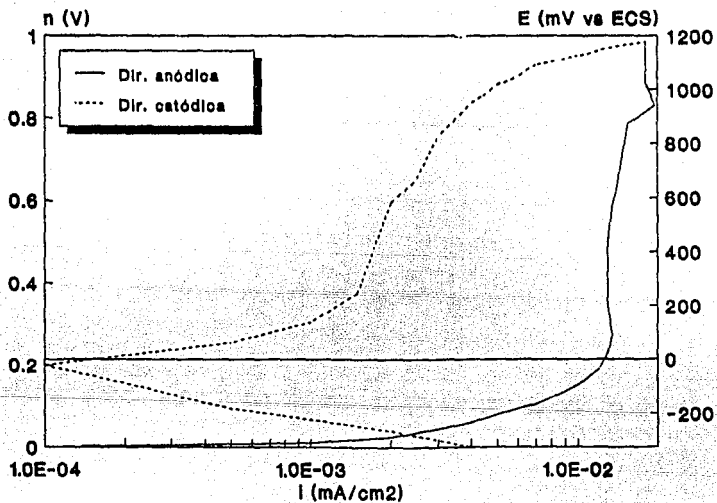
Gráfica 7



$E_{corr} = -549$ mV vs ECS

Fe (R.E.)
Sol. 0.5 M Na₂CO₃-NaHCO₃

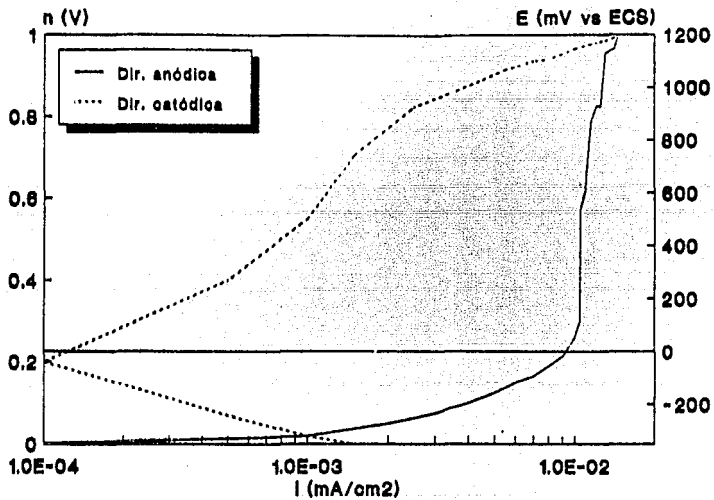
Gráfica 8



$E_{corr} = -328$ mV vs ECS

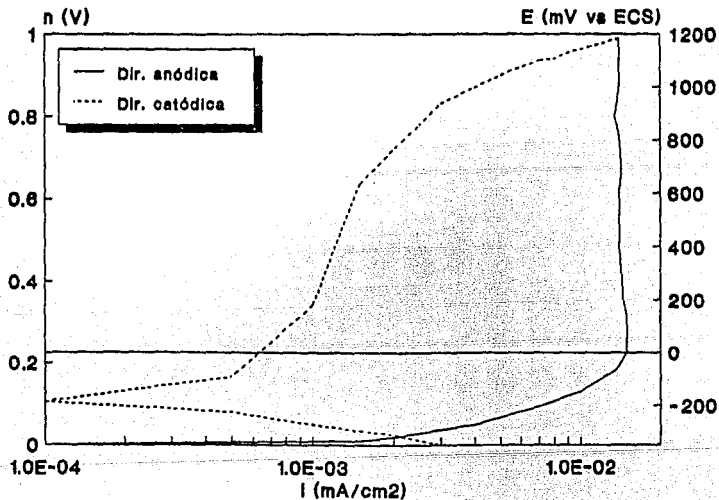
Fe (Ca-Si)
Sol. 0.5 M Na₂CO₃-NaHCO₃

Gráfica 9



Fe (Elect.)
Sol. 0.5 M Na₂CO₃-NaHCO₃

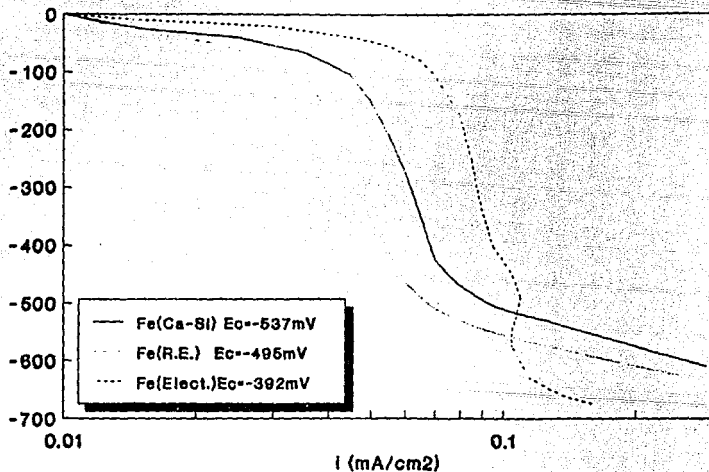
Gráfica 10



$E_{corr} = -349$ mV vs ECS

Curvas Catódicas
Sol. 0.5 M
(saturada con oxígeno)

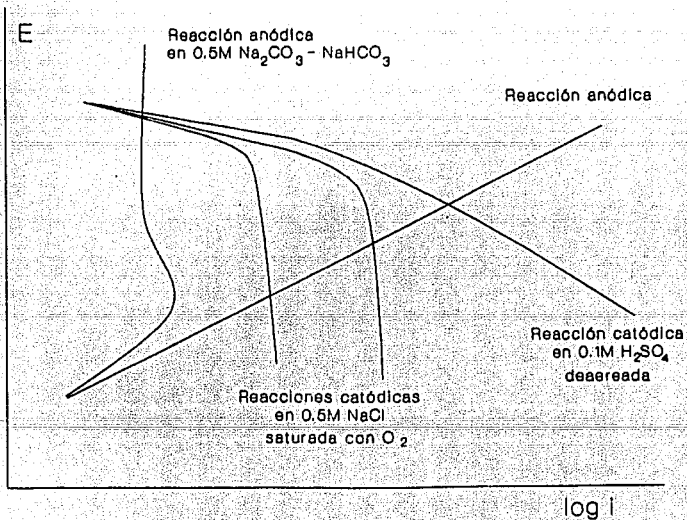
Gráfica 11



Nota: Potenciales de Corrosión vs ECS

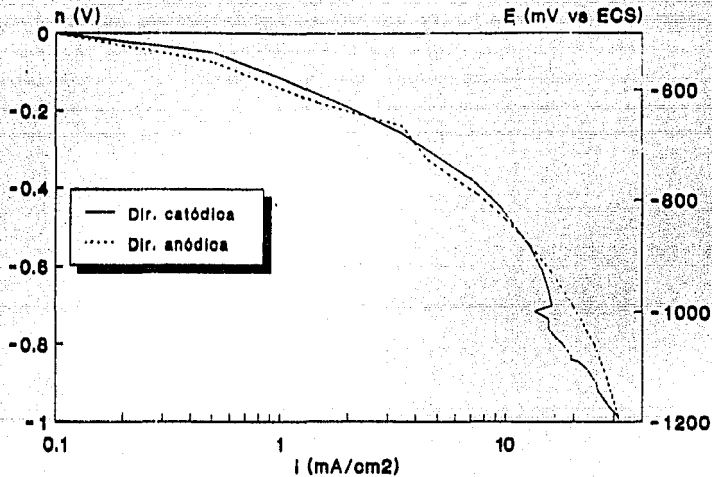
DIAGRAMA DE EVANS

Gráfica 11b



Fe (R.E.)
Sol. 0.1 M H₂SO₄
(deareada)

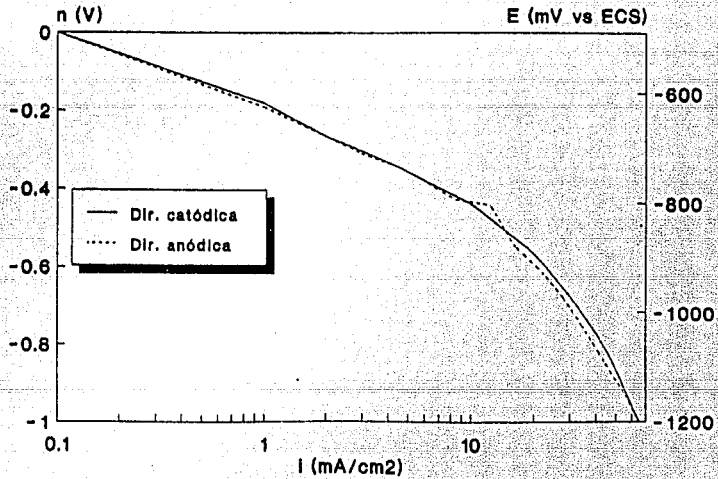
Gráfica 12



$E_{ocorr} = -496$ mV vs ECS

Fe (Ca-SI)
Sol. 0.1 M H₂SO₄
(deaerada)

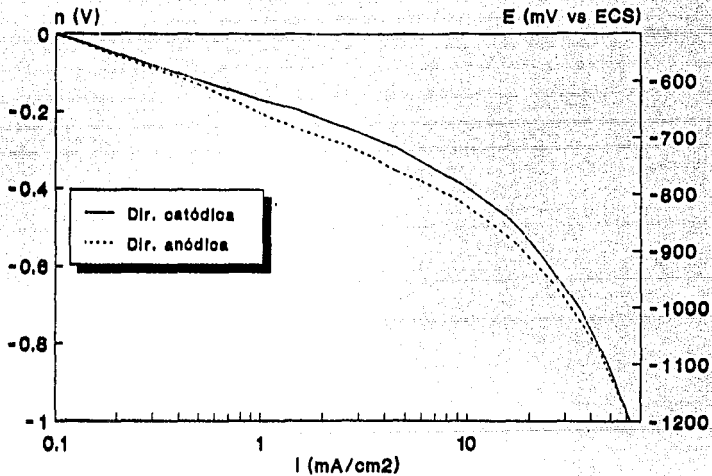
Gráfica 13



$E_{corr} = -498$ mV vs ECS

Fe (Elect.)
Sol. 0.1 M H₂SO₄
(deaerada)

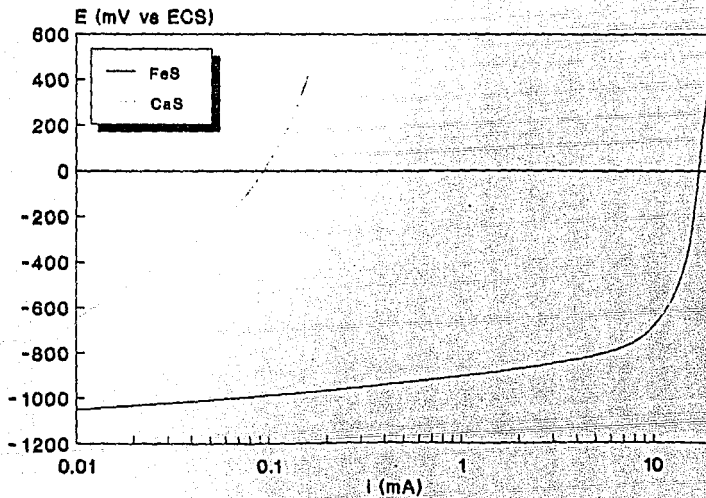
Gráfica 14



$E_{corr} = -515$ mV vs ECS

Curvas Anódicas
Sol. al 3% NaCl

Gráfica 15



Referencia: 13

ANEXO III

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- Gaivele R. J.. "CORROSION". monografia No. 21. Secretaria General de la D.E.A. Prog. de Desarrollo Cientifico y Tecnológico. E.E.U.U., 1979.
- 2.- West M. J.. "CORROSION Y OXIDACION. FUNDAMENTOS". Edit. Limusa. Mexico. 1966.
- 3.- Keyser C. A.. "CIENCIA DE MATERIALES PARA INGENIERIA". Edit. Limusa. Mexico. 1978.
- 4.- Fontana M. G.. "CORROSION ENGINEERING", Edit. Mc. Graw-Hill. International Students Edition, 3rd ed., U.S.A., 1987.
- 5.- Shreir L. L.. "CORROSION". vol. I, Newnes-Butterworths. 2nd ed., England, 1979.
- 6.- Bard A.J., Faulkner R. L.. "ELECTROCHEMICAL METHODS. FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS". John Wiley & Sons Inc., U.S.A., 1980.
- 7.- Halliday D., Resnick R.. "FISICA. PARTE 2", 3a ed., Cia. Editorial Continental S.A. de C.V., Mexico, 1982.
- 8.- Princeton Applied Research, "POTENTIODYNAMIC POLARIZATION MEASUREMENTS". Application Note-133. U.S.A., 1977.
- 9.- A. S. M. International, "METALS HAND-BOOK, VOL. 13. CORROSION". 9th ed., U.S.A., 1988.
- 10.- A.S.M. International, "METALS HAND-BOOK, VOL.10, MATERIALS CHARACTERIZATION". 9th ed., U.S.A.
- 11.- Duclworth M. E., Hoyle G., "ELECTRO-SLAG REFINING". Chapman and Hall Ltd., England, 1969.
- 12.- Steigerwald R. F.. "ELECTROCHEMISTRY OF CORROSION". Corrosion, NACE, 1968.

13.- Zaragoza A. A. E., "ESTUDIO DE LA CORROSION LOCALIZADA EN HIERROS PROVOCADA POR INCLUSIONES NO METALICAS", tesis de maestria. U.N.A.M., Mexico. 1990.

14.- Aguilar C. S., Vázquez L. F. R., "INFLUENCIA DEL SiO₂ EN LA COMPOSICION QUIMICA DE LAS INCLUSIONES EN LINGOTES OBTENIDOS POR PRES", Tesis de Licenciatura, U.N.A.M., México, 1988. p.3.

15.- Ortega R. A., "ESTUDIO DE LA REACCION Ti-TiO₂ EN ACEROS INOXIDABLES MANUFACTURADOS POR EL PRES", Tesis de Licenciatura. U.N.A.M., México, 1990.

16.- Sanchez V. M. E., "SUSCEPTIBILIDAD DE REFUERZOS DE ACEROS MICRCALEADOS A FALLAR POR CORROSION BAJO TENSION EN ESTRUCTURAS PRETENSADAS DE CONCRETO", Tesis de Licenciatura, U.N.A.M., México. 1989, pp. 19-21.

17.- Avila J./Genesca J., "MAS ALLA DE LA HERRUMBRE". Fondo de Cultura Economica. S.A. de C.V., Mexico. 1986.

18.- Datos obtenidos en el Laboratorio de Corrosión, Depto. de Metalurgia, Facultad de Química, U.N.A.M. Proyectos de Investigación Previos. 1988.