

11
2ej-



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

RELACION MICROESTRUCTURA-
COMPORTAMIENTO ANTE LA CORROSION EN LOS
ACEROS 1045 Y 1060 EN DIFERENTES ESTADOS
DE TRATAMIENTO TERMICO



T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A:
ROBERTO MANUEL LOPEZ LEGORRETA



FALLA DE ORIGEN

MEXICO. D. F.

1992



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

- I N D I C E -

Capítulo 1	
Resumen.....	1
Capítulo 2	
Introducción.....	4
Capítulo 3	
Bases Teóricas.....	7
Metalúrgia Física.....	8
Electroquímica.....	20
Capítulo 4	
Trabajo Experimental.....	27
Metalúrgia Física.....	29
Pruebas de Corrosión.....	37
Capítulo 5	
Resultados y Discusion.....	40
Resultados.....	41
Discusión.....	59
Capítulo 6	
Conclusiones.....	63
Capítulo 7	
Bibliografía.....	65
Capítulo 8	
Apéndices.....	72
Apéndice A.-Equipo, material y sustancias.....	73
Apéndice B.-Equilibrios pH vs E.....	76
Apéndice C.-Fundamentos Cinéticos.....	77
Apéndice D.-Técnicas usadas para pruebas de corrosión.....	84

CAPITULO 1

RESUMEN

- RESUMEN -

Se utilizaron dos aceros SAE 1045 y SAE 1060 para estudiar la relación que existe entre la microestructura de un acero y su comportamiento ante la corrosión, aplicándoles los siguientes tratamientos térmicos:

Temple en agua

Temple en aceite

Isotérmico a 350°C

Isotérmico a 670°C

para obtener distintas microestructuras, como lo son: bainita, dos tipos de martensita y mezclas de ferrita-perlita.

Las probetas se sometieron a pruebas de corrosión en dos medios agresivos distintos como lo son: ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, ambos a un pH de 3.

Las pruebas de corrosión realizadas fueron las siguientes:

- 1.-Potencial de corrosión contra tiempo.
- 2.-Polarización potenciodinámica en ácido sulfúrico.
- 3.-Resistencia a la polarización por picaduras en ácido clorhídrico.

Las probetas atacadas se observaron al microscopio para concluir sobre el tipo de ataque, su morfología y el mecanismo por medio del cual se lleva a cabo la corrosión.

Las probetas al ser sometidas a los medios, presentaron una corrosión por picado donde la velocidad de corrosión queda en función de la microestructura presente.

La estructura martensítica presenta mayor velocidad de corrosión, mientras que la estructura bainítica presenta la menor velocidad de corrosión.

Las martensitas obtenidas tanto en el temple en agua como en el temple en acoite son iguales en cuanto a forma al microscopio óptico, pero presentan una velocidad de corrosión distinta debido probablemente a la densidad de dislocaciones presentes.

CAPITULO 2

INTRODUCCION

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

*ANTECEDENTES

EL TRATAMIENTO TERMICO Y SU EFECTO SOBRE LA CORROSION

Como se sabe todos los aceros son heterogéneos y esto se debe a los límites de grano, presencia de distintas fases, impurezas como inclusiones, etc., y todo esto tiene gran influencia en el comportamiento de disolución de un acero. ⁽¹⁾

⁽²⁾ Se ha encontrado que la rapidez de corrosión de los aceros en una solución de ácido sulfúrico 0.1N, depende de la distribución del carburo de fierro en la aleación, en particular, la rapidez de corrosión se incrementa conforme disminuye el espacio interlamilar promedio de la perlita.

^(1,3) Los estudios que se han realizado se limitan a estudiar solo el comportamiento de la ferrita y la cementita ante medios corrosivos tales como el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico, coincidiendo en que las partículas de cementita actúan como cátodos eficientes dispersos en la matriz ferrítica, la cual actúa como ánodo.

⁽⁴⁾ Se ha dicho que en la mayoría de los casos de corrosión donde la difusión de oxígeno y la reducción catódica controlan la rapidez de corrosión en el acero, el efecto del tratamiento térmico es mínimo; pero bajo condiciones de inmersión en soluciones ácidas, el tratamiento térmico y mecánico pueden

reflejar diferencias significativas en la velocidad de corrosión para un acero de composición determinada.

El tratamiento térmico se usa para producir una microestructura deseada y propiedades mecánicas asociadas; tales como resistencia a la tensión, ductilidad, dureza, etc.

(5)

E. Heyn y O. Bauer hicieron estudios sobre lo anterior, pero hasta la fecha no existen los elementos suficientes que nos aclaran el comportamiento de las microestructuras del acero talon como bainita, martensita, austenita retenida y perlita en presencia de ácidos agresivos como lo son el sulfúrico y el clorhídrico.

El motivo de este trabajo es tratar de aclarar la relación que existe entre la microestructura y el comportamiento ante la corrosión de los aceros SAE 1045 y SAE 1060 ante un medio oxidante como lo son los ácidos sulfúrico y clorhídrico.

CAPITULO 3

BASES TEORICAS

CAPITULO 3

BASES TEORICAS

METALURGIA FISICA

*Fases presentes en el acero

Las propiedades de un material metálico dependen en gran medida de la naturaleza, tamaño y distribución de sus microconstituyentes. A continuación se describen las principales características de los diversos microconstituyentes que forman las estructuras de los aceros así como sus propiedades.

-Ferrita (Fe α)

Es una solución sólida de carbono en hierro α , con estructura cristalográfica BCC, cuya máxima solubilidad es 0.025% C a 723°C y 0.007% C a temperatura ambiente. Es el más blando de todos los microconstituyentes del acero, con una dureza de 90 HB. Puede contener pequeñas cantidades de Si, P y otras impurezas. En los aceros aleados puede disolver además: Ni, Mn, Cu, Al, etc. Tiene un porcentaje de carbono de 0.04 a 0.05; es decir, que prácticamente se le puede considerar como hierro puro. (6)

Con los reactivos habituales para el microataque del acero como nital, ácido picrico y reactivo de Benedicks no se colora, aunque un ataque prolongado de nital sombrea ligeramente a los cristales y pone en evidencia su diferente orientación.

En los aceros proeutectoides puede aparecer bajo formas muy diversas, como por ejemplo en forma de granos alotrópicos mezclados con los granos de perlita, o en forma de agujas o bandas aciculares,

comúnmente llamada estructura de widmanstätten, orientadas en la dirección de los planos cristalográficos de la austenita.

En los aceros hipoeutectoides templados puede también aparecer mezclada con la martensita o con las demás estructuras de transformación formando zonas blancas irregulares o agujas finas cuando las temperaturas de calentamiento son más bajas que la crítica A_{c3} , el tiempo de calentamiento insuficiente o han habido interrupciones en el enfriamiento.

Es el constituyente más blando, dúctil y maleable de los aceros, tiene una resistencia a la tracción de alrededor de 28Kg/mm^2 , un alargamiento de 35%; es magnética y de pequeña fuerza coercitiva, perdiendo su magnetismo aproximadamente a los 775°C .

-Perlita

Constituyente eutectoide de $0.88\%C$, formado por láminas alternadas y paralelas de hierro y cementita (Fe_3C) proveniente de la descomposición de la austenita en enfriamiento lento al pasar los 723°C . Contiene aproximadamente 13% de carburo de Hierro y 87% de Fe y tiene una resistencia a la tracción de 80Kg/mm^2 y un alargamiento de aproximadamente 15%. La finura de estas láminas y la separación de las mismas depende de la velocidad de enfriamiento o influye sobre las propiedades mecánicas.⁽⁶⁾

La distancia interlaminar de la perlita nos permite clasificarla en :

- a) Perlita fina: que se obtiene cuando se enfría rápido o

cuando se deja enfriar al aire (tratamiento de normalizado), tiene 250 micras de separación interlaminar y una dureza de 300 unidades Brinell.

b) Perlita gruesa: se obtiene mediante el tratamiento de recocido (enfriamiento muy lento dentro del horno), tiene una separación entre láminas de aproximadamente 400 micras y una dureza de 200 unidades Brinell.

c) Perlita semifina: esta es una perlita intermedia entre las dos anteriores, con una separación entre láminas de aproximadamente 300 micras y con una dureza de 220 unidades Brinell.

-Cementita

Es un carburo de hierro que contiene 6.67% de carbono y 93.33% de hierro. Los seis átomos de hierro están rodeando a cada uno de carbono. Es el constituyente más duro y frágil de los aceros al carbono. Es magnética a la temperatura ambiente, pero pierde su magnetismo a 218°C. El hierro puede substituirse hasta un máximo de aproximadamente 1% por manganeso o cromo y en menor extensión por el vanadio, molibdeno, wolframio, níquel y cobalto. (6)

-Austenita

Solución sólida intersticial de carbono en hierro γ (FCC). Se encuentra en los aceros calentados por encima de la temperatura A_3 o A_{cm} con una solubilidad máxima de 1.7% de carbono a 1135°C. Al descender la temperatura disminuye la solubilidad del carbono en el hierro hasta que, a la temperatura del punto A_1 , solo disuelve

0.88% de C. Por debajo de esta temperatura se descompone en ferrita y cementita formando la perlita. Se le puede retener a temperatura ambiente mediante un temple enérgico, especialmente en presencia de elementos de aleación. En los aceros austeníticos de alta aleación se presenta formando cristales poliedricos parecidos a los cristales de ferrita, pero se diferencia de éstos por tener contornos más rectilíneos y de ángulos vivos.

Su resistencia a la tracción es de 58 a 105 Kg/mm² y su alargamiento de un 10 a 30%, es no magnética, pero muy dúctil, tenaz y de elevada resistencia al desgaste, su dureza es de 300 HB a la temperatura ordinaria. Aparece frecuentemente en cantidades pequeñas mezclada con la martensita en los aceros aleados y enfriados rápidamente.

-Bainita

Es el constituyente característico de un tratamiento isotérmico conocido como "austempering"; fue Bain al estudiar la transformación de la austenita a temperatura constante, quien primero la clasificó con precisión. (6)

Esta es producto de la transformación isotérmica cuando la temperatura del baño es de 250 a 600°C aproximadamente. Se distinguen dos tipos de estructura, la bainita superior de aspecto arborescente formada a 500-550°C, antiguamente llamada sorbita, que difiere bastante de la bainita inferior, antiguamente llamada troostita, la cual se forma a una más baja temperatura que oscila entre 250-400°C, con aspecto acicular parecido a la martensita.

La bainita inferior se forma a temperaturas de aproximadamente 250°C. y esta constituida por agujas alargadas de ferrita que contienen en su interior delgadas placas de carburos. éstas placas son paralelas entre si y su dirección forma un ángulo de 60° con el eje de las agujas de ferrita. Se ha demostrado que este carburo es probablemente carburo épsilon (ϵ), el cual tiene una estructura cristalina hexagonal en lugar de la estructura ortorrómbica de la cementita. La concentración de carbono en el carburo épsilon difiere también de la cementita y es alrededor del 8.4%, en lugar de 6.7%.

La bainita superior se forma a temperaturas de aproximadamente 460°C. y está formada por agujas alargadas de ferrita con placas de carburos en su exterior, con una orientación paralela a la dirección de las agujas de ferrita. En este caso los carburos son simplemente cementita.

La dureza varia de 250 a 400 unidades Brinell. El reactivo de ataque picral puede mostrar los máximos detalles de la bainita.

-Martensita

Es el constituyente típico de los aceros templados. Se admite que esta formada por una solución sólida sobresaturada de carbono o carburo de hierro en hierro alfa y se obtiene por enfriamiento rápido de los aceros desde altas temperaturas. (7)

Su contenido de carbono suele variar generalmente desde pequeñas trazas hasta 1%, y algunas veces, en los aceros

hipereutectoides suele ser más elevado. Sus propiedades físicas varían con su composición, aumentando su dureza, resistencia y fragilidad con el contenido de carbono.

Después de los carburos, ⁽⁷⁾ la cementita es el constituyente más duro de los aceros, su dureza es de aproximadamente 800 unidades Brinell. Se presenta en forma de agujas en zig-zag con ángulos de 60° que resaltan a la vista de coloración oscura y fondo blanco cuando la transformación ha sido incompleta, al ser atacada con nital.

Cuando aparecen las agujas de martensita sobre un fondo blanco de austenita, la observación con grandes aumentos es bastante clara. Esta estructura se suele obtener en los aceros de alto contenido de carbono y alta aleación, templados desde elevada temperatura, en los que no se ha conseguido la completa transformación de la austenita en martensita, quedando en algunas ocasiones hasta 30% de austenita sin transformar. En cambio, cuando la transformación es completa, al no existir el fondo blanco de austenita, la observación es más difícil. Cuando el temple se hace a la temperatura correcta, en general se obtienen estructuras de martensita muy fina, de aspecto difuso, que suelen exigir 1000 o más aumentos para su interpretación.

En las aleaciones base hierro, la fase martensita exhibe generalmente una de dos morfologías distintivas. A una de éstas dos morfologías se le conoce como martensita de listón (masiva, dislocación, célula, paquete) y la otra es martensita de placa (acicular, maclada, lenticular), en algunos aceros de alta aleación

se observa una tercera morfología, martensita en hoja.

En las aleaciones Fe-C se forma predominantemente una martensita en listón por debajo de 0.6% en peso de carbono y una martensita en placa por encima de 0.6% en peso de carbono. Cuando se examina la microestructura en listón en un microscopio óptico a aumentos altos, 500-1000X, tiene una estructura que es tan fina y de apariencia vellosa que gran parte de ella es demasiado pequeña como para poder verse en el microscopio óptico. La morfología de la martensita en placa usualmente es muy distintiva. Las placas individuales no se sitúan en las pilas paralelas adyacentes como los listones, sino que generalmente están a ángulos bastante distintos una de otra. También se observa generalmente una línea fina que corre directamente hacia el centro de las placas después de que éstas se atacan químicamente, a esto se le llama nervadura. El modo de formación de estos dos tipos de martensitas ferrosas es bastante distinto. La formación de la martensita en listón se caracteriza por el crecimiento de listones paralelos adyacentes. En la martensita en placa, las primeras placas formadas crecen a través de los granos de austenita completos. Las placas adicionales se forman entonces en la austenita restante por nucleación y crecimiento entre las primeras placas formadas y los límites de grano. La martensita en hojas formada en algunos aceros de alta aleación tiene la apariencia de hojas paralelas. ⁽¹⁾

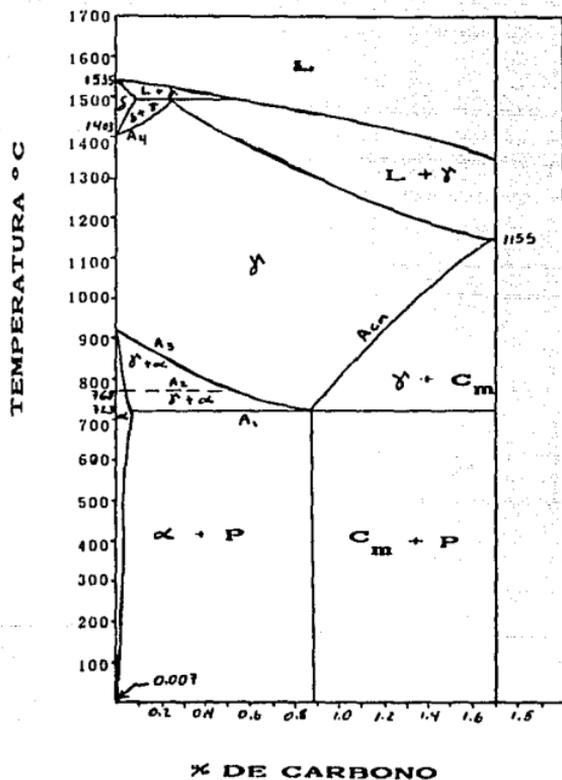


Fig. III-1. Diagrama de fases Fe-Fe₃C

*Transformaciones de la austenita

-Transformación de la austenita en perlita

En la transformación de la austenita a elevadas temperaturas, por lo general es la cementita la que primero precipita y dirige la nucleación, aunque también puede ser el hierro alfa. A esas temperaturas hay una gran difusión, en consecuencia en la austenita el carbono migra fácilmente y se va concentrando en las zonas donde va a precipitar. Cuando llega a tener la energía suficiente, precipita en forma de laminillas dentro del grano de austenita, comenzando siempre por el límite de grano. Evidentemente si el carbono migra para precipitar, en su entorno deja al hierro con muy poca concentración en carbono, favoreciendo así la transformación del hierro δ en hierro α , y se van formando lateralmente las laminillas de ferrita. Este crecimiento se produce sucesivamente en forma laminar. Cuando los granos del nuevo constituyente se tocan se detiene el crecimiento. Cuanto mayor es la cantidad de carbono disuelto en la austenita más estable es ésta. Al precipitar el carbono se favorece la transformación de la austenita en perlita. A medida que bajamos la temperatura de transformación se van obteniendo estructuras de laminillas cada vez más finas, hasta que llega un momento en que la laminilla es tan fina que ya no se puede observar al microscopio óptico. (6)

-Transformación de la austenita en bainita

Si se sigue bajando la temperatura de transformación se llegan

a obtener laminillas tan pequeñas que no alcanzarán a una línea de celdillas elementales. Entonces cambia el constituyente que rige la nucleación del proceso y comienza a actuar el otro elemento de la estructura, o sea la ferrita. En este momento, la difusión disminuye aún más y la fuerza impulsora de la nucleación va actuando con mayor intensidad, favoreciendo con esto en primera instancia la transformación del hierro γ en hierro α . Se transforma la austenita en ferrita sobresaturada en carbono, y lo elimina precipitando bajo la forma de cementita. Como consecuencia de que el proceso es conducido por la formación de la ferrita, aparecen las estructuras bainíticas. Puesto que la transformación se hace cada vez a más bajas temperaturas la precipitación de la cementita se hace más difícil porque si bien la nucleación es cada vez mayor, la menor difusión restringe más el proceso. A grandes rasgos es posible distinguir dos tipos de estructuras: la bainítica superior y la inferior. (6)

-Transformación de la austenita en martensita

A muy bajas temperaturas la austenita se transforma en ferrita sobresaturada por el carbono que no puede expulsar, tensionando la red que por ello se hace tetragonal. Es decir, que la red de ferrita al quedar deformada debido a la inserción de esos átomos de carbono que no puede expulsar, da lugar a una estructura inestable que es la estructura martensítica. Para toda transformación que se inicie por debajo de una temperatura crítica llamada M_s la austenita se transforma en martensita y esta transformación progresa si el enfriamiento continúa, es decir, que a cada temperatura inferior a M_s corresponde un % de austenita transformada en martensita. Esta

transformaciones no requiere incubación ni nucleación, se forma instantáneamente cuando existe un subenfriamiento. A mayor cantidad de carbono, mayor distorsión de la red y en consecuencia necesitaremos mayor subenfriamiento, por esto Ms disminuye con el aumento del % de carbono del acero. Dada la forma en que se produce la transformación martensítica, se producen dislocaciones, maclas y la estructura aparece en forma de láminas o agujas que se producen en la red de la austenita por el cizallamiento de planos en direcciones equivalentes que están entre si en ángulos de 60°. La martensita es pues estructuralmente una solución sobresaturada de carbono en hierro α . (6)

*Papelo de las inclusiones como fases presentes en el acero

Existen impurezas en los aceros denominadas inclusiones, estas son no metálicas y estan formadas por compuestos presentes en el acero, como hierro, silicio, manganeso, calcio, etc. entre los metales y oxígeno, azufre, fósforo, nitrógeno y carbón principalmente entre los no metales. Tanto la cantidad, como la composición, dimensiones y carácter de disposición en la pieza terminada, ejercen una influencia esencial y a veces decisiva sobre las propiedades del acero. (8)

Las inclusiones no metálicas empeoran no solo las propiedades mecánicas, sino también otras propiedades del acero como son la permeabilidad magnética, conductividad eléctrica y propiedades electroquímicas; puesto que alteran la continuidad del metal y forman cavidades o puntos en los cuales son concentradas las tensiones del metal.

ELECTROQUIMICA

-DEFINICION DE CORROSION

Se dice que la corrosión metálica es la reacción del material ante un medio agresivo determinado, lo cual afecta las propiedades físicas y mecánicas del mismo. Estas reacciones de corrosión ocurren espontáneamente y ocasionan que los metales regresen a sus óxidos originales.⁽⁹⁾

Los procesos de corrosión a baja temperatura son de naturaleza electroquímica, dependiendo fundamentalmente de la cinética heterogénea del electrodo, de la influencia de la temperatura, del pH, de la concentración del electrolito y de la geometría de la muestra sobre la disolución metálica en las propiedades de las capas superficiales.

Para que el fenómeno de corrosión se dé, es necesario que exista una "pila" de corrosión, que para su existencia, está necesariamente compuesta por:

-Zona anódica.- Es aquella región de un sistema electroquímico en donde ocurre una reacción de oxidación química. La interfase anódica se caracteriza por ser sumidero de electrones.

-Zona catódica.- Es la región de un sistema electroquímico en donde ocurre una reacción de reducción química. La interfase catódica se caracteriza por ser una fuente de electrones.

-Fase electrolítica o iónica.- Es un fluido que permite la transferencia de carga a través de iones.

-Conductor eléctrico.- Es un metal que permite el paso de electrones de una zona a otra.

En ésta pila de corrosión se llevan a cabo las reacciones anódicas y catódicas, las cuales de un modo general son:

-En el ánodo



-En el cátodo



2) En medio neutro o



3) Reducción parcial

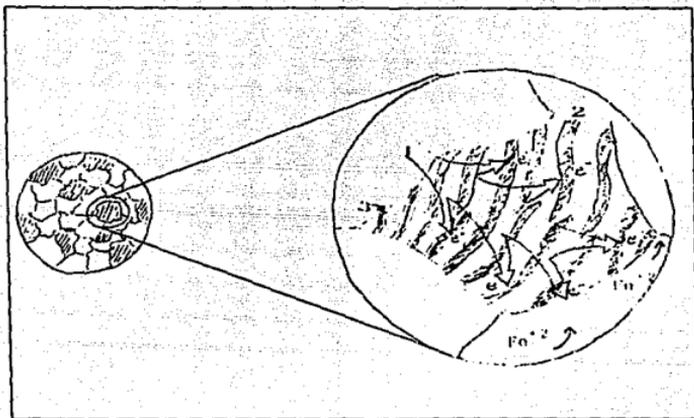


CORROSION EN EL ACERO

La corrosión u oxidación de un acero se debe fundamentalmente a las heterogeneidades que se encuentran en él, tales como las distintas fases que se pueden presentar, así como bordes de grano e impurezas como inclusiones o debido a la segregación.⁽⁹⁾

Se ha llegado a la conclusión⁽¹⁰⁾ de que la corrosión siempre comienza en algún tipo de inclusión no metálica, y también que las inclusiones del tipo sulfuro pueden actuar como cátodos locales.⁽¹¹⁾

Al sumergir un acero en un electrolito la perlita dispersa en la matriz de ferrita, actúa como un cátodo y así se establece un par



1 Flujo de electrones

2 Anodo=Ferrita

3 Cátodo=Cementita

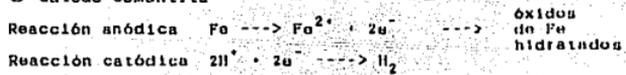


Fig. 111-2.- Mecanismo de disolución del
acero al carbono

galvánico con la ferrita, siendo la pieza el conductor eléctrico, como se muestra en la figura III-2.

El tratamiento térmico que se le da a las piezas de acero hace que disminuyan el número total de inclusiones por coalescencia y las inclusiones activas se tornan inactivas debido a cambios en composición, y por lo mismo disminuyen el número de centros de ataque de corrosión. (12)

Cuando el medio es agresivo, un ácido por ejemplo, el mecanismo que opera es el que se muestra en la figura III-2.

Todo lo dicho anteriormente se limita a la presencia de perlitita y ferrita, pero esto da la pauta para discernir acerca de la disolución del Fe_3C y del hierro α en un medio corrosivo ácido. (1,3,15)

ESTABILIDAD DEL $Fe \alpha$ EN PRESENCIA DE Fe_3C

(1,14)

Las figuras III-3 y III-4 muestran los diagramas termodinámicos de predominancia de especies para los sistemas $Fe-H_2O$ (simplificado) y $Fe-Fe_3C$ a $25^\circ C$ en donde se aprecian las siguientes zonas:

para el Fe :

- 1.-La zona de inmunidad delimitada por las líneas 3 y 6.
- 2.-La zona de reactividad delimitada por las líneas 2, 4 y 5.
- 3.-La zona de pasividad la cual es delimitada por las líneas 7, 5 y 6 respectivamente.

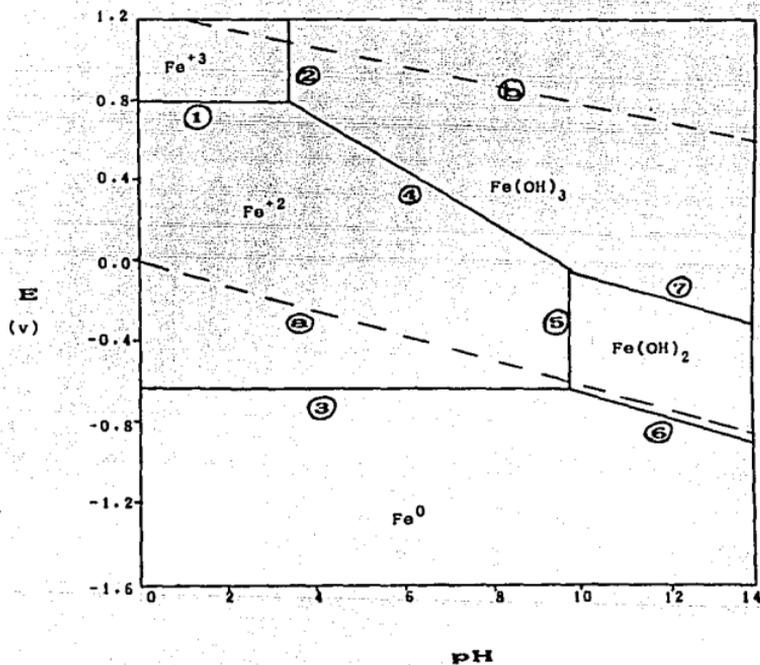


Fig. III-3.- Diagrama E vs pH simplificado para el sistema Fe-H₂O a 25°C.

para el Fe_3C :

- 1.-La zona de inmunidad está delimitada por las líneas 8 y 9.
- 2.-La zona de reactividad está delimitada por las líneas 8 y 10.
- 3.-La zona de pasividad está delimitada por las líneas 9 y 10.

Si los dos diagramas son superpuestos se llega a las siguientes conclusiones:

-El Fe es termodinámicamente estable en medio ácido para potenciales menores a -650mv, y por el contrario a potenciales mayores se disolverá obteniendo como producto Fe^{+2} .

-El Fe_3C no se disuelve en medio ácido para potenciales menores a -400mv ya que es termodinámicamente estable en esta región.

-Sin embargo para las condiciones de estabilidad del Fe_3C que son de $\text{pH} < 7$ para potenciales de -650mv a -400mv el Fe se disuelve irremediablemente.

Por lo anterior comprobamos que en realidad el Fe_3C se comporta como cátodo con respecto a la matriz de hierro α en soluciones ácidas.

Se podría decir, por todo lo que hemos visto, que la microestructura que tenga una mayor energía será la que tenga una velocidad de corrosión muy elevada y por el contrario, la de menor energía va a tener una velocidad de corrosión baja. Este trabajo trata precisamente de comprobar lo anterior.

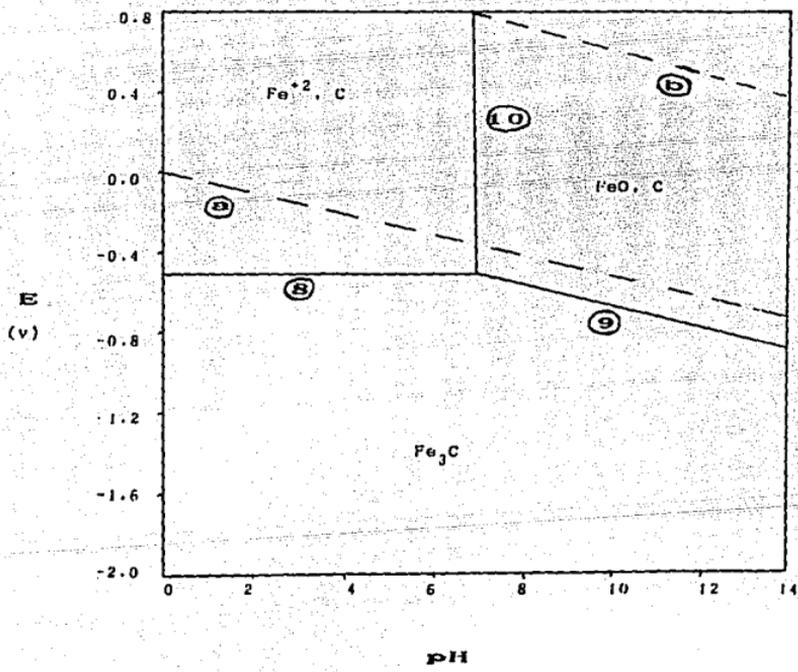


Fig. III-4.- Diagrama E vs pH para el sistema Fe-Fe₃C a 25°C.

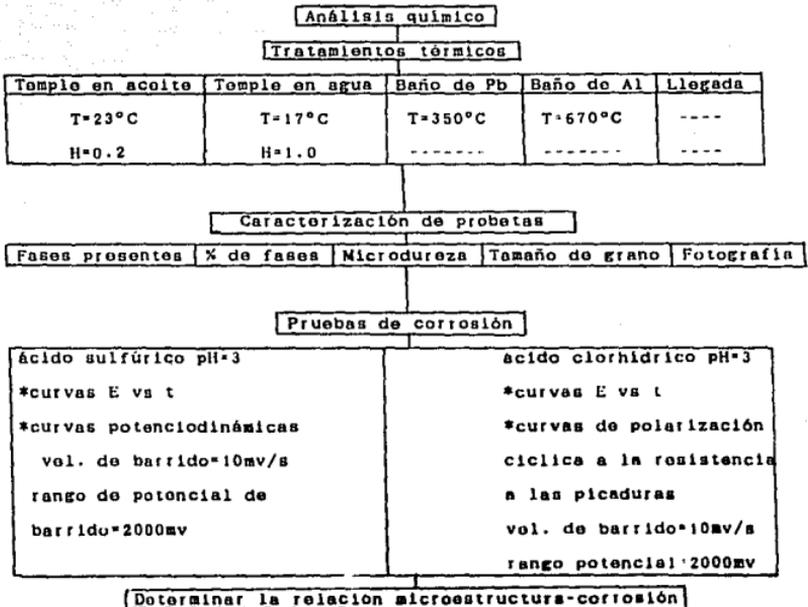
CAPITULO 4

TRABAJO EXPERIMENTAL

"TRABAJO EXPERIMENTAL"

El trabajo experimental se realizó en dos etapas. la primera etapa trató sobre la parte de metalúrgia física, que consistió en realizar los tratamientos térmicos necesarios para obtener las microestructuras deseadas, y en la segunda etapa se realizaron las pruebas de corrosión; y con esto poder determinar la relación que existe entre la microestructura y el comportamiento ante la corrosión.

El desarrollo experimental se resume de la siguiente forma:



PRINERA ETAPA
"METALURGIA FISICA"

Se partió de dos barras de acero SAE 1045 y SAE 1060 de 1" de diámetro, cuyo análisis químico es:

Para el SAE 1045

%C=0.478 %Mn=0.597 %S=0.013 %P=0.0005

Para el SAE 1060

%C=0.654 %Mn=0.842 %S=0.016 %P=0.0010

Los dos aceros con un tamaño de grano igual a 8 ASTM

Se cortaron redondos de aproximadamente 2mm. de ancho, estos se perforaron de un extremo, para poder detenerlos con un alambre al realizar los tratamientos térmicos, y fueron recubiertos de cobre por inmersión en solución de sulfato de cobre para evitar la descarburización de las muestras durante el tratamiento térmico.

Enseguida se fijó la temperatura de austenización de los dos aceros, como se muestra en la figura IV-1; las dos temperaturas son muy similares por lo que la mufla se llevó a una temperatura de 830°C para asegurar la total austenización de los dos aceros.

De cada uno de los aceros se separaron muestras para que a éstas también se les hicieran las pruebas de corrosión y así poder obtener también resultados para la microestructura de llegada.

Se llevaron las piezas restantes a temperatura de austenización (830°C) y se realizaron los siguientes tratamientos:

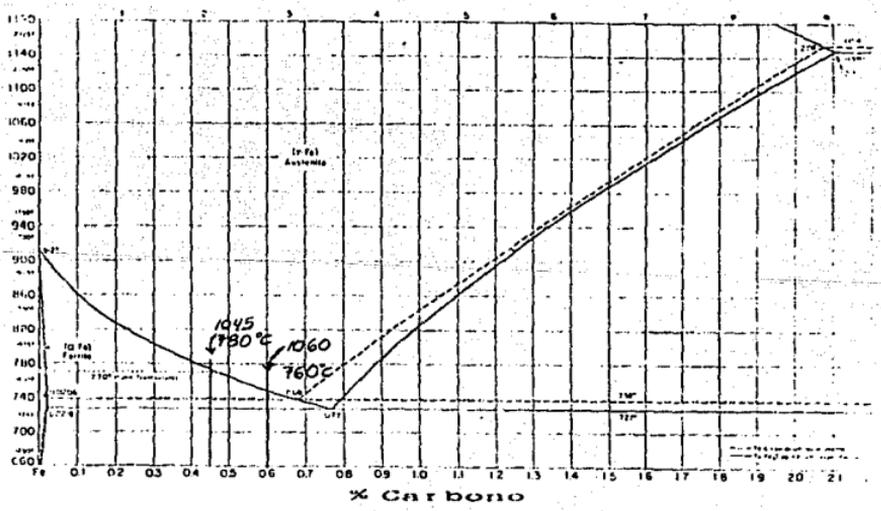
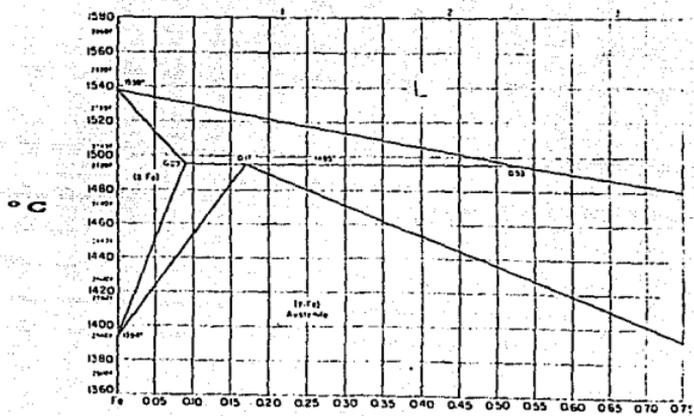


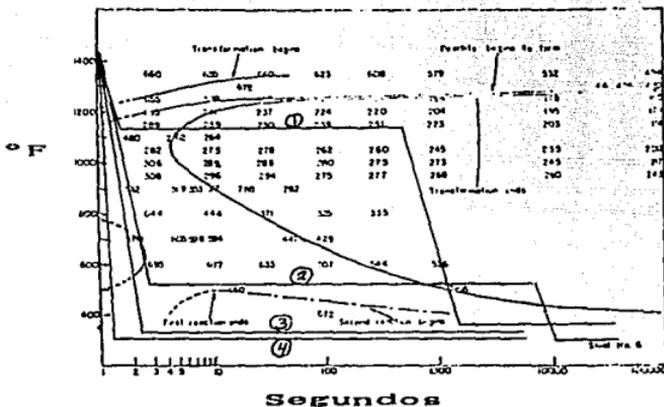
Fig. IV-1.- Diagrama de fases Fe-Fe₃C, señalando temperaturas de austenización de los aceros 1045 y 1060

En las figuras IV-2 y IV-3 se muestran las rutas que se siguieron para obtener las microestructuras deseadas.

Austempering (baño en Pb).- Este es un tratamiento isotérmico que consiste en la transformación de la austenita en forma isotérmica. La estructura que se obtiene es la bainítica. Las probetas que se sometieron a éste tratamiento estaban en la mufla a 830°C. se sacaron de esta y se metieron a un baño de plomo que se encontraba a 350°C, en este baño las muestras permanecieron por un tiempo de aproximadamente 3000 segundos para el caso del acero 1045 y 2000 segundos para el acero 1060, esto fué para asegurar una transformación total. Después de transcurrido este tiempo se dejan enfriar las probetas al aire.

Isotérmico a 670°C.- Esto es un tratamiento isotérmico como el anterior solo que éste se realiza a una temperatura mayor para obtener ferrita y perlita según se muestra en las figs. IV-2 y IV-3. Las probetas que se encontraban a 830°C se introdujeron a un baño de Al que se encontraba a 670°C, en este baño permanecieron las muestras 100 segundos en el caso del acero 1045 y 150 segundos para el acero 1060 para asegurar una transformación total. Luego se sacaron las muestras y se dejaron enfriar al aire.

Temple en agua.- Como se sabe, para poder obtener martensita es necesario que sigamos una trayectoria en el diagrama TTT de modo que no cruce la línea de transformación (nariz). En el caso de los aceros que manejamos es imposible porque es claro que se



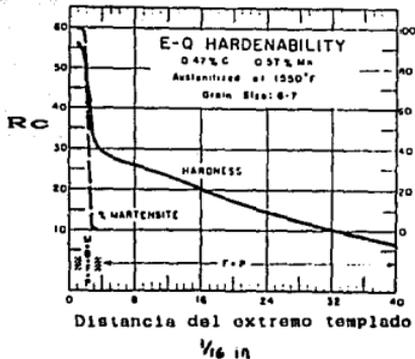
Tamaño de grano=8

$X_C=0.54$

$X_{Mn}=0.46$

Fig. IV-2.-Diagrama TTT para el acero 1045 y rutas emplazadas en los tratamientos térmicos:

mart.

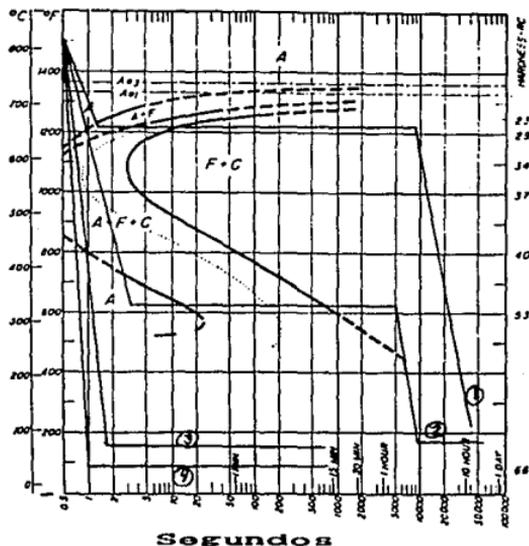


(1) Isotérmico a 670°C

(2) Isotérmico a 350°C

(3) Temple en aceite

(4) Temple en agua



Segundos

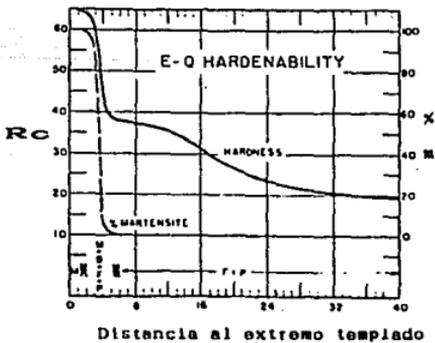
Tamaño de grano⁶

XC=0.63

XMn=0.87

Fig. IV-3.-Diagrama TTT para el acero 1060, y rutas empleadas en la TT.

- (1) Isotérmico a 670°C
- (2) Isotérmico a 350°C
- (3) Temple en Aceite
- (4) Temple en agua



Distancia al extremo templado

$\frac{1}{16}$ in

tiene que la nariz de la curva esta antes de los cero segundos, en este caso lo que se hizo fue cortar las piezas de tal modo que estuvieran tan delgadas que asi se pudiera obtener martensita; las piezas fueron tan delgadas que se llegó a obtener casi un 100% de martensita. Las piezas se encontraban en la mufla a 830°C y se sacaron de ésta, tratando de que el tiempo transcurrido entre sacar la muestra de la mufla e introducirla en el agua fuera el menor posible, el agua se encontraba a 17°C y la muestra se agitó para que el temple fuera más severo.

Temple en aceite. Este tratamiento térmico es muy parecido al anterior, la diferencia es que el aceite tiene una severidad de temple menor a la del agua. Las muestras se encontraban en la mufla a 830°C y se introdujeron en el aceite que se encontraba a 23°C, tratando también de que transcurriera el menor tiempo posible, se agitó y se sacó del aceite dejandola enfriar al aire.

El siguiente paso fue montar las muestras en resina, pero se montaron de tal modo que se introdujo un alambre antes de que endureciera la resina, éste alambre hizo contacto con la muestra para que así se pudieran hacer las pruebas de corrosión posteriores. El alambre con la resina y la muestra forman el electrodo de trabajo el cual se muestra en la figura IV-4, donde la superficie expuesta es la muestra con el tratamiento térmico.

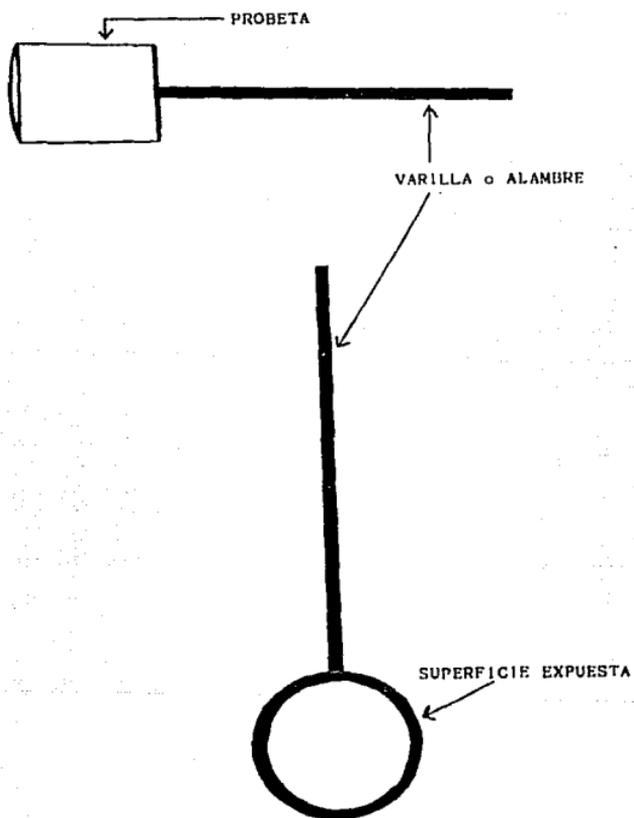


Fig. IV-4.- Esquema del electrodo de trabajo

Ya montadas las muestras se prepararon metalográficamente, es decir, se desbastaron y luego se pasaron por las lijas 240, 360, 400 y 600, girando la muestra 90° cada cambio de lija. Después de esto las muestras se pulieron con paño y alumina de 1.0, 0.3 y 0.05 micras hasta darle a la superficie un acabado "espejo" y libre de rayas.

Ya pulidas las muestras se atacaron con nítril 3 para poder observarlas con el microscopio óptico y determinar si se habían obtenido las microestructuras deseadas. También se atacaron con picral las probetas para poder observar la martensita y la bainita ya que estas fases son más susceptibles a éste ácido.

A todas las muestras se les tomó microdureza, con distintas cargas para poder obtener una dureza promedio, para poder tener las durezas de las distintas fases presentes. Después de esto se determinó el % de fases presentes en cada muestra y se tomó fotografía a altos aumentos (400X), y se tomó la medida del tamaño de grano austenítico (A.S.T.M.).

Como las muestras eran muy delgadas la dureza promedio se tomó con una carga mayor, para así abarcar un área más grande.

SEGUNDA ETAPA
"PRUEBAS DE CORROSION"

Para esta etapa del trabajo experimental fue necesario pulir de nuevo las muestras con la finalidad de renovar la superficie, eliminándole los óxidos producidos por el ataque y la influencia de la humedad.

Cabe mencionar que la superficie expuesta de los electrodos de trabajo es aproximadamente 5 cm^2 .

Para realizar las pruebas de corrosión fue necesario preparar soluciones de los ácidos necesarios para obtener el pH deseado que en nuestro caso necesitamos un pH de 3 para ambos ácidos. Para preparar las soluciones de los ácidos se partió de ácido clorhídrico al 37.1% P.A. y de ácido sulfúrico al 97.7% P.A. y se ajustó al pH deseado.

El equipo con el cual se realizaron las pruebas de corrosión se muestra en la figura IV-5 que consta de una celda de corrosión de 5 bocas, un electrodo de referencia (calomel), un electrodo de grafito, el electrodo de trabajo, un potencióstato/galvanostato y una computadora Apple II.

Las pruebas realizadas fueron las siguientes:

*curvas de potencial de corrosión contra tiempo.- esta prueba se le hizo a todas las muestras y se realizó por un periodo de 300 segundos a cada muestra.

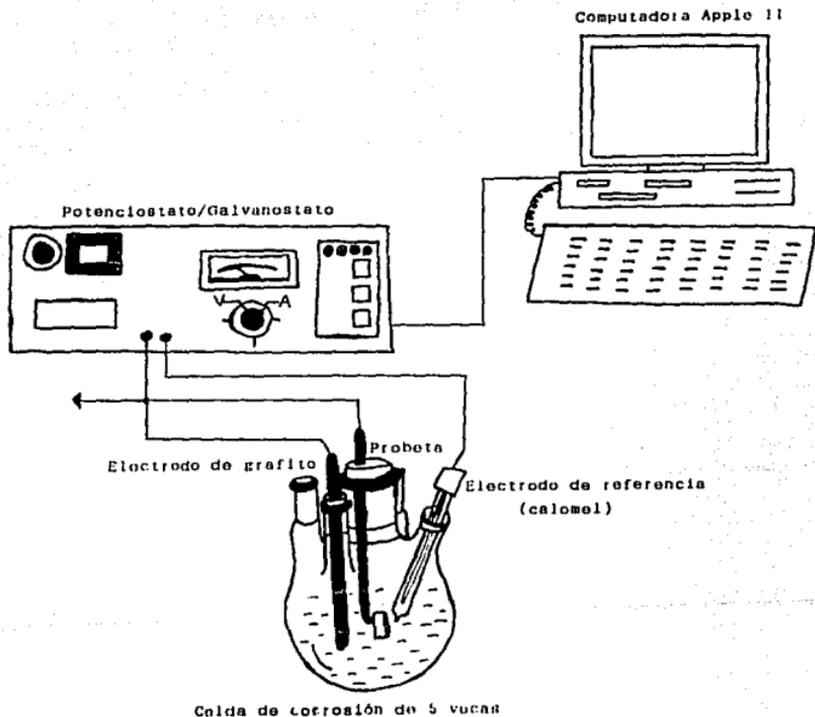


Fig. IV-5. Montaje del equipo

*curvas de polarización ciclica a la resistencia a las picaduras.- esta prueba se le realizó a la mitad de las muestras y fue en presencia de cloruros, es decir, con el ácido clorhídrico.

*curvas potenciodinámicas.- esta prueba se le realizó a la otra mitad de las muestras y fue en presencia del ion sulfato, es decir, con el ácido sulfúrico.

Para poder determinar el tipo de ataque, se atacaron las muestras con nital 3 y se observaron al microscopio.

CAPITULO 5

RESULTADOS Y DISCUSION

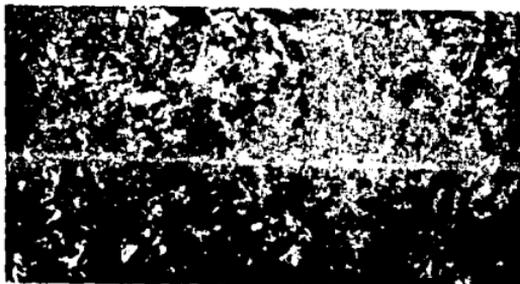
RESULTADOS -

Las microestructuras obtenidas se muestran en las fotografías siguientes:



Microestructura de Llegada (ferrita-perlita) (400X)

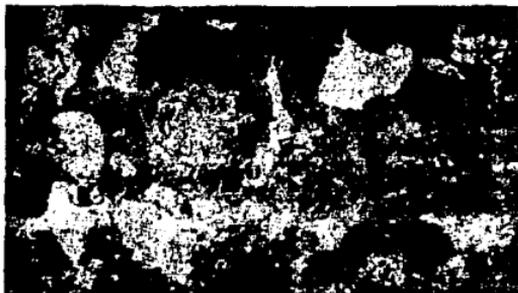
Acero 1050 atacado con nital 3



Isotermico a 350°C (bainita) (400X)

Acero 1060 atacado con nital 3

Bano en Pb



Isotérmico a 670°C (ferrita-perlita) (400X)

Acero 1045 atacado con nital 3

Bano en Al



Templo en agua (martensita) (400X)

Acero 1045 atacado con nital 3



Temple en aceite (100X)

Acero 1015 atacado con nital 3
Martensita

Todas las fotomicrografías anteriores fueron tomadas a 400 aumentos, y en estas se pueden distinguir las fases presentes. Cabe destacar que la martensita obtenida mediante el temple en aceite tiene la misma morfología que la obtenida mediante el temple en agua, pero se considera que son distintas debido a las diferentes propiedades que presentan, y esto se debe a las tensiones internas de cada una que a su vez se deben a la severidad del temple.

En la siguiente tabla se muestran los resultados en forma resumida, así como la velocidad de corrosión de cada microestructura en el medio determinado.

ACERO y T.T	MEDIO							
	H ₂ SO ₄				HCl			
	E _{corr} (mV)	b _a m _a	b _c m _c	V _{corr} mm/año	E _{corr} (mV)	b _a m _a	b _c m _c	V _{corr} mm/año
1045 Hlogada	-610	-7185	5313	1.93	-559	-7360	6628	0.97
		1214	-1133			1200	-1265	
1045 Isoterm. 270°C	-620	-4491	5113	0.56	-629	-4757	5426	0.70
		695	-1066			809	-1133	
1045 Isoterm. 350°C	-657	-11800	10677	0.64	-663	-4621	5224	0.40
		1888	-1888			654	-1083	
1015 Tem. ac.	-651	-3923	3838	1.13	-612	-7625	8333	0.91
		1058	-1384			1266	-1563	
1045 Tem. ag.	-674	-8530	10677	2.34	-629	-8269	5412	1.36
		1307	-1888			1307	-1062	
1060 Hlogada	-582	-6600	9210	2.43	-546	-7900	6623	1.52
		1062	-1700			1230	-1230	
1060 Isoterm. 670°C	-588	7814	8236	1.50	-589	-3146	2075	1.23
		1214	-1545			1153	-1250	
1060 Isoterm. 350°C	-615	-7000	8709	1.10	-539	-3800	3414	0.92
		1125	-1636			1000	-1142	
1060 Tem. ac.	-585	-4128	6100	2.05	-575	-3162	224	1.62
		1142	-2000			1125	-620	
1060 Tem. ag.	-637	-1000	1363	2.55	-607	-8245	7750	1.90
		761	-727			1545	-1700	

Tem. ac. Temple en aceite Tem. ag. Temple en agua

Tabla V-1. Resultados de las pruebas de
corrosión.

Acero SAE 1045

T (8)°C = 820

Tiempo permanencia en mufla = 15min.

	Muestra llegada	Isotérmico 670°C	Isotérmico 350°C	Temple aceite	Temple agua
Dureza promedio	210HV	230HV	318HV	802HV	952HV
Dureza fase	130HV Ferrita	140HV Ferrita	384HV Austenita	-----	-----
Dureza fase	301HV Perilita	254HV Perilita	225HV Bainita	-----	-----
Fases presentes	55%P 45%F	55%P 45%F	90%B 10%A	97%M 03%A	99%M 01%A
*H ₂ SO ₄					
E _{corr}	-610mV	-620mV	-657mV	-681mV	-674mV
V _{corr}	1.93	0.95	0.64	1.13	2.34
*HCl					
E _{corr}	-559mV	-629mV	-663mV	-612mV	-629mV
V _{corr}	0.97	0.70	0.40	0.91	1.36

Fases presentes

P=perilita

B=bainita

M=martensita

F=ferrita

A=austenita retenida

V_{corr} = mm/año

Tabla V.2.- Durezas y resultados de
corrosión para el acero 1045.

Acero SAE 1060

T (T)°C = 800

Tiempo permanencia en mufla : 15min.

	Muestra llegada	Isotermico 670°C	Isotermico 350°C	Temple aceite	Temple agua
Dureza promedio	259HV	225HV	399HV	624HV	861HV
Dureza fase	150HV	106HV	446HV		
Dureza fase	Ferrita	Ferrita	Austenita		
Dureza fase	291HV	265HV	250HV		
Dureza fase	Perlita	Perlita	Bainita		
Fases presentes	80XP	75XP	95XB	97XM	97XM
Fases presentes	20XF	25XF	05XA	03XA	04XA
*H ₂ SO ₄					
E _{corr}	-582mV	-555mV	-615mV	-555mV	-637mV
V _{corr}	2.43	1.50	1.10	2.05	2.58
*HCl					
E _{corr}	-546mV	-589mV	-519mV	-575mV	-607mV
V _{corr}	1.82	1.23	0.92	1.62	1.90

Fases presentes

P=perlita

B=bainita

M=martensita

F=ferrita

A austenita retenida

V_{corr} mm.año

Tabla V 3. Durezas y resultados de
corrosion para el acero 1060

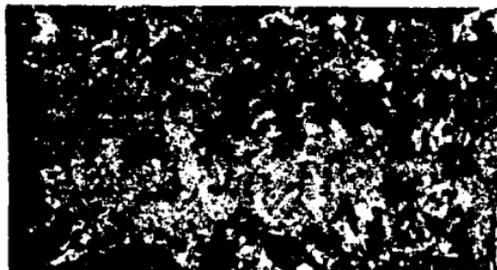
Las siguientes fotomicrografías fueron tomadas después de las pruebas de corrosión, estas también se tomaron a 400 aumentos, y se puede observar claramente que la corrosión, en la totalidad de las muestras, fue por picado, no importando las fases presentes ni el medio en el que se llevaron a cabo las pruebas.



Muestra de Llegada (ferrita perlita)

Acero 1060 atacado con níquel 3

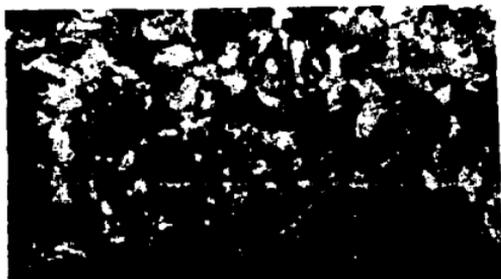
(400X)



Isotérmico a 350°C (bainita) (400X)

Acero 1060 atacado con nital 3

Bano Pb



Isotérmico a 670°C (ferrita perlita) (400X)

Acero 1045 atacado con nital 3

Bano Al



Temple en agua (martensita) (400X)

Acero 1060 atacado con nital 3



Temple en aceite (martensita) (400X)

Acero 1060 atacado con nital 3



ACERO T.T.	MICROESTRUCTURA	Tipo de corrosión picaduras/cm ²	E _{corr} (mV)	V _{corr} mm/año
1045 llogad.	55% perlita 45% ferrita	picado 1.97 × 10 ⁸	-610	1.93
1045 Al	55% perlita 45% ferrita	picado 1.57 × 10 ⁸	-620	0.95
1045 Pb	90% bainita 10% austenita	picado 1.13 × 10 ⁸	-657	0.64
1045 acollo	97% martensita 03% austenita	picado 1.93 × 10 ⁸	-681	1.13
1045 agua	99% martensita 01% austenita	picado 2.92 × 10 ⁸	-674	2.14
1060 llogad.	80% perlita 20% ferrita	picado 2.38 × 10 ⁸	-562	2.11
1060 Al	75% perlita 25% ferrita	picado 1.60 × 10 ⁸	-588	1.50
1060 Pb	95% bainita 05% austenita	picado 1.19 × 10 ⁸	-615	1.10
1060 aceite	97% martensita 03% austenita	picado 1.91 × 10 ⁸	-585	2.05
1060 agua	97% martensita 03% austenita	picado 3.37 × 10 ⁸	-637	2.58

Tabla V. 4. Fases presentes y resultados de corrosión (H₂SO₄)

HCl

ACERO T.T.	MICROESTRUCTURA	Tipo de corrosión picaduras/cm ²	E _{corr} (mV)	V _{corr} mm/año
1045 llorad.	55% perlita 45% ferrita 	picado 1.79 x 10 ⁸	-559	0.97
1045 Al	55% perlita 45% ferrita 	picado 1.52 x 10 ⁵	-629	0.70
1015 Pb	90% bainita 10% austenita 	picado 1.03 x 10 ⁸	-663	0.40
1045 aceite	97% martensita 03% austenita 	picado 1.73 x 10 ⁵	-612	0.91
1045 agua	99% martensita 01% austenita 	picado 2.50 x 10 ⁸	-629	1.36
1060 llorad.	80% perlita 20% ferrita 	picado 1.72 x 10 ⁸	-546	1.82
1060 Al	75% perlita 25% ferrita 	picado 1.46 x 10 ⁵	-589	1.23
1060 Pb	95% bainita 05% austenita 	picado 0.77 x 10 ⁸	-539	0.92
1060 aceite	97% martensita 03% austenita 	picado 1.64 x 10 ⁵	-575	1.62
1060 agua	97% martensita 03% austenita 	picado 1.18 x 10 ⁵	607	1.90

Tabla V-5.-Fases presentes y resultados de corrosión (HCl)

Las figuras V-A y V-B son un ejemplo de las pruebas de corrosión que se llevaron a cabo a cada una de las muestras. la figura V-A es una curva de Tafel, con la cual se determina la velocidad de corrosión de cada probeta, sacando las pendientes anódicas y catódicas, y la figura V-B es la curva de potencial de corrosión contra tiempo, la cual nos dice como varía el potencial de corrosión conforme varía el tiempo.

Las figuras V-1 y V-2 son las gráficas de velocidad de corrosión de las muestras contra el tratamiento, en éstas se puede observar como influye el tratamiento y el medio sobre la velocidad de corrosión.

Las figuras V-3 y V-4 son las gráficas del potencial de corrosión contra el tratamiento, en ellas se aprecia como influye el tratamiento y el medio sobre el potencial de corrosión.

Las figuras V-5 y V-6 son las gráficas de las picaduras/cm² contra el tratamiento, en éstas se observan la influencia del tratamiento y del medio sobre el número de picaduras por cm² que existen en cada muestra.

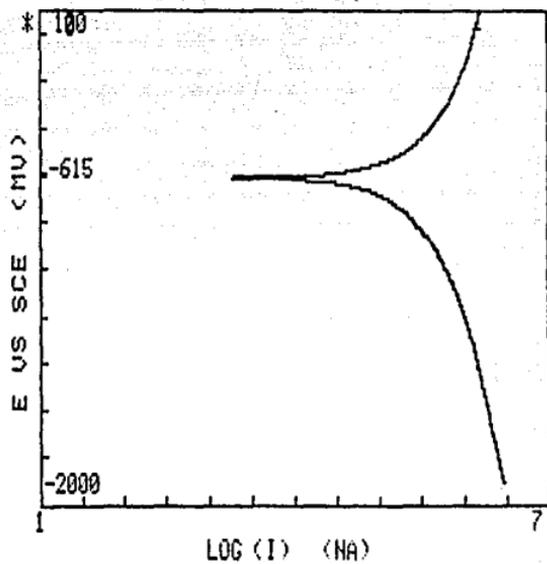


FIG.-V-A.- Ejemplo de curva de Tafel.
pruebas de corrosión

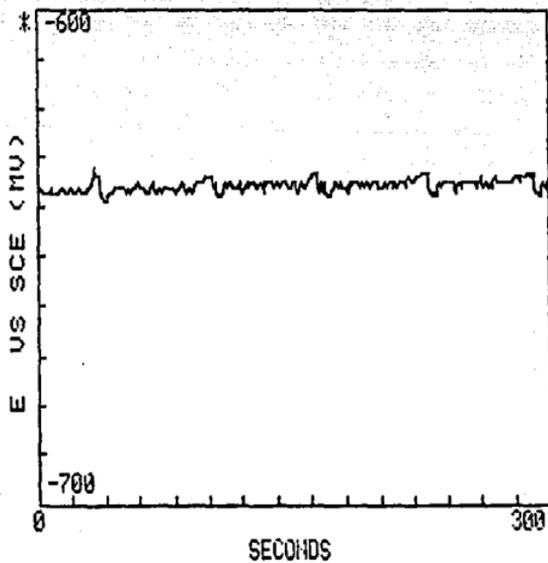
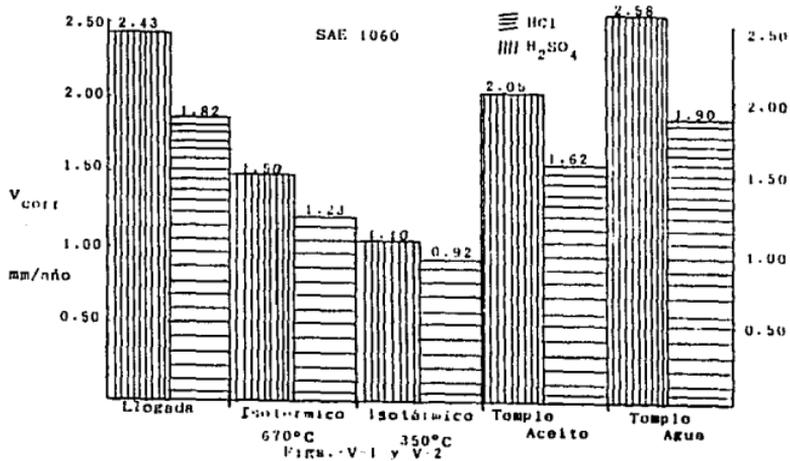
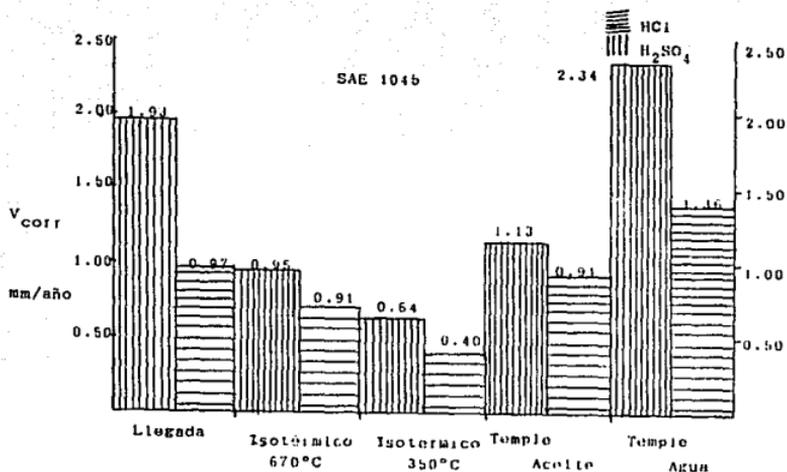
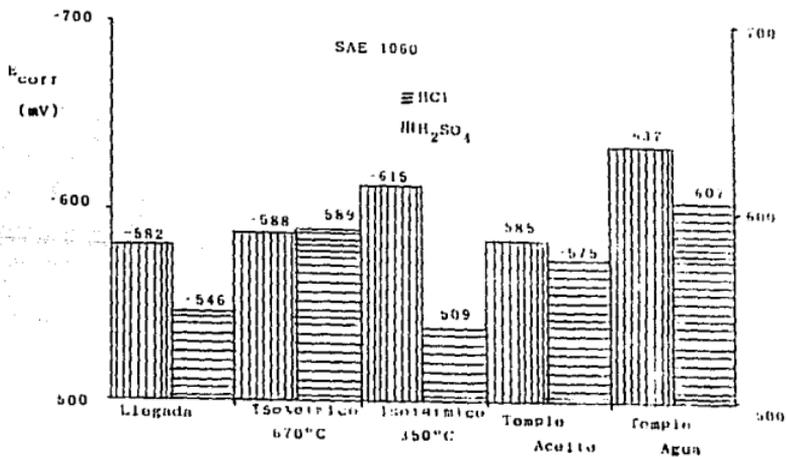
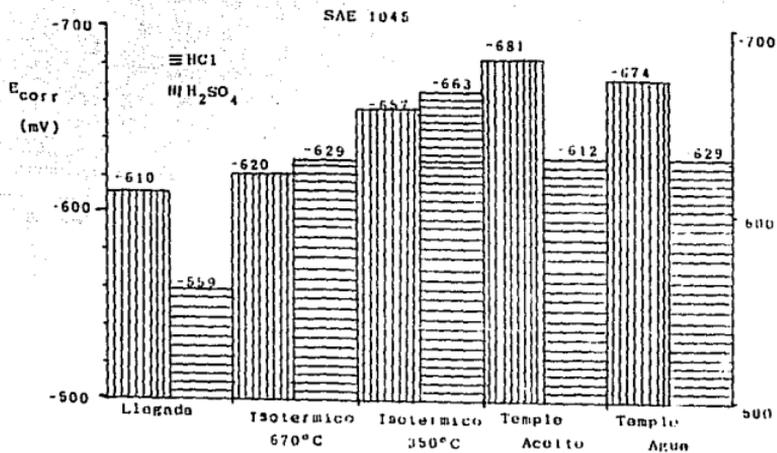
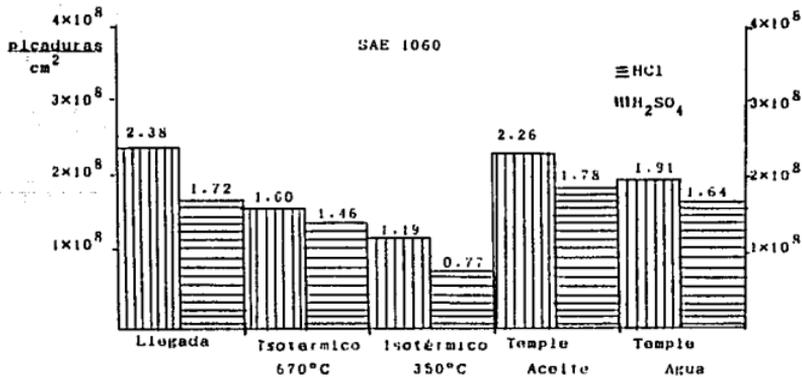
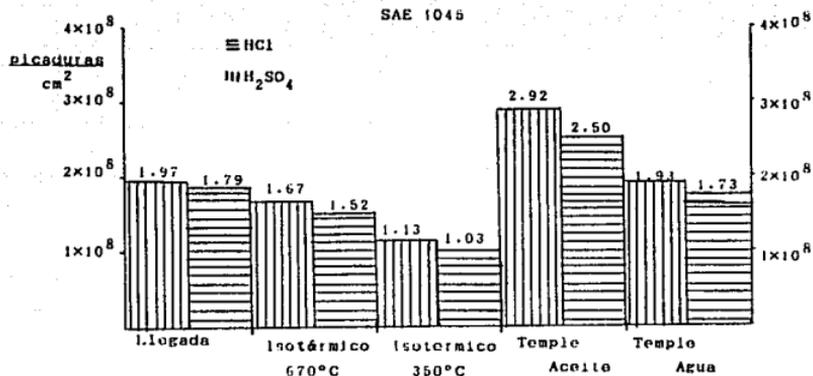


Fig.-V-B.- Ejemplo de curva de potencial de corrosión contra tiempo.





Figs. V-3 y V-4



figs.-V 5 y V-6

*Velocidad de corrosión:

La corriente de corrosión, se obtuvo por medio de la extrapolación de la curva de Tafel catódica y la curva de Tafel anódica, éstas se extrapolaron hasta su intersección con el potencial de corrosión, en ese punto se obtuvo la corriente de corrosión; con esta corriente, y con los datos de densidad del acero, área expuesta, peso molecular del hierro y constante de Faraday; se calculó la velocidad de corrosión siguiendo la fórmula siguiente:

$$I(A) \left(\frac{1C/g}{A} \right) \left(\frac{1000}{96500} \right) \left(\frac{1mol}{2eq} \right) \left(\frac{55.847g}{1mol} \right) \left(\frac{1cm^3}{7.844g} \right) \left(\frac{1}{cm^2} \right) \left(\frac{1}{1cm} \right) \left(\frac{3600s}{1h} \right) \left(\frac{24h}{1dia} \right) \left(\frac{365dias}{1año} \right)$$

$$V_{corr} = \text{mm/año}$$

" D I S C U S I O N "

Como se puede observar, el tipo de corrosión que se llevo a cabo en todas las muestras fue por picado, éstas picaduras se localizaron en los límites de grano, lo cual, para este caso, está de acuerdo con los textos de J.D. Verhoeven⁽¹⁵⁾ y C.J. Cron⁽¹⁾ que mencionan que el límite de grano se ataca preferencialmente por ser un sitio de alta energía. Cabe destacar que existe otro tipo de corrosión por picado que es intergranular.

Se aprecia que las muestras de llegada (ferrita-perlita) tienen una velocidad de corrosión muy alta y esto coincide con Avila Mondoza J. y Genescá Llongueras J.⁽¹⁶⁾ que mencionan que el carburo de hierro disperso en la perlita la hace actuar como cátodo con respecto a la matriz, por lo cual se puede decir que la diferencia de potencial ferrita-perlita es suficientemente grande. Con respecto a lo anterior, habría una discrepancia con respecto a la bainita porque también es una mezcla de fases y no sigue el comportamiento antes mencionado, por lo que se puede pensar que el tipo de carburo puede influir en esto.

Por lo que respecta a las muestras templadas, presentan las velocidades de corrosión más elevadas, lo que nos lleva a pensar que, como el texto Reed-Hill⁽¹⁷⁾ dice, existen deformaciones microscópicas asociadas con la formación de las placas de martensita, por lo que se piensa que esas pequeñas deformaciones contribuyen a que se tengan velocidades de corrosión bastante altas en comparación con las otras microestructuras obtenidas.

Cabe destacar que la forma de las martensitas obtenidas tanto en el temple en agua como en el temple en aceite, aparentemente son iguales. El texto de J.D. Verhoeven menciona que en estos dos aceros solo se puede obtener un solo tipo de martensita, que es la martensita de listón. En este caso las distintas propiedades que presenta una martensita con respecto a la otra se deben a las velocidades de enfriamiento probablemente y al contenido de carbono, ya que a una velocidad muy alta, como es el caso del temple en agua, se forman deformaciones microscópicas (dislocaciones en gran número y maclas en un menor número) en gran cantidad, esto hace que la martensita que se obtiene templando en agua tenga una dureza superior y una velocidad de corrosión mayor que la martensita obtenida templando en aceite.

Con respecto a la bainita obtenida por el tratamiento isotérmico a 350°C, se observa una disminución en la velocidad de corrosión la cual se debe a que al igual que la martensita, la formación de las placas bainíticas son acompañadas también por distorsiones de la superficie, por lo que es bastante probable que en la formación de estas placas se encuentre un cizallamiento reticular, y como se menciona en el texto Reed-Hill, cada placa de bainita se compone de un volumen de ferrita en el cual se encuentran incrustadas las partículas de carburo de hierro; por esto se piensa que la disolución de ésta microestructura está de acuerdo con el mecanismo de disolución propuesto por J.H. Payer, quien afirma que la matriz ferrítica y el hierro alfa junto al carburo de hierro de la bainita son preferentemente disueltos dejando carbón en la superficie y por lo tanto retarda la disolución de la misma; el mecanismo de disolución queda en

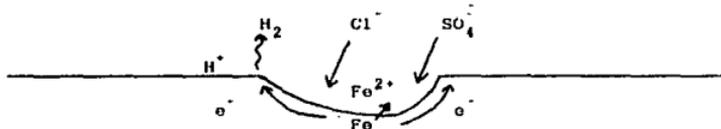
función de:

- *El espacio interlaminar Fe(alfa)-carburo de fierro.
- *La deformación reticular debida a la formación de una nueva fase.
- *La acumulación superficial de carbono sobre la superficie activa.

El diagrama E-pH (figs. III-3 y III-4) nos predijo que a un pH=3 y un E=-300mV aproximadamente, las muestras se atacarían ya que nos encontramos en la zona de disolución del hierro. Pero con estos diagramas no se puede predecir ni el tipo de corrosión ni la velocidad de corrosión de las muestras.

Se podría pensar que con el simple hecho de tener dos aniones distintos como son el ion Cl^- y el ion SO_4^{2-} , tendríamos distintos tipos de corrosión, ya que el ion cloruro tiene un diámetro muy pequeño comparado con el otro ion. Pero como se demuestra en los resultados, el tipo de corrosión es el mismo y la velocidad de corrosión es mayor cuando utilizamos ácido sulfúrico.

En la siguiente figura se muestra el mecanismo de disolución del fierro y las reacciones que intervienen, y como se puede observar, el ácido, ya sea clorhídrico o sulfúrico, se regenera.



Reacciones:



La velocidad de corrosión varía con la microestructura presente. La velocidad mayor se tiene cuando la martensita está presente, en cambio la velocidad menor se tiene cuando está presente la bainita.

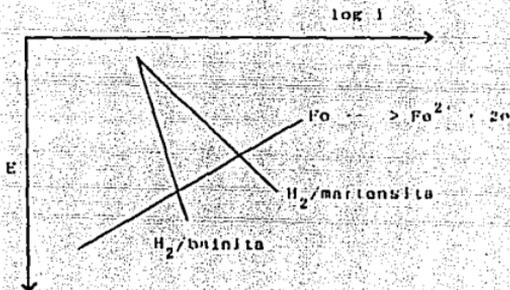
Las reacciones que se llevan a cabo en la corrosión del acero en medio ácido son las siguientes:



Dado que ambas microestructuras tienen la misma composición química, es difícil pensar en que la densidad de corriente de intercambio para la reacción del hidrógeno sobre la bainita y martensita pueda ser diferente.

Desde el punto de vista microestructural, la estructura martensítica posee una mayor energía interna y probablemente una mayor densidad de dislocaciones, por lo que puede esperarse una superficie más reactiva (mayor superficie específica para el proton). En base a lo anterior y de manera cualitativa, la reacción de reducción del proton sobre martensita estaría cinéticamente favorecida respecto a la bainita.

Una comprobación de lo anterior se puede ver en el diferente valor del potencial de corrosión, más negativo en el caso de la bainita. En los términos de un diagrama de Evans-Tafel:



se puede explicar lo anterior, admitiendo una polarización en la reacción catódica.

Esta polarización podría ser debida a que en la microestructura que presenta bainita en forma predominante, el Fe se disuelve, dejando carbono en la superficie.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

" CONCLUSIONES "

Por medio del comportamiento de disolución en un medio agresivo presentado por juegos de microestructuras obtenidas en dos aceros al carbono (1045 y 1060), se concluye:

1.- La microestructura bainita es la que presenta menor velocidad de corrosión.

2.- La microestructura martensita es la que presenta mayor velocidad de corrosión.

3.- Las martensitas obtenidas tanto en el temple en agua como en el temple en aceite son iguales en cuanto a forma, al microscopio óptico, pero presentan una velocidad de corrosión distinta debido probablemente a la densidad de dislocaciones presentes.

4.- El tipo de corrosión fue por picado, no importando la microestructura, el medio ni el acero.

CAPITULO 7

BIBLIOGRAFIA

= BIBLIOGRAFIA =

1.-C.J. Cron, J.H. Payer and R.W. Staehle

Corrosion (NACE) 27 (1) 1-24 (1987)

2.-H.J. Cleary and N.D. Greene

Corrosion Science 7 (1) 821 (1967)

J.-N.D. Tomashov

"Theory of corrosion and protection of metals"

Mc. Millan Co. U.S.A. 1966

4.-H.P. Leckie

Corrosion (NACE) 16 (1) 765 (1975)

5.-E. Heyn and O. Bauer

J. Iron and Steel Institute 79 (1) 25-36 (1909)

6.-Campillo Ilianes Bernardo

Apuntes de Metalúrgia Física III

7.-Apraiz Barreiro J.

"Tratamientos térmicos de los aceros"

Ed. Dosat, Octava Edición, España 1974

pp. 69-132

- 8.-Durán Maldonado Francisco Javier
"Efecto de la microestructura sobre la resistencia a la
corrosión de un acero al carbono" (Tesis)
U.N.A.M., México D.F. 1990
- 9.-John M. West
"Corrosión y oxidación fundamentos"
Ed. Limusa, México 1986
pp. 19-25
- 10.-Wranglen, G.
"Active sulphides on the pitting corrosion of carbon steels"
Int. Conf. on Localized Corrosion
Williamsburgh, Dec. 1981
- 11.-Wagner, G.H., Desretret, A., Coriou, H., Grall, L.
"Initiation des piqûres sur les aciers inoxydables
austenitiques au chrome et au nickel du type 18/10, en solution
de chlorure de sodium"
Comp. Rend. Acad. Sc. Paris 279 (t) 1093-1096 (1970)
- 12.-Noriega Guzman José G.
"Influencia de las inclusiones no-metálicas del tipo MnS, CaS,
(Mn,Ca)S en la cinética de corrosión de aceros" (Tesis)
U.N.A.M., México 1985

13.-Z.D. Foroulis

Corrosion, September 1965

pp. 89

14.-Gonzalez F. Jose A.

"Teoría y practica de la lucha contra la corrosión"

Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CENIM

España 1964

pp. 18-21

15.-John D. Verhoeven

"Fundamentos de Metalúrgia Física"

Ed. Limusa, México 1987

pp. 526-534

16.-Avila Mendoza Javier; Genescá Llongueras Joan

"Más allá de la herrumbre"

La Ciencia desde México, Núm. 9, FCE-SEP.CONACYT

México 1986

17.-Robert E. Reed-Hill

"Principios de Metalúrgia Física"

Ed. C.E.C.S.A. Segunda Edición, México 1982

pp. 585, 602-607

18.-Atlas of isothermal transformation and cooling transformation diagrams

Ed. American Society for Metals, U.S.A. 1977

pp. 14-19

19.-Metals Handbook

"Properties and selection of metals"

Vol. 1, 8th Edition

American Society for Metals, U.S.A. 1961

pp. 62-78, 87-107

20.-Herman W. Pollack

"Materials Science and Metallurgy"

Ed. Prentice-Hall Co., Tercera Edición

U.S.A. 1981

pp. 96-106, 191-208

21.-L. Vanvliak

"Elements of Materials Science"

Addison Wesley Pub. Co., Second Edition, U.S.A. 1964

pp. J44

22.-Parrish Geoffrey

"The influence of microstructure on the properties of case-carburized components"

American Society for Metals. U.S.A. 1980

pp. 91-99

23.-Cordero Zarco Gladis

"Evaluación de un método gráfico para la medición de velocidades de corrosión" (Tesis)

U.N.A.M.. México 1985

24.-Dr. I. Sheenan

Corrosion testing techniques using potentiostats and galvanostats

Corrosion prevention and control. vol. 27 Oct. 1980

pp. 18-20

25. Pourbaix Marcel

Atlas of electrochemical equilibria

Ed. Pergamon Press. U.S.A. 1966

pp. 308-314

26.-Annual ASTM Standards

Preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens

Annual ASTM Standards part 10, U.S.A. 1980

pp. 781-786. 869-877

27.-Basics of corrosion measurements

Eng. and Princeton Applied Research, U.S.A. 1982

pp. 1-12

28.-D.A. Porter, K.E. Easterling

Phase transformations in metals and alloy

Vnn Nostrand Reinhold Co. Ltd.

1st Ed., Great Britain 1981

pp. 382-439

29.-Günter Petzow

Metallographic Etching

American Society for Metals

Compliments of Duohler, U.S.A. 1976

pp. 64

CAPITULO 8

APENDICES

APENDICE A

Equipo, material y sustancias utilizadas

*****Equipo*****

- Pulidora LECO VARI/POL VP-50
- Cortadora LECO VARI/CUT VC-50
- Microscopio óptico PME Olympus Tokyo
- Cámara Olympus Tokyo C-35
- Montadora Buehler LTD Specimen Mount Press
- Lijadora LECO DS-20
- Potenciostato y Galvanostato EC&G Princeton Applied Research Model 173
- Regulador SOLA SIB Industrias Sola Basic S.A. de C.V.
- Termopar Hanna Instruments HI-8653
- Computadora Apple II plus 2 drives
- Monitor NEC JB-120
- Impresora Printaform Brother M-1509
- Torno Fraver CE-1200-E
- Mufia Thermolyne 1500 Furnace Sybron Thermolyne
- Taladro Barbero CB-23
- Cortadora Buehler LTD 10-1000 cutter
- Desbastadora Buehler Duomet II Belt surface
- Microdurómetro Leitz Wetzlar 4801
- Horno de fusión vertical con termopar atto CM-1200
- Ampliadora Beseler 23C11
- Microscopio Hoffmann-Pinther & Bosworth, S.A. Reichert 261589

*****Material*****

- Crisol de SiC
- Discos floppy 5 1/4
- Celda de corrosión de 5 bocas
- Multímetro
- Electrodo de Calomel (E.C.S.) como referencia
- Electrodo auxiliar de grafito
- Papel pH
- 2 vasos de precipitados de 500ml
- 2 frascos de vidrio ambar de 1000ml
- Tapones de hule
- Pipeta 1.0/100ml
- Probeta de 1000ml
- Pizeta
- Papel fotográfico Kodabrome RC II
- Rollo fotográfico blanco y negro
- Lija 120
- Lija 240
- Lija 360
- Lija 400
- Lija 600
- Paño para pulir
- Algodón
- Cable calibre 16
- Desecador

*****Substancias*****

- Plomo
- Aluminio
- Aceite para temple
- Agua
- Nital 3
- Nital 2
- Alcohol etilico
- Acetona
- Solución de CuSO_4 saturada
- Solución de HCL 10^{-3} N.
- Solución de H_2SO_4 10^{-3} N.
- Agua destilada
- Revolador para película D-76
- Revolador para papel HC-110
- Fijador rápido Kodak
- Alumina 1.0 μ
- Alumina 0.3 μ
- Alumina 0.05 μ
- Aceite de inmersión
- Resina 8016
- Catalizador
- Monomero de estireno
- Acelorador Naf. de cobalto

APENDICE B

Equilibrios pH vs. E para los sistemas

Fe-H₂O, Fe₃C-H₂O a 25°C

LINEA	EQUILIBRIO	E
a	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.00pH
b	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	1.23 - 0.06pH
1	$Fe^{+3} + 1e^- \rightarrow Fe^{+2}$	0.77v
2	$Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Fe^{+3} + 3H_2O$	3pH - 4.84 - Log(Fe ⁺³)
3	$Fe^{+2} + 2e^- \rightarrow Fe^0$	-0.44 + 0.03Log(Fe ⁺²)
4	$Fe(OH)_3 + 3H^+ + 1e^- \rightarrow Fe^{+2} + 3H_2O$	1.59 - 0.18pH
5	$Fe^{+2} + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+$	2pH + 13.29 - Log(Fe ⁺²)
6	$Fe(OH)_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow Fe^0 + 2H_2O$	-0.1 - 0.06pH
7	$Fe(OH)_3 + H^+ + 1e^- \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2O$	0.45 - 0.06pH
8	$Fe_3C \rightarrow 3Fe^{+2} + C_{(s)} + 6e^-$	-0.48 + 0.03Log(Fe ⁺²)
9	$Fe_3C + 3H_2O \rightarrow 3FeO_{(s)} + C_{(s)} + 6H^+ + 6e^-$	-0.08 - 0.06pH
10	$Fe^{+2} + C_{(s)} + H_2O \rightarrow FeO_{(s)} + C_{(s)} + 2H^+$	2pH + 5.0 - Log(Fe ⁺²)

APENDICE C

Fundamentos cinéticos

*Transferencia de carga en la interfase

La transferencia de carga en la interfase consiste en el intercambio de electrones entre el electrodo y la solución por medio de iones simples, complejos o moléculas neutras.

Esta transferencia de carga implica transformaciones químicas las cuales pueden llegar a ser controladas modificando la dirección, el grado y la velocidad de transferencia de electrones.

*Velocidad de las reacciones en la interfase

Para el estudio de la cinética electroquímica se parte del equilibrio termodinámico tal que, cuando se sumerge un electrodo en la solución electrolítica a un tiempo ($t=0$) se tiene:

$$\begin{aligned} & (\mu_{M^+})_{\text{sol.}} = (\mu_{M^+})_{\text{elec.}} \\ & y \quad (q_M) = (q_E) = 0 \\ & \Delta E = 0 \end{aligned}$$

Donde:

- $(\mu_{M^+})_{\text{sol.}}$ = Potencial químico de la solución
- $(\mu_{M^+})_{\text{elec.}}$ = Potencial químico del electrodo
- M^+ = Aceptor de electrones
- q_M = Carga del metal o electrodo
- q_E = Carga de la solución en la interfase
- ΔE = Diferencia de potencial

Cuando existe una diferencia en los potenciales químicos el gradiente de potencial actúa como la fuerza motriz en el proceso de difusión llevándose a cabo la reacción de transferencia de carga bajo un campo cero, cuya velocidad está dada por consideraciones cinético-químicas.

Esta velocidad depende de la frecuencia con la cual un ion, en el proceso de difusión, vence la barrera de energía potencial hasta alcanzar la energía de activación. Esto se muestra en la siguiente ecuación:

$$\vec{v}_q = (kT/h) C_M^+ \exp(-\Delta G^\circ/RT)$$

Donde: ΔG° = Energía libre estandar de activación cuando existe un campo eléctrico cero.

C_M^+ = Concentración del aceptor de electrones.

\vec{v}_q = Velocidad de reducción bajo un campo eléctrico cero. La flecha indica que es una reacción de reducción y el subíndice q indica que la reacción es química.

Una vez que la reacción de transferencia ocurre, el metal y la solución se cargan, produciéndose una diferencia de potencial debido a la separación de carga y por consiguiente crea un campo eléctrico.

Dicho campo afecta la velocidad de movimiento de las cargas, así, el trabajo realizado por el catión para vencer la barrera de energía potencial tiene que incluir el trabajo eléctrico.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Siendo la energía libre de activación total en presencia de un campo descrito por la siguiente ecuación:

$$\vec{\Delta G}^{\circ} = \vec{\Delta G}_q^{\circ} + \beta F \Phi_0$$

Donde: $\vec{\Delta G}_q^{\circ}$ = Energía libre estandar de activación cuando
 $\beta F \Phi_0$ = Contribución eléctrica para la energía libre de activación.

$\vec{\Delta G}^{\circ}$ = Energía libre estandar total de activación en presencia de un campo eléctrico.

La velocidad de reducción bajo un campo eléctrico esta dada por la siguiente ecuación:

$$\vec{v}_0 = (kT/n) C_M \exp(\vec{\Delta G}^{\circ}/RT) \exp(-\beta F \Phi_0/RT)$$

Al multiplicar la velocidad de reducción por la carga por mol de cargas positivas se obtiene la densidad de corriente de reducción, como lo muestra la siguiente ecuación:

$$\vec{i} = F \vec{v}_0 = F k_q C_M \exp(-\beta F \Phi_0/RT)$$

La ecuación anterior fue establecida por Butler-Volmer y simboliza la unión entre el campo eléctrico y la velocidad de la transferencia electrónica a través de la interfase.

Si éste campo dirigido estorba a la transferencia de carga de la solución al electrodo, se lleva a cabo la reacción en sentido opuesto, siendo la velocidad de reacción de oxidación descrita por la siguiente

ecuación:

$$j_0 = k_q C_A \exp[(1-\beta)FA\phi/RT]$$

Donde A es un donador de electrones.

*La interfase al equilibrio, la densidad de corriente de intercambio al equilibrio.

Si en la reacción descrita por la ecuación anterior existe una reversibilidad, debe de existir un punto tal que la velocidad de reducción sea igual a la velocidad de oxidación, y éste punto corresponde al potencial de equilibrio $\Delta\phi$ que es propio de cada interfase.

Cuando la interfase metal-solución se encuentra en equilibrio no existe corriente neta; sin embargo, las reacciones de reducción y oxidación ocurren a la misma velocidad, y las corrientes son designadas por un mismo término denominado densidad de corriente de intercambio al equilibrio; representado por la siguiente ecuación:

$$i_0 = \vec{i} = Fk_q C_M \exp(-\beta FA\phi/RT) = \overset{\leftarrow}{i} = Fk_o C_A \exp[(1-\beta)FA\phi/RT]$$

En cada electrodo de la celda electrolítica se establecen equilibrios dinámicos que representan a las reacciones que ahí se efectúan, cuyas velocidades parciales de corriente, una anódica ($i < 0$) y otra catódica ($i > 0$), cuya velocidad de reacción neta es la suma algebraica de éstas.

Este equilibrio puede ser perturbado al conectar un generador de voltaje externo y hacer pasar corriente eléctrica por el electrodo, y solo así es posible calcular la corriente eléctrica neta a través de cada interfase; y así tenemos:

$$\text{Para el ánodo: } i = |i_a| - |i_c| > 0$$

$$\text{Para el cátodo: } i = |i_c| - |i_a| < 0$$

El resultado es la polarización del electrodo, es decir, el desplazamiento del potencial de equilibrio del electrodo. A la diferencia entre el potencial del electrodo cuando circula corriente y el potencial de equilibrio se denomina sobrepotencial y esta dado por las siguientes ecuaciones:

$$\text{Para el ánodo: } \eta_a = \Delta\phi_a - \Delta\phi_{0,a}$$

$$\text{Para el cátodo: } \eta_c = \Delta\phi_c - \Delta\phi_{0,c}$$

$$\text{en general: } \Delta\phi = \Delta\phi_0 + \eta$$

De lo anterior y de la ecuación de densidad de corriente de intercambio al equilibrio, se deduce la expresión para el flujo de corriente al no equilibrio:

$$i = i_0 \{ \exp[(1-\beta)\eta F/RT] - \exp[-\beta\eta F/RT] \}$$

La ecuación anterior es llamada ecuación de Butler-Volmer y es la ecuación fundamental de transferencia de carga. Muestra que la densidad de corriente a través de la interfase metal-solución depende de la diferencia de sobrepotencial " η ".

***Aproximaciones de la ecuación de Butler-Volmer:**

Las consideraciones tomadas en cuenta hasta aquí fueron solamente el caso en que la reacción de transferencia es de un solo electrón en una sola etapa, sin embargo, para nuestro propósito no es suficiente.

La curva i vs. η resultante al graficar la ecuación anterior se asemeja a la gráfica de una función de seno hiperbólico; y podemos suponer como 0.5 el factor de simetría y tomando en cuenta los casos límites de la función seno hiperbólico:

- a) Cuando el valor de sobrepotencial η es pequeño se llama aproximación de bajo campo; se establece bajo las siguientes condiciones:

Tomando en cuenta que: $(F\eta/2RT) \ll 1$

se tiene que: $\sinh(F\eta/2RT) \approx (F\eta/2RT)$

y reduciendo la ecuación de flujo de corriente al no equilibrio a la siguiente expresión:

$$i = i_0 \exp(F\eta/RT)$$

- b) La segunda es llamada aproximación de alto campo; esto es cuando el valor de η es grande, bajo las siguientes condiciones:

como $\exp(F\eta/2RT) \gg \exp(-F\eta/2RT)$

por tanto $2\sinh(F\eta/2RT) \approx \exp(F\eta/2RT)$

por lo que $i = i_0 \exp(F\eta/2RT)$

Por medio de esta aproximación se puede deducir la relación de Tafel:

$$i = i_0 \exp[(1-\beta)F\eta/RT]$$

Si lo sacamos logaritmos y reorganizando obtenemos:

$$\eta = [-2.303RT/(1-\beta)F] \text{Log} i_0 + [2.303RT/(1-\beta)F] \text{Log} i$$

llegando a la ecuación de Tafel:

$$\eta = a + b \text{Log} i$$

Donde: $a = [-2.303RT/(1-\beta)F] \text{Log} i_0$

$$b = 2.303RT/(1-\beta)F$$

APENDICE D

Técnicas usadas para las Pruebas de Corrosión

*Extrapolación de Tafel

Esta técnica es especialmente utilizada para determinar la velocidad de corrosión dada su sencillez y rapidez. Se describe en términos de la teoría cinética de corrosión.

Para construir la curva la superficie metálica se polariza 1300mv. en la dirección anódica y 700mv. en la dirección catódica, con respecto al potencial de corrosión, la corriente resultante se grafica en escala logarítmica contra el potencial aplicado.

La pendiente de la región lineal, aproximadamente cuando $\eta > 120$ mv. alrededor del potencial de corrosión, se conoce como la constante de Tafel dada en mv./década; y una proyección de la región lineal de las pendientes anódica y catódica definen la corrosión en la intersección con el potencial de corrosión.

Las curvas anódica y catódica quedan descritas por la ecuación de Tafel que es la siguiente:

$$\eta = B \log(i/i_c)$$

Donde: η = Sobrepotencial, diferencia entre el potencial de la muestra y el potencial de corrosión.

B = Constante de Tafel (mv./década).

i: Corriente a sobrevoltaje $i(AA)$.

i_c : Corriente de corrosión.

En base a la densidad de corriente de corrosión, la densidad del acero y de acuerdo con la ley de Faraday:

$$Q = (nFW)/M$$

Donde: Q = Coulombs (C).

n = Número de electrones involucrados en la reacción electroquímica.

F = Constante de Faraday (96487 C/eq.).

W = Peso de la especie electroactiva.

M = Peso molecular de la especie electroactiva.

Con todos estos datos es posible calcular la velocidad de corrosión en las unidades comunes de mm/año.

*Resistencia a la polarización R_p

La grafica de resistencia a la polarización es usada para determinar la rapidez de corrosión y se realiza mediante la aplicación de un barrido de potencial controlado en un pequeño rango; típicamente ± 25 mv. con respecto al potencial de corrosión.

La pendiente de la función corriente-potencial, es llamada resistencia a la polarización y queda descrita por la siguiente ecuación:

$$\Delta E / \Delta i = (\beta_a \beta_c) / [2.31 i_c RT (\beta_a + \beta_c)]$$

Donde: $\Delta E / \Delta i$ = Variación del potencial con respecto a la corriente (mv./mA).

β_a, β_c = Constantes de Tafel anódica y catódica.

i_c = Corriente de corrosión.

La ventaja de ésta técnica es que la superficie del material no se considera afectada ya que el rango de potencial barrido, no se aleja mucho del potencial de corrosión, además de ser una estimación rápida de la velocidad de corrosión.

*Curvas potenciodinámicas de polarización

La polarización potenciodinámica es la caracterización de un espécimen metálico por medio de su relación E vs. i.

Cuando un metal se somete a un medio corrosivo ocurren procesos de reducción y oxidación sobre su superficie; normalmente la muestra se oxida y el medio o solvente es reducido.

En un medio ácido los iones H^+ son reducidos, la muestra debe actuar como cátodo y ánodo. Ambas corrientes anódicas y catódicas ocurren sobre la superficie del metal.

Esta técnica consiste en que el potencial de la muestra es ligeramente barrido en la dirección anódica, es decir, la muestra es polarizada ligeramente en la dirección positiva al potencial de

corrosión, y consecuentemente la corriente anódica predomina a expensas de la corriente catódica.

Experimentalmente uno mide las características de polarización graficando la respuesta de corriente como función del potencial aplicado, usualmente graficadas como $\log i$ vs. E , donde una grafica de éste tipo da información acerca de:

- a) Facilidad del material a una pasivación espontánea en un medio en particular.
- b) El intervalo de potencial en el cual la muestra permanece pasiva.
- c) La rapidez de corrosión en la región pasiva.

*Curvas de resistencia a la polarización por picaduras.

Una medida de la resistencia a las picaduras es la determinación de los potenciales críticos E_{np} y E_{pr} o potencial de nucleación de picaduras y potencial de protección respectivamente.

La forma usual de obtener tales potenciales es por medio de la curva potenciocinética.

En la técnica usada se efectúa un barrido controlado de potencial alrededor del potencial de corrosión y extendiendolo a algún punto mas allá de la vecindad de la corriente anódica.

En la gráfica de E vs. $\log |i|$ se observa un "chilpote" o punto en el cual la corriente empieza a incrementarse muy rápidamente con

el potencial aplicado.

Este barrido es seguido por un potencial aplicado en forma reversible hasta el potencial final, generalmente intermedio entre el vértice y el potencial de corrosión. El potencial en el cual el barrido catódico intersecta al barrido anódico es llamado potencial de protección.

En esta gráfica se aprecia que el campo de variabilidad de los potenciales se divide en zonas bien definidas, de donde se obtienen datos de la probabilidad de la aparición de picaduras. (Fig. VIII D1)

-Cuanto mayor sea la diferencia $E_{np} - E_{corr}$, mayor es la resistencia al picado y menos probabilidades de su aparición.

-Si $E_{pr} > E_{corr}$, el material tendrá capacidad de regenerar la capa de pasivación ante una ruptura eventual de la misma y la repasivación será tanto más fácil cuanto mayor sea la diferencia.

-Si $E_{pr} < E_{corr}$, una vez destruida la pasivación el metal o aleación permanecerá en estado activo y las picaduras crecerán sin interrupción.

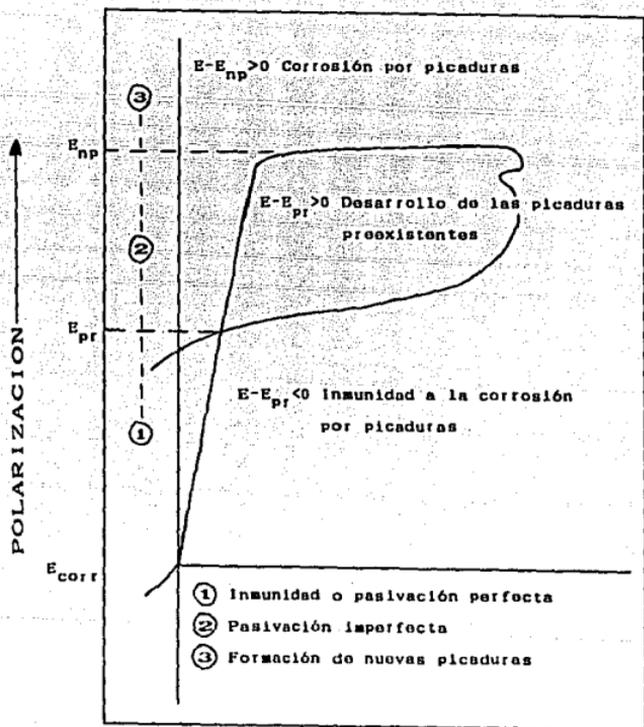


Fig. VIII(D).-Curva cíclica de resistencia a la polarización por picaduras.