

19
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**CORROSION EN BAINITA SUPERIOR E INFERIOR
PARA LOS ACEROS 1015, 1045, 1060,
1090 y 4140.**



EXAMEN DE PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

P R E S E N T A :

JUAN RAFAEL SANCHEZ PEÑA

MEXICO, D. F.

1993.

TECIS CON
FALLA DE ORIGEN



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.

INDICE

CAPITULO	PÁGINA
I.- RESUMEN	1
II.- INTRODUCCIÓN	3
- ASPECTOS METALÚRGICOS DE LA CORROSIÓN	
- EL TRATAMIENTO TÉRMICO Y SU EFECTO SOBRE LA CORROSIÓN	
III.- BASES TEÓRICAS	9
- EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO Fe-C	
- LÍNEAS DE TEMPERATURAS CRÍTICAS	
- TRATAMIENTOS TÉRMICOS	
- LA TRANSFORMACIÓN PERLÍTICA	
- LA TRANSFORMACIÓN BAINÍTICA	
IV.- CORROSIÓN	20
- PRINCIPIOS TERMODINÁMICOS	
- PRINCIPIOS CINÉTICOS	
V.- TRABAJO EXPERIMENTAL	32
- METALURGIA FÍSICA (TRATAMIENTOS TÉRMICOS)	
- CORROSIÓN (MEDICIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN)	
VI.- RESULTADOS, DISCUSIONES Y CONCLUSIONES	45
VII.- BIBLIOGRAFÍA	68

FIGURAS:	PÁGINA
Fig. 2.1.- Estructuras Cristalinas Metálicas	7
Fig. 2.2.- Límite de grano en un metal policristalino	8
Fig. 3.1.- El diagrama de fases hierro-carbono	11
Fig. 4.1.- Ilustración esquemática de la reacción anódica del hierro.....	22
Fig. 4.2.- Ejemplo de diagrama de Evans	27

FIGURAS:	PÁGINA
Fig. 4.3.- Método de extrapolación para determinar el diagrama de Evans	31
Fig. 4.4.- Distribución experimental para determinar las curvas de polarización	31
Fig. 5.1.- Diagrama isotérmico del acero 1015	37
Fig. 5.2.- Diagrama isotérmico del acero 1045	37
Fig. 5.3.- Diagrama isotérmico del acero 1060	39
Fig. 5.4.- Diagrama isotérmico del acero 1090	40
Fig. 5.5.- Diagrama isotérmico del acero 4140	41
Fig. 5.6.- Esquema del electrodo de trabajo	43
Fig. 5.7.- Montaje del equipo de corrosión	44

TABLAS	PÁGINA
Tabla 3.1.- Propiedades mecánicas de un acero 1095 tratado térmicamente por tres métodos	18
Tabla 3.2.- Composición y características de las sales usadas en bainitizado	19
Tabla 5.1.- Análisis químicos de los aceros tratados	33
Tabla 5.2.- Temperaturas y tiempos de austenización	34
Tabla 5.3.- Temperatura y tiempo aplicados a los diferentes tipos de acero que se utilizaron en el estudio ..	35
Tabla 6.1.- Resultados de las pruebas de velocidad de corrosión en ácido clorhídrico para la bainita inferior	47
Tabla 6.2.- Resultados de las pruebas de velocidad de corrosión en ácido clorhídrico para la bainita superior	47
Tabla 6.3.- Resultados de las pruebas de velocidad de corrosión en ácido sulfúrico para la bainita inferior	48

TABLAS**PÁGINA**

Tabla 6.4.- Resultados de las pruebas de velocidad de corrosión en ácido sulfúrico para la Bujinta superior	48
---	----

GRÁFICOS**PÁGINA**

Gráfica 6.1.- El potencial de corrosión obtenido en los diferentes tipos de acero.....	59
--	----

Gráfica 6.2.- Velocidad de corrosión en ambos medios para los aceros estudiados (gráfica de línea)	60
--	----

Gráfica 6.3.- Velocidad de corrosión en ambos medios para los aceros estudiados (gráfica de barras)	61
---	----

Fotomicrografías de los aceros estudiados de la página 49 a la 58.

CAPITULO I

RESUMEN

RESUMEN

El objetivo del presente estudio es el observar el comportamiento de la microestructura bainítica ante medios agresivos como el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico, en diferentes aceros. Se partió de barras de aceros SAE 1015, 1045, 1060, 1090, y 4140 estiradas en frío de 1 pulgada de diámetro y se cortaron redondos de media pulgada; se aplicaron tratamientos isotérmicos que a continuación se detallan:

Acero	Temperatura I-Tiempo (Grados C-segundos)	Temperatura II-Tiempo (Grados C-segundos)
1015	450 - 1000	500 - 200
1045	350 - 1000	450 - 200
1060	300 - 2000	420 - 200
1090	270 - 5000	420 - 2000
4140	375 - 5000	450 - 5000

Estos tratamientos se hicieron con la finalidad de obtener una microestructura bainítica. La temperatura I se ajusto para obtener bainita inferior y la temperatura II bainita superior.

Después los especímenes sometidos a tratamientos térmico se les hizo la prueba de velocidad de corrosión en dos medios distintos: uno con ácido sulfúrico y el otro con ácido clorhídrico, ambos a un pH de 3.

En general se obtuvieron bajas velocidades de corrosión en todos los aceros. En los aceros al carbón (1015, 1045, 1060 y 1090) no hubo diferencia significativa en la velocidad de corrosión entre ellos, solamente el 4140 se diferencio al tener una velocidad de corrosión mas elevada. Con respecto a la bainita inferior y superior no hubo diferencia significativa en la velocidad de corrosión en todos los aceros. En cuanto a los medios de corrosión el ácido sulfúrico demostró que su ataque es mayor que el del ácido clorhídrico, al obtener mayores velocidades de corrosión.

CAPITULO II
INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

ANTECEDENTES

LOS ASPECTOS METALÚRGICOS DE LA CORROSIÓN

Los metales y sus aleaciones son sólidos cristalinos. Esto es, los átomos de un metal están arreglados de una manera regular y en cadenas repetitivas. Los tres arreglos cristalinos de los metales se ilustran en la figura 2.1. El hierro y el acero tienen una estructura cúbica de cuerpo centrado, los aceros austeníticos inoxidables son cúbicos de cara centrada y el magnesio posee una estructura hexagonal compacta. Las propiedades metálicas difieren de aquellos otros sólidos cristalinos como son los cerámicos y las sales químicas. Los metales son dúctiles (pueden ser deformados plásticamente sin que se fracturen) y son buenos conductores de la electricidad y el calor. Esas propiedades resultan de los enlaces no direccionales del metal -cada átomo está enlazado a muchos átomos vecinos.

Cuando un metal solidifica después de su fundición, los átomos, se distribuyen al azar en el estado líquido, se arreglan a sí mismos en una cadena cristalina. Sin embargo, este ordenamiento empieza en muchos puntos en el líquido, y esos bloques de cristales se unen formando su límite. Cuando el metal ha solidificado y se ha enfriado, entonces habrá numerosas regiones desequilibradas entre cada grano. Esas regiones son llamadas límites de grano. La figura 2.2 muestra esto usando una representación bidimensional de un límite de grano. La estructura de la figura 2.2 es un esquema idealizado de la región de límite de grano. En realidad esta región se relajara bajo la acción de las altas tensiones, debidas al desajuste para producir un fila de dislocaciones de borde, espaciadas una distancia D (distancia entre dislocaciones de borde) (13). Puesto que la configuración mas estable del metal es su red cristalina particular, límites de granos y áreas de alta energía y estos más activos químicamente. Aquí los límites de grano son usualmente atacados mas rápidamente que las caras de los granos cuando son expuestos a un corrosivo. El ataque metalográfico, en la mayoría de los casos, depende de esta diferencia en la reactividad química para desarrollar el contraste entre granos.

Las aleaciones son mezclas de dos o mas metales o elementos. Hay dos clases de aleaciones: homogéneas y heterogéneas. Las aleaciones homogéneas son soluciones sólidas. Esto es, los componentes son completamente solubles uno en otro y el material tiene solo una fase (como el acero inoxidable 18-8, donde el hierro, Níquel, Cromo y Carbono son disueltos completamente y la aleación tiene una composición uniforme). Las aleaciones heterogéneas son mezclas de dos o mas fases separadas. Los componentes de

tales aleaciones no son completamente solubles y existen como fases separadas. La composición y estructura de esas aleaciones no son uniformes (como ejemplo tenemos un acero bajo en carbono, donde el Carbono se combina con algo de Hierro para formar carburo de hierro, el cual aparece usualmente formando laminas). Cada tipo de aleación tiene ventajas y desventajas. Las aleaciones homogéneas son generalmente más dúctiles y tienen una resistencia mas baja que una aleación heterogénea. La selección entre estos dos tipos de aleaciones depende de las propiedades mecánicas deseadas. Las aleaciones homogéneas son usualmente mas resistentes a la corrosión que las aleaciones heterogéneas, puesto que los efectos galvanicos de acoplamiento no se presentan.

Otras diferencias en el metal pueden ser de naturaleza química, metalúrgica o mecánica. Ejemplos son impurezas tales como óxidos y otras las inclusiones, orientaciones de granos, cadenas de dislocaciones, diferencias en composición de la microestructura, fases precipitadas, etc. (1)

EL TRATAMIENTO TÉRMICO Y SU EFECTO SOBRE LA CORROSIÓN.

Como se sabe los aceros en su gran mayoría son aleaciones heterogéneas, ya que tienen presencia de distintas fases además de que los límites de grano, impurezas como inclusiones, etc., todos estos elementos tienen una gran influencia en el comportamiento de disolución de un acero (2).

Se ha encontrado que la rapidez de corrosión de los aceros en un medio agresivo, depende de la distribución del carburo de hierro en la aleación, en particular, la rapidez de corrosión se incrementa conforme disminuye el espacio interlaminar promedio de la perlita (3).

Los estudios que se han realizado se limitan a estudiar solo el comportamiento de la ferrita y la cementita ante medios corrosivos como el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico coincidiendo en que el carburo de hierro actúa como cátodo eficientemente disperso en una matriz ferrítica, la cual actúa como ánodo (2, 4).

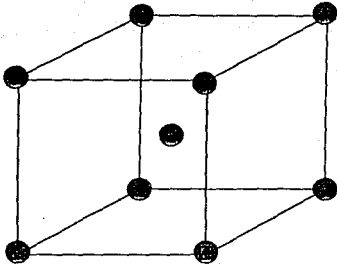
Se ha dicho que en la mayoría de los casos donde la difusión de oxígeno y la reducción catódica controlan la rapidez de corrosión en el acero, el efecto del tratamiento térmico es mínimo; pero bajo condiciones de inmersión en soluciones ácidas, el tratamiento térmico y mecánico pueden reflejar diferencias significativas en la velocidad de corrosión para un acero de composición determinada (5).

Los tratamientos térmicos se usan para dar a las aleaciones una microestructura determinada y esta a su vez para obtener propiedades mecánicas requeridas tales como: resistencia, ductilidad, dureza, etc.

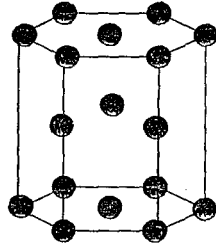
E. Heyn y O. Bauer hicieron estudios sobre lo anterior (6), pero hasta la fecha no existen los elementos suficientes que aclaren el comportamiento de las microestructuras del acero como el de la bainita en presencia de ácidos agresivos como lo son el sulfúrico y el clorhídrico.

Un antecedente para aclarar dicho comportamiento es la tesis que se realizó para obtener el título de Ingeniero Químico Metalúrgico llamada "Relación Microestructura-Comportamiento ante la Corrosión en los Aceros 1045 y 1060 en Diferentes Estados de Tratamiento Térmico" realizado por Roberto Manuel López Legorreta en el año de 1991 (7).

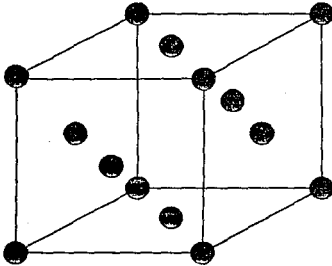
La finalidad del presente trabajo es observar la relación que tiene las microestructuras bainíticas (donde el espacio entre el carburo de hierro y la ferrita es menos que en la perlita) ante la corrosión de los aceros SAE 1015, 1045, 1060, 1090, y 4140.



Cubica de Cuerpo Centrado

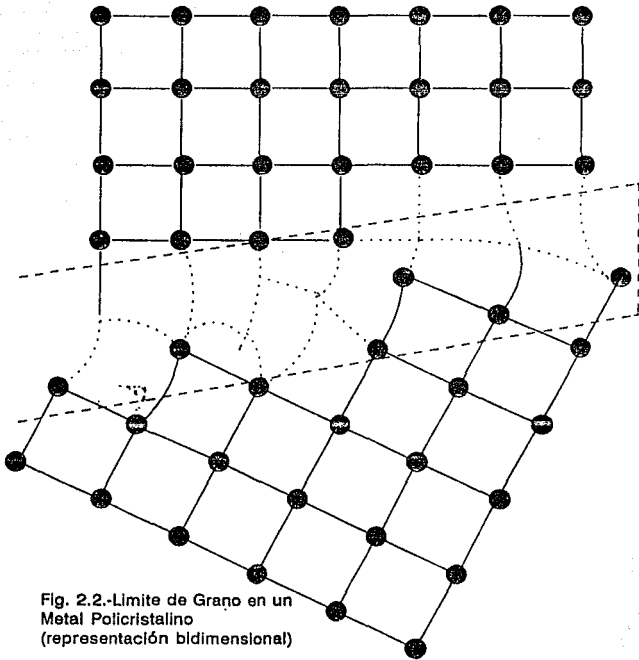


Hexagonal Compacto.



Cubico de Caras Centradas

FIG. 2.1.-Estructuras Cristalinas Metálicas.



CAPITULO III
BASES TEÓRICAS

III.- ASPECTOS DE METALURGIA FÍSICA

3.- FASES EN ACEROS

3.1. EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO Fe-C

Los aceros son aleaciones de hierro con carbono y si no tienen agregado ningún aleante especial, se llaman aceros al carbono. También los aceros incluyen el extremo rico en hierro del diagrama Fe-C hasta 2% de carbono. Por encima del 2% y hasta 6.67% de carbono están comprendidos los hierros fundidos o fundiciones de hierro.

La figura 3.1 muestra el diagrama de fases Fe-C desde 0% hasta 5.0% de carbono. En el extremo izquierdo del diagrama hay una descomposición peritética a 1495 grados celsius la cual da origen a la fase gamma, que es la solución sólida, cúbica de caras centradas, de carbono en hierro, con una solubilidad máxima de 2.11% a 1148 grados celsius. Esta temperatura coincide con una transformación eutéctica, y el eutéctico tiene una composición de 4.3% de carbono. Es decir, por encima de 1148 grados celsius y entre 2.11 y 6.67% de carbono se tendrá una mezcla de fases sólida y líquida. A medida que disminuye la concentración de carbono por debajo de 2.11% de carbono, la temperatura a la cual comienzan a fundir las aleaciones va aumentando según la línea JA.

A la temperatura de 727 grados celsius hay una reacción eutectoide con una concentración de 0.77% de carbono. Esta transformación es la descomposición de una fase sólida gamma y en dos fases sólidas nuevas: ferrita (alfa) y cementita (Fe_3C).

En la figura 3.1 se muestran distintas zonas en que se divide el diagrama Fe-C. La fase delta, de alta temperatura tiene menor importancia industrial. La zona de solución gamma, llamada también austenita, desaparece por debajo de 727 grados celsius pero puede ser retenida hasta temperatura ambiente por el agregado de aleantes.

Sin embargo, si se enfría lentamente una aleación desde el rango austenítico, es decir, desde una temperatura por encima de la línea GEJ, esta austenita se descompone en cristales primarios y eutectoide, según la composición química. Por debajo de la línea PES y su prolongación, hasta alcanzar la composición del intermetálico (Fe_2C), todas las aleaciones tendrán presente en su estructura un eutectoide llamado perlita, si es que el enfriamiento ha sido lo suficientemente lento.

El eutectoide es una mezcla de cristales de solución sólida alfa, con una concentración máxima de carbono en solución de

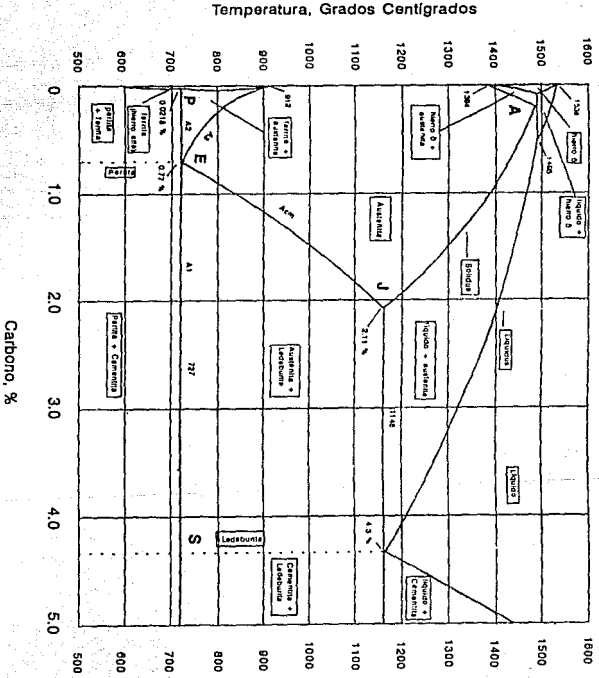


Fig. 3.1.- El Diagrama de Fases hierro-carbono

0.025%, llamada ferrita y de cristales de intersticial con 6.67% de carbono, llamado cementita o carburo de hierro (Fe_3C) (8).

3.2.- Líneas de temperaturas críticas

Supóngase, como se hizo hasta ahora, que los calentamientos y los enfriamientos en los aceros se realizan lentamente como para que no se retengan fases. De esta manera, la estructura resultante será siempre la de equilibrio.

Industrialmente se conoce como A_3 la línea que marca el comienzo de la descomposición austenítica en los aceros hipoeutectoides, mientras que la línea A_{cm} es el comienzo de la descomposición austenítica en los aceros hipereutectoides y esta denominación proviene de la separación de la cementita.

La línea que marca el final de la descomposición austenítica se llama A_1 . En todas las transformaciones que suceden en las aleaciones cuando están solidificadas hay una diferencia en las líneas A_3 , A_{cm} y A_1 , ya sea que éstas se determinen por calentamiento o por enfriamiento.

Las líneas obtenidas por calentamiento agregan a su denominación una c (de chauffage, en francés, calentamiento) y las determinadas por enfriamiento agregan una r (de refroidissement, en francés, enfriamiento). Las curvas de calentamiento están siempre por encima de las curvas de equilibrio, mientras que las de enfriamiento están siempre por debajo de las de equilibrio.

3.3.- Tratamientos térmicos.

Casi todos los tratamientos térmicos de aceros comienzan con un tratamiento térmico de austenización, es decir, calentándolos hasta una temperatura superior a la crítica para que su estructura sea completamente austenítica. En términos generales para alcanzar dicha temperatura de austenización, mientras más lento y uniforme sea el calentamiento, menor será el daño que puede sufrir el material en cuanto a fisuramiento o agrietamiento.

La temperatura de austenización varía con la concentración de carbono del acero pero, como regla general, se elige la temperatura 50 grados celsius por encima de la temperatura crítica correspondiente a la composición de la aleación. El tiempo de duración de la austenización varía con la temperatura elegida y con la concentración de carbono ya que la austenita resultante deberá ser homogénea en concentración.

Cuando el material se trata a temperaturas de austenización bajas no es posible borrar completamente la diferencia de concentración que corresponde a las primitivas fases ferrita (0.025% C) y cementita (6.67% C). Para formar austenita, el carbono debe

migrar de las zonas que eran cementita hacia las zonas que fueron ferrita (8).

3.4.- La transformación perlítica

La velocidad de enfriamiento determina la estructura metalográfica y las propiedades, que resultan de la transformación de la austenita. Como el estudio de la transformación de la austenita en enfriamiento continuo, y a grandes velocidades es prolijo, en este apartado se analizará lo que sucede al transformar la austenita isotérmicamente, a diversas temperaturas, por debajo de la temperatura eutectoide; y ello, por analogía, ilustrará sobre los constituyentes que se forman a partir de la austenita con diversas velocidades de enfriamiento.

Cuando una austenita con 0.77% C es enfriada para su transformación isotérmica a una temperatura inferior a A_c , pero próxima a ella, la austenita se transforma en perlita.

Este proceso de formación de la perlita se realiza por nucleación y crecimiento; por tanto, las relaciones de temperatura y tiempo resultarán similares a las expuestas a propósito de la solidificación (9).

Cuanto más baja es la temperatura de transformación, tanto más pequeños son los núcleos de cementita y ferrita y por consiguiente, tanto menor es la separación entre láminas de la perlita y mayor su dureza.

Cuando la temperatura es muy baja, el C difunde con dificultad en el interior de la masa sólida y la velocidad de nucleación de cementita disminuye; tanto más baja sea la temperatura elegida para la transformación. Lo mismo sucede con respecto a la velocidad de crecimiento de los núcleos.

La velocidad de transformación (o porcentaje de austenita transformado isotérmicamente en función del tiempo) es el producto de las velocidades de nucleación y de crecimiento. Por tanto, la curva correspondiente al 1% de austenita transformada en perlita adoptará la forma típica de curva C y lo mismo sucederá para la curva correspondiente al 100% de austenita transformada. En general, el máximo vertical de esta curva no coincidirá con la misma temperatura de transformación isotérmica que el máximo vertical de la curva de 1% de austenita transformada.

Según sean las temperaturas de transformación isotérmica, la perlita adopta morfologías diferentes que suelen conocerse por los nombres de perlita gruesa, perlita fina (a veces denominada sorbita) y trostita (estas denominaciones ya no se usan en América, pero en literatura europea se siguen utilizando) (9).

Perlita normal y gruesa: formada entre 650 y 727 grados celsius, esta constituida por láminas alternas de ferrita y cementita separadas entre sí 0.25-0.5 micras. Su carga a la rotura es de unos 80 kilogramos por milímetro cuadrado (9).

Perlita fina: formada en la zona de 600 y 650 grados celsius, está constituida por laminillas separadas entre 0.1 y 0.2 micras, aproximadamente. La resistencia de la perlita fina suele estar comprendida entre 90 y 140 kilogramos por milímetro cuadrado. Tiene una resistencia similar a la de la martenita revenida; pero, por la menor finura en la dispersión de cementita, su límite de fatiga es más bajo (9).

Trostita: para temperaturas de transformación isotérmica menores (entre 500 y 600 grados celsius), la austenita se transforma en una perlita muy fina, prácticamente irresoluble al microscopio óptico con distancias interlaminares de 0.1 micras, aproximadamente, que suele denominarse trostita. Este agregado perlítico adopta formas nodulares, radiales, oscuras y se forma preferentemente en las antiguas juntas del grano austenítico. Sus propiedades físicas son intermedias entre la perlita fina y la bainita. Tiene una resistencia de 140 a 175 kilogramos por milímetro cuadrado. Su dureza esta comprendida entre 400 y 500 Brinell y el alargamiento entre 5 y 10% (9).

Transformación de austenitas no eutectoides: si la composición de la austenita inicial no fuera 0.77% de C, su descomposición por velocidades de enfriamiento no rápidas dará lugar primeramente a la aparición -por nucleación y crecimiento- de productos proeutectoides: ferrita o cementita, según sea el acero hipo o hipereutectoide.

En transformaciones isotérmicas, los proeutectoides aparecen igualmente dando una curva C de transformación. Si el acero es hipoeutectoide de C_1 % de carbono, formará el constituyente proeutectoide, ferrita, para temperaturas comprendidas entre A_3 y A_2 . Únicamente cuando la temperatura es menor que A_2 puede tener lugar la reacción perlítica: después de un tiempo de incubación t_1 la austenita empieza a descomponerse produciéndose al principio ferrita proeutectoide; hasta que, al cabo de cierto tiempo t_2 (que corresponderá al de incubación de la reacción perlítica), empieza la transformación de la austenita en perlita, terminando la transformación al cabo de un tiempo t_3 .

Para temperaturas de transformación inferiores a las que corresponde a la nariz perlítica (el máximo vertical), la austenita de C_1 % de carbono suele transformarse directamente, sin formación previa de ferrita proeutectoide.

Análogas consideraciones pueden hacerse en el caso de los aceros hipoeutectoides, la curva C que precede a la transformación

perlítica, corresponde a la formación de cementita proeutectoide (9).

3.5.- La Transformación Bainítica

En 1930, Bain & Davenport, estudiando las transformaciones isotérmicas de la austenita, pusieron de manifiesto un tipo de transformación que tiene lugar a temperaturas menores que las de la zona perlítica; y que se conoce con el nombre de reacción bainítica.

Al efectuar la transformación por enfriamiento isotérmico de un lote de probetas previamente austenizadas, se comprende que cuando la temperatura de transformación es inferior a las correspondientes a la zona perlítica, la baja difusividad del C en la austenita a esa temperatura, impedirá que los átomos de carbono emigren por difusión para concentrarse en determinadas regiones y dar gérmenes de cementita.

Sin embargo, la austenita a dicha temperatura está muy alejada de sus condiciones de equilibrio -que corresponden a temperaturas más altas que A_0 - y experimenta, por tanto, una fuerza inductora para su transformación $\gamma \rightarrow \alpha$, debida al fuerte subenfriamiento. Este salto térmico entre temperaturas superiores a A_3 y la temperatura de transformación isotérmica, puede ser suficiente para activar la formación de gérmenes de ferrita, por simple transformación alotrópica de la austenita. El constituyente inicial director de las transformaciones bainíticas es la ferrita (a diferencia de las transformaciones perlíticas en que el constituyente director se considera que es la cementita).

En lo que sigue denominaremos T_5, T_6, T_7 y T_8 a una temperatura inferior a las de transformación perlítica y tales que $T_5 > T_6 > T_7 > T_8$. A la temperatura T_5 la formación de ferrita, con simultánea expulsión de carbono, que va a localizarse en la austenita no transformada, se ve acompañada de un rápido crecimiento de la ferrita que engloba progresivamente zonas austeníticas enriquecidas en carbono y por ello, más γ -genas. Estas zonas austeníticas se transforman posteriormente en ferrita y gránulos de cementita formados preferentemente en la intercara austenita \rightarrow ferrita de las zonas englobadas (aunque algunos de ellos pueden precipitar en el interior de dichas zonas). Esta estructura aparece más fácilmente en enfriamientos continuos que en isotérmicos y es frecuente en los aceros de bajo contenido de carbono. Es una estructura muy desfavorable para el maquinado.

A la temperatura T_6 el carbono expulsado por la ferrita difunde y enriquece la masa de austenita de un modo general; pero el crecimiento de la ferrita es menos rápido y no engloba zonas de austenita. Como el carbono estabiliza a la austenita, la reacción se detiene al cabo del tiempo y aparecen agujas de ferrita sobre un fondo de austenita no transformada aún.

Esta estructura suele denominarse constituyente X de Davenport y aparece claramente en algunos aceros aleados. Es bastante parecida -aunque con agujas de ferrita más finas- a la estructura de Widmanstätten. La formación del constituyente X se acentúa cuando la austenita es de grano grande.

Si la transformación isotérmica tuviera lugar a T_7 , se formarían también gérmenes de ferrita; pero el carbono expulsado difunde con más dificultad y no enriquece de modo general toda la masa de la austenita. La ferrita formada crece como aguja rechazando el exceso de carbono sobre sus flancos y da lugar a la aparición de cementita en el interior de la austenita adyacente. Esta, al empobrecerse en carbono, se transforma en ferrita, con lo que las primeras agujas de ferrita se desarrollan luego lateralmente en detrimento de la austenita empobrecida en C (9).

Como la cementita no aparece hasta al cabo de un tiempo, las iniciales agujas de ferrita pueden crecer hasta tener dimensiones relativamente importantes. Por esta razón, cuando la cantidad de C acumulado en la austenita adyacente es suficiente para producir la precipitación de cementita, el bastoncillo de cementita formado -aunque sólo es visible al microscopio electrónico- suele ser grande. Todo ello origina la formación de una estructura que cuando se observa a 1000 aumentos, presenta un aspecto similar a plumas. A este tipo de constituyente se le da el nombre de bainita superior. Al microscopio electrónico, se resuelven los carburos precipitados casi paralelos al eje de la aguja de ferrita y alargados.

Si la temperatura de transformación isotérmica fuera aún más baja a T_8 , la difusión del carbono sería más dificultosa y éste ni siquiera podría recorrer las pequeñas distancias a que se ha aludido en el caso de la bainita superior.

A la temperatura T_8 se forma una plaqueta delgada de ferrita, sobresaturada de carbono, y crece en su propio plano con precipitación de carburo en su interior, sobre los planos (110) de dicha ferrita. El constituyente formado recibe el nombre de bainita inferior.

Existen verdaderas relaciones epitaxiales entre la fase austenítica y la ferrita formada en la bainita inferior:



Relación de Kurdjumov



El intervalo de temperaturas en que los gérmenes de ferrita son constituyentes directores de la transformación de la austenita, recibe el nombre de zona bainítica. Las curvas de 1% y 100% de bainita, son también curvas del tipo C.

La dureza de la bainita depende del contenido en carbono del acero y de la zona en que se haya formado; la bainita inferior es mas dura que la bainita superior.

Como orientación puede decirse que la dureza de la bainita suele oscilar entre 40 y 60 HRC. En algunos casos, sobre todo en aceros con alto contenido de carbono (0.6 a 0.7 %), la bainita inferior es mas resiliente -para igual dureza- que la estructura de martensita revenida.

El proceso de formación de la bainita inferior es muy semejante al de la formación de martensita, en la cual también se verifica la relación de Kurdjumov. Con la diferencia que, así como en la martensita el carbono queda retenido en una red "alfa distorsionada" (tetragonal) formada por cizallamiento de la fase gamma, en la bainita inferior también se produce cizallamiento, pero con expulsión simultánea de carbono. Una confirmación del cizallamiento que tiene lugar en la bainita inferior, son los efectos de relieve que se observan en una superficie pulida; en tanto que la ferrita proeutectoide y la ferrita perlítica no muestran estos efectos (9).

En algunos aceros se presenta una neta frontera de temperaturas entre las transformaciones perlíticas y bainíticas, y por ello Steven & Haynes (18) señalan una temperatura Bs, por debajo de la cual las transformaciones son bainíticas:

$$B_s (^{\circ}C) = 830 - 270(\% C) - 90(\% Mn) - 37(\% Ni) - 70(\% Cr) - 83(\% Mo)$$

Los mismos autores (18) señalan que Bs es válida con aproximación de +/- 25 grados celsius y 90% de intervalo de confianza, para aceros cuyas composiciones están comprendidas en los siguientes límites:

$$0.1 \text{ a } 0.55 \%C, 0.2 \text{ a } 1.7 \%Mn, \leq 5 \%Ni, \leq 3.5 \%Cr, \leq 1 \%Mo$$

3.5.1.-Bainitizado (también denominado Austempering) de los aceros (8)

Para realizar el bainitizado se procede de la siguiente manera:

1.- Se calienta el acero a la temperatura de austenización, habitualmente entre 790 y 870 grados celsius.

2.- Se temple a una baño mantenido a una temperatura constante entre 270 y 400 grados celsius.

3.- Se deja permanecer en este baño el tiempo necesario para que se complete la transformación bainítica.

4.- Se enfría hasta la temperatura ambiente en aire quieto.

En la tabla 3.1, se muestran las diferencias fundamentales entre un bainitizado, un temple interrumpido y un temple convencional. El principal objetivo del bainitizado es tener un aumento de la ductilidad y de la resistencia al impacto, con valores de dureza altos.

3.5.2.- Aceros para bainitizado (8)

La selección de aceros para bainitizado debe basarse en los diagramas TTT. Las tres consideraciones importantes son:

1.- La localización de la nariz de las curvas TTT y el tiempo disponible para sobrepasarla.

Tabla 3.1.- Propiedades Mecánicas de un acero SAE 1095 tratado térmicamente por tres métodos

Muestra	Tratamiento Térmico	Dureza	Impacto	Elongación
1	Temple en agua y rev.	53.0	16.27	0%
2	Temple en agua y rev.	52.5	18.98	0%
3	Temple interrumpido y revenido	53.0	37.96	0%
4	Temple interrumpido y revenido	52.8	37.96	0%
5	Bainitizado	52.0	61.01	11%
6	Bainitizado	52.5	54.23	8%

2.- El tiempo requerido para la transformación completa de austenita a bainita a la temperatura de bainitizado.

3.- Localización de la temperatura M_s

3.5.3.- Temperaturas de austenización (12)

Cuando la temperatura de austenización de un acero de alto carbono aumenta, su temperatura M_s disminuye debido a una más completa solubilización de los carburos. El efecto directo de los elementos de aleación sobre el punto M_s es mucho más pronunciado

que el efecto del carbono. Sin embargo, los elementos formadores de carburos, tales como Molibdeno y Vanadio, pueden retener carbono en forma de carburos e impedir la completa solubilidad del carbono.

La temperatura M_s en grados celsius, para un acero completamente austenitizado se puede obtener a partir de la fórmula:

$$M_s = 538 - [36 \times \%C] - [39 \times \%Mn] - [19 \times \%Ni] - [39 \times \%Cr]$$

3.5.4.- Medios de temple para bainitizado (8)

La sal fundida es el medio de temple de uso más común en el bainitizado debido a que: 1) transfiera rápidamente el calor; 2) elimina los problemas de la fase vapor en la etapa inicial del temple; 3) su viscosidad es uniforme sobre un intervalo grande de temperaturas; 4) su viscosidad es baja a la temperatura de bainitizado minimizándose así las pérdidas por arrastre; 5) permanece estable a la temperatura de operación y 6) es completamente soluble en agua, lo cual facilita las operaciones de limpieza subsecuentes.

La formulación y características de dos baños de sales usadas en bainitizado se muestran en la tabla 3.2. Las sales en el rango alto sólo son convenientes para el bainitizado, mientras que las sales que presentan un intervalo amplio de temperaturas se pueden usar bainitizado, temple interrumpido y sus modificaciones.

Tabla 3.2.- Composición y características de las sales usadas en bainitizado

Sal	Rango Alto	Rango Amplio
Nitrato de Sodio	45 - 44%	0 - 10%
Nitrato de Potasio	45 - 55%	50 - 60%
Nitrito de Sodio	37 - 50%
Punto de fusión Aprox.	215 g. celsius	135 g.celsius
Temperatura de trabajo	260-590	160-535

El baño de plomo se pueden usar también para un temple interrumpido pero su empleo se ha restringido por su alto costo inicial y su elevada densidad, que hace necesario el uso de un sistema para mantener las piezas sumergidas durante el tratamiento.

El aceite se emplea muy pocas veces para bainitizado debido a su inestabilidad térmica y porque presenta cambios de viscosidad a las temperaturas de bainitizado. Debido a la persistencia de su envolvente de vapor el aceite es un temple lento a elevadas temperaturas y presenta el peligro de incendio.

CAPITULO IV

CORROSIÓN

IV.-PRINCIPIOS DE CORROSIÓN

Definición: La corrosión metálica es el desgaste superficial que sucede cuando los metales se exponen a ambientes reactivos. Las reacciones de corrosión ocasionan que los metales regresen a sus menas originales (10).

La causa principal de todas las reacciones entre metales y el medio ambiente es una disminución en la energía libre del sistema como resultado de la reacción. Como base para estudiar el control de la velocidades de corrosión se consideran dos tipo principales de corrosión: la corrosión electroquímica, en la que interviene un líquido corrosivo y la oxidación a temperaturas elevadas, que se produce, generalmente, en ausencia de humedad (1). Solo se analizará el tipo de corrosión electroquímica por la naturaleza del trabajo expuesto.

4.1.-Principios Termodinámicos

El cambio en energía libre es una medida directa de la capacidad de trabajo o máxima energía eléctrica disponible en un sistema. Si el cambio en energía libre que acompaña la transición de un sistema de un estado a otro es negativo, esto indica una pérdida en energía libre y también la dirección en que se llevara a cabo la reacción en forma espontánea en el sistema.

El cambio de energía libre que acompaña una reacción electroquímica puede ser calculada de la siguiente ecuación:

$$\Delta G = -nFE \quad (1)$$

donde G es el cambio en energía libre, n es el número de electrones involucrados en la reacción, F es la constante de Faraday y E es igual al potencial de celda (1).

4.1.1.-Potencial de Electrodo: La esencia de la corrosión electrolítica consiste en una reacción anódica que implica la donación de electrones por el metal que se corroe. Una determinación eléctrica de la tendencia del metal a donar electrones puede servir por lo tanto, como un criterio básico de la facilidad de corrosión, expresada como potencial de electrodo del sistema que se corroe. En el esquema 4.1 por ejemplo, cuando un átomo de hierro pasa a la solución como un ión Fe^{++} , quedan dos electrones en la probeta de hierro y contribuyen a la creación de un potencial eléctrico. En relación con los valores cuantitativos de estos potenciales, es preciso tener en cuenta dos puntos importantes. En primer lugar, que la muestra metálica y su solución constituyen solamente la mitad de una pila completa y por lo tanto, debe elegirse una segunda semipila para formar un sistema electroquímico

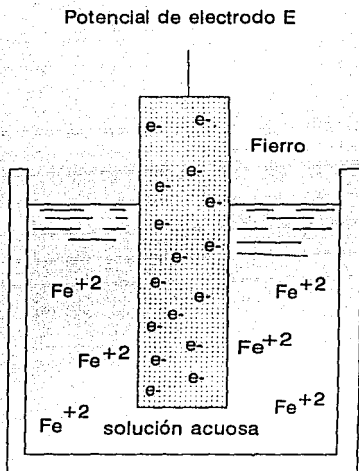


Figura 4.- Ilustración esquemática de la reacción anódica (de corrosión) $Fe = Fe (2+) + 2e^-$, mostrando el importante papel de los electrones liberados en la generación del potencial de electrodo

sobre el que se puedan realizar medidas. Generalmente se elige una semipila o semielemento normal de hidrógeno consistente en hidrógeno gaseoso a una atmósfera de presión, e iones hidrógeno H^+ , a una actividad igual a uno (concentración), en contacto con un electrodo de platino especialmente preparada. En la serie electromotriz en la que se toma al hidrógeno como referencia, puede apreciarse que la semipila (Fe, Fe^{++}) posee un valor normal de equilibrio, $E^\circ = 0.44$ voltios (11).

Para determinar el potencial de un sistema en el cual los reactivos no tienen actividad unitaria, la ecuación de Nerst puede ser empleada

$$E = E^\circ + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (2)$$

donde E es el potencial de semicelda, E° el potencial estándar de semicelda, R es la constante de las gases, T es la temperatura absoluta, F es la constante de Faraday, n es el número de electrones transferidos, a_{ox} y a_{red} son las actividades (concentración) de las especies oxidadas y reducidas.

En una reacción electroquímica la semicelda mas negativa o activa tendera a oxidarse y la semicelda mas positiva o noble tendera a reducirse.

De lo anterior se desprende que todos los metales con potenciales reversibles mas activos (negativos) que el hidrógeno tenderán a ser corroídos por soluciones ácidas.

La Termodinámica o mas específicamente los potenciales de semicelda, pueden ser usados para establecer un criterio en la corrosión. La corrosión no ocurrirá a menos que la dirección espontanea de la reacción indique oxidación del metal.

La aplicación de la Termodinámica en el fenómeno de la corrosión ha sido generalizada por medio de los gráficos potencial-pH. Estos se denominan diagramas de Pourbaix en honor del Dr M. Pourbaix que fue el primero que los sugirió.

Estos diagramas tienen las siguientes aplicaciones principales: 1) predecir la dirección espontanea de las reacciones, 2) estimar la composición de los productos de la corrosión y 3) predecir los cambios de ambiente en los cuales se prevendrían o reducirían los ataque corrosivos (1).

4.2.-Principios Cinéticos

Desde el punto de vista ingenieril, el mayor interés en la corrosión esta en la cinética o velocidad de corrosión. Los

sistemas corroyendose no están en equilibrio y además los cálculos termodinámicos no pueden ser aplicados.

Antes de continuar estos principios, varios términos útiles deberán ser definidos. Anodo se refiere a un electrodo en el cual un proceso de oxidación neta se lleva a cabo y Cátodo se refiere a un electrodo en el cual un proceso de reducción se lleva a cabo. Similarmente reacción anódica es sinónimo de reacción de oxidación y reacción catódica con reacción de reducción. La polarización puede ser definida como el desplazamiento del potencial de electrodo resultante de una corriente neta. La magnitud de la polarización es frecuentemente medida en términos de sobrevoltaje. El sobrevoltaje, usualmente representado como n , es una medida de la polarización respecto al potencial de electrodo. Esto es, el potencial en equilibrio de un electrodo es considerado como cero, y el sobrevoltaje es dado en términos de volts o milivolts mas ó menos con respecto a este cero de referencia.

4.2.1.-Densidad de Corriente de Intercambio: La rapidez de disolución puede expresarse como una densidad de corriente (A/m^2). En el potencial individual de equilibrio E_{eq} , este flujo de carga a través de la doble capa es el mismo en ambas direcciones, y se le llama la densidad de corriente de intercambio.

La relación entre la velocidad de la reacción de intercambio y la densidad de corriente puede ser derivada directamente de la ley de Faraday:

$$r_{ox} = r_{red} = \frac{i_o}{nF} \quad (3)$$

donde r_{ox} y r_{red} son las velocidades de oxidación y reducción en equilibrio, n y F ya fueron definidos previamente e i_o (1).

4.2.2.-Polarización por Activación: La polarización electroquímica esta dividida en dos tipos principales: polarización por activación y polarización por concentración. La polarización por activación se refiere a reacciones electroquímicas las cuales son controladas lentamente en la secuencia de la reacción. La relación entre la velocidad de reacción y el sobrevoltaje para la polarización por activación es:

$$\eta_a = \pm \beta \log \frac{i}{i_o} \quad (4)$$

donde η_a es el sobrevoltaje, β es una constante e i es la velocidad de oxidación en términos de la densidad de corriente. La ecuación anterior es llamada ecuación de Tafel y β es denominada

"pendiente B" o constante de Tafel (β representa la expresión $2.3 RT/nF$ alfa, donde R, T, n y F son términos descritos anteriormente y alfa es el coeficiente o factor de simetría (o de otra manera el coeficiente de transmisión)).

La ecuación de Tafel para la velocidad de oxidación es:

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_o} \quad (5)$$

donde i_a = densidad de corriente anódica y β_a es el coeficiente de Tafel anódico.

La ecuación de Tafel para la velocidad de reducción es:

$$\eta_c = \beta_c \log \frac{i_c}{i_o} \quad (6)$$

donde i_c = densidad de corriente catódica y β_c es el coeficiente de Tafel catódico.

4.2.3.-Diagrama de Evans: El diagrama de Evans lleva el nombre de su inventor Ulick Evans quien lo presentó por primera vez en 1929.

En resumen, el diagrama de Evans es una gráfica lineal del potencial contra la corriente o densidad de corriente. En el diagrama se grafican tanto la curva de polarización catódica para el proceso de reducción, esto es, el agente oxidante responsable de la corrosión, como la curva de polarización anódica para el proceso de disolución del metal. El punto de intersección (gráfico 2) de estas dos curvas proporciona la rapidez de ataque, medida en amperios o λ/m^2 dependiendo de la abscisa. Esto es, independientemente de las formas de las dos curvas de polarización y por lo general, es válido y aún cuando la transferencia de carga no es la que controla la velocidad. El diagrama de Evans ofrecen una útil demostración de la manera en que la velocidad de corrosión depende de la separación existente entre los potenciales individuales de equilibrio y de las pendientes promedio de las dos curvas. Mientras mas inclinadas sean estas, menor será la cantidad de corrosión, medida en función de corriente o de densidad de corriente.

En el punto de intersección de diagrama de Evans, es obvio que el número total de electrones generados por la disolución del metal debe balancear exactamente el número de electrones que son consumidos por el proceso de reducción catódica. Esto es, las corrientes anódica y catódica deben ser iguales al potencial de corrosión $E_{\text{corrosión}}$. Es por esta razón que el diagrama de Evans

se dibuja casi universalmente teniendo a la corriente como abscisa. Sin embargo, en las situaciones simples en las que las áreas anódica y catódica no son iguales o en las que se tiene una multiplicidad de procesos anódicos y catódicos. Sin embargo en las situaciones, simples en las que las áreas anódica y catódica son iguales entre sí e iguales al área nominal que presenta el componente hacia el ambiente, esto es, en los casos de corrosión uniforme (y sólo en estas circunstancias), las densidades de corriente anódica y catódica ($i = I/\text{área}$) son iguales al potencial de corrosión. Los diagramas E contra i , son entonces un caso especial de los diagramas E contra I. Los primeros poseen la ventaja de proporcionar una densidad de corriente $i_{\text{corrosión}}$ en el punto de intersección, como en la figura 4.2. Desde el punto de vista del ingeniero lo que se necesita es conocer la $i_{\text{corrosión}}$ en el punto de intersección, puesto que ésta es directamente proporcional a la intensidad de ataque corrosivo, expresado como la velocidad de adelgazamiento del componente (10) .

Una aplicación simple de la Ley de Faraday permite convertir la i de corrosión en la velocidad de desgaste metálico. Tomando a M_{Cu} como la masa molecular relativa (peso equivalente) del cobre, esto es, $\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}$ ó $0.06352/2$ kg/mol y a como la densidad del cobre, esto es 8980 kg/m^3 , la velocidad de desgaste es:

$$r = \frac{M_{\text{Cu}}}{\rho F} \times i_{\text{corrosión}}$$

$$= 3.4 \times 10^{-11} (i_{\text{corrosión}})$$

y puesto que la i de corrosión para el cobre en agua natural aerada, es solamente alrededor de 10^{-2} A/m^2 , se tiene que r es aproximadamente igual a $3.4 \times 10^{-13} \text{ m/s}$. Este número parece infinitamente pequeño y así, es mucho más práctico expresar esto en unidades de "ingeniería" de milímetros por año (mm/año) multiplicando por 3.2×10^{10} . De este modo se tiene:

$$\frac{r}{\text{mm/año}} = 3.2 \times 10^{10} \frac{M_{\text{Cu}}}{\rho F} \times \frac{i_{\text{corrosión}}}{\text{A/m}^2} \quad (7)$$

y la rapidez de desgaste del cobre es entonces casi 10^{-2} mm/año . Es conveniente recordar el acuerdo numérico fortuito entre la densidad de corriente en A/m^2 y la velocidad de corrosión en mm/año, puesto que el cociente M/ρ para muchos metales de interés en ingeniería es aproximadamente constante (alrededor de $3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$) - (11)-:

$$A/m^2 = \text{mm/año} \quad (8)$$

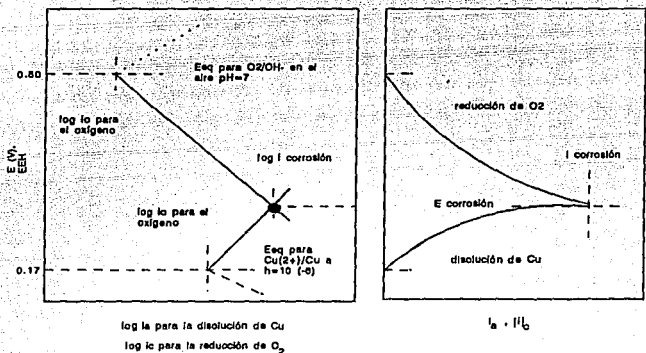


Figura 4.2.- Diagrama de Evans para una celda de corrosión en la cual las áreas anódica y catódica son iguales y se despreja la resistencia del electrolito. La intersección de las curvas anódica y catódica en el diagrama LD da la rapidez de corrosión (densidad de corriente) y el potencial de corrosión. Cuando las áreas anódica y catódica son diferentes, la abscisa es reemplazada por una corriente total I . En este ejemplo particular, se ha supuesto incorrectamente que solo la transferencia de carga contribuye a la polarización catódica del oxígeno

Polarización por Concentración: Cuando los reactivos presentes en un electrodo escasean, la etapa de control de la cinética de la reacción estará generalmente limitada por los procesos de transporte de material, tales como la difusión. De este modo, para la oxidación o reducción suficientemente rápida de un proceso redox, para la deposición catódica de un metal o para la reducción catódica del oxígeno, existe una rapidez de difusión limitante. En base a un modelo simple de la ley de Fick, esto es, un modelo que supone un gradiente de actividad lineal a través de una capa de difusión de espesor x , el flujo iónico hacia el cátodo es:

$$\frac{i_c}{nF} = -D_{M^{z+}}(h_{M^{z+}}^{\text{superficial}} - h_{M^{z+}}^{\text{sado}}) / x \quad (9)$$

en donde, $D_{M^{z+}}$ es la constante de proporcionalidad entre el flujo y el gradiente de actividad, es la "difusividad" de los iones metálicos. (El signo negativo indica que la difusión es en el sentido inverso del gradiente). Cuando la h de superficie disminuye hasta cero, la diferencia de potencial químico que promueve el proceso de difusión alcanza un máximo (¡infinito!) y el flujo de difusión toma el valor límite de:

$$\frac{i_L}{nF} = D_{M^{z+}} h_{M^{z+}}^{\text{sado}} / x \quad (10)$$

sustituyendo la actividad iónica en el seno de la solución por la concentración en moles por metro cúbico, se obtiene:

$$i_L = \frac{DnFC_2}{x} \quad (11)$$

Si consideramos un electrodo en el cual no hay polarización por activación, entonces la ecuación para la polarización por concentración es:

$$\eta_c = 2.3 \frac{RT}{nF} \log\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (12)$$

donde los términos ya fueron definidos anteriormente. La polarización por concentración no se inicia aparentemente hasta que la densidad de corriente de reducción neta se aproxima a la densidad de corriente de difusión limitante (10).

Polarización Combinada: Tanto la polarización de activación y la de concentración pueden llevarse a cabo en un electrodo. A bajas

velocidades de reacción, la polarización por activación es la que usualmente domina, mientras que a velocidades de reacción altas la polarización por concentración es la que empieza a controlar. La polarización total de un electrodo es la suma de las contribuciones de la polarización por activación y polarización por concentración:

$$\eta_r = \eta_a + \eta_c \quad (13)$$

donde η_r es el sobrepotencial total. Durante la disolución anódica, la polarización no es un factor como se menciono anteriormente y la ecuación para la cinética de la disolución anódica esta dada por:

$$\eta_{dis} = \beta \log \frac{i}{i_0} \quad (14)$$

donde se define un coeficiente "cuasi Tafel", cuyo valor puede compararse con el dado por la ecuación de Tafel. Para la polarización catódica que implica tanto efectos de transferencia de carga como efectos de concentración (1),

$$\eta_{red} = -\beta \log \frac{i}{i_0} + 2.3 \frac{RT}{nF} \log(1 - \frac{i}{i_L}) \quad (15)$$

4.3.-Medición de las Velocidades de Corrosión

Método de Extrapolación: Se permite que la muestra metálica que se corroe libremente llegue al equilibrio, punto P de la figura 4.3a y se determina su potencial de corrosión. Luego se conecta la muestra a un potenciostato (figura 4.4). Este instrumento permite fijar el potencial único de la muestra a cualquier valor relativo deseado a un electrodo de referencia inmerso en el electrolito; la corriente I que fluye a través del circuito exterior es la corriente neta debida a la polarización de las dos áreas catódica y anódica. En el potencial de corrosión E_{corr} , las corrientes anódica y catódica son iguales, de modo que no fluye una corriente externa, punto Q en la figura 4.3b. Al elevar el potencial se traza la curva de polarización anódica QR, al disminuirlo se obtiene la curva catódica QS. Experimentalmente, esto puede hacerse en una sola y sencilla operación, se empieza en S y se dirige el potencial uniformemente en la dirección del metal noble, hasta que llega a R, el llamado "potenciostático"; la corriente externa será negativa, pasará por cero en la E_{corr} , y terminará positiva. La extrapolación en sentido contrario de las partes de corriente alta de las curvas de polarización; en donde dominan los procesos anódicos y catódicos, permite obtener el punto de intersección P y las curvas de corriente baja inferidas, A y C, que constituyen el diagrama de

Evans, figura 4.3c y a. La validez de este procedimiento queda si i) se encuentra que la corriente en P coincide con la pérdida de peso observada, ii) las curvas se extrapolan razonablemente a los potenciales de ánodo y el cátodo en equilibrio y iii) si los procesos de corrosión están bajo el control carga-transporte, al trazar nuevamente las curvas de acuerdo con una base log-lineal, se obtienen pendientes que concuerdan con los coeficientes Tafel y las densidades de corriente de intercambio razonables de los potenciales de ánodo y cátodo en equilibrio (10).

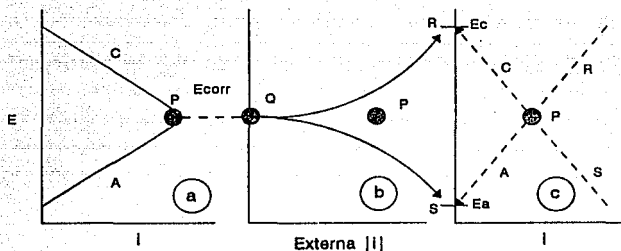
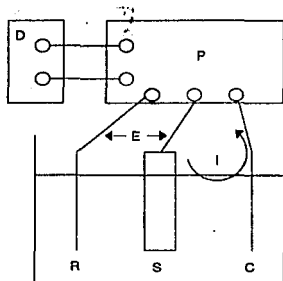


Figura 4.3.-Método de extrapolación para determinar el diagrama de Evans. No se hacen suposiciones respecto a la homogeneidad o lo contrario, de aquí que la ordenada sea i . a) Diagrama de Evans que se va a obtener; b) las curvas de polarización; c) la extrapolación.



S = muestra con el electrolito adecuado

R = electrodo de referencia

C = electrodo contrario (Inerte, p. ej. grafito)

P = potencióstato

D = unidad impulsora que controla el potencial deseado E, por ejemplo, calda del voltaje a una velocidad de descenso elegida. Se registra la corriente que fluye entre S y C para cada ajuste de E. Es esta gráfica de E contra i la que constituye la curva de polarización.

Figura 4.4.- Distribución experimental para determinar las curvas de polarización.

CAPITULO V
TRABAJO EXPERIMENTAL

PRIMERA ETAPA

METALURGIA FÍSICA

Los aceros estudiados fueron SAE 1015, SAE 1045, SAE 1060, SAE 1090 y SAE 4140; los cuales eran barras de 1 pulgada de diámetro, excepto el SAE 1090 cuyo diámetro fue de 1 1/4 ", cuyo análisis esta dado en la tabla 5.1.

Acero	% C	% Mn	% Si	% Cr	% Mo
SAE 1015	0.145	0.2957	0.2994		
SAE 1045	0.460	0.5112	0.2263		
SAE 1060	0.650	0.5224	0.3059		
SAE 1090	0.980	0.4594	0.3243		
SAE 4140	0.409	0.7193	0.2856	0.8392	0.1895

Tabla 5.1.- Análisis químicos de los aceros tratados

Los aceros llegaron con tamaño de grano igual a 8 ASTM.

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

Se tomaron dos muestras por cada acero, una para obtener bainita inferior y la otra para obtener bainita superior. Se fijaron las temperaturas de austenización de acuerdo al diagrama Fe-C y se resumen la tabla 5.2.

ACEROS	TEMPERATURA (GRADOS CENTIGRADOS) / TIEMPO (MINUTOS) DE AUSTENIZACION
SAE 1015	950 / 30
SAE 1045	900 / 30
SAE 1060	900 / 30
SAE 1090	950 / 30
SAE 4140	900 / 30

Tabla 5.2.- Temperaturas y tiempos de austenización

El siguiente paso fue el de hacer el tratamiento isotérmico, el ciclo del tratamiento se hizo de acuerdo a los diagramas TTT mostrados en las figuras 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5. En la tabla 5.3 se muestran las temperaturas a las cuales se realizaron los isotérmicos.

Tratamiento Térmico #	Acero	Temperatura (Grados Centígrados) / Tiempo (Segundos)
		Bainita Inferior
1	SAE 1015	452 / 1000
2	SAE 1045	340 / 1000
3	SAE 1060	301 / 2000
4	SAE 1090	279 / 5000
5	SAE 4140	370 / 5000
		Bainita Superior
6	SAE 1015	480 / 200
7	SAE 1045	450 / 200
8	SAE 1060	420 / 200
9	SAE 1090	420 / 2000
10	SAE 4140	450 / 5000

Tabla 5.3.- Temperatura y tiempo aplicados a los diferentes tipos de aceros que se utilizaron en el estudio.

El medio de temple usado para el bainitizado fue una mezcla de sales (55% de KNO_3 + 45% de $NaNO_3$). Se utilizó sal fundida debido a que: 1) transfiere rápidamente el calor; 2) elimina los problemas de la fase vapor en la etapa inicial del temple; 3) su viscosidad es uniforme sobre un intervalo grande de temperaturas; 4) su viscosidad es baja a la temperatura de bainitizado minimizándose las pérdidas por arrastre; 5) permanece estable a la temperatura de operación y 6) es completamente soluble en agua., lo cual facilita las operaciones de limpieza subsecuentes. La temperatura de operación de la mezcla de sales utilizadas es de 260 a 590 grados centígrados.

Para alcanzar los resultados deseados fue necesario controlar la temperatura del baño de las sales con un termopar y los controles de la olla, el tiempo de inmersión de las piezas en el baño se controló con cronómetro y se mantuvo el baño en continua agitación manualmente.

El bainitizado se baso en los diagramas TTT que se ven en las figuras 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5; tomándose en cuenta las siguientes consideraciones:

- 1.- La localización de la nariz de las curvas TTT y el tiempo disponible para sobrepasarla.
- 2.- El tiempo requerido para la transformación completa de la austenita a la temperatura de austenizado.
- 3.- Localización de la temperatura M_s .
- 4.- En el caso de algunos aceros que se manejaron no se obtuvo el 100% de bainita porque es claro que, en los diagramas TTT, 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 así se pudiera obtener la bainita; las piezas fueron tan delgadas que se llega a obtener buena cantidad de bainita en todas las probetas. Durante el proceso de temple, después en el bainitizado se mantuvieron las piezas en constante agitación para que el temple fuera mas severo.

Después del tratamiento se soldó un alambre de cobre a las muestras para que se pudiera hacer las pruebas de corrosión. Se montaron las piezas con resina epóxica, en la figura 5.6 se puede apreciar la manera en que quedaron el alambre con la resina y la muestra, donde la superficie expuesta es la muestra para la pruebas de corrosión con el tratamiento térmico.

Después de que las muestras estuvieron montadas, estas se prepararon metalográficamente, esto es se desbastaron, se pasaron por lijas 240, 360, 500 y 600, girando la muestra 90 grados en cada cambio de lija. Enseguida se pulieron con paño y alumina de 0.5 y 0.3 micras hasta obtener una superficie libre de rayas y un acabado a espejo.

Ya teniendo pulidas las muestras se atacaron con picral 3 para observar al microscopio la microestructura obtenida. Se observaron al microscopio todas las muestras a 200x y 500x, sacándose micrografías de cada una de ellas.

Acero 1015

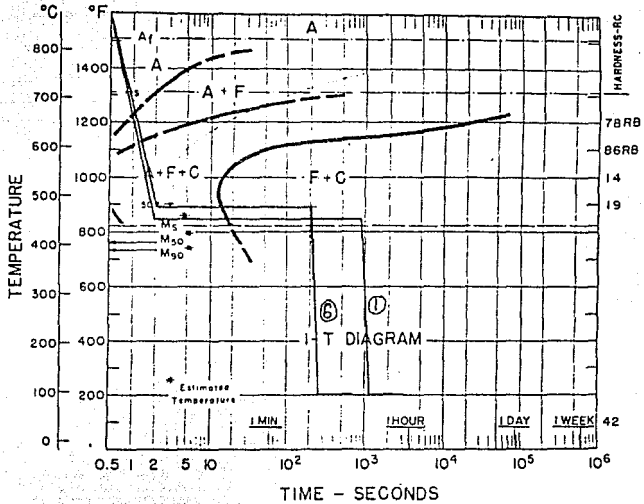


Fig. 5.1.- Diagrama Isotérmico de los ciclos 1 y 6.

Acero 1045

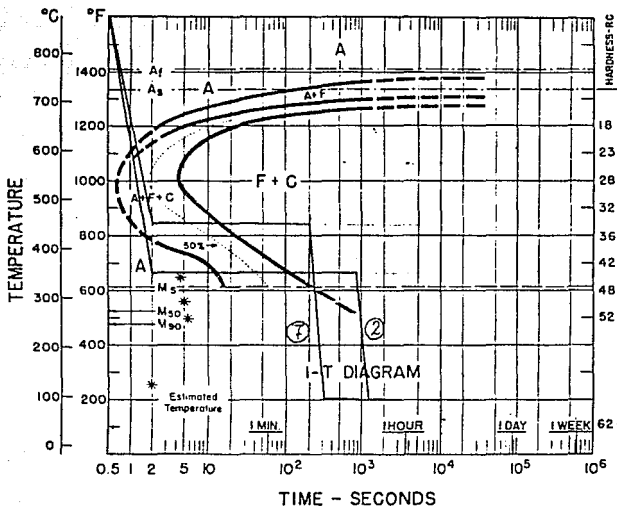


Fig. 5.2.- Diagrama Isotérmico de los Ciclos 2 y 7.

Acero 1060

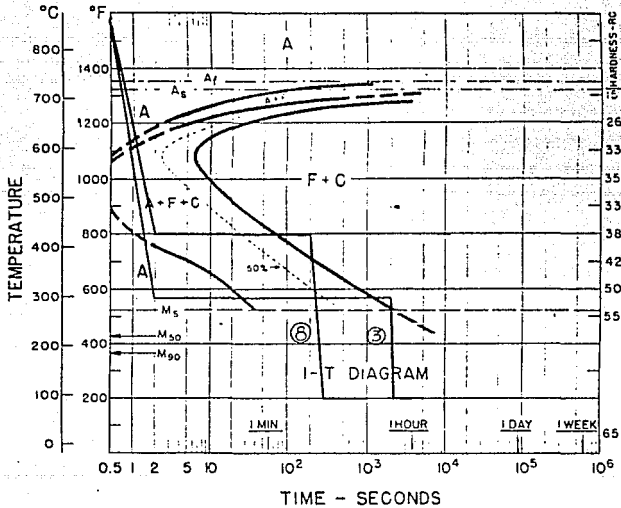


Fig. 5.3.- Diagrama Isotérmico de los Ciclos 3 y 8.

Acero 1090

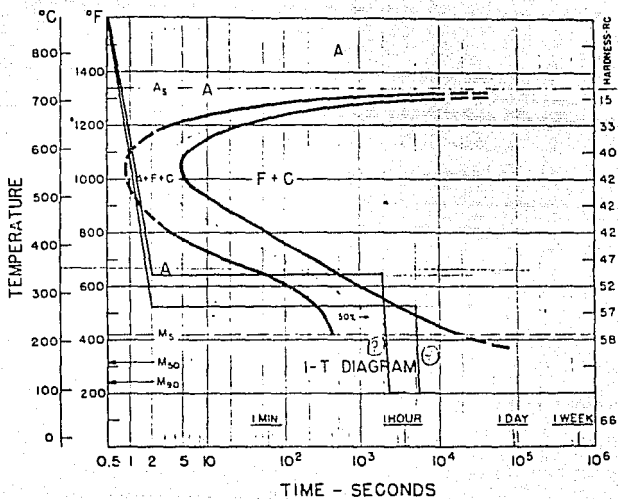


Fig. 5.4.- Diagrama Isotérmico de los Ciclos 4 y 9.

Acero 4140

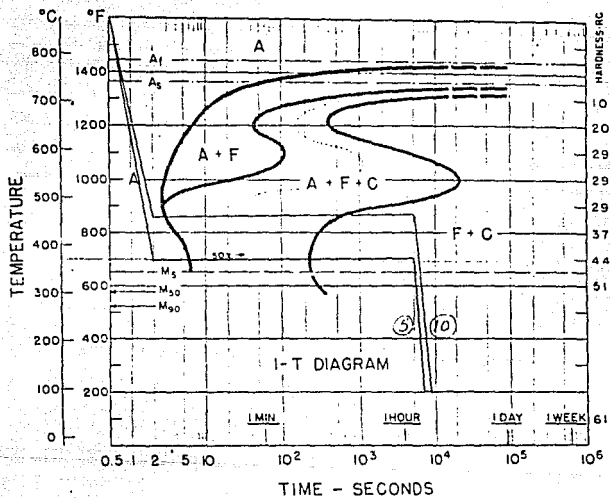


Fig. 5.5.- Diagrama Isotérmico de los Ciclos 5 y 10.

SEGUNDA ETAPA

PRUEBAS DE CORROSION

En esta parte la probetas vistas al microscopio se repulieron para quitar el ataque del picral y la influencia de la humedad.

Se prepararon soluciones de ácido clorhídrico y ácido sulfúrico a un pH de 3 con ayuda de un pHmetro. Se partió de ácido sulfúrico al 37.7 % de P.A. y ácido clorhídrico al 37.1% P.A.

El equipo en el cual se realizó la prueba de corrosión se muestra en la figura 5.1 que consta de una celda de corrosión (matraz de 5 bocas), un electrodo de referencia (calomel), un electrodo inerte (grafito), el electrodo de trabajo (las probetas con el tratamiento térmico) con una superficie expuesta de aproximadamente 5 cm², y un potencióstato/galvanostato.

Como trabajo previo, se midió la variación del potencial de corrosión con el tiempo al cabo de 300 segundos o hasta que permaneciera constante.

El principio de la prueba realizada esta expuesta en el capítulo anterior. La mecánica fue primero determinar la E de equilibrio para cada muestra y en cada ácido y después hacer un barrido de mas menos doscientos milivolts a partir de dicha E de equilibrio en intervalos de veinte milivolts anotando la corriente registrada para cada intervalo.

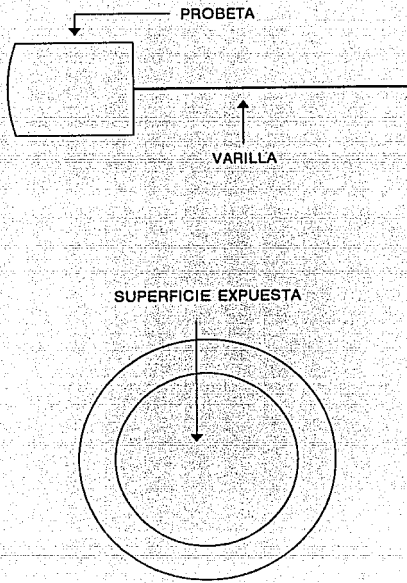


Fig. 5.6.- Esquema del Electrodo de Trabajo

POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO

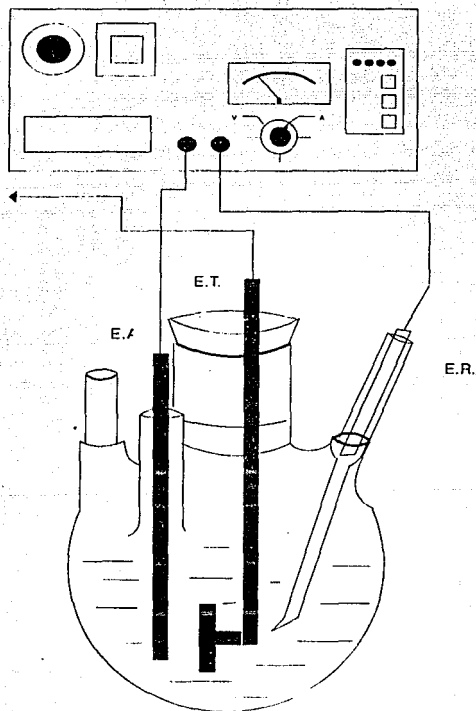


Fig. 5.7-Montaje del Equipo

CAPITULO VI
RESULTADOS, DISCUSIONES Y CONCLUSIONES

Resultados:

Los resultados se resumen en la tabla 6.1, 6.2, 6.3 y 6.4 donde se dan, las velocidades de corrosión así como los potenciales de corrosión para cada conjunto de microestructuras en medio ácido tanto en presencia de cloruros como en presencia de sulfato.

Las estructuras obtenidas de cada tratamiento térmico se dan también en las páginas 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58 y 59. Todas las fotomicrografías fueron tomadas a 200 y 500 aumentos y en estas se pueden distinguir las fases presentes.

El gráfico 6.1 es la gráfica del potencial de corrosión contra el tipo de acero, en ellas se aprecia como influye el tipo de acero y el medio sobre el potencial de corrosión.

Los gráficos 6.2 y 6.3 son las gráficas del potencial de corrosión de las muestras contra el tipo de acero, en éstas se puede observar como influye el tipo de acero y el medio sobre la velocidad de corrosión. Ambas gráficas contienen los mismos datos solo que el gráfico 6.3 es una presentación de barras.

La gráfica 6.4 y 6.5 son un ejemplo de las pruebas de corrosión que se llevaron a cabo con cada una de las muestras. En dichas gráficas se muestra una curva Tafel, con la cual se determino la velocidad de corrosión de cada probeta, sacando las pendientes anódicas y catódicas.

Acero	Contenido Real de Carbón (%)	Potencial de Corrosión (Volts)	Velocidad de Corrosión (mm/año)
1015	0.150	-0.615	0.0745
1045	0.460	-0.613	0.0732
1060	0.650	-0.616	0.0831
1090	0.980	-0.599	0.0754
4140	0.410	-0.617	0.1846

Tabla 6.1.- Resultados de las pruebas de la velocidad de corrosión de los tratamientos isotérmicos 1, 2, 3, 4 y 5 (Bainita Inferior) en ácido clorhídrico a pH = 3

Acero	Contenido Real de Carbón (%)	Potencial de Corrosión (Volts)	Velocidad de Corrosión (mm/año)
1015	0.150	-0.615	0.0793
1045	0.460	-0.619	0.0735
1060	0.650	-0.620	0.0806
1090	0.980	-0.605	0.0723
4140	0.410	-0.618	0.1586

Tabla 6.2.- Resultados de las pruebas de la velocidad de corrosión de los tratamientos isotérmicos 6, 7, 8, 9 y 10 (Bainita Superior) en ácido clorhídrico a pH = 3.

Acero	Contenido Real de Carbón (%)	Potencial de Corrosión (Volts)	Velocidad de Corrosión (mm/año)
1015	0.150	-0.680	0.1341
1045	0.460	-0.676	0.1193
1060	0.650	-0.668	0.1468
1090	0.980	-0.657	0.1256
4140	0.410	-0.663	0.2350

Tabla 6.3.- Resultados de las pruebas de la velocidad de corrosión de los tratamientos isotérmicos 1, 2, 3, 4 y 5 (Bainita Inferior) en ácido sulfúrico a pH = 3

Acero	Contenido Real de Carbón (%)	Potencial de Corrosión (Volts)	Velocidad de Corrosión (mm/año)
1015	0.150	-0.671	0.1501
1045	0.460	-0.675	0.1690
1060	0.650	-0.672	0.1397
1090	0.980	-0.668	0.1287
4140	0.410	-0.660	0.2286

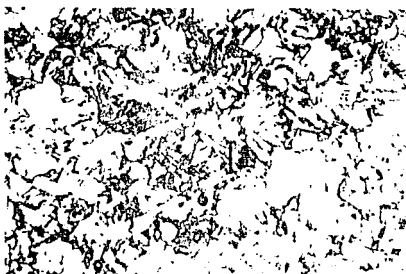
Tabla 6.4.- Resultados de las pruebas de la velocidad de corrosión de los tratamientos isotérmicos 6, 7, 8, 9 y 10 (Bainita Superior) en ácido sulfúrico a pH = 3.



Fotomicrografía del acero 1015 obtenida del isotérmico No. 1
(200x)



Fotomicrografía del acero 1015 obtenida del isotérmico No. 1 (500x)



Fotomicrografia del acero 1015 obtenida del isotérmico No. 6
(200x)



Fotomicrografia del acero 1015 obtenida del isotérmico No. 6
(500x)



Fotomicrografía del acero 1045 obtenida del isotérmico No. 2
(200x)



Fotomicrografía del acero 1045 obtenida del isotérmico No. 2
(500x)



Fotomicrografía del acero 1045 obtenida del isotérmico No. 7
(200x)



Fotomicrografía del acero 1045 obtenida del isotérmico No. 7
(500x)



Fotomicrografía del acero 1060 obtenida del isotérmico No. 3
(200x)



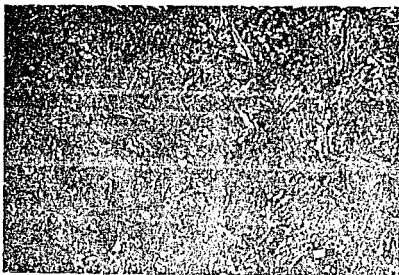
Fotomicrografía del acero 1060 obtenida del isotérmico No. 3 (500x)



Fotomicrografía del acero 1060 obtenida del isotérmico No. 8
(200x)



Fotomicrografía del acero 1060 obtenida del isotérmico No. 8
(500x)



Fotomicrografía del acero 1090 obtenida del isotérmico No. 4
(200x)



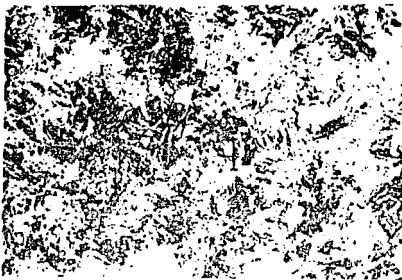
Fotomicrografía del acero 1090 obtenida del isotérmico No. 4



Fotomicrografía del acero 1090 obtenida del isotérmico No. 9
(200x)



Fotomicrografía del acero 1090 obtenida del isotérmico No. 9 (500x)



Fotomicrografía del acero 4140 obtenida del isotérmico No. 5
(200x)



Fotomicrografía del acero 4140 obtenida del isotérmico No. 5
(500x)

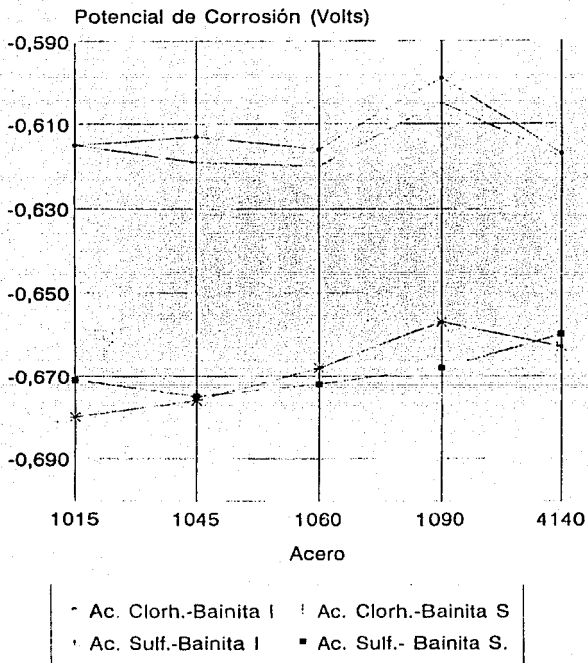


Fotomicrografia del acero 4140 obtenida del isotérmico No. 10
(200x)

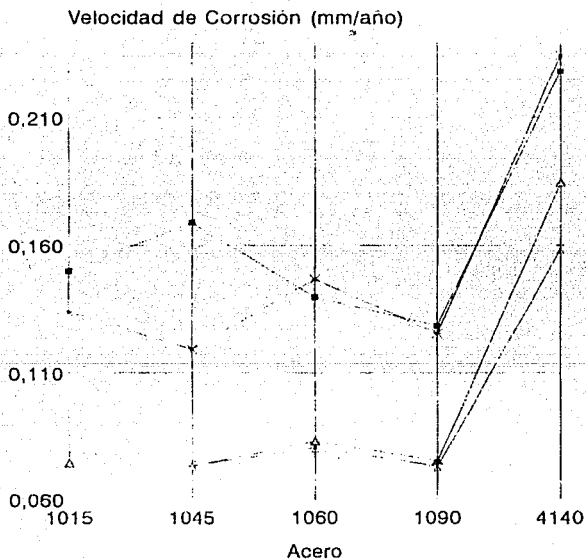


Fotomicrografia del acero 4140 obtenida del isotérmico No. 10
(500x)

Grafica 6.1.- El potencial de corrosión obtenido en los diferentes tipos de acero.

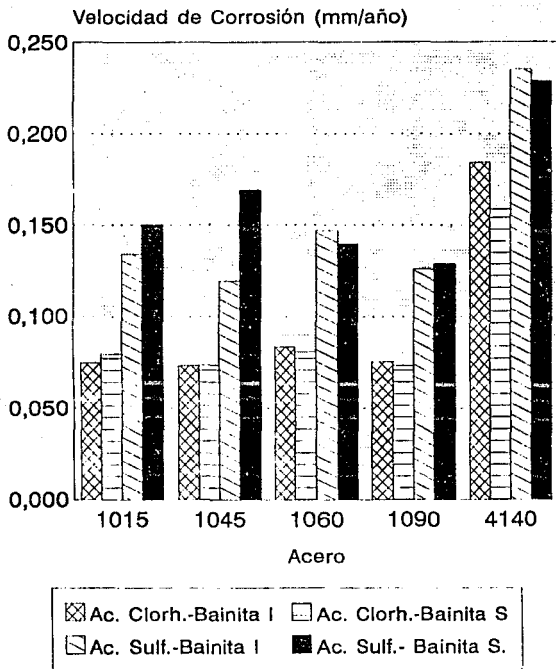


Gráfica 6.2.- Velocidad de corrosión en ambos medios de los aceros estudiados.



Δ Ac. Clorh.-Bainita I × Ac. Clorh.-Bainita S
 ○ Ac. Sulf.-Bainita I ■ Ac. Sulf.-Bainita S.

Gráfica 6.3.- Velocidad de corrosión en ambos medios de los aceros estudiados.



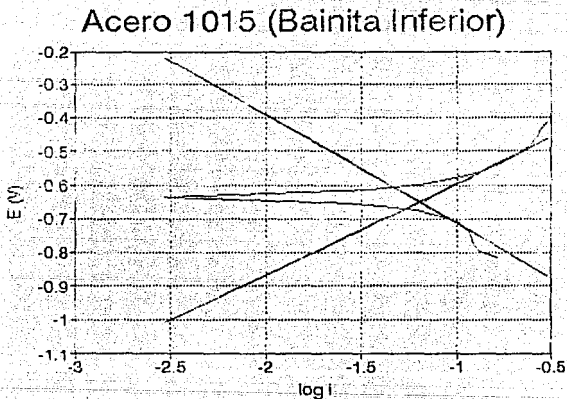


Fig. 6.4.- Ejemplo de una curva Tafel obtenida en HCl
($pH = 3$)

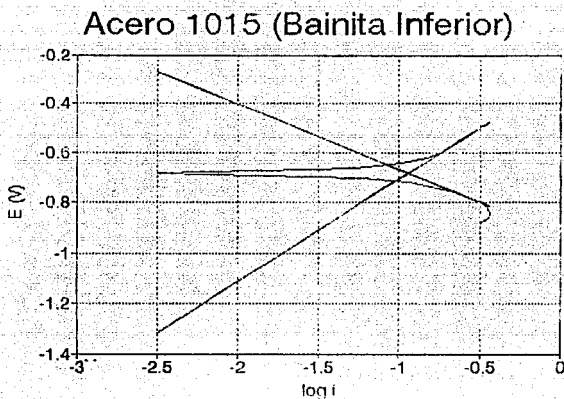


Grafico 6.5.- Ejemplo de una curva Tafel obtenida en Acido Sulfurico (pH = 3)

DISCUSIÓN

Se sabe que mientras mayor es la dispersión de partículas precipitadas de segunda fase y mayores las tensiones de coherencia en las interfases de partículas, mayor es la rapidez de corrosión. De este modo, una martensita revenida ligeramente es atacada más rápido en soluciones ácidas y la velocidad de corrosión pasa por un máximo para el revenido a 400 grados centígrados, después de la cual la rapidez disminuye debido al engrosamiento de las partículas. Esta observación dirige la atención hacia, a) la importancia de los límites de fase como sitios preferenciales para las reacciones catódicas, tales como la reducción de iones hidrógeno y b) la influencia de la energía de deformación elástica en estos límites sobre la disolución anódica (10).

Los carburos de acero, especialmente los carburos de elementos aleantes, también difieren químicamente de la matriz de hierro, de manera que la corrosión es acelerada tanto por el área del límite de fase, como por las celdas galvánicas locales que se forman. En el caso de la perlita, las capas intercaladas de carburo y ferrita actúan de manera muy similar, excepto que el modo de ataque está determinado por la naturaleza laminar del carburo. Como consecuencia, aunque la perlita en los aceros se ataque preferencialmente, el ataque produce una serie de ranuras paralelas. Esto significa que factores de energía superficial se vuelven importantes muy rápidamente y no hay efecto significativo de la perlita sobre el comportamiento global de la corrosión. Empero, en las fundiciones grises, donde el grafito actúa también como cátodo, las hojuelas constituyen una armazón abierta más o menos continua y el ataque corrosivo sobre la matriz ferrítica procede hasta que sólo permanece el grafito. Las fundiciones blancas y las fundiciones de grafito nodular son inmunes a este fenómeno conocido como grafitización (10).

Cuando el comportamiento de la corrosión está determinado principalmente por la naturaleza y magnitud de una capa pasiva, tanto la composición de la aleación como su tratamiento térmico son frecuentemente críticos. Por ejemplo la adición de cromo al hierro conduce a una disminución progresiva del potencial de corrosión y de la corriente crítica, de modo que la aleación resultante se pasivaba por oxidantes cada vez más y más suaves. Como consecuencia de un tratamiento térmico contraproducente en la zona afectada por el calor durante una soldadura, la precipitación de carburo de cromo conduce a la privación de cromo en la matriz circundante, volviéndola más susceptible al ataque. Sin embargo, es evidente que los elementos aleantes diferentes del cromo son importantes en las determinaciones de la actividad química. A este respecto, los más útiles son el níquel y el molibdeno. Pero debido a que las distintas fases microestructurales contienen diferentes cantidades de los elementos aleantes por ejemplo: Austenita contiene cantida-

des preferenciales de Ni, Ferrita contiene cantidades preferenciales de Cr y Si, Sigma contiene Cr y Mo en cantidades preferenciales; se encuentra que los picos "transpasivos" en las curvas de polarización anódica de estas fases tienden a ocurrir potenciales característicos (10).

Con respecto a los resultados obtenidos por los tratamientos térmicos, se observa que la velocidad de corrosión es baja para todos los casos y que no hay una variación significativa entre la bainita inferior y la bainita superior. Como en la formación de las placas bainíticas son acompañadas por distorsiones de superficie, lo que es bastante probable que en la formación de estas placas se encuentre un cisallamiento reticular y como se menciona en el texto Read-Hill (14), 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 esta microestructura está de acuerdo con el mecanismo de disolución propuesto por J.H. Payer (2), 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 :

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

El diagrama de Pourbaix para el Fe nos predice que a un pH = 3 y a una E=-300 mV aproximadamente, las muestras se atacarían ya que se encuentra en la zona de disolución de hierro. Pero con este diagrama no se puede predecir ni el tipo ni la velocidad de corrosión de las muestras.

Con respecto a los medios de corrosión se observa extrañamente que en los resultados, la velocidad de corrosión es diferente en diferentes ácidos, siendo mayor cuando se utiliza ácido sulfúrico en todos los casos.

También al observar los resultados se encuentra que el acero con la mayor velocidad de corrosión es el 4140. En este acero hay contenidos de Cr y Mo en bajas concentraciones (Cr = 0.8392 y Mo = 0.1895); estos elementos son formadores de carburos que retrasan mas la transformación perlítica que la transformación bainítica. Son elementos alfégenos que deberían aumentar la difusión en las reacciones y, por tanto acelerarlas; pero este efecto es contrarrestado por la acción contraria que determina su afinidad por el carbono para producir carburos (9). Ahora bien si la aleación en un tratamiento térmico deficiente en el rango de los 420 a los 700 grados centígrados y con alto contenido de carbón en el acero que contiene Cr y Mo pueden guiar a la formación de carburos de cromo

y molibdeno. Estos carburos separan los límites de grano, dejando al acero deficiente de cromo cerca de los límites de grano. Esta región es consecuentemente menos noble y es preferencialmente atacada. El acero se dice que ha sido sensibilizado al ataque intergranular (17) formando un par galvanico entre los carburos y la matriz y es por esto que obtenemos una mayor velocidad de corrosión en este acero.

Debido a los potenciales muy negativos de corrosión, se puede admitir una polarización en la reacción catódica, que podría ser debida a que la microestructura presenta una microestructura bainítica, donde el Fe se disuelve, dejando carbono en la superficie.

CONCLUSIONES

Por medio del estudio del comportamiento en disolución en un ambiente ácido presentado por las microestructuras bainíticas obtenidas de los aceros 1015, 1045, 1060, 1090 y 4140 se concluye:

- 1.- Las velocidades de corrosión en general son bajas y sin diferencia para todos los aceros con estructuras de bainita inferior y superior.
- 2.- El comportamiento de disolución, cambia con solo cambiar el anión presente, de sulfato a cloruro y es mas fuerte en ácido sulfúrico.
- 3.- Solo se observa una diferencia clara en la velocidad de corrosión del acero 4140 con respecto a los demás aceros.

CAPÍTULO VII

BIBLIOGRAFÍA

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Corrosion Engineering. Mars G. Fontana y Norbest D. Greene, McGraw-Hill U.S.A., 1984.
- 2.- C. D. Cron, J. H. Payer y R. H. Staehle. Corrosion (NACE) 27 (1) 1-24 (1987)
- 3.- H. J. Clery y N. D. Greene Corrosion Science 7 (1) 821 (1967)
- 4.- N. D. Tomashov "Theory of corrosion and protection of metals" Mc.Millan Co. U.S.A., 1966
- 5.- H. P. Leckie Corrosion (NACE) 16 (1) 765 (1975)
- 6.- E. Heyn y O. Bauer J. Iron and Steel Institute 79 (1) 25-36 (1909)
- 7.- Roberto M. López Legorreta "Relación Microestructura-Comportamiento ante la Corrosión en los aceros 1045 y 1060 en diferentes estados de tratamiento térmico" Tesis 1991, Facultad de Química UNAM.
- 8.- D. M. K. de Grinberg "Tratamiento térmico de aceros y sus prácticas de laboratorio" Editorial Limusa, México pp 13-33 y 129-142. 1986
- 9.- J. A. Pero-Sanz Elorz "Materiales Metálicos: solidificación, diagramas y transformaciones" Editorial Dossset, S.A., Madrid, España. pp 197-240. 1988
- 10.- Jhon M. West "Corrosión y Oxidación, Fundamentos" Ed. Limusa, México 1986.
- 11.- Albert G. Guy "Metalurgia Física para Ingenieros" Ed. Fondo Educativo Interamericanp, México 1970.
- 12.- Aprais Barreiro J. "Tratamiento térmico de los aceros" Ed. Doseet, Madrid, España 1974. pp 69-132.

- 13.- Jhon D. Verhoeven
"Fundamentos de Metalurgia Fisica"
Ed Limusa, México 1987. pp 526-534
- 14.- Robert E. Reed-Hill
" Principios de Metalurgia Fisica"
Ed. CECSA, México 1982. pp 585, 602-607.
- 15.- Atlas of isothermals transformation and cooling transformation diagrams.
Ed. American Society for Metals, U.S.A., 1977. pp 14-27
- 16.- Dr. T. Sheenan
"Corrosion testing techniques using potentiostats and galvanostats"
Corrosion prevention and Control Vol. 27, Oct. 1980, pp 18-20.
- 17.- Metals Handbook
ASM, Ohio, U.S.A. Novena Edición, 1978. p 48
- 18.- Steven et Hynes
Journ. Iron Steel Inst. 1956, 183, 349-359