

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA RESISTENCIA A LA CORROSION DE UN ACERO AL CARBONO

TESI

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE: Ingéniero Químico Metalúrgico PRESENTA Francisco Javier Durán Maldonado





MEXICO, D. F.

1990.

FAC. DE GUIMI



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.

CAPITULOS.

r

RESIMEN.

Ц

IV

INTRODUCCION

- EL TRATAMIENTO TERMICO Y SU EFECTO SOBRE LA CORROSION.

III ANTECEDENTES.

III.1 HETALURBIA FISICA.

- FAGES PRESENTES EN EL ACERO.

- PAPEL DE LAS INCLUSIONES COND FAGES PREGENTES EN EL ACERO.

III.2 ELECTROQUINICA.

- DEFINICION DE CORROBION. - CORROBION EN EL ACERO.

TRANAJO EXPERIMENTAL

IV.1 NETALLIRBIA FISICA.

- TRATAMIENTOS TERMICOS.

16

PAG.

1

٦

5

5

A

CAPITULOS.

	- CARACTERIZACION DE MUESTRAB.				
		IV.2 PRUEBAS DE CORROSION.	21		
¥		RESULTANDS Y DISCUSION	25		
VI		CONCLUSIONES.	37		
YII		II BIBLIOBRAFIA.	24		
ATT		APENDICE.			
	A.	GRAFICAS.	43		
	B.	FOTOMICROGRAFIAS.	64		
	c.	MATERIAL, EQUIPO Y SUST. UTILIZADAS.	74		
	D.	EQUILIBRIOS E. VS. pH.	76		
	E.	FUNDAMENTOS CINETICOS.	78		
	F.	TECNICAS USADAS PARA LAS PRUEBAS DE CORR.	65		

PAG.

CAPITULO I.

RESUMEN

and a stand of the state of the

= RESUMEN. =

Para estudiar el comportamiento de disolución de diferentes micrometructuras ante medios agresivos como el HCl y el $H_2SO_{a^2}$, se partió de una barra de acero SAE 1045 estirada en frio de 1° de diametro y se cortaron redondos de 1/2° de longitud; se llevaron a cabo los siguientes tratamientos térmicos por triplicado:

1.- Recocido.

2.- Temple on aceite.

3.- Temple en salmuera al 10%.

- 4.- Tratamiento isotérnico a temperatura promedio de 727 ^OC.
- 5.- Tratamiento isotérmico a temperatura promedio de 446ºC.

Las probetas se caracterizaron en cuanto a distribución de inclusiones, sicrodureza, dureza brinell y porciento de fase clara y obscura para poder detereinar las fases presentes y su cantidad.

Las muestras ya caracterizadas, se sometieron a las siguientes pruebasi

a).- Potencial contra tiempo.

b).- Polarización potenciodinámica en medio H_SO,, pH= 3.

c).- Resistencia a la polarización por picaduras en medio.
HCl, pH= 3.

Para poder discernir acerca de la influencia de la microestructura sobre el potencial de corrosión y sobre la velocidad de corrosión.

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

Las probetas al ser sometidas al ácido sulfúrico, observaron un ataque de tipo selectivo donde la selectividad en el ataque y la velocidad de corrosión quedan en función del espacio interlaminar α -Fe_{BC} y la deformación reticular debida a la formación de una nueva fase.

La martensita contribuye notablemente al aumento en la velocidad de corrosión.

En medio HCl, el ataque es de tipo uniforme y no se observan diferencias claras en las velocidades de corrosión para el juego de microestructuras ensayadas.

En general, el tipo de ataque cambia con solo cambiar el anión presente en la disolución de 90_{\pm}^{\pm} a Cl⁺.



EL TRATANIENTO TERMICO Y SU EFECTO SOBRE LA CORROSION.

La mayoria de las aleaciones de importancia prictica,son heterogeneas; éstas heterogeneidades, tales como lleites degrano, fases distintas, impurezas, etc.,tienen grán influencia en el comportamiento de disolución de un material⁽²⁾.

Z.A.Forculis⁶⁰ asevera que la presencia de un precipitado en forma de agujas presuaiblemente una estructura estaestable de carburos mostró un incremento en la rapidéz de corrosión de una aleación Fe-Si-C en HCI 0.1 N.

Por su parte, Cleary y Breene⁽⁵⁾ encontraron que la rapidez de corrosión de los aceros en 0.1 N de H_3BO_0 depende de la distribución del carburo de fierro en la alección; en particular, la rapidéz de disolución se incrementa conforme disminule el espacio interlaminar promedio de la perlita.

Estudios realizados^(4,3) se limitan sólamente a racionalizar el comportamiento de la ferrita y el Fe₂C ante sedios corrosivos tales como el HCl y el H₂90₂; coincidiendo en que las partículas de Fe₂C actuan como cátodos eficientes dispersos en la matriz ferrítica, la cual actua como ánodo.

El tratamiento térmico, es normalmente usado para producir una microestructura desenda y propiedades mecánicas asociadas tales como tensión y ductilidad, dureza,etc.

H.P.Leckie⁽²⁾ señala que en la sayoria de los casos de corrosión, ya sea atmosférica o por inmersión, donde la difusión de oxigeno y la reducción catódica controlan la rapidez de corrosión en el acero, el efecto del tratamiento téreico es minimo; Sin embargo, bajo condiciones de inmersión en soluciones ácidas, el tratamiento térmico y mecánico pueden reflejar diferencias

significativas en la rapidez de corrosión para un acero de composición dada.

No obstante el trabajo de E.Heyn y D.Bauer⁽⁷⁾, no existen, a la fecha, elementos suficientes que nos aclaren o que al menos nos parsitan inferir acerca del comportamiento de las microestructuras del acero tales como bainita, martensita, austenita retenida y perlita en presencia de ácidos agresivos como lo son el H_gBO_a y el HCL.

Por lo que el presente trabajo está encaminado a aclarar el comportamiento de disolución de algunas microestructuras presentes en un acero de uso común ante un medio oxidante como lo es el H_SO_ y el HCL. CAPITULO III.

ANTECEDENTES

III.1 METALURSIA EISICA.

FAGES PRESENTES EN EL ACERO.

Acontinuación, se describen las principales características y propiedades de las fases que forman la sicroestructura de los aceros; señalandocomo se pueden obtener y los principales reactivos de ataque.

EERLIAL

Es el más blando de tosos los accroconstituyentes del acero, con una dureza de 90 unidades Brinell.

Los reactuvos habituales, nital, ácido picrico y reactivo de Benedicks no la colorean.Un ataque prolongado de nital, sombrea ligéramente a los cristales y pone en evidencia su diferente orientación.

En los aceros prosutectoides puede aparecer bajo formas muy diversas como lo móni

- En forma de cristales mezclados con los cristales de perlita.
- 2.- En forma de agujas o bandas aciculares comunemte llamada estructura de NIPHWNSTATTEN, orientadas en la dirección de los planos cristalográficos de la austenitaj es una microestructura típica de colada.

En los aceros hipoeutectoides templados, puede también aparecer mesclada con la martemesta o con los demás elementos de transición formando zonas blancas irregulares o agujas finas; cuando las temperaturas de calentamiento son más bajas que la critica Ac_a , el tiempo de calentamiento insuficiente o han habido interrupciones en el emfriamiento.

PERLITAL

Es un constituyente eutectoide formado por capas alternadas de

ferrita o fierro alfa y cementita o carburo de fierro, de composición química constante y definida.

La distancia interlaminar de la perlita nos ayuda a clasificarla eni

a) Perlita gruesa; con una separación entre las lúminas de unas 400 micras y una dureza de 200 Brinell, que se obtiene por enfriamiento muy lento dentro del horno.

b) Perlita fina; que se obtiene cuando se enfria dentro del horno bastante rápido o cuando se deja enfriar el acero al aire; tiene 250 micras de suparación interlaminar y 300 unidades Brinell.

Común sente se encuentran mezclas de perlita con alrededor de 350 micras de separación interlaminar y con una dureza de 220 Brinell.

ALETENITAL

En los aceros austeníticos de alta aleación, se presenta formando cristales poliédricos parecidos a los cristales de ferrita, pero se diferencia de éstos por tener contornos más rectilíneos y de ángulos vivos.

La austenita es una solución mólida de carbono o carbono de hierro en hierro gamma; puede contener desde 0 a 1.7% de carbono y, es por lo tanto un constituyente de composición variable.

Todos los aceros se encuentran formados por cristales de austenita cuando se calientan a temperatura superior a las criticas Ac, o Ac; aunque generalmente es un constituyente inestable.

Su dureza es de 300 Brinell a la temperatura ordinaria, es muy raro encontrarla en las elcroestructuras de las piezas fabricadas con aceros de baja aleación, aparece en cambio, más frecuentemente aunque en cantidades suy pequeñas y casi sisepre mezclada con la martensita en los aceros aleados y enfriados rápidamente.

MARTENEITAL

Es el constituyente tipico de los aceros templados.Se admite que está formada por una solución sólida sobresaturada de carbono o carburo de hierro en hierro alfa, y se obtiene por enfriasiento rápido de los aceros desde alta temperatura.

Su contenido de carbono suele variar generalmente desde pequeñas trazas hasta 1% C y algunas veces, en los aceros hipereutectoides muele ser aís elevado.

Sus propiedades físicas varian con su composición, aumentando su dureza, resistencia y fragilidad con el contenido de C.

Después de los carburos y de la cementita, es el constituyente más duro de los aceros: su dureza es de 50 a 68 Rockwell c.

Presenta un aspecto marcadamente acicular, formando agujas en zig-zag con ángulos de 60⁰ que resaltan a la vista de coloración obscura y fondo blanco, cuando la transformación há sido incompleta, al ser atacada con solución de HMD_ en alcohol.

Al perecer, son los átomos de carbono en la martensita los causantes de la deformación de la reticula cúbica del hierro alía, que se transforma en tetragonal; teniendo el paralepípedo elemental dos lados iguales, y el tercero que es un poco sayor, guarda con los otros dos una relación que varia desde 1.06 a 1.0 cuendo el contenido de C disminuye de 12 hasta 02 aproximadamente.

BAINITAL

Es el constituyente característico de un tratamiento isotérmico conocido como "austempering"; fue Bain, al estudiar la transformación de la austenita a temperatura constente, quién primero la clasificó con presición.

Se forea como 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 está constituida por agujas alargadas de ferrita que contienen deigadas 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. Por su parte, la bainita superior está formada por una matriz ferritica conteniendo carburos (en los aceros al carbono, cementita); donde las placas discontinuas de carburos tienden a temer una orientación paralela a la dirección de las agujas de la propia bainita.

La dureza varia de 250 a 400 unidades Brinell El react'to de ataque picral i puede mostrar los máximos detalles de la bainita,

PAPEL DE LAS INCLUSIONES COMO FABES PRESENTES EN EL ACERO-

Las inclusiones no artálicas, son compuestos presentes en el acero, de los metales tales como Fe,Bi,Mn,Ca,etc. con los no metales como lo son el oxigeno, asufre, fósforo, nitrógeno y carbón principalmente.

La cantidad, composición, dimensiones y carácter de disposición en el articulo acabado, ejercen una influencia esencial y, a veces descisiva sobre las propiedades del acero.

Las inclusiones no metálicas empeoran no solo las propiedades mecánicas, sino también otras propiedades del acero como pueden ser:

Permeabilidad magnética.conductibilidad eléctrica y propiedades

electroquisicas; puesto que alteran la continuidad del metal y forman cavidades o puntos en los cuales son concentradas las tensiones del metal.

III.2 ELECTRODUINICA.

DEFINICION DE CORROSION.

Una posible definición de corrosión, es la siguiente: La corrosión metàlica es el desgaste superficial que sucede cuando los metales se exponen a ambientes reactivos.

Este, es un proceso expontaneo, cuyas reacciones de corrosión ocasionan que los metales regresen a sus menas originales^(P).

El estudio de la corrosión, a baja temperatura es entonces, un estudio de la electroquímica, la cinética heterogenea del electrodo, y de la influencia de la temperatura, el pH, la concentración y geometria del espécimen sobre la disolución metálica y sobre la formación y propiedades de las capas superficiales.

Para que se de el fenceeno de corrosión, es primordial que se cumplan cuatro requisitos:

1).- Que exista un ánodo.
2).- Que exista un cálodo.
3).- La presencia de un electrolito.
4).- Un conductor eléctrico.

Con los cuales, se establece una "pila" de corrosión donde se llevan a cabo reacciones anódicas y catódicas. Así, de un modo general:

En el Anodos				
al En madio ácido.	H ^o H ^{*n} + ne [*]			
b) En medio alcalino.	M> MO + n#			
En el catodo:				
alEn pedin ácido	2 H [°] + 2e [−] > H,			
b)En medio neutro	-			
o alcalino.	0, + 2 H,0 + 4e ⁻ > 4 0H ⁻			
c)Reducción parcial				
y total.	H ^{#+} + 1m ⁻ > H ²⁺			
	M ³⁺ + 2e ⁻ > M ²			

CORROSION EN EL ACERD.

Como se sebe, la corrosión u exidación de un acero es debida fundamentalmente a las heterogeneidades que en el se encuentran; tales como bordes de grano,fases distintas p.ej σ , β , γ ϕ Perlita, impuresas tales como inclusiones o debido a la segregación^{io}.

En base a investigaciones (22,23,24,25,26) se há encontrado que la corrosión simpre cosienza en algún tipo de inclusión no metálica; donde los pequeños precipitados de Mhs y FeS juegan un papel importante provocando que la matriz cercana a los sulfuros perticularmente activos reaccione.

Wranglem¹⁴⁷⁷ sugiere que las inclusiones del tipo sulfuro, pueden actuar como cátodos locales y que los sulfuros de manganeso con sulfuro de hierro en solución sólida, pueden ser perjudiciales dado su alta conductividad eléctrica.

Eklund y Josefson ⁽⁴⁸⁾ aseveran que el tratamiento térmico hace que disminuya el número total de inclusiones por coalescencia y las inclusiones activas se tornen inactivas debido a cambios en composición; por lo tanto, disminuye el número de centros de ataque de corrosión.

Otros estudios realizados^(8,4,4) sobre la influencia de un medio agresivo como el HCl y el H_2SO_{\pm} sobre las fases perlitica y ferritica, convergen en que el secanismo que opera es el siguiente:

Al sumergir un acero en un electrolito; la perlita dispersa en la matriz ferritica, actúa como un microcátodo aficiente estableciendo un par galvánico con la ferrita, siendo la pieza misma el conductor eléctrico figura (1).

Los estudios anteriores^{(A,G} sólo se limitan a la presencia de perlita y ferrita sin embargo, dan la pauta para discernir acerca de la disolución del Fe_C y de la α en un medio corrosivo àcido.

ESTABILIDAD DEL F. ALFA EN PRESENCIA DE F.C.

las figuras (2) Y (3) muestran los diagramas termodinàmicos de predominancia de especies^(3,60) para los sistemas Fe-H₂O (simplificado) y Fe-Fe_gC a 25⁰C.; en donde se aprecian les siguientes zonas:

Para el Fierros

La zona de inmunidad delimitada por las lineas 7 y 5.
La zona de reactividad, delimitada por las lineas 2, 4 y 5.
La zona de pasividad, la cual queda delimitada por las lineas 7, 5 y 6 respectivamente.

Para el Fe_C 1

Las zones quedan delimitadas por las lineas 8 y 9 de inmunidad, 8 y 10 de reactividad y las lineas 9 y 10 la zona de pasividad.

De los dos diagramas, al ser superpuestos, se deduce:

a).- El Fe es termodinàmicamente estable en medio àcido para potenciales menores a -650 mV. y por el contrario, a potenciales mayores, se disolverá obteniendo como producto Fe⁺².

b).- El Fe_gC, no se disuelve en medio àcido para potenciales menores a -400 mV, ya que es termodinàmicamente estable en esta región.

c).- Sin embargo, se aprecia que, para las condiciones de estabilidad del Fe_sC que son de pH < 7 para potenciales de -650 mV. a -400 mV., el Fe se disuelve irremediablemente.

De lo anterior, se puede afirmar que el Fe_gC se comporta catódicamente con respecto a la matriz de fierro alfa en soluciones ácidas.

No obstante lo anterior, C.J.Cron⁽²⁾ asevera que la fase de carburo de fierro, es atacada más rapidamente que la ferrita, bajo ciertas condiciones de potencial en medio oxidante.



FIG. (1) .- MECANISHO DE DISOLUCION DEL ACERO AL CARBONO.



FIG. (2). - DIAGRAMA E. VS. DH SIMPLIFICADO PAPA EL SISTEMA Fe-H₂O A 25⁰C.



FIG. (3).- DIAGRAMA E. vs. pH PARA EL SISTEMA Fe-Fe_sc, A 25^oC.

CAPITULO IV.

TRABAJO

EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental se dividió en dos secciones; la primera sección, se refiere a la parte de metalúrgia física en la cual, se explican los tratamientos térmicos empleados y la forma en que se caracterizó cada probeta; en la segunda sección, se explica el desarrollo de las pruebas de corrosión a las que fueron sometidas las probetas típo; producto de cada tratamiento térmico.

El procedimiento experimental queda descrito esquemiticamente en la figura (4).



FIGURA 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

METALURBIA FISICA.

TRATARIENTOE TERMICOS.

IV. 1

Se partió de una barra estirada en frio de 1º de diletro de acero SAE. 1045 cuyo analisis químico est

C 10.52% . Mn 10.61% . 5 10.002% . P 10.005%

Se cortaron redondos de 1/2º de ancho, los cuales se perforaron en un extremo y fueron recubiertos de cobre por inmerción en la solución de CuSO, para evitar descarburización durante el tratamiento térmico.

Se efectuaron los siguientes tratamientos térmicos por triplicado (Figura 5).

RECOCIDO,-Las piezas se llevaron a temperatura de austenización de 800 - 850 $^{\circ}$ C y se dejaron enfriar en la sufla.

TEMPLE EN SALMUERA AL 10%,-las piezas se llevaron a temperatura de austenización de 600 - 650 °C. y se sumergieron una a una con un intervalo de 2 a 3 min. en salmuera con agitación.

TEMPLE EN ACEITE.-Las probetas se llevaron a temperatura de austenización de BOO - 650° C. y se supergieron una a una en aceite con agitación con un intervalo de 3 a 5 min.

TRATAMIENTO ISOTERMICO I.-Las piezas se llevaron a temperatura de austenización de 800 - 850 °C y una a una se susergieron en un baño de aleación Al-1325: durante 20 sin. para que la temperatura se estabilizara, a temperatura prosedio de 727 °C.; las piezas fueron retiradas del baño una a una con intervalos de 5 min. y emfriadas al aire.

TRATAMIENTO ISOTERMICO II.-Las piezas se llevaron a temperatura de austenización de 800 - 850 °C. y se sumergieron una a una en un baño de plomo durante 20 min. para que la temperatura se estabilizara, a temperatura promedio de 446 °C.; las piezas fueron retiradas del baño una a una con intervalos de 5 min.y enfriedas al sire.





CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS.

Las piezas se contaron transvensalmente, se montaron en bakelita y se les dió el tratamiento convencional para conferirle a la superficie un acabado "espejo" y libre de rayas.

Ya pulidas, se atacaron con nital 3 para su observación al microscopio óptico .

Se tomó microdureza y en forma paralela, se midió dureza Brimell para ayudar a identificar las fases presentes.

Cabe mencionar, que las probetas se atacaron con picral; en un intento por diferenciar las fases susceptibles a éste ácido de las que no lo són como método alterno al ataque con nital; pero no se apreciaron detalles importantes.

Posterioremente, se cuantificó el porcentaje de fase obscura y de fase clara con el analizador de imágenes cemiest; con lo cual se discernió sobre la cantidad de cada fase presente.

Se tomó fotografia de las probetas a bajos aumentos 75 x y a altos aumentos 300 x.

Por último, en esta atapa de la experimentación, se midieron tamaños de alrededor de 130 inclusiones ,se consultó en la bibliografía su composición tipica y se tomó la medida del tamaño de grano austenítico A.S.T.M.

IV.2 PRUEBAS DE CORROSION.

Para el desarrollo de esta parte experimental, se pulio la superficie de cada probeta con la finalidad de renovar la superficie, dejandola libre de óxidos producto tanto del ataque con nital, como de la influencia de la humedad.

Las probetas fueron perforadas de tal manere que fué posible introducir una varilla para que exista contacto con el metel y, así, sirva como electrodo de trabajo Figura (6).

Cabe mentionar, que las probetas o electrodos de trabajo, cuentan con una superficie conocida de alrededor de l ca^2 .

En la figura (7), se muestra la forma en que se montó el equipo para ésta parte, así como la forma como se conecteron los electrodos tanto de trabajo, de grafito como el E.C.S.

Las pruebas realizadas, consistieron en medir la resistencia a la polarización en medio ácido; espesificamente a pH=3 ,y a 25 °C. tanto en presencia de cloruros, como en presencia de 80a[°].

. Para preparar las disoluciones ácidas, se partió de HCl al 37.8% P.A. y de H_aSO_d al 96% P.A. y se ajusto al pH deseado.

1).- Presencia de cloruros.

Como trabajo previo, se midió la variación del potencial de corrosión con el timepo al cabo de 300 meg. o hasta que permanesca "constante" ; para partir de ese valor de potencial y barrer en la dirección anódica las curvas de polarización ciclica a la remistencia a las picaduras.

2).- Presencia de SO⁻.

En este medio, las curvas de potencial vs. tiempo, fueron llevadas a cabo durante 300 seg.o hasta que el potencial no cambiara apreciablemente con respecto al tiempo.Las cúrvas

potenciódinámicas fueron corridas dentro de un rango de potencial de -1300 a 100 mV.

Como trabajo final, las probetas se atacaron con nital 3 y, se observaron al microscopio de barrido electrónico,para discernir acerca de la respuesta de las fases ante el medio corrosivo.

Se tomó fotografia a alta resolución de las probetas atacadas.





CELDA DE CORROSION DE 5 VOCAS.

F18. (7) .- WONTAJE DEL EQUIPD.

CAPITULO V.

RESULTADOS

Y

DISCUSION.

- NETLL TADOR -

Los resultados, se resumen en la fig.(8); donde se dan, las condiciones de cada tratamiento térmico y los resultados de los ensayos de dureza ami como la evaluación del % de fase clara y obscura para cada probeta; con lo cual, fué posible determinar con presición las fames presentes y su cantidad.

Be dán, además, las velocidades de corrosión así como los potenciales de corrosión para cada conjunto de microestructuras en medio ácido tento en presencia de cloruros como en presencia de 90[°].

En la figura (9), apéndice A, se aprecia la distribución de inclusiones típicas es decir: Mn8, Fe8 y (Mn,Fe)S encontradas en el acero utilizado para este estudio.

					the second s
TRATAMIENTO	RECOCIDO	T. ACEITE	T, SALHUERA	ISOTERMICO I	ISOTERMICO II
Condiciones: T (3) tp.HORNO V. ENF.* BARO T.BARO tp.BARO TAM. GRANO	800-850°C 1/2 hr. 4.4°C/hr. 8	B00-850°C 1/2 hr. 1148.9°C/hr. 8	800-850°C 1/2 hr. 2982.2°C/hr. 	800-850°C 1/2 hr. A1-13\$51 727°C 20 min. 8	800-850°C 1/2 hr. Pb 446°C 20 min. 6-7
Dureza HV Rc. HB	Fase Fase clara obsc. 245.9 378.2 21 38 175.8	Fase Fase clara obsc. 255 353 23 36 269.5	552 54 582	Fase Fase clara obsc. 264.5 275 25 26.6 23.2	Fase Fase clara obsc, 192.4 283 9 28.8 245.5
% FASE CLARA	35%	11.6%	FASE OBSCURA 78.9%	41.62	13.3%
FASES PRESENTES	65 % P.GRUESA 35 % 🔫	11.6 % 88.4% P.fina Empleza B	80%M. 20% y ret.	41.6% 58.4% P. presencia degret	13.3% 🗲 86.7% P.fina posible B.
H2504 ATAQUE SELECTIVO.	Ec. =- 598mV. Vc. =5.46 mm/año	Ec.=-620mV. Vc.3.20 mm/año	Ec.=-597mV. Vc.=4.56 mm/año	Ec.=-575mV. Vc.=250 mm/año	Ec.610mV. Vc.⇔1.88 mm/año
HCI ATAQUE UNIFORME	Ec. =-643mV Vc. = 2,98 mm/año	Ec.=-650mV Vc.=1.98 mm/año	Ec.=-657mV Vc.=3.36 mm/año	Ec.=-700mV Vc.=3.07 mm/año	Ec.=-580mV Vc.=1.98 mm/año

OBSERVACIONES:

*TONADO DE LA REFERENCIA (8)

-TODAS LAS PROBETAS FUERON ATACADAS CON NITAL#3. -El potencial de corrosion se midio con respecto al e.c.s

.

FIGURA 8. RESULTADOS.

Ŋ
HEDIQ H. BO

Los resultados de veriación del potencial con respecto al timepo, quedan descritos por las figuras 10, 12, 14, 16 y 18, del apéndice A.

Les figuras EL, 13, 15, 17 y 19, del apéndice A, se refieren a las pruebas potenciadinámicas; apartir de las cuales, se obtubieron datos tanto de potenciales de corrosión como de velocidades de corrosión.

MEDIO HCL.

Las curvas obtenidas apartir de los datos de la variación del potencial con respecto al timeno, se dan en las figuras 20, 22, 24, 26 y 28, del apéndice A.

Las curvas de polaritación ciclica a la resistencia a picaduras, se muestran en las figuras 21, 23, 25, 27 y 29, del apéndice A; de ellas, se pueden calcular tanto los potenciales de corrosión, como las velocidades de corrosión..

Velocidad de corrosión:

La corriente de corrosión, se obtuvo por medio de la extrapolación de la pendiente de Tatel catódica, para las curvas potenciodinàmicas, y para las curvas de polarización ciclica a la resistencia a picaduras, se extrapoló la pendiente de lafel anódica. Ambaspendientes, se extrapolaron hasta la intersección con el potencial de corrosión y, en ese punto se obtuvo la corriente

de corrosión; con ésta corriente, y con datos de densidad del acero, àrea expuesta, peso molecular del Fe y cte. de Fáraday, se calculó la velocidad de corrosión siguiendo la técnica descrita en el apéndice F.i:

I(A) $\frac{1C/5}{4} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2$

 $|\frac{24 h}{1 dia.}|\frac{365 dias}{1 afo}| = V_{corp.}$ (mm/affo).

En base a la tabla I y con ayuda de las observaciones hechas en el microscopio óptico y en el microscopio de barrido electrónico, es posible discernir acerca de la eorfologia del ataque sobre la serie de muestras en los ambientes ácidos.

% DE FASES.	E.corr.	V.corr.	TRATAMIENTO
	(mV).	(85/350)	TERMICO.
= H ₂ 50 [±] =			
33% a + 65% p _{g.}	-598	5,35	RECOCIDO
вох М.+ 20% _{увет} .	-597	4.56	T.SALHUERA
11.6% 	-620	3.20	T.ACEITE
41.6% =,58.4% P + y.	-575	2.50	ISOTERHICO
13.3% @,86.7% P _{1.} + B.	-610	1.88	ISOTERNICO A 446 [°] C.
= HCl =			
вох н.+ 207 7 рец.	-657	3.36	T.SALMUERA
41.6% a-58.4% P.+ y.	-700	3.07	ISOTERMICO A 727 ⁰ C.
65% P + 35% α.	-643	2.98	RECOCIDO
13.32 #,86.7% P _f + B.	-580	2.92	A 446°C.
11.6% a,88.4% P, + B.	-650	1.999	T.ACEITE

RELACION HICROESTRUCTURA-CORROSION.

MEDIO H_SO

1.-Recocido.-

Morfologia del ataque:

- Ferrita totalmente atacada; la perlita se encuentra parcialmente atacada.
- Persisten las la@inillas de cementita-ferrita, y el limite de grano perlita-ferrita, se encuentra totalmente atacado, fig.(30.c), apéndice B.

2.-Temple en salmuera.-

Morfologia del ataque:

- El ataque es uniforme en toda la superficie de la pieza.
- Dada la severidad del ataque, no es posible diferenciar las fases, fig.(31.c), apéndice B.

3.-Temple en aceite.-

Morfología del ataques

- El limite de grano d-d desaparece.
- Los cristales de ferrita, son atacados débilmente, fig(32.c), apéndice B.
- El ataquedela fase "obscura" constituida por perlita y cristales de bainita, se ataca considerablemente.

4.-Isotersico a 272°C.-

Morfología del ataque:

- En la figura (33.c), del apéndice B, se observa ataque parcial de la perlita, (zonas obscuras).
- La austenita se corroe en mayor grado que la ferita (zonas claras).
- El límite de grano, persiste (se ataca sólo parcialmente).

5.-Isotérmico a 446°C.-

Morfologia del ataques

- Existe ataque intergranular a-a.

- La ferrita y la passa a son atacadas parcialmente, fig.(34.c), apéndice B.

MEDIO HC1.

1.-TEMPLE EN SALMUERA.-

Morfologia del ataques

- El ataque es muy severo y de tipo uniforme.
- Se observan poros producidos por el ataque, fig.(31.d), apéndice B.

2.-Isotérmico a 727°C.-

Morfologia del ataque:

- El ataque es relativamente severo.
- Se observa un ataque uniforme; con oxidación entre la inclusión y la matriz, fig.(33.d), apéndice B.
- Existe un ataque claro a la perlita, fig.(33.e), apéndice B.

3.-Recocido.-

Morfologia del ataque:

 Presents ataque uniforme; no se distingue una diferencia de ataque entre las fases, fig. (70.d), apéndice B.

4.-Isotermico a 446 C.-

Morfologia del ataque: - Se observa un ataque de tipo "uniforme" con manchas de óxido distribuidas un tanto al azar y no muy severas, fig. (34.d), apéndice B.

5.-Temple en aceite.-

Morfologia del ataques

- En la fig.(32.d),apéndice B, se observan zonas alternadas: Zonas atacadas en las cuales no se ve una diferencia de ataque entre aartensita y austenita y otras zonas poco atacadas.

= DISCUSION MEDIO H_SO...

1.-Recocido.- El comportasiento de disolución, de la microestructura (65% P_g , 35% α) se racionaliza de la manera siguiente:

De acuerdo con el texto (J.D.verhoeven ^(SD)) y con C.J.CEON^(F), el límite de grano se ataca preferencialmente por ser un sitio de alta energía y debido a la segregación de elementos menores como lo son el P y el S; los cuales aceleran la reacción de disolución de la interfase ferrita-perlita.

La completa disolución de la ferrita, se debe a que según AVILA MENDOZA J. Y GENESCA LLONGUERAS J.⁽²⁰⁾, el Fe_gC disperso en la perlita, la hace actuar como cátodo con respecto a la matriz. Por lo cual deducimos que como la diferencia de potencial u-P, es suficientemente grande, la velocidad de disolución de la ferrita es también grande (5.46 ma/año, ver figura 8).

2.-Temple en salawera.- Esta elcroestructura (80% M, 20% r_{rel}), presenta una velocidad de corrosión también elevada (4.56 ma/año), lo que nos lleva a pensar que,como el texto (Reed-Hill'⁸⁰) dice,existem deformaciones elcroscópicas 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 cualquier otro tipo de microestructura.

3.-Temple en aceite.- Dado que los cristales de ferrita provenientes de la probeta templada en aceite (11.6% α , 88.4% P_{f} , empleza B.) se atacan menos que la ferrita proveniente de la probeta recocida y la velocidad de corrosión de la probeta recocida es mayor que la de la probeta templada en aceite (5.46 em/año y 3.20 ma/año respectivamente), el comportamiento de disolución y la disminución en la velocidad de corrosión, se explican en base a:

a).- Disolución de las fases.- La disolución de la ferita y

de la Fe_sC, en la perlita, son dominadas por la predicción de las relaciones pH-E.,fig.(2,3), apéndice D, donde se aprecia que a potenciales escrenos a -620 eV. vs. E.C.S. yá existe disolución del carburo de fierro y una insistente oxidación del fierro alfa.

 b).-La disainución relativa en la velocidad de corroxión, queda explicada de la siguiente samera:

En base a COTRELL (2P), quien propone que, al igual que la eartensita, 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 encuetre un cizallamiento reticular y como asevera ei texto (R.E.REED-HILL^(2,P)), cada placa de bainita se compone de un volumen de ferrita en el cual se encuentran finamente incrustadas las particulas de carburo²²⁰: es por ésto, que se piensa que la disolución de ésta elcroestructura esta deacuerdo con el escaniseo de disolución propuesto por J.H.PAYER¹⁸⁷, quien afirma que la matriz ferritica y el Fe-alfa en el Fe_C pueden ser preferentemente disueltos dejando carbón en la suberficie retardando la disolución de la misea; por tento, el mecanismo de disolución queda en función des

i).~El espacio interlaminar o-Fe_C.

- ii).-La deformación reticular debida a la formación de una nueva fame.
- iii).-La acuaulación superficial de carbono sobre la superficie activa.

4.-Isotermico a 727⁰C.- La austenita (41.6% α, 58.4% P, presencia de ₂) juega un papel «un importante en el mecanismo de ataque, ya que se corroz en mayor grado que la ferita (zonas claras).

El limite de grano persiste atacado sólo parcialmente) y la velocidad de corrosión para la presente microestructura es de 2.50 ma/año.

5.-Isotérmico a 446°C.- Aunque este juego de microestructuras

(13.3% α_r 86.7% P_{i} , posible B), presenta la menor velocidad de corrosión, el mecanismo de ataque es similar al de la probeta templada en aceite debido a la presencia de la bainita (ver explicación del mecanismo de disolución de una microestructura templada en aceite).

= DISCUSION MEDIO HCL.=

Descuerdo a los diagramas de polarización ciclica efectuados para cada juego de aicroestructuras, se observa que no se desarrolla un potencial de picadura y que la disolución de cada sistema es aonótona y similar entre ellas. Esto es debido a` que apesar de que existen diferentes fases presentes en cada eicroestructura, el potencial aplicado sobre la superficie conductora del metal, se distribuye uniforemente dando como resultado un comportamiento de polarización global similar para cualquier aicroestructura.

1.-TEMPLE EN SALMEERA.- Microestructura : 80% H, 20% y.

Bajo este medio no se encontró corrosión por picaduras como se esperaba ya que la concentración de iones cloruro probó no ser suficientemente alta para provocar el ataque localizado.

La alta velocidad de corrosión (3.36 me/año),se explica en base a quei dado el arreglo cristalográfico existente en la microestructura martensitica existe una fase dura de carburo de fierro en forma acicular, distribuida en una fase más suave llamada austenita retenida; por lo que los sitios deformados ó intercaras matriz-martensita son lugares sumamente activos y consecuentemente, favorables para que se de la corrosión.

2.-Isotérmico a 727°C.- El ataque uniforme sobre la probeta con 41.6% α ,58.4% P,presencia de B, es debido al cambio del anión en la solución: de SD² a Cl²: La ausencia de picaduras queda explicada por la baja concentración de cloruros (10⁻⁸N).

En cuanto al ataque a la matriz cercana a las inclusiones, se puede explicar en base al mecanismo descrito por Mranglen⁽⁴⁰⁾,quien sugiere que las inclusiones tipo sulfuro que, propician el inicio de la coromión, pueden estar circundadas por un precipitado microscópico de MnS; éste puede hacer que reaccione la matriz cercana a los sulfuros particularmente activos.

3.-Recocido.- La velocidad de corrosión es prácticamente la misma que la presentada por la probeta con tratamiento isotérmico a 727°C. La microestructura producida por medio del recocido (4520₉,353 a), se comporta en forma catódica con respecto a la microestructura producida por medio del tratamiénto isotérmico a 727°C.; lo que resulta la influencia de la fase austenítica sobre el comportamiento de disolución.

4.-Isotérnico a 446°C.- La bainita contenida en esta microestructura (13.32 a, 66.72 P_{g} , posible B.), influye para que la probeta observe un comportamiento catódico con respecto a la microestructura producida por recocido y por el t.isotérnico a 727°C.; sin embargo, la velocidad de corrosión es para efectos prácticos, la eisma. La magnitud y la igualdad en la velocidad de corrosión, presentada por éste juego de microestructuras y por las microestructuras producidas por embio del recocido y el isotérnico a 727°C., se atribuye al cambio de aniones: de SOs² a Cl².

La morfologia del ataque es consecuencia dela baja concentración - del anión cloruro la cual fué de 10⁻⁸ N.

5.-Temple en aceite.- No obstante el potencial de corrosión obtanido por ésta aicroestructura (11.6% a,88.4% P_j ,emplezo de B.), el cual es intermedio al del conjunto de experimentos en medio Cl⁻, la velocidad de corrosión es la memor, composida con la serie de microestructuras anteriores; ésto posiblemente nos indica que tanto las reacciones catódicas como anódicas, presentes en el sistema, han sido fuertemente polarizadas. En este caso la cinética del proceso queda gobernada por un control mixto.

C A

ONCLUSIONES. C

Par andie del estudie del compartaniento se disolución en un ambiente ácido presentado par jungos de microestructuras obtenidas de un acore al carbane (0.92% C), se concluye:

1.-REDIO H_ SO_.

En este audia y con una concentración de H[®] de 10⁻⁰, el ataque es de tipe "esfective".

d).- Para una discrementuctura compuesta por perlita y ferrita, el comportamiento de disolución del Fe-alfa y del Fe_aC es el ya deplicada (ver pag.33),y está deacuerdo con el predicho por N.S.TONMEDV⁽⁴⁾ y per H.J.CLEAN y N.D.BREENE⁽⁴⁾.

Di-- Para una micrometructura más compleja constituida por ferrita, perlita y bainita, el mecanismo de disolución es el ya mplicado (ver pag.34).

c).- En general, si el especio interlaminar a-Fe C diseinuye, la velocidad de corrosión tiendo a disminuir.

d).- Les probetas que contienen bainita en su microestructura, siguen un comportamiénte anémico con respecto al resto de la serie.

ei.- La sertensita contribuye al ausento en la velocidad de cerresión; y cuyo secaniseo es el ya descrito.

2.-HEDIO HCL.

En este medio, a la concentración de trabajo de 10⁻⁶ N, no se revela la existencia de picaduras. a).- El ataque es de tipo "uniforme" ; donde su coalenzo tiene lugar alrededo: de la interfese inclusion-matriz; y cuyo mecanismo de disolución es el propuesto por MRANGLEN⁽¹⁴⁾ (ver pag 35).

b).- Solo se observa una diferencia clara en la velocidad de corrosion de la eartensita con respecto al resto de las probetas.Donde el mecanismo que opera es el descrito.

d).-El comportaziento de disolución de cada jungo de microsstructuras, cambia con solo cambiar el anión presente en la disolución, de SO_{\pm}^{\pm} a Cl⁻.

CAPITULO VII

BIBLIOGRAFIA

1.- APRAIZ BARREIRO, J.

TRATAMIENTOS TERMICOS DE LOS ACEROS. ED.DOBAT,OCTAVA EDICION MADRID (1974),pp.69-101,105-132.

2.- H.P.LECKIE.

IRON, CARBON STEEL AND LOW-ALLOY STEELS IN THE PROCESS INDUSTRIES.

CONROBION-NACE, USA. (1975) , PP. 40-101.

3.- C.J.CRON, J.H. PAYER, AND R.W. STAEHLE.

DISBOLLITION BEHAVIOR OF FW-FWWC BTRUCTURES AB A FUNTION OF PH, POTENTIAL AND ANION, AN ELECTRON MICROSCOPIC STUDY. CORROBION-NACE, VOL. 27, ND. 1 JANUARY (1987), PP. 1-24.

- 4.- N.D. TOMASHOV. THEORY OF CORROBION AND PROTECTION OF METALS. NC. WILLAN CO.N.Y. (1966).
- 5.- Z.D.FOROULIS, CORROSION, SEP. 5, (1965), PP. 89.
- 6.- H.J.CLEARY AND N.D.BREENE. CORROSION SCI.7 (1967), PP.821.

7.- E.HEYN AND D. BALIER.

J.IRON AND STEEL INST., VOL. 79 (1909).

8.- HERMAN H. POLLACK.

MATERIALS SCIENCE AND METALLURBY.

ED. PRENTICE-HALL CD. 3ED. N.Y. (1981), PP. 96-106, 191-208.

9.- JOHN M.WEST.

CORROSION Y OXIDACION FUNDAMENTOS. ED.LIMUSA, MEX. (1986), PP. 19-25. 10.- BONZALEZ.F. JOBE.A.

TEDRIA Y PRACTICA DE LA LUCHA CONTRA LA CORROBION. CORREJO SUP.DE INVESTIBACIONNES CIENTIFICAS,CENIM. MADRID, ESPAÑA (1964).PP.18-21.

11.- LOPEZ HIJARES FELIX.

ESTUDIOS SOBRE LA RESISTENCIA A LA CORROSION DE ELECTRODEPOSITOS DE BI. TESIB.LINAN..NEX.(1988).

12. - HOMER, C.E.

THE INFLUENCE OF NON-HETALLIC INCLUSIONS ON THE CORROSION OF STEELS. CANNESIE SCHOLARSHIPS., NEW. (1932), PP. 35-37.

13.- WHITELEY, J.H.

INCLUBIONS IN A SERIES OF BATH SAMPLES FROM AN ELECTRIC FURNACE AN A NOTE ON SULPHIDES.

IN 7TH.REPOR ON THE HETEROGENEITY OF STEEL INGO (S.SPEC.REP., NO. 16. IRON AND STEEL INST., LONDON (1937), FP.23-55.

14.- WRANGLEN, 8.

ACTIVE SULPHIDES ON THE PITTING CORROSION OF CARBON STEELS. INT., CONF.ON LOCALIZED CORROSION, WILLIAMSBURGH., DEC. (1981).

15. - MAGNER, G.H., DESETRET, A., CORTOU, H., BRALL, L.

INITIATION DESPIGURES SURLES ARIERS INOXIDABLES AUSTENITIOUES AU CHROME ET AU NICKEL DU FYPE 18/10,EN SOLUTION DE CHORUME DE SODIUM.

CONN REND. ACAD. SC. PARIS, 279, (1970), PP. 1093-1096.

16. - SZKLARSKA-SMIALOWSKA.Z.

INFLUENCE OF SULFIDE INCLUSIONS ON THE PITTIN CORROSION OF STEELS.

COPROBION, 28 (1972), PP. 38-396.

17.- WRANGLEN.G.

INVERSAN AV INNESLUTHINGAR AV MANGAN-OCH JARNSLI.FID PA KORRÖBION SEGENSKAPERNAHOS JARN OCH STAL. KORR.O. YTSKYDD.3-4 (1968), PP.35-37.

18.- NORIEGA GUSMAN JOSE G.

INFLUENCIA DE LAS INCLUSIONES NO-METALICAS DEL TIPO NNS,CaS, (NN,Ca)S EN LA CINETICA DE CORROSION DE ACEROS. TESIS UNAN., NEX. (1985).

19.- MARCEL POURBAIX. ATLAS DF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRA. ED.PERGAMON PRESS, N.Y. (1966), PP. 308-314.

20.- BAGICS OF CORROBION MEABUREMENTS. E8.AND PRINCENTON APPLIED REGEARCH., USA. (1982), PP.1-12.

- 21.- CORDERO ZARCO GLADIS. EVALUACION DE UN METODO GRAFICO PARA LA MEDICION DE VELOCIDADES DE CORROSION. TESIS,UNAN., MEX. (1985).
- 22. DR. T. SHEENAN.

CORROBION TESTING TECHNIQUES USING POTENTIOBATS AND GALVANDSTATS. CORROBION PREVENTION AND CONTROL.VOL.27,OC1.(1980),PP.18-20.

- PREPARING, CLEANING AND EVALUATING CORROSION 1651 SPECIMENTS. ANNUAL ASTM STANDARS PART 10, USA. (1980), PP. 781-786, 867-877.
- 24. NETALS HANDBOOK.

PROPERTIES AND SELECTION OF METALS., VOL. I, BTH. EDITION. AMERICAN SOCIETY FOR METALS, USA. (1961), PP.62-78, 87-107.

25.- 9.EUFFREY PARRISH.

THE INFLUENCE OF MICROSTRUCTURE ON THE PROPERTIES OF CABE-CARBURIZED COMPONENTS.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS., USA. (1980), PP. 41-99.

26. - L. VANVLAK.

ELENTS OF MATERIALS SCIENCE.

ADDISON WEBLEY PUBL.CO., 2ND.EDITION USA. (1964), PP. 344.

27.- ATLAS OF ISOTHERMAL TRANSFORMATION AND COOLING TRANSFORMATION DIAGRAMME.

ED. AMERICAN BOCIETY FOR NETALS.USA. (1977), PP. 14-19.

. 28. - HAS ALLA DE LA HERRLINDRE.

AVILA MENDOZA, JAVIER., GENEBICA LLONGERAB, JDAN. LA CIENCIA DESDE NEX., NUM. 9, FCE. SEP. CONACYT., MEX.D.F. (1986).

- 29.- ROBERT E.REED-HILL. PRINCIPIOS DE METALLARGIA FISICA. ED.C.E.C.S.A. 20A.EDICION.,MEX.(1982),PP.585,602-607.
- 30. ~ JOHN D. VERHOEVEN. FUNDAMENTOB DE METALURBIA FIBICA. ED.LIMUSA.NEX. (1997), PP. 526-534.



APENDICE.

فلأعتم المتعاديتيا الرووية وأحدثونه ومرور فسنرد فالجوراني والتوالي وتتعاري والمعادي والمعادي والمتعادي

APENDICE

Α.

QBAEICAS.



FIG. (9) .- DISTRIBUCIÓN DE INCLUSIONES TIPICAS.



FIG. (10).- Ec.VS.t. RECOCIDG (65% pg, 35% a), SCHETIDD A HgSD_, pH= 3.



FIG.(11).- POL.POTENCIODINAMICA. RECOCIDO (65% P.,35% m), SOMETIDO A H.,904, PM- 3.







5. (15). - POL. POTENCIODINAMICA. TEMPLE EN SAL-ERA AL 102 (BO2 M, 202 γ_{rel}), SOMETIDO A H₂ SO₄. = 3.



FIS.(12).- EC.VS.t. TEMPLE EN ACEITE (11.6% m, 88.4% P, + INICIO DE B), SOMETIDO A H $_{\rm 2}$ 80, pH= 3.



FIG. (13).- POL. POTENCIODINAMICA. TEMPLE EN ACEITE (11.6% a, 88.4% P_f + INICIO DE B), SOMETIDO A H_2SO_4 , pH= 3.







FIG.(17).- POL.POTENCIODINAMICA. ISOTERMICO A 727°C.(41.6% a,58.4% P,PRESENCIA DE γ),SOMETIDO A H₂SO₄,pH= 3.







FIG. (19).- POL. POTENCIODINAMICA. ISOTERMICO A 446^DC. (13.3% #,86.7% P₁,POSIBLE B),SOMETIDO A H₂SD₄,PH= 3.



FIG.(20).- EC.VS.t. RECOCIDO (65% P.,35% m) SCHETIDO A HC1,pH= 3.



FIB.(21).- RESISTENCIA A LA POL.POR PICADURAS. RECOCIDO (65% P.,35% m),SOMETIDO A HC1,pHm 3.



FIG.(22).- EC.VE.t. TEMPLE EN ACEITE (11.6% $\alpha_{\rm s}$, 88.4% P, + INICIO DE B),90METIDO A HC1,0H= 3.



FIG. (23).- REGISTENCIA A LA POL.POR PICADURAS. TEMPLE EN ACEITE (11.6% a, 88.4% P, + INICIO DE 8),90METIDO A HCI,pH= 3.



FIG. (25). - REGISTENCIA A LA POL.PDR PICADURAS. TEMPLE EN SALMUERA AL 10% (80% M,20% γ_{rol}), SOMETIDO A HC1,pH= 3.



FIG.(26).- Ec.VS.t. 190TERNICO A 727⁹C.(41.63 α, 58.43 P.PRESENCIA DE γ),SOMETIDO A HC1,pH= 3.



FIG. (27).- RESISTENCIA A LA POL.POR PICADURAS. ISOTERMICO A 727°C. (41.6% =,58.4% P.PRESENCIA DE γ), SOMETIDO A HC1.pH= 3.


FI8.(28).- EC.VS.L. IBOTERNICO A 446°C.(13.3% m, 94.7% $P_{\rm p}$ POBIBLE B), BOMETIDO A HCI, pH= 3.



FIG. (29).- RESISTENCIA A LA POL.POR PICADURAS. IGOTERNICO A 446°C. (13.3% a, 86.7% P_1 , POSIBLE B), SOMETIDO A HC1, pH= 3.

FOTOMICROGRAFIAS.



a).- SIN ATAQUE, 75x.



b) .- SIN ATAQUE, 300x.



C).- H SO, PH= 3. ATAQUE PREFERENCIAL A LA €, P. PARCIALMENTE ATACADA, 1000x.

FIG. (30a-d).- MICROESTRUCTURA DEL ACERO 1045 RECOCIDO. (65% P_{g} , 35% m).



d) - HC1, pH= 3. ATABLE UNIFORME, 2200x.

FIG. (30a-d). - MICROESTRUCTURA DEL ACERO 1045 RECOCIDO (65% P_{g} , 65% a).

65 -



FIG. (31a-d). - MICRDESTRUCTURA DEL ACERO 1045 TEMPLADO EN SALMUERA AL 10% (80% H,20% $\gamma_{\rm per}$).



d) .- HCI, pH= 3. ATAQUE UNIFORME, 1000x.

FIG.(31a-d).- MICROESTRUCTURA DEL ACERO 1045 TEMPLADO EN SALMUERA AL 10% (B0% M,20% γ_{ral}).



FIG. (32a-d).- MICROESTRUCTURA DEL ACERO 1045 TEMPLADO EN ACEITE (11.6% α , 98.4% P, + INICIO DE B).



d),- HCI, PH= 3. ATAQUE PARCIAL DE TIPO UNIFORME, 2000x.

FIG. (32a-d). - MICROESTRUCTURA DEL ACERO 1045 TEMPLADO EN ACEITE. (11.67 α , 88.47 P_{f} + INICIO DE 8).



a).- SIN ATAGUE, 75x.



b) .- SIN ATAQUE, 300x.



LA 7, 1000x.

FIG. (33a-e). - MICROESTRUCTURA DEL ACERO 1045 CON T.ISOTERMICO A 727°C. (58.4% P.41.6% a, PRESENCIA DE)).



d), - HC1, pH= 3. ATABLE ENTRE INCLUSION Y MATRIZ, 2000x.



e).- HC1,pH= 3. ATABLE A LA PERLITA, 2000x.

FIG. (33a-e).- MICROESTRUCTURA DEL ACERO 1045 CON T. ISOTERMICO A 727°C. (41.6% α ,58.4% P, PRESENCIA DE γ).



FIG. (34a-d).- MICROESTRUCTURA DEL ACERO 1045 CON T.ISOTERMICO A 446°C. (13.3% #,86.7% P,,POSIBLE B).



d).- HCI, pH= 3. ATAQUE UNIFORME, 1000x.

FIG. (34a-d).- MICROESTRUCTURA DEL ACERO 1045 CON T.ISOTERMICO A 446°C. (13.3% a,86.7% P,,POSIBLE B).

APENDICE

MATERIAL, EQUIPO Y SUSTANCIAS UTILIZADAS.

MATERIAL Y EQUIPO.

<u>c.</u>

- TERMOPAR CROMEL-ALUMEL.
- HORNO DE FUSION VERTICAL.
- CRISOL DE SIC.
- HUFLA THERHOLYNE 1500.
- MICROSCOPIO OPTICO OLYMPUS.
- MICRPSCOPID ESTEREOGRAFICO A.D.
- ANALIZADOR DE INAGENES ONNIMET.
- MICROSCOPIO DE BARRIDO ELECTRONICO JEDL JSM-35CF.
- POTENCIOSTATO/ B ALVANDSTATO E.B.& B.PARK CON INTERFASE COMPUTADORA APPLE IIC.
- BRAFICADOR E.B.& B.PARK NODELD RE0074.
- COMPUTADORA PRINTAFORM CON IMPRESORA Z-1000.
- DISCOS FLOPPY.
- DURDHETRO SHIMADZU.
- MICRODURDHETRO LEITZ WELTZLAR.
- DEULAR PATRON DE TAMAÑO DE GRAND ASTM.
- BROCA 3/32".
- MACHUELO 3/32".
- TARRAJA 3/32".
- 5 VARILLAS 3/32" x 7".
- CELDA DE CORROSION DE 5 BOCAS.

- HULTINETRO.

- ELECTRODO DE CALOMEL (E.C.S.) CONO REFERENCIA.

- ELECTRODO AUXILIAR DE GRAFITO.

- 2 FRASCOS DE VIDRIO AMBAR DE IL.

- TAPONES DE HULE.
- PAPEL pH.
- PIPETA 1.0/100 ML.

- ~ PROBETA 1000 HL.
- PAPEL FOTOBRAFICO KODABROHIDE.
- PLACAS FOTOGRAFICAS B.Y N.
- AMPLIADORA BEBELER 23CII.

SUSTANCIAS UTILIZADAS.

- ALEACION A1-13191.

- PLONO.

- ACEITE PARA TEMPLE.
- BALMLERA AL 10%.
- NITAL 3-
- ALCOHOL ETILICO.

- ACETONA.

- SOLUCION DE CUSO SAT.
- SOLUCION DE HCI 10-8
- SOLUCION DE H₂SO₄ 10⁻⁸ N. ASUA DESTILADA.
- PERMENTO.
- SILICON.
- REVELADOR PARA PELICULA D-76.
- REVELADOR PARA PAPEL HC-110.

- FIJADOR RAPIDO KODAK.

LINEA.

- - Fe_gC + 3 H₂D ----->> 3 FeD_(a) + C_(a) +6 H^{*} + 3e^{*} 3 E = -.08 - 0.06 pH

10

Fe^{*2} + C_(a) + H₃O -----> FeO_(a) + C_(a) + 2 + 2 pH = 9 - Log. (Fe^{*2}) REF

3

APENDICE E.

FUNDAMENTOS CINETICOS.

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 electroquieica, se parte del equilibrio termodinámico tal que, cuando se sumerge un electrodo en la solución electrolítica a un tiempo (t = 0) se tiene:

> $(\mu_{M}^{+})_{\text{sol.}} = (\mu_{M}^{+})_{\text{sloc.}}$ (1) $(q_{M}^{-}) = (q_{M}^{-}) = 0$ (2) $\Delta E = 0$ (3)

Dande s

٧

ð

 $(\mu_{\rm M} \phi)_{\rm pole}$ = Potencial quimico de la solucion. $(\mu_{\rm M} \phi)_{\rm plan}$ = Potencial quimico del electrodo.

M * = Aceptor de electrones.
q = Carga del metal o electrodo.
q = Carga de la solución en la interfase.
AE = Diferencía de potencial.

Cuendo existe una diferencia en los potenciales quieicos,el gradiente de potencial actúa como la fuerza motriz en el proceso de difusión; llevandose a cabo la reacción de transferencia de carge bajo un campo cero, cuya velocidad está dada por consideraciones cinético-quieicas.

Esta velocidad, depende de la frecuencia con la cual un ión, en el proceso de difusión vence la barrera de energia potencial, hasta alcanzar la energía de activación.Ecuación 4.

- DOMOE : $\Delta \Theta^0$ = Energia libre estandar de activación cuando existe un campo eléctrico cero.
 - C_ = Concentración del aceptor de electrones.
 - Velocidad de reducción, bajo un campo eléc_ trico cero.La flecha indica que es una reac ción de reducción y el subindice q, indica que la reacción es química.

Una véz que la reacción de transferencia ocurre, el metal y la solución se cargan; produciendose una diferencia de potencial debido a la separación de carga y por consiguiente, trea un campo eléctrico.

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

Siendo la energia libre de activación total en presencial de un campo descrita por la ecuación 5 :

79

ESTA TESIS NO DEBE Salir de la biblioteja

Donde : ΔB_{0}^{5} = Energia libre estandar de activación cuando existe campo eléctrico cero,

Y la velocidad de reducción bajo un campo eléctrico esta dada por la ecuación 6.

Al eultiplicar la velocidad de reducción por la carga por sol de cargas positivas, se obtiene la densidad de corriente de reducción,ecuación 7.

La ecuación no.7, fué establecida por Butler-Volmer y simboliza la unión entre el campo eléctrico y la velocidad de la transferencia electrónica atravéz de la interfese.

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 ecuación 8.

Donde A es un donador de electrones.

La interfase al equilibrio. La densidad de corriente de intercambio al equilibrio.

Bi, en la reacción descrita por la ec.8, 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 $\Delta \phi_{\rm p}$ que es propio de cada interfase.

Cuando la interfase estal-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 io, ecuación 9.

$$i_{\beta} = \mathbf{F} \mathbf{K}_{\beta} \mathbf{C}_{\beta} \mathbf{E} \mathbf{x} \mathbf{p} \cdot (-/\mathbf{F} \Delta \phi_{\beta} / RT) = \mathbf{i} \mathbf{F} \mathbf{k} \mathbf{C}_{\beta} \mathbf{e} \mathbf{x} \mathbf{p} \cdot \mathbf{L} (1-\beta) \mathbf{F} \Delta \phi_{\beta} / RT \mathbf{I} \dots (9)$$

La interfase se desvia del equilibrio; la densidad de corriente al no equilibrio, el sobrepotencial 7.

En cada electrodo de la celda electrolítica, se establecen equilibrios dinánicos que representan a las reacciones que ahi se efectúan, cuyas velocidades parciales de corriente; una anódica (i $\langle 0 \rangle$ y otra catódica (i $\rangle 0$), cuya velocidad de reacción neta es la suma algebráica 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 atravéz de cada interfese, así :

81 👘

Para el ánodos I = |I| = |I| > 0.....(10)

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 dada por las siguientes ecuaciones:

 Para el ánodo:
 $\eta_a = \Delta \phi_a - \Delta \phi_{\phi,a}$ (12)

 Para el cátodo:
 $\eta_{\phi} = \Delta \phi_{c} - \Delta \phi_{\phi,c}$ (13)

 en general:
 $\Delta \phi = \Delta \phi_{a} + \eta$ (14)

De lo anterior, y de la ec.9, se deduce la expresión para el flujo de corriente al no equilibrio :

La ecuación no.15, es llasada ecuación de Butler-Volmer y es la ecuación fundamental de transferencia de carga. Muestra que la densidad de corriente atravéz de la interfase estal-solución depende de la diferencia de sobrepotencial . π_{η} ".

Aproximaciones de la ecuación de Butler-Volmer.

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

La curva i vs. η resultante al gráficar la ec.15, se asemeja al gráfico de una función de seno hiperbólico; que, suponiendo como 0.5 el factor de simetría y tomando en cuenta los casos limites de la funsión seno hiperbólico:

 a).-Cuando el valor de sobrepotencialη es pequeño,se llama aproximación de bajo campo;se establece bajo las siguientes condiciones: Tomando en cuenta que: (Fη/2RT) « 1 Be tiene que: Senh (Fη/2RT) 2 (Rη/2RT) Y, Reduciendo la ec.15 a la siguiente expresión:

i = i_Fn/RT(16)

b).-La segunda, es llamada aproximación de alto campo; esto es cuando el valor de 7, es grande, bajo las siguientes condiciones:

come exp. $(F\eta/2RT) \gg exp.(-F\eta/2RT)$ per tanto 2 Senh $(F\eta/2RT) \cong exp.(F\eta/2RT)$ per lo que i = i_exp. $(F\eta/2RT)$

Por medio de ésta aproximación, se puede deducir la relación de Tafel:

i = i_exp.L(1-3)Fa/RT1.....(17)

Sacando logaritmos y rearreglando:

η = [-2.303RT/(1-2)F] Logi + [2.303RT/(1-2)F] Logi.....(10)

llegando a la ecuación de Tafel:

η = a + b Lngi.....(19) a = t-2.303RT/(1-β)F1 Log.i

Donde

b = 2.303RT/(1-/3)F

APENDICE E. . IEDNICAS UNADAS PARA LAS PRUEBAS DE CORROSION.

i).- Técnica de la 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, descrita en el apéndice E.

Para construir la curva, la superficie metàlica se polariza alrededor de 300 mV. en la dirección anódica y 300 mV. en la dirección catódica, con respecto al potencial de corrosión; la corriente resultante, se grafica en escala logariteica contra el potencial aplicado.

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

Las curvas anòdica y catòdica quadan descritas por la ec.de Tafali

 $\eta = \beta \operatorname{Log}_{i}(i/i_{1}) \dots \dots (20)$

Dondes

7 = Sobrepotencial.Diferencia entre el potencial del espécieen y el potencial de corr.

// = Constante de Tafel (mV./decada).

i = Corriente a sobrevoltaje η (μ A).

i = Corriente de corrosión.

En base a la densidad de corriente de corrosión, la densidad del

acero y descuerdo con la ley de Faradays

Q = (nFW)/H.....(21)

Dondes

Q = Coulombs (C).

- n = MUMBFO de electrones involucrados en la reaccion electroquieica.
- F = Constante de Faraday (96487 C/eq.).
- M = Peso de la especie electroactiva.
- M = Peso molacular de la especie electroactiva.

 Es posible calcular la velocidad de corrosión en las unidades comunes de es/año).

ii).- Técnica de resistencia a la polarización RP.

La gráfica de resistencia a la polarización, es usada para determinar la rapidez de corrosión y se realiza aediante la aplicación de un barrido de potencial controlado en un pequeño rango; tipicamente + 25 eV.con respecto al E_.

La pendiente de la función corriente-putencial, es llamada resistencia a la polarización y queda descrita por la ecuación 22.

$$\Delta E/\Delta I = (\beta_1 \beta_1) / [2.3 I_R T (\beta_1 + \beta_1)] \dots (22)$$

Dandes

ΔΕ/ΔΙ = Variación del potencial con respecto a la corriente (eV./μθ).

 $\beta_{ab}\beta_{a}$ = Constantes de Tafel anódica y catódica.

I = 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 E_{nne}i además de ser una estimación rápida de la

86

velocidad de corresión.

iii).- Curvas potenciodinàmicas de polarización.

La polarización potenciudinánica, es la caracterización de un empêcienn metálico por medio de su relación E.vs. 1.

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

En un medio ácido, los iones H[®] son reducidos, el espécimen debe actuar como cátodo y ánodo y ambas corrientes anódicas y catódicas ocurren mobre la superficie del metal.

Esta técnica consiste en que el potencial del espéciaen es ligaramente barrido en la dirección anódica; es decir, el espéciaen es polarizado liguramente en la dirección positiva al potencial de corrosión y, consecuentemente la corriente anódica predomina a expenses de la corriente catódica.

Experimentalemente, uno side las características de polarización graficando la respuesta de corriente como función del potencial aplicado; usualemente graficadas como Log.I vs.E.,donde una gráfica de este tipo, da información acerca de:

 a).- Facilidad del material a una pasivación espontanea en un medio en particular.

b).- El intervalo de potencial en el cual el espècimen permanece pasivo.

c).- La rabidez de corrosión en la región pasiva.

 iv).- Curvas de resistencia a la polarización por picaduras.
 Una medida de la resistencia a las picaduras es la determinación de los potenciales críticos E_p y E_p 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 efectua un barrido controlado de potencial alrededor del potencial de corrosión y extendiendolo a algún punto eás alla de la vecindad de la corriente anòdica.

En la gràfica de E vs. Log. [1] se observa una "rodilla" o punto en el cual la corriente empieza a incresentarse muy rápidamente con el potencial aplicado.

Este barrido es seguido por un potencial aplicado en forma revercible 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 en llamado potencial de protección.

'En Osta gràfica, se aprocia que el campo de variabilidad de los potenciales se divide en zonas bien definidas (figura F.1); de donde se obtienen datos de la probabilidad de la eperición de piceduras.

Duanto mayor are la diferencia $E_{np} = E_{corr}$, mayor es la remistencia al picado y menos probabilidades de su aparición.

8 Si $E_{pr} > E_{earr}$,el meterial tendrà capacidad de regenerar la capa de pasivación ante una ruptura eventual de la misma y la repesivación será tento más fácil cuento mayor sea la diferencia.

8 Si $E_{pr} \in E_{corr}$, una véz destruide la pesiveción, el metal o aleación persenecará en estado activo y las picaduras crecerán sin interrupción.

88



DENSIDAD DE CORRIENTE ANODICA

FIB.(F.1).- CURVA CICLICA DE RESISTENCIA A LA POLARIZACION POR PICADURAS.