



24
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO ZES

FACULTAD DE QUIMICA

LA MICROESTRUCTURA DEL TRATAMIENTO
ISOTERMICO EN ACEROS COMERCIALES
Y SU INFLUENCIA ANTE LA CORROSION

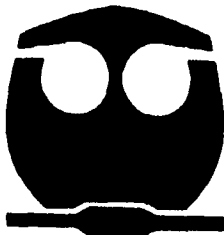
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :

RICARDO VILCHIS GARCIA



MEXICO, D.F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

JURADO ASIGNADO

**Presidente
Vocal
Secretario
1er. Suplente
2do. Suplente**

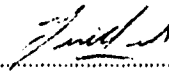
**Profa. María Noguez Amaya
Prof. Guillermo Fausto Salas Banuet
Prof. Sergio García Galán
Prof. Arturo Alejandro Sánchez Santiago
Pof. Carlos Rodríguez Rivera**

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Corrosión edif. "D" Depto. de Ingeniería Química Metalúrgica.
Facultad de química, UNAM.

Asesor:

IQM. GUILLERMO FAUSTO SALAS BANUET


.....

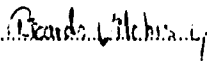
Supervisor técnico:

IQ . CARLOS RODRIGUEZ RIVERA


.....

Sustentante:

RICARDO VILCHIS GARCIA


.....

AGRADECIMIENTOS:

A MIS PADRES ALFONSO Y OFELIA:

DE QUIENES HE RECIBIDO, NO SOLO SU INCONDICIONAL APOYO EN MI FORMACION PROFESIONAL, SINO TAMBIEN COMO PERSONA.

A MIS HERMANOS;

ALFONSO, JOSE MANUEL, DAVID Y FERNANDO:

QUIENES SIEMPRE ME HAN APOYADO EN TODO LO QUE HE REALIZADO.

A MIS CUÑADAS:

BLANCA Y ADRIANA.

A MI ASESOR:

ING. GUILLERMO SALAS BANUET, POR LOS CONSEJOS RECIBIDOS DURANTE LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO.

AL ING. CARLOS RODRIGUEZ RIVERA, POR SU VALIOSA APORTACION EN LA CULMINACION DE ESTA TESIS.

A TODOS MIS AMIGOS DE LA FACULTAD DE QUIMICA, POR BRINDARME SIEMPRE SU AMISTAD.

INDICE

PAGINA

RESUMEN-----	1
CAPITULO 1	
1.1 Introducción-----	2
CAPITULO 2	
BASES TEORICAS	
2.1 Efecto de variables metalúrgicas sobre la corrosión-----	3
2.2 Efecto del tratamiento térmico-----	8
2.3 Corrosión galvánica o bimetalica-----	9
2.4 Tratamientos isotérmicos de los aceros-----	11
CAPITULO 3	
TRABAJO EXPERIMENTAL	
3.1 Descripción de los tratamientos isotérmicos-----	16
3.2 Medición de las velocidades de corrosión-----	22
CAPITULO 4	
Resultados y discusión-----	25
CAPITULO 5	
Conclusiones-----	43

APENDICES

Principios termodinámicos de la corrosión

APENDICE A----- 44

Medición de la velocidad de corrosión

APENDICE B----- 52

BIBLIOGRAFIA----- 55

RESUMEN

En la elaboración del presente trabajo se utilizaron tres aceros clasificados por las normas SAE como 1018, 1021 y 1045, para estudiar la relación existente entre la microestructura y la velocidad de corrosión, a cada uno de los aceros se les aplicaron tratamientos isotérmicos a diferentes temperaturas:

TRATAMIENTO	TEMPERATURA (C)
Isotérmico I	750
Isotérmico II	675
Isotérmico III	600

Con el fin de modificar los porcentajes de ferrita-perlita y el espacio interlaminar. Se realizaron pruebas de velocidad de corrosión en dos medios agresivos diferentes como lo son H_2SO_4 y HCl ambos a un pH=3.

Las pruebas de corrosión fueron:

- 1.- Curva de extrapolación de Tafel con H_2SO_4 .
- 2.- Curva de extrapolación de Tafel con HCl.

Se realizó la metalografía a cada una de las muestras, para definir la fase en la cual se inició la corrosión, y de este modo identificar cual de ellas actuó como ánodo y cual como cátodo, se discute además la influencia del espaciamiento interlaminar en la velocidad de corrosión.

CAPITULO 1

INTRODUCCION

Existen pocos estudios del efecto de la microestructura en el comportamiento ante la corrosión para metales y aleaciones, el objetivo de este trabajo es determinar el grado de corrosión de las microestructuras y el efecto de los tratamientos térmicos en algunos aceros al carbón utilizados en la industria, por medio de una técnica electroquímica rápida y relativamente simple llamada técnica de extrapolación de Tafel.

La corrosión es un fenómeno que deteriora enormemente gran parte de los materiales utilizados en ingeniería, el costo que esto representa para el sector industrial es muy elevado, por lo que es de gran importancia alargar la vida útil de dichos materiales cuando estos se encuentran expuestos a medios ambientes agresivos, esto se puede lograr mediante la evaluación en el laboratorio de su velocidad de corrosión.

Con estudios de este tipo ayudamos a predecir en cuanto tiempo un componente de alguna máquina o estructura fallará por corrosión, o bien como una herramienta bastante útil para el diseño del equipo y la selección del material más adecuado que deberá utilizarse, así como las modificaciones a que deberá someterse por medios mecánicos, térmicos o químicos, todo esto con el objetivo de optimizar el tiempo de vida de los aceros usados en ingeniería.

En específico la técnica de Extrapolación de Tafel nos proporciona algunas ventajas tales como medir velocidades de corrosión extremadamente bajas y de forma sencilla y rápida, pero tiene ciertas limitaciones ya que no se puede utilizar cuando existe más de una especie que se esta reduciendo o cuando el proceso no esta controlado por transferencia de carga.

CAPITULO 2

BASES TEORICAS

2.1.-EFECTO DE VARIABLES METALURGICAS SOBRE LA CORROSION

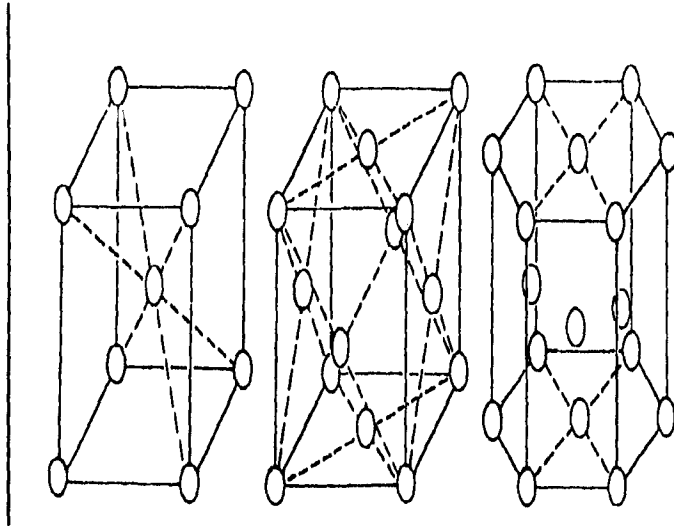
La estructura y composición de metales y aleaciones son importantes en las características de corrosión que presentan, siendo críticas en muchas formas de corrosión localizada. Para un metal o aleación los sitios anódicos y catódicos deben ser intercambiables. Esto implica que todos los sitios en la superficie son energéticamente equivalentes y por consiguiente igualmente susceptibles a la disolución.

Los metales están formados por una serie de cristales, si estos cristales o granos fueran perfectos los átomos metálicos estarían situados en planos regulares con empaquetamiento compacto. Si esto fuera cierto la rapidez de disolución del metal dependería de cuales planos cristalográficos estuvieran expuestos al medio ambiente corrosivo, pero en realidad lo que sucede es que existen muchas fuentes de desorden atómico dentro de los cristales a los cuales les llamamos defectos, algunos de ellos se describen a continuación.

Fallas de apilamiento; los átomos en los metales forman capas con un empaquetamiento compacto que fallan en varias secuencias. Las estructuras cristalinas más comúnmente encontradas en los metales son la cúbica centrada en el cuerpo (bcc), la cúbica centrada en las caras (fcc) y la hexagonal compacta (hcp), (figura 1), si en dichas estructuras cristalinas existe un error en la secuencia normal de empaquetamiento de capas atómicas, las fallas de empaquetamiento son producidas y pueden extenderse considerablemente a través de un cristal.

Planos de deslizamiento; este es un plano que separa dos regiones de un cristal que ha deslizado, tales desplazamientos ocurren permanentemente bajo la influencia de deformación plástica.

Fig. 1.- Estructuras cristalinas más comúnmente encontradas en los metales (bcc, fcc y hcp) respectivamente.



Dislocaciones; las regiones deslizadas son causadas por el movimiento de varias dislocaciones pequeñas, estas dislocaciones son defectos que existen casi en todos los cristales reales. Hay dislocaciones llamadas de borde, la cual esta en el borde de un plano incompleto de átomos dentro de un cristal (figura 2).

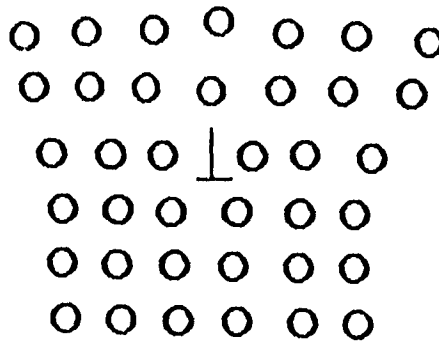


Fig 2.- Dislocación de borde en un cristal en donde la fuerza aplicada es perpendicular al plano .

En este esquema, el plano incompleto se extiende a través del cristal desde la parte de arriba hacia abajo y la dislocación de borde, es el borde más abajo. Si las fuerzas son aplicadas a un cristal perfecto una parte de este cristal deslizará. El borde de la región deslizada mostrada con la línea punteada en la figura es una dislocación. La porción de esta línea a la izquierda cerca del frente del cristal y perpendicular a las flechas es una dislocación de borde, porque el desplazamiento involucrado es perpendicular a la dislocación. La deformación en la figura también ha sido formada por otro tipo de dislocación. La parte de la región deslizada cerca del lado derecho donde el desplazamiento es paralelo a la dislocación, es denominado una dislocación de tornillo. En esta parte el cristal ya no consiste de planos paralelos de átomos, sino de un plano único en forma de rampa helicoidal (tornillo).

Como la región deslizada se extiende a través de un plano de deslizamiento, la porción tipo borde de la dislocación se mueve afuera del cristal permitiendo a la porción tipo tornillo empotrarse tranquilamente (figura 3).

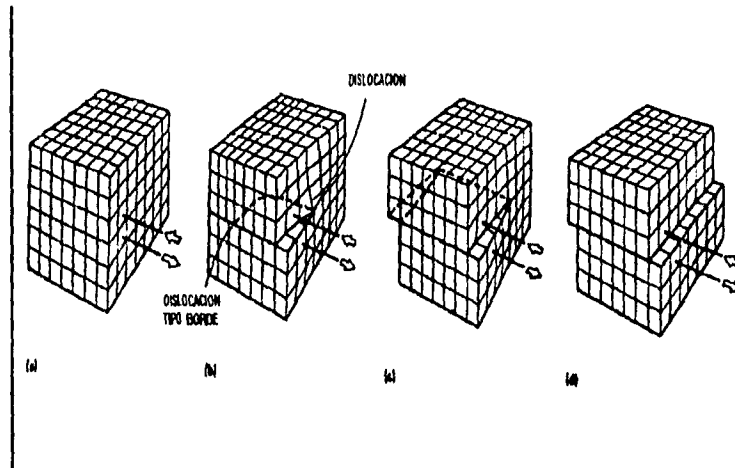


Fig 3.- Representación esquemática de una deformación por deslizamiento debida a las dislocaciones en un cristal.

Los defectos puntuales pueden ser vacancias causadas por la ausencia de uno o más átomos en el cristal, átomos como impurezas en diferentes tamaños y átomos intersticiales (átomos pequeños en espacios entre latices atómicos).

Fronteras de grano; la interfase entre los granos es llamada límite o frontera de grano y este es una región de mayor desorden atómico en los cuales se congregan muchas fallas y dislocaciones. Este desarreglo hace fácil energéticamente para las impurezas concentrarse en los límites de grano opuestas a los granos interiores, donde el arreglo atómico es más regular. Las áreas en los cuales estos defectos emergen a la superficie constituyen sitios de alta energía; estos sitios energéticos poseen actividades químicas mayores porque contienen átomos con un número incompleto de vecinos más cercanos.

Los sitios de disolución anódica del metal son más probables de encontrar en dislocaciones y límites de grano, en términos electroquímicos:

$$(E_e) \text{ dislocación} < (E_e) \text{ paso} < (E_e) \text{ plano}$$

y porque estas dislocaciones tienden a concentrarse en los límites de grano

$$(E_e) \text{ límite de grano} < (E_e) \text{ grano}$$

donde E_e es el potencial de corrosión al equilibrio, por lo tanto la fuerza termodinámica para la disolución (la diferencia entre los potenciales de equilibrio anódico y catódico) (10).

$$E \text{ termodinámico} = (E_e)_c - (E_e)_a$$

será más grande para los límites de grano que para los granos mismos.

Esto significa que los límites de grano se corroerán preferencialmente porque el ataque inicial de estos, producirán un incremento en el área en esta región. La correspondiente energía interfacial adicional disminuirá la energía total del sitio.

Cuando se combinan dos o más elementos para formar una aleación, como por ejemplo acero al carbón, se forman dos o más fases, la fase predominante es conocida como matriz y la otra es llamada precipitado, estos últimos contienen elementos no metálicos presentes en la aleación, si estos son insolubles en la matriz, ellos concentran impurezas semejantes a dislocaciones y son frecuentemente encontrados en los límites de grano.

Las inclusiones como los sulfuros en la forma de sulfuros metálicos conductores pueden actuar como cátodos locales en el acero y pueden promover la corrosión. La rapidez de reducción del protón se incrementa con los sulfuros en forma de inclusión principalmente a potenciales de corrosión más altos e incremento de la corriente de corrosión, esta tiende a ocurrir localmente y el picado se observa cerca de la inclusión.

2.2.- EFECTO DEL TRATAMIENTO TERMICO

El tratamiento térmico es normalmente usado para producir una estructura metalúrgica, asociada a propiedades mecánicas, tales como ductilidad, resistencia a la tracción etc. En la mayoría de los casos de corrosión por inmersión y atmosférica, donde la difusión de oxígeno y su reducción catódica controla la velocidad de corrosión en el acero, el efecto del tratamiento es mínimo.(1)

Bajo condiciones de inmersión en soluciones ácidas, los tratamientos térmicos y mecánicos pueden influir significativamente en la velocidad de corrosión para un acero de composición dada. Los efectos de ambos tipos de tratamientos sobre la variación en la velocidad de corrosión en soluciones ácidas son principalmente debido a la existencia de corrientes galvánicas provenientes de la presencia y distribución geométrica de la ferrita (ánodo) y cementita (cátodo).

El recocido resulta en una coalescencia de las partículas de carburo y una subsecuente reducción en la velocidad de corrosión según Heyn y Bauer(1).

De manera semejante los enfriamientos lentos de aceros al carbón desde la fase austenítica resultan en la precipitación y desarrollo de partículas de cementita masiva con una correspondiente baja en la velocidad de corrosión en ácidos similar a la observada después del recocido

En soluciones ácidas hay evidencia de pequeños efectos reales de dichos tratamientos en el incremento de la velocidad de corrosión de aceros al carbón. Este fenómeno esta aparentemente relacionado a la formación de precipitados de nitruros y carburos finamente dispersos, los cuales tienen un sobrevoltaje muy bajo y actúan como sitios catódicos eficientes (1).

Dependiendo de la concentración de carbón y nitrógeno y de la subsecuente baja temperatura de tratamiento, puede incrementarse la velocidad de corrosión debido a la optimización de la distribución geométrica interfacial de la cementita y la ferrita.

Existe una subsecuente reducción en la velocidad de corrosión asociada con la coalescencia de partículas de carburo, puede ocurrir con una alta temperatura de tratamiento térmico, similar a la observada después del recocido

Tratamientos térmicos; muchas de las propiedades mecánicas de los materiales son proporcionadas por varios tratamientos térmicos, desafortunadamente tales propiedades son alcanzadas a expensas de la resistencia a la corrosión, tales tratamientos pueden formar precipitados secundarios con propiedades electroquímicas diferentes a la matriz.

2.3.- CORROSION GALVANICA O BIMETALICA

Una diferencia de potencial generalmente existe entre dos metales disimilares cuando están inmersos en una solución conductiva o corrosiva. Si estos metales son puestos en contacto (o conectados eléctricamente de algún modo) esta diferencia de potencial produce un flujo de electrones entre ellos. La corrosión del metal menos resistente generalmente se incrementa y el ataque al material más resistente disminuye, esto comparado con el comportamiento de estos metales cuando ellos no están en contacto. El metal menos resistente se convierte en ánodo y el más resistente en cátodo el cual se corroe muy poco o nada.

La fuerza motriz o conductora para la corriente y por lo tanto para la corrosión es el potencial desarrollado entre los dos metales (figura 4)

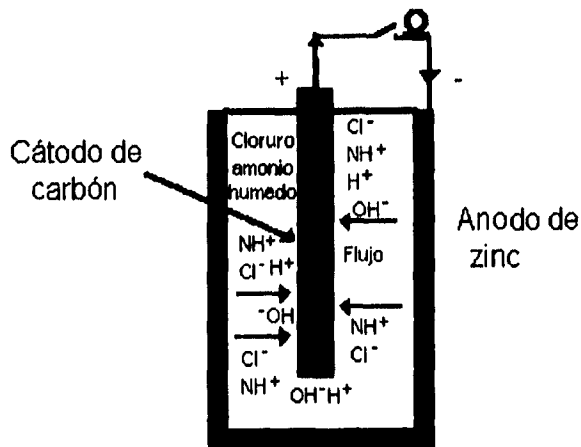


Fig 4.-Ejemplo de una celda galvánica de corrosión.

El potencial generado por una celda galvánica el cual consiste de metales disimilares puede cambiar con el tiempo; el potencial generado provoca un flujo de corriente y la corrosión ocurre en el ánodo. Con el progreso de la corrosión, los productos de reacción o corrosión pueden acumularse en el ánodo, cátodo o ambos, esto reduce la velocidad a la cual la corrosión se lleva a cabo.

En la corrosión galvánica, la polarización de la reacción de reducción (polarización catódica) generalmente predomina

Efecto del medio ambiente.- La naturaleza y agresividad del medio ambiente determina el grado de corrosión bimetalica. Generalmente el metal menos resistente a un medio ambiente dado se convierte en el miembro anódico del par, pero algunas veces el potencial se invierte para un par en medios ambientes diferentes; la corrosión galvánica no ocurre cuando los metales están secos y no hay un electrólito que conduzca o transporte la corriente entre ambas áreas de los electrodos.

Efecto de la distancia.- La corrosión se acelera debido a efectos galvánicos y generalmente es mayor cerca de la unión, el ataque disminuye con el incremento de la distancia desde ese punto; el efecto de la distancia depende de la conductividad de la solución, esto es obvio cuando la trayectoria del flujo de corriente y la resistencia del circuito son considerados.

Efecto del área.- Otro factor importante en la corrosión galvánica es la relación del área anódica a catódica, una razón de áreas desfavorable consiste de un gran cátodo y un ánodo pequeño. Para un flujo de corriente dado en la celda, la densidad de corriente es mayor para un electrodo pequeño que para uno más grande. Una mayor densidad de corriente en el área anódica tiene una velocidad de corrosión mayor.

2.4.- TRATAMIENTOS ISOTERMICOS DE LOS ACEROS

Reciben este nombre ciertos tratamientos, en los que el enfriamiento de la pieza no se hace de una forma regular y progresiva, sino que se interrumpe o modifica a diversas temperaturas durante ciertos intervalos, en los que permanece el material a temperatura constante durante un tiempo, que depende de la composición del acero, de la masa de las piezas y de los resultados que se quieren obtener.

El recocido isotérmico consiste en calentar el acero a una temperatura por encima de la crítica superior (línea Ac_3) para alcanzar la austenización y enfriar luego hasta una temperatura ligeramente inferior a A_1 manteniendo el acero a esta temperatura el tiempo necesario para que se verifique la completa transformación isotérmica de la austenita y finalmente se enfría al aire (figura 5).

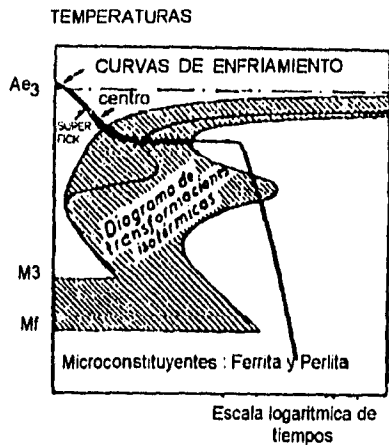


Fig 5.- Diagrama TTT mostrando un tratamiento isotérmico de recocido.

Los microconstituyentes obtenidos con este tipo de tratamientos isotérmicos son los siguientes:

AUSTENITA

Es una solución sólida de carbono en hierro gama. Puede contener de 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 críticas (Ac_3 o Ac_m). Aunque generalmente es un constituyente inestable, se puede obtener esa estructura a temperatura ambiente por enfriamiento rápido de aceros de alto contenido de carbono quedando como austenita retenida. La disposición atómica de la red elemental de la austenita se muestra en la figura 6.

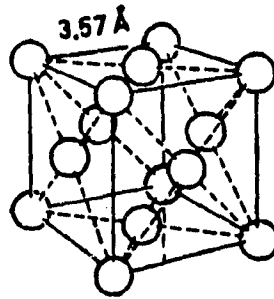


Fig 6.-Disposición atómica de la austenita.

FERRITA

La ferrita es hierro alfa, o sea hierro casi puro, que puede contener en solución pequeñas cantidades de carbono, silicio, fósforo u otros elementos. Cristaliza en el sistema cúbico de cuerpo centrado; es el más blando de todos los constituyentes del acero, muy dúctil y maleable. Figura 7.

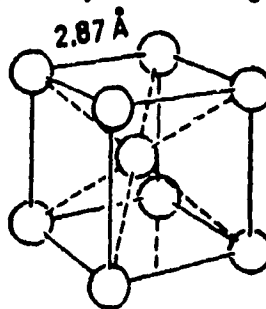


Fig 7.- Disposición atómica de la ferrita.

CEMENTITA

La cementita es carburo de hierro, Fe_3C , contiene 6.67 % de carbono, es el constituyente más duro y frágil de los aceros al carbono y cristaliza formando un paralelepipedo ortorrómbico de gran tamaño; forma parte de la perlita en la que toma la forma de láminas paralelas separadas por otras de ferrita.

PERLITA.

Es un constituyente eutectoide formado por capas alternadas de hierro alfa y carburo de hierro, o lo que es lo mismo, de ferrita y cementita. Es de composición química constante y definida y contiene aproximadamente seis partes de hierro y una de carburo; la perlita aparece en general en el enfriamiento lento de la austenita o por transformación isotérmica de la austenita en la zona de 650 °C a 725 °C.

Según la velocidad de enfriamiento, esas laminillas aparecen más o menos separadas, y cuando el enfriamiento ha sido bastante rápido, las láminas se acercan mucho, la distancia interlaminar de la perlita sirve para clasificarla en:

Perlita gruesa.- Tiene una separación entre láminas de unas 400 micras y se obtiene por enfriamiento lento en el horno.

Perlita normal.- Tiene 350 micras de separación interlaminar.

Perlita fina.- Se obtiene cuando se deja enfriar el acero al aire y con 250 micras de separación.

CAPITULO 3

TRABAJO EXPERIMENTAL

Consistió en dos etapas: la primera corresponde a la modificación de las estructuras, se partió de barras de acero comercial SAE 1018, 1021 y 1045, con diámetros de 3/4 de pulgada para los dos primeros aceros y 1/2 pulgada para el tercero; se determinó el tamaño de grano de las muestras de llegada para observar si el tratamiento térmico lo modificaba; los resultados obtenidos fueron respectivamente 6, 7 y 6 ASTM inicialmente que se determinaron por comparación de los patrones mostrados en la figura 8. En la tabla 3 se muestran estos tamaños de grano.

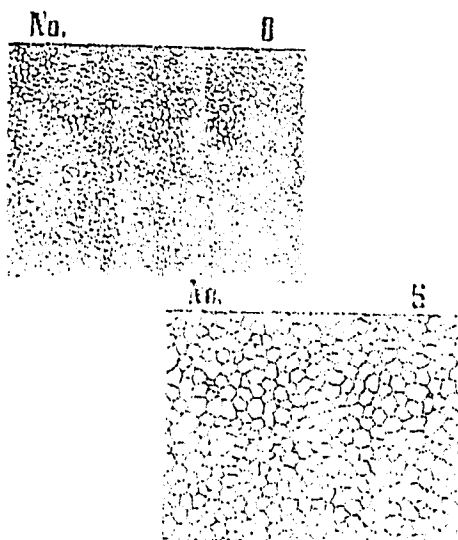


Fig 8.- Patrones para determinar el tamaño de grano

Las muestras obtenidas se cobrizaron por inmersión en una solución de sulfato de cobre para evitar la descarburización durante el tratamiento.

En la tabla 1 se muestra el análisis químico de los aceros utilizados.

TABLA 1

ACERO	%C	%S	%Mn	%Si
1018	0.187	0.0191	0.72	---
1021	0.20	0.0330	0.73	0.19
1045	0.467	0.0233	0.80	0.16

3.1.- DESCRIPCION DE LOS TRATAMIENTOS ISOTERMICOS

Con la ayuda del diagrama de fases Fe-C (figura 9) se fijo por conveniencia la temperatura de austenización a 900°C para los tres aceros. Las temperaturas y tiempos de los tratamiento isotérmicos se fijaron en base a los diagramas TTT mostrados en las figuras 10,11 y 12, las rutas seguidas durante el tratamiento se encuentran trazadas en estos diagramas. En la tabla 2 se encuentran resumidos estos tratamientos.

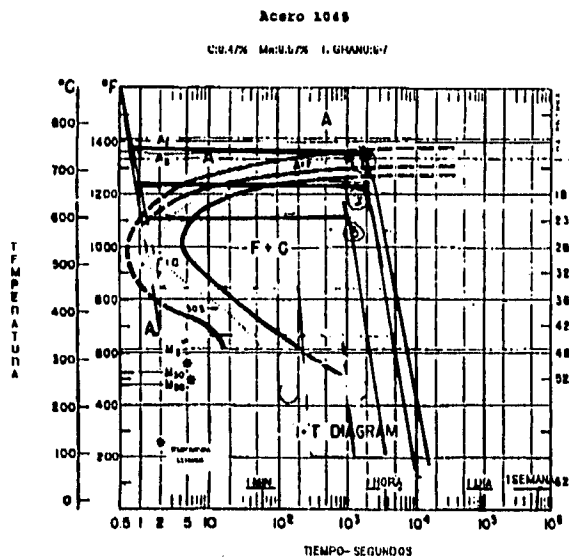
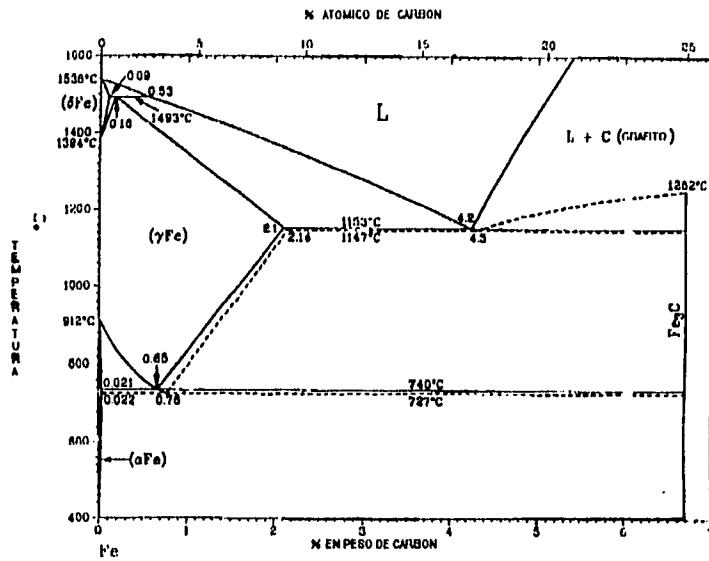


Fig 9 y 10- Diagrama de fases Fe-C y diagrama TTT para un acero 1045 respectivamente.

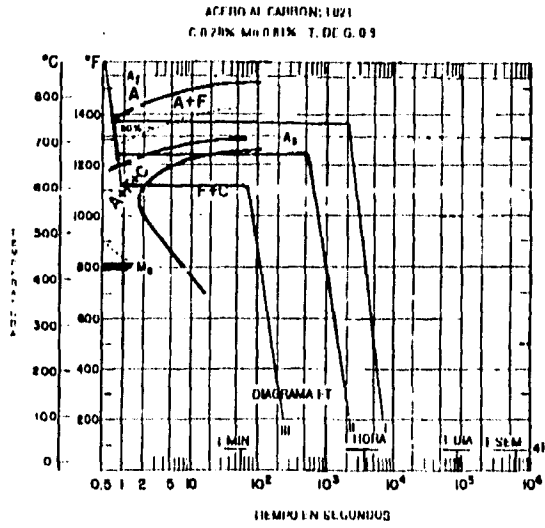


Fig 11.- Diagrama TTT para un acero 1021.

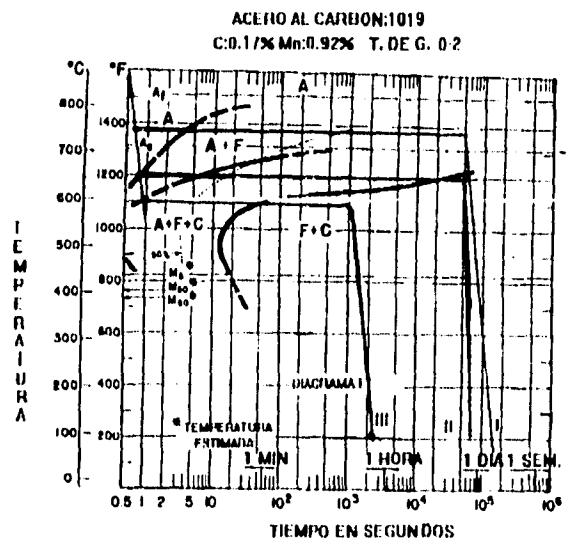


Fig 12.- Diagrama TTT para un acero 1018.

TABLA 2

ACERO	Tratamiento isotermico	Temperatura de austenización (°c)	Tiempo de austenización (min)	Temperatura de tratamiento (°c)	Tiempo (min)
1018	Llegada	---	---	---	---
	I	900	20	750	833.3
	II	900	20	675	833.3
	III	900	20	600	16.6
1021	Llegada	---	---	---	---
	I	900	20	750	33.3
	II	900	20	675	8.3
	III	900	20	600	1.0
1045	Llegada	---	---	---	---
	I	900	20	750	16.6
	II	900	20	675	16.6
	III	900	20	600	16.6

Todas las muestras cobrizadas se introdujeron a una mufla a 900°C durante 20 minutos para obtener una completa austenización, posteriormente se llevaron a una segunda mufla lo más rápidamente posible a las temperaturas y tiempos mencionados anteriormente en la tabla 2 y finalmente se dejaron enfriar al aire.

Después de realizar todos los tratamientos se construyeron los electrodos de trabajo como se muestra en la figura 14, se pulieron todas las muestras con las lijas 240, 360, 400 y 600, se soldaron con un alambre de cobre del número 22 para asegurar contacto eléctrico y cerrar el circuito en el montaje del equipo. Se realizó la metalografía en cada una de las muestras hasta obtener un acabado a espejo y libre de rayas, posteriormente se atacaron con Nital 3 para revelar las estructuras obtenidas con los tratamientos.

En la tabla 3 se muestran los tamaños de grano obtenidos después del tratamiento además del tipo de perlita en cada una de las muestras.

TABLA 3

ACERO	Tratamiento isotermico	Tamaño de grano ASTM	Tipo de perlita
1018	Llegada	6	Fina
	I	6	Fina
	II	7	Fina
	III	7	Fina
1021	Llegada	7	Fina
	I	9	Fina
	II	9	Fina
	III	9	Fina
1045	Llegada	6	Fina
	I	6	Fina
	II	7	Fina
	III	7	Fina

El siguiente paso fue determinar el porcentaje de fases presentes en las muestras, formadas por una mezcla de ferrita-perlita, para ello se utilizó un analizador de imágenes del tipo Buehler Omnimet, mediante esta técnica se puede determinar con una buena aproximación el % de fases, iluminando las zonas claras formadas por la ferrita y las zonas oscuras formadas por la perlita, obteniéndose de esta manera la lectura para cada fase.

El espaciado interlaminar se determinó con la ayuda de una microsonda, a continuación se muestra una fotografía de un acero tomada a 9000X.

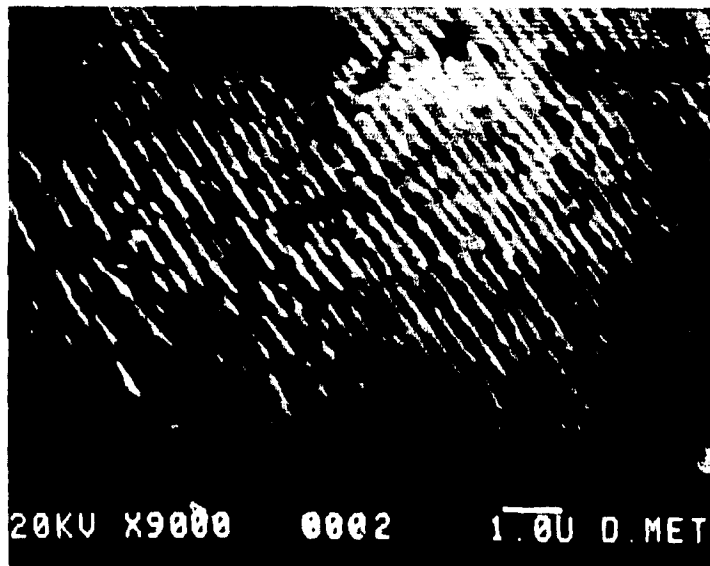


Fig 13.-Medición del espaciado interlaminar.

3.2.- MEDICION DE LAS VELOCIDADES DE CORROSION.

Para esta segunda etapa se prepararon metalográficamente las muestras hasta lija 600, se enjuagaron con agua destilada y se secaron perfectamente con aire para dejar la superficie expuesta limpia y libre de grasas y óxidos; se prepararon las soluciones de H_2SO_4 y HCl ambas en un pH de 3 partiendo de soluciones al 97.7% PA y 37.1% PA respectivamente y se ajusto al pH requerido con la ayuda de un pHmetro.

Para el montaje del equipo mostrado en la figura 14, se utilizo un electrodo de trabajo previamente construido, un electrodo de referencia (Calomel) y un electrodo de grafito, un potenciostato/galvanostato y un a celda de corrosión de 5 bocas.

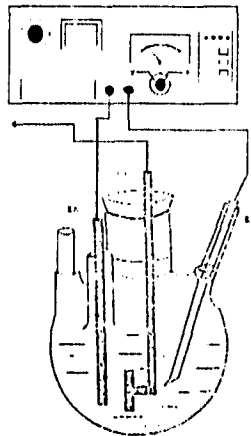


Fig 14.- Esquema del montaje del equipo para las pruebas de velocidad de corrosión.

Estas muestras soldadas se montaron en una mezcla formada por endurecedor HY956 y resina REM001 en una relación de 1:5; de esta manera se construyo el electrodo de trabajo que se muestra en la figura 15.

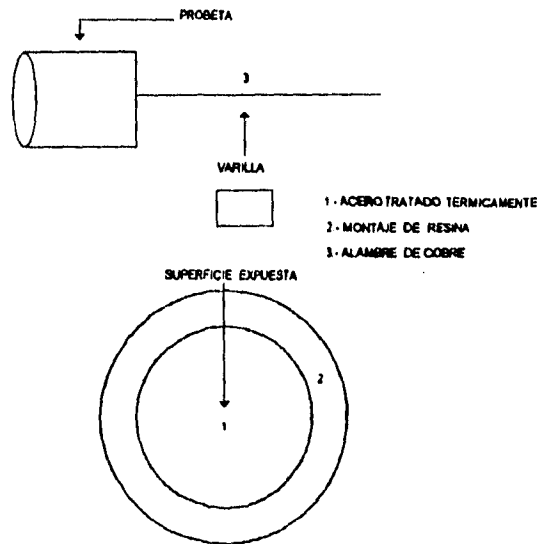


Fig 15.- Esquema del electrodo de trabajo.

Las pruebas de corrosión realizadas fueron:

- 1.- Curva de extrapolación de Tafel con H_2SO_4 a $pH=3$
- 2.- Curva de extrapolación de Tafel con HCl a $pH=3$

Para cada acero se realizaron 10 corridas para obtener diferentes datos de velocidad de corrosión a intervalos de 24 horas entre cada prueba, una vez terminadas dichas pruebas se tomo fotografía a 400x para observar a donde se localizo la corrosión.

La técnica utilizada para determinar la velocidad de corrosión fue la siguiente:

- Se determino para cada una de las muestras su potencial de reposo, que es el potencial al cual la señal de corriente es cero.
- Posteriormente se realizo un barrido de $\eta \pm 200\text{mv}$ tanto en la dirección anódica como en la catódica a intervalos de 20mv y cada 30 seg.
- Se registro la señal de corriente para cada intervalo.

Para obtener la velocidad de corrosión se gráfico E vs Log i y por la técnica de extrapolación de Tafel (descrita en el apéndice B) se obtuvo un valor de corriente en la intersección con el potencial de corrosión, en la figura 16 se muestra esquemáticamente el tipo de gráficas obtenidas, con este valor de corriente se utilizó la ecuación:

$$\text{mpy} = (0.13 \cdot i_{\text{corr}} \cdot P \cdot E) / \text{Densidad del acero}$$

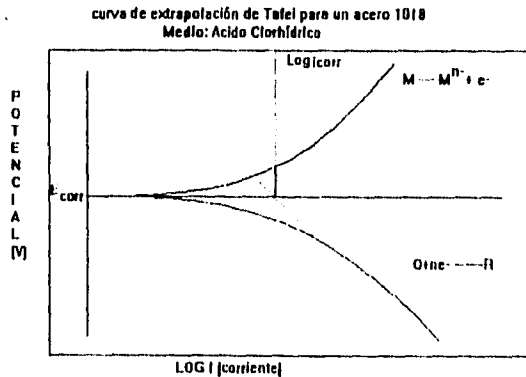


Fig. 16.- Gráficas obtenidas experimentalmente

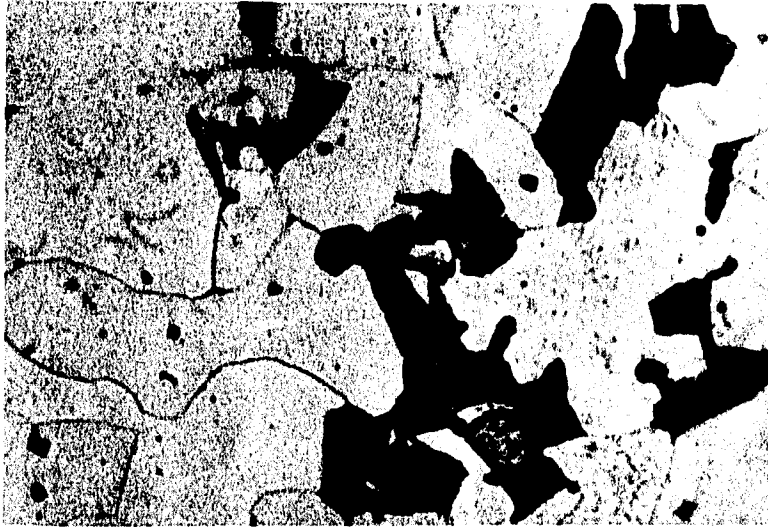
CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Las microestructuras obtenidas después de los tratamientos isotérmicos se muestran en las fotografías siguientes:

Microestructura de llegada (400x)

Acero 1018 atacado con nital 3



Isotérmico a 750 C (400x)

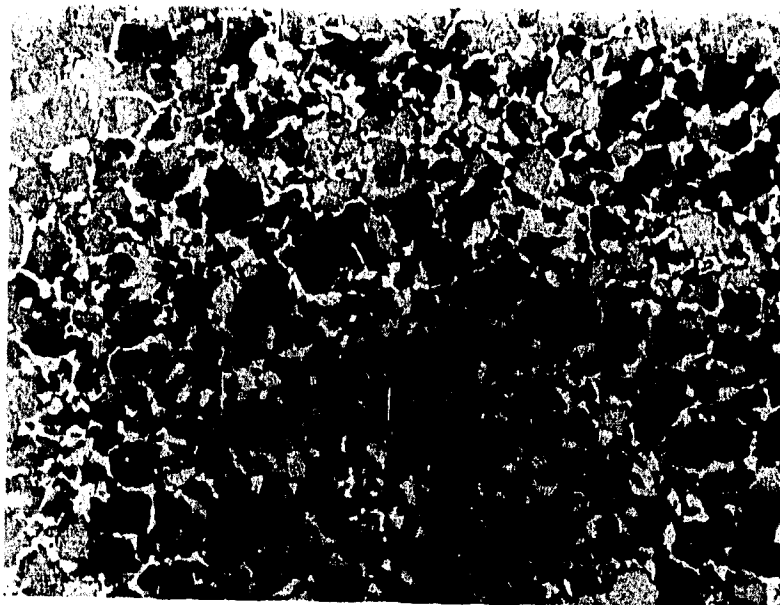
Acero 1018 atacado con nital 3



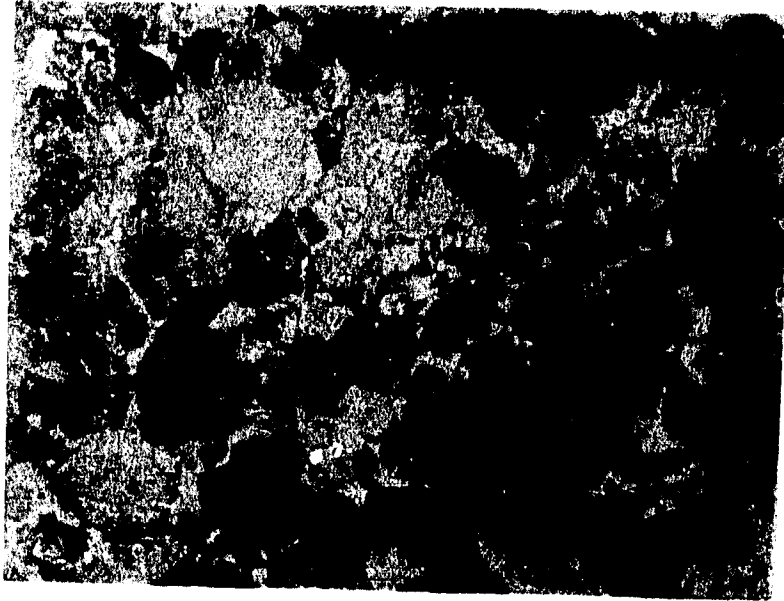
Isotérmico a 675 C (100x)
Acero 1018 atacado con nital 3



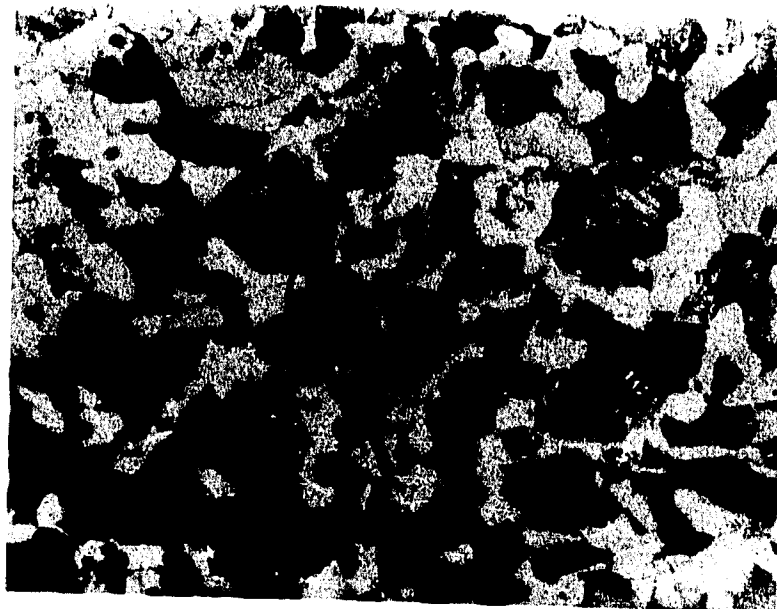
Microestructura de llegada (100x)
Acero 1045 atacado con nital 3



Isotérmico a 750 C (400x)
Acero 1045 atacado con nital 3

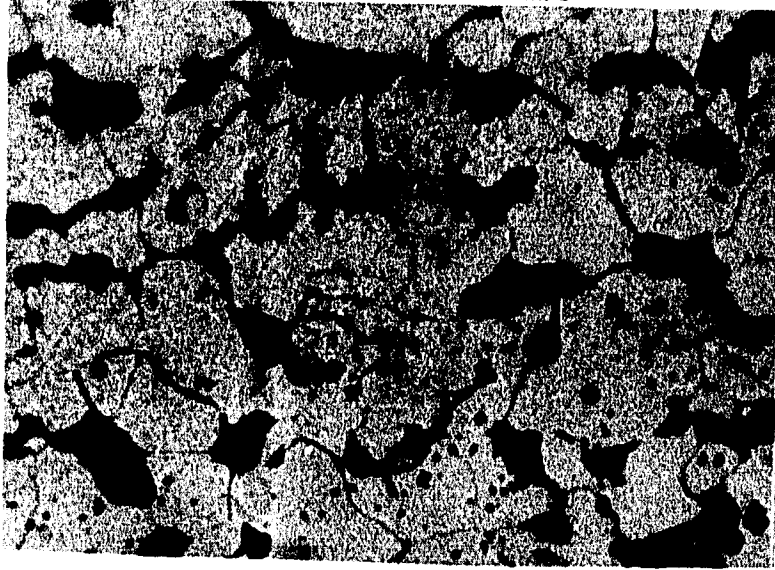


Isotérmico a 675 C (400x)
Acero 1045 atacado con nital 3



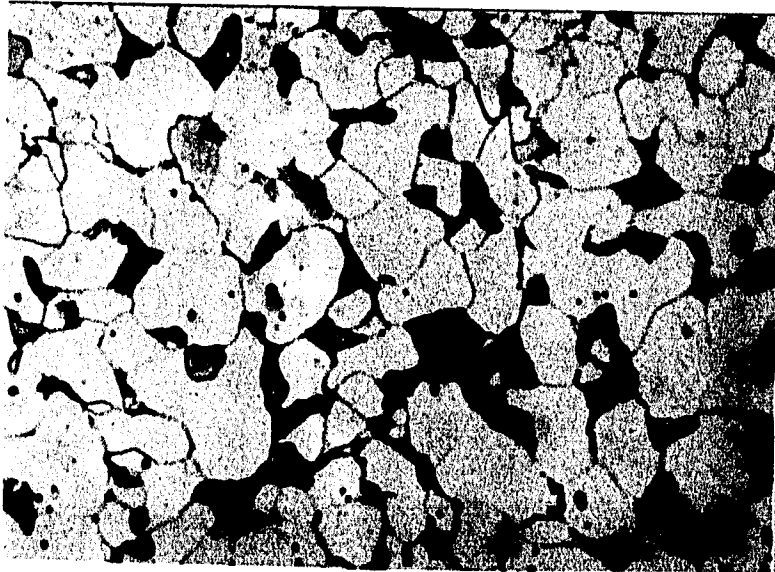
Microestructura de llegada (400x)

Acero 1021 atacado con nital 3



Isotérmico a 750 C (400X)

Acero 1021 atacado con nital 3



En las fotografías anteriores se puede observar que los microconstituyentes de cada uno de los aceros son perlita y ferrita en diferentes proporciones, en la tabla 4 se anotan los resultados de los diferentes porcentajes de ferrita y perlita obtenidos .

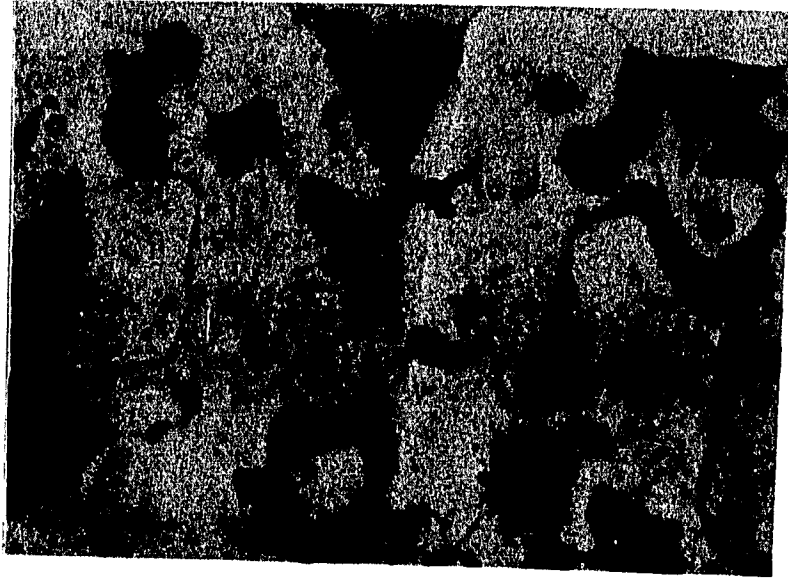
TABLA 4

ACERO	Tratamiento isotermico	% Ferrita	% Perlita
1018	Llegada	76	24
	I	74.5	25.5
	II	85	15
	III	78.5	21.5
1021	Llegada	68	32
	I	70	30
	II	72	28
	III	82	18
1045	Llegada	32.5	67.5
	I	33	67
	II	41.5	58.5
	III	39	61

En las fotografías siguientes se muestran algunos aceros corroídos tanto en H_2SO_4 como en HCl , en ellos se observa el mecanismo por medio del cual se lleva a cabo la corrosión en ambos medios y que fue por picaduras, originándose en la fase ferrítica la cual se comportó como ánodo y las laminillas de cementita las cuales actuaron como cátodos, tal y como lo señalan algunos autores (5).

Acero 1018 sin tratamiento

Atacado con nital 3 (400x)

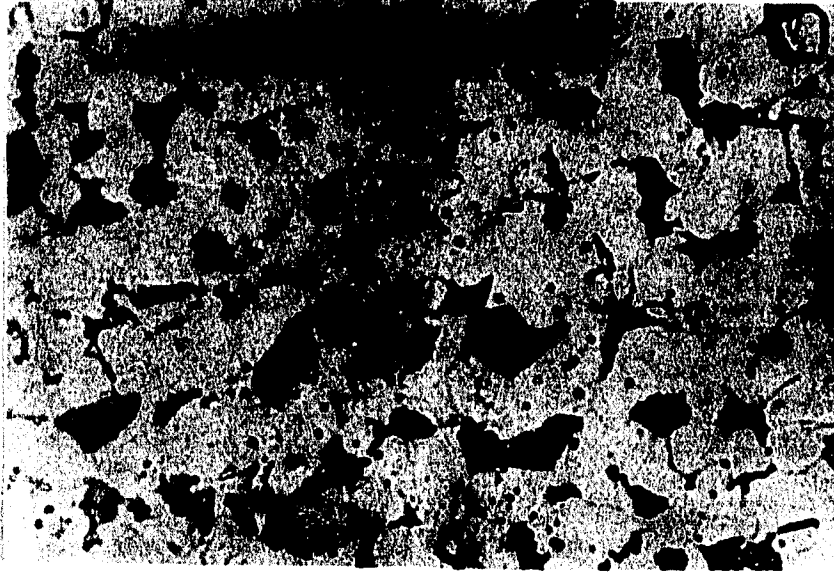


Acero 1045 sin tratamiento

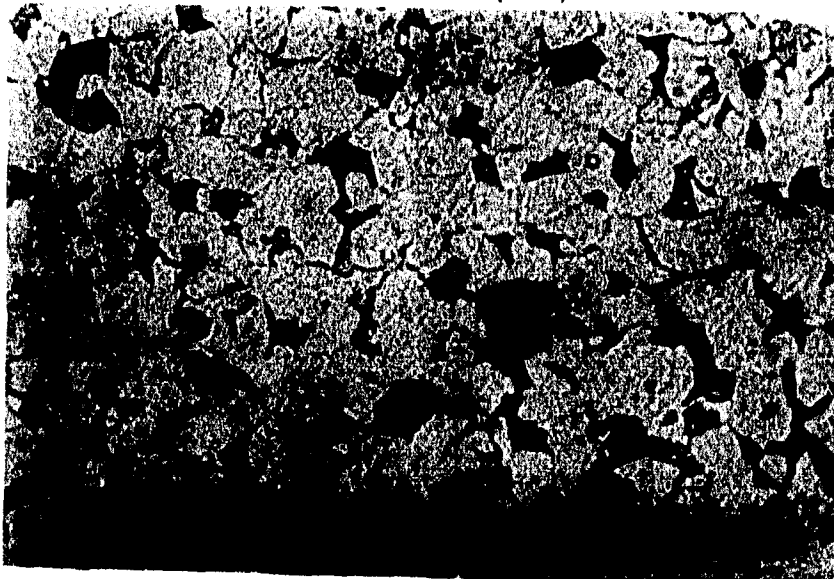
Atacado con nital 3 (400x)



Acero 1021 a 750 C
Atacado con nital 3 (400x)



Acero 1021 a 675 C
Atacado con nital 3 (400x)



En la tabla 5 se tienen los resultados obtenidos experimentalmente de la velocidad de corrosión para cada uno de los aceros en ambos medios.

NOTA.- Los valores finales de velocidad de corrosión se reportan en mm/año.

TABLA 5

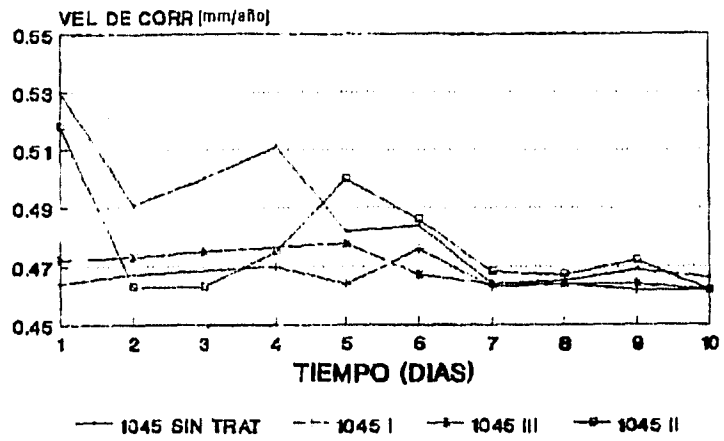
VELOCIDAD DE CORROSION EN MUESTRAS DE ACERO

Muestra	Temperatura (°c)	Velocidad de corrosión (mm/año)	
		HCl	H ₂ SO ₄
1018 sin tratamiento	---	0.0121	0.0176
1018 I	750	0.0103	0.0163
1018 II	675	0.0124	0.0192
1018 III	600	0.0119	0.0167
1021 sin tratamiento	---	0.0122	0.0166
1021 I	750	0.0120	0.0164
1021 II	675	0.0119	0.0172
1021 III	600	0.1206	0.0163
1045 sin tratamiento	---	0.1215	0.0181
1045 I	750	0.1164	0.0152
1045 II	675	0.1193	0.0164
1045 III	600	0.1171	0.0184

En las gráficas 1, 2 y 3 se tiene la variación de la velocidad de corrosión con respecto al tiempo en HCl para cada acero, de todos estos valores de corrosión se obtuvo un promedio para definir un valor final el cual aparece en la tabla 5, cabe aclarar que después de cada corrida las muestras se pulieron a lija 600 para remover todos los productos de corrosión producidos en la anterior corrida, de esta manera la superficie expuesta al medio corrosivo estaba limpia y seca nuevamente.

VELOCIDAD DE CORROSION VS TIEMPO (HCl)

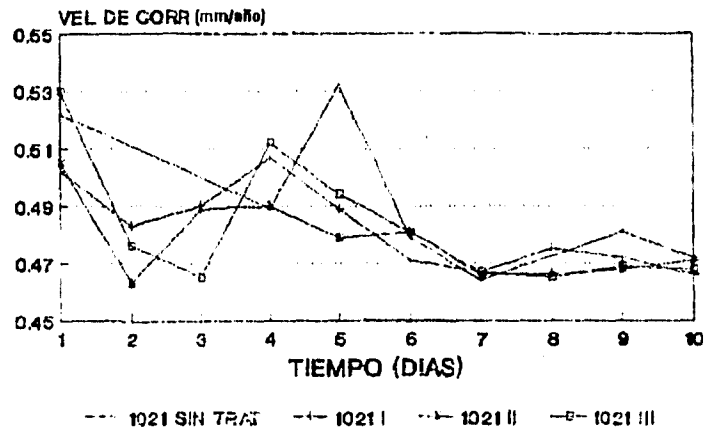
ACERO: 1045



Gráfica 1.

VELOCIDAD DE CORROSION VS TIEMPO (HCl)

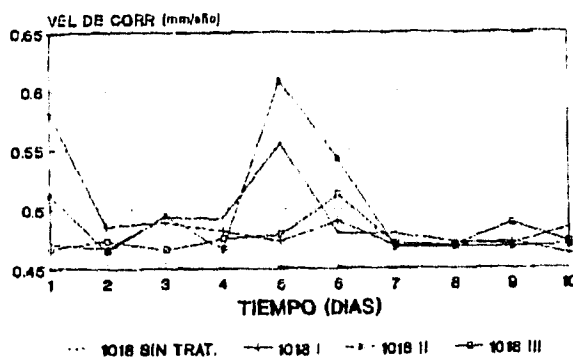
ACERO 1021



Gráfica 2.

FALLA DE ORIGEN

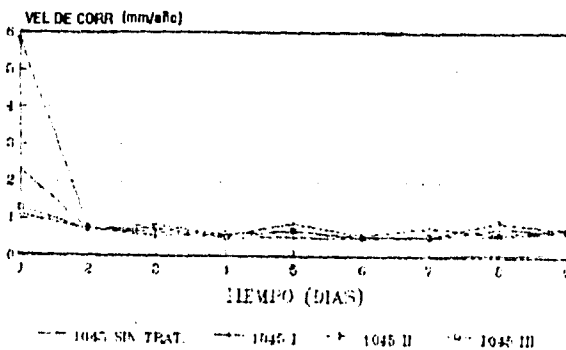
VELOCIDAD DE CORROSION VS TIEMPO (HCl)
ACERO 1018



Gráfica 3.

En las gráficas 4, 5 y 6 se tiene a la velocidad de corrosión vs tiempo pero ahora en H_2SO_4 , calculándose de la misma manera el valor final de velocidad de corrosión reportado en la tabla 5 como en el caso anterior.

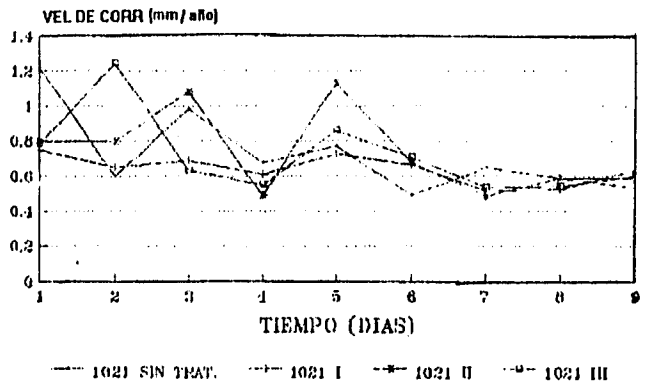
ACERO 1045
MEDIO:ACIDO SULFURICO



Gráfica 4.

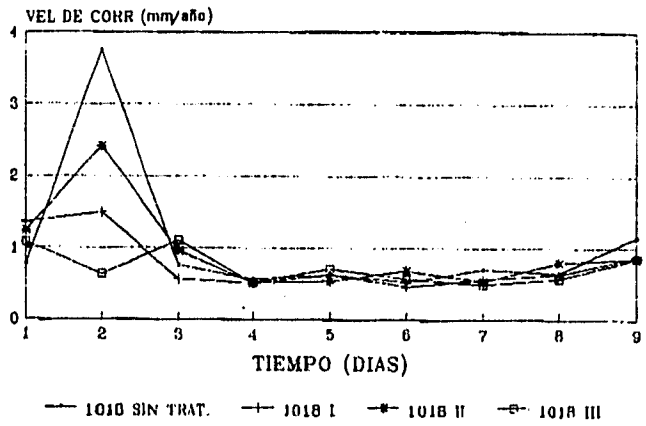
FALLA DE ORIGEN

ACERO 1021
MEDIO: ACIDO SULFURICO



Gráfica 5.

ACERO 1018
MEDIO: ACIDO SULFURICO

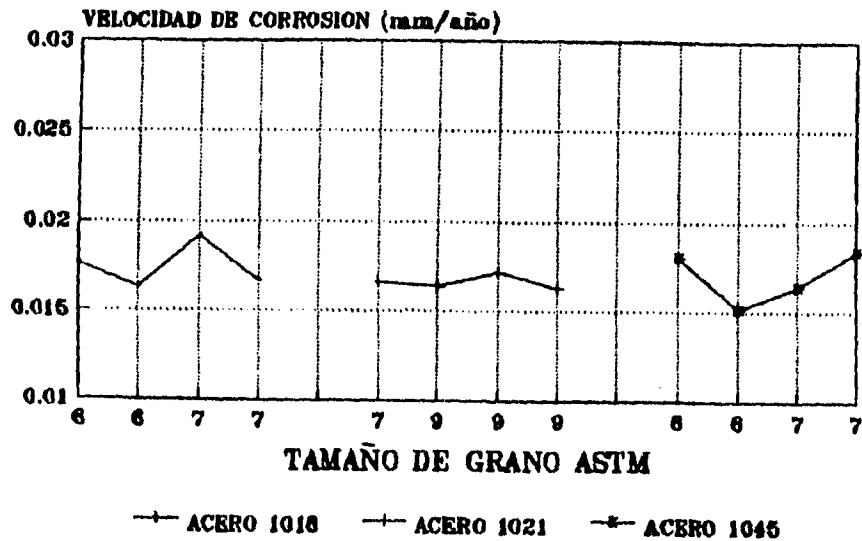


FALLA DE ORIGEN

Gráfica 6.

En la gráfica 7 y 8 tenemos la relación existente entre la velocidad de corrosión y el tamaño de grano en H₂SO₄, aunque el tamaño de grano no varía significativamente en los tres aceros bajo estudio no se define una clara relación de la influencia de éste sobre la velocidad de corrosión para el caso de los aceros 1018 y 1045, para el 1021 esta se mantiene prácticamente constante .

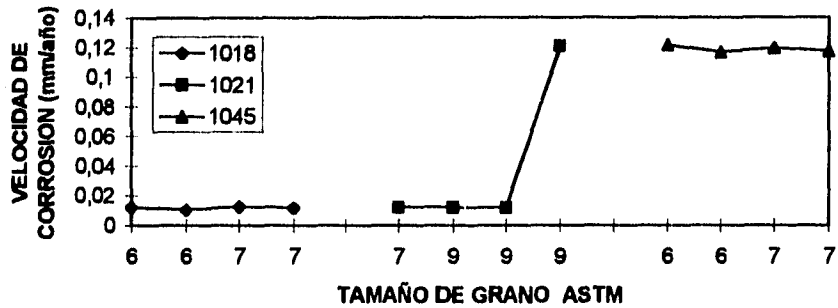
INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE GRANO EN LA VELOCIDAD DE CORROSION



MEDIO:ACIDO SULFURICO (pH=3)

Gráfica 7

**INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE GRANO EN LA VELOCIDAD
DE CORROSION
MEDIO: ACIDO CLORHIDRICO (pH=3)**

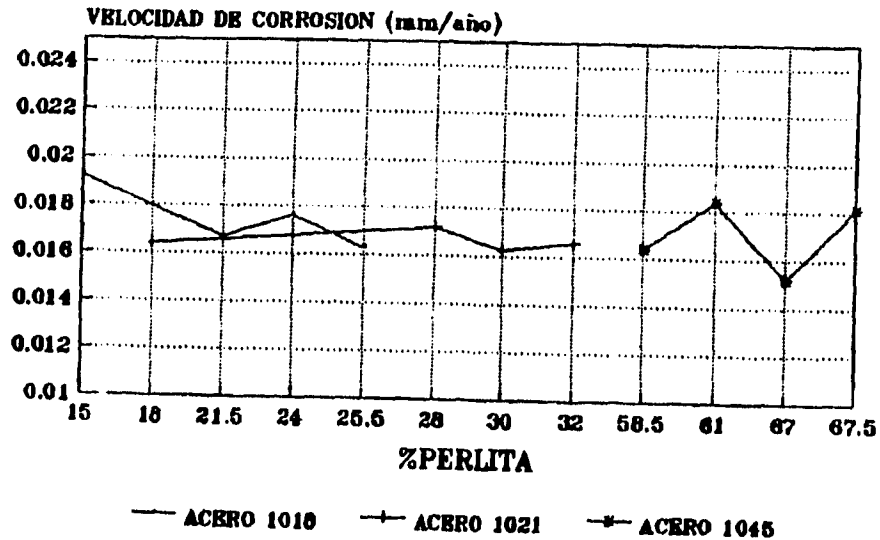


Gráfica 8.

Otra variable metalúrgica bajo estudio en el presente trabajo es la influencia del % de perlita en las muestras obtenidas en los diferentes tratamientos isotérmicos, en general se puede decir que a menor temperatura de tratamiento (600 y 675 °C) el % de perlita es mas bajo que en el que se obtiene en la muestra de llegada, sin embargo, para el de 750 °C este aumenta hasta alcanzar su valor original.

En la gráfica 9 se observa que en ácido sulfúrico el contenido de perlita no tiene ninguna influencia sobre la velocidad de corrosión, ya que sólo existen pequeñas variaciones entre los tres aceros.

INFLUENCIA DEL % DE PERLITA EN LA VELOCIDAD DE CORROSION

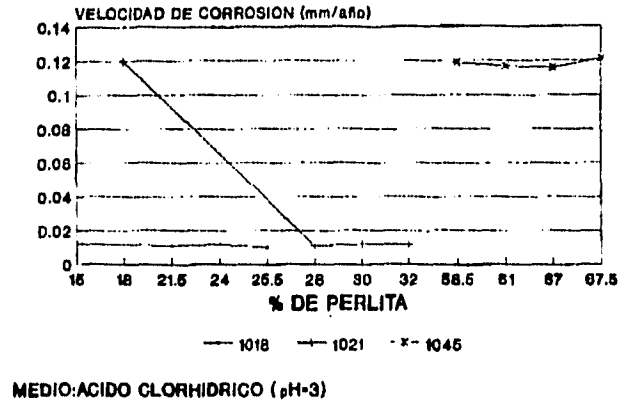


MEDIO: ACIDO SULFURICO (pH=3)

Gráfica 9

En la gráfica 10 tenemos el caso para el HCl, nuevamente se puede observar que para los tres aceros la velocidad de corrosión permanece constante, notándose que para los aceros con matriz ferrítica la velocidad de corrosión es baja comparados con los aceros de matriz perlítica que es considerablemente mayor (10 veces mayor).

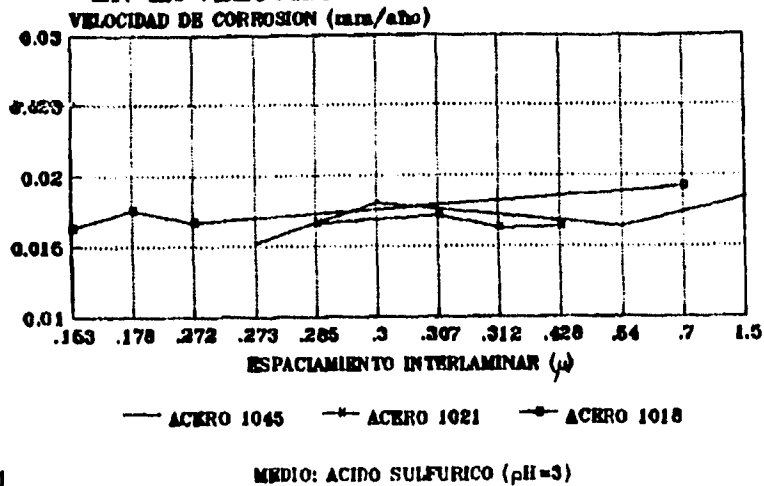
INFLUENCIA DEL % DE PERLITA EN LA VELOCIDAD DE CORROSION



Gráfica 10

Por último se estudió la influencia del espaciamento interlaminar de la cementita que forma parte de la perlita sobre la velocidad de corrosión, los resultados se pueden observar en la gráfica 11 para H₂SO₄.

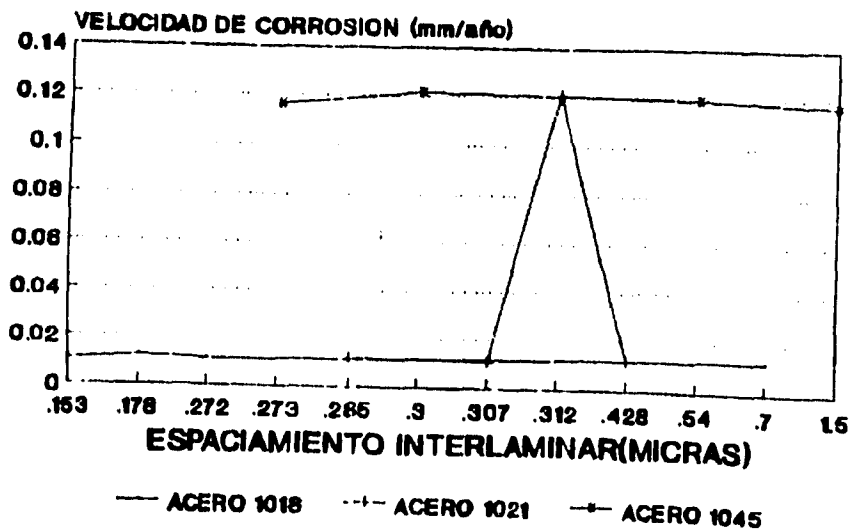
INFLUENCIA DE ESPACIAMIENTO INTERLAMINAR EN LA VELOCIDAD DE CORROSION



Gráfica 11

En los tres aceros analizados se encuentra el mismo comportamiento, es decir, en ácido sulfúrico no existe cambio alguno en la velocidad de corrosión, ya que esta permanece prácticamente constante. Sin embargo, en presencia de cloruros es el contenido de perlita el que influye notablemente en la corrosión del acero 1045 siendo 10 veces mayor que los aceros 1018 y 1021.

INFLUENCIA DE ESPACIAMIENTO INTERLAMINAR EN LA VELOCIDAD DE CORROSION



MEDIO: ACIDO CLORHIDRICO (pH=3)

Gráfica12

Analizando los resultados obtenidos, en primer lugar se puede decir que el mecanismo por el cual se llevo a cabo la corrosión en todas las muestras de acero bajo estudio, fue por picaduras, es decir, los puntos negros donde aparece la perlita es donde se origino la corrosión, recordando que la perlita es una mezcla de ferrita más cementita, esto concuerda con algunos autores que confieren a la fase ferrítica un comportamiento anódico, la cual es la fase que se disuelve donando para ello electrones, pero esta oxidación siempre debe ir acompañada de una reacción en la cual una especie acepte electrones, lo que significa que se debe de llevar a cabo simultáneamente una reacción de reducción, como puede ser la reducción del oxígeno, también debe existir una fase catódica que para este caso en específico fue la cementita.

En cuanto a las variables metalúrgicas bajo estudio en el presente trabajo, se observa que no tienen influencia sobre la corrosión de estos aceros, como lo muestran las gráficas obtenidas experimentalmente, esto cuando dichas muestras se encuentran expuestas en ácido sulfúrico como medio corrosivo.

En ácido clorhídrico, es sólo el contenido de perlita el que influye marcadamente en la velocidad de corrosión, ya que esta es mucho mayor en el acero 1045 con respecto a los dos aceros restantes, es decir, el cambio de matriz ferrítica a perlítica va acompañada con un aumento considerable en la corrosión. Esto puede ser consecuencia de la relación de áreas existente, cuando tenemos áreas catódicas y anódicas similares la densidad de corriente de corrosión que atraviesa el sistema es la misma en ambas áreas y por lo tanto la corrosión se ve disminuída.

No obstante para áreas diferentes, la densidad de corriente será mayor en una zona ya sea catódica o anódica, la relación de áreas que favorece la corrosión es cuando se tiene una área anódica pequeña en comparación con la catódica, como se demuestra en la gráfica 10, que conforme aumenta la perlita la corrosión aumenta también, esto en presencia de cloruros, en presencia de sulfatos, este aumento en el área catódica no produce ningún cambio como se observa en la gráfica 9.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

- Para aceros comerciales SAE 1018, 1021 y 1045 la velocidad de corrosión es en general baja, tanto en HCl como en H₂SO₄.

- En presencia de sulfatos la velocidad de corrosión es muy similar en los tres aceros bajo estudio.

- En presencia de anión cloruro la velocidad de corrosión es 10 veces mayor en el acero 1045, con respecto a los aceros 1018 y 1021. Lo que significa que en este medio, el cambio de matriz ferrítica a perlítica tiene marcada influencia sobre la corrosión de estos aceros.

- Es sólo el contenido de perlita en el acero el que determina la velocidad de corrosión en ácido clorhídrico, no siendo así para ácido sulfúrico.

- El mecanismo por el cual se llevo a cabo la corrosión en los aceros estudiados fue por picaduras, independientemente del medio en que se encontrarán.

APENDICE A

PRINCIPIOS TERMODINAMICOS DE LA CORROSION

El cambio en la energía libre ΔG es una medida directa de la capacidad de trabajo o máxima energía eléctrica disponible de un sistema. Si el cambio en energía libre acompañando la transición de un sistema de un estado a otro es negativo, esto indica una pérdida en energía libre y también una reacción espontánea del sistema. Esto es, si no hay fuerzas externas actuando en el sistema, este tenderá a transformarse en su más bajo estado de energía.

Si el cambio en energía libre es positivo, esto indica que la transición representa un incremento en energía, y esto requiere de energía adicional para el sistema.

El cambio en energía libre es una función de estado y es independiente de la trayectoria. La energía libre no puede predecir la velocidad de la reacción, sólo su dirección. El cambio en energía libre acompañando a una reacción electroquímica puede ser calculado por la siguiente ecuación:

$$\Delta G = -nFE$$

donde:

ΔG = cambio en energía libre

-n= número de electrones involucrados en la reacción

F= constante de Faraday

E= potencial de la celda

El potencial de la celda en el cual los reactantes no tienen concentración o actividad unitaria puede ser calculada con la ecuación de Nernst:

$$E = E_0 + 2.3(RT/nF) \cdot \log(a_{\text{oxi}}/a_{\text{red}})$$

donde:

E= potencial de media celda

E₀=potencial estándar de media celda

R= constante de gas

T= temperatura absoluta

a_{oxi} y a_{red}=concentración de las especies

Existe definitivamente una relación entre el cambio en energía libre y el potencial de celda de una reacción electroquímica; en problemas de corrosión lo que interesa es el signo pero no la energía libre en su magnitud, de la ecuación para calcular la energía libre se puede derivar una regla simple: En cualquier reacción electroquímica la media celda más negativa o activa tiende a ser oxidada, y la media celda más positiva o noble tiende a ser reducida.

De esta regla se puede deducir que todos los metales con potenciales más negativos que el hidrógeno tenderán a ser corroídos por soluciones ácidas, en cambio los metales más nobles no se corroerán, pero si tomamos en cuenta algunos factores como la presencia de oxígeno o algún otro oxidante en la solución entonces estos metales tenderán a corroerse espontáneamente.

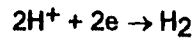
CINETICA DE LA CORROSION

Para que la corrosión de un metal ocurra, una reacción de oxidación (generalmente la disolución de un metal o formación de un óxido) y una reacción catódica (reducción de oxígeno) deben proceder simultáneamente. Como la corrosión de acero en solución ácida se expresa como sigue:

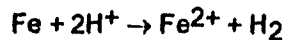
Oxidación (anódica)



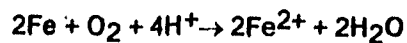
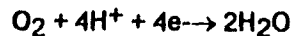
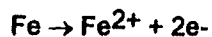
Reducción (catódica)



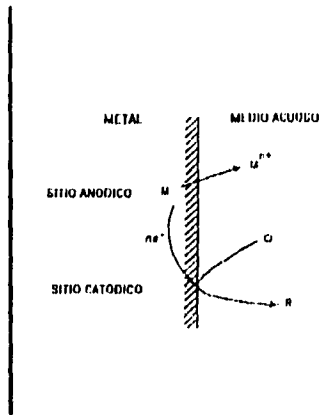
Reacción total



Para la corrosión del acero en una solución conteniendo oxígeno disuelto:



Este proceso de corrosión se ha escrito como dos reacciones separadas ocurriendo en dos sitios distintos en la misma superficie.



Proceso de corrosión mostrando la separación de los sitios anódicos y catódicos.

Como se muestra en la figura la corrosión de un metal es equivalente a una celda cortocircuitada produciendo energía, la cual es disipada durante el consumo del reactivo catódico y la formación de los productos de corrosión. Por que los electrones son liberados por la reacción anódica y consumidos por la reacción catódica, la corrosión puede ser expresada en términos de una corriente electroquímica.

La corriente fluyendo desde la reacción catódica debe ser igual y opuesta en signo a la corriente fluyendo desde la reacción anódica. Si se mide esta corriente puede ser tomada como un medida de la velocidad del proceso de corrosión. Esta corriente, conocida como la corriente de corrosión I_{corr} y la cantidad de metal corroído están relacionados por la ley de Faraday:

$$I_{corr}t = nFW/M$$

Donde I_{corr} esta expresada en amperes, t es el tiempo en segundos por el cual la corriente esta fluyendo, nF es el número de Coulombs requeridos para convertir un mol de metal a productos de corrosión, M es el peso molecular del metal en gramos y W es la masa del metal corroído también en gramos.

La combinación específica de pequeños ánodos y grandes cátodos confina la disolución de un metal a un número pequeño de áreas localizadas, disolviéndose con una densidad de corriente grande . La corrosión es un proceso complicado y que esta afectado por variables químicas, electroquímicas y metalúrgicas como:

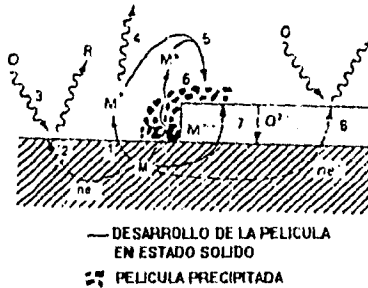
-La composición y propiedades metalúrgicas del metal o aleación.

-La temperatura y conductividad del medio ambiente.

-La presencia o ausencia de películas superficiales así como su resistividad, espesor, defectos etc.

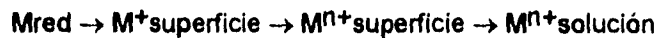
CONTROL POR ACTIVACION

El control por activación es un termino usado para describir el proceso de corrosión mostrado en la figura.

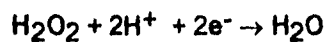
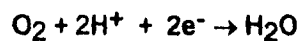


Proceso de corrosión mostrando la transferencia de carga en el metal.

La reacción total anódica es la transferencia de un átomo metálico desde un sitio en la red del metal a la solución acuosa como el catión M^{n+} o como algún catión metálico hidrolizado.



Similarmente la reacción catódica tiene un número de pasos:



Las reacciones totales son conocidas como transferencia de carga y cualquiera de las dos, la catódica o anódica pueden controlar la velocidad de corrosión total.

Estas reacciones pueden ser estudiadas individualmente usando métodos electroquímicos en los cuales el potencial eléctrico aplicado al electrodo (o la corriente eléctrica fluyendo a través de él) es controlada y la corriente resultante (o potencial de electrodo) medida. Entonces la curva de polarización para las reacciones anódica y catódica puede ser determinada.

Esta curva de polarización para la reacción anódica sigue la ecuación de Butler-Volmer:

$$i=i_0(\exp(\beta nF\eta/RT) - \exp(-(1-\beta)nF\eta/RT))$$

Donde R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y β es el coeficiente de simetría tomado como 0.5, el término η es el sobrepotencial definido como $\eta=E-E_e$ y es una medida de cuan lejos la reacción esta del equilibrio.

En el equilibrio $E=E_e$ y $\eta=0$ y no hay flujo de corriente, sin embargo el equilibrio es dinámico, con la velocidad de disolución del metal i_a igual a la deposición del catión metálico $-i_c$:

$$i_a=i_c=i_0 \text{ donde } i_0 \text{ es el intercambio de corriente}$$

Si el potencial es más positivo, entonces $i_a > i_c$ y la disolución del metal procede. Similarmente, para el potencial catódico $i_a < i_c$ la deposición del catión metálico procede. Sobre un rango de potencial pequeño, las dos reacciones se oponen una a otra, pero a potenciales lo suficientemente grandes, una reacción ocurre a una velocidad insignificante y el potencial esta entonces en la región de Tafel.

El último término en la ecuación de Butler-Volmer puede ser entonces eliminado y la densidad de corriente para la disolución del metal está dado por:

$$i_a = i_0 \exp(\beta \eta F / RT)$$

tomando logaritmos y reorganizando términos

$$\eta_a = b_a \log(i_a / i_0)$$

donde b_a es el coeficiente de Tafel y está dado por:

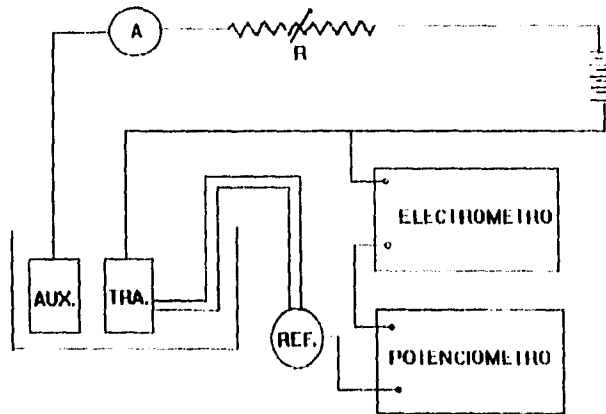
$$b_a = 2.30RT / nF$$

Y esta ecuación es llamada ecuación de Tafel.

APENDICE B

MEDICION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

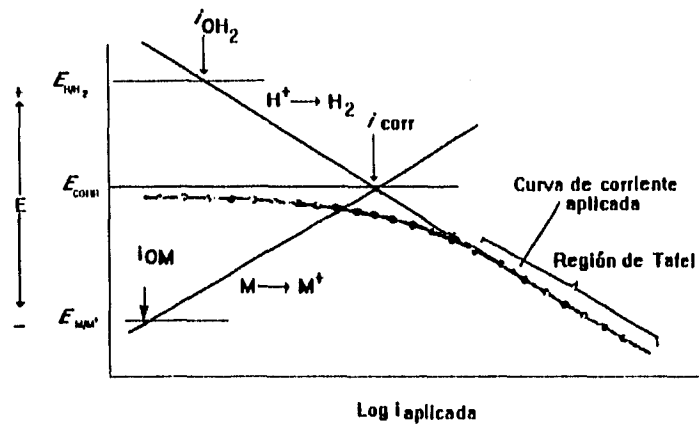
La teoría del potencial mixto forma la base para dos métodos electroquímicos usados para determinar la velocidad de corrosión, la técnica de polarización lineal y la extrapolación de Tafel, esta última fue usada por Wagner y Traud para verificar la teoría del potencial mixto. Esta técnica usa los datos obtenidos de las medidas de polarización anódica o catódica. Los datos de polarización catódica son preferidos, ya que son más fáciles de medir experimentalmente.



Circuito eléctrico para la medición de una polarización catódica

La muestra de metal es llamada electrodo de trabajo y la corriente catódica es suministrada por medio de un electrodo auxiliar compuesto de algún material inerte como el platino. La corriente es medida por medio de un amperímetro A, y el potencial del electrodo de trabajo es medido con respecto al electrodo de referencia con un potenciómetro. En la práctica la corriente se incrementa por reducción de la resistencia R, el potencial y la corriente son medidos simultáneamente.

Consideremos los resultados obtenidos durante la polarización catódica de un metal M sumergido en una solución ácida al aire libre. Antes de la aplicación de la corriente catódica, el voltímetro indica el potencial de corrosión de la muestra con respecto al electrodo de referencia. Si el potencial del electrodo es graficado contra el logaritmo de la corriente aplicada, se obtiene una figura como la que se muestra.



Curva de polarización catódica mostrando la región de Tafel.

La curva de polarización con corriente aplicada esta indicada por puntos y una línea sólida. La curva es no lineal a corrientes bajas, pero a corrientes más altas se convierte en lineal en un trazo semilogaritmico. La corriente aplicada es igual a la diferencia entre la corriente correspondiente al proceso de reducción y la correspondiente al proceso de oxidación. La curva de polarización comienza a ser lineal en una región de aproximadamente 50 mV más activo que el potencial de corrosión, y esta región es llamada región de Tafel.

En la figura las curvas de polarización catódicas y anódicas correspondientes a la evolución de hidrógeno y a la disolución del metal son marcadas con líneas punteadas. Para determinar la velocidad de corrosión de las medidas de polarización, la región de Tafel se extrapola al potencial de corrosión.

A este potencial de corrosión la velocidad de evolución de hidrógeno es igual a la velocidad de disolución del metal y a este punto corresponde la velocidad de corrosión del sistema expresado en términos de densidad de corriente. Con esta técnica es posible medir velocidades de corrosión extremadamente bajas.

Ventajas del método de extrapolación de Tafel.

- Permite medir la velocidad de corrosión rápidamente.
- Mide velocidades de corrosión muy pequeñas.
- Mide velocidades de corrosión de sistemas difíciles de inspeccionar (ya sea que estén ocultos, en tuberías, etc.)

Desventajas del método.

- Este método es usado para sistemas que contienen un solo proceso de reducción, ya que al existir más procesos se distorsiona la región de Tafel.
- El proceso electroquímico a medir debe ser gobernado solo por transferencia de carga.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- H.P. Leckie
Iron Carbon Steels and low-alloy steels in the process industries.
Corrosion (NACE) 1975, Pag. 90-94.

- 2.- Juan Rafael Sánchez Peña
Corrosión en bainita superior e inferior para los aceros 1015, 1045, 1060, 1090 y 4140
Tesis: 1993, Facultad de Química UNAM.

- 3.- Apraiz Barreiro J.
Tratamiento térmico de los aceros
Ed. Doseet, Madrid España, 1974
Pag. 72-79, 107-116, 145-150, 277-280.

- 4.- Atlas of isothermals transformation and cooling transformation diagrams.
Ed. American Society for Metals, USA 1977
Pag. 13-15

- 5.- Avila Mendoza Javier y Genesca LLongueras Juan
Más allá de la herrumbre
La Ciencia desde México, Num 9 FCE, SEP, México 1986
Pag. 20-30.

- 6.- Cordero Zarco Gladis
Evaluación de un método Gráfico para la medición de velocidades de corrosión.
Tesis: 1985, Facultad de Química UNAM.

- 7.- L. Khel George
The principles of metallographic Laboratory Practice
Third Edition, Mc Graw-Hill Book Company, 1949
Pag: 283-291.

8.- F.A. Calvo
Metalografía Práctica
Ed. Alhambra S.A. Sección I Química
Pag: 13-16, 106.

9.- Metals Handbook
Heat Treating
Ninth Edition, Volume 4
American Society for Metals
Pag:14-20.

10.- Metals Handbook
Corrosion
Ninth Edition, Volume 13
American Society for Metals
Pag: 29-36, 45-50, 509-514.

11.- Calvo Rodes Rafael
El acero, su elección y selección
Madrid 1956
Pag: 108-111, 195-198.

12.- Thelning Karl-Erik
Steel and its heat treatment
Butterworths
London-Boston
Pag: 3-10.

13.- Chemical Industries
Corrosion mechanisms
Edit by Florian Mansfeld
Pag. 5-28.

14.- Petzow Günter
Metallographic Etching
American Society for metals
Pag: 64-67.