



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA  
CORROSIÓN DE UN HIERRO NODULAR  
AUSTEMPERIZADO.**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR EL GRADO DE

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

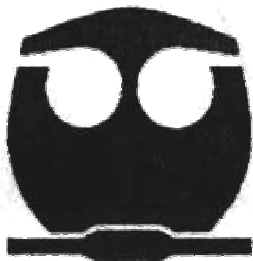
INGENIERÍA QUÍMICA-CORROSIÓN

**P R E S E N T A :**

**CRISTIAN GALVAN REYES**

TUTOR:

**ENRIQUE AUGUSTO MARTÍNEZ MARTÍNEZ**



**2009**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis 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: Dr. Jorge Uruchurtu Chavarin  
Vocal: Dr. José Alejandro García Hinojosa  
Secretario: Dr. José Gonzalo Gonzáles Rodríguez  
1er Suplente: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez  
2do Suplente: Dr. Enrique Martínez Martínez

Sitio donde se desarrolló el tema:

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

Edificio "D"

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Laboratorio de Corrosión

---

Tutor: Dr. Enrique Augusto Martínez Martínez

# DEDICATORIAS

Con mucho cariño dedico este trabajo a mi familia:

Mi madre: Arcadia Reyes Hernández

Mi padre: Erasto Galvan Hernández

Mis Hermanos:

Gerardo, Leticia, Mario, Ana, Rosalba, Armando,

Guadalupe, Valentín.

SUPLEMENTO: DE LA EDAD DEL BRONCE A LA EDAD DEL JUICIO

NATIONALMETALOGRAPHIC.COM/MAGAZINE

SEPTIEMBRE 2009

# NATIONAL METALOGRAPHIC

EN ESPAÑOL

## ausferrita

¿Por qué la matriz de ausferrita superior presenta una velocidad de corrosión mucho menor que el resto de los hierros?

JOURNAL OF THE NATIONAL METALOGRAPHIC SOCIETY METALANDIA, F.Q.

---

# Carta del Editor

Han pasado 35 meses desde que apareció nuestro primer número, por lo que hemos trabajado duro, inclusive horas extra y sin salario, para que tengan en sus manos este número 2. Quisiera emplear este medio para agradecer a mis amigos que encontré durante la maestría y los que desde siempre conozco: a Jorge Ramírez, por todos los avisos que me mando; Román Olalde, Víctor, Brenda, Karina; los compañeros del cubo: Manuel y Pepe (y a toda la banda que se aparecía por en el mismo); a Saúl Arellano (sí, leyeron bien) por ayudar a conseguir el material, Armando (tin-tan peluche), y por supuesto a Sergio Galicia y Juan Solorzano.

A Guillermina Mancera, por su apoyo en el MEB; a Cecilia Salcedo de la USAI.

A Octavio Vázquez, por todo el apoyo para poder desarrollar de manera satisfactoria este proyecto, gracias por toda la disposición.

Al Dr. Francisco Javier Rodríguez, por toda la ayuda que me brindó para poder permanecer en la maestría, y para desarrollar este proyecto que hoy tienen en sus manos.

Al Dr. Enrique Martínez por su disposición y apoyo, así como su entusiasmo, para desarrollar esta tesis, más que un asesor, todo un gran amigo.

Al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT) por el apoyo recibido durante la realización de mis estudios, registro 207520.

A la Facultad de Química.

A la UNAM.

**Portada:** Micrografía MEB de hierro nodular austemperizado a 380°C durante 30 minutos.

Fe de erratas: En el número anterior se publicó en portada metalurgia con acento, cuando lo correcto es sin acento.



---

Lo que llevé a cabo movido por la ira,  
creció con ímpetu de la noche a la mañana,  
mas no perduró en la lucha con los elementos.

Lo que sembré movido por el amor,  
germinó con firmeza y maduró pausado,  
y gozó de la bendición del cielo.

PETER ROSSEGER

## INDICE

Introducción.	1
Objetivos.	3
<b>CAPÍTULO 1: ASPECTOS PRINCIPALES DEL MATERIAL.</b>	<b>4</b>
<b>PARTE I: HIERRO NODULAR</b>	
1.1.1 Una introducción al hierro colado.	4
1.1.2 Tipos de hierros colados.	6
1.1.3 Historia del desarrollo del hierro nodular.	6
1.1.4 Ventajas del hierro nodular.	7
1.1.5 La familia del hierro nodular.	7
<b>PARTE II: BAINITA</b>	
1.2.1 Características.	11
1.2.2 Definición microestructural.	12
1.2.3 Definición de relieve de superficie.	17
1.2.4 Definición cinética.	17
1.2.5 Mecanismos.	
1.2.5.1 Mecanismo de la bainita superior.	18
1.2.5.2 Mecanismo de la bainita inferior.	20
<b>PARTE III: AUSTEMPERIZADO</b>	
1.3.1 Austemperizado del acero.	21
1.3.2 Austemperizado del hierro nodular.	24
<b>CAPÍTULO 2: TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b>	<b>33</b>
2.1 Métodos para determinar la velocidad de corrosión instantánea.	33
2.1.1 Cinética del electrodo que controla los procesos de corrosión.	34
2.1.2 Derivación de la resistencia de polarización.	34
2.1.4 Desviaciones de la linealidad cerca del potencial de circuito abierto.	36
2.1.3 Métodos con dominio del tiempo.	37



2.2 Técnicas electroquímicas de corriente directa para el estudio de la corrosión.	
2.2.1 Técnica de resistencia a la polarización potenciodinámica.	38
2.2.2 Técnica de extrapolación de Tafel o de intersección.	43
2.3 Métodos para determinar las fracciones de austenita y ferrita.	49
<b>CAPÍTULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL.</b>	<b>52</b>
3.1 Material base.	52
3.2 Tratamiento térmico.	52
3.3 Evaluación de la velocidad de corrosión instantánea.	53
3.4 Fracción volumen de austenita retenida.	54
3.5 Dureza.	54
<b>CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSION.</b>	<b>55</b>
4.1 Microestructura.	55
4.2 Fracciones de las fases presentes en la matriz.	55
4.3 Composición química de las fases.	60
4.4 Resistencia a la corrosión.	61
4.5 Velocidad de corrosión instantánea.	62
4.5.1 Comparaciones.	65
4.6 Análisis.	65
<b>CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES.</b>	<b>67</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>68</b>

## INTRODUCCIÓN

Como tal, el hierro ADI, es un hierro colado de baja aleación que presenta grafito en forma de esferoides, y que se somete a un tratamiento de austemperizado para obtener una microestructura de ferrita acicular y austenita retenida con un alto contenido de carbono, que algunas veces se denomina bainita debido a que posee una morfología similar, aunque de manera reciente se le ha denominado ausferrita (esta es la denominación apropiada para los hierros ya que la ausferrita es la matriz compuesta de ferrita y austenita, más que de ferrita y carburos), la cual proporciona combina una buena resistencia mecánica y resistencia a la abrasión, y sus principales ventajas frente a estos aceros son los bajos costos de la materia prima y la relativa facilidad con la que pueden fabricarse.

La Sociedad Americana de Fundidores (AFS) comenzó a fomentar el uso de los ADI hacia finales de los 1980s, sin embargo, las investigaciones respecto al material se plantearon para evaluar diversos tratamientos térmicos y las propiedades mecánicas resultantes, y para aplicaciones que no implicaban evaluar la velocidad de corrosión del material, por ello es mínimo el espacio dedicado en la literatura para el estudio de la resistencia a la corrosión del hierro ADI. Así mismo los materiales son, por lo general, austemperizados a temperaturas bajas (aunque el espectro de tratamientos del material incluye modificar tanto la temperatura de austenitizado como la de austemperizado) debido a que se considera que el material presenta mejores propiedades que los tratados a temperaturas elevadas.

El hierro ADI, considerado como un hierro de baja aleación, presenta una resistencia a la corrosión similar a la de los aceros no aleados, además como la de otros materiales ferrosos, está en función de la facilidad con la que puede formar una película protectora (escamas protectoras), cuyas características están determinadas por la composición del material, y ligeramente por su microestructura<sup>1</sup>. El silicio, principal elemento de aleación, promueve la formación de películas muy adherentes aunque se requiere de un tiempo considerable para su formación completa<sup>1</sup>, por lo que la velocidad de corrosión que

presenta el material durante las primeras horas (o incluso días) es alta y posteriormente se reduce drásticamente y permanece así el resto del tiempo.

La estructura de la capa formada en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $90^\circ\text{C}$  a potencial de circuito abierto incluye principalmente  $\text{SiO}_2$  y  $\text{FeOOH}$ , además de que se presenta azufre en un bajo estado de oxidación ( $\text{S}^{2-}$ ), lo que indica que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se reduce durante el proceso.<sup>6</sup>

Sin embargo, la estructura porosa de esta capa no protege completamente al hierro ADI<sup>6</sup>, por lo que para la mayor parte de sus aplicaciones, el material requiere de un recubrimiento, tanto para aumentar la resistencia superficial o para protegerlo del ambiente, y debido a que el material posee un tratamiento térmico que no le permite alcanzar temperaturas superiores a  $450^\circ\text{C}$ , gran parte de los procesos tradicionales de aplicación de recubrimientos se encuentran por encima de esta temperatura (tal como el CVD, deposición por vapor químico, la cual requiere una temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ ), por lo que los recubrimientos para este material son el mayor tema de investigación.

Hasta ahora la información acerca de la corrosión que experimenta el hierro nodular austemperizado (ADI) es mínima. Sin embargo, la información sobre este aspecto es reciente -los artículos encontrados son de hace 2-3 años-, o bien los artículos se remontan mas de tres décadas aunque solo se refieren a las técnicas de fabricación y/o tratamientos térmicos. En la mayor parte de los casos, los artículos mas recientes reportan los resultados obtenidos para los recubrimientos con los cuales se protege al material.

En las fuentes consultadas se observa que se han evaluado las velocidades de corrosión de ADI tratados a temperaturas menores a  $360^\circ\text{C}$ , estas velocidades coinciden -dentro del mismo orden de magnitud- con las obtenidas en este trabajo para los materiales tratados a  $290$  y  $320^\circ\text{C}$ , sin embargo no hay reportes acerca de la velocidad de corrosión de ADI tratados a temperaturas mayores a  $360^\circ\text{C}$ .

## **EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE UN HIERRO NODULAR AUSTEMPERIZADO.**

### **OBJETIVOS**

Evaluar la resistencia a la corrosión de un hierro nodular grado 100-70-03 austemperizado a diferentes temperaturas: 290, 320, 350, 380°C y diferentes tiempos de tratamiento: 30, 120 minutos, a través de la velocidad de corrosión obtenida mediante las técnicas de polarización lineal y extrapolación de Tafel, en agua potable y disolución al 3%w de NaCl.

## **PARTE I:**

### **HIERRO NODULAR**

#### **1.1.1 Una introducción al hierro colado<sup>15</sup>.**

Los hierros colados, en forma de objetos de arte, armas de guerra, o en formas más útiles, se han producido por más de 2000 años. Como proceso comercial, la producción de hierros colados no tiene igual por su longevidad, éxito o impacto en nuestra sociedad. En cierta forma, la industria de la fundición de hierro produce un producto invisible aunque vital, ya que la mayoría de los hierros colados son posteriormente procesados, ensamblados, y entonces incorporados como componentes de otras maquinarias, equipo, y artículos de consumo.

El término hierro colado no se refiere a un solo material, sino a toda una familia de materiales cuyo principal constituyente es el hierro (Fe), con cantidades importantes de carbono y silicio. Son composites naturales cuyas propiedades son determinadas por su microestructura –las fases estables y metaestables formadas durante la solidificación o subsecuente tratamiento térmico. Los mayores constituyentes microestructurales de los hierros colados son: los microconstituyentes de carbono, y la matriz metálica continua en la cual el carbono y los carburos están dispersos. Los siguientes componentes microestructurales se encuentran en los hierros colados:

**Grafito.** Es la forma estable del carbono puro en el hierro colado. Tiene una baja densidad, baja dureza, alta conductividad térmica, y buena lubricación. La forma del grafito, la cual puede ir de hojuelas a esférica, juega un papel importante para determinar las propiedades mecánicas de los hierros colados. Las hojuelas de grafito actúan como grietas en la matriz de hierro, mientras que los esferoides de grafito actúan como barreras contra grietas, con lo cual dan a sus respectivos hierros propiedades dramáticamente diferentes.

**Carburo de hierro.** El carburo o cementita es un compuesto extremadamente duro y frágil de carbono con ya sea hierro o elementos altamente formadores de carburos, tal como,

vanadio, cromo o molibdeno. Los carburos masivos aumentan la resistencia al desgaste del hierro colado, aunque lo hacen frágil y difícil de maquinar. Carburos dispersos en forma laminar (lamellar) o esférica son importantes para proporcionar resistencia a la tracción y al desgaste en hierros perlíticos recién colados (as-cast) o tratados térmicamente.

**Ferrita.** Es la fase de hierro puro en el hierro colado. En el hierro nodular convencional, la ferrita produce una baja resistencia a la tracción y baja dureza, pero alta ductilidad y tenacidad. En el hierro nodular austemperizado (ADI), la presencia de ferrita acicular extremadamente fina proporciona la combinación de alta resistencia con una buena ductilidad y tenacidad.

**Perlita.** Es producida por la reacción eutectoide, es una mezcla de cementita laminar (lamellar) en una matriz de ferrita. Un constituyente habitual de los hierros colados, la perlita proporciona una combinación de alta resistencia con una correspondiente reducción en ductilidad las cuales cubren los requerimientos de muchas aplicaciones ingenieriles.

**Martensita.** Es la solución sólida sobresaturada de carbono en hierro producida por un rápido enfriamiento. Cuando no esta revenida es muy dura y frágil. La martensita habitualmente se encuentra revenida -tratada térmicamente para reducir su contenido de carbono mediante la precipitación de carburos- para proporcionar una combinación controlada de alta resistencia a la tracción y al desgaste.

**Austenita.** Es una fase que existe a alta temperatura, consiste de carbono disuelto en hierro, puede existir a temperatura ambiente en hierros colados austeníticos y austemperizados. En los hierros austeníticos, la austenita es estabilizada por el níquel (18-36%), la matriz de austenita proporciona buena ductilidad y tenacidad a todas las temperaturas, una buena resistencia a la corrosión y buenas propiedades a altas temperaturas, especialmente bajo condiciones termales cíclicas. En los hierros austemperizados, la austenita se produce por una combinación de enfriamiento rápido que suprime la formación de perlita, y la sobresaturación de carbono durante el austemperizado, lo cual provoca que descienda la temperatura de inicio de la transformación austenita a martensita por debajo de la

temperatura ambiente. La austenita retenida, en fracciones volumen de hasta 40%, mejora la tenacidad, la ductilidad, y la respuesta a tratamientos superficiales tales como el laminado.

**Bainita.** Es una mezcla de ferrita y carburo, y se produce por aleación o tratamiento térmico.

### 1.1.2 Tipos de hierros colados.

La presencia de trazas de elementos, la adición de elementos aleantes, la modificación del comportamiento de solidificación, y el tratamiento térmico después de la solidificación son empleados para modificar la microestructura de del hierro colado para obtener sus diversos tipos: Hierro Blanco, Hierro Maleable, Hierro Gris, Hierro Vermicular, Hierro Nodular.

Para ayudar a distinguir entre aquellos hierros que se enfrían hacia una microestructura que contiene grafito y aquellos en los que el carbono precipita como cementita se emplea el concepto de carbono equivalente:

$$CE = \%wC + \frac{\%wSi + \%wP}{3}$$

Una velocidad de enfriamiento alta y un bajo carbono equivalente favorecen la formación de hierro blanco, mientras que una baja velocidad de enfriamiento y/o alto carbono equivalente favorece la formación de hierro gris.

### 1.1.3 Historia del desarrollo del hierro nodular.

A pesar del progreso logrado para el desarrollo de hierros grises y maleables durante la primera mitad del siglo XX, los fundidores seguían en busca del hierro colado ideal –un “hierro gris” con propiedades mecánicas iguales o superiores a las del hierro maleable. En 1943, J. W. Bolton planteaba la interrogante de si el control de la forma de grafito se conseguiría con el hierro gris. Unas semanas después, en los laboratorios de investigación de la International Nickel Company, Keith Dwight Millis adicionó magnesio (en forma de

una aleación magnesio-cobre) al hierro listo para colarse. Las piezas coladas no contenían grafito en forma de hojuelas, sino en forma de esferas casi perfectas. El hierro nodular había nacido.

Para 1948, Henton Morrogh de la Asociación Británica de Investigación en Hierro Colado, anunció la producción de grafito esferoidal con la adición de pequeñas cantidades de cerio. El 25 de octubre de 1949, la International Nickel Company obtuvo la patente para fabricar el hierro nodular.

#### **1.1.4 Ventajas del hierro nodular.**

El hierro nodular ofrece la opción de una alta ductilidad con grados que ofrecen más de 18% de elongación, o alta resistencia a la tracción, con resistencias que exceden 825 MPa (120ksi). El hierro nodular austemperizado (ADI), ofrece aun mayores propiedades mecánicas y resistencia a la abrasión, proporcionando resistencias a la tracción cercanas a los 1600 MPa (230 ksi).

Además, la formación de grafito durante la solidificación causa una expansión interna del hierro nodular que contrarresta parte de la pérdida en volumen debida al cambio de fase líquido-sólido en el constituyente metálico, como resultado, puede ser colado libre de defectos de contracción (rechupe) mediante alimentadores de menor tamaño a los de hierro maleable y acero, o en el caso de piezas de gran tamaño producidas en moldes rígidos, sin alimentadores. Esto permite incrementar su productividad, reduciendo los requerimientos de metal y de energía.

#### **1.1.5 La familia del hierro nodular.**

El hierro nodular (hierro dúctil o grafiesferoidal) no es un material único, sino una familia de materiales que ofrecen un amplio rango de propiedades obtenidas a través del control microestructural. La característica que todos tienen en común es la forma casi esférica de los nódulos de grafito. Son aleaciones base hierro, y cuyos principales elementos de



aleación son el carbono, silicio (permite la formación de carbono grafito), manganeso (determina el tipo de matriz), y el magnesio (favorece la formación de los nódulos), por lo que el diagrama que lo describe es el estable.

La importancia de la matriz para controlar las propiedades mecánicas se enfatiza por el uso del nombre de la matriz para designar los siguientes tipos de hierro nodular: Ferrítico, Ferrítico-Perlítico, Perlítico, Martensítico, Bainítico, Austenítico, Hierro Nodular Austemperizado.

La fabricación de hierros nodulares comienza con una cuidadosa selección de materiales de carga que producirán un hierro colado relativamente puro libre de elementos residuales indeseables encontrados a veces en otros hierros colados. El carbono, manganeso, silicio, fosforo y azufre deben mantenerse a niveles especificados. El magnesio, cerio y otros elementos deben controlarse para conseguir la forma deseada de grafito y para evitar los efectos detrimentales de elementos subversivos; elementos como Pb, Sb, Ti, Te, Bi, y Zr interfieren con el proceso de nodularización, y deben eliminarse o reducirse a concentraciones muy bajas. Elementos aleantes como níquel, cromo, molibdeno, cobre, vanadio y boro actúan como formadores de carburos, como estabilizadores de perlita, o como elementos de ferritizantes.

Se necesita reducir el contenido de azufre a 0.01%w antes del proceso de nodularización, el contenido de azufre en el hierro es importante ya que tiende a reaccionar eliminando así el efecto nodulizante del magnesio.

La conversión de grafito de hojuelas a nódulos, la cual es causada por la adición de magnesio (o magnesio y cerio) al hierro líquido, resulta en incremento de dos a cinco veces en la resistencia del material. Hay tres mayores tipos de agentes nodulizantes, todos contienen magnesio: magnesio sin aleación, nodulizantes base níquel, y nodulizantes de ferrosilicio-magnesio. Otros elementos que favorecen la formación de nódulos son el cerio, berilio, estroncio, calcio, bario, itrio, y lantano<sup>14</sup>.

El carbono influye en la fluidez del hierro fundido y en las características de contracción (rechupes) del material colado. También tiene influencia sobre el tamaño y número de partículas de grafito que se forman durante la solidificación. El tamaño y número de partículas de grafito también se ve afectado por los procedimientos de inoculación.

El silicio es un poderoso agente grafitizante. Dentro de los rangos de composición comunes, al aumentar el contenido de silicio se promueve estructuras que progresivamente tienen mayores contenidos de ferrita.

El manganeso actúa como un estabilizador de la perlita aumenta la resistencia pero reduce la ductilidad. Cuando el manganeso se presenta en porcentajes menores a 0.15%w, la matriz que presenta el hierro es ferrítica, con más de 0.4%w, la matriz es perlítica. Cuando está entre 0.15-0.4%w, la matriz del hierro contiene ferrita y perlita, y se denomina matriz atruchada o moteada, esto puede deberse, entre otras cosas, a un enfriamiento fuera del equilibrio, como el que se obtiene con un bajo contenido de silicio.

El níquel se emplea para aumentar la resistencia al promover la formación de perlita fina, así como para aumentar la dureza, especialmente para endurecimientos superficiales. El cobre se emplea para estabilizar la perlita y por tanto aumenta propiedades mecánicas. El molibdeno estabiliza la estructura a temperaturas elevadas y por tanto promueve una mejor retención de la resistencia a la tracción a temperaturas cercanas a los 650°C.

La velocidad de enfriamiento afecta el tamaño de los nódulos de grafito y la microestructura de la matriz. Mientras mayor sea la sección, mas lentamente se enfría, y por lo tanto es mayor el tamaño de los nódulos que pueden formarse durante la solidificación. La estructura de la matriz es determinada esencialmente por la velocidad de enfriamiento a través del rango de temperatura eutectoide, aunque los efectos específicos de la velocidad de enfriamiento son modificados por la presencia de los elementos aleantes. Las bajas velocidades de enfriamiento que prevalecen en las secciones mayores promueven la transformación a ferrita. Para un determinado contenido de silicio, y para secciones delgadas, junto con una velocidad de enfriamiento alta se promueve la formación de perlita

y carburo, por lo que se obtiene una gran resistencia y dureza, y una disminución de la ductilidad. Las estructuras bainíticas o martensíticas no se encuentran por lo común en las piezas recién coladas, aunque es posible que estas estructuras se formen en secciones muy delgadas, por lo general estas estructuras se obtienen mediante tratamiento térmico.

## **PARTE II:**

### **BAINITA<sup>9,36</sup>**

#### **1.2.1 Características.**

La palabra bainita fue acuñada en 1934 en honor del Dr. E. C. Bain (Bain y Davenport fueron los primeros en realizar estudios exitosos que llevaron a la identificación de esta estructura, dado que Bain inspiró estos estudios sus colaboradores denominaron a esta estructura Bainita)<sup>16</sup>. La bainita es un constituyente de los aceros, así como aleaciones hierro carbono, que se forma por la descomposición de la austenita dentro de un rango de temperaturas localizado entre el campo de formación de la martensita y el de la formación de ferrita y perlita ya sea por transformación isotérmica o enfriamiento continuo. La bainita no es una fase, es una mezcla que consiste en un agregado no laminar de ferrita acicular y carburo de hierro. Su morfología cambia progresivamente con la temperatura de transformación pues el tamaño de las partículas y la acicularidad de la estructura aumentan conforme la temperatura disminuye. El campo de transformación bainítico se divide comúnmente en 2 partes de acuerdo al aspecto estructural del producto. En muchos aceros la transición entre los 2 tipos de estructura se encuentra alrededor de 350°C, como una primera aproximación, esta temperatura no parece depender en gran forma de la composición de carbono<sup>36</sup>.

La reacción bainítica tiene muchas características en común con las reacciones perlítica y martensítica. La transformación perlítica involucra la redistribución de carbono seguida de un cambio estructural, la transformación martensítica involucra tan solo el cambio en la estructura, en cambio, la transformación bainítica involucra un cambio en la estructura seguido por una redistribución de carbono, el cual precipita en forma de carburos<sup>10</sup>. En consecuencia, la transformación austenita-bainita puede considerarse como una transformación martensítica que involucra la difusión de átomos de carbono<sup>9</sup>.

En aleaciones hierro-carbono, así como aceros al carbono, los rangos de formación de perlita y bainita se traslapan en cierto rango de temperaturas, lo cual complica la

interpretación de microestructura y cinética. Ya que los elementos aleantes comúnmente causan el retardo de la precipitación de la ferrita y la reacción de la perlita así como la depresión de la reacción bainítica a bajas temperaturas, las curvas TTT, para la mayoría de los aceros aleados presentan dos diferentes curvas-C, una para la reacción perlítica y otra para la reacción bainítica. Sin embargo, la transformación isotérmica de la bainita no se lleva a cabo al 100%, termina antes de completarse la descomposición de la austenita en cualquier temperatura dentro del rango de transformación de bainita. Este fenómeno se denomina reacción incompleta; la extensión de la reacción, la cual depende de la composición del acero y la temperatura de transformación, aumenta al reducirse la temperatura<sup>9</sup>.

La bainita solo se forma hasta que la temperatura a la cual reacciona isotérmicamente la austenita cae por debajo de una temperatura definida llamada Bs o temperatura de inicio de la bainita. La velocidad de reacción aumenta según baja la temperatura de tratamiento; por debajo de la temperatura Bf o de fin de la bainita es posible transformar por completo la austenita a bainita. Esto implica que dentro de esta zona de temperaturas tanto la nucleación como el desarrollo se detienen antes de que se consuma toda la austenita.

Las principales características y / o definiciones de la transformación bainítica pueden subdividirse en tres categorías<sup>9,11</sup>: definición microestructural, definición cinética, y definición de relieve de superficie.

### **1.2.2 Definición microestructural.**

Esta definición describe, de manera general, a la bainita como el producto bifásico no laminar de la descomposición eutectoide en la cual la precipitación secuencial y difusional y el crecimiento no cooperativo de las fases de baja temperatura (ferrita y carburo en el caso del acero) ocurre.

En el caso de los aceros una definición microestructural mas amplia de la bainita podría incluir todos los agregados no laminares de ferrita y carburo (sin importar la morfología de la ferrita), así como la perlita divorciada.

### **Bainita Ferrosa Clásica.**

Dos diferentes formas de bainita ferrosa, llamadas bainita superior y bainita inferior, se presentan en los aceros a diferentes rangos de temperatura. Como sus nombres lo indican, las bainitas superiores se forman a temperaturas más altas que las bainitas inferiores.

### **Bainita Superior.**

La bainita superior la cual se forma arriba de 350°C y abajo de la temperatura de la perlita fina (550°C aprox.), presenta una morfología externa característica de forma tipo listón o tipo aguja (acicular), que consta de grandes placas de ferrita limitadas por Fe<sub>3</sub>C precipitado formado directamente de la austenita<sup>9,11, 36</sup>. Los carburos yacen paralelos a la dirección de crecimiento preferencial de las placas de ferrita durante la formación de la bainita superior, el contenido de carbono en la austenita aumenta tanto que la ferrita formada esta prácticamente libre de carbono. El enriquecimiento de la austenita con carbono precede a la transformación. Finalmente, las placas de ferrita producidas en la parte superior del rango de temperaturas para la transformación bainítica son muy grandes y frecuentemente están rodeadas por grupos de partículas de cementita formadas en la austenita sobresaturada<sup>36</sup>.

En un enfriamiento continuo, La temperatura a la cual la rapidez de transformación es la más alta se denomina temperatura de transformación. El ancho de las placas de ferrita disminuye con la temperatura de transformación de la bainita, pero su longitud esta siempre determinada por las dimensiones del grano de austenita previo. Además los carburos precipitan principalmente entre las placas de ferrita bainítica, ambos factores son causa de la fragilidad observada en las bainitas intermedias. Para temperaturas de formación muy bajas los carburos precipitan dentro de las placas de ferrita debido a que la difusión de

carbono está muy limitada, esto tiene como resultado que los carburos estén tan finamente dispersos en la ferrita que la resistencia a la tracción se incrementa sin que se observe un sacrificio prohibitivo de ductilidad en casos donde no se observa la presencia de austenita retenida. Conforme la temperatura de transformación disminuye la resistencia a la tracción aumenta. La resistencia a la tracción depende principalmente de 2 factores: el tamaño de grano bainítico y la densidad de carburos. En la bainita superior los carburos usualmente forman partículas elongadas entre los granos de ferrita<sup>36</sup>.

### **Bainita Inferior.**

La temperatura de transformación que separa los dos tipos de bainita depende de la concentración de carbono. Esta temperatura de transición se encuentra comúnmente alrededor de los 350°C en aceros que contienen más de 0.7% C, alcanzando un máximo de 550°C a 0.5% C, y disminuyendo a 450°C en aceros bajo carbono. La temperatura de transición entre la bainita superior e inferior (también llamada temperatura de inicio de la bainita inferior,  $LB_s$ ) es paralela, por variaciones similares en el contenido de carbono en las temperaturas  $B_s$  y  $M_s$ , esto es, un decremento en  $LB_s$ , se presenta cuando aumenta el contenido de carbono. La bainita inferior se caracteriza por una morfología de placa más que por la de listón, tal como la determinaron Srinivasan y Wayman mediante la examinación de dos superficies. En la bainita inferior, los carburos tienden a precipitar como pequeñas partículas, en arreglos paralelos que parecen estriaciones transversales y forman un eje a 55° con respecto al eje de la placa de ferrita.

Las placas de ferrita nuclean en los límites de grano de austenita, así como dentro de los granos. Son muy delgadas debido a la pequeña difusividad del carbono en austenita a bajas temperaturas, las cuales corresponden a la formación de bainita inferior. Por tanto, las placas de ferrita aumentan su espesor de manera más rápida por la repetida precipitación de carburos en la intercara de avance.

El estudio de la relación de orientación entre el carburo bainítico y la ferrita, sugieren que la ferrita inicial esta sobresaturada con carbono, y que los carburos precipitan a partir de las placas de ferrita en la intercara de avance.

Los carburos en la bainita inferior pueden ser ya sea carburo- $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$ ) o cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), dependiendo tanto de la composición como de la temperatura de transformación del acero. Se ha reportado que el carburo  $\epsilon$  es el primer carburo en formarse en la bainita de baja temperatura, y el cual es subsecuentemente remplazado por la cementita durante la reacción posterior. Este hecho es apoyado por la formación del carburo  $\epsilon$  en aceros que contienen silicio durante la transformación isotérmica a  $275^\circ\text{C}$ , el cual se convierte eventualmente en cementita al mantenerse en esta temperatura. La formación del carburo  $\epsilon$  también se promueve cuando la concentración de carbono es lo suficientemente alto para sobrepasar la segregación de los átomos de carbono hacia las dislocaciones la cual es energéticamente más favorable.

El carburo- $\epsilon$  formado en la bainita inferior presenta una relación de orientación respecto a la ferrita cercana a la propuesta por Jack, y la cual está presente también en la martensita revenida a bajas temperaturas. Tal como en el caso de la cementita, esta relación de orientación implica que el carburo  $\epsilon$  en la bainita inferior probablemente precipita directamente de la ferrita sobresaturada que la ferrita y carburo  $\epsilon$  el precipitan directamente de la austenita. En contraste, otros investigadores, basados en sus observaciones experimentales, apoyan la idea de que el carburo  $\epsilon$  precipita directamente de la austenita en vez de la ferrita.

Tal como las relaciones de orientación, se ha encontrado que el plano habitual en la bainita inferior es irracional.

### **Terminología para la bainita ferrosa no clásica.**

**Bainita Granular.** En aceros de baja y media aleación, con un enfriamiento continuo mas que un tratamiento isotérmico, la austenita enriquecida no se transforma a películas de



carburo, sino que puede permanecer como una película de austenita retenida o bien puede transformarse en martensita rica en carbono atrapada entre los listones de ferrita a temperatura ambiente dependiendo de la velocidad de enfriamiento. Esta variedad, con frecuencia denominada bainita granular, usualmente asociada a una gran cantidad de bainita clásica, influye de manera adversa sobre la ductilidad. Debe notarse que, en el sentido más estricto, esta estructura no cabe dentro de las tres definiciones de bainita.

**Bainita inversa.** En aceros hiper-eutectoides, después de un apropiado tratamiento isotérmico a temperaturas elevadas, la cementita es la primera en nuclear, conduciendo a una estructura que Hillert nombró como bainita inversa. La cementita inicial se forma como un listón o placa largo mediante nucleación lado a lado, y entonces produce una estructura en forma de lanza con un crecimiento alternado de ferrita y cementita. Sin embargo, un estudio posterior de Kinsman y Aaronson ha revelado que la formación de bainita inversa comienza con las características espinas sencillas de cementita; posteriormente, en la región adyacente, se desarrolla una estructura bainítica normal con grandes listones de ferrita y pequeños carburos precipitados.

**Bainita columnar o de bloque.** Se ha encontrado que se forma parcialmente en aceros de medio y alto carbono cuando se transforman en el rango de temperaturas de reacción bainítica bajo alta presión, esto es, 3GPa (o 24-30 kbar). Consiste de ferrita no acicular que nuclea de manera preferencial en los límites de grano con una fina dispersión de cementita en un arreglo paralelo a la dirección de más rápido crecimiento del listón. Una estructura similar puede encontrarse en aceros que contienen 1.4% C en exceso a presión atmosférica.

**Bainita inferior con vena (Midrib),  $LB_m$ .**

Se presenta en aceros hiper-eutectoides (0.85-1.8%wC) y se caracteriza por: (1) se forma en un rango de 200°C y 150°C; (2) una placa de bainita espinosa con una placa de martensita isotérmica (TIM) a manera de vena (midrib); (3) un plano habitual cerca de  $\{3\ 15\ 10\}_\gamma$ , el cual es similar al de la TIM pero diferente del de la bainita inferior; (4) la temperatura de transición entre la bainita inferior y la  $LB_m$  esta entre los 210°C y 170°C con una tendencia

a descender conforme aumenta el contenido de carbono; (5) la temperatura de transición entre  $LB_m$  y la TIM, se encuentra aproximadamente a  $127^\circ\text{C}$ .

### **Bainita no ferrosa.**

La transición morfológica de bainita superior a inferior no se presenta en aleaciones no ferrosas. Algunas aleaciones no ferrosas exhiben microestructuras bifásicas no lamellares parecidas a la bainita superior de los aceros o, más comúnmente, solo la fase listón precipitando desde la fase madre de alta temperatura. Esta se forma en aleaciones sin una reacción eutectoide o en aleaciones en las cuales el carburo (precipitación de  $\beta$ ) está bastante retrasada.

En aleaciones hipo-eutectoides de Ti-X (X= Bi, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pd, y Pt), la bainita microestructural se forma por descomposición eutectoide. Se ha reportado que en aleaciones U-0.75Ti, aleaciones binarias base cobre (Cu-Al, Cu-Sn, Cu, Zn), y aleaciones ternarias Cu-Zn-Al y Cu-Zn-Au se presenta una estructura con apariencia de bainita superior clásica.

### **1.2.3 Definición de relieve de superficie.**

En esta definición la bainita (1) consiste simplemente de placas o listones (de ferrita), los cuales difieren en composición de su fase madre, (2) crece lentamente, y (3) exhibe un relieve de superficie parecido a la martensita cuando se forma en una superficie libre. Dicho de otra manera, se define a la bainita como el crecimiento de una placa precipitada por un corte controlado por difusión, en donde el proceso de difusión puede ocurrir antes o después de la formación de la fase producto.

### **1.2.4 Definición cinética.**

Para esta definición se asume que la bainita tiene una curva de transformación separada – curva C- en el diagrama TTT, y cuya temperatura máxima BS cinética (inicio de bainita),

en analogía con MS de la reacción martensítica, esta muy por debajo de la temperatura eutectoide. La temperatura BS se define como la mayor temperatura a la cual la austenita no se transformara a bainita.

En aceros que contienen altas concentraciones de elementos formadores de carburos, y en algunos otros, es fácil detectar la temperatura BS cinética. En los aceros al carbono, a elevadas temperaturas se presenta un extenso traslape de la región bainítica con la de las reacciones de perlita y/o proeutectoide. Y la transformación puede representarse como una sola curva que resulta de las dos, por lo que no es posible identificar la temperatura BS del material. Sin embargo, una temperatura BS se determina por la composición del acero, y por variables de austenitización tales como tiempo de permanencia, y tamaño de grano de austenita. El efecto de los aleantes puede representarse mediante la siguiente relación empírica:

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

Otra característica de la cinética de la reacción bainítica es que, por debajo de BS, como en cualquier proceso de nucleación y crecimiento, la transformación presenta primero una velocidad máxima y posteriormente se desacelera. Esto es, la formación de la bainita depende del tiempo, por lo que la transformación no es completa. La austenita en estas estructuras bainíticas es lenta para transformarse. En algunos casos la descomposición no ocurre incluso al enfriar hasta temperatura ambiente o temperaturas subcero. Sin embargo, la austenita retenida puede, al calentarse entre los 200-250°C, descomponerse a bainita con un ligero incremento en el volumen específico.

### **1.2.5 Mecanismos.**

#### **1.2.5.1 Mecanismo de la bainita superior<sup>36</sup>.**

A temperaturas elevadas, las primeras etapas de la transformación a bainita superior en los aceros de bajo carbono consisten en la formación de listones de ferrita desde la austenita, productos de una reacción de corte. Entonces ocurre un fenómeno de transformación

cooperativa (es decir, las fases que se producen tienen velocidades de crecimiento iguales<sup>16</sup>) -promovido probablemente por las tensiones que acompañan a la transformación cortante- en el cual la rápida nucleación lado a lado de los listones de ferrita produce un paquete de listones paralelos por efecto de la nucleación próxima.

Conforme los listones de ferrita crecen, el carbono se difunde hacia la interfase austenita-ferrita de manera que se enriquece la austenita circundante y, por lo tanto, disminuyen su temperatura  $M_s$ , de modo que aumentan las probabilidades de que haya austenita retenida<sup>11</sup>, en esta el contenido de carbono se incrementa hasta que excede la solubilidad de carbono en austenita, cuando esto sucede la cementita precipita directamente de la austenita<sup>9,11</sup>.

La disminución de la  $M_s$  provoca que los listones de bainita superior se vuelvan más finos -debido a que el crecimiento lateral está restringido por la difusión del carbono- y queden más juntos, produciendo así un espaciamiento menor de las partículas de carburo entre los listones<sup>11</sup>.

El aumento en la tensión asociado con la reacción probablemente restringe el crecimiento en el borde de las placas de ferrita en la parte inicial de la reacción de corte. La longitud axial de los listones en muchos casos está controlada por el tamaño de grano de la austenita, o por los espacios entre los volúmenes formados de bainita en los cuales los nuevos listones de ferrita bainíticos están nucleando y creciendo. El efecto de la nucleación próxima lado a lado también se vuelve más aparente, y con la temperatura de transformación disminuyendo, la densidad de dislocaciones en la ferrita bainítica aumenta.

Conforme el contenido de carbono del acero aumenta, la formación de carburos durante la reacción de la bainita superior se acelera, y en los aceros cerca del contenido eutectoide no es posible establecer si la ferrita o el carburo es la primera fase en nuclearse en la secuencia de transformación. De hecho la rápida nucleación lado a lado causa un crecimiento en forma de lanza de listones alternados de ferrita y cementita, y la estructura formada bien puede tener una apariencia laminar en ciertas direcciones. Con un alto contenido de

carbono, las películas de cementita en los límites de la ferrita se vuelven más continuos de ahí la apariencia casi perlítica.

En muchos casos cuando películas más o menos continuas de cementita son formadas en los límites de la ferrita bainítica, los límites mismos ya no son visibles. Algunas veces puede no haber límite si los listones de ferrita nucleados lado a lado tienen orientaciones idénticas.

#### **1.2.5.2 Mecanismo de la Bainita inferior.**

En la bainita inferior se cree que en un inicio la ferrita sobresaturada se forma por un proceso de corte sin difusión, y que la precipitación dentro de carburo dentro de la ferrita es una etapa secundaria de la reacción. Aunque a veces la placas de bainita no contienen carburos en la primera etapa de formación, las mediciones de cinética de crecimiento de la bainita no apoyan este mecanismo.

Oshmori ha propuesto que el mecanismo de la bainita inferior es como sigue: al principio, la ferrita bainítica sobresaturada nuclea mediante la transformación de corte sin difusión de la austenita empobrecida en carbono adyacente a las plaquetas de cementita, y entonces las plaquetas de cementita nuclean del lado de la ferrita de la intercara  $\alpha/\gamma$ , entonces crecen de manera epiteaxial dentro de la ferrita sobresaturada durante el progreso de la transformación.

## **PARTE III:**

### **AUSTEMPERIZADO**

#### **1.3.1 Austemperizado del acero.**

El austemperizado, un proceso de endurecimiento, es la transformación isotérmica de la austenita en bainita. Este proceso fue introducido por Bain y Davenport en los 1930s y consiste esencialmente de:

1. Calentar las partes de acero a la temperatura de endurecimiento o austenitizado, usualmente entre 790-870 (915<sup>13</sup>)°C en un baño de sales de nitrito-nitrato<sup>13</sup> o en horno de atmósfera controlada, y mantenerlo ahí durante el tiempo que se requiera;
2. Sumergir (templar) en plomo fundido, o baño de sales con agitación vigorosa y mantenerlo a la temperatura isotérmica apropiada, usualmente en el rango de 260-400°C, y mantenerlo a la temperatura del baño durante suficiente tiempo para obtener una estructura completamente bainítica; y
3. Enfriar a temperatura ambiente, usualmente en aire.

La temperatura de transformación real depende de la dureza y las propiedades deseadas y las características de transformación del acero procesado, indicados en los diagramas TTT. Un ejemplo de la influencia de la baja temperatura de un baño de sal de tratamiento es que produce una alta dureza en la microestructura resultante. El tiempo de permanencia en el baño de sal de temple, usualmente varía de 20 min. a varias horas, lo cual depende de la temperatura de transformación empleada, el grado del acero, el grado de dureza deseado, y el tamaño de la pieza. La severidad de temple de la sal de nitrato-nitrito, puede ser incrementada mediante la cuidadosa adición periódica de agua, lo cual involucra la agitación de la sal para dispersar el agua de manera uniforme<sup>13</sup>. La velocidad de enfriamiento de la última etapa (3) no es significativa. El revenido después del austemperizado puede no ser necesario debido a que depende de las propiedades deseadas en condiciones de servicio. Sin embargo, si se lleva a cabo, se presenta una mejora en la ductilidad debido a la eliminación de carbono de la austenita retenida.

Donde se requiere como condiciones obtener una alta dureza y ductilidad, es recomendable austenitizar a la temperatura más alta posible para disolver todos los carburos en la solución. Cuando se requieren resistencia a la abrasión, desgaste y distorsión mínima, tal como en las hojas de corte, una cantidad suficiente de carburos debe estar en solución durante el austenitizado, esto para producir la dureza mediante la reacción bainítica y dejar algunos carburos que permitan la resistencia a la abrasión. Cuando se requiere la mínima distorsión, el austenitizado es llevado a cabo a la menor temperatura posible, y el temple en el baño de sales debe llevarse a cabo a la mayor temperatura posible para conseguir el nivel de dureza deseado<sup>9</sup>.

### **Ventajas.**

1. Al igual que el martemperizado, este tratamiento minimiza la distorsión y el agrietamiento. El peligro de austenita retenida también se reduce. De ahí que este proceso tome una importancia considerable cuando se requiere endurecer componentes con geometrías complejas de manera exitosa y segura.
2. El austemperizado de aceros alto carbono produce una alta ductilidad y una mejor tenacidad, además mejora la resistencia a la fatiga que la conseguida con la martensita revenida que posee la misma dureza dentro del rango 47-55 HRc. De manera paralela, al material puede dársele un tratamiento de austemperizado para conseguir la mayor dureza y resistencia a la tracción pero con una tenacidad similar a la de la martensita revenida.
3. Se obtienen la uniformidad y consistencia de propiedades a través de la sección del componente.
4. Hay un menor agrietamiento debido al tratamiento térmico.
5. Estas partes presentan una alta resistencia a la fatiga; con frecuencia tienen una vida 3-4 veces mayor que aquellas partes comparables que tienen un temple y revenido.

6. Se dice que presentan una menor fragilización por hidrógeno.

7. Se ha diseñado el austemperizado en atmósferas protectoras con baños de sales de temple integrados para evitar el contacto con el aire durante el proceso, con lo cual se producen superficies limpias y brillantes, por lo que estas partes pueden ser inmediatamente pintadas, fosfatadas, o galvanizadas.

8. Permite el uso de materiales baratos de bajo grado sin necesidad de sacrificar propiedades, reduciendo costos de producción.

### **Limitaciones.**

1. Dado que los valores de tracción e impacto son menores que los del producto endurecido, y templado-revenido, este tratamiento no se emplea en aceros bajo y medio carbono, excepto cuando se quiere evitar el riesgo de agrietamiento y distorsión.

2. Esta restringido a secciones delgadas de aceros al carbono y de baja aleación, es decir, secciones que puedan enfriarse con suficiente rapidez desde la temperatura de austenitizado a la del baño para evitar la formación de perlita fina. Es común en la práctica austemperizar aceros al carbono hasta de 5 mm de diámetro, y ciertos aceros de baja aleación de hasta 10 mm de diámetro. Esto puede variar de acuerdo al contenido disuelto y tamaño de grano. Para aceros de media aleación el espesor es variable. En aceros de alta aleación se requieren tiempos considerablemente largos para producir la estructura completamente bainítica. Por estas razones, este tratamiento está limitado a herramientas pequeñas que requieren una resiliencia excepcional junto con una dureza razonable.

3. Es un proceso más lento y caro que el temple y revenido convencional, requiere una supervisión cercana para mantener un baño de sales a una temperatura adecuada en el rango 260-400°C.



Ya que la mayor parte de los tratamientos de austemperizado se desarrollan en sales de nitrato-nitrito fundidas, el baño de sales empleado para austenitizar debe ser compatible con la sal de austemperizado. Por lo tanto, un baño de sales de cloruro para austenitizar debe tener la siguiente composición y características: 40-55%w NaCl + 45-55%w KCl, temperatura de fusión entre 650-675°C, temperatura de trabajo entre 705-900°C<sup>13</sup>.

Se ha desarrollado el método de sobresaturación para el baño de sales de temple para un horno batch de alta producción. En este proceso el baño se agita y se añade hasta 12% de agua a 182°C con lo que se aumenta la severidad de la sal fundida hasta un nivel parecido a la salmuera. Con esto se permite austemperizar partes con un espesor de hasta 6 pulgadas.

### **1.3.2 Austemperizado del hierro nodular<sup>9,13</sup>.**

El austemperizado de los hierros nodulares (ADI) consiste en austenitizar componentes a una temperatura usualmente entre 815-955°C por casi 1.5 h en baños de sal, atmósfera endotérmica<sup>13</sup> controlada, lechos fluidizados; seguido de un temple rápido dentro de un medio de temple de baja temperatura tal como un baño de sales fundidas, aceite caliente, o lechos fluidizados mantenidos isotérmicamente en el rango de transformación bainítico (205-450°C) durante el tiempo definido, entre 0.5-3h, para completar la transformación; finalmente son enfriados en aire hasta la temperatura ambiente. Una manera de asegurar que se tiene un hierro ADI es la dureza que presenta, la cual puede ser de 45 HRc.

El material puede recubrirse con una delgada capa de cobre, la cual permite una menor oxidación en tiempos de austenitización prolongados, lo cual puede conducir a una redistribución del carbono hacia los nódulos de grafito. También puede reducirse la oxidación del material con pintura de grafito.

La matriz perlítica permite tener un tiempo de austenitización menor que la ferrítica<sup>16</sup>. Una de las razones de esto, es que en la perlita hay una mayor cantidad de sitios de nucleación y crecimiento de austenita (interfases de ferrita/cementita, líneas de intersección entre plaquetas y superficies de una colonia de perlita, y puntos de intersección entre las

plaquetas y las esquinas de la colonia de perlita); al existir mas sitios el tiempo de desarrollo de la austenita es menor.

El espesor máximo para un austemperizado completo de hierros nodulares es de 15 mm a la temperatura de 450°C, y de 30 mm a 250°C<sup>9, 13</sup>. Conforme el espesor de la sección aumenta más allá de estos valores, la cantidad de transformación perlítica aumenta.

Cuando la severidad del medio es mejorada con la adición de 0.2-2%w de agua en el baño de sales (denominado baño saturado de sales) el espesor puede aumentar hasta 1 pulgada en hierros no aleados. Posteriormente se encontró que el contenido de agua podía aumentar de 2 hasta 12 %w mediante altas tasas de recirculación del baño. El uso de este baño, denominado baño sobresaturado de sales, aumenta la severidad del medio con lo que pueden austemperizarse hierros no aleados de hasta 2 pulgadas de espesor. Debe notarse que la adición de agua nunca se hace en un tanque de temple abierto.

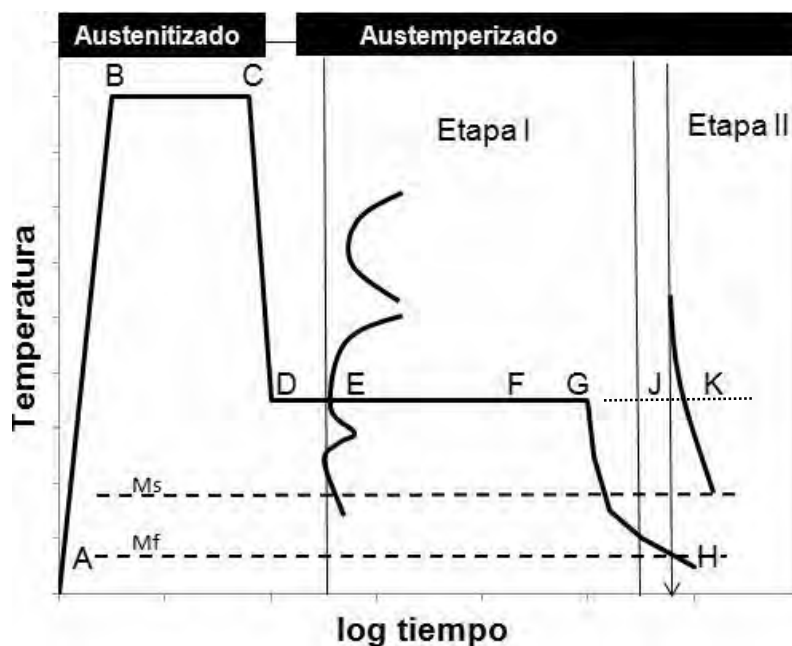


Fig. 1.1 Diagrama esquemático del tratamiento de austemperizado para hierro nodular.

La reacción bainítica en el hierro nodular, dentro del rango de temperaturas de austenitización 205-450°C, ocurre en dos etapas<sup>9,13,16,26,28,29</sup>. El final de la primera etapa corresponde a la maximización de la fracción de ferrita acicular y el enriquecimiento de la austenita; en la segunda etapa, no deseada, al prolongar el tratamiento térmico a la

temperatura de transformación eventualmente provoca la descomposición difusional de la austenita residual enriquecida en una mezcla de carburos y ferrita. La microestructura en este caso contiene carburo- $\epsilon$  el cual hace frágil al material.<sup>28</sup> El intervalo de tiempo entre estas dos etapas se conoce como la ventana del tratamiento térmico o ventana de proceso. El efecto del austemperizado puede optimizarse dentro de los confines de esta ventana: Un tiempo corto de austemperizado conduce a un bajo enriquecimiento de la austenita y por tanto a un bajo contenido de austenita retenida<sup>a</sup>. Austemperizar más allá del inicio de la etapa II provoca la precipitación de carburos y una vez más, una reducción en el contenido de austenita retenida. Por ello, la mejor combinación de propiedades se consigue después de completarse la primera reacción pero antes del inicio de la segunda, dentro de la ventana de proceso. Una función importante de los elementos aleantes es extender esta ventana de proceso<sup>28</sup>. Por otra parte, la ventana de proceso se reduce por la presencia inevitable de segregación química inducida durante la solidificación en diferentes regiones de la muestra. Con esto se vuelve difícil, si no imposible, definir un tiempo ideal de austemperizado para el componente completo de hierro<sup>16,26</sup>.

La reacción de bainita asociada con la primera etapa de del austemperizado, y de hecho, la subsecuente descomposición de la austenita en la etapa II, deben seguir una ecuación del tipo Avrami<sup>26</sup>.

La transformación comienza con la nucleación de ferrita acicular (en alta temperatura) en la intercara austenita / grafito y en los límites de grano, para entonces crecer dentro de la austenita. Las plaquetas de ferrita en crecimiento rechazan el exceso de carbono hacia la austenita de los alrededores. El alto contenido de silicio del hierro nodular retarda la precipitación de carburo de hierro<sup>9,13,16,26</sup>, esto tiene como resultado el enriquecimiento en carbono de la austenita reaccionante, un incremento de 1.2-1.6%C durante el periodo EF<sup>13</sup>. Si el tiempo de austemperizado se extiende más de lo necesario (FG), se mantiene el desarrollo de ferrita acicular junto con el enriquecimiento de austenita de hasta 1.8-2.2%C. particularmente entre las placas de ferrita en crecimiento, y que la temperatura  $M_s$  este debajo de  $-120^{\circ}\text{C}$ . Esta austenita rica en carbono es térmica y mecánicamente estable y se denomina austenita reaccionada estable, es decir, se presenta como austenita estabilizada

(a) Como tal el término austenita retenida no es descriptivo, en el caso de los hierros austemperizados se refiere a la austenita reaccionada estabilizada por carbono (ref.38).

(retenida) después de enfriarse a temperatura ambiente. Esta forma de austenita es deseable en las estructuras de ausferrita de los grados 1 y 2 (solo la austenita baja en carbono es térmicamente inestable y puede transformarse en martensita al templar hasta temperatura ambiente)<sup>13,16</sup>. La estructura de este producto de transformación de la etapa I, llamado nominalmente bainita superior<sup>8</sup> o también ausferrita superior<sup>13</sup>, consiste de placas de ferrita acicular (relativamente gruesas) más austenita retenida -hasta 50% de la estructura de la matriz-. La reacción puede describirse como sigue:  $\gamma \rightarrow \alpha_{\text{acicular}} + \gamma_{\text{alto carbono}}$ . Los ADI transformados a alta temperatura (digamos 400°C) presentan alta ductilidad, buena resistencia al impacto y a la fatiga, y una resistencia a la tracción de 860-1030MPa (125-150 ksi).

En la etapa II, el periodo de austemperización extendido más allá de dos horas (JKL), la austenita rica en carbono (estabilizada durante la reacción) se descompone por difusión en una estructura fina de ferrita acicular y carburo las cuales son termodinámicamente más estables. Esta estructura, se denomina nominalmente bainita inferior o también ausferrita inferior<sup>8,13</sup>. Esta reacción puede ser descrita por:  $\gamma_{\text{alto carbono}} \rightarrow \alpha_{\text{bainita (acicular)}} + \text{carburo}$ . Un carburo-ε transicional se produce principalmente en las etapas iniciales seguido de un carburo Fe<sub>3</sub>C incoherente, Por lo común, esta transformación es detrimental para las propiedades del ADI, sin embargo, las propiedades óptimas pueden conseguirse si el hierro se enfría desde la temperatura de austemperizado en el tiempo que transcurre entre las dos etapas. Esta estructura, ausferrita inferior, se forma a temperaturas debajo de 330°C y contiene una pequeña cantidad (hasta 15%) de austenita retenida. En algunos casos no se encuentra que ocurra la completa estabilización de la austenita y las estructuras austemperizadas invariablemente contienen hasta 12% de martensita. Por lo tanto, el ADI transformado alrededor de los 260°C presenta una estructura muy fina, con alta dureza, y excelente resistencia a la abrasión, una resistencia a la tracción cercana a los 1600 MPa (230 ksi), y reducidas resistencia al impacto y ductilidad.

La austenita baja en carbono sin transformar de la etapa I, la cual es térmicamente inestable y fácilmente se transforma en martensita en la estructura austemperizada, y el frágil carburo de la etapa II tienen efectos detrimentales en las propiedades mecánicas, especialmente en

la ductilidad, tenacidad y fatiga. Las propiedades importantes del ADI se consiguen cuando la cantidad de estas fases es lo suficientemente pequeñas para afectar las propiedades. Al aumentar el contenido de carbono de la austenita se favorece la estabilidad de la austenita retenida disminuyendo así la formación de martensita<sup>13</sup>.

Cuando ocurre una transformación incompleta se produce una marcada reducción de la ductilidad y tenacidad, esto es, cuando las partes se templean muy pronto desde la temperatura de austenitización, o cuando las partes se mantienen por periodos prolongados, debido a que en el primer caso, se producen cantidades variables de martensita y austenita estabilizada (retenida) después de enfriarse a temperatura ambiente, y en el segundo caso se induce la transformación de la austenita estabilizada para formar ferrita adicional y carburos.

Es claro que las dos estructuras, y por tanto las propiedades, obtenidas del acero y del hierro nodular austemperizados son bastante diferentes, por lo tanto, es apropiado nombrarlas bainita y ausferrita<sup>4,8,13,28</sup> respectivamente ya que la matriz del ADI consiste de dos fases mezcladas que comprenden ferrita acicular y austenita rica en carbono más que de ferrita y carburo. Además la reacción ausferrítica de los hierros nodulares es más lenta que la bainítica en los aceros, la presencia del silicio en el hierro nodular retarda la formación de carburos.

### **Efecto de la composición.**

La reacción de austemperizado en el hierro nodular es más sensible a variaciones en la composición del metal, tiempos y temperaturas. Es la morfología de la estructura de austenita-ferrita la que ofrece al ADI sus propiedades<sup>13</sup>.

La segregación química provoca una distribución no uniforme de la bainita. Las regiones ricas en soluto, incapaces de transformarse a bainita durante el austemperizado, se descomponen para formar martensita rica en carbono sin reventar cuando se enfrían a temperatura ambiente. Es así como solo las regiones con una concentración pobre de

aleación, tal como las zonas alrededor de los nódulos, estimulan preferencialmente la nucleación de bainita<sup>16</sup>. Los nódulos de grafito actúan como sitios preferenciales de nucleación para las láminas de bainita. Por lo que los elementos segregados alrededor de estos aumentan la concentración local, retrasando así la transformación.

Una disminución en la temperatura de austenitizado acelera la cinética de la reacción bainítica debido a que provoca una reducción en la concentración de carbono de equilibrio de la austenita, por lo que la cantidad de austenita retenida se reduce<sup>16,26</sup>.

Silicio. Se recomiendan niveles de silicio de más de 2%w para hierros nodulares; el silicio promueve la formación de grafito, pero igualmente importante, retrasa la precipitación de cementita. Esto conduce al desarrollo de una microestructura con una mezcla de ferrita acicular y austenita rica en carbono tan benéfica para las propiedades mecánicas del ADI<sup>26</sup>. Se ha mostrado que un incremento en la concentración de silicio de 2.5 a 3.1%w retrasa el inicio de la etapa II de 70 min a 4.5h<sup>26</sup>. Sin embargo, con contenidos mayores a 3.2%w Si, hay una caída en la cantidad de austenita retenida. Esto puede deberse a la formación de islas de ferrita pro-eutectoide en la estructura de bainita<sup>26</sup>.

Manganeso. Se añade al hierro nodular para mejorar su endurecimiento, pero tiene una pronunciada tendencia a segregar durante la solidificación, provocando así la precipitación de carburos Fe-Mn complejos en los límites de las celdas de solidificación. En cantidades mayores a 0.7%w provoca una reducción en la cantidad de austenita retenida, esto es debido a que retarda la cinética de la reacción bainítica disminuyendo así la cantidad de bainita formada a cualquier temperatura, reduciendo así el enriquecimiento de carbono de la austenita<sup>26</sup>.

Molibdeno. Tiene una gran influencia en el endurecimiento de hierros nodulares. Al igual que el manganeso, segrega hacia los límites de celda durante la solidificación para formar carburos. Estos carburos son muy estables y difícilmente se disuelven durante al austenitizar. Para tiempos de austemperizado muy largos, la aleaciones con contenidos de molibdeno altas son más resistentes a la descomposición de la etapa II<sup>26</sup>.

Cobre. Algunos estudios han mostrado que el cobre estabiliza la austenita, y entonces se tiene una gran cantidad de austenita retenida a concentraciones menores de 1%w. Naturalmente, cualquier elemento que incrementa la dureza (Mn, Mo, Cu, Ni) –de manera que tiene suficiente dureza para ser templado a la temperatura de austemperizado sin formar perlita<sup>28</sup>- retardará la reacción bainítica, por lo que un aleaje excesivo producirá un contenido de austenita retenida menor<sup>26</sup>.

### **Grados del ADI.**

Basados en la microestructura, características de transformación, y las propiedades del producto de transformación, el ADI puede clasificarse en grados usados comercialmente.

Grado 1. Son hierros transformados a bajas temperaturas de austemperizado (ej. 205-235°C) donde se desarrolla la ausferrita inferior. Contienen bajas cantidades de austenita retenida, tienen gran dureza (400-500 HB o 45-50 HRc), alta resistencia a la tensión y al desgaste / abrasión, que son especialmente importantes para equipos y aplicaciones que requieran resistencia para altas tensiones de contacto.

Grado 2. Los hierros transformados a altas temperaturas de austemperizado en el rango de 330-450°C exhiben ausferrita superior y contienen grandes cantidades de austenita retenida (20-50% aprox.). Poseen una dureza en el rango de 260-300 HB (29-35HRc). Tienen una excelente tenacidad, ductilidad, y resistencia a la fatiga, y una buena maquinabilidad. Comúnmente los hierros grado 2 se emplean en aplicaciones que requieren tensiones de torsión, alta carga de impacto, y una alta vida a la fatiga cíclica.

Grados 4 y 5. Hierros dúctiles transformados desde alta temperatura de austenitizado a baja temperatura de austemperizado (esto es, 205-230°C), representan a la ausferrita inferior. Estos hierros contienen menores cantidades de austenita retenida y altas fracciones volumen de ferrita acicular fina, tienen una alta dureza (45-50 HRc o 400-500 HB),

resistencia a la tracción, a la fatiga y al desgaste altas, pero tienen una limitada resistencia al impacto y baja ductilidad<sup>13</sup>.

La austenita del ADI tiene una mayor rapidez de endurecimiento por trabajado que la ferrita, lo que causa problemas al maquinarse el ADI-especialmente aquellos austemperizados a 250°C<sup>31</sup>. Esta austenita causa problemas de maquinabilidad y de vida de herramientas debido a que la austenita es inestable mecánicamente y se transforma a martensita durante el maquinado. Se ha mostrado que después de reventar el ADI a 484°C durante 2 horas y enfriar en aire se puede obtener una estructura completamente ferrítica que no compromete las propiedades mecánicas del material. A alta temperatura, la descomposición de austenita a ferrita ocurre debido a la diferencia en energía libre. La austenita es una fase metaestable mientras que la ferrita y el grafito son estables. Con una temperatura elevada, esta austenita metaestable se descompone por la difusión de carbono a través de los límites de grano hacia los nódulos de grafito existentes. Esto generalmente ocurre en el hierro nodular sin alea a 400°C. Este proceso es similar a la segunda reacción pero es acelerado debido a la alta temperatura<sup>28</sup>.

### **Control de proceso.**

No puede esperarse que el tratamiento de austemperizado mejore consistentemente las propiedades de piezas coladas de mala calidad, las cuales incluyen segregación y formación de carburos, y la micro-porosidad en las regiones intercelulares, bajo conteo de nódulos, y nodularidad baja. Se requiere la producción de buenas piezas coladas libres de carburos con un alto conteo de nódulos (100 nódulos/mm<sup>2</sup> o más), y buena nodularidad (80% nódulos tipo I y II), buena distribución de los nódulos, un contenido mínimo de inclusiones, y una proporción controlada de perlita / ferrita si se requiere, para conseguir excelentes propiedades con el tratamiento térmico. Los hierros nodulares requieren de un estricto control no solo de los parámetros del tratamiento de austemperizado tales como el tiempo y la temperatura de austenitización, tiempo y temperatura de austemperizado, velocidad de enfriamiento de transformación, sino también parámetros de tales como composición, endurecimiento, y control de dimensiones.



### **Ventajas del ADI.**

1. Tienen excelentes propiedades mecánicas tales como alta resistencia a la tensión, y alta tenacidad, las cuales son superiores a las de las estructuras conseguidas con temple y revenido. La resistencia a la tensión va de 900-1200 MPa hasta con 14% de elongación, hasta 1600MPa con cerca de 1% de elongación. En contraste, los hierros nodulares templados y revenidos están limitados a 900MPa de resistencia a la tensión con menos de 2% de elongación, mientras que los hierros nodulares estándar tienen menos de la mitad de la resistencia a la tracción comparada contra la de los ADI para los mismos niveles de ductilidad.
2. Los ADI pueden ser sometidos a tratamientos de endurecimiento por trabajado en la superficie, tales como **shot peening**, rolado de superficie, los cuales muestran producir alta resistencia a la fatiga (doblado), cociente de resistencia, y resistencia a la abrasión.
3. Los engranes de ADI proporcionan una significativa reducción de ruido y una maquinabilidad superior comparadas con los engranes de acero forjado austemperizado.

## CAPÍTULO 2: TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### 2.1 Métodos para determinar la velocidad de corrosión instantánea<sup>18</sup>.

Existe una gran cantidad de métodos, tales como resistencia eléctrica, pérdida de peso basada en gravimetría, pérdida de peso basada en microbalanza de cristal de cuarzo, métodos electroquímicos y de análisis de disolución, que permiten determinar la velocidad de corrosión de los metales. El método de resistencia a la polarización, basado en conceptos electroquímicos, permite determinar las velocidades de reacción **interfacial** instantáneas tales como la velocidad de corrosión y las densidades de corriente de intercambio a partir de un mismo experimento. Hay una variedad de métodos capaces de determinar experimentalmente resistencias a la polarización instantáneas tales como barrido o escalones de potencial, barrido o escalones de corriente, espectroscopia de impedancia, así como métodos estadísticos y de ruido espectral. Todos estos métodos emplean celdas electroquímicas con arreglos ya sea de dos, tres o cuatro electrodos. La información acerca de las velocidades de corrosión instantáneas pueden obtenerse de estas mediciones electroquímicas relativamente rápidas, en periodos de tiempo cortos. Otros métodos tales como el cambio de resistencia eléctrica de la fase conductora sólida, mediciones de pérdida de peso gravimétricos y en microbalanza de cristal de cuarzo, así como el análisis de la disolución para detectar cationes metálicos liberados en la fase iónica conductora, proporcionan información histórica o integrada sobre las velocidades de corrosión instantáneas que se han presentado sobre determinado periodo de tiempo. Por lo tanto, la información que se deriva de múltiples mediciones a lo largo del tiempo de exposición debe emplearse para obtener información acerca de la velocidad de corrosión. Por tanto, las velocidades de corrosión instantáneas no pueden determinarse mediante una única medición de estos tipos y métodos electroquímicos, para determinar velocidades instantáneas permanecen extremadamente atractivas. Sin embargo, numerosos temas pueden hacer que la tarea de obtener un valor de resistencia de polarización (la cual es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión) a partir de información

electroquímica se vuelva compleja ya sea que el experimento se lleve a cabo en los dominios de frecuencia o tiempo.

### 2.1.1 Cinética del electrodo que gobierna/controla los procesos de corrosión<sup>18</sup>.

La siguiente relación se observa experimentalmente entre la densidad de corriente aplicada y el potencial para un electrodo que se corroe en la ausencia de reacciones de oxidoreducción paralelas. Para aplicar esta simple relación se requiere que se presente una única reacción catódica controlada por transferencia de carga, y una única reacción anódica controlada por transferencia de carga:

$$i_{app} = i_{corr} \left( e^{\frac{2.303(E-E_{corr})}{\beta_a}} - e^{-\frac{2.303(E-E_{corr})}{\beta_c}} \right) \text{ (ecuación 1)}$$

Donde  $\beta_a$  y  $\beta_c$  son los parámetros de Tafel anódico y catódico respectivamente, los cuales son dados por las pendientes de las curvas de polarización en los regímenes tafelianos anódico y catódico respectivamente. La información de  $E$ - $\log i_{app}$  que es gobernada por tal cinética se muestran en la figura 1.  $E_{corr}$  es el potencial de corrosión.  $E$  es un potencial aplicado tal que  $E-E_{corr}$  es  $\Delta E$ , y  $i_{corr}$  es la densidad de corriente de corrosión. Esta relación proporciona la base para la técnica de polarización electroquímica de un electrodo corroyéndose que se encuentra en su potencial de corrosión.

### 2.1.2 Derivación de la resistencia de polarización<sup>18</sup>.

Muchos investigadores han observado experimentalmente que  $i_{app}$  es aproximadamente lineal con respecto a potencial aplicado dentro del rango de algunos cuantos milivolts de polarización respecto al  $E_{corr}$ . Stern y Geary simplificaron la expresión cinética para proporcionar una aproximación a la cinética de reacción controlada por transferencia de carga que se indica por la ecuación 1 para el caso de pequeños sobrepotenciales con respecto a  $E_{corr}$ . La ecuación 1 puede linearizarse matemáticamente a tomar su expansión en series (ejemplo:  $e^x = 1 + x + x^2/2! + x^3/3! + x^4/4!...$ ) y eliminar/despreciar los términos de menor valor cuando  $\Delta E/B < 0.1$ . Esta relación simplificada tiene la siguiente forma:

$$Rp(\Omega - cm^2) = \left| \frac{\Delta E}{\Delta i_{app}} \right|_{(E-E_{corr}) \rightarrow 0} = \frac{\beta a \beta c}{2.303 i_{corr} (\beta a + \beta c)} \text{ (ecuación 2)}$$

arreglando los términos:

$$i_{corr} = \frac{1}{Rp} \left( \frac{\beta a \beta c}{2.303(\beta a + \beta c)} \right) = \frac{B}{Rp} \text{ (ecuación 3)}$$

donde Rp es la resistencia a la polarización dada por  $(\Delta E/\Delta i_{app})$  a  $t=\infty$ ,  $\Delta E=0$  ( $\Omega\text{-cm}^2$ ), y B es una constante de proporcionalidad. Ya que se asume que hay transferencia de carga en la ecuación 3, la Rp es igual a la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ). Las unidades de la Rp son ohm en tanto es obtenida de información de E- $I_{app}$  (donde  $I_{app}$  es la corriente aplicada) cuando la corriente no se normaliza con respecto al área del electrodo. De esta manera, los valores deben ser multiplicados por el área del electrodo para tener el valor de Rp ( $\Omega\text{-cm}^2$ ), obteniendo un valor intrínseco de Rp que permanece constante. Esto da como resultado que velocidad de corrosión por unidad de área es independiente del área del electrodo, sin embargo, el área del electrodo de trabajo debe conocerse para calcular la velocidad de corrosión.

El factor B es dominado por la menor de las pendientes de Tafel anódica y catódica ( $b_a$ ,  $b_c$ ), si es que no son iguales. Por tanto, el control por transporte de masa catódico, tal que  $b_c/E\infty$ , resulta en  $B = b_a/2.3$ . De manera similar, el control por transporte de masa anódico resulta en  $B = b_c/2.3$ . Conocer los valores de Rp,  $b_a$ , y  $b_c$  permite determinar la velocidad de corrosión en cualquier momento empleando la ecuación 3. La  $i_{app}$  con frecuencia es aproximadamente lineal respecto al potencial dentro de +/- 5-10 mV del  $E_{corr}$ . La pendiente de de la curva E- $i_{app}$  es  $\Delta E/\Delta i_{app}$ . Cuando se determina a partir de una tangente de la curva E- $i_{app}$  en el potencial de corrosión se define la resistencia a la polarización. En consecuencia este método se denomina con frecuencia método de polarización lineal (LPR). La pendiente en el potencial de corrosión es independiente del grado de linealidad, aunque la extensión de la región aproximadamente lineal de E- $i_{app}$  varía considerablemente entre los sistemas que experimentan corrosión.

El hecho de que la velocidad de corrosión sea inversamente proporcional a la Rp parece claro en la ecuación 3. Si se toma el logaritmo de esta ecuación, parece que el  $\log i_{corr}$  vs  $\log Rp$  es lineal con una pendiente de  $-1$  y se interceptan en  $\log B$ :

$$\log (Rp) = \log B - \log (i_{corr})$$

Stern y Wieser confirmaron tal relación para el cambio en la densidad de corriente de corrosión para gran cantidad de sistemas corrosivos y para la densidad de corriente de intercambio para muchos sistemas oxido-reducción sobre casi 6 órdenes de magnitud.

#### 2.1.4 Desviaciones de la linealidad cerca del potencial de circuito abierto.

Como saber cuando el rango de  $\Delta E$  es lo suficientemente pequeño para permitir que los términos mayores en la expansión en series de la ecuación 1 razonablemente puedan ser despreciados. Para esto se requiere que  $\Delta E/B \ll 1$ . Puede verse de manera clara que la extensión de la región E-i donde la ecuación 2 es una buena aproximación de la ecuación 1 depende de los valores de  $\beta_a$  y  $\beta_c$ . Una región aproximadamente lineal puede restringirse a  $\pm 2$  mV para bajos valores de  $\beta_a$  y  $\beta_c$  y puede ser de  $>60$  mV para valores altos. Esta curvatura ha sido descrita matemáticamente como:

$$\left( \frac{\partial^2 i_{app}}{\partial^2 E} \right) = i_{corr} \left( \frac{1}{(\beta_a/2.303)^2} + \frac{1}{(\beta_c/2.303)^2} \right) \quad (\text{ecuación 4})$$

Por lo tanto la extensión de la curvatura dependerá de  $i_{corr}$  que a su vez depende de  $B/Rp$  y es inversamente proporcional a las raíces cuadradas de  $\beta_a$  y  $\beta_c$ . Por lo tanto, la curvatura será mayor para valores pequeños de Rp y pequeños valores de  $\beta_a$  y  $\beta_c$ . Obviamente las regiones lineales diferirán para la polarización anódica contra la catódica si se presentan diferentes valores de  $\beta_a$  y  $\beta_c$ . Por supuesto, la Rp siempre se obtiene de manera adecuada a partir de la tangente de los datos de E vs  $i_{app}$  en la vecindad del  $E_{corr}$ . Dicho de otra forma, siempre se presentará una curvatura finita asociada con la verdadera cinética que gobierna el electrodo dada por la expresión de la ecuación 1 cuando se grafica como E vs  $i_{app}$ . Ya que el comportamiento E vs  $i_{app}$  del electrodo que se corroe tendrá una curvatura finita, aunque pequeña, la presencia de una linealidad persistente sobre un rango significativo de potencial puede ser una pista de que existe un comportamiento E-i controlado por voltaje ohmico.

Otro tema es la asimetría en la respuesta E-i cerca de  $E_{\text{corr}}$  para diferentes valores de  $\beta_a$  y  $\beta_c$ . La corrosión involucra una reacción de transferencia de electrones catódica que es diferente de la reacción de oxidación del metal. Por lo tanto no hay una razón fundamental de por que  $\beta_a$  y  $\beta_c$  deben ser iguales y debe esperarse que difieran. La extensión de su diferencia define el grado de asimetría. La asimetría es importante debido a que la extensión de la región donde la ecuación 2 es una buena aproximación de la ecuación 1 difiere entonces para la polarización anódica comparada con la catódica. Los errores al asumir una linealidad de  $\pm 10$  mV usando la tangente de la curva E- $i_{\text{app}}$  en el  $E_{\text{corr}}$  y para polarizaciones potencioestáticas de 10 mV o  $-10$  mV han sido definidos para diferentes pendientes de Tafel.

### 2.1.3 Métodos con dominio del tiempo.

Las normas ASTM D-2776 y G-59 describen los procedimientos estándar para llevar a cabo mediciones potenciodinámicas de resistencia a la polarización. Los métodos potenciodinámicos de escalón de potencial y de escalón de corriente han sido descritos para determinar el comportamiento lineal E- $i_{\text{app}}$  de un electrodo cerca del  $E_{\text{corr}}$ . Sin importar el método empleado, se requiere determinar de manera independiente la pendientes  $\beta_a$  y  $\beta_c$ .

Técnicas alternativas explotan la no linealidad a grandes sobrepotenciales. La no linealidad invalida la ecuación 3. Sin embargo, la no linealidad, si se maneja correctamente, permite determinar los valores de  $\beta_a$  y  $\beta_c$  sin necesidad de una polarización excesiva. El método de Oldham-Mansfeld calcula la  $i_{\text{corr}}$  a partir de datos E vs  $i_{\text{app}}$  no lineales obtenidos dentro de los  $\pm 30$  mV del  $E_{\text{corr}}$  sin la necesidad de determinar a sobrepotenciales más altos los valores de  $\beta_a$  y  $\beta_c$ . El ajuste de curvas computarizado puede explotar la no linealidad para calcular  $\beta_a$  y  $\beta_c$  a partir de datos de bajo sobrepotencial, con lo que se evita la naturaleza destructiva de los grandes sobrepotenciales. La técnica de Mansfeld sustituye la ecuación 3 en la ecuación 1 eliminando  $i_{\text{corr}}$ .  $\beta_a$  y  $\beta_c$  se determinan a partir del mejor ajuste de la expresión resultante que contiene a  $\beta_a$  y  $\beta_c$  como valores desconocidos de una gráfica de  $\Delta E$  vs  $2.3i_{\text{app}}R_p$ . La  $R_p$  se determina de la manera usual a partir de la pendiente de la tangente a los datos de E vs  $i_{\text{app}}$  en el  $E_{\text{corr}}$ . La  $i_{\text{corr}}$  se determina subsecuentemente a partir

de la ecuación 3 para los valores conocidos de  $R_p$ ,  $\beta_a$ , y  $\beta_c$ . En esta técnica, eliminar  $i_{corr}$  permite determinar solo dos valores desconocidos mediante ajuste. Los avances en los programas de análisis permiten un ajuste directo de los datos de  $E-i_{app}$  a la ecuación 1, pero requiere determinar de manera simultánea de tres valores desconocidos. En consecuencia, se requieren datos de alta calidad de  $E$  vs  $\log i$  corregidos para error por voltaje ohmico y que no contienen otras fuentes de sobrepotencial (ejemplo, sobrepotenciales por transporte de masa).

## **2.2 Técnicas electroquímicas de corriente directa para el estudio de la corrosión<sup>21</sup>.**

### **2.2.1 Técnica de resistencia a la polarización potenciodinámica.**

La resistencia a la polarización ( $R_p$ ) o polarización lineal es una de las técnicas electroquímicas que más ha sido utilizada en los últimos 60 años . A lo largo de este tiempo se han desarrollado herramientas experimentales que son más complejas que la técnica de  $R_p$ , aportan información mecanística e implican el uso de instrumentación cara, sin embargo, no han conseguido desplazar a esta técnica de un lugar importante en el ámbito de la ingeniería de la corrosión. Es importante conocer los pormenores de un método electroquímico que se ha empleado para determinar la velocidad de corrosión en sistemas tan diversos como el hormigón, pinturas y hasta en alimentos, lo que demuestra la versatilidad de la técnica de  $R_p$ .

#### **Generalidades.**

En un artículo publicado en el Journal of Electrochemical Society en 1957, Stern y Geary escribieron que "...se deriva una ecuación que relaciona la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel... (lo cual) es una nueva aproximación experimental al estudio de la electroquímica de los metales corroyéndose..." En el artículo, Stern y Geary ellos aclaran que esta propuesta solo es válida bajo ciertas condiciones (ideales) claramente descritas: son todas las condiciones que limitan la ecuación de Butler-Volmer. Así, la técnica electroquímica denominada resistencia a la polarización es una

aproximación de bajo campo a la ecuación de Butler-Volmer y por este motivo, se debe aplicar solamente cuando exista control activacional o por transferencia de carga.

La ecuación desarrollada por Stern y Geary (que toma el nombre de los investigadores) establece la relación que existe entre la densidad de corriente de corrosión y la resistencia a la polarización, esta ecuación se asemeja a la ley de Ohm, donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{ecuación 3})$$

$$\text{donde, } B = \frac{babc}{2.303(ba + bc)} \quad (\text{ecuación 5})$$

Donde  $b_a$  y  $b_c$  son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente. La constante  $B$  en la ecuación 2 sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación entre las pendientes de Tafel. Queda claro a partir de esta relación, que exista el comportamiento tafeliano en el sistema electroquímico para que la ecuación de Stern y Geary pueda ser aplicable.

Es por ello que sería recomendable realizar la extrapolación de Tafel para determinar los valores de las pendientes anódica y catódica; en ocasiones basta saber que la velocidad de corrosión está aumentando en función del tiempo, por lo que sería suficiente conocer el comportamiento de la  $R_p$  contra el tiempo de manera que, al ser inversamente proporcionales, será posible calcular la densidad de corriente de corrosión.

Por otra parte se ha dicho que la mayor parte de las pendientes de Tafel oscilan entre los valores de 60 y 120 mV por década, de donde se ha optado por hacer una aproximación suponiendo que ambas pendientes tuvieran el segundo valor. Así, se obtiene un  $B = 26\text{mV}$ , que puede emplearse con reserva ya que las pendientes de los sistemas bajo estudio no tienen por que tener esos valores. En cualquier caso, si se emplea ese valor de constante  $B$  a un estudio, los valores de velocidad de corrosión serán comparables y éstos serán al menos del mismo orden de magnitud que si se emplearan las pendientes de Tafel reales.



La aproximación de bajo campo implica que aunque el sobrepotencial y la corriente se relacionan a través de una ecuación que implica la diferencia entre dos potenciales (ec. Butler-Volmer), en la intermediación del potencial de corrosión se puede asumir que el comportamiento es lineal. Por supuesto, esta linealidad no existe en esa zona de la curva E- $i_{app}$ , por lo que es bueno recordar que la  $R_p$  también está definida como:

$$R_p = \left( \frac{\partial E}{\partial I} \right)_{I \rightarrow 0} \quad \text{o bien} \quad \frac{1}{R_p} = \left( \frac{\partial I}{\partial E} \right)_{E_{corr}}$$

Es decir, es la tangente a la curva de polarización en el potencial de corrosión o cuando la pendiente tiende a cero.

Los materiales que son susceptibles de ser evaluados mediante la aplicación de la polarización lineal deben estar inmersos en electrolitos conductores, es decir que la resistividad de las disoluciones no sea alta, y deben encontrarse libres de las películas resistivas, pues la  $R_p$  es una técnica inclusiva que engloba todas las contribuciones resistivas y no alcanza a discriminarlas. En caso de trabajar sistemas altamente resistivos, se recomienda el uso de la espectroscopia de impedancia electroquímica.

### **Difusión.**

En los sistemas electroquímicos controlados por difusión, se presenta un fenómeno especial en el que la corriente catódica se ve limitada por la concentración de los reactivos catódicos, es decir, por el transporte de masa a través del electrolito (difusión). Aunque estas condiciones están alejadas de las ideales para que se cumpla el comportamiento predicho por Stern y Geary, se ha realizado una aproximación.

Cuando hay control difusional, se dice que se tiene una corriente límite, con una pendiente de Tafel catódica que tiende a infinito. La ecuación de Stern y Geary se ve reducida a la siguiente expresión:

$$i_{corr} = \frac{ba}{20303R_p}$$

### **Procedimiento Experimental.**

De acuerdo con la norma ASTM G59, práctica estándar para realizar mediciones potenciodinámicas de resistencia a la polarización, para medir la resistencia a la polarización se recomienda:

- Usar un puente salino que acerque el electrodo de trabajo a 2-3 mm de la superficie del electrodo de trabajo.
- Registrar el potencial de corrosión después de 5 minutos.
- Aplicar un potencial 30 mV más negativo que el potencial registrado.
- Un minuto después de que se aplique el potencial, se inicia un barrido en dirección anódica a 0.6 V/h (10 mV/min) registrando el potencial y la corriente continuamente.
- Terminar el barrido cuando se alcanza un valor de 30 mV más positivo que el potencial de corrosión.
- Graficar la curva de polarización.
- determinar gráficamente la resistencia a la polarización,  $R_p$ , como la tangente a la curva de polarización en el origen ( $\Delta E=0$ ).

### **Consideraciones experimentales.**

La perturbación puede realizarse en potencial registrando la respuesta en corriente. La curva de polarización puede obtenerse de manera potencioestática aplicando escalones equipotenciales y esperando a que se alcance el estado estacionario antes de registrar la respuesta en corriente. La función de transferencia entre estímulo y respuesta es la  $R_p$ .

No se acostumbra realizar la perturbación en corriente y registrando el potencial (galvanostática o galvanodinámica), sin embargo este tipo de perturbación es útil cuando se tiene un sistema en el cual el potencial no es estable. En las curvas potencioestáticas y potenciodinámicas es indispensable determinar el potencial de corrosión y que éste sea estable. Cuando el sistema presenta una deriva importante se recomienda realizar una perturbación en corriente. Sin embargo, aunque en la literatura se menciona esta

posibilidad, no se habla acerca del intervalo en el cual se puede considerar la validez del bajo campo.

Lo adecuado sería correr una prueba preliminar de  $R_p$  de manera potencioestática para determinar el orden de magnitud de la corriente y con base en esto, determinar la perturbación que llevará a mantener la linealidad indispensable para esta técnica. Jones asegura que se reduce de manera considerable la duración de la prueba.

### **Velocidad de barrido.**

Mientras que la norma ASTM sugiere 0.6 V/h, investigadores como Mansfeld y Kending sugieren que la máxima velocidad de barrido debe ser seleccionada en función de una frecuencia característica correspondiente con el “break point” en baja frecuencia en un diagrama de Bode, lo que implica que para correr la prueba también es necesario correr una prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica. La siguiente ecuación indica que en función de la constante de tiempo depende del valor de las resistencias del electrolito y a la polarización y de la doble capa electroquímica.

Townley asegura que este método subestima la máxima velocidad que se puede emplear. Sugiere emplear la primera frecuencia de break point (no la segunda como Mansfeld y Kendig) y medir la  $R_p$  no en  $i=0$ , sino al final del barrido, sugiriendo que este sea de 30 mV.

Grabiele Rocchini hace un análisis de series de Fourier, demostrando que cuando las señales se hacen variar lentamente, una vez que desaparecen los transitorios, la  $i$  y el  $E$  están en fase. Es decir, habría que hacer muy lento el barrido de potencial. Asimismo define el concepto de  $R_p$  aparente, la  $R_p$  que depende de la velocidad de barrido comparada con la  $R_p$  real que es aquella que no cambia con la velocidad de barrido. También demuestra que la histéresis en altas velocidades de barrido de potencial se refleja en un descenso de la  $R_p$  aparente.

Macdonald define también la resistencia a la polarización aparente ( $R_{pa}$ ) y establece que la  $R_p$  no se verá afectada si la velocidad de barrido es menor a 200 mV/s; sin embargo Rocchini dice que esta velocidad debe de ser menor a 100 mV/s. En cualquier caso debe evitarse el uso de altas velocidades ya que el sistema no podría responder espontáneamente.

### 2.2.2 Técnica de Extrapolación de Tafel o de intersección.

#### Coefficientes de Tafel.

Si la concentración de electrolitos y de los productos es uniforme en el electrolito, la ecuación de Butler-Volmer toma la forma:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(\frac{\eta_c}{\beta_c}\right)$$

Donde  $\beta_a$  y  $\beta_c$  son los coeficientes de Tafel anódico y catódico respectivamente:

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF}, \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF}$$

Esta ecuación se aplica a las reacciones electródicas en las cuales la velocidad esta controlada por el proceso de transferencia de carga en la interfase electrodo / electrolito. Esta situación se conoce a menudo como el control por activación o control activacional y el sobrepotencial correspondiente como sobrepotencial de activación  $\eta_A$ .

El valor de los coeficientes de Tafel,  $\beta_a$  y  $\beta_c$ , depende del mecanismo de las reacciones que tienen lugar en lo electrodos, los cuales comprenden muy a menudo varias etapas. Sin embargo no es necesario conocer este mecanismo para utilizar la ecuación de Butler-Volmer, ya que esta describe la cinética del proceso de transferencia de cargas de manera global, independientemente del mecanismo, a partir de tres magnitudes fácilmente medibles:  $i_0$ ,  $\beta_a$  y  $\beta_c$ .

Las siguientes fórmulas definen los coeficientes de Tafel anódico y catódico:

$$\beta_a = \frac{dE}{d \ln i_a}, \quad \beta_c = \frac{dE}{d \ln |i_c|}$$

### Rectas de Tafel

Para determinar experimentalmente los parámetros cinéticos  $j_0$ ,  $\beta_a$  y  $\beta_c$ , es recomendable una representación gráfica en la que la densidad de corriente esté en escala logarítmica, ya que así se pone en evidencia la relación lineal que existe entre el  $\log i$ , y el sobrepotencial,  $\eta$ , especialmente cuando éste último, en valor absoluto, tiene un valor grande.

Se denomina región ó dominio de Tafel anódico (zona tafeliana), aquella región en la cual el potencial que corresponde a  $\eta/\beta_a \gg 1$ . La ecuación se convierte en:

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right)$$

Tomando los logaritmos se obtiene:

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i$$

Pasando a logaritmos base diez y definiendo las constantes de Tafel anódicas,  $a_a$  y  $b_a$  se obtiene la ecuación de Tafel de una reacción anódica, también llamada recta de Tafel anódica:

$$\eta = a_a + b_a \log i$$

$$a_a = -2.303 \beta_a \ln i_0$$

$$b_a = 2.303 \beta_a$$

De manera análoga para el dominio catódico de Tafel,  $\eta/\beta_c \ll 1$ :

$$i = i_c = i_0 \exp\left(-\frac{\eta_c}{\beta_c}\right)$$

$$\eta = \beta_c \ln i_0 - \beta_c \ln |i|$$

Lo cual permite expresar las constantes de Tafel catódicas,  $a_c$  y  $b_c$ , de la ecuación de Tafel de una reacción catódica:

$$\eta = a_c + b_c \log i$$

$$a_c = -2.303 \beta_c \ln i_0$$

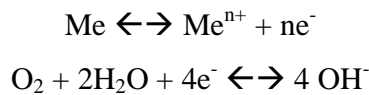
$$b_c = 2.303 \beta_c$$

Las ecuaciones de Tafel describen los límites anódico y catódico de la ecuación de Butler-Volmer. Su descubrimiento en 1904 por Tafel al estudiar el comportamiento del sobrepotencial para la reacción de desprendimiento de hidrógeno en función de la densidad de corriente, precedió durante muchos años a la ecuación de Butler-Volmer.

Cuando se obtiene una curva de polarización experimental, la extrapolación de la recta que aparece en el dominio tafeliano al valor del potencial de equilibrio, permite determinar la densidad de corriente de intercambio,  $i_0$ . El valor inverso del valor de estas rectas proporciona el valor de los coeficientes de Tafel,  $\beta_a$  y  $\beta_c$ .

### **Métodos electroquímicos para estimar la velocidad de corrosión.**

Cuando toman parte en la reacción especies cargadas, tal como en los procesos de corrosión, la barrera de energía que debe vencerse en la transferencia de carga es afectada por el campo eléctrico y puede demostrarse, a partir de la teoría de la cinética electroquímica que las densidades de corriente de los procesos parciales:



Se ajustan a las expresiones:

$$i_a = i_{corr} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)$$

$$i_c = -i_{corr} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right)$$

donde T es la temperatura absoluta, R la constante de los gases ideales, F la constante de Faraday, n el número de electrones intercambiados en el proceso redox,  $\alpha$  y  $(1-\alpha)$  los coeficientes de transferencia de carga, relacionados con la caída de potencial a través de doble capa que rodea al electrodo (normalmente el valor de ambos es próximo a 0.5),  $\eta$  es el sobrepotencial aplicado, y  $i_{corr}$  la densidad de corriente de corrosión buscada, que puede transformarse en pérdida de peso o de espesor a partir de la segunda ley de Faraday.

El equilibrio eléctrico existente en el potencial de corrosión libre, expresado como:

$$I_T = I_a + I_c = 0$$

$$I_a = |I_c| = I_{\text{corr}}$$

Impide determinar de manera directa  $i_{\text{corr}}$ . Cuando se rompe dicho equilibrio imponiendo una polarización al electrodo, se aprecia experimentalmente una corriente externa, resultante de la suma algebraica de las correspondientes a los procesos parciales:

$$i_t = i_a + i_c = i_{\text{corr}} \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta_c}{RT}\right) \right]$$

Partiendo de esta ecuación, conocida como de Wagner y Traud, se consigue a través de dos casos límite, la aproximación de alto campo o alto sobrepotencial (extrapolación de Tafel o de intersección) y la de bajo campo o bajo sobrepotencial (método de resistencia a la polarización), una estimación de  $i_{\text{corr}}$ , es decir, de la velocidad de corrosión.

### Método de extrapolación de Tafel o de intersección.

Para polarizaciones suficientemente grandes:

$$\eta \geq \frac{RT}{\alpha n F} \quad \text{o bien} \quad -\eta \geq \frac{RT}{(1-\alpha)n F}$$

la ecuación de Wagner y Traud se reduce a las ecuaciones de las semireacciones anódica y catódica que se corresponden con las respectivas rectas de Tafel, con pendientes:

$$b_a = \frac{2.303RT}{\alpha n F}, \quad \text{o bien} \quad b_c = \frac{-2.303RT}{(1-\alpha)n F}$$

Para comprobarlo basta tomar logaritmos en cualquiera de las citadas ecuaciones, por ejemplo en la reacción anódica:

$$\log i_a = \log i_{\text{corr}} + \frac{\alpha n F}{2.303RT} \eta$$

de donde:

$$\eta = \frac{-2.303RT}{\alpha n F} \log i_{\text{corr}} + \frac{2.303RT}{\alpha n F} \log i_a = a + b_a \log i_a$$

Entonces para un sistema metal / electrolito dado,  $j_{\text{corr}}$  tiene un valor determinado y el primer término del segundo miembro puede englobarse en la constante  $a$  de la ley de Tafel.

En las cercanías del  $E_{\text{corr}}$ , para polarizaciones pequeñas, los procesos anódicos y catódicos se influyen mutuamente y las curvas de polarización experimentales se apartan del curso semilogarítmico previsto por la ley de Tafel. Sin embargo, para un sobrepotencial igual a cero (es decir, cuando  $E = E_{\text{corr}}$ ), de cualquiera de las ecuaciones resulta:

$$i_a = |i_c| = i_{\text{corr}}$$

Lo permite determinar la densidad de corriente de corrosión al extrapolar cualquiera de las rectas de Tafel obtenidas a polarizaciones grandes hasta el valor de  $E = E_{\text{corr}}$ .

La principal ventaja y desventaja de este método, derivado en principio por Wagner y Traud, y por Evans y Hoar, y que tiene una amplia aplicación en la práctica, reside en la necesidad del trazado completo de las curvas de polarización que por una parte posibilita un análisis electroquímico de la cinética del proceso de corrosión y, por otra, puede dar lugar a modificaciones en la superficie del electrodo debido a las altas polarizaciones aplicadas. Inversamente, si se llega a una concordancia entre los valores de las velocidades de corrosión derivadas de los ensayos gravimétricos de pérdida de peso y las obtenidas con este método, puede concluirse que el proceso de corrosión se realiza según un mecanismo electroquímico característico.

El cálculo de la velocidad de corrosión por el método de extrapolación de Tafel, conocido también como método de intersección, se basa en la extrapolación de la zona lineal o de Tafel en un diagrama experimental  $E$  vs.  $\log i$ . De acuerdo con éste método se puede obtener la  $i_{\text{corr}}$  al extrapolar cualquiera de las rectas de Tafel hasta el valor del  $E_{\text{corr}}$ .

Para un buen desarrollo experimental de esta técnica se recomienda consultar las siguientes normas de la ASTM:

ASTM G3: Práctica estándar de convenciones aplicables a las mediciones electroquímicas en pruebas de corrosión.

ASTM G5: Método estándar de prueba de referencia para llevar a cabo mediciones de polarización anódicas potenciodinámica y potencioestática.



ASTM G59: Método estándar de prueba para realizar mediciones potenciodinámicas de resistencia a la polarización.

ASTM G102: Práctica estándar para calcular velocidades de corrosión e información relacionada de mediciones electroquímicas.

En la práctica, se acostumbra la representación gráfica del  $\log I$  vs.  $E$  que también se conoce como diagrama de Tafel. Éste también se puede generar a partir de la ecuación de Butler-Volmer.

En la práctica, muchos sistemas de corrosión están controlados cinéticamente por la polarización de activación y obedecen por tanto la ecuación de Butler-Volmer. En este caso, la representación gráfica de  $\log i$  vs.  $E$  debe representar un comportamiento lineal (tafeliano) en sentido anódico y catódico que indica precisamente el control cinético del sistema bajo estudio. Sin embargo, pueden presentarse complicaciones, por ejemplo:

1. Polarización por concentración, cuando la velocidad de la reacción está controlada por la velocidad a la que llegan las especies reactivas a la superficie metálica. A menudo las reacciones catódicas presentan una polarización por concentración para altos valores de corriente, cuando la difusión de  $O_2$  o de los iones  $H^+$  no es lo suficientemente rápida para mantener el control cinético activacional.
2. La formación de óxidos, los cuales pueden llevar a cabo o no la pasivación del metal, pero alteran la superficie de la muestra metálica bajo estudio. El estado de la superficie puede afectar los valores de las constantes de la ecuación.
3. Otros efectos que puedan modificar la superficie, tales como la disolución preferencial de un componente de una aleación son también causa de problemas.
4. Un control mixto del proceso de corrosión, cuando más de una reacción, anódica o catódica, ocurre simultáneamente puede complicar el modelo. Un ejemplo de control mixto es la reducción simultánea del  $O_2$  y del  $H^+$ .
5. Otra causa de error en el modelo cinético controlado únicamente por activación es la caída de potencial que ocurre como resultado del paso de corriente que circula por la celda a través de la resistencia eléctrica del electrolito de la misma celda. Si

este efecto no es muy severo puede corregirse (compensarse) con el dispositivo de compensación IR del propio potenciostato.

Estas complicaciones pueden ser la causa de de la no linealidad en las gráficas de Tafel.

Desafortunadamente los sistemas de corrosión reales no presentan a menudo en sus curvas de polarización, una región lineal lo suficientemente extensa que permita una extrapolación garantizada. La mayoría de los equipos disponen de un software adecuado para llevar a cabo un ajuste numérico de los valores experimentales a la ecuación de Butler-Volmer, modificando los correspondientes valores del  $E_{\text{corr}}$ ,  $I_{\text{corr}}$ ,  $b_a$  y  $b_c$ .

### **2.3 Métodos para determinar las fracciones de austenita y ferrita<sup>5,7,26,28,29,33,37,39</sup>.**

El análisis cuantitativo mediante difracción de rayos X se base en el hecho de que la intensidad del patrón de difracción de una fase particular en una mezcla de fases depende de la concentración de esa fase en la mezcla. En general la relación entre intensidad y concentración no es lineal, debido a que la intensidad difractada depende marcadamente del coeficiente de absorción de la mezcla conforme esta varía con la concentración.

Los tres principales métodos de análisis difieren en lo que se emplea como línea de referencia: método estándar externo (una línea de fase pura), método de comparación directo (una línea de otra fase en la mezcla), y método estándar interno (una línea de un material ajeno mezclado con el espécimen).

Las cantidades relativas de las fases metálicas pueden determinarse mediante técnicas de difracción de rayos X. El procesamiento de datos hace uso de dos diferentes algoritmos, uno de ellos es el método de Rietveld y el otro es método de comparación directa.

### Método de Rietveld

En el método de Rietveld el refinamiento de los factores de escala, los parámetros de red, y el sitio que ocupan los átomos de las fases que componen una mezcla, permiten determinar la fracción en peso de cada fase por medio de la siguiente ecuación:

$$W_p = \frac{S_p (ZM V)_p}{\sum S_i (ZM V)_i}; \quad \text{así: } W_\alpha = \frac{S_\alpha (ZM V)_\alpha}{[S_\alpha (ZM V)_\alpha + S_\gamma (ZM V)_\gamma]}$$

Donde p es el valor de i para cualquiera de las N fases presentes en la mezcla; S, el factor de escala refinado; ZM, el peso molecular de la celda unitaria; V, es al volumen de la celda unitaria. A pesar del gran tiempo de conteo que se requiere para ajustar el experimento a estas necesidades, este método proporciona muy buenos resultados para la determinación cuantitativa de las fases microestructurales en el ADI.

### Método de comparación directa

Por otra parte, el método de comparación directa permite determinar la fracción volumen de cada fase en la microestructura. Por ejemplo, para determinar la fracción volumen de austenita retenida se emplea la ecuación:

$$X_\gamma = \frac{\frac{I_\gamma}{R_\gamma}}{\frac{I_\gamma}{R_\gamma} + \frac{I_\alpha}{R_\alpha}}$$

Donde,  $I_\gamma$  y  $I_\alpha$ , son las intensidades integradas para la austenita y ferrita respectivamente, y  $R_\gamma$  y  $R_\alpha$ , son las intensidades relativas teóricas o reflectividad para la austenita y ferrita<sup>5,7</sup>.

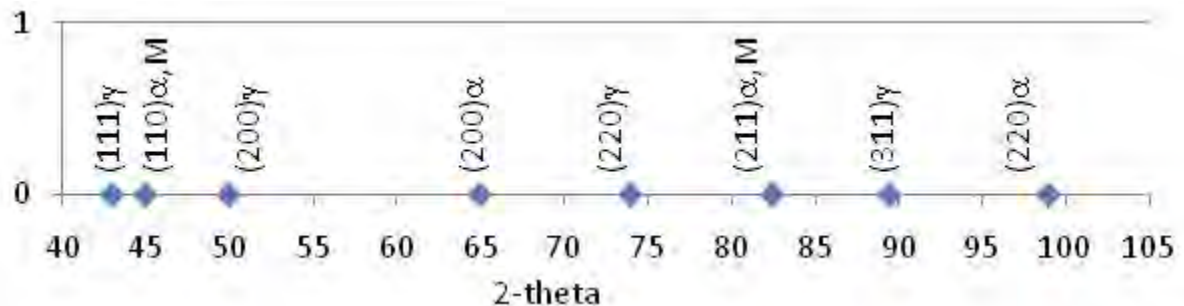
La intensidad relativa teórica o reflectividad se calcula de la siguiente forma:

$$R_i = \left(\frac{1}{v}\right) [ |F|^2 p (LP) e^{-2M} ]$$

Donde v es el volumen de la celda unitaria; F, el factor estructural para el plano de difracción; p, el factor de multiplicidad; LP, el factor de polarización de Lorentz, y el término exponencial es la corrección por temperatura, el cual incluye los factores de Debye-Waller correspondientes.

Las intensidades integradas de los planos  $\{1\ 1\ 1\}$   $\{2\ 2\ 0\}$   $\{3\ 1\ 1\}$  de austenita FCC, y lo planos  $\{1\ 1\ 0\}$  y  $\{2\ 1\ 1\}$  de ferrita BCC<sup>28,33</sup> pueden obtenerse ajustando una función pseudo-Voigt a cada reflexión. Esta función, la cual esta basada en la convolución de funciones gaussianas y lorentzianas, ha mostrado tener buenos resultados, en particular para análisis de tamaño de partícula. La martensita BCT  $\{1\ 1\ 0\}$  y  $\{0\ 1\ 1\}$ , debido a la tetragonalidad de su celda unitaria, tiende a traslaparse con la línea  $\{1\ 1\ 0\}$  de la ferrita y por lo común no se resuelven en líneas separadas debido a su gran ensanchamiento<sup>33</sup>.

En caso de que no se tenga un método de refinamiento hay que considerar que los planos de ángulo de difracción bajo (111) en austenita, y (110) para ferrita y martensita se traslapan, por lo que no es posible asignar a una fase en específico ese pico, es por ello que se emplean los planos (200), (220), y (311) de austenita, y los picos (200), (211) y (220) de ferrita, siendo el pico (211) es el de mayor intensidad debido a que es donde se traslapan las líneas de martensita y ferrita. Es por ello que se selecciona un barrido de 45 a 105°.



## **CAPÍTULO 3:**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

#### **3.1 Material Base.**

Para desarrollar este proyecto se partió de una barra redonda de hierro nodular grado 100-70-03 cuya composición es 3.636 %C, 2.44 %Si, 0.538 %Mn, 0.0343%Mg, 0.027 %P, 0.0174 %S (%w determinado mediante espectroscopia de emisión de chispa atómica).  
Matriz 60Perlítica - 40Ferrítica

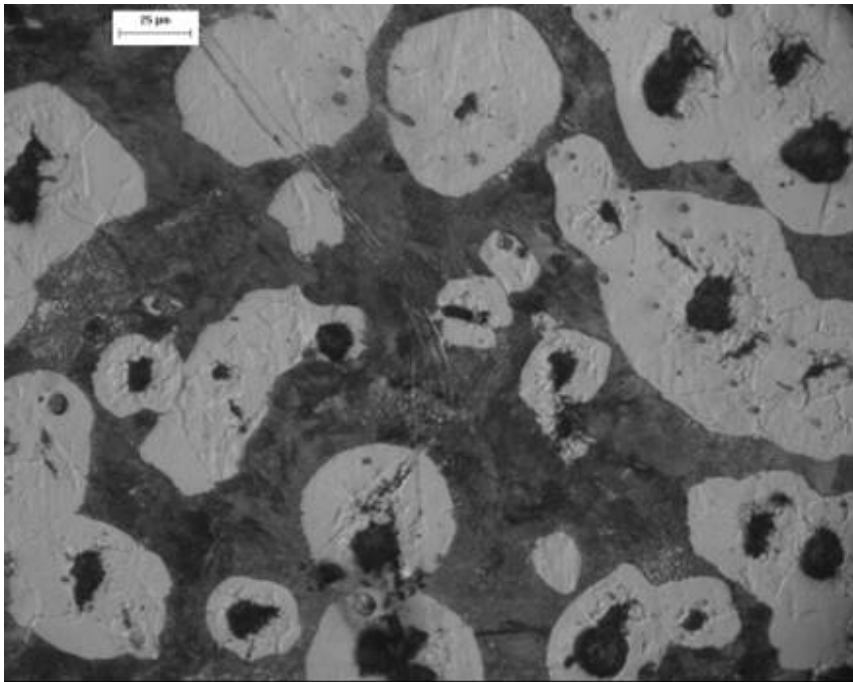


Fig. 3.1: Material Base, Hierro nodular grado 100-70-03. (Ataque con nital 3, 50X)

#### **3.2 Tratamiento térmico.**

Se cortó la barra en secciones de 0.5 cm de espesor, estas muestras se recubrieron con cobre y pintura de grafito. Todas las muestras se austenitizaron a 900°C durante 1 hora en mufla, para el tratamiento de austemperizado se empleó un baño de sales fundidas a las temperaturas de 290, 320, 350 y 380°C durante 30 y 120 minutos, al finalizar el tiempo de

tratamiento se enfrió en agua. Una vez tratada, cada muestra se preparó para observarse en el microscopio metalográfico con un acabado a espejo en paño fino con alúmina 0.3  $\mu\text{m}$ .

Se observó la microestructura de cada muestra en microscopio metalográfico a 100x. Cada una presentaba una matriz que consistía principalmente de ferrita acicular y austenita, contenían además martensita (debida al enfriamiento en agua) y los nódulos de grafito.

### **3.3 Evaluación de la velocidad de corrosión instantánea.**

Para determinar la velocidad de corrosión instantánea del material se emplearon las técnicas de resistencia a la polarización y extrapolación de tafel. Para desarrollar las pruebas se empleó un sistema de tres electrodos, usando como electrodo de referencia un electrodo saturado de calomel, y uno de grafito como electrodo auxiliar; para llevar a cabo las pruebas se empleó el potenciostato Gill AC cuyo control es determinado mediante un software. Cada una de las muestras tratadas, así como el material base, se evaluó en disolución de NaCl al 3%w, y en agua potable (ciudad universitaria). Se monitoreó el potencial de reposo de cada muestra durante 1 hora, inmediatamente se evaluó la resistencia a la polarización del material mediante un barrido de potencial en sentido catódico – anódico de +/- 20 mV con una velocidad de barrido de 40 mV/min. Al conocer la resistencia a la polarización puede emplearse la ecuación de Stern y Geary para conocer la densidad de corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) que presenta el material.

Finalmente se realizó un barrido desde los  $-300\text{mV}$  hasta los  $700\text{mV}$  con respecto al potencial de reposo, de esta curva de polarización se obtiene la densidad de corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) mediante la técnica de extrapolación de Tafel.

Una vez conocida la densidad de corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) se emplea la 2ª ley de Faraday para, mediante factores unitarios, conocer la velocidad de corrosión en milipulgadas por año.

### 3.4 Fracción volumen de austenita retenida.

Para determinar la fracción volumen de austenita retenida se empleó el método de comparación directa (ver capítulo 2). Para ello cada una de las muestras se sometió a difracción de rayos X, método de polvos radiación de  $\text{Cu K}\alpha$ , de 45 a  $105^\circ$ , tamaño de paso  $0.02^\circ$ , durante 30 minutos. Finalmente para determinar la fracción de austenita, una vez conocidas las intensidades a través de los picos característicos de cada una de las fases, se emplea la relación:

$$X_\gamma = \frac{\frac{I_\gamma}{R_\gamma}}{\frac{I_\gamma}{R_\gamma} + \frac{I_\alpha}{R_\alpha}}$$

### 3.5 Dureza.

Se midió la dureza rockwell C (HRC) del material, de acuerdo con la norma ASTM E18, empleando un durómetro con penetrador de diamante (carga de 150 kgf) para caracterizar el material tratado térmicamente.

## **CAPÍTULO 4:**

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **4.1 Microestructura.**

Al observarse todas las muestras puede observarse que la matriz del material está compuesta principalmente de ferrita acicular (estructuras oscuras) y austenita (fondo blanco), la cual queda atrapada entre las agujas de ferrita y en regiones de cierto tamaño, como puede observarse en las micrografías 1-8. La combinación de estas fases recibe el nombre de ausferrita<sup>4,9,13,38</sup>. También puede observarse la presencia de martensita.

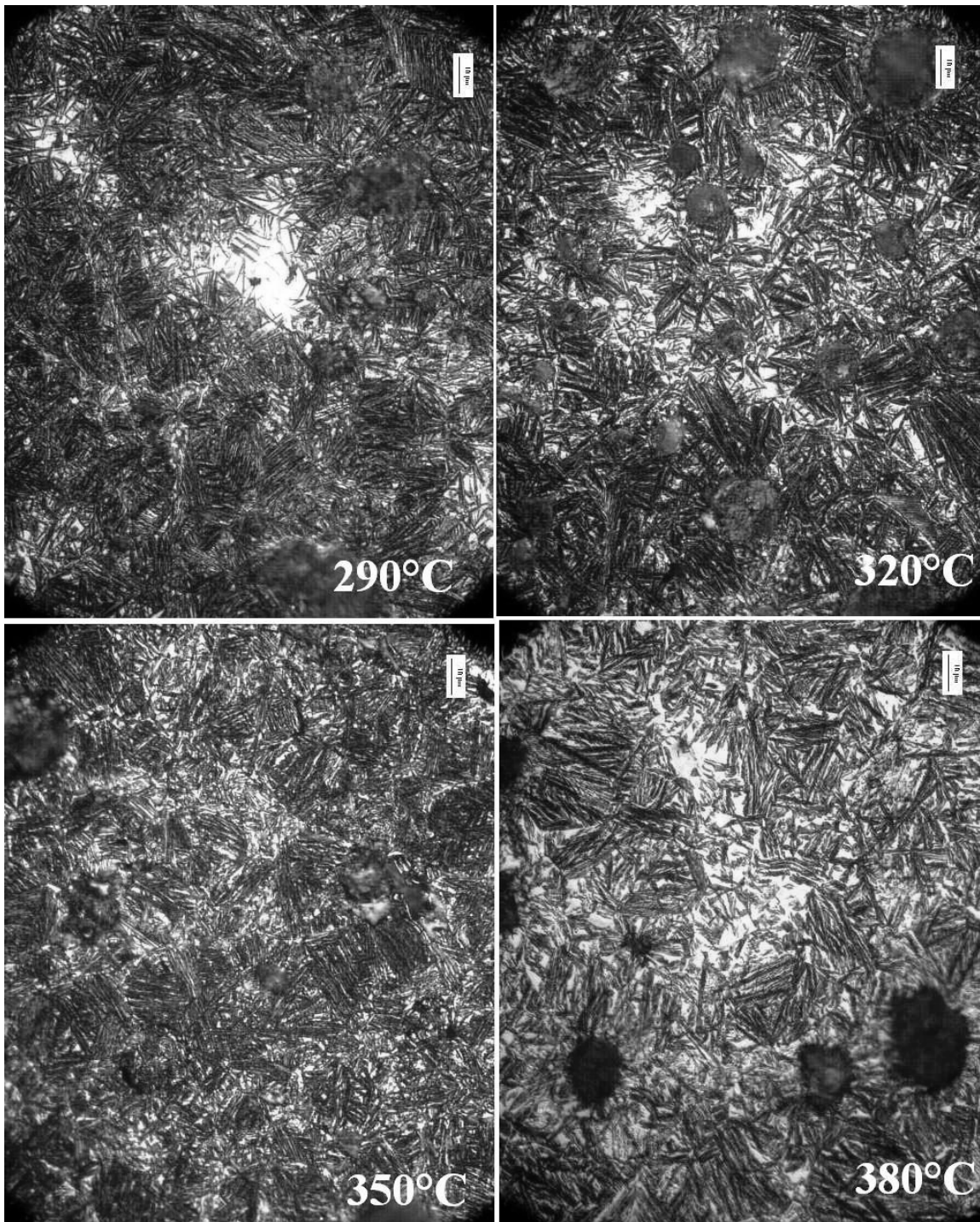
A través de las micrografías 1-8 puede observarse el cambio progresivo en la morfología de la ferrita acicular que pasa de una estructura de tipo placa a bajas temperaturas a tipo listón (aparición de pluma) a temperaturas mayores a 350°C<sup>8,36</sup>. Asimismo puede observarse el cambio de tamaño en la ferrita. También el conjunto de micrografías 1-4 con respecto al conjunto 5-8 revela un incremento en la cantidad de ferrita.

En las micrografías de las muestras tratadas a 380°C se observa la presencia de ferrita proeutectoide en las zonas intercelulares. Como se sabe, en el hierro nodular la reacción bainítica se divide en dos etapas<sup>9,13,16,26,28,29</sup>: la etapa uno consiste en la nucleación de ferrita acicular (en los nódulos de grafito y los límites de grano) y la sobresaturación de la austenita, la etapa dos consiste en la descomposición de la austenita. Puede decirse entonces que el material en este caso ha entrado en la etapa dos.

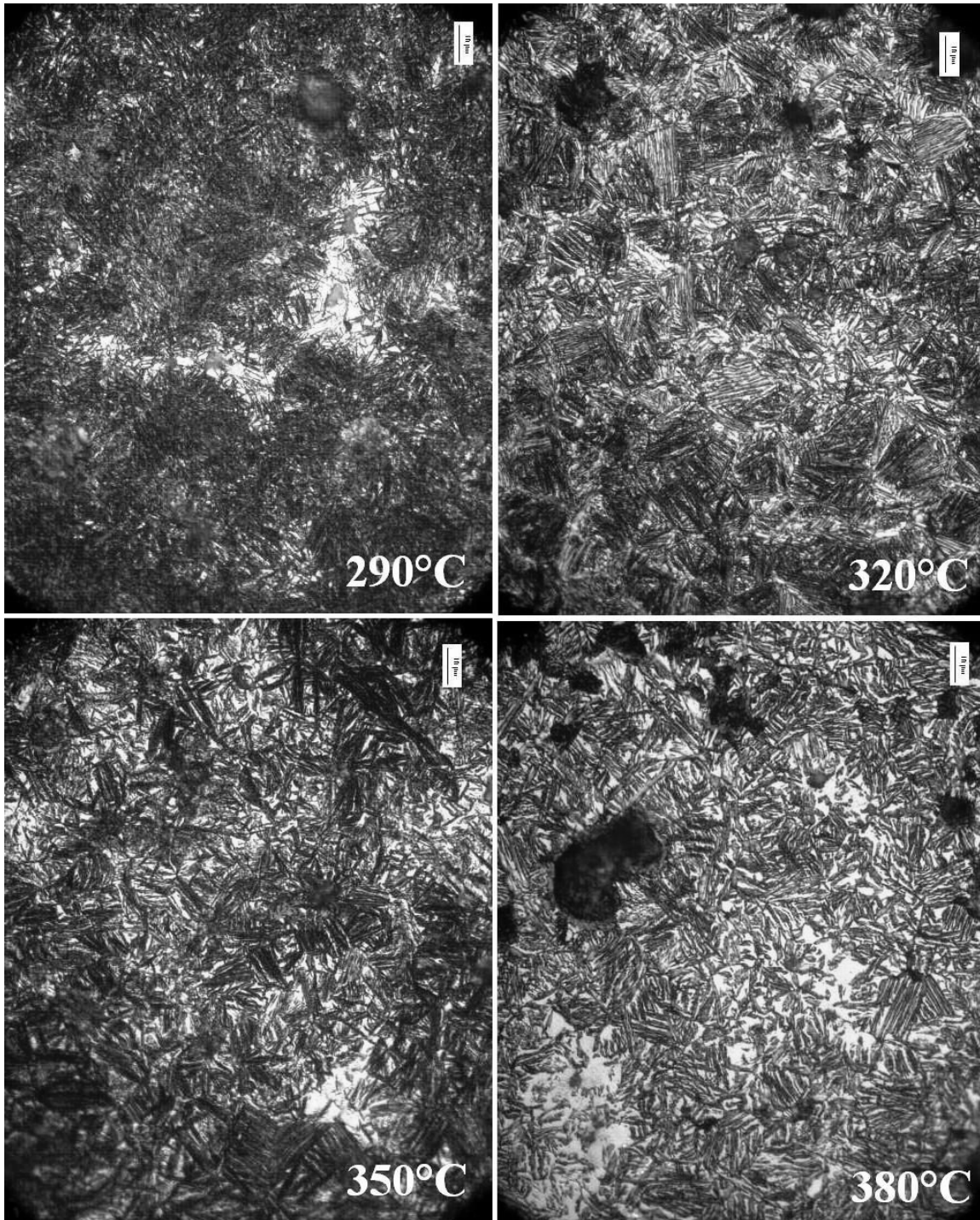
#### **4.2 Fracciones de las fases presentes en la matriz.**

Para determinar la fracción volumen de austenita se plantea que la matriz se compone de austenita (FCC) y de una mezcla de ferrita (BCC)-martensita (BCT). Así, mediante el método de comparación directa (ver capítulo 2, p50) se determina la fracción volumen de austenita en la matriz del material.

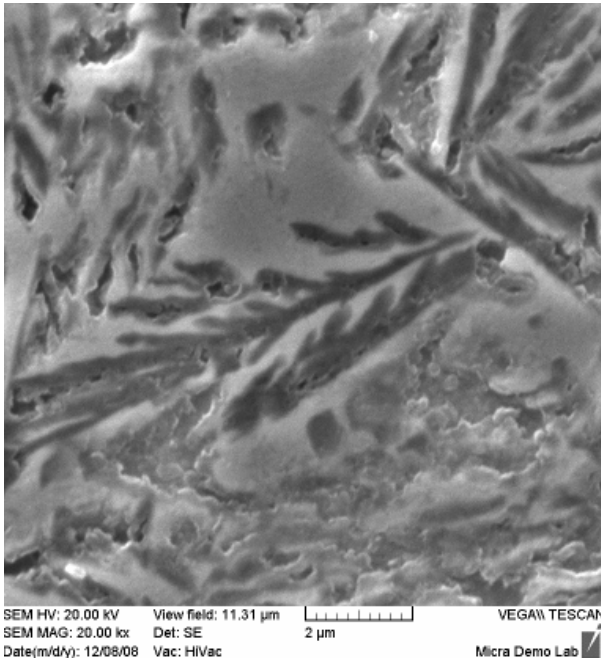




Micrografías 1-4, Hierro nodular austemperizado durante 30 minutos a diferentes temperaturas.



Micrografías 5-8, Hierro nodular austemperizado durante 120 minutos a diferentes temperaturas.



Micrografía 9, Hierro nodular austemperizado durante 120 minutos a 380°C.

Los resultados muestran valores bajos de austenita retenida<sup>b</sup> (tabla 4.1, fig.4.1), respecto al 25-35% de austenita retenida que podría esperarse en un ADI. De igual manera, los valores de dureza son menores a los esperados 45-55HRc.

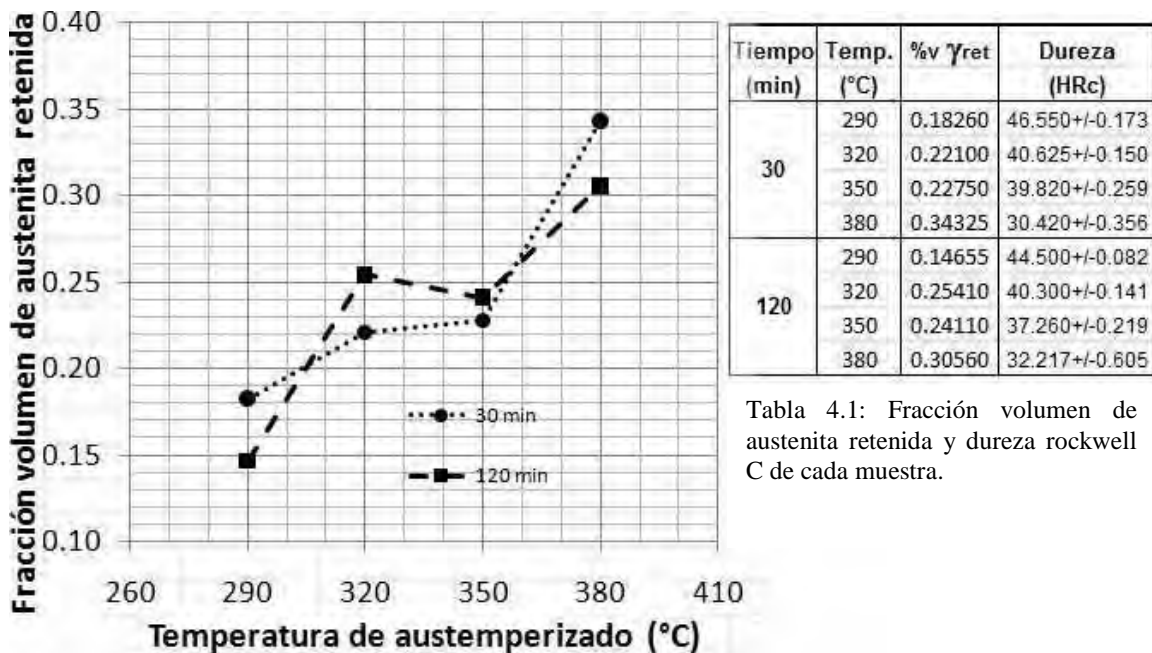


Tabla 4.1: Fracción volumen de austenita retenida y dureza rockwell C de cada muestra.

Figura 4.1: Fracción volumen de austenita retenida a diferentes temperaturas de tratamiento para un hierro nodular austemperizado.

(b) Como tal el término austenita retenida no es descriptivo, en el caso de los hierros austemperizados se refiere a la austenita reaccionada estabilizada por carbono (ref.38).

Las fracciones obtenidas para cada temperatura pero a diferente tiempo indican en cierta manera la evolución de la estructura del material, puede plantearse que en la mayoría de los casos no se alcanzó la saturación necesaria para retener una suficiente cantidad de austenita. Yescas (ref. 29) ha reportado que existe una fracción máxima de austenita que puede retenerse a cada temperatura (fig.4.2), y que ésta a su vez varía con la composición. Asimismo existe una fracción máxima que se presenta alrededor de los 350°C.

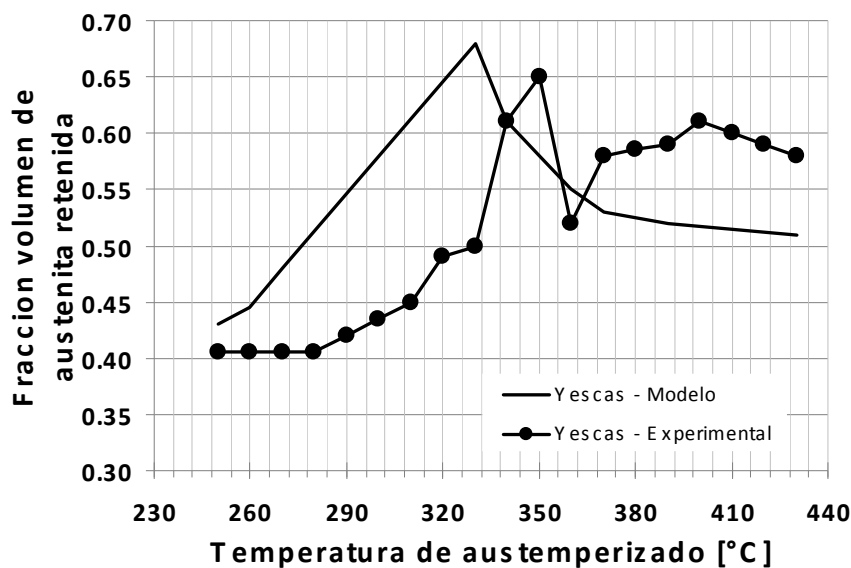


Figura 4.2: Modelo y mediciones experimentales de la máxima fracción volumen de austenita retenida a diferentes temperaturas de tratamiento reportado por Yescas (ref. 29)

Al plantear que la matriz del material se compone de austenita (FCC) y de una mezcla de ferrita (BCC)-martensita (BCT) y teniendo como base los datos reportados por Yescas (ref. 29) sobre la fracción máxima de austenita a las diversas temperaturas de austemperizado, podemos interpretar nuevamente la cantidad de fases presentes a cada temperatura, a manera de fracción volumen de austenita ( $\gamma$ ), y la mezcla ferrita-martensita como  $(1-\gamma)$ .

Como puede observarse en la fig.4.2, se tiene un máximo de austenita retenida en la vecindad de los 350°C, y por tanto implica un mínimo de ferrita. Dado este valor máximo de austenita retenida, puede suponerse que cualquier valor menor a ésta implica que la austenita no se ha sobresaturado lo suficiente para permanecer estabilizada y, por tanto, es transformada, debido al enfriamiento en agua, en martensita. Hay que recordar que se empleó el modelo de Yescas<sup>29</sup> para señalar una tendencia de los materiales y no como la tendencia que sigue este material en particular.

### 4.3 Composición química de las fases.

Empleando el EDS puede medirse la concentración de los elementos aleantes en la austenita, se espera que durante la reacción el carbono se redistribuya de la ferrita a la austenita. Al medir la composición de carbono se puede observar una ligera variación de 1.59 a 1.66%w C en zonas cercanas a la ferrita. Sin embargo, la composición de los otros elementos aleantes, Si y Mn, los hace parecer segregados. En el caso del silicio va de 1.45 a 2.19%w Si, y para el manganeso de 0.76 a 1.67%w Mn.

Para medir la concentración de carbono en las agujas de ferrita en los materiales tratados a 350 y 380°C se presentan inconvenientes: las agujas de ferrita tienen un tamaño menor al spot size (diámetro del haz de electrones) necesario para la técnica WDS (2µm), la cual es la técnica que permite medir concentraciones de hasta de 0.01%w, por lo que también se está midiendo las zonas adyacentes, las cuales están formadas por austenita enriquecida en carbono. En el caso de la técnica EDS, si bien el spot size es menor (1µm), su límite de resolución solo permite medir concentraciones de hasta de 0.1%w.

Debido a esto se recurrió a los datos reportados para el tratamiento de austemperizado sobre el contenido de carbono en la ferrita acicular. El contenido de carbono varía con la temperatura como se indica fig.4.3, hasta una concentración de 0.03%w C para temperaturas mayores a 350°C<sup>9,13,29</sup>.

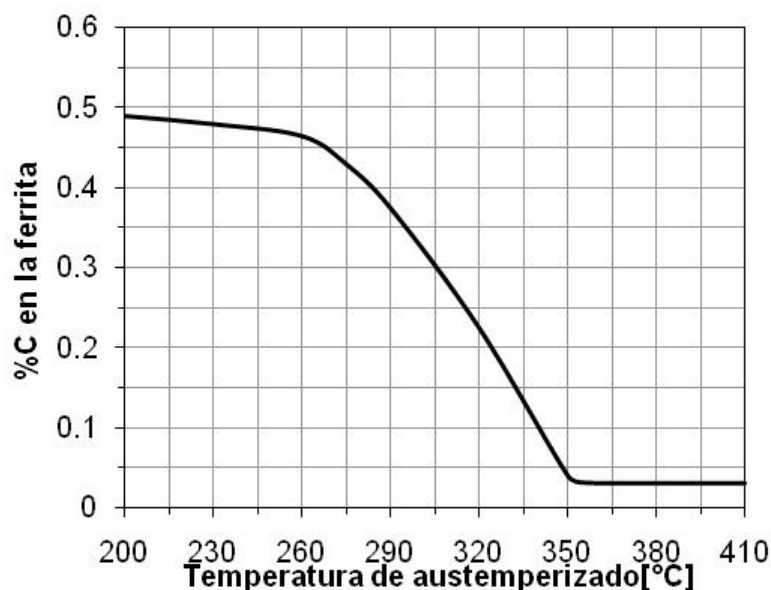


Figura 4.3: Contenido de carbono (%w) en la ferrita acicular a las diferentes temperaturas de austemperizado (ref. 9,13,29).

A bajas temperaturas de tratamiento (290, 320°C) las agujas de ferrita tienen un contenido de carbono de 0.37-0.22%, mientras que a temperaturas mayores de 350°C tiene cerca de 0.03%, esto es casi diez veces menos carbono.

#### **4.4 Resistencia a la corrosión.**

Como se mencionó, se monitoreó el potencial de cada muestra en el medio durante una hora, durante ese tiempo, para abreviar no se colocaron esos resultados, puede observarse que el potencial desciende de manera notable durante los primeros minutos (20-30), sin embargo, después de este tiempo el potencial se estabiliza dentro de los valores señalados en la tabla 4.2.

Los resultados obtenidos (tabla 4.2, y fig. 4.4, 4.5) muestran que no hay una variación apreciable en el comportamiento que presenta cada una de las muestras tratadas a la misma temperatura pero a dos tiempos distintos (30, 120 minutos). El tiempo de tratamiento no afecta de manera significativa la velocidad de corrosión del material.

Para ambos medios se observa un cambio en el potencial de corrosión con respecto a la temperatura de tratamiento, el potencial de corrosión parece describir una campana con un máximo para las muestras tratadas a 350°C. Aunque este comportamiento en agua potable no es tan marcado.

El material presenta cierto comportamiento en disolución de NaCl al 3% que no es notable en agua potable. El hombro que se presenta en las curvas de polarización para las muestras tratadas a 290 y 320, e incluso en el material base, bien puede deberse a una etapa intermedia, transición activo-pasiva, o una pseudo-pasivación del material. En la fig.4.4 puede observarse como el final del hombro coincide con el potencial de reposo del material tratado a 380°C. Lo cual podría relacionarse con algo que para este material, 380 y 350°C, ya está formado desde el inicio.

Al evaluar el material (todos los tratamientos) en NaCl a altos sobrepotenciales (-200 mV vs ESC) se observó que la superficie del material se vuelve completamente negra (reacción en ausencia de O<sub>2</sub>), y que el volumen de electrolito cercano a la superficie del metal se torna de color amarillo (iones Fe<sup>3+</sup>). En cambio, al terminar la curva de polarización en agua potable la superficie luce en cierta forma empañada pero sin mayor daño. No se estudiaron los productos de corrosión.

La curva de polarización en cada caso describe el comportamiento de un material que experimenta corrosión generalizada.

#### **4.5 Velocidad de corrosión instantánea.**

Para ambos medios y ambas técnicas de evaluación se observa que:

- Las muestras tratadas a 290 y 320°C, matriz de ausferrita inferior, presentan una velocidad de corrosión instantánea similar a la del material sin tratamiento (as-cast), esta puede considerarse dentro del orden de 10mpy.

- Las muestras tratadas a 350 y 380°C, matriz de ausferrita superior, presentan velocidades de corrosión instantánea dentro del orden de 5E-4 mpy. Mucho más bajas (3-5 órdenes de magnitud menor) que las que se presentan con los tratamientos a temperaturas menores.

-Las muestras tratadas a 380°C presentan una velocidad de corrosión ligeramente menor que las tratadas a 350°C (tabla 1).

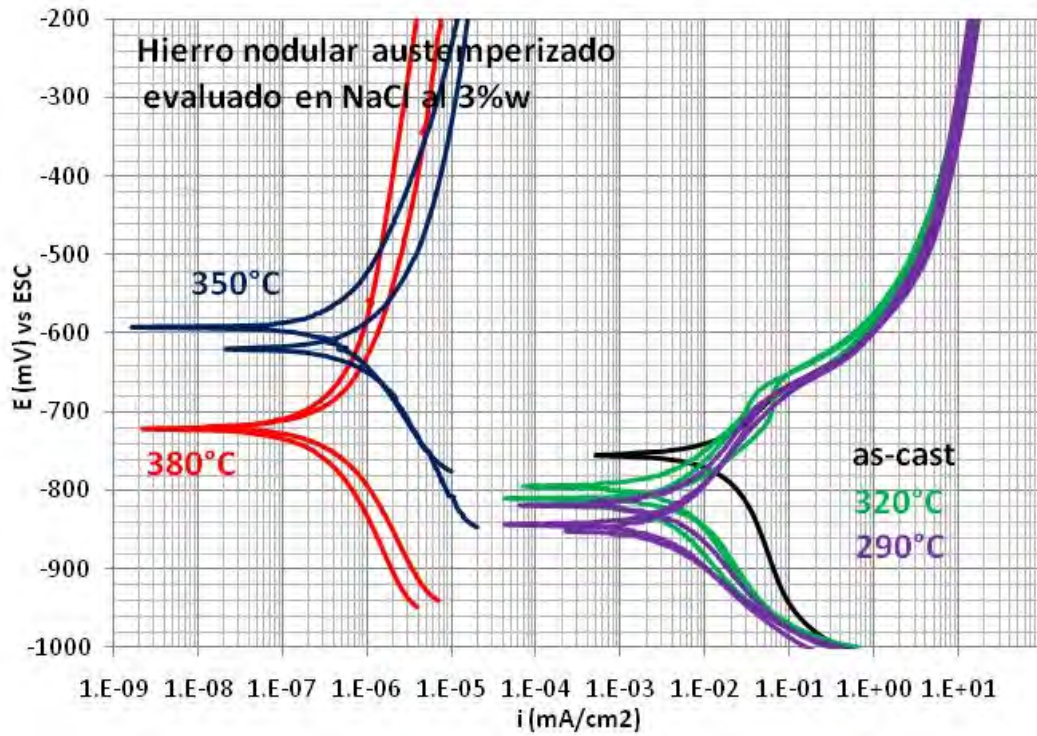


Figura 4.4: Curva de polarización para hierro nodular austemperizado (30 y 120 minutos) evaluado en disolución de NaCl al 3%w, velocidad de barrido 100 mV/min.

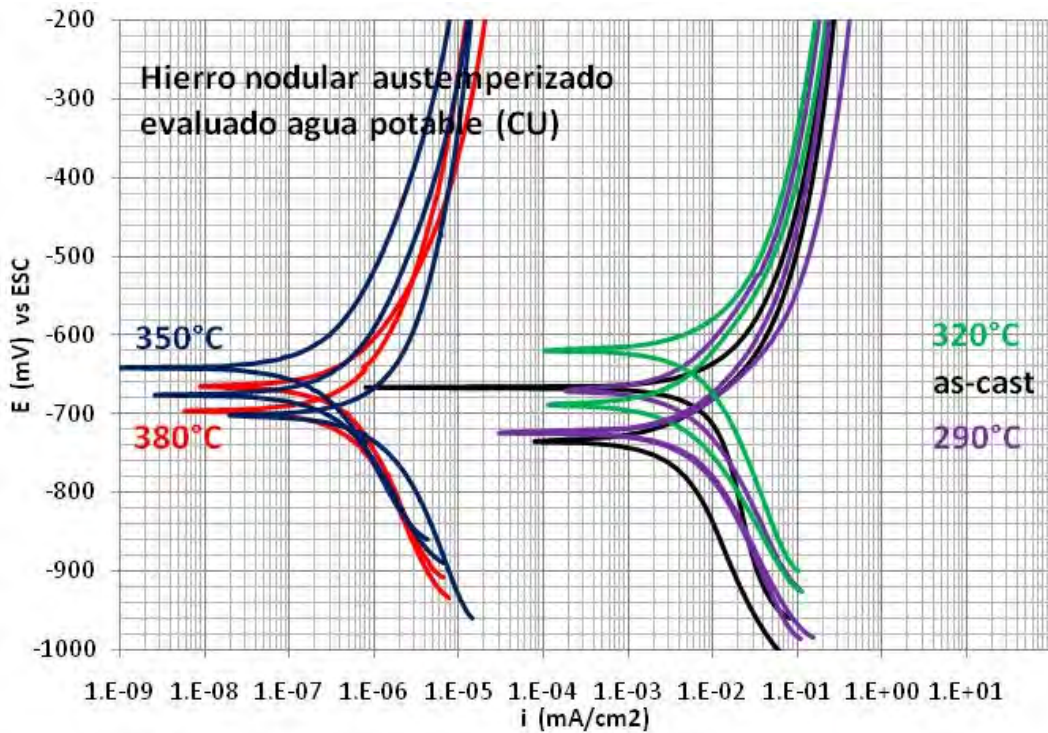


Figura 4.5: Curva de polarización para hierro nodular austemperizado (30 y 120 minutos) evaluado en agua potable (ciudad universitaria), velocidad de barrido 100 mV/min.



Medio	t (min)	Temp. (°C)	%v $\gamma_{ret}$	Ecorr a 1h (mV vs ESC)	Ecorr CP (mV vs ESC)	Rp (ohm-cm <sup>2</sup> )	icorr por RP (mA/cm <sup>2</sup> )	icorr por ET (mA/cm <sup>2</sup> )	Vcorr por RP (mpy)	Vcorr por ET (mpy)	
NaCl al 3%w	30	290	0.18260	-686.03±/41.86	-781.07±/93.61	1966.63±/1278.26	(3.137±/2.510)E-2	(1.05±/0.63)E-2	14.45±/11.56	4.83±/2.93	
		320	0.22100	-618.80±/1.03	-811.57	178.43±/0.61	(1.457±/0.000)E-2	(2.00±/0.00)E-2	67.09±/0.00	9.212±/0.00	
		350	0.22750	-552.12±/2.14	-620.36	(18.49±/3.11)E6	(1.429±/0.241)E-6	(1.25±/0.35)E-6	(6.58±/1.11)E-4	(5.75±/1.63)E-4	
		380	0.34325	-663.46±/14.42	-713.02±/12.8	(49.92±/49.35)E6	(9.248±/0.108)E-6	(1.32±/1.29)E-6	(8.51±/8.33)E-4	(6.09±/5.95)E-4	
	120	290	0.14655	-707.55±/5.00	-834.13±/22.80	1737.89±/64.91	(1.501±/0.056)E-2	(4.25±/1.06)E-2	6.912±/0.258	19.58±/4.88	
		320	0.25410	-695.38±/4.97	-805.66±/16.40	1806.68±/768.07	(1.995±/0.967)E-2	(5.90±/0.14)E-3	9.190±/4.453	2.764±/0.00	
		350	0.24110	-525.21±/49.53	-604.90±/15.87	(15.62±/13.62)E6	(3.734±/3.232)E-6	(2.84±/2.38)E-6	(1.72±/0.15)E-3	(1.31±/1.01)E-3	
		380	0.30560	-603.67±/56.46	-693.25±/37.82	(75.42±/29.64)E6	(3.867±/1.435)E-7	(4.39±/1.31)E-7	(1.78±/0.66)E-4	(2.02±/0.60)E-4	
	Agua Potable (CU)	30	290	0.18260	-683.90±/0.18	-697.91±/37.9	2508.45±/452.2	(1.06±/0.19)E-2	(1.78±/0.52)E-2	4.90±/0.88	8.19±/2.41
			320	0.22100	-672.01±/11.75	-684.96±/1.78	2239.7±/433.11	(1.97±/0.29)E-2	(1.40±/0.25)E-2	3.39±/0.81	1.58±/1.12
			350	0.22750	-658±/1.02	-667.63±/27.37	(2.3±/0.28)E7	(7.11±/4.27)E-7	(1.49±/0.99)E-6	(5.25±/0.81)E-4	(6.88±/4.60)E-4
			380	0.34325	-602±/24.61	-671.90±/30.28	(4.02±/0.85)E7	(4.42±/3.19)E-7	(4.35±/3.28)E-7	(2.03±/1.72)E-4	(2.00±/1.51)E-4
120		290	0.14655	-646.24±/27.37	-693.07±/37.29	3740.54±/681.29	(6.52±/1.77)E-3	(1.41±/0.51)E-2	2.71±/1.22	6.94±/1.72	
		320	0.25410	-637.72±/35.58	-667.36±/20.79	3313.8±/434.36	(1.18±/0.59)E-2	(1.15±/0.82)E-2	2.52±/1.69	7.27±/2.08	
		350	0.24110	-648.86±/69.99	-653.21±/30.28	(9.43±/9.33)E7	(1.91±/2.77)E-6	(3.17±/4.82)E-6	(1.07±/1.45)E-3	(1.46±/2.22)E-3	
		380	0.30560	-602.87±/24.61	-660.74±/61.94	(1.17±/0.92)E8	(4.60±/2.93)E-7	(6.15±/4.47)E-7	(2.37±/1.45)E-4	(2.83±/2.06)E-4	

Tabla 4.2: Resultados de las pruebas del hierro nodular austemperizado (Rp, RP, resistencia a la polarización; ET, extrapolación de Tafel)

#### 4.5.1 Comparaciones.

En las fuentes consultadas<sup>5-8</sup> se observa que se han evaluado las velocidades de corrosión de ADI tratados a temperaturas menores a 360°C, estas velocidades coinciden –dentro del mismo orden de magnitud- con las obtenidas en este trabajo (aproximadamente 10mpy) para los materiales tratados a 290 y 320°C, sin embargo no hay reportes acerca de la velocidad de corrosión instantánea de ADI tratados a temperaturas mayores a 360°C.

De igual manera, la velocidad de corrosión del material tratado a 350 y 380°C, es mucho menor que inclusive los ADI recubiertos mediante la tecnología de deposición de vapor físico (PVD), para recubrir con películas de carbono en forma de diamante (DLC), CrN, TiN, y TiCN, los cuales mejoran la resistencia a la corrosión del material, así como la resistencia a la fatiga<sup>5</sup>, así como tecnologías basadas en el PVD tal como la deposición por arco catódico (CAD)<sup>7</sup> con la cual se recubre a una mayor rapidez con TiN, TiAlN, sol-gel.

Si bien en este trabajo se evaluó la velocidad de corrosión instantánea mediante las técnicas de resistencia a la polarización y extrapolación de Tafel, existen datos sobre la velocidad de corrosión promedio obtenida por pérdida de peso<sup>41,42</sup> en NaCl al 3%w después de 912 horas (38 días), las cuales son 3.16<sup>41</sup> y 2.76<sup>42</sup> mpy para un hierro nodular tratado a 350°C durante 30 min.

De igual manera, los materiales tratados a 350 y 380°C presentan una resistencia a la polarización (Rp) del orden de 1E6 - 1E7 ohm-cm<sup>2</sup> (ver tabla 4.2) la cual es 3 órdenes de magnitud mayor que la que se consigue con los recubrimientos antes mencionados.

#### 4.6 Análisis.

Considerando todo lo anterior, se observa que se presenta un cambio súbito en la velocidad de corrosión instantánea del material en ambos medios, este cambio está asociado con la temperatura de tratamiento, las muestras tratadas a 290 y 320 presentan velocidades de corrosión semejantes a la del material base, sin embargo, estas velocidades son 4 órdenes

de magnitud mayor que las de los materiales tratados a 350 y 380°C (los cuales tienen velocidades de corrosión semejantes entre sí).

Se conoce que la ferrita acicular del material presenta cambios notables de morfología así como en su composición alrededor de los 350°C. A bajas temperaturas de tratamiento (290, 320°C) la ferrita (en forma de placa) tiene un contenido de carbono de 0.37-0.22%, mientras que a temperaturas mayores de 350°C la ferrita (en forma de listón o tipo pluma) tiene cerca de 0.03%, esto es diez veces menos. Igualmente hay que recordar que gran parte de los fenómenos que ocurren en el tratamiento térmico del material son afectados por la composición, por lo que puede ser el caso de que el máximo contenido de austenita retenida para este material se diera a una temperatura ligeramente mayor que 350°C.

De los cambios mencionados, se propone que la composición de carbono de la ferrita es la variable que afecta en mayor medida los resultados de la velocidad de corrosión instantánea que se obtuvieron.

De acuerdo con lo anterior puede explicarse el porqué las muestras tratadas a 350°C tienen una velocidad de corrosión ligeramente mayor que las de 380°C. Las muestras tratadas a 350°C, al igual que todas, experimenta una ligera variación de +/- unos cuantos grados de temperatura debido a que el termostato del baño debe reajustarse a la temperatura deseada, por lo que solo en este caso (350°C), por ser la temperatura de transición, puede esperarse que el contenido de carbono sea ligeramente mayor.

El comportamiento que experimenta el potencial de corrosión del material coincide de manera adecuada con las fracciones de las fases presentes en la matriz a cada temperatura de tratamiento: de acuerdo con la fig.4.2, a bajas temperaturas una fracción de austenita baja y una fracción de ferrita alta, alrededor de los 350°C se tiene el máximo de austenita y por tanto el mínimo de ferrita, y a 380°C desciende de nuevo la fracción de austenita, describiendo así un comportamiento de campana similar al del potencial de corrosión. Es decir, el potencial de corrosión es directamente proporcional a la fracción de austenita, e inversamente proporcional a la fracción de ferrita acicular.

## **CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES**

Se presenta un cambio súbito en la velocidad de corrosión instantánea del material, este cambio está asociado con la temperatura de tratamiento, independientemente del tiempo del mismo.

Las muestras con una matriz de ausferrita inferior (290 y 320°C) presentan velocidades de corrosión semejantes a la del material base, aproximadamente 10 mpy.

Las muestras con una matriz de ausferrita superior (350 y 380°C) presentan velocidades de corrosión de aproximadamente  $5E-4$  mpy, 4 órdenes de magnitud menor que las de los materiales tratados a bajas temperaturas.

Se propone que la velocidad de corrosión instantánea que presenta el material tratado coincide con la concentración de carbono en la ferrita acicular.

El potencial de corrosión que presenta el material tratado coincide con la fracción de cada una de las fases en la matriz a cada temperatura de tratamiento. El potencial de corrosión es directamente proporcional a la fracción de austenita, e inversamente proporcional a la fracción de ferrita acicular.

## BIBLIOGRAFÍA.

1. Metals Handbook Vol. 9 Corrosion  
ASM International; 9<sup>th</sup> Edition (1989)  
p566-571
2. Metals Handbook Vol. 1 Ferrous Alloys  
ASM International; 9<sup>th</sup> Edition (1989)  
p33-56
3. Metals Handbook Vol. 4 Heat Treatment  
ASM International; 9<sup>th</sup> Edition (1989)  
p104-116, 545-551
4. Environment –sensitive fracture of austempered ductile iron.  
L. Caballero, M. Elices, R. N. Parkins  
Corrosion; 2005, vol. 61 #1  
p51-57
5. Characteristics of duplex surface coatings on austempered ductile iron substrates.  
Cheng-Hsun Hsu, Jung-Kai Lu, Rung-Jie Tsai  
Surface coatings & technology; 2006, #200  
p5725-5732
6. Corrosion behavior and structure of surface layer formed on austempered ductile iron in concentrated sulphuric acid.  
H. Krawiec, B. Stypula, J. Stoch, M. Mikolajczyk  
Corrosion science; 2006, #48  
p595-607
7. Corrosion resistance of TiN/TiAlN-coated ADI by cathodic arc deposition.  
Cheng-Hsun Hsu, Ming-Li Chen, Kuei-Laing Lai  
Materials science & engineering; 2006, #A421  
p182-190
8. Hybrid silica sol-gel coatings on austempered ductile iron.  
Andrés Pepe, Pablo Galliano, Silvia Ceré, M. Aparicio, A. Duran  
Material Letters; 2005, #59  
p2219-2222

9. Ferrous physical metallurgy.  
Anil Kumar Sinha  
Butterworths; Boston, 1989  
p281-308, 474-484
10. Modern physical metallurgy.  
R. E. Smallman  
Butterworths; Boston, 1985  
p430
11. Fundamentos de metalurgia física.  
John D. Verhoeven  
Ed. Limusa; México 1987  
p525-535
12. Atlas of time-temperature diagrams for irons and steels.  
G. I. Vander Voort (Editor)  
ASM International, 1991  
p754-766
13. Physical metallurgy handbook.  
Anil Kumar Sinha  
McGraw-Hill; México, 2003  
p13.77-13.94
14. ASTM A897/ A897M-03: Standard specification for austempered ductile iron castings.  
Annual book of ASTM standards 2006, vol. 01.02  
ASTM International 2006  
p585-592
15. Ductile iron data (for design engineers).  
Ductile Iron Society.  
Ductile iron marketing group, 1998.  
Disponible en [www.ductile.org/](http://www.ductile.org/)
16. Bainite in steels.  
H. K. D. H. Bhadeshia  
Cambridge University Press (The institute of materials), 1992  
p1-5, 60, 169, 176-177, 387-393

17. Editorial: Misconceptions and misnomers.  
F. Mansfeld  
Corrosion; 2005, Vol. 61 #11  
p1019-1021
18. Polarization resistance method for determination of instantaneous corrosion rates.  
J. R. Scully  
Corrosion; 2000, Vol. 56 #2  
p199-218
19. Effect of microstructure on corrosion of steels in aqueous solutions containing carbon dioxide.  
S. Al-Hassan, B. Mishra, D. L. Olson, M. M. Salama  
Corrosion; 1998, Vol. 54 #6  
p480-491
20. Statistical analyses of field corrosion data for ductile cast iron pipes buried in sandy marine sediments.  
F. Kajiyama, Y. Koyama  
Corrosion; 1997, Vol. 53 #2  
p156-162
21. Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión.  
Editor: Juan Genescá Llongueras  
Facultad de Química, UNAM; 2002  
p28-51
22. Tres métodos para evaluar una velocidad de corrosión.  
Yunni Meas Vong, Walter López Gonzáles, Patricia Rodríguez López, Javier Ávila Mendoza, Joan Genescá Llongueras  
Ingeniería Hidráulica en México, enero-abril 1991  
p21-35
23. ASTM G59-97: Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance.  
Annual book of ASTM standards 2006, vol. 03.03  
ASTM International 2006  
p229-231

24. ASTM G3-89: Standard practice for convention applicable to electrochemical measurements in corrosion testing.  
Annual book of ASTM standards 2006, vol. 03.03  
ASTM International 2006  
p27-35
25. Fracture and fracture toughness of cast irons.  
W. L. Bradley, M. N. Srinivasan  
International Materials Reviews, 1990; Vol. 35 No. 3  
p129-159
26. Estimation of the amount of retained austenite in austempered ductile irons using neural networks.  
M. A. Yescas, H. K. D. H. Bhadeshia, D. J. MacKay  
Material science and engineering; 2001, #A311  
p162-173
27. Formation of bainite in ductile iron.  
A. Kutsov, Y. Taran, K. Uzlov, A. Krimmel, M. Evsyukov  
Material science and engineering; 1999, #A273-275  
p480-484
28. Development of austenite free ADI (austempered ductile iron).  
Susil K. Putatunda, Sharath Kesani, Ronald Tackett, Gavin Lawes  
Material science and engineering; 2006, #A435-436  
p112-122
29. Model for the maximum fraction of retained austenite in austempered ductile iron.  
M. A. Yescas, H. K. D. H. Bhadeshia  
Material science and engineering; 2002, #A333  
p60-66
30. Investigation into mechanical properties of austempered ductile cast iron (ADI) in accordance with austempering temperature.  
Yoon-Jun Kim, Hocheol Shin, Hyounsoo Park, Jong Dea Lim  
Materials Letters; 2008, #62  
p357-360



31. Investigating the machinability of austempered ductile irons having different austempering temperatures and times.  
M. Cemal Cakir, Yashya Isik  
Materials and design; 2007  
doi:10.1016/j.matdes.2007.04.002
32. The austempering study of alloyed ductile iron.  
Olivera Eric, Milan Jovanovic, Leposava Sidanin, Dragan Rajnovic, Slavica Zec  
Materials and design; 2006, #27  
p617-622
33. Strain induced martensite in ADI alloys.  
J. L. Garin, R. L. Mannheim  
Journal of materials processing technology; 2003, #143-144  
p347-351
34. Effects of successive austempering on the tribological behavior of ductile cast iron.  
M. Nili Ahmadabadi, H. M. Ghasemi, M. Osia  
Wear; 1999, #231  
p293-300
35. Carbon content of austenite in austempered ductile iron.  
L. C. Chang  
Scripta Materialia; 1998, Vol. 39, No. 1  
p35-38
36. Symposium: Transformation and hardenability in steels.  
Editado por Climax molibdenum company of Michigan y la Universidad de Michigan  
p69-130
37. An X-Ray and metallographic study of an austempered ductile cast iron.  
K. B. Rundman, R. C. Klug  
AFS Transactions; 1982  
p499-508
38. On the terminology and structure of ADI.  
B. V. Kovacs  
AFS Transactions ; 1994  
p417-420

39. Elements of X-ray diffraction.  
Bernard Dennis Cullity, Stuart R. Stock  
Prentice-Hall, New Jersey; 3a ed., 2001  
p123-166, 347-355, 633-656.
40. Desarrollo y caracterización de fundiciones nodulares austemperizadas recubiertas con zinc mediante proyección térmica.  
Mónica Martínez Flores  
Tesis de maestría, IIM-UNAM 2007
41. Desarrollo y caracterización de fundiciones nodulares austemperizadas recubiertas por níquelado químico.  
Rodrigo Eduardo Torres Castellanos  
Tesis de maestría, IIM-UNAM 2007
42. Corrosion rate and etch structures of aluminium, effect of heat treatment and impurities.  
B. Roald, M.A. Streicker  
Journal of electrochemical society 1950  
p283.