



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
QUÍMICA – METALURGIA

EFFECTOS DE UN POSTRATAMIENTO TÉRMICO EN ACEROS
MICROALEADOS EXPERIMENTALES

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
JESUS ISRAEL BARRAZA FIERRO

TUTOR:
Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanes, Facultad de Química-Instituto de Ciencias
Físicas, UNAM

COMITÉ TUTOR:
Dr. Osvaldo Flores Cedillo, Instituto de Ciencias Físicas, UNAM
Dr. Sergio Alonso Serna Barquera, Programa de Maestría y Doctorado en
Ingeniería.

MÉXICO, D. F. JUNIO 2015



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. Marco Aurelio Ramírez Argaez
Secretario: Dr. José Gonzalo González Rodríguez
Vocal: Dr. Marco Antonio Espinosa Medina
1^{er.} Suplente: Dr. Homero Castañeda López
2^{do.} Suplente: Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanes

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México y el departamento de Ingeniería Química y Biomolecular de la Universidad de Akron, EUA.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanes

FIRMA

Agradecimientos

A la tierra y pueblo de México esplendido con nosotros, sus habitantes, porque sin sus impuestos mi educación no hubiera sido posible, la escuela no es publica es pagada por ustedes y los recursos naturales existentes.

Al posgrado de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México en su área de Química y disciplina Metalurgia por la educación doctoral.

Al departamento de Ingeniería Química y Biomolecular de la Universidad de Akron por su disposición al uso de su infraestructura para alcanzar parte importante de este trabajo doctoral.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de Doctorado (No. 170811).

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el complemento de beca debido a la movilidad al extranjero.

Al apoyo brindado por el proyecto de investigación de Ciencia Básica, CB-178777, del CONACYT.

A la Dirección General de Asuntos de Personal Académico (DGAPA), de la UNAM, por el apoyo brindado por el proyecto del "Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), No. IN118714.

Al Dr. Bernardo Campillo Illanes por su apoyo académico, personal y de interés en momentos agrios del doctorado. Un gran honor ser su alumno, una persona que de verdad ayuda a sus tesis.

Al Dr. Homero Castañeda López por apoyo académico, personal, de recursos en la experimentación de este trabajo, sugerencias en los detalles en las prácticas experimentales y oportunidades de crecimiento.

Al Dr. Marco Aurelio Ramírez Arguez por su tiempo para hacer una revisión a fondo y exhaustiva de este trabajo doctoral, sus sugerencias mejoraron en forma sustancial este manuscrito.

Al Dr. Marco Antonio Espinosa por su tiempo dedicado a revisar esta tesis, apoyar en la escritura de trabajos científico y el tiempo invertido en su traslado para estar en la defensa de este trabajo.

Al Dr. José Gonzalo González Rodríguez por su tiempo en revisar este trabajo y su disposición en trasladarse al lugar de defensa de este trabajo.

Dedicatorias

A mi señora madre María del Carmen F. que ha guiado mi vida, me ha ayudado en los momentos difíciles, me ha dado su amor sin a veces merecerlo. Gracias por darme consejos para el buen vivir y valores sólidos haciéndome una persona de bien y feliz.

A mi señora suegra María de la Luz C. por su apoyo incondicional en todo momento, su entusiasmo ante la vida, siempre con actitud positiva viendo las cosas de la mejor manera cada día enseñándome a reír de los problemas. Gracias.

A mi señor suegro M. en E. Efraín G. por su apoyo incondicional, sus consejos para la vida y minuciosa atención en los detalles de este trabajo.

A mi esposa,

M. en Psic. Luz Itzel G. C., amor de mi vida, te agradezco el dejarte amar, tu apoyo sin condiciones, tu fe en mí, la paz que me brinda tu regazo, tus sonrisas, las pláticas interminables de todo y de nada, eternamente, gracias por ser tú. Es un honor dedicarme a ti en alma, cuerpo y corazón. Eres el eje más importante en mí existir, mi única inspiración.

Jesús Barraza

ÍNDICE

ABSTRACT	III
JUSTIFICACIÓN.....	IV
PREFACIO	VI
HIPÓTESIS	VIII
OBJETIVO GENERAL	VIII
OBJETIVOS PARTICULARES	VIII
1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Desarrollo de los aceros microaleados.....	1
1.2 Tipos de precipitados en los aceros microaleados	3
1.3 Tratamientos Termomecánicos	6
1.4 Tratamientos Térmicos.....	7
1.4.1 Tratamiento térmico de revenido.....	8
1.4.1.1 Reacción de envejecido en el revenido	9
1.4.1.2 Primera etapa de revenido	9
1.4.1.3 Segunda etapa de revenido	9
1.4.1.4 Tercera etapa de revenido	9
1.4.1.5 Cuarta etapa de revenido.....	10
1.4.1.6 Quinta etapa de revenido	10
1.5 Soluciones NS para simulación de corrosión de tuberías enterradas	10
1.6 Definición de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (SCC)	12
1.7 Tipos de prueba para la evaluación de corrosión bajo esfuerzo.	13
1.7.1 Pruebas a carga constante con probetas sin muescas.....	13
1.7.2 Pruebas a carga constante con muestras preagrietadas.....	13
1.7.3 Pruebas de baja velocidad de deformación.....	15
1.8 Evaluación de la susceptibilidad de SCC	17
1.9 Aplicación de técnicas electroquímicas en ensayos de SCC.....	17
1.9.1 Ruido electroquímico.....	17
1.9.2 Curvas de polarización.....	18
1.9.3 Impedancia electroquímica	19
1.9.4 Modulación de frecuencia electroquímica.....	20

1.10	Modelos usados en la interpretación de resultados de Impedancia Electroquímica	21
1.11	Información actualizada de los parámetros a investigar en este trabajo doctoral ..	22
2	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	27
2.1	Materiales	27
2.2	Tratamientos termomecánicos y postratamiento térmico (revenido).....	28
2.3	Microscopía Óptica.....	29
2.4	Determinación de fases en los aceros después de los tratamientos termomecánicos	29
2.5	Imágenes de microscopía electrónica de barrido.....	30
2.6	Microscopía electrónica de Transmisión.....	30
2.7	Ensayos de dureza y tensión	30
2.8	Ensayos de corrosión sin tensión a tiempos cortos	31
2.9	Ensayos de corrosión sin tensión para los aceros A y C a tiempos largos	32
2.10	Ensayos de baja velocidad de deformación (SSRT).....	33
2.11	Monitoreo por impedancia electroquímica en los ensayos de tensión de baja velocidad de deformación	33
2.12	Formulación matemática	34
3	RESULTADOS Y ANÁLISIS	42
3.1	Precipitados sólidos	42
3.2	Resultados de Microscopía Óptica	45
3.3	Resultado de Ataque de Color	45
3.4	Caracterización por medio de Microscopía Electrónica de Barrido	46
3.5	Tamaño de la distribución del Grano.....	47
3.6	Caracterización por medio de Microscopía Electrónica de Transmisión	49
3.7	Resultados de dureza y tenacidad	50
3.8	Resultados electroquímicos-Curvas de polarización en medios con burbujeo permanente de N ₂	53

3.9	Resultados electroquímicos-Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en medios con burbujeo permanente de N ₂	54
3.10	Ensayos de corrosión sin tensión con burbujeo de 5%CO ₂ -95%N ₂	58
3.11	Resultados de las pruebas de baja velocidad de deformación	59
3.12	Resultados de Impedancia Electroquímica obtenidos en las pruebas de SSRT	61
3.13	Resultados del modelado de líneas de transmisión.....	65
3.14	Reacciones químicas en un sistema de corrosión bajo esfuerzo en soluciones con pH cercano al neutral.....	68
4	CONCLUSIONES	71
5	BIBLIOGRAFÍA.....	73
6	ANEXO I DESCRIPCIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	78
7	ANEXO II TRABAJO PUBLICADO CON LOS RESULTADOS DEL PROYECTO DOCTORAL.....	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Cronograma de los eventos en el desarrollo de aceros microaleados.....	1
Figura 2. Productos de solubilidad de carburos y nitruros simples.....	5
Figura 3. Esquema del tratamiento de Rolado Controlado y las formas del grano austenítico	7
Figura 4. Esquema de tiempo de falla como una función del esfuerzo aplicado en probetas sin muescas en condiciones de corrosión bajo esfuerzo.....	13
Figura 5. Resultados típicos de SCC en probetas preagrietadas.....	14
Figura 6. (a) Presentación de parámetros de tensión en función de la velocidad de deformación para pruebas de SSRT, (b) Presentación de la reducción la relación de ductilidad en función de la velocidad de deformación en pruebas de SSRT.	16
Figura 7. Zonas de potencial en donde se puede dar el SCC [60].	19
Figura 8. (a) esquema del tratamiento termomecánico para el acero A. 7(b) esquema del tratamiento termomecánico para el acero B y 7(c) esquema del tratamiento termomecánico para el acero C.....	29
Figura 9. Medidas de la probeta ASTM usada en los ensayos de tensión.	31
Figura 10. Esquema de celda electroquímica.	32
Figura 11. Esquema del montaje de la celda usada para el monitoreo de impedancia en los ensayos de SSRT, las mordazas y la máquina de tensión fueron conectadas a tierra física.....	33
Figura 12. (a) Esquema de la línea de con una forma de prisma triangular, (b) Detalle de línea de transmisión para definir el sistema de ecuaciones diferenciales.....	35
Figura 13. Productos de solubilidad de carburos simples, nitruros simples y carbonitruro complejo titanio-niobio para el acero A.	43
Figura 14. (a) Constantes de solubilidad para los carbonitruros presentados en la Tabla 4 y (b) Solubilidad entre austenita, carbonitruro y nitruro de aluminio.	44
Figura 15. Microscopia óptica del acero bajo tres diferentes tratamientos termomecánicos.	45
Figura 16. Ataque a color de los tres aceros después de diferentes tratamientos termomecánicos. F representa ferrita, M martensita, B bainita y M/A martensita/austenita.	46
Figura 17. Microestructuras de los tres aceros obtenidos después de tres diferentes tratamientos termomecánicos. M representa martensita, F ferrita, B bainita y M/A martensita/austenita.....	47
Figura 18. (a) Acero A después del termomecánico, (b) Acero A templado a 400°C, (c) Acero A después del termomecánico en SEM y EDS resultado de un precipitado. (d) Acero B después del termomecánico, (e) acero B a 400°C por 300 min, (f) acero B	

después del termomecánico en SEM y EDS resultado de un precipitado, (g) acero C después del termomecánico, (h) Acero C templado a 400°C por 300 min.	50
Figura 19. Dureza de los tres aceros a diferentes tiempos de revenido (a) revenido a 200°C, (b) revenido a 400°C y (c) revenido a 600°C.....	51
Figura 20. Curva de esfuerzo-deformación para los tres aceros después de los diferentes tratamientos termomecánicos.	53
Figura 21. Curvas de polarización de los tres aceros en diferentes electrolitos. (a) 0.1M H ₂ SO ₄ y 3.5%NaCl, (b) 3M H ₂ SO ₄ y NS ₄ . El potencial es referido a un electrodo de calomel saturado (SCE por sus siglas en inglés)	54
Figura 22. Diagramas de impedancia para los tres aceros en diferentes electrolitos. (a) 0.1 M H ₂ SO ₄ , (b) 3M H ₂ SO ₄ , (c) NaCl y (d) NS ₄	55
Figura 23. Analogías eléctricas usadas en el ajuste de los datos de impedancia. (a) Circuito para un metal bajo corrosión, (b) Circuito para un metal con un capa de productos.....	56
Figura 24. Diagramas de Nyquist de los tres aceros en diferentes condiciones de templado (a) a 200°C, (b) a 400°C y (c) a 600°C.....	58
Figura 25. (a) Diagrama de Nyquist del acero A, (b) Diagrama de Nyquist del acero C inmersos en un solución 5%CO ₂ -95%N ₂	59
Figura 26. (a) Curva de tensión (SSRT) del acero A con y sin tratamiento de revenido y (b) Curva de tensión (SSRT) del acero C con y sin tratamiento de revenido. NT se refiere a las muestras no templadas.	61
Figura 27. Diagramas de Nyquist de las impedancias obtenidas durante los ensayos de SSRT. (a) Acero A templado a 200°C, (b) Acero A templado a 400°C, (c) Acero A templado a 600°C (d) Acero C templado a 200°C (e) Acero C templado a 400°C y (f) Acero C templado a 600°C.	64
Figura 28 Resultados de diferentes condiciones usadas en el modelo de Líneas de Transmisión. 7(a) Grafica de Nyquist con diferentes valores de R_w . 7(b) Diagrama de Nyquist para diferentes valores de ρ_s . 7(c) V_{int} dentro de la grieta con diferentes resistencias del electrolito. 7(d) I_{int} dentro de la grieta con diferentes valores de resistividad. 7(e) Diferentes V_m aplicados en la boca de la grieta y su perfil dentro de la grieta.	67
Figura 29. Diagrama de estabilidad Potencial vs pH para el sistema Fe-H ₂ O-CO ₂	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición química de las soluciones NS.....	11
Tabla 2. Velocidades de deformación típicas para promover SCC en diferentes aleaciones.	16
Tabla 3. Composición química de los aceros en por ciento en peso.	28
Tabla 4. Estequiometrías de los carbonitruros complejos de niobio-titanio en la zona austenítica para la composición química del acero de este trabajo.....	42
Tabla 5. Distribución del tamaño de grano en para los tres materiales después de 10 minutos de revenido.....	49
Tabla 6. Distribución del tamaño de grano en para los tres materiales después de 300 minutos de revenido.....	49
Tabla 7. Resistencia al transporte de carga obtenida de los circuitos equivalentes de la Figura 23(a) y (b).....	56
Tabla 8. Resistencia a la transferencia de carga obtenida con el circuito equivalente en la Figura 23(a) para las muestras templadas durante 300 minutos en 3M H ₂ SO ₄	57
Tabla 9 Expresiones de impedancia para algunos elementos eléctricos.....	81

LISTA DE SÍMBOLOS EN ORDEN DE APARICIÓN EN EL TRABAJO

E_{corr}	Potencial de corrosión
E_{pp}	Potencial primario de pasivación
E_{pit}	Potencial de picado
E_{prot}	Potencial de protección
i	densidad de corriente electroquímica
K	Concentrador de esfuerzos
$\frac{da}{dt}$	Velocidad de avance de grieta
σ	Esfuerzo aplicado
ϵ_{fm}	Elongación máxima en el medio agresivo
ϵ_{fi}	Elongación máxima en el medio inerte
T_{fm}	Tiempo de ruptura de la pieza en medio agresivo
T_{fi}	Tiempo de ruptura en la pieza en medio inerte
R_{am}	Reducción de área en medio agresivo
R_{ai}	Reducción de área en medio inerte
T	espesor de grieta
W	Ancho de grieta
L	Longitud de grieta
I	Corriente que entra en la boca de la grieta
i_{s}	Corriente en la solución
i_{m}	Corriente en el metal
V_{int}	Voltaje de la interfase pared grieta/electrolito dentro de la grieta
I_{int}	Corriente de interfase pared grieta/electrolito dentro de la grieta
V_{m}	Potencial interior en el metal
V_{s}	Potencial interior en la solución
Z	Impedancia en la pared de la grieta
R_{s}	Resistencia de la solución dentro de la grieta
R_{m}	Resistencia eléctrica en el metal

I'	Corriente en la punta de la grieta
Z'	Impedancia en la punta de la grieta
Z_p	Impedancia de un poro obtenida por la solución analítica
a (14).	Relación de $\frac{R_m + R_s}{Z'}$ encontrada en la solución analítica, ecuación (14).
β (14).	Relación de $\frac{R_m + R_s}{Z}$ encontrada en la solución analítica, ecuación (14).
B	$\cosh(\beta^{1/2}L)$ encontrado en la solución analítica de un poro, ecuación (14).
C	$\sinh(\beta^{1/2}L)$ encontrado en la solución analítica de un poro, ecuación (14).
n_a	Símbolo que representa diferentes variables a sustituir por las diferencias finitas
n	Número total de elementos de diferencias finitas
k	Índice para señalar elemento de las diferencias finitas
h	Longitud de cada elemento de la diferencia finita
$U^k = 1 + \frac{Z^{k+1} - Z^{k-1}}{4Z^k}$	Coficiente del sistema de ecuaciones (17), (18) y (19).
$W^k = 2 + \left(\frac{R_s^k + R_m^k}{Z_k} \right) h^2$	Coficiente del sistema de ecuaciones (17), (18) y (19).
$X^k = 1 - \frac{Z^{k+1} - Z^{k-1}}{4Z^k}$	Coficiente del sistema de ecuaciones (17), (18) y (19).
$Y_s^k = \frac{R_s^k h^2}{Z^k} I$	Término resultante en la ecuación (17)
$Y_m^k = \frac{R_m^k h^2}{Z^k} I$	Término resultante de la ecuación (18).
$V_s^k = \frac{i_s^k h (R_s^{k+1} - R_s^{k-1})}{2}$	Potencial interior para el k-esimo elemento en la solución.
$V_m^k = \frac{i_m^k h (R_m^{k+1} - R_m^{k-1})}{2}$	Potencial interior para el k-esimo elemento en el metal.

A_x	Área transversal de la grieta en función de la longitud de grieta.
dS	Diferencial de superficie en función de la longitud de grieta.
θ	Mitad del ángulo en la punta de la grieta.
j	representa a $\sqrt{-1}$
ω	Frecuencia angular
Z_b^n	Impedancia de la punta de la grieta en el elemento n de la línea de transmisión
R_b	Resistencia de transferencia de carga en la punta de la grieta.
Q_b	Pseudo-capacitancia del elemento de fase constante en la punta de la grieta
n_b	Coefficiente del elemento de fase constante en la punta de la grieta.
Z_w^k	Impedancia en el k-esimo elemento en la pared de la grieta
R_w	Resistencia de la pared de la grieta
Q_w	Pseudo-capacitancia en la pared de la grieta
n_w	Coefficiente del elemento de fase constante en la pared de la grieta
R_s^k	Resistencia de la solución en el k-esimo elemento
ρ_s^k	Resistividad del electrolito en el k-esimo elemento
R_m^k	Resistencia del metal en el k-esimo elemento
ρ_m^k	Resistividad del metal en el k-esimo elemento
g	Valor numérico para la resistividad de electrolito
Z_T	Impedancia total de la línea de transmisión
Z_{net}^k	Impedancia agrupada del k-esimo elemento
h^k	Intervalo de diferencia finita en el k-esimo elemento
R_{ct}	Resistencia a la transferencia de carga
R_{pl}	Resistencia de la capa de productos
CPE_{dl}	Elemento de fase constante de la doble capa electroquímica
Q_{dl}	Pseudo-capacitancia de la doble capa electroquímica
n_{dl}	Exponente para elemento de fase constante de la doble capa electroquímica

CPE_{pl}	Elemento de fase constante de la capa de productos
Q_{pl}	Pseudo-capacitancia de la capa de productos
n_{pl}	Exponente para elemento de fase constante en la capa de productos
R_p	Resistencia a la polarización
En los diagramas de Nyquist	
Z'	Parte real de la impedancia (ver sección 6)
Z''	Parte imaginaria de la impedancia (ver sección 6)

Resumen

En este trabajo, los efectos de un tratamiento térmico de revenido en las propiedades mecánicas y de corrosión fueron obtenidos en aceros microaleados de bajo carbono. Los aceros fueron procesados por medio de tratamientos termomecánicos, mientras su composición química es experimental, es decir, no existe comercialmente.

Los tratamientos termomecánicos dieron como resultado tres diferentes microestructuras con distinto comportamiento mecánico y de corrosión. La microestructura del acero A con 56% de martensita y 32% de bainita presentó alta resistencia, pero mediana ductilidad. La microestructura del material C con 95% de ferrita y 3% martensita/austenita tuvo una baja resistencia y alta ductilidad. Finalmente, la microestructura B con 98% bainita 2% martensita/austenita resultó en alta resistencia y ductilidad. Por otro lado, el comportamiento de corrosión obtenido en soluciones de 0.1M H_2SO_4 , 3M H_2SO_4 , 3.5%NaCl y NS_4 fue muy similar para las tres microestructuras, si se comparan los resultados obtenidos por medio de curvas de polarización, mientras el comportamiento tiene pequeñas diferencias en soluciones de 0.1M y 3M de H_2SO_4 por medio de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

Posteriormente, un tratamiento de revenido fue aplicado para redistribuir las fases en las tres microestructuras obtenidas. Se observó que las microestructuras no tuvieron un cambio en apariencia por medio de microscopia electrónica de barrido. Sin embargo, se muestra en los ensayos de dureza que la microestructura cambió de alguna manera. Estos cambios fueron asociados a la granulometría de las microestructuras a través de análisis de imágenes y medidas de frecuencia en la distribución de los tamaños de grano. Los resultados son una buena propuesta al ligero cambio observado en la microscopia electrónica de barrido.

Adicionalmente, muestras de tensión fueron maquinadas para ser sometidas a ensayos de corrosión bajo esfuerzo por medio de la técnica de baja velocidad de deformación. Las muestras de los aceros A y C usadas en estos ensayos fueron revenidas a diferentes temperaturas durante 300 minutos. Lo anterior fue debido a que son las piezas que tuvieron los comportamientos más extremos en los ensayos de corrosión sin esfuerzo. Al medio corrosivo se le conoce como “ambiente con pH cercano a la neutralidad” y dentro de la delimitación de las condiciones experimentales para este medio se hace necesario un burbujeo permanente con una mezcla 5% CO_2 -95% N_2 .

El monitoreo de corrosión en las pruebas de corrosión bajo esfuerzo fue obtenido por medio de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Lo anterior debido a que fue la metodología que registró las pequeñas influencias de la microestructura en el comportamiento de corrosión en los ensayos sin tensión. Más aún, para explorar la aplicación de esta técnica como base de detección de los fenómenos que ocurren dentro de una grieta producida por el fenómeno de corrosión bajo esfuerzo. Los resultados fueron los siguientes: la microestructura del acero A tiene una menor resistencia de corrosión que la del acero C cuando los materiales se someten a corrosión bajo esfuerzo en ambiente de pH cercano a la neutralidad. Mientras que las muestras revenidas mejoran su resistencia con respecto a muestras templadas. En esta metodología es importante mencionar que al aplicar la técnica de Impedancia Electroquímica a las pruebas de baja velocidad de deformación, las muestras no fueron aisladas

eléctricamente de las mordazas de la máquina de tensión, algo que no ha sido común en investigaciones previas.

Complementariamente, un modelo de líneas de transmisión fue desarrollado para obtener características electroquímicas dentro de la grieta en fenómenos de corrosión bajo esfuerzo. Por último, algunas de las reacciones de precipitación en el sistema fueron propuestas basadas en argumentos de metaestabilidad y equilibrio termodinámico local.

Abstract

In this work, the effects of a tempering heat treatment on the mechanical and corrosion behavior of low carbon microalloyed steels were acquired. The steels were produced by casting, and then they were processed by thermomechanical treatments. These steels have a non-commercial chemical composition due to they are experimental materials.

Three different microstructures were resulted from the thermomechanical treatments. The microstructures had different mechanical and corrosion behavior. The microstructure of steel A that was made up of 56% of martensite and 32% of bainite had high resistance, but medium ductility. The microstructure of the material C, which was comprised of 95% of ferrite and 3% martensite/austenite, had low resistance and high ductility. The case of the microstructure of steel B included 98% bainite and 2% martensite/austenite; this combination resulted in high resistance and ductility. In contrast, the corrosion behavior recorded in 0.1M H₂SO₄, 3 M H₂SO₄, 3.5w.%NaCl, and NS₄ solutions was very similar for the three microstructures in the polarization results, while the corrosion performance had little differences in 0.1 M and 3M H₂SO₄ solutions for the three materials in the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) results.

Subsequently, a tempering heat treatment was applied to redistribute the phases in the three microstructures. The image analysis, which was done by scanning electron microscopy (SEM), did not show any important modification of the microstructures. However, the hardness results had increments and decrements with the tempering time and temperature due to a microstructure change. These hardness variations were associated with grain size measurements and frequency distribution of the grain size. This latter was a good proposal to the low change obtained in the SEM images.

In addition, tension samples were manufactured with the purpose of being tested in Stress Corrosion Cracking (SCC) by means of the Slow Strain Rate Testing (SSRT). The samples of steel A and C were tempered at 300 minutes and at different temperatures, due to they were the samples with the most opposite behavior in the corrosion testing without strain. The conditions of the electrolyte are near neutral pH (NNpH), it means a chemical composition of the solution is known as NS₄ with a permanent bubbling of a mixture of 5%CO₂-95%N₂ and pH≈7.

The corrosion monitoring in the NNpH SCC was done through EIS because of this technique recorded the low effect of the microstructure on the corrosion behavior in the testing without strain. In addition, the idea to use EIS like a prediction method in the crack nucleation and growing in NNpH SCC wanted to be explored. The results showed the steel A microstructure had lower corrosion resistance than the steel C one when both materials were in NNpH SCC. Furthermore, the tempered samples improved their corrosion resistance in comparison with the quenched ones. It is important to note that EIS was applied without any electrical isolation between the samples and the tension machine grips in this assessment, something that has not been commonly done in previous research.

Complementary, a Transmission Line Model was developed to obtain electrochemical features inside the crack under NNpH SCC. Finally, some precipitation reactions on the steel surface were proposed based on metastability and local thermodynamic equilibrium.

Justificación

El acero es una aleación constituida de una base de hierro combinado con carbono, manganeso y otros elementos. Dichos elementos pueden estar en cantidades mínimas o significativas según las propiedades mecánicas finales requeridas para el material en su aplicación. Los aceros han sido clasificados de ciertas maneras, por ejemplo composición química y resistencia mecánica. La composición química del acero como medio de clasificación dice que un acero es bajo carbono si la proporción del mismo es $<0.2\%$ en peso; medio carbono si está entre 0.2 y 0.5% y alto carbono si es $>0.5\%$. Los aceros de bajo carbono son usados en diferentes aplicaciones como explotación de petróleo y gas, producción de gasolina, materiales estructurales, distribución de energía eléctrica, entre otros. Dichas aplicaciones son resultado de las altas propiedades mecánicas del acero de bajo carbono, de su bajo precio relativo a otros materiales y de su alta disponibilidad. Las propiedades mecánicas son importantes, y como se menciona otra forma de clasificar el acero es a través de su esfuerzo de fluencia. Sin embargo, la composición química y la microestructura no son tomadas en cuenta en este tipo de clasificación. No es óptimo sólo considerar las propiedades mecánicas como un criterio en la selección de aceros porque la ingeniería de materiales está basada en la correlación entre materiales, procesamiento y aplicación. La microestructura, la composición química y el comportamiento químico (corrosión) están incluidos dentro de la categoría de material, mientras los tratamientos térmicos, laminado, tratamientos termomecánicos y otros están considerados dentro del criterio de procesamiento.

En el procesamiento de aceros, grandes avances han sido hechos en años recientes. Uno de ellos son los tratamientos termomecánicos, los cuales son una combinación de dos procesos industriales: laminado y tratamiento térmico. Como resultado de esta combinación, alta resistencia y tenacidad del acero son obtenidas. La resistencia ha sido mejorada debido a la recristalización dinámica en altas temperaturas durante el procesamiento termomecánico (700 a 1250°C), implicando un refinamiento de grano que a su vez incrementa el esfuerzo de fluencia, manteniendo una alta ductilidad. Siguiendo la dependencia entre materiales y procesamiento, se han obtenido correlaciones entre microestructura y propiedades mecánicas de aceros con composición química comercial, sometidos a tratamientos termomecánicos.

Por otro lado, los tratamientos térmicos de templado y revenido son aplicados en materiales producidos a través de tratamientos termomecánicos industriales. El templado es un tratamiento térmico usado para mejorar la resistencia del acero por medio de un calentamiento por encima de la temperatura de austenización, seguido de un enfriamiento en extremo rápido a temperatura ambiente o menor, mientras que el revenido es un tratamiento térmico aplicado para ajustar dureza y tenacidad de estructuras metálicas. El proceso de revenido comprende cuatro etapas en los aceros al carbono donde la microestructura recobra su estado de equilibrio. El templado y revenido de aceros comerciales con composiciones químicas típicas han sido previamente estudiados, por lo que relaciones de microestructura y comportamiento mecánico son actualmente conocidas.

Ya se estableció que el acero de alta resistencia y bajo carbono es usado ampliamente por sus propiedades mecánicas, pero tiene baja resistencia a la corrosión. La degradación del acero tiene consecuencias negativas para la economía, el ambiente y la seguridad humana. Así que el control de la corrosión necesita ser direccionado con algunos métodos

como la selección de materiales basado en el desempeño en un ambiente en específico (corrosión). Muchos estudios han sido hechos para correlacionar las propiedades mecánicas con microestructura. Sin embargo, estudios correlacionando la microestructura con el comportamiento de corrosión no han sido obtenidos ampliamente, o al menos en la misma cantidad que los primeros. Se ha observado que la microestructura puede afectar el proceso de la corrosión en diversas maneras, como el desarrollo de películas de carbonato, su porosidad, su adherencia, los sitios catódicos de adsorción, intermediarios anódicos y la corrosión bajo esfuerzo.

Lo anteriormente descrito hace notar la necesidad de caracterizar y encontrar relaciones entre microestructura, propiedades mecánicas y de corrosión de aceros con nuevas composiciones químicas. Por lo que en este trabajo, esas necesidades fueron establecidas para aceros experimentales. Estos fueron producidos y después tratados termomecánicamente. Como resultado, microestructuras, resistencias y comportamientos de corrosión específicos fueron caracterizados. Posteriormente, los materiales fueron modificados por medio de revenido. De la misma manera, el comportamiento de corrosión fue caracterizado por técnicas en el dominio del tiempo y la frecuencia. Adicionalmente, la técnica de Impedancia Electroquímica fue usada en fenómenos de corrosión bajo esfuerzo, los resultados fueron asociados cuantitativamente a un modelo de líneas de transmisión, el cual contempla una resistencia del electrolito variable dentro de la grieta. Esta suposición no ha sido usada ampliamente en planteamientos matemáticos de corrosión bajo esfuerzo.

Prefacio

Tres aceros fueron producidos con una composición química experimental. Este tipo de composición se acerca en algunos de sus elementos a los contenidos de aceros comerciales, pero otros no como el Mo, Ni y Cr. El objetivo es sugerir una composición química estándar para la obtención de productos en lámina que se ajuste a una gran cantidad de aplicaciones con sólo modificar los procesos intermedios (termomecánicos y tratamientos térmicos posteriores) según las propiedades mecánicas finales requeridas. En este trabajo, se obtuvieron tres microestructuras diferentes por la naturaleza de sus microconstituyentes. Dos de ellas tienen un comportamiento mecánico parecido después de los tratamientos termomecánicos y otra con una resistencia menor a las dos primeras. Para obtener más información de la gama de propiedades, se escogió al templeado como tratamiento térmico adicional debido a que es más que común para ajustar propiedades mecánicas finales. Más aún, para que el trabajo no fuera sólo una proposición de caracterización se enlazó el comportamiento mecánico con el de corrosión de las diferentes microestructuras, algo que se hace pocas veces en aceros. Lo anterior puede ser asociado a la poca resistencia a la corrosión que tiene el acero sin ningún tipo de paliativo que sirva para mitigar el ataque del medio ambiente. Sin embargo, se encontró que la microestructura, sí puede afectar los resultados de corrosión. Para tener algo de innovación se propuso el estudio de corrosión bajo esfuerzo en un ambiente de pH neutral con la finalidad de mostrar que la composición química propuesta en este trabajo puede ser usada en la fabricación de ductos que sufren este fenómeno. Para terminar, un modelo de líneas de transmisión, una forma más precisa de interpretar los datos obtenidos por la técnica de impedancia electroquímica que métodos más simples, se hizo para mostrar detalles teóricos del comportamiento de las grietas y que podrían ser previstos por Impedancia Electroquímica.

Las actividades descritas anteriormente de forma muy somera, llevaron a organizar este trabajo de la siguiente manera.

En la sección 1 de introducción, se muestran los detalles generales de los aceros microaleados, los precipitados que mejoran la resistencia en un tratamiento termomecánico, descripción general de los tratamientos termomecánicos, el revenido en aceros al carbono. Adicionalmente, para enlazar la información mecánica con los procesos de corrosión se hace una explicación de los electrolitos usados, la definición de corrosión bajo esfuerzo y las técnicas para evaluar aspectos mecánicos y de corrosión.

En la sección 2 de desarrollo experimental, se hace la descripción detallada de los métodos, del equipo experimental usado y como parte importante se presentan los fundamentos del modelo matemático de líneas de transmisión.

En la sección 3 de presentación y análisis de datos, se hace la explicación de los resultados para cada paso seguido en este trabajo.

En la sección 4, se presentan las conclusiones.

En la sección 5, se tienen todas las fuentes bibliográficas consultadas en este trabajo.

En la sección 6, se hace un apéndice explicando en forma detallada de la técnica de corrosión de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

En la sección 7, se muestra el trabajo publicado con los resultados de este proyecto doctoral.

Hipótesis

Microestructuras obtenidas por diferentes tratamientos termomecánicos y un postratamiento térmico partiendo de una única composición química tendrán diferentes comportamientos mecánicos, de corrosión y de corrosión bajo esfuerzo.

Objetivo general

Obtener los efectos de un postratamiento térmico (revenido) en aceros con composición química experimental en diferentes propiedades mecánicas, de corrosión y de corrosión bajo esfuerzo.

Objetivos particulares

- Determinar teóricamente los precipitados principales que se obtienen en los tratamientos termomecánicos debido a la composición química experimental.
- Cuantificar las fases después de los tratamientos termomecánicos por medio de métodos de metalografía sencillos y asociarlas las mismas al comportamiento de esfuerzo-deformación de los aceros.
- Caracterizar la dureza, tensión y comportamiento de corrosión de los aceros después de los tres tratamientos térmicos del acero de bajo carbono con composición química experimental.
- Caracterizar el comportamiento de la corrosión del acero de composición experimental después de un tratamiento térmico de revenido por medio de Impedancia Electroquímica. La caracterización contempla la relación entre microestructura y comportamiento macroscópico de corrosión.
- Obtener el comportamiento de corrosión bajo esfuerzo de los aceros A y C, por medio de un arreglo experimental donde la técnica de Impedancia Electroquímica sea aplicada sin aislar las mordazas de la máquina de tensión de la muestra.
- Crear un modelo matemático basado en líneas de transmisión que considere el cambio de resistencia del electrolito dentro de una grieta.
- Proponer las reacciones químicas asociadas a productos de corrosión en fenómenos de corrosión bajo esfuerzo en ambientes de pH casi neutral, lo anterior basado en criterios de metaestabilidad y equilibrio termodinámico local.

1 Introducción

1.1 Desarrollo de los aceros microaleados

Los aceros microaleados son materiales metálicos base Fe con adiciones de Nb, Ti y V en concentraciones menores a 0.1% en peso. Estas adiciones provocan un refinamiento de grano y un reforzamiento por precipitación. Los elementos microaleantes pueden estar individualmente o en combinación con otros, tales como Al, B y aquéllos convencionales de la manufactura en aceros. El efecto de los elementos microaleantes es determinado fuertemente por las variables de los tratamientos térmicos y termomecánicos. Las concentraciones de elemento microaleante pueden incrementar el esfuerzo de fluencia conservando buenas ductilidades, es decir, alta resistencia con alta tenacidad.

A partir del descubrimiento de los aceros microaleados hasta su implementación en la práctica transcurrieron varias situaciones que aceleraron este proceso, a saber diferentes eventos sociales, avances tecnológicos en los procesos de aceración y factores económicos. Estas situaciones se resumen a continuación y se muestran en la Figura 1.

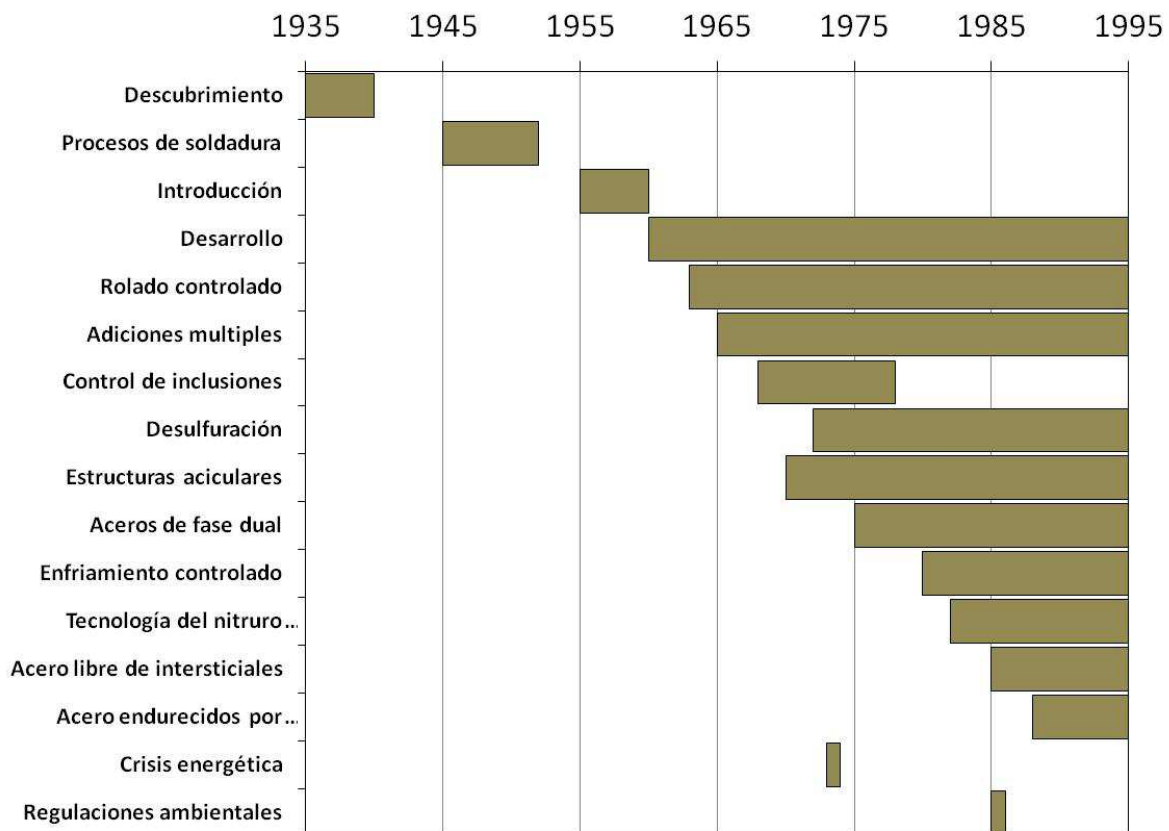


Figura 1. Cronograma de los eventos en el desarrollo de aceros microaleados.

A finales de los años cincuenta y principios de los sesenta, se descubrió la poca afinidad que se da entre Nb y V para combinarse por el O. Sin embargo, el proceso de

investigación para el año 1963, permitió establecer que el Nb fortalecía a los aceros laminados debido a una precipitación fina de NbC [1-3].

Para el año 1966, la investigación hizo comprender como se desarrolla el mecanismo de precipitación y la relación entre tratamientos térmicos, tamaño y espaciamiento de precipitados como nitruros, carburos, carbonitruros de Nb, Ti y Al [4, 5]. Dichas investigaciones dieron como resultado la obtención de solubilidad de carburos, nitruros y carbonitruros de Nb, V, Ti y Al en austenita [6].

En 1967, el uso de aceros estructurales de alta resistencia se intensificó en países tales como Canadá, Japón, Suecia, Inglaterra, Estados Unidos y Francia [7]. Los aceros usados en estos países tenían en su composición química la combinación de Nb con V. Las investigaciones realizadas en Alemania dieron como resultado que el uso de Ti podía ser una opción más para obtener alta resistencia [7].

En los años entre 1963 a 1967, un avance muy importante fue el desarrollo de la laminación controlada. El resultado de este procedimiento fue la obtención de microestructuras con grano fino durante el rolado, con los beneficios correspondientes en resistencia y tenacidad.

Durante los años sesentas, la modificación de forma en las inclusiones con S permitió una mejora en la resistencia a la fractura de los aceros. Los primeros estudios de fractura dúctil [8-10], sugerían que la elongación de fractura (asociada al esfuerzo de fractura) de aceros con bajo C, era controlada principalmente por la forma de las inclusiones de O y S. Como resultado, se desarrollaron los métodos de control de forma de inclusiones, usándose como aditivos: Ce, Ti, Zr y Ca. Estos elementos reaccionan para formar sulfuros y oxisulfuros muy estables de forma esférica que resisten la deformación plástica. En resumen, el avance en las prácticas de desulfuración fue exitoso [11-13], entre ellas la desulfuración en el arrabio y cambios en la fabricación de acero, involucrando la inyección de elementos alcalinos, inyección de cal, o control de la escoria que remplazaron a los métodos simples de control de forma de inclusiones.

A principios de los años 70, la extracción de petróleo y gas en zonas lejanas y ambientes hostiles como Siberia y Alaska fue iniciada [14]. Para tal efecto se construyeron líneas de tubería donde los diámetros se incrementaron, y además se requirió de aceros con mayor resistencia para evitar el uso de espesores mayores, que traería como resultado un aumento en el costo de soldado.

En el período que comprende de finales de los años 60 e inicio de los 70, la investigación se enfocó en el estudio de la resistencia de los aceros microaleados, dando como resultado combinaciones de elementos como Nb-V, Ti-V, al igual que grandes niveles de microaleantes con los que se alcanzaron esfuerzos de fluencia de 450 MPa [15]. Por otro lado, los efectos de microaleación con el refinamiento de grano de microestructuras aciculares se combinaron para alcanzar resistencias del orden de los 550 MPa [16].

Durante la década de los 70, la investigación se concentró en las composiciones químicas y procesos que refinaban el grano, para producir un reforzamiento a bajo costo. Ejemplos de esos esfuerzos fueron: i) control de los niveles residuales para la reducción de las temperaturas de transformación del acero, manteniendo una transformación ferrita-perlita, con lo que se refina la distribución de partículas en la interfase grano-precipitado y se mejora el nivel de resistencia con niveles adecuados de tenacidad [15]; ii) El desarrollo de aceros con Ti, reforzados por fenómenos de precipitación, donde adiciones de 0.15 a

0.20% Ti fueron usadas para desarrollar productos rolados en caliente con esfuerzos de fluencia de 350 a 700 MPa [15]. El uso de estos niveles de Ti dio también un control de la forma de los sulfuros y el efecto de no-envejecido por la formación de TiN. Adicionalmente en los años 70, se incluyeron los procedimientos acelerados de enfriamiento para controlar la temperatura de transformación austenita-ferrita y con ello sustituir la adición de elementos aleantes que daban la misma temperatura. A pesar de toda la investigación, la primera planta con sistemas de enfriamiento acelerado apareció hasta 1980 [17].

En la década de los 80, la tecnología de los elementos microaleantes fue aplicada a los aceros de forja con niveles de carbono que oscilan en un rango medio-alto. V se añadió con el propósito de incrementar la resistencia de aceros forjados enfriados en aire, y obtener resistencias semejantes en aceros para forja templados y revenidos [18]. Además un incremento de resistencia aplicando el mismo elemento (V) se reporta en aceros de alto C [19]. En muchos aceros forjados, la deformación es heterogénea y existen zonas locales sin deformación, donde la estructura será típica de la temperatura de recocido total (1200-1250°C), es decir, un tamaño de grano considerable y una pérdida importante de tenacidad. La solución de este problema fue el uso de TiN como refinador de grano [20].

A principios de los años 80, la elaboración de aceros con contenidos de elementos intersticiales muy bajos fue alcanzada y se les nombró como “libres de intersticiales”. La base en la obtención de este tipo de aceros se conocía desde 1933, donde Nb y Ti fueron adicionados para evitar la sensitización durante la soldadura en aceros inoxidable [21]. Con la evolución de los procesos de aceración se pudieron producir aceros con contenidos relativamente bajos de C (menos al 0.005%) que significaba que con pequeñas cantidades de elementos microaleantes se podían obtener aceros “libres de intersticiales”. Los aceros libres de intersticiales se habían desarrollado mucho antes, pero con niveles de carbono más altos (0.23-0.37%), usando Ti para bajar los niveles de C y N en aceros endurecidos con B [22, 23].

A principio del año 1973, la presión social se desarrolló conjuntamente con el alza de los precios del petróleo, que estimuló la necesidad de aceros con mayor resistencia y a menor costo [24, 25]. Buscando amainar tal suceso económico, el desarrollo industrial exploró todas las posibilidades financieras con respecto a la fabricación de aceros, para que los costos en la producción fueran mínimos y el producto de mayor calidad. Sin dejar de tener en consideración el cuidado y respeto a las condiciones ambientales [15].

En 1997, los aceros microaleados constituían el 10% de la producción mundial de aleaciones ferrosas [15]. En la actualidad, se siguen encontrado nuevas aplicaciones de los aceros microaleados obtenidos en barra y placa, por ejemplo en la industria automotriz se fabricaron componentes de los sistemas de manejo y suspensión a partir barras [25], engranes carburizados a alta temperatura [25] y productos en placa para la fabricación de rines [25].

1.2 Tipos de precipitados en los aceros microaleados

Los precipitados en los aceros microaleados son compuestos definidos por los elementos presentes en su composición química, los cuales no están en disolución en austenita o ferrita. Los precipitados que confieren propiedades mecánicas de alta resistencia y alta ductilidad, son estables a las temperaturas del tratamiento termomecánico, entre 900 y 1200°C. La investigación y la experiencia han conducido a la obtención de precipitados

estables a estas temperaturas, con tamaños nanométricos y con productos de solubilidad adecuados a las temperaturas de trabajo. La concentración química de los elementos deben estar en el rango microaleante, pero los beneficios en la resistencia mecánica deben ser del triple o mayores en relación con aceros planos o aleados. A continuación se describen los elementos y compuestos químicos que han logrado cumplir los puntos anteriores.

Los precipitados obtenidos están compuestos principalmente de carbono, nitrógeno, titanio, niobio, vanadio, y aluminio. Dichos precipitados son nitruro de aluminio (AlN), nitruro de vanadio (VN), nitruro de niobio (NbN), nitruro de titanio (TiN), carburo de vanadio (VC), carburo de niobio (NbC) y carburo de titanio (TiC). Las sustancias anteriores son catalogadas como compuestos simples (un metal con carbono o nitrógeno). Sin embargo, los precipitados pueden ser más complejos si entran en combinación más de dos elementos como el carbonitruro de vanadio (VCN), carbonitruro de niobio (NbCN), y carbonitruro de titanio (TiCN). En resumen, los compuestos pueden ser solubles entre ellos mismos para formar sustancias aun más complejas, por ejemplo: carbonitruro de titanio-niobio (TiNbCN), carbonitruro de niobio-vanadio (VNbCN) y carbonitruro de titanio-vanadio (TiVCN). Las combinaciones de elementos pueden diferir de los mencionados anteriormente por diferentes motivos, como composición química del acero, temperatura del tratamiento termomecánico, velocidad de enfriamiento y tamaño de grano austenítico, entre otros.

Los nitruros y carburos simples tienen una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC por sus siglas en inglés), excepto el AlN que es hexagonal (HCP por sus siglas en inglés). Además, el AlN sólo tiene un tipo de precipitado en los rangos de composición microaleante. El TiN es el compuesto más estable termodinámicamente de los mencionados en este contexto y puede existir aún en hierro líquido. Las relaciones de elementos no son siempre estequiometrías, la presencia de nitrógeno altera la composición química de los carburos, en especial del NbC que forma una relación de $NbC_{0.8}$ con $NbN_{0.2}$. En el caso de carburo de vanadio se tienen dos estequiometrías propuestas, a saber: VC y V_4C_3 . Lo anterior es en lo que respecta a los compuestos simples, pero las estructuras cristalinas parecidas, la semejanza de los parámetros de red y los rangos de temperatura conducen a una solubilidad mutua en estado sólido de nitruros con carburos. De ahí la existencia de carbonitruros con un elemento microaleante. De la misma manera, esta regla aplica para los carbonitruros de dos elementos microaleantes distintos y da una explicación de la existencia de los carbonitruros complejos (carbonitruros de dos elementos microaleantes). La descripción de los puntos anteriores se hace evidente al cuantificar los productos de solubilidad de los compuestos mencionados. Los productos de solubilidad se muestran en la Figura 2.

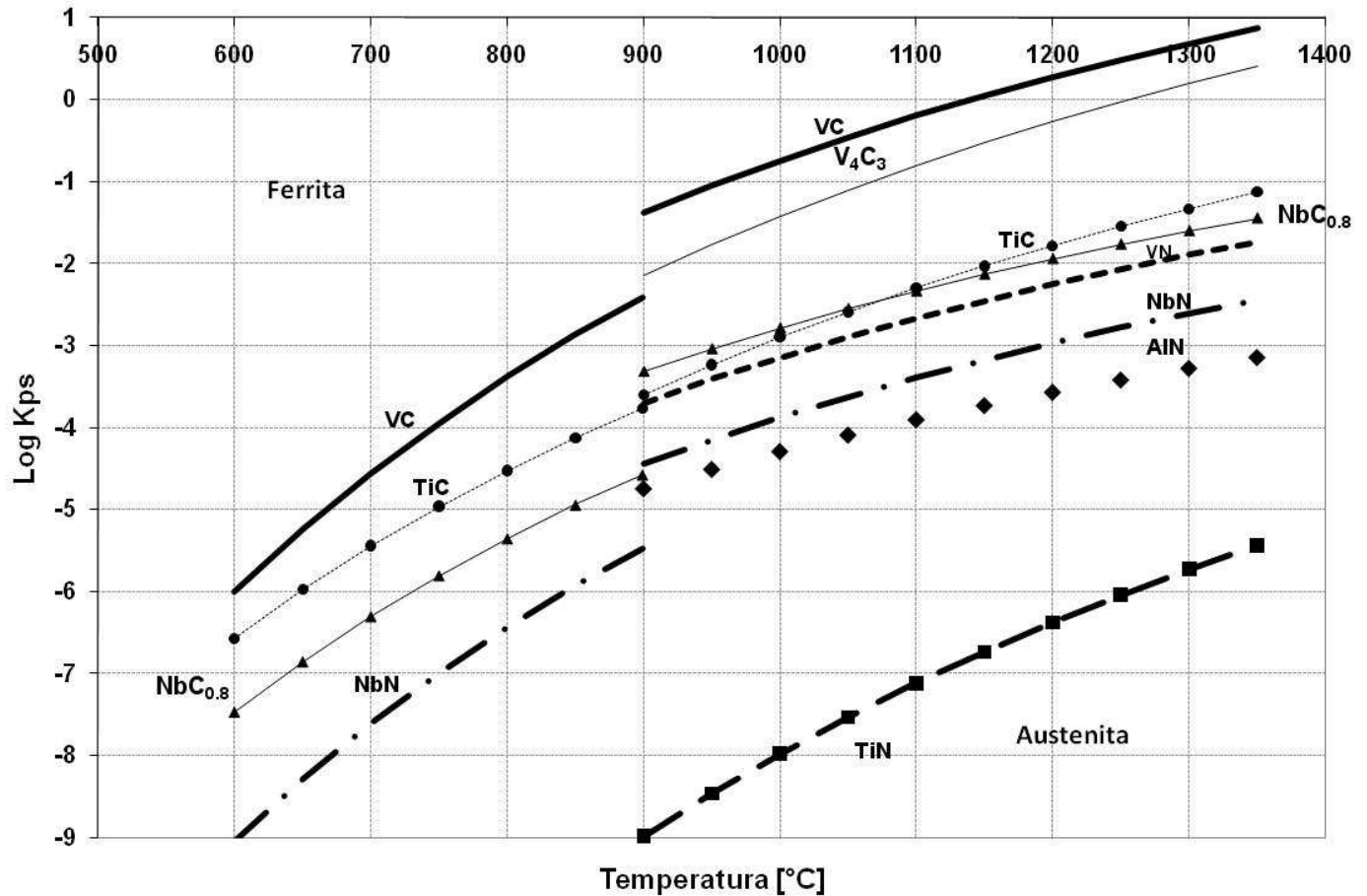


Figura 2. Productos de solubilidad de carburos y nitruros simples.

En la Figura 2, las cantidades en el producto de solubilidad se expresan en porcentajes en peso, la solución de los elementos en la austenita o ferrita tienen un comportamiento Raoultiano y la actividad del carburo o nitruro se considera como aquella de un compuesto puro (uno) [15].

Si hablamos de compuestos de la misma especie, los nitruros son más estables que los carburos, lo que significa que los nitruros tienen una efectividad mayor en el refinamiento de grano del acero a temperaturas altas. La diferencia de estabilidad entre nitruro y carburo del mismo elemento, depende del microaleante en cuestión. Vanadio y Titanio tienen amplias diferencias, mientras Niobio tiene la menor diferencia. El nitruro de aluminio tiene una solubilidad parecida al nitruro de niobio, en contraste la precipitación de carburo de aluminio no ha sido reportada en aceros.

La mayoría de los carburos y nitruros tiene una solubilidad parecida en austenita. Sin embargo, hay dos excepciones. El nitruro de titanio y el carburo de vanadio. El nitruro de titanio es el más estable de todos los compuestos en un factor de 1000. De otra manera el carburo de vanadio es el más soluble de los precipitados en un factor de 1000.

Las solubilidades de los compuestos simples son una guía para la selección de un microaleante con propósitos específicos. Por ejemplo, el uso de vanadio en aceros

normalizados o en aceros de alto carbono o el uso de titanio como refinador del grano austenítico.

1.3 Tratamientos Termomecánicos

Un tratamiento termomecánico [26] es una combinación de tratamiento térmico, deformación plástica y transformación de fase, todo lo anterior dentro de un ciclo de calentamiento para controlar la estructura, morfología y el tamaño de grano de la fase madre (austenita) y su posterior estructura de grano y subgrano en las fases resultantes de la transformación (ferrita o bainita), y/o las interacciones entre dislocaciones y precipitados finos (carburos de aleación y/o carbonitruros). Los principales objetivos son alcanzar alta resistencia, mejorar la ductilidad, y aumentar la tenacidad en una amplia variedad de productos finales o intermedios de acero [27, 28].

La clasificación de los procesos termomecánicos se ha hecho en tres grandes categorías dependiendo de cuando se hace la deformación [29, 30].

Clase I: la deformación es completada antes de la transformación austenítica. Algunos ejemplos son el tratamiento termomecánico de alta temperatura (HTMT por sus siglas en inglés), el rolado controlado y el tratamiento termomecánico de baja temperatura (austformado o LTMT por sus siglas en inglés). Los tratamientos HTMT y LTMT son aplicados en aceros martensíticos (aceros de baja y alta aleación con templabilidad elevada). El rolado controlado es empleado para aceros reducidos en perlita (con bajo contenido de carbono y con poca perlita o ausencia de la misma), aceros microaleados, acero ferrítico acicular y aceros para templado y revenido [31].

Clase II: la deformación ocurre durante la transformación de austenita. Por mencionar ejemplos, se tiene el proceso de isoformado donde carburos esféricos con una matriz ferrítica se forman durante la deformación de austenita metaestable, el tratamiento para aceros de transformación inducida por plasticidad (TRIP por sus siglas en inglés) donde carburos esféricos con una matriz ferrítica es deformada por arriba de M_d (temperatura de formación de martensita inducida por deformación) y un proceso de trabajado en frío a temperatura ambiente para producir martensita inducida por deformación.

Clase III: la deformación ocurre después de la transformación de austenita. Una muestra es el marformado, la martensita es deformada en frío antes del templado para inducir una subestructura de dislocaciones, lo cual mejora la distribución de carburos en el templado.

Dentro de la clase II de tratamientos termomecánicos se tiene el rolado controlado diseñado para los aceros microaleados. Las bases del proceso termomecánico de laminación controlada o rolado controlado habían sido desarrolladas en 1967 [32]. La idea surge al acoplar tratamientos térmicos con el proceso mecánico de laminación. El resultado es una metodología que involucra un tratamiento térmico, deformación plástica y transformación de fase dentro de un ciclo térmico. En este proceso termomecánico se lleva un control cuidadoso de la secuencia tiempo-temperatura-transformación y su principal propósito es refinar la estructura del grano y por lo tanto mejorar la ductilidad, y la tenacidad en la condición de rolado en caliente hasta el equivalente, o mejor, que la obtenida en aceros altamente aleados templados y revenidos [31].

La adición de microaleantes como Nb, Ti y V en aceros de bajo carbono produce una dispersión de precipitados muy finos que influyen en la temperatura de crecimiento de

grano y causa el anclaje de las fronteras del grano austenítico durante el rolado controlado y la subsecuente transformación en ferrita muy fina (0.1 μm).

El procedimiento general de un rolado controlado es el siguiente [27]:

- a. Recalentamiento de la palanquilla o planchón de acero a la temperatura de austenización para homogeneizar la estructura del acero.
- b. Serie de rolados a alta temperatura para refinar los granos de austenita por recristalización dinámica.
- c. Bajar la temperatura por debajo de la temperatura de recristalización para permitir un proceso de recristalización estática de austenita.
- d. Incorporación de una serie de rolados en la zona de no-recristalización para deformar los granos de austenita, por arriba o debajo de A_{r3} .
- e. Enfriamiento controlado para formar ferrita ultra-fina.

Los pasos anteriores se muestran en la Figura 3.

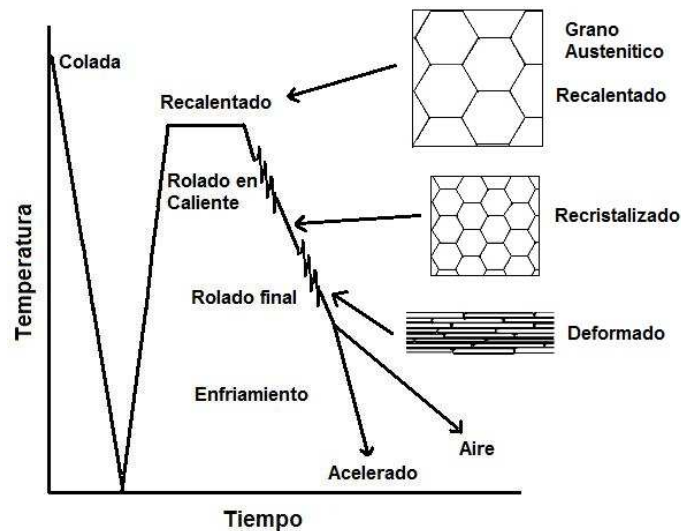


Figura 3. Esquema del tratamiento de Rolado Controlado y las formas del grano austenítico

1.4 Tratamientos Térmicos

Un tratamiento térmico es un proceso industrial aplicado en aceros, que involucra el calentamiento y enfriamiento controlado de la aleación en estado sólido para modificar la microestructura deliberadamente y/o para producir un cambio de propiedades mecánicas.

Los tratamientos térmicos contemplan una amplia gama de procedimientos, por lo que a continuación se presenta una clasificación general.

1. Procesos de recocido

(a) Recocido completo, (b) esferoidizado, (c) recocido isotérmico, (d) recocido de relevado de esfuerzos, (e) recocido de recristalización, (f) recocido de homogenización.

2. Normalizado

3. Endurecido y revenido

(a) Templado en agua, aceite, o agua y revenido; (b) templado por tiempo y revenido; (c) templado isotérmico y revenido; (d) austemperizado; (e) martemperizado.

4. Otros procesos a través de endurecido

(a) Envejecido, (b) endurecimiento por dispersión, (c) endurecimiento por impacto ("maraging" en inglés), (d) tratamiento termomecánico, (e) reacciones de orden-desorden.

5. Endurecimiento superficial

(a) Endurecimiento por llama, (b) endurecimiento por inducción, (c) endurecimiento por laser, (d) endurecimiento por haz de electrones.

6. Tratamiento de endurecimiento termomecánico superficial (con cambio de composición química)

(a) Tratamiento termomecánico austenítico: (i) carbonización en medio líquido, sólido, gas, vacío y cama fluidizada; (ii) carbonitruración; (iii) cianuración.

(b) Tratamiento termomecánico ferrítico: (i) nitruración en medio líquido, gas o plasma; (ii) nitrocarburoización en medio líquido, gas.

7. Otros tratamientos superficiales.

(a) silicización; (b) cromatización, (c) boronización, (d) implantación de un ión, entre otros.

En este trabajo un tratamiento térmico de revenido fue usado para modificar la microestructura y precipitados de un acero microaleado. Por tal motivo se hace una breve definición y descripción de las etapas de un tratamiento de térmico de revenido en aceros al carbono.

1.4.1 Tratamiento térmico de revenido

El revenido es un tratamiento térmico que consiste en recalentar aceros con estructura comúnmente martensítica a una temperatura adecuada por debajo de A_{c1} , el objetivo es producir una buena combinación de resistencia, tenacidad y ductilidad. Dicho proceso puede ser visto como un envejecido, ya que ocurre una precipitación con sus procesos de nucleación y crecimiento, en una matriz supersaturada producida por una transformación de corte.

En el revenido convencional de aceros martensíticos se han observado las siguientes etapas:

1. Etapa de reacción de envejecido entre 20-350°C.
2. Primera etapa: descomposición de la martensita supersaturada a carburos- ϵ o carburos- η y martensita de bajo carbono, en un rango de 20-250°C.
3. Segunda etapa: descomposición de la austenita retenida a bainita, en temperaturas de 200 a 300°C.
4. Tercera etapa: Los productos de la primera y segunda etapas se transforman en ferrita y cementita- χ y/o cementita- θ , en un rango de temperatura entre 250-350°C.
5. Cuarta etapa: crecimiento y esferoidización de la cementita.

6. Quinta etapa: presente en los aceros aleados, donde se da una precipitación de intermetálicos y carburos de los elementos aleantes.

1.4.1.1 Reacción de envejecido en el revenido

La reacción de envejecido tiene dos etapas: una de agrupamiento de átomos de carbono en los sitios octaédricos orientados en la dirección "c" de la celda cristalina tetragonal [33] y después la formación de estructuras con morfologías de "cruces" o "entrelazado". Estas últimas, sombreadas donde hay zonas con deficiencia de carbono [33]. Lo anterior es la causa de un endurecimiento por aglomeración de carbono y una disminución de la tetragonalidad de la martensita a tiempos cortos de revenido.

1.4.1.2 Primera etapa de revenido

En esta etapa ocurre una descomposición de martensita supersaturada en carburos de transición ϵ , η y martensita de bajo carbono. En aceros con bajo carbono la precipitación se da alrededor de las dislocaciones y las fronteras de las agujas martensíticas. Por otro lado, en aceros con carbono $> 2.0\%$ la mayoría de este elemento permanece en sus sitios intersticiales y produce la formación de un carburo de transición. El carburo ϵ tiene una estructura cristalina hexagonal y su composición es $Fe_{2.4}C$ [34], mientras el carburo η tiene una estructura ortorrómbica y una composición de Fe_2C [35]. Por último, en esta etapa hay una reducción de volumen específico del acero [36].

1.4.1.3 Segunda etapa de revenido

Descomposición de la austenita retenida a bainita (ferrita y carburos). A alta temperatura la bainita está compuesta por ferrita y cementita, entretanto a bajas temperaturas la microestructura consistirá en ferrita y carburos de transición ϵ y η . Un cambio positivo de dimensión acompaña esta transformación en ambos casos [36].

1.4.1.4 Tercera etapa de revenido

Transformación de los productos de las etapas anteriores en ferrita y cementita χ . Los carburos de transición se disuelven y se transforman en cementita esferoidal por un mecanismo de maduración de Ostwald alrededor de $400^\circ C$ [37].

En aceros con alto carbono, los sitios más frecuentes de formación de cementita son las interfases de los carburos de transición (ϵ , η) y la matriz. Aquí, los carburos de transición se disuelven gradualmente con el crecimiento de la ferrita Widmastaten y la cementita. Otros sitios potenciales de crecimiento de la cementita son las maclas (defectos en el metal) presentes en las agujas de martensita. Adicionalmente, la nucleación de cementita, ocurre en las fronteras originales de los granos de austenita, al igual que entre las agujas de martensita. La nucleación en estos lugares puede formar un película a través de los granos que gradualmente se esferoidiza, este film es perjudicial para las propiedades mecánicas del acero [37].

En aceros con bajo carbono, la cementita nuclea como plaquetas dentro de las agujas de martensita durante las etapas anteriores y la presente, estabilizando la morfología de listón [38]. Algunas investigaciones han mostrado que el comienzo de esta etapa la estructura que se forma es carburo χ , con una estructura cristalina monoclinica y una composición química de M_5C_2 , donde M es una combinación de Mn y Fe [39, 40]. Una contracción acompaña esta etapa [36].

1.4.1.5 Cuarta etapa de revenido

En la cuarta etapa existe un crecimiento y esferoidización de la cementita. El crecimiento de cementita originada a partir de martensita de listón en aceros de bajo carbono ocurre en dos etapas: una recuperación y una recristalización, entre 350 y 600°C [38, 41-44]. En la recuperación, el área de la martensita de listón templada por unidad de volumen se reduce, como resultado de la eliminación de las fronteras de bajo ángulo entre los listones de orientación similar, al mismo tiempo los precipitados ayudan a mantener la morfología elongada de los listones de martensita. En la recristalización, ésta se suprime debido a la acción de la cementita en el anclado de las fronteras de grano, hay un re-arreglo de las dislocaciones dentro de los listones de martensita, que resulta en una mayor eliminación de las fronteras de bajo ángulo y un siguiente reemplazo por granos de ferrita más equiaxiados. Los granos equiaxiados poseen subfronteras conteniendo arreglos de dislocaciones regulares. Posteriormente, estos granos se reacomodan en granos más pequeños, fenómeno conocido como poligonalización. Adicionalmente, un calentamiento entre 600 y 700°C [43, 45] causa que la ferrita acicular recristalice como granos equiaxiados ferríticos, que contienen partículas de cementita esferoidal en las fronteras y dentro de los granos. Por otro lado, los aceros con alto contenido de carbono, una gran cantidad de cementita induce una recristalización más lenta por el anclado de las fronteras de grano.

1.4.1.6 Quinta etapa de revenido

En la quinta etapa ocurre una precipitación de intermetálicos y carburos de elementos aleantes entre 500 y 650°C. Los elementos de aleación pueden retardar la pérdida de resistencia mecánica durante el revenido por estabilización de los carburos y la martensita supersaturada. La pérdida de resistencia mecánica se obtiene a temperaturas más altas y la formación de cementita se tiene a tiempos más largos. Por ejemplo disminución en la relación c/a se empieza a obtener a 450-500°C en aceros con Cr, Mo, W, V y Ti [46].

Hay un segundo endurecimiento, algunos elementos de aleación forman carburos, nitruros y boruros. Entre todos los carburos la cementita es el compuesto menos estable con la mayor solubilidad en la matriz del acero. Cuando existe una cantidad suficiente de aleante formador de carburos a temperaturas de revenido por debajo de 538°C, las reacciones de precipitación conducen a la formación de partículas de cementita con una estequiometría $(Fe, M)_3C$, donde M es un elemento sustitucional en el acero. Por arriba de 538°C, la precipitación conduce a la formación de carburos más estables como V_4C , Mo_2C , W_2C , entre otros dentro de la martensita templada. Esta formación de carburos finos dispersos en un rango de 500-650°C está asociada con un marcado incremento de dureza [43, 47] y mejoramiento de la tenacidad y resistencia al corte. Los precipitados finos pueden formarse como precipitados coherentes y permanecen muy finos después de tiempos prolongados de revenido. Como resultado, retardan el crecimiento del grano en la matriz. De esta manera, el acero mantiene su dureza y su resistencia.

1.5 Soluciones NS para simulación de corrosión de tuberías enterradas

La corrosión de estructuras metálicas enterradas está relacionada a las condiciones del suelo. Las técnicas disponibles para determinar la agresividad del suelo deben incluir pruebas de laboratorio basadas en el análisis químico de una ubicación específica de terreno. Diferentes muestras se toman, se mezclan con agua destilada y son analizadas

por un espectrómetro de microanálisis. El criterio de agresividad del suelo es asociado al contenido de cloruro, sulfato y carbonato. Sin embargo, el análisis debe incluir la concentración de sodio, potasio y calcio para conseguir un balance iónico con los aniones mencionados anteriormente. La muestra de prueba es obtenida por reconstitución de la composición química del suelo en una sustancia llamada “solución de simulación”. El uso intensivo de la metodología anterior hizo posible la formulación de soluciones sintéticas conocidas como NS₁, NS₂, NS₃ y NS₄. Las soluciones NS son asociadas a diferentes tipos de suelo y son usadas ampliamente en evaluaciones de corrosión [48].

La composición química de las sustancias conocidas como NS es mostrada en la Tabla 1.

Reactivo	NS ₁	NS ₂	NS ₃	NS ₄
KCl (g/L)	0.149	0.142	0.037	0.122
NaHCO ₃ (g/L)	0.504	1.031	0.559	0.483
CaCl ₂ ·2H ₂ O(g/L)	0.159	0.073	0.008	0.181
MgSO ₄ ·7H ₂ O(g/L)	0.106	0.254	0.089	0.131

Tabla 1. Composición química de las soluciones NS.

Como se ve en la Tabla 1, la solución NS₂ es la que tiene la mayor concentración de HCO₃⁻ entre ellas. El comportamiento de los iones hidrogen carbonato y carbonato sigue las reglas vistas por sus disociaciones: la cantidad de HCO₃⁻ decrece de pH ácidos a pH≤8, mientras el CO₃⁻² incrementa a pH>8. El anterior decremento de HCO₃⁻ e incremento de CO₃⁻² es mayor en la solución NS₂ por su mayor concentración de NaHCO₃. En contraste, las concentraciones de estas dos especies (HCO₃⁻ y CO₃⁻²) es casi igual para las otras tres soluciones, al igual que el decremento de HCO₃⁻ y el incremento de CO₃⁻² mencionado tiene un perfil muy parecido en representaciones de concentración vs. pH. Por otro lado, las soluciones NS₁ y NS₄ tienen casi las mismas concentraciones de cloruro y de sulfato (5mM/L). La concentración de sulfato no cambia en soluciones con pH≥6. El suelo puede exhibir los mismos compuestos, pero diferentes composiciones cambian el pH, que a su vez modifica las concentraciones de equilibrio en solución. La disminución de pH de 9.1 a 8 es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión en un acero X-65 [49]. En contraste, el aumento de pH incrementa la corriente de corrosión obtenida en un acero X-65 en el siguiente orden: NS₁, NS₄, NS₂ y NS₃ [49]. La mayor velocidad de corrosión obtenida en las soluciones NS₁ y NS₄ está probablemente relacionada con el contenido de cloruro.

El pH de soluciones NS₄ es el rango de 8 a 9.1 [50]. Mediciones de pH en campo han mostrado valores entre 6.5 y 8.5 [50]. Este valor de pH es bajo para tuberías que están sometidas por protección catódica y generando alcalinidad por la producción de iones OH⁻, la explicación es que hay una disolución de CO₂ en aguas subterráneas [50]. En laboratorio, burbujeo de CO_{2(g)} en la solución acuosa permitiría ajustar el pH del medio alrededor de 6.7 [50].

El pH de algunos suelos está en un intervalo de 4 a 10 porque contienen materia orgánica húmeda la cual tiende a ser ácida. Los suelos minerales pueden ser ácidos debido a la

lixiviación de cationes básicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+) por lluvia y como resultado de dióxido de carbono en el agua subterránea.

1.6 Definición de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (SCC)

El fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (SCC por sus siglas en inglés) es la falla ocasionada por la interacción de esfuerzos estáticos, reacciones de corrosión y un material susceptible al fenómeno de SCC. La interacción de estos tres factores da como resultado la propagación lenta de una grieta, que a su vez puede producir desde una deformación local hasta la ruptura de estructuras metálicas. Para que exista una falla mecánica los esfuerzos deben superar el límite elástico. No obstante, la producción de una falla en corrosión bajo esfuerzo los esfuerzos son menores, resultado de la interacción entre factor mecánico y corrosivo. Cabe mencionar que los esfuerzos residuales también pueden causar fallas por SCC. Las cargas estáticas son consideradas como las responsables del SCC, mientras que la propagación de la grieta por ciclos de carga-descarga se define como corrosión-fatiga.

Los medios que causan el fenómeno de SCC son generalmente acuosos, que pueden ser desde capas de humedad hasta soluciones en volumen. El SCC puede ser causado por la presencia de especies químicas en el medio. Sin embargo, un ambiente inocuo puede cambiar en uno que provoca SCC por cambios de temperatura, aereación y concentración. De igual manera una aleación puede ser susceptible por un tratamiento térmico y por otro no. Como resultado de las múltiples variables, la listas de combinaciones posibles de aleación-ambiente susceptibles al SCC es muy amplia.

El SCC se ha observado en sistemas aleación-productos de corrosión inmersos en algunos ambientes que potencialmente son corrosivos. Dichos productos pueden ser capas pasivas, dañadas o con una concentración de aleante menor a la del seno del material. Estos productos pueden reducir la velocidad de corrosión uniforme, pero fenómenos locales en ellas pueden producir y/o acelerar el SCC. Por la tanto, los estudios realizados que buscan evitar el SCC son prioritarios en sistemas donde aleaciones resistentes a la corrosión son expuestas a ambientes agresivos.

El proceso de SCC se divide en tres etapas, a saber: iniciación de la grieta, propagación de la misma en estado estable y falla final. Es difícil distinguir entre las tres etapas porque son de manera continua y la división puede ser arbitraria. Para entender este proceso, a continuación se describen las técnicas experimentales para probar la susceptibilidad a la corrosión bajo esfuerzo y sus resultados.

Las técnicas experimentales típicas para la evaluación de SCC pueden ser clasificadas en tres tipos: (I) pruebas a carga constante con piezas sin muescas (sin grietas inducidas), (II) pruebas a carga constante en piezas preagrietadas (con una muesca) y (III) pruebas usando bajas velocidades de deformación.

1.7 Tipos de prueba para la evaluación de corrosión bajo esfuerzo.

1.7.1 Pruebas a carga constante con probetas sin muescas

Las pruebas de carga estática en piezas sin muescas son realizadas a varios niveles fijos de esfuerzo aplicado y el tiempo de falla de la probeta en el ambiente es medido. En la Figura 4 se ilustran resultados típicos de este tipo de prueba. El logaritmo de la medida del tiempo de falla, t_f , es graficado contra el esfuerzo aplicado, σ_{aplicado} . Se puede observar que el tiempo de falla incrementa con la disminución del esfuerzo. Un esfuerzo límite, σ_{lim} , es determinado cuando el tiempo de falla se aproxima al infinito. El tiempo total de falla a un esfuerzo dado es el tiempo requerido para formar una grieta (tiempo de incubación, t_{in} y el tiempo de propagación de la grieta, t_{pg}). Estos experimentos son usados para determinar el máximo esfuerzo que puede ser aplicado para evitar SCC, determinar el intervalo de inspección para confirmar la ausencia de SCC, o evaluar la influencia de cambios metalúrgicos o del medio en el SCC. Sin embargo, el tiempo para la formación de una grieta depende en una amplia variedad de parámetros, como el acabado superficial y los procesos usados en la fabricación de los materiales. Si un defecto tipo grieta o una hendidura está presente en la superficie del acero, entonces el tiempo de formación de una grieta será reducido de manera importante.

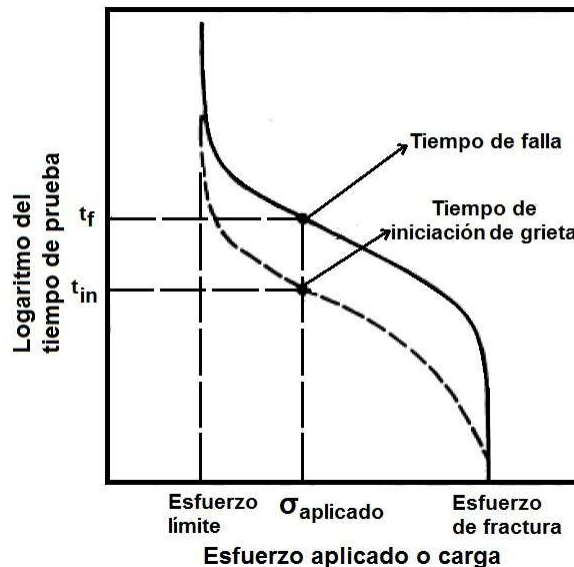


Figura 4. Esquema de tiempo de falla como una función del esfuerzo aplicado en probetas sin muescas en condiciones de corrosión bajo esfuerzo.

1.7.2 Pruebas a carga constante con muestras preagrietadas

Las pruebas a carga constante pueden ser realizadas de dos formas: con una carga constante o con un desplazamiento fijo de apertura de la grieta. La velocidad de propagación de grieta, $\frac{da}{dt}$, es medida. La magnitud de la distribución de esfuerzos en la punta de la grieta es cuantificada por el factor de intensidad del esfuerzo, K , para una grieta y geometría de cargado específica. Estas pruebas pueden ser configuradas de tal manera que K tiene tres comportamientos. En el primero K se incrementa con la longitud

de la grieta (aplicación de carga constante), en el segundo K decrece con el incremento de longitud de grieta (un dispositivo de apertura en la boca de la grieta) y en el tercero K es constante aproximadamente conforme la longitud de grieta cambia (muestras especiales con cabeza tipo de cuña). No obstante, la mayoría de las fallas por SCC ocurren bajo carga constante, de tal manera que, la intensidad del esfuerzo se incrementa como la longitud de la grieta aumenta.

Al graficar los resultados de $\frac{da}{dt}$ vs. K se encuentran varias regiones y se observan en la Figura 5. No hay una propagación de la grieta por abajo de un valor límite K_{VSCC} , que corresponde al nivel mínimo de esfuerzo requerido para la interacción sinérgica entre esfuerzo y corrosión.

1. A pequeños niveles de esfuerzo mayores a K_{VSCC} hay incremento de la velocidad de propagación de la grieta (etapa 1),
2. A valores intermedios del factor K , $\frac{da}{dt}$ se aproxima a un valor constante (etapa 2), esta velocidad; V_{cons} , es característica de la combinación aleación-ambiente y es resultado del factor ambiental controlante como transporte de masa de las especies químicas existentes desde la parte alta de la grieta hasta la punta.
3. Al incrementar K , $\frac{da}{dt}$ excede este valor constante hasta el valor de fractura mecánica en un ambiente inerte, K_{IC} .

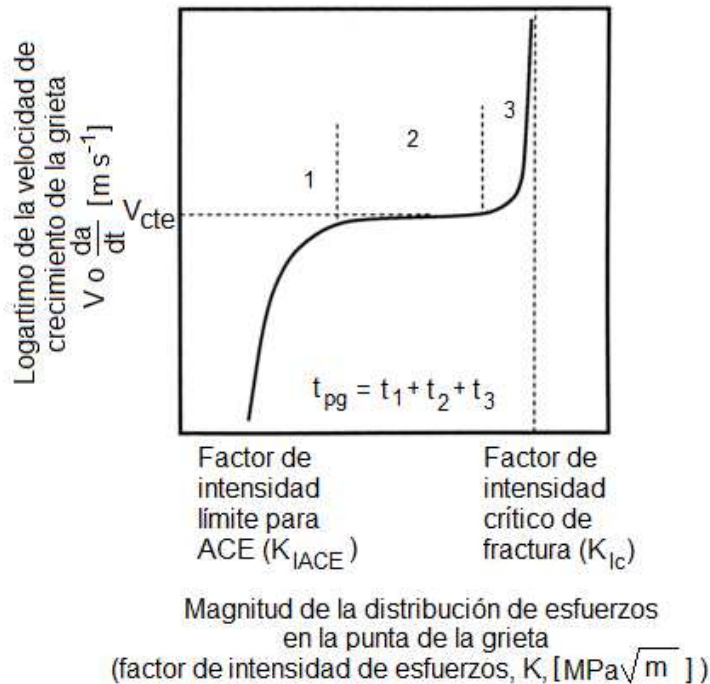


Figura 5. Resultados típicos de SCC en probetas preagrietadas.

1.7.3 Pruebas de baja velocidad de deformación

El SCC puede ser probado con pequeños incrementos de esfuerzo o deformación en piezas sin muescas o preagrietadas. Estas pruebas son conocidas como pruebas de velocidad de extensión constante o pruebas de baja velocidad de deformación (SSRT por sus siglas en inglés). Usualmente, una máquina aplica tensión uniaxial sobre piezas sin muescas que son expuestas a un ambiente corrosivo y una velocidad de cabezal de la máquina de tensión entre 10^{-5} y 10^{-9} m s⁻¹. Los resultados son presentados graficando velocidad de deformación contra ductilidad, reducción de área, elongación o energía de fractura, ver Figura 6(a). Al igual que graficando la velocidad de deformación contra las relaciones de ductilidad definidas en la sección 1.8, ver Figura 6(b). Los resultados son excelentes para comparar la susceptibilidad relativa de aleaciones al agrietamiento en un ambiente o para estudiar la influencia de variables metalúrgicas en la susceptibilidad de la aleación. Sin embargo, la aplicación de los resultados en la predicción de velocidades de componentes reales es difícil y no confiable.

La aplicación de bajas deformaciones dinámicas excediendo el límite elástico ayuda a iniciar el SCC. Esta técnica acelerada es consistente con los mecanismos generales propuestos, muchos de los cuales involucran microdeformación plástica y ruptura de película de productos. Las probetas que pueden ser usadas son preagrietadas, con muescas, o planos sometidos a tensión o doblado. La principal ventaja de este tipo de prueba es la rapidez con la cual se puede asignar la susceptibilidad al SCC. Las pruebas de baja velocidad de deformación no tienen un tiempo específico, sino que terminan hasta que la probeta es fracturada y el modo de fractura es comparado con el criterio de susceptibilidad de SCC para el material probado. Otra ventaja más es que hay mayor reproducibilidad en los resultados que las otras técnicas de prueba de la SCC.

Una variable muy importante en este tipo de pruebas es la velocidad de deformación. Si la velocidad es muy alta, la fractura dúctil ocurrirá antes de que las reacciones electroquímicas puedan tener lugar. Por otro lado, si la velocidad es muy baja, la corrosión puede ser prevenida a causa de la repasivación del material. La velocidad idónea debe ser determinada en cada caso. La reacción de repasivación que se observa a velocidades muy bajas, no ocurre cuando el agrietamiento es resultado de fragilización por hidrógeno. La mayor velocidad de deformación que promueve el SCC en un sistema depende de la velocidad de crecimiento la grieta. Generalmente, entre más lenta sea la velocidad de SCC, menor la velocidad de deformación requerida. Las velocidades aplicadas para promover SCC en determinados sistemas metal-ambiente se mencionan en la Tabla 2.

En los resultados hipotéticos mostrados en las Figuras 6(a) y Figura 6(b) se ejemplifica los efectos mecánico y de corrosión. Se puede observar que a velocidades de deformación altas (10^{-4} a 10^{-3} s⁻¹), el comportamiento de las aleaciones inmersas en ambiente agresivo es semejante a los resultados de muestras en un ambiente inerte. Lo anterior es indicativo que el efecto electroquímico no fue obtenido, los resultados se deben asociar solamente al comportamiento mecánico (fractura dúctil). En el caso de velocidades de deformación medias (10^{-5} a 10^{-7} s⁻¹), ambas aleaciones tienen un descenso en las propiedades tensiles que se muestra como un punto de inflexión para la aleación A y un mínimo para la aleación B. Esto significa que las reacciones de corrosión y el crecimiento de la grieta están en el mismo orden de “velocidad”. Cambiando a velocidades de deformación bajas (10^{-7} y 10^{-9} s⁻¹), la aleación A tiene una reducción de las propiedades tensiles y la aleación B un incremento con respecto a los resultados de velocidades de deformación medios.

Esto es muestra que la aleación A puede ser probada a la susceptibilidad al SCC a velocidades de deformación media y baja, mientras la aleación B se puede probar a la SCC a velocidades de deformación medias. El efecto de pasivación tiene la misma “velocidad” que el efecto mecánico en el caso de la aleación A, mientras el efecto mecánico es más rápido en la aleación B, de ahí que nuevamente el comportamiento tienda al de fractura dúctil.

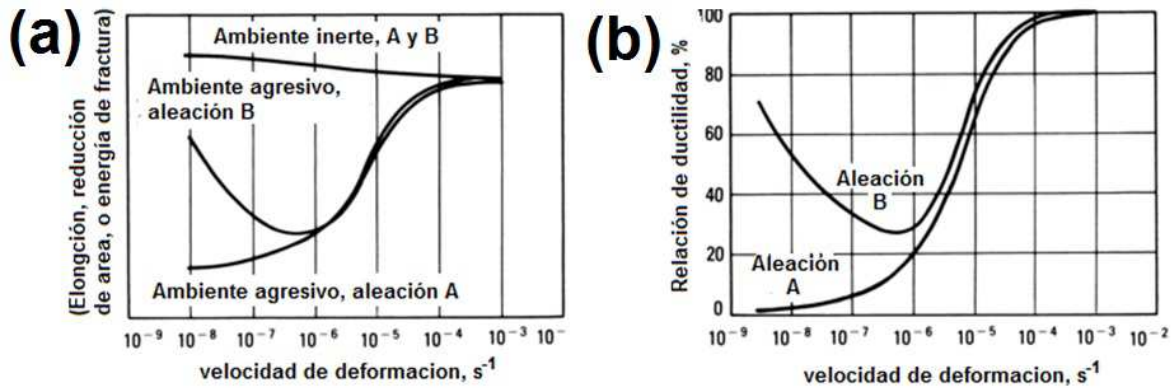


Figura 6. (a) Presentación de parámetros de tensión en función de la velocidad de deformación para pruebas de SSRT, (b) Presentación de la reducción la relación de ductilidad en función de la velocidad de deformación en pruebas de SSRT.

Sistema de aleación/medio electrolítico	Velocidad de deformación aplicada [s ⁻¹]
Aleaciones de Al en soluciones de cloruro	10 ⁻⁴ y 10 ⁻⁷
Aleaciones de Cu en soluciones amoniacaes y nitrato	10 ⁻⁶
Aceros en soluciones de carbonato, hidróxido o nitrato y amoníaco líquido	10 ⁻⁶
Aleaciones de Mg en soluciones de cromato/cloruro	10 ⁻⁵
Aceros inoxidables en soluciones de cloruro	10 ⁻⁶
Aceros inoxidables en soluciones en alta temperatura	10 ⁻⁷
Aleaciones de Titanio en soluciones de cloruro	10 ⁻⁵

Tabla 2. Velocidades de deformación típicas para promover SCC en diferentes aleaciones.

Las dimensiones de muestra a usar en las pruebas de tensión están definidas por estándar de prueba ASTM E8 [51]. Si las características del producto metálico no son encontradas en esta referencia, la producción de especímenes especiales será obligatoria.

La velocidad de deformación efectiva está definida al comienzo de la prueba para especímenes con forma plana. En contraste, la velocidad de deformación efectiva es

desconocida cuando las grietas han iniciado y crecen, debido a que la deformación se concentra en la vecindad de la punta de la grieta.

Probetas preagrietadas son usadas para restringir el agrietamiento en una zona, el espesor de tales especímenes es relativamente pequeño, entonces la duración de la prueba es menor en comparación con el tiempo de pruebas donde se usan probetas sin muescas.

1.8 Evaluación de la susceptibilidad de SCC

Las relaciones de ductilidad obtenidas de las pruebas de SSRT son:

Elongación máxima ($\epsilon_{fm}/\epsilon_{fi}$)
Tiempo de falla (T_{fm}/T_{fi})
Reducción de área (Ra_m/Ra_i)

Donde ϵ_f es la elongación final, T_f es el tiempo de ruptura de la pieza metálica y Ra es la reducción de área obtenida al final de la prueba de tensión. Por último, m se refiere al medio agresivo, mientras i se relaciona al medio inerte.

Se han propuesto cinco categorías para designar la susceptibilidad al SCC [52].

Categoría 1, inmune. Los materiales con categoría 1 no muestran evidencia de crecimiento de grietas provocadas por el ambiente en el examen microscópico. La relación de ductilidad es igual o mayor a 0.9.

Categoría 2, prácticamente inmune. No hay evidencia de crecimiento de grietas ambientales en el examen al microscopio. La relación de ductilidad es de 0.65 a 0.9.

Categoría 3, ligeramente susceptible en condiciones extremas. Los materiales muestran crecimiento secundario de grietas poco profundas en el cuello de la sección de prueba. La relación de ductilidad es 0.75 a 0.95.

Categoría 4, susceptibilidad moderada. Fracturas frágiles originadas por el medio ambiente ocurren en la superficie final, grietas secundarias en la sección reducida y en la región del cuello de la sección de prueba. La relación de ductilidad se encuentra entre 0.5 y 0.75.

Categoría 5, susceptible. En la categoría predominan en la superficie fracturas frágiles provocadas por el medio. Grietas secundarias ocurren sobre el cuello de la sección de prueba, las cuales pueden hacerse extensivas hacia abajo dentro de los bordes. El cuello de la sección transversal de muestra es altamente limitado o eliminado. La relación de ductilidad es menor de 0.5.

1.9 Aplicación de técnicas electroquímicas en ensayos de SCC

1.9.1 Ruido electroquímico

El ruido electroquímico se refiere a las fluctuaciones sin ninguna armonía aparente del potencial de corrosión y las corrientes catódicas-anódicas durante el fenómeno de SCC [53]. Esta técnica asume un arreglo convencional de tres electrodos; por medio del cual la corriente es medida entre dos electrodos de trabajo nominalmente idénticos (del mismo material), mientras el potencial del electrodo de trabajo acoplado es medido contra un

electrodo ideal (del mismo material o una referencia establecida), libre de ruido [53]. La amplitud de voltaje es de mV y la de corriente es de μA . La frecuencia en el intervalo de interés para ruido electroquímico es de 0.001 a 1 Hz y para el análisis de los datos experimentales se hace un tratamiento de suavizado por medio la transformada rápida de Fourier entre otros métodos [53].

EL proceso de SCC tiene transitorios característicos (iniciación de grieta, crecimiento de la grieta y ruptura del componente) y es generalmente estocástico. Por lo tanto es de una naturaleza probabilística, distinta a un proceso de corrosión uniforme. Adicionalmente, los procesos localizados suelen ser distinguidos por la técnica de ruido electroquímico mediante la amplitud de las señales provocadas por corriente y potencial a frecuencias específicas, junto con la pendiente del espectro de frecuencia [54]. Según los eventos del proceso de corrosión se debe aplicar una técnica de análisis de los resultados tales como el coeficiente de varianza, índice de localización y grado de localización, entre otros [55].

La aplicación de ruido electroquímico se ha hecho en experimentos de SSRT con modos de fractura intergranular en aceros inoxidable [56, 57] y fractura transgranular en latón- α [58]. El patrón característico de una fractura transgranular encontrado en un acero inoxidable 304 sometido a SCC fue un transitorio de picos en la dirección positiva de corriente, los cuales pueden ser más rápidos que la señal de potencial. La carga dinámica se da al inicio de los transitorios después del esfuerzo de cedencia y un aumento de frecuencia cuando la deformación se incrementa, hasta una corriente constante [56]. Por otro lado, el patrón de una fractura transgranular encontrado en un latón- α son señales de corriente de $3.4 \cdot 10^{-6}$ A, con incrementos rápidos, seguidos de una recuperación lenta, la suposición es que las señales son producidas por pequeñas áreas en la muestra con fractura transgranular no sincronizadas con el avance de la grieta principal [58].

1.9.2 Curvas de polarización

Una curva de polarización es una técnica experimental en donde un electrodo de trabajo es polarizado, es decir, el electrodo de trabajo cambia de potencial por medio de la introducción de corriente a través de un contra-electrodo.

Las curvas de polarización son hechas en los mismos medios electrolíticos que las pruebas de SCC, de estas pruebas se puede obtener potenciales característicos: potencial de corrosión (E_{corr}), potencial primario de pasivación (E_{pp}), potencial de rompimiento o potencial de picado (E_b o E_{pit}) y potencial de protección (E_{prot}). Una velocidad de adquisición de datos de 1 mV s^{-1} es suficiente baja para evitar la pérdida de importantes características de las curvas de polarización [59].

Si una polarización anódica es obtenida en una aleación que tiende a pasivarse, el comportamiento de los resultados será como el bosquejo mostrado en la Figura 7. Una película pasiva es aparentemente un prerrequisito para provocar SCC, pero las dos zonas de susceptibilidad aparecen en lugares donde la película es menos estable como se muestra en la Figura 7. En la zona 1, el SCC y el picado se asocian con rangos de potenciales cercanos o intercalados. Un ejemplo de esto es un acero inoxidable austenítico en una solución caliente de MgCl_2 [60]. En la zona 2, el SCC ocurre cuando la película pasiva es débil a potenciales activos escasamente adecuados para formar la película. Por ejemplo, acero al carbono en carbonato caliente y soluciones de bicarbonato [61].

Por otra parte, se pueden hacer pruebas de polarización en probetas con esfuerzo aplicado, un ejemplo es la polarización anódica en cables tensados de un acero eutectoide [62].

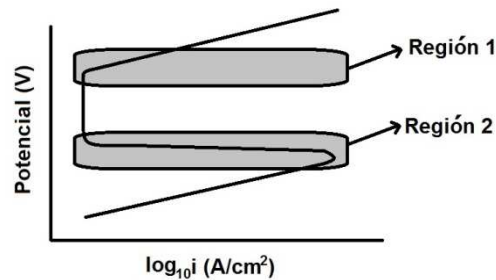


Figura 7. Zonas de potencial en donde se puede dar el SCC [60].

1.9.3 Impedancia electroquímica

La resistencia eléctrica es una relación entre voltaje y corriente directa. Por otro lado, la impedancia eléctrica es la relación entre voltaje y corriente alterna. En el caso de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés), una pequeña señal sinusoidal (potencial) es usada para interaccionar con un sistema electroquímico sin modificar el estado natural de los fenómenos en la interfase. La respuesta en corriente es medida y la impedancia es determinada, así como el ángulo de fase entre voltaje y potencial [63]. El proceso anterior se hace en un rango de frecuencias, donde existen tres formas de representar los datos. A saber, diagrama de Nyquist (impedancia real vs impedancia imaginaria), diagrama de Bode de ángulo de fase (ángulo entre voltaje y corriente) y diagrama de Bode de magnitud de impedancia (magnitud absoluta del vector de impedancia). Para más detalles ver la sección 6.

Datos adecuados de impedancia pueden ser obtenidos en un sistema de corrosión cuando tres requerimientos son satisfechos: linealidad, causalidad y estabilidad [63]. El primer requerimiento es alcanzado por medio del uso de una perturbación de baja intensidad, con esto el sistema electroquímico permanece en la región lineal. El segundo requisito es obtenido cuando el ruido ambiental es pequeño. La tercera exigencia es más difícil de obtener debido a que un sistema de corrosión siempre está cambiando con el tiempo. Aunque si los cambios del sistema son pequeños, entonces los datos de impedancia confiables son obtenidos basado en una quasi-estabilidad. Un sistema de SCC está en evolución con el tiempo, por tanto no tiene un estado estable. La idea anterior puede ser la causa del porque la Impedancia Electroquímica no ha sido ampliamente usada en la investigación del SCC [63]. Para evitar problemas causados por un sistema de corrosión inestable, el tiempo de experimentación tiene que ser lo más breve posible [63].

La impedancia electroquímica ha sido utilizada para el monitoreo de SCC [63, 64]. La metodología empleada en un acero inoxidable 306 fue la siguiente: pruebas de SSRT con una velocidad de deformación de $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ fueron comparadas con pruebas en ausencia de deformación en un electrolito de Na_2SO_4 . Los experimentos de impedancia fueron hechos con una maquina de tensión en la cual se puede aislar el electrodo de trabajo del resto de los componentes del dispositivo usado para tensionar la muestra metálica [63]. Los resultados fueron seguidos a cuatro diferentes frecuencias (1000, 100, 10 y 1 Hz). A

1000 Hz, la diferencia entre una probeta sin esfuerzo y con esfuerzo es escasa. Sin embargo, a 100, 10 y 1 Hz, se obtuvieron cambios notorios después de 7h. El rango de frecuencias que parece servir para la detección del fenómeno de SCC es de 100 a 1 Hz [63]. El cambio de ángulo de fase (ver en la sección 6 la descripción de la técnica de Impedancia) es más pequeño para probetas con esfuerzo que para aquellas sin esfuerzo [63].

La metodología empleada en un acero X-70 se describe a continuación. Pruebas de SSRT con una velocidad de deformación de 10^{-6} s^{-1} en una solución 1M bicarbonato-0.5M carbonato [64]. El análisis de los datos fue hecho con analogías eléctricas y se identificaron tres comportamientos distintos a diferentes potenciales aplicados. Los potenciales fueron -650, -850 y -1100 mV vs. Electrodo de calomel saturado (SCE por sus siglas en inglés) [64]. La susceptibilidad al SCC fue encontrada a -650mV y se obtuvo una impedancia real negativa asociada con la difusión de iones en la capa de carbonato de hierro. A -850mV, se obtiene la presencia de la capa de carbonato, pero la respuesta en impedancia de esta capa desciende con el tiempo debido a que las paredes de las grietas no se pueden pasivar bien a este potencial. A -1100mV, se obtiene un comportamiento capacitivo positivo y se asocia con la adsorción de algún intermediario químico en la superficie [64].

Una característica particular de la impedancia electroquímica es que un electrodo de referencia no es necesario para lograr una medición de corrosión. Esto hace posible aplicar la técnica bajo condiciones muy severas (altas temperaturas y presiones) donde un electrodo de referencia es difícil de usar [63].

1.9.4 Modulación de frecuencia electroquímica

Un proceso de corrosión es un fenómeno electroquímico no lineal. Una perturbación de dos o más señales sinusoidales en voltaje generará respuestas en corriente a más frecuencias que las aplicadas. Las respuestas en corriente pueden ser medidas a cero armónicos y frecuencias intermoduladas. Este principio ofrece varias posibilidades para medir la velocidad de corrosión como la modulación de frecuencias electroquímica. Con esta técnica, una velocidad de corrosión instantánea puede ser medida sin el conocimiento previo de las pendientes de Tafel. La técnica sólo requiere una pequeña polarización y las medidas pueden ser completadas en tiempos cortos [63].

El potencial aplicado es de 20 mV mientras las frecuencias son por lo general 0.2 y 0.5 Hz [65]. Idealmente, la selección de las frecuencias aplicadas debe cumplir tres requerimientos:

1. Los armónicos y las frecuencias de intermodulación no se deben influenciar uno a otro.
2. La frecuencia debe ser lo más pequeña posible para evitar la influencia del comportamiento capacitivo de la doble capa electroquímica.
3. La frecuencia debe ser lo suficientemente alta para reducir el tiempo de medición [65].

La gran ventaja de la técnica son los factores de causalidad que sirven para validar la medida experimental. Los resultados de este procedimiento son espectros de corriente como función de la frecuencia. El espectro contiene las respuestas asignadas para los picos de corriente de los armónicos y de la intermodulación [65].

Haciendo un análisis de expansiones de Taylor sobre la ecuación de Wagner y Traud con la aplicación de dos ondas sinusoidales, se toman en cuenta los términos hasta de tercer orden y después se manipula algebraicamente. Con esto se puede obtener las expresiones de velocidad de corrosión y pendientes de Tafel. Los factores de causalidad son relaciones de frecuencias moduladas y armónicas. Los factores de causalidad II y III deben ser igual a 2 y 3, respectivamente, para que los datos sean confiables [65]. Los factores de causalidad son relaciones entre las corrientes de intermodulación y las frecuencias armónicas. Para más detalles en la definición los factores de causalidad y la implementación de la técnica ver la referencia [66].

La técnica de modulación de frecuencias se ha utilizado en experimentos de SCC previamente en las referencias [63, 66]. Se correlacionaron los factores de causalidad con el desarrollo de un crecimiento de fractura intergranular en un acero inoxidable 304 [66]. La idea asumida fue que el comportamiento no lineal de un sistema de corrosión cambia en demasía durante el SCC. Esto se refleja en los factores de causalidad que son válidos solamente en la región de “baja distorsión”. La amplitud de la señal de potencial debe de ser lo suficientemente pequeña para mantener la región de baja distorsión (la relación entre el parámetro de Tafel y la amplitud de potencial debe ser menor a 1). Los resultados obtenidos fueron que muestras sin SCC intergranular tienen factores de causalidad cercanos a 2 y 3 aún con la aplicación de potencial. En contraste, los valores de causalidad se incrementan y fluctúan cuando existe la condición de SCC intergranular en el acero inoxidable [66].

1.10 Modelos usados en la interpretación de resultados de Impedancia Electroquímica

La simulación que replique la respuesta de datos de impedancia electroquímica ha sido analizada de diferentes formas que se presentan a continuación.

Analogías eléctricas: los componentes de sistemas eléctricos se pueden comparar con partes de sistemas electroquímicos ya que la conducción de energía eléctrica es común en ambos. La diferencia se da al agregar una solución conductora donde los electrones no son el medio de transporte de la carga, sino que se da por una conducción iónica en sólidos o líquidos dependiendo del sistema electroquímico. Los elementos eléctricos usados en los sistemas electroquímicos son las resistencias y los capacitores. En adición, en algunas investigaciones se usan los inductores eléctricos que son el reflejo de campos magnéticos debidos por lo general a devanados de cobre empleados en motores; esta concepción no tiene un símil electroquímico y un inductor se convierte en una capacitancia negativa asociada con la pérdida de carga de especies intermediarias de procesos anódicos o catódicos. El arreglo de resistores y capacitores se representa con una expresión matemática y se obtiene una función de transferencia asociada a un circuito eléctrico que representa la física-química del sistema electroquímico. Un ejemplo es la analogía de Randles (ver sección 6) un resistor (resistencia al transporte de carga, R_{tc}) conectado en paralelo con un capacitor (capacitancia de doble capa electroquímica, C_{dl}) y luego en serie con otra resistencia (resistencia al electrolito, R_s). Este circuito eléctrico representa una reacción electroquímica que no es controlada por difusión de reactivos o productos, ni por movimientos de convección del electrolito. Si más fenómenos de difusión, transporte de masa o transporte por convección están presentes en el sistema, la efectividad de estas analogías decrece drásticamente, ya que se necesita la introducción de “elementos eléctricos” con dependencias de la frecuencia. Adicionalmente, varios arreglos eléctricos pueden reproducir la respuesta experimental,

pero no poseen sentido físico y el “mejor” circuito equivalente es aquel que tiene el menor número de elementos.

Líneas de transmisión electroquímica: Las líneas de transmisión son un tipo especial de analogía eléctrica que no sólo compara los elementos eléctricos con los aquéllos electroquímicos, sino que hace una discriminación espacial de zonas de impedancia asociadas a un determinado comportamiento y otras zonas con uno diferente a las anteriores. Esto hace posible una mejor determinación de los fenómenos controlantes, su localización en sistemas y una mejor interpretación de la naturaleza. Adicionalmente, las líneas de transmisión han sido usadas para generar nuevos “componentes eléctricos” aplicados en las analogías más simples.

Los componentes generados por líneas de transmisión pueden reproducir algunos comportamientos físico-químicos sin equivalencia eléctrica, por mencionar difusión. Las expresiones son obtenidas de líneas de transmisión constituidas por elementos eléctricos (resistores y capacitores). La solución que no admite elementos dependientes de la frecuencia se hace a expensas de la introducción de una cantidad infinita de elementos distribuidos en la zona espacial del problema. Los voltajes a ese circuito corresponden a cambios locales de potencial químico y electroquímico (o a cambios locales en concentración y campo eléctrico) con una correspondencia en las variables espaciales. Estas analogías físicas e intuitivas hacen que una línea de transmisión de circuitos sea atractiva para respuestas de impedancia electroquímicas dependientes de la frecuencia.

Modelos deterministas: Una formulación determinista es un modelo matemático donde las mismas entradas producirán invariablemente las mismas salidas, no contemplando la existencia del azar o el principio de incertidumbre. Por ejemplo, las leyes de la física clásica son modelos deterministas donde el mismo conjunto de valores de entrada siempre determinan la misma respuesta del sistema. Ejemplos más específicos de estas leyes son la ley de Fourier, la ley de Fick y las leyes de momentum. Todas ellas conocidas como las leyes de transporte. En sistemas electroquímicos, se pueden resumir estas leyes en la ecuación general de Nernst-Planck y una solución particular del sistema depende de la geometría, de los fenómenos de transporte asociados, de las condiciones de frontera, del número de reacciones químicas, de la rugosidad de la interfase y de la polarización natural o impuesta en el sistema, entre otros.

Los problemas resueltos con modelos deterministas por lo general son simplificaciones de la realidad para hacer la matemática necesaria accesible y obtener soluciones aplicables en sistemas electroquímicos. En la interpretación de experimentos electroquímicos no se ha hecho extensivo este tipo de problemas porque las personas que estudian electroquímica se especializan más en la parte experimental y de fundamentos fenomenológicos cualitativos que en métodos cuantitativos extremadamente complejos. De ahí que el uso de analogías eléctricas simples (circuitos equivalentes) sea discriminado, sin una validación y verificación exhaustivas.

1.11 Información actualizada de los parámetros a investigar en este trabajo doctoral

La información presentada está actualizada entre los años 2011 y 2015. Los trabajos presentados están relacionados con la precipitación de los carbonitruros, relaciones de microestructura-propiedades mecánicas-comportamiento de corrosión en aceros

microaleados principalmente de bajo carbono y algunos de medio carbono. Los trabajos se exponen en orden cronológico.

En el 2011 se reportaron los siguientes trabajos:

La relación entre la precipitación de Ti y su relación con la microestructura y propiedades mecánicas fue obtenida [67]. En este trabajo se usó un acero microaleado de medio Mn (5% en peso), el acero fue tratado termomecánicamente y después se le aplicaron tratamientos térmicos de revenido o calentamiento-templado. Carburos de titanio precipitan durante ambos postratamientos térmicos. Las propiedades mecánicas no se vieron afectadas en revenido a 545°C por el anclado de las fronteras de grano. De otra manera, las propiedades mecánicas cambian en los procesos de calentamiento-templado [67].

Las propiedades de un acero de bajo carbono medio Mn con adiciones microaleantes se estudio en fundiciones obtenidas por medio de cera pérdida [68]. El trabajo explica que las propiedades de las fundiciones, que son materia prima, no han sido obtenidas ampliamente y en algún momento podrían ser usadas directamente en aplicaciones sin pasar por tratamientos subsecuentes. Diferentes adiciones de elementos de V, Nb y Ti fueron hechas y dieron como resultado esfuerzos de fluencia de hasta 615 MPa. El aumento de resistencia se dio por la formación de carbonitruros muy finos. El acero con V produjo una estructura ferrito-perlítica que cambia con la adición de Nb a una de bainita superior. El aumento de resistencia fue asociado a dos factores, la formación de carbonitruros en la frontera de grano austenítico y una mayor velocidad de enfriamiento mayor en relación a una fundición en arena [68].

Muestras de un acero de baja aleación fueron templadas de 900°C a temperatura ambiente en agua y otras fueron enfriadas en algún medio no especificado de 900°C a 500°C mantenidas entre 5-10 segundos para después ser templadas en agua [69]. Las muestras templadas tuvieron menos resistencia que aquéllas enfriadas a 500°C y después templadas en agua. Lo anterior fue resultado de la obtención de bainita inferior en el paso a 500°C, las agujas de bainita parten los granos de austenita y en el templado subsecuente la martensita se forma en paquetes más pequeños [69].

El efecto de la precipitación sobre las propiedades mecánicas fue estudiado en aceros microaleados de bajo carbono y que tienen Cu [70]. La precipitación de Cu- ϵ ocurrió en la ferrita poligonal y en la intercara austenita-ferrita durante el tratamiento termomecánico, mientras la nucleación de Cu- ϵ fue en las dislocaciones. Los resultados mostraron que en pruebas de envejecido hubo un incremento de resistencia asociado con la precipitación de Cu y un pequeño decremento en la tenacidad de impacto, lo cual indicó que Cu- ϵ puede ser un elemento reforzador en los aceros microaleados. En la presencia de Ti, los carburos de titanio actuaron como núcleos de formación de carbonitruros. Por otro lado, las resistencias alcanzadas estuvieron entre 500 y 636 MPa, con elongaciones entre 28-33% [70].

La cinética de formación de carburos para templado y revenido en aceros de medio carbono con adiciones de Cr y Mo fue estudiada [71]. La cantidad, tamaño y esferoidización de los precipitados fueron obtenidos. El tamaño de los carburos disminuyó y su esferoidización aumentó conforme la temperatura de revenido incremento. Los formadores de carburos Cr y Mo produjeron carburos de 60-150nm [71].

En el 2012 se obtuvieron los siguientes trabajos.

Los efectos del revenido en las propiedades mecánicas de un acero de alta resistencia de aceros de fase-dual fueron adquiridos [72]. Los aceros de fase dual son generalmente caracterizados por la combinación de alta resistencia con gran ductilidad. El trabajo describe el efecto de tiempos cortos de revenido (segundos a minutos) de dos aceros rolados en frío y galvanizado. Los revenidos fueron hechos de 200 a 450°C a diferentes tiempos. Los tiempos cortos de tratamiento condujeron una disminución en la elongación. Los análisis microestructurales usando SEM mostraron que la precipitación dentro de la martensita y ferrita incrementaron conforme el tiempo y temperatura de templado aumentaron.

La influencia de la microestructura en la deformación para el comienzo de un flujo discontinuo en un acero 9Cr-1Mo [73]. El acero base fue normalizado a 1606°C por cuatro horas y revenido a 1346°C por tres horas. Posteriormente, muestras de este acero fueron “ablandadas” por 5 min a temperaturas por debajo de A_{c1} , entre A_{c1} y A_{c2} y por arriba de A_{c4} . Para terminar, las muestras fueron templadas y otro grupo templadas-revenidas a 1306°C por 1h después del templado. Los resultados mostraron que el tamaño de grano de la austenita por los “ablandamientos” debajo de A_{c1} no cambió, disminuyó entre A_{c1} y A_{c3} , incrementó por arriba de A_{c3} y volvió a decrecer por arriba de A_{c4} . La dureza decreció por debajo de A_{c1} , para aumentar hasta A_{c4} y después disminuir un poco. Este comportamiento de dureza se obtuvo en las muestras templadas directamente después del “ablandamiento” y en las revenidas posteriormente. Los resultados se asociaron con el cambio de grano austenítico, la formación de martensita y la disolución de los carbonitruros por arriba de A_{c3} [73].

En el 2013 se reportaron los siguientes estudios.

El efecto del Nb en el comportamiento de recristalización dinámica fue obtenido en un acero 5%Ni [74]. Tratamientos termomecánicos de aceros con 5%Ni, con y sin adiciones de Nb a temperaturas de 800-1150°C y velocidades de deformación de 0.01 -1 s⁻¹ fueron hechos. Los resultados mostraron que la recristalización dinámica puede ser retrasada por la adición de 0.04%Nb. Lo anterior debido a que la energía de recristalización se incrementó de 394 a 462 KJ/mol. La deformación crítica para el comienzo de la recristalización se modificó de 0.04 a 0.1 con la adición de Nb. Además de que la temperatura crítica de recristalización se incrementó de 1000 a 1050°C [74].

El efecto de adiciones de Cr, Ni, y Cu en el comportamiento de corrosión de un acero microaleado de bajo carbono fue investigado [75]. Un grupo de aceros con adiciones de Cr, Cr-Ni y Cr-Ni-Cu fueron examinados. El comportamiento de corrosión se dividió en dos etapas. La primera donde la velocidad de corrosión se incrementó y la segunda donde capas de productos homogéneas e internas protegieron el sustrato de acero. Las capas eran formadas por α -FeOOH, β - FeOOH, γ - FeOOH, Fe₃O₄ y una cantidad considerable de compuestos amorfos. Cr estaba presente en la región interna de la capa de productos en el acero Cr-Ni-Cu, Ni estaba uniformemente distribuido en toda la capa y el Cu fue raramente notado. La adición de Cr y Ni fue benéfica para la formación de capas internas compactas, lo cual mejoró la resistencia a la corrosión en medios con Cl⁻.

Un estudio de la influencia de forjado y postratamientos térmicos sobre la tenacidad de impacto y las propiedades tensiles de aceros microaleado después de la fundición fue presentado [76]. El contenido de carbono en el acero fue de 0.17%. Los tratamientos de forjado fueron hechos a 1250°C y se hizo un enfriamiento en aire desde 950°C. Posteriormente, las piezas fueron revenidas por 1 hora para ser después enfriadas en aire

o en el horno. Las muestras después del forjado tuvieron una microestructura de ferrita poligonal, perlita y una cantidad pequeña de ferrita acicular. Las piezas postratadas a 840°C tuvieron una microestructura de ferrita distribuida heterogéneamente con colonias de perlita. Los fragmentos metálicos a 920°C tuvieron una microestructura de ferrita equiaxiada y perlita, con una distribución de grano muy uniforme. A 950°C, los microconstituyentes fueron los mismos, pero un crecimiento anormal de los granos ocurrió. Las muestras enfriadas en horno después del templado mostraron microestructuras con granos crecidos en comparación de las piezas enfriadas en aire. La morfología y la composición de los precipitados complejos cambió con las temperaturas de austenización, el crecimiento de los granos de austenita a 1230°C es atribuida a la disolución de las partículas que contienen V y Nb. En cuanto a las propiedades mecánicas, el forjado en caliente fue benéfico para mejorar la tenacidad de impacto y las propiedades de tensión del acero fundido. Mientras que la mejora en las mismas propiedades mejoraron en los revenidos debido al refinamiento de la microestructura ferrítico-perlítica.

En el 2015 se obtuvieron los siguientes trabajos.

Se reportó la relación entre microestructura y propiedades mecánicas para un acero de alta resistencia con Nb y sin el mismo [77]. Estos aceros fueron templados y revenidos después de tratamientos termomecánicos. Los resultados mostraron que la adición de Nb el crecimiento de grano de austenita, que condujo a un refinamiento adicional de microestructura martensítica. Lo anterior debido a que los precipitados de (Nb,Ti)C estaban distribuidos aleatoriamente en el acero. Por otro lado, las propiedades mecánicas disminuyeron conforme el incremento de la temperatura de revenido resultado de la descomposición de la austenita retenida durante temperaturas bajas de revenido.

Una comparación entre procesos de templado-partición extensa, templado-partición y templado-revenido fue hecho [78]. En este trabajo, el proceso del templado-revenido implica un calentamiento de austenización, un enfriamiento a temperatura ambiente y después calentar nuevamente a temperaturas por arriba de M_s y debajo de A_{C1} , mientras el proceso de templado-partición extensa consiste en austenizar, enfriar por debajo de M_s y mantener la temperatura por diferentes tiempos. El tratamiento de templado-revenido produjo una microestructura de bainita y martensita en las muestras templadas en aire, pero el mismo tratamiento originó sólo martensita en muestras templadas en agua. Por otro lado, el tratamiento de templado-partición tuvo una microestructura de ferrita y bainítica, que aparece al igual que en el tratamiento de templado-partición extensa. La diferencia, que se da en el tratamiento de partición extensa, es que la austenita retenida puede ser estabilizada, mientras la bainita y martensita de templado son revenidas. Sin embargo, si las temperaturas de templado son más altas, cantidades altas de austenita retenida permanecen después del templado inicial. Por lo que el carbono que escapa del volumen de martensita es insuficiente para estabilizar la austenita, que a su vez crea nueva martensita durante el templado a temperatura ambiente. Si la temperatura de templado es más baja, mucha de la austenita es transformada por el templado inicial. Como resultado, una cantidad máxima de austenita retenida puede ser obtenida a temperaturas intermedias. Por lo tanto, la microestructura de las muestras de templado-partición extensa son similares, excepto por la cantidad de austenita que es difícil de ser vista por microscopía electrónica de barrido. La mejor tenacidad de impacto obtenida a 200°C es probablemente resultado de la cantidad máxima de austenita retenida y el gran relevado de esfuerzo residual por el efecto de templado. En el caso de las propiedades

mecánicas, la resistencia decreció conforme la temperatura de templado aumento de 150 a 280°C.

2 Desarrollo Experimental

2.1 Materiales

Tres planchones de acero fueron fabricados en tres diferentes fundiciones. Se pretendió que las composiciones químicas fueran las mismas, pero las diferencias inherentes a la experimentación nos llevaron a pequeños cambios de proporción en peso de algunos elementos. Las composiciones químicas registradas para cada planchón se muestran en la Tabla 3. Cada acero fue identificado con una letra diferente: A, B y C.

Los porcentajes en peso de algunos de los elementos fueron los siguientes.

C=0.02%-0.03%, Mn=1%, Ni=1.3%, Cu=0.107%, Cr=0.4% y Mo=0.16-0.18%.

La combinación planeada de estos elementos permitió alcanzar alta resistencia, buena soldabilidad, mejoramiento de la resistencia por solución sólida, disminución de la temperatura de transformación bainítica y refinación de la ferrita bainítica. Las aportaciones de cada elemento se describen a continuación.

- El C en estos contenidos da alta resistencia, buena soldabilidad, y reducción de la segregación del mismo.
- El Mn en la proporción indicada mejora la solución sólida que se pierde al tener un contenido tan bajo de C, además, anula la transformación perlítica, reduce la temperatura de transformación bainítica y provoca refinamiento de las agujas bainíticas.
- Este contenido de Ni permitió una excelente combinación de tenacidad y resistencia en estructuras bainíticas, retardó la transformación austenita-ferrita y disminuyó el desarrollo de grietas en los aceros producidos.
- Al agregar Cu en la proporción mencionada actuó en la transformación austenítica, pero este contenido no es suficiente para una precipitación de Cu- ϵ , la cual requiere una cantidad mínima de 0.6% en peso de Cu.
- Los elementos Nb, Ti y Al en cantidades microaleantes originan un tamaño de grano fino y un reforzamiento por precipitación.
- La proporción de Cr disminuyó la temperatura de transformación bainítica y refinó las agujas de bainita.
- El Mo en esta cantidad suprime, o al menos retarda, la formación de ferrita poligonal y perlita.
- La composición química de los aceros usados en este trabajo no es típica a la de un acero comercial debido a las adiciones de Ni, Cr y Mo.

El número de puntos mínimos para encontrar una tendencia lineal correcta son tres, así que usando este criterio además del gran trabajo de caracterización, el número de aceros fueron tres para mostrar que la composición química puede ser usada en varias aplicaciones de producto en lámina.

Acero	C	N	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti
A	.0278	.0060	.24	1.00	0.003	0.005	0.4	.1800	1.35	0.0451	0.0045	0.0107	.024	0.154
B	.0208	.0061	.24	1.04	0.003	0.003	0.4	.1700	1.33	0.0515	0.0048	0.0108	.024	0.154
C	.0319	.0057	.23	1.03	0.003	0.002	0.4	.1674	1.30	0.0520	0.0043	0.0106	.023	.0149

Tabla 3. Composición química de los aceros en porciento en peso.

2.2 Tratamientos termomecánicos y postratamiento térmico (revenido)

Los planchones de cada acero fueron tratados termomecánicamente como se describe a continuación.

- El planchón de acero A fue calentado y homogeneizado a una temperatura de 1250°C, posteriormente, fue laminado para una reducción inicial de espesor de 4.4 a 2.2 cm (50% de deformación). Subsecuentemente, se disminuyó la temperatura de 1250°C a 920°C, seguido por una segunda disminución del espesor de 2.2 a 1.1 (50% de deformación) a 920°C, para después enfriar de 920°C a 25°C en aire. Finalmente, la placa fue calentada a 950°C y enfriada directamente en agua a una velocidad alta de enfriamiento. Este tratamiento termomecánico puede ser considerado como un rolado controlado sin un enfriamiento acelerado, seguido por un tratamiento térmico de templado y revenido. El procedimiento se muestra en la Figura 8(a).
- El planchón de acero B fue calentado y homogeneizado a 1250°C, seguido por una primera reducción de espesor de 5.13 a 2.2 cm (70% de deformación), inmediatamente se enfrió de 1523 a 880°C. Posteriormente, se hizo una segunda reducción de espesor de 2.2 a 1.1 cm (50% de deformación). El acero fue enfriado de 880°C a 25°C a una velocidad de media de enfriamiento. Este tratamiento termomecánico fue considerado como rolado controlado con enfriamiento acelerado. Estos pasos se muestran en la Figura 8(b).
- El acero C fue calentado, homogeneizado y laminado para disminuir el espesor del planchón de 7.32 a 3.66 (50% de deformación) a 1250°C. Posteriormente, se enfrió de 1250°C a 1000°C, y se hizo un segundo laminado de 3.66 cm a 1.1 cm a 900°C. El último paso fue bajar la temperatura del acero de 900°C a 25°C, con una velocidad de enfriamiento un poco más baja que el acero B. Este proceso puede ser llamado recristalización por rolado controlado con enfriamiento acelerado. Esta metodología se muestra en la Figura 8(c).

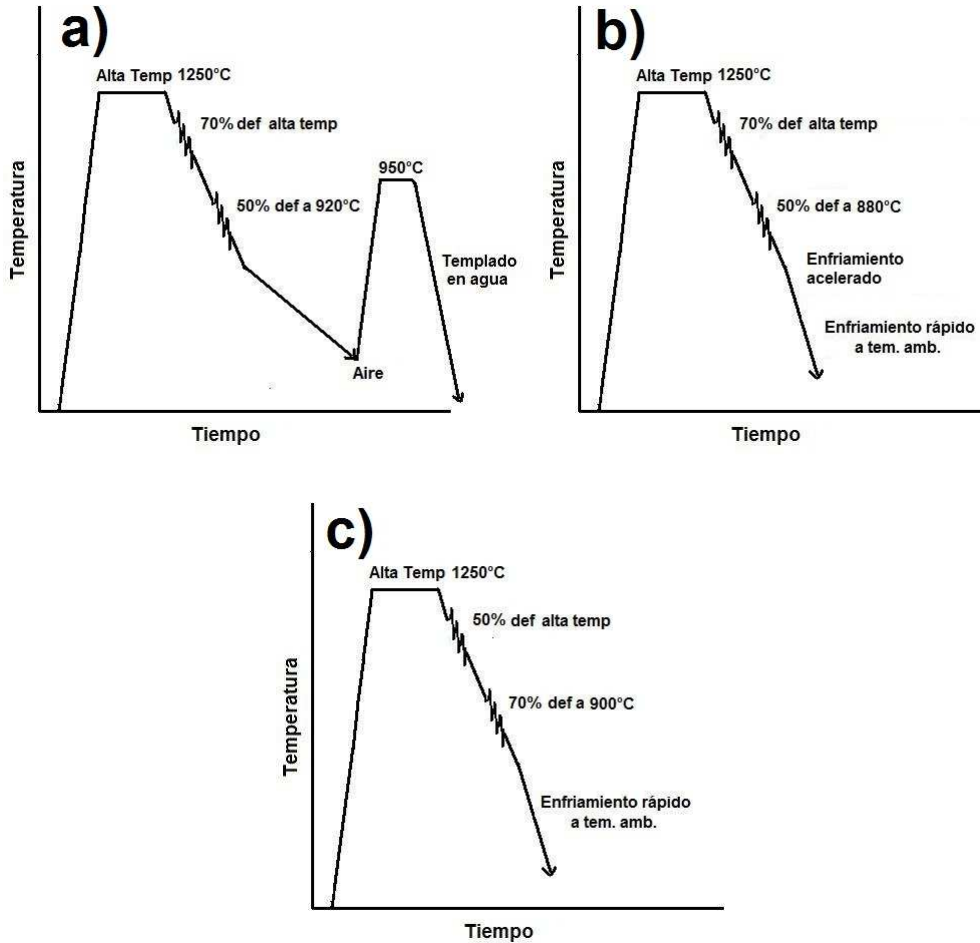


Figura 8. (a) esquema del tratamiento termomecánico para el acero A. 7(b) esquema del tratamiento termomecánico para el acero B y 7(c) esquema del tratamiento termomecánico para el acero C.

Después de los tratamientos termomecánicos, algunas piezas rectangulares (longitud=2cm, ancho= 1cm y espesor=1 cm) fueron obtenidas de las placas. Estas piezas fueron revenidas a 200°C, 400°C y 600°C por diferentes tiempos.

2.3 Microscopia Óptica

La microestructura de los tres aceros fue observada después de los tratamientos termomecánicos en un microscopio metalografico OLYMPUS, modelo PMG3. El ataque de las piezas fue hecho con Nital 3 (3 mL de HNO₃ y 97 mL de etanol).

2.4 Determinación de fases en los aceros después de los tratamientos termomecánicos

Ataque a color fue hecho para estimar el porcentaje de fases después de aplicar los tratamientos termomecánicos. Primero las piezas fueron sumergidas en Nital 3 (3 mL de HNO₃ y 97 mL de etanol). Esto fue hecho porque la solución del Nital ataca los bordes de grano de la ferrita, al igual que las fases base ferrita como la bainita. Segundo, las

muestras fueron sumergidas en otra solución. Dicha solución fue preparada con 2 reactivos de la siguiente manera: 1g de metabisulfito de sodio fue disuelto en 100 mL de agua, y 4g de ácido pícrico fueron disueltos en 100 mL de alcohol etílico. Estas dos soluciones fueron mezcladas en una proporción igual antes del ataque [79]. Las muestras fueron observadas hasta que la reacción entre $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ y el acero no fue notada. Es decir, la adición de la segunda solución sobre las muestras metálicas provocó una especie de turbulencia del metal, cuando esta empezó a parar fue momento de enjuagar la superficie de la muestra, sino un sobre ataque fue obtenido. Posteriormente, las muestras fueron sumergidas en etanol para limpiar el exceso de solución y detener la reacción de ataque. Este último proceso debe ser hecho de manera cuidadosa, evitando que la superficie de la muestra se seque, porque algún contacto anticipado con el aire afecta negativamente el resultado de la micrografía.

2.5 Imágenes de microscopía electrónica de barrido

Microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) fue usada para tomar micrografías de la microestructura después del tratamiento termomecánico y del templado. El ataque usado fue Nital 3 durante 8 o 10 min dependiendo de la muestra. Las muestras que opusieron mayor resistencia al revelado fueron aquellas con microestructura ferrítica (Acero C).

2.6 Microscopía electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) fue utilizada para obtener la morfología de los nanoprecipitados. Las muestras fueron obtenidas de los especímenes templados con una cortadora de baja velocidad Buehler IsoMet®. Esto fue hecho para obtener muestras planas y paralelas a la dirección longitudinal, con un espesor menor a 0.7mm. Posteriormente, las piezas fueron adelgazadas con lijas de SiC grado 120, 240, 320, 400 y 600 para conseguir un espesor de $30\mu\text{m}$. Consecutivamente, un disco con 3mm de diámetro y un espesor de $30\mu\text{m}$ fue electropulido en una solución 5% ácido perclórico-95% metanol [80]. La solución del electropulido fue enfriada usando nitrógeno líquido a -25°C y un voltaje de 35V fue aplicado. Los discos electropulidos fueron observados en un microscopio electrónico de transmisión (JEOL JEM-2010) a un voltaje de operación de 200 kV.

2.7 Ensayos de dureza y tensión

Medidas de dureza fueron hechas en una máquina digital Buehler, modelo Macromet 3. Un indentador de diamante cónico-esferoidal se usó para las medidas hechas en la escala de dureza Rockwell C y un indentador de bola para los ensayos de dureza Rockwell B, mientras que las cargas aplicadas fueron 150 y 100 kgf, respectivamente [81]. La dureza fue medida en la dirección paralela al laminado.

El ensayo de tensión fue hecho en una máquina de torsión-tensión MTS con capacidad máxima de 22kpi. Las muestras de tensión fueron manufacturadas de las placas como el estándar ASTM E-8 describe [51], las medidas son presentadas en la Figura 9.

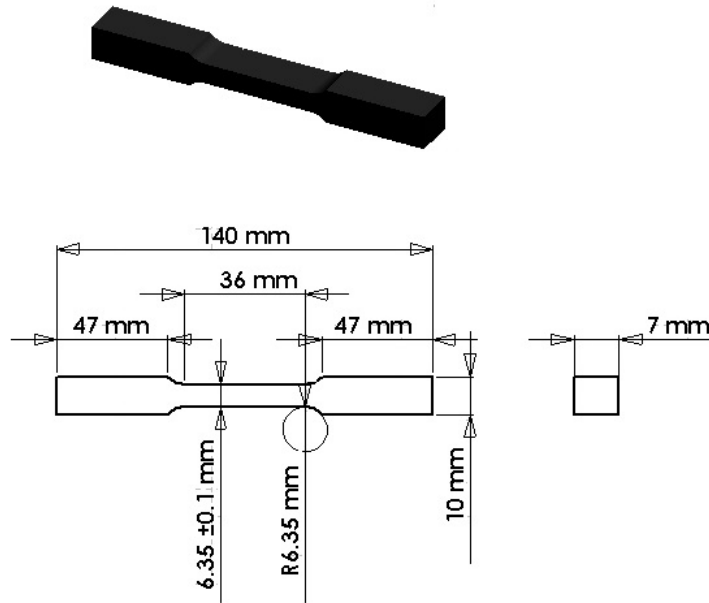


Figura 9. Medidas de la probeta ASTM usada en los ensayos de tensión.

2.8 Ensayos de corrosión sin tensión a tiempos cortos

Las muestras rectangulares después del templado fueron soldadas a un alambre de Ni con un spot welder (DCC Corporaion Hot Spot II TC Welder). Para aislar los alambres, tubo de vidrio fue colocado alrededor del alambre. Estas piezas fueron montadas en resina epoxica Buehler Epokwick® con una cara paralela a la dirección longitudinal de laminado para ser expuesta a los electrolitos. El acero fue preparado con lijas de SiC grado 120, 240, 400 y 600, seguido de un pulido fino con alúmina de $0.3 \mu\text{m}$ sobre un paño. El lijado y pulido fueron hechos cuidadosamente antes de cada experimento, porque si el aire alcanza la superficie metálica antes de la prueba, se producen superficies heterogéneas sobre el acero de bajo carbono. Este último fenómeno fue controlado de la siguiente manera: la superficie metálica fue enjuaga varias veces con agua desionizada y nunca se permitió el secado de la probeta. Posteriormente, una capa de agua desionizada es dejada sobre la superficie metálica para disminuir el contacto con el aire mientras la muestra es colocada en la celda electroquímica, como se muestra en la Figura 10. Una nueva probeta fue montada en resina por cada experimento para evitar la corrosión por crevice en la interfase muestra/resina. El área de la pieza metálica expuesta al electrolito fue 1.5 cm^2 .

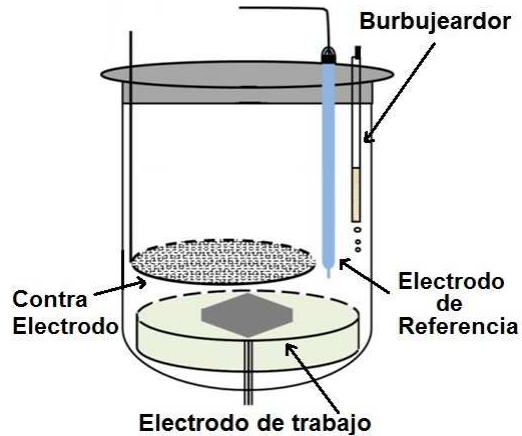


Figura 10. Esquema de celda electroquímica.

Las pruebas de corrosión fueron hechas en un arreglo típico de tres electrodos. El electrodo de trabajo (ET) fue una muestra de acero, el contraelectrodo (CE) fue una malla de Nb recubierta con platino y el electrodo de referencia (ER) fue uno de calomel saturado (ECS). La distancia entre el ET y CE fue de 3 mm, mientras el volumen de electrolito fue 140 mL, como se muestra en la Figura 10. Los electrolitos usados en las pruebas de polarización y de impedancia Electroquímica fueron NS₄ (CaCl₂·2H₂O 0.181g/L, MgSO₄·7H₂O 0.131g/L, KCl 0.122g/L y NaHCO₃ 0.483 g/L), 3.5% en peso de NaCl, 0.1 M H₂SO₄ y 3M H₂SO₄. Adicionalmente, muestras templadas a 200°C, 400°C y 600°C durante 300 minutos después de todos los tratamientos termomecánicos fueron usadas en pruebas de EIS con una solución de 3M H₂SO₄. Todos los experimentos descritos en esta sección fueron realizados en duplicado y bajo un burbujeo permanente de N₂. Los electrolitos usados fueron escogidos por las razones descritas en el siguiente párrafo.

La solución NS₄ se utilizó porque es un electrolito con el cual se puede simular la química de tuberías enterradas. La solución 3.5% en peso de NaCl es común en las evaluaciones de materiales expuestos a agua de mar. El H₂SO₄ fue usado por su simplicidad y gran agresividad, que produce grandes niveles de corrosión de las diferentes fases del acero, que a su vez hace posible obtener el efecto de la microestructura sobre la corrosión del acero.

Un potenciostato Gamry Reference 600™ fue usado para realizar las pruebas electroquímicas descritas en esta sección, mientras que la adquisición de datos fue controlada por el software Gamry Framework Version 5.8 y EIS 300. Los experimentos fueron secuenciados de la siguiente manera. Primero, el potencial de circuito abierto (E_{ocp}) fue medido durante 1h. Segundo, el experimento de Impedancia Electroquímica (EIS) fue realizado en un rango de frecuencia de 10000 a 0.01Hz con una amplitud de 10mV. Tercero, una curva de polarización fue hecha en muestras con una velocidad de barrido de 0.1615 de -250 a 250mV vs E_{ocp} .

2.9 Ensayos de corrosión sin tensión para los aceros A y C a tiempos largos

Muestras rectangulares templadas de los aceros A y C fueron manufacturadas como se describió en la sección 2.2. Consecuentemente, ensayos de impedancia fueron hechos con un potenciostato Solartron 1280 con un rango de frecuencia de 10kHz a 0.01Hz. La

celda electroquímica usada fue la misma descrita en la sección 2.8. La solución usada fue NS4 con un burbujeo constante de una mezcla gaseosa de 5%CO₂-95%N₂. La duración del experimento fue de 64h.

2.10 Ensayos de baja velocidad de deformación (SSRT)

Los ensayos de baja velocidad de deformación (SSRT por sus siglas en ingles) fueron hechos en una máquina de torsión-tensión MTS con una capacidad de 22kpi y la velocidad de deformación fue de 10⁻⁶ s⁻¹ y una cámara de vidrio de 300 mL rodeaba a la pieza.

2.11 Monitoreo por impedancia electroquímica en los ensayos de tensión de baja velocidad de deformación

Las muestras de SSRT fueron limpiadas con papel lija de SiC grado 600 en el área expuesta al NS₄ antes de cada prueba. El electrolito estuvo bajo un burbujeo constante de una mezcla gaseosa al 5%CO₂-95%N₂, las cuales son condiciones de pH casi neutral (NNpH por sus siglas en ingles). Las medidas de EIS fueron hechas con un potenciostato Solartron 1280 y la frecuencia usada fue de 10kHz a 0.01Hz. El arreglo experimental fue de dos electrodos. El electrodo de trabajo fue la muestra de tensión y el contraelectrodo fue una malla de Pt alrededor de la probeta, ver Figura 11.

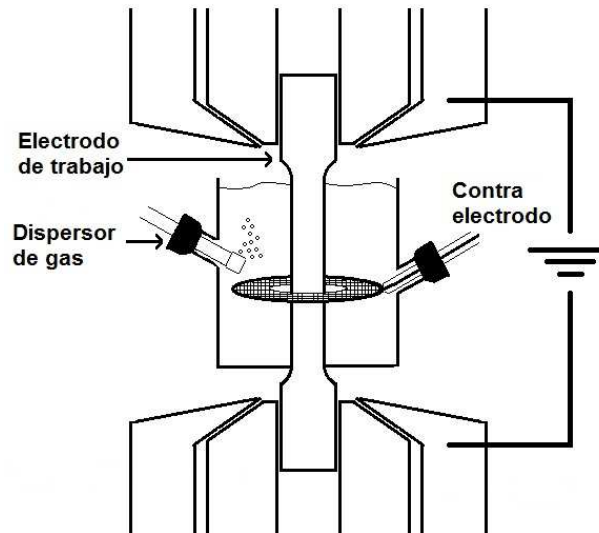


Figura 11. Esquema del montaje de la celda usada para el monitoreo de impedancia en los ensayos de SSRT, las mordazas y la máquina de tensión fueron conectadas a tierra física.

En la sección 2.8 se describe el arreglo de tres electrodos utilizado en pruebas de corrosión sin tensión. Para el caso de las pruebas de SSRT, el arreglo utilizado fue de dos electrodos porque al no aislarse las muestras de las mordazas de la máquina de tensión se causan interferencias, las cuales provocan resultados erróneos.

Este problema se superó con el arreglo de dos electrodos, es decir, el electrodo de calomel fue eliminado de la experimentación. Bosch y colaboradores [63] declararon que EIS puede ser aplicada sin un electrodo de referencia en condiciones extremas. Además, la máquina de tensión y sus mordazas en ambos lados de la muestra de acero fueron conectadas a tierra física, ver Figura 11. Si el electrodo de trabajo es puesto a tierra

inherentemente, por ejemplo una tubería enterrada, entonces el potencióstato Solartron 1280 tiene que ser conectado de manera adecuada. Esto último puede ser hecho ajustando el retorno común de las conexiones de tierra flotante, es decir, la terminal LO en el potencióstato tiene que ser desconectada del aterrizaje opcional. Esta configuración evita inestabilidad de polarización causada por un circuito de tierra física [82].

2.12 Formulación matemática

La modelación por líneas de transmisión (TLM por sus siglas en inglés) ha sido utilizada para obtener la respuesta de impedancia en electrodos porosos. La formulación matemática se adecua a la física del sistema y ha probado dar resultados semejantes a los experimentales. Una formulación general de líneas de transmisión (TL por sus siglas en inglés) asumiendo una solución particular dependiendo de las condiciones de frontera fue propuesta por Bisquert [83]. Previamente, Park y McDonald habían desarrollado un modelo de TL para una capa con poros cilíndricos [84]. Los métodos de solución que han sido aplicados en diferentes sistemas fue discretizar la línea de transmisión en elementos “pequeños”, aplicar las leyes de Kirchoff y Ohm, después integrar a través de TL para obtener la impedancia [85]. Un método alternativo es usar las mismas leyes directamente para derivar ecuaciones para las corrientes de cada elemento [85]. En este trabajo la aplicación del segundo método fue hecha y se describe a continuación.

El modelado por líneas de transmisión (TLM por sus siglas en inglés) usado en electrodos porosos también fue aplicado en el fenómeno de SCC. Sin embargo, la formulación matemática fue hecha en una grieta en lugar de un poro [63, 86]. Soluciones analíticas han sido obtenidas y una de las suposiciones principales ha sido que la resistencia del electrolito (R_s) es constante dentro de la grieta. Por otro lado, la solución del problema de corrosión bajo esfuerzo (SCC por sus siglas en inglés) basado en modelos deterministas supone que R_s puede o no ser variable dentro de la grieta [87, 88]. Por lo tanto, una mejora en TLM podría ser hecha aplicando la suposición que R_s dentro de la grieta no es uniforme y constante. Como resultado, la siguiente propuesta es hecha.

Una geometría de prisma triangular es adecuada para simular una grieta, un esquema se presenta en la Figura 12(a), además de que se muestra la descripción espacial de la Línea de Transmisión donde W es el ancho de la grieta, L es la longitud de la grieta y t es la altura de la grieta. En la Figura 12(b) se presentan los detalles para definir las ecuaciones que describen al sistema.

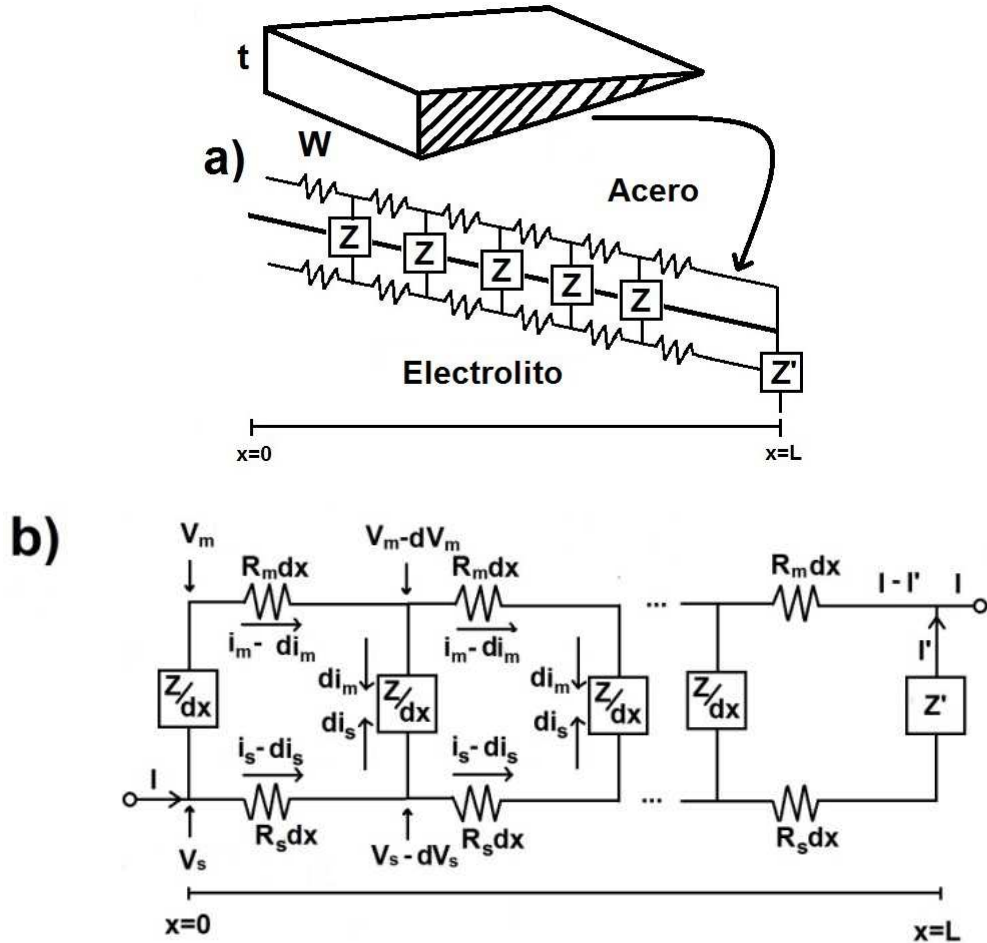


Figura 12. (a) Esquema de la línea de con una forma de prisma triangular, (b) Detalle de línea de transmisión para definir el sistema de ecuaciones diferenciales.

La corriente que entra al sistema (I) es a la suma de la corriente en el suelo (i_s) y el electrolito (i_m), como se muestra en la ecuación (1).

$$I = i_s + i_m \text{ (A)} \quad (1)$$

La diferencia de potencia entre solución y electrolito (V_{int}) es descrita por la ecuación (2).

$$V_{int} = V_m - V_s = -\frac{Z}{dx} di_m = \frac{Z}{dx} di_s \Rightarrow \frac{V_{int}}{Z} = -\frac{di_m}{dx} = \frac{di_s}{dx} \text{ (Volts)} \quad (2)$$

Donde V_m es el potencial interno en el metal, V_s es el potencial interno de la solución y Z es la impedancia en la pared de la grieta.

Mientras que los diferenciales de potencial en la solución y el electrolito son descritos por ecuaciones (3) y (4), respectivamente.

$$-dV_s = R_s dx i_s \text{ (Volts)} \quad (3)$$

$$-dV_m = R_m dx i_m \text{ (Volts)} \quad (4)$$

Aquí, R_s es la resistencia de la solución y R_m es la resistencia del metal. Los signos son arbitrarios, pero se presupone que hay una caída de potencial a través de la longitud de la grieta en ambos medios (solución y metal), de ahí que se sugiere el signo menos de los diferenciales de potenciales internos. Posteriormente se deriva (3) y (4).

$$-\frac{dV_s}{dx} = R_s i_s \quad (5)$$

$$-\frac{dV_m}{dx} = R_m i_m \quad (6)$$

La diferencia de potencial es planteada por la ecuación (2), así que se sustituyen ecuaciones (5) y (6) en (2).

$$\frac{dV_{\text{int}}}{dx} = \frac{dV_m}{dx} - \frac{dV_s}{dx} = R_s i_s - R_m i_m \quad (7)$$

Se usa ecuación (2) y se deriva el potencial con respecto a x como un paso intermedio para obtener las ecuaciones de corriente en el electrolito (i_s) y en el metal (i_m).

$$\frac{dV_{\text{int}}}{dx} = Z \frac{d^2 i_s}{dx^2} + \frac{di_s}{dx} \frac{dZ}{dx} \Rightarrow \frac{d^2 i_s}{dx^2} = \frac{1}{Z} \frac{dV_{\text{int}}}{dx} - \frac{1}{Z} \frac{di_s}{dx} \frac{dZ}{dx} \quad (8)$$

$$\frac{dV_{\text{int}}}{dx} = -Z \frac{d^2 i_m}{dx^2} - \frac{di_m}{dx} \frac{dZ}{dx} \Rightarrow \frac{d^2 i_m}{dx^2} = -\frac{1}{Z} \frac{dV_{\text{int}}}{dx} - \frac{1}{Z} \frac{di_m}{dx} \frac{dZ}{dx} \quad (9)$$

Ahora sustituyendo (1) y (7) en (8) se obtiene la ecuación diferencial que describe la corriente del electrolito dentro de la grieta.

$$\frac{d^2 i_s}{dx^2} + \frac{1}{Z} \frac{di_s}{dx} \frac{dZ}{dx} - \left[\frac{R_s + R_m}{Z} \right] i_s + \frac{1}{Z} R_m I = 0 \quad (10)$$

De la misma manera sustituyendo (1) y (7) en (9) se obtiene la ecuación diferencial que describe la corriente en el metal de la grieta.

$$\frac{d^2 i_m}{dx^2} + \frac{1}{Z} \frac{di_m}{dx} \frac{dZ}{dx} - \left[\frac{R_s + R_m}{Z} \right] i_m + \frac{1}{Z} R_s I = 0 \quad (11)$$

Para encontrar la ecuación completa de la diferencia de potencial se toma (7), se deriva y se sustituyen las ecuaciones (2), (3) y (4). De ahí se obtiene la ecuación (12).

$$\frac{d^2 V_{\text{int}}}{dx^2} + \frac{1}{R_s} \frac{dV_s}{dx} \frac{R_s}{dx} - \frac{1}{R_m} \frac{dV_m}{dx} \frac{R_m}{dx} - \left[\frac{R_s + R_m}{Z} \right] V_{\text{int}} = 0 \quad (12)$$

La resistencia de la probeta metálica por unidad de longitud es constante por lo que la ecuación (12) se reduce a

$$\frac{d^2 V_{\text{int}}}{dx^2} + \frac{1}{R_s} \frac{dV_s}{dx} \frac{dR_s}{dx} - \left[\frac{R_s + R_m}{Z} \right] V_{\text{int}} = 0 \quad (13)$$

Las ecuaciones (10), (11) y (12) forman un sistema de ecuaciones diferenciales dependientes que ha sido solucionado de forma analítica considerando R_s , Z , and R_m son constantes [84].

Las condiciones de frontera para obtener una solución analítica son las siguientes.

$$x = 0, i_s = I, i_m = 0, \frac{dV_{\text{int}}}{dx} = R_s I \text{ en la boca de la grieta.}$$

$$x = L, i_s = I', i_m = I - I', V_m = 0, V_s = I' Z', V_{\text{int}}(x=L) = -I' Z' \text{ en la punta de la grieta}$$

Donde Z' es la impedancia en la punta de la grieta. La solución analítica es presentada en ecuación (14).

$$Z_g = \frac{R_m R_s L}{R_m + R_s} + \frac{2\beta^{1/2} R_m R_s + \beta^{1/2} (R_m^2 + R_s^2) b + a R_s c}{\beta^{1/2} (R_m + R_s) (\beta^{1/2} c + ab)} \quad (14)$$

Donde $a = \frac{R_m + R_s}{Z'}$, $b = \cosh(\beta^{1/2} L)$, $c = \sinh(\beta^{1/2} L)$, $\beta^2 = \frac{R_m + R_s}{Z}$ y Z_g es la resistencia de una grieta.

R_m y R_s fueron obtenidas en la solución analítica para una geometría cilíndrica [84], ambos términos se definen en los siguientes párrafos en este trabajo. Los detalles de la solución analítica pueden ser consultados en la referencia [84]. En contraste a la solución analítica, R_s fue definida en este trabajo como variable y para una geometría diferente a la cilíndrica. La geometría usada se muestra en la Figura 12(a) mientras que los detalles de la resolución del problema son presentados a continuación.

La obtención de una solución analítica considerando R_s variable complica el tratamiento matemático, así que una solución numérica es adoptada por el método de diferencias finitas. La primera y segunda derivada son sustituidas en la ecuaciones (10), (11) y (12) por las expresiones (15) y (16).

$$\frac{dn_a}{dx} \approx \frac{n_a^{k+1} - n_a^{k-1}}{2h} \quad (15)$$

$$\frac{d^2 n_a}{dx^2} \approx \frac{n_a^{k+1} - 2n_a^k + n_a^{k-1}}{h^2} \quad (16)$$

Donde n_a puede ser sustituida por i_m , i_s , V_s , V_m y R_s . h es un incremento numérico del elemento sobre la dirección x , k es el índice del número de elemento, la longitud total de la grieta fue dividida de 0 a n , donde n es el número total de elementos en que se divide la grieta.

Haciendo la manipulación algebraica un sistema de ecuaciones puede ser obtenido y es presentado en las ecuaciones (17), (18) y (19)

$$U^k i_m^{k+1} - W^k i_m^k + X^k i_m^{k-1} = -Y_s^k \quad (17)$$

$$U^k i_s^{k+1} - W^k i_s^k + X^k i_s^{k-1} = -Y_m^k \quad (18)$$

$$V_{\text{int}}^{k+1} - W^k V^k + V_{\text{int}}^{k-1} = V_s^k - V_m^k \quad (19)$$

Donde los coeficientes son $U^k = 1 + \frac{Z^{k+1} - Z^{k-1}}{4Z^k}$, $W^k = 2 + \left(\frac{R_s^k + R_m^k}{Z_k} \right) h^2$,

$$X^k = 1 - \frac{Z^{k+1} - Z^{k-1}}{4Z^k}, \quad Y_s^k = \frac{R_s^k h^2}{Z^k} I, \quad Y_m^k = \frac{R_m^k h^2}{Z^k} I, \quad V_s^k = \frac{i_s^k h (R_s^{k+1} - R_s^{k-1})}{2} \quad y$$

$$V_m^k = \frac{i_m^k h (R_m^{k+1} - R_m^{k-1})}{2}.$$

La geometría de un prisma cilíndrico ha sido usada en formulaciones de TLM en grietas [63, 86]. Sin embargo, el uso de otras geometrías no ha sido extensivo porque el tratamiento matemático puede ser complejo. Diferentes geometrías fueron usadas en el estudio de electrodos porosos [89-91]. Una aproximación fue hecha a través de sólidos de revolución [91] mientras que otra fue hecha por medio de un método matricial [90]. La segunda opción usa una TL que contenía como subelementos otras TLs. Los subelementos tenían una Z (impedancia de pared de poro o grieta) y R_s constante. Por lo tanto, la solución analítica es usada en cada subelemento, pero las condiciones de frontera de cada subelemento. Esta última aproximación puede ser ajustada para el TLM resuelto en este trabajo por diferencias finitas.

La geometría usada en este trabajo es un prisma triangular, el cual tiene como base un triángulo, y rectángulos como lados laterales y posterior. El rectángulo posterior es tomado como la boca de la grieta, los rectángulos laterales son tomados como las paredes de la grieta y las bases del prisma son los lados laterales de la grieta. Como resultado, una geometría triangular, que es la base del prisma, se muestra en la Figura 12. El ancho de la boca de la grieta es W , el espesor de la grieta es t y la longitud de la grieta es L .

El área transversal de la grieta en función de su longitud se muestra en la ecuación (20), mientras que el diferencial de superficie dependiendo la longitud de la grieta se muestra

en la ecuación (21). El incremento de la diferencia finita (h) es considerado en la ecuación (22).

$$A_x = \frac{Wt(L-x)}{L} (cm^2) \quad (20)$$

$$dS = \frac{W(L-x)}{\cos \theta} (cm^2) \quad (21)$$

$$h = \frac{(L-x)}{\cos \theta} (cm) \quad (22)$$

Donde A_x se refiere al área transversal dentro de la grieta, x es una posición dentro de la longitud ($0 \leq x \leq L$), θ es la mitad del ángulo en la punta de la grieta y dS es el diferencial de superficie en la pared de la grieta. Este último término es incluido en la impedancia de la punta de la grieta, ecuación (23). Adicionalmente, la ecuación para la impedancia de la pared es mostrada en la ecuación (24).

$$Z' = \frac{Z_b^n}{dS|_{x_{n-1}}^{x_n}} = \frac{\left(\frac{1}{\frac{1}{R_b} + Q_b (j\omega)^{n_b}} \right)}{dS|_{x_{n-1}}^{x_n}} (\Omega) \quad (23)$$

$$Z = Z_w^k = \frac{\left(\frac{1}{\frac{1}{R_w} + Q_w (j\omega)^{n_w}} \right)}{W} (\Omega cm) \quad (24)$$

Donde Z' es la impedancia en la punta de la grieta, Z_b^n es la impedancia en el último elemento de la línea de transmisión, Z es la impedancia de la pared de la grieta, Z_w^k es la impedancia en el k -ésimo elemento de la pared de la grieta, R_b es la resistencia a la transferencia de carga en la punta de la grieta, Q_b es la pseudo-capacitancia para la punta de la grieta, n_b es el coeficiente del elemento de pseudo-capacitancia para la punta de la grieta, R_w es la resistencia a la transferencia de carga en la pared de la grieta, Q_w es la pseudocapacitancia para la pared de la grieta, n_w es el coeficiente del elemento de pseudocapacitancia para la pared de la grieta, j es igual a $\sqrt{-1}$ y ω es la frecuencia angular.

Las últimas variables a definir son la resistencia del electrolito y del metal. La resistencia del electrolito es mostrada en la ecuación (25) mientras que la resistencia del metal es mostrada en la ecuación (26).

$$R_s^k = \frac{\rho_s^k}{\frac{1}{x^{k+1} - x^k} \int_{x_k}^{x_{k+1}} A_x dx} (\Omega cm^{-1}) \quad (25)$$

$$R_m^k = \frac{\rho_m^k}{1.1A_x|_{x=0}} (\Omega cm^{-1}) \quad (26)$$

Donde R_s^k es la resistencia del electrolito en k-esimo elemento, R_m^k es la resistencia del metal en el k-esimo elemento, ρ_s^k es la resistividad de la solución en el k-esimo elemento y ρ_m^k es la resistividad del metal en el k-esimo elemento. Es importante mencionar, que como R_s^k cambia en cada posición de x, se tomó un “promedio” del valor de la variable en cada elemento discretizado a través de la aplicación del teorema del valor medio en su forma integral.

La resistividad de la solución no fue considerada constante, por lo que el cambio de resistividad fue establecido como $\rho_s^1 = g$ para $x \leq 0.2L \leq L$ y $\rho_s^k = 0.1g$ para $0.2L < x < L$. Donde g es el valor designado para la resistividad del electrolito en la boca de la grieta. Su valor numérico es mencionado en la sección 3.13.

El cálculo de impedancia total de grieta (Z_T) fue hecho con un método secuencial de agrupamiento, este es una adaptación del método usado por Eloit [90]. Cada subelemento en este trabajo tiene una R_s pseudoconstante (un valor promedio debido al factor geométrico) y una R_m constante al igual que cada subelemento de la línea de transmisión en el trabajo de Eloit. El método es ilustrado en los siguientes cálculos. El primer paso es reducir el último elemento en la red a una impedancia usando la ecuación (27).

$$\left(Z_{net}^k = R_s^k h^k + R_m^k h^k + Z' \right) \Big|_{k=n} (\Omega) \quad (27)$$

Donde Z_{net}^k es la impedancia agrupada del k-esimo elemento y h^k es el intervalo de la diferencia finita en el k-esimo elemento.

El segundo paso es agrupar el siguiente elemento de interfase de acuerdo a la ecuación (28).

$$\frac{1}{Z_{net}^{k-1}} = \frac{1}{\frac{Z_w^{k-1}}{h^k}} + \frac{1}{Z_{net}^k} (\Omega) \quad (28)$$

Entonces, el proceso continúa usando la ecuación (29).

$$Z_{net}^{k-2} = R_s^k h^k + R_m^k h^k + Z_{net}^{k-1} (\Omega) \quad (29)$$

Posteriormente, el siguiente elemento es agrupado como se muestra en la ecuación (28) mediante el cambio del subíndice k a un valor menor de segmento. Este método da como resultado una “nueva” red la cual tiene un elemento menos cada vez que el cálculo avanza. Este proceso continúa hasta que el primer elemento de la red. En ese momento, Z_{net}^1 es elemento que agrupa la red completa, así que:

$$I = \frac{V_m^1 - V_s^1}{Z_{net}^1} (\text{A}) \quad (30)$$

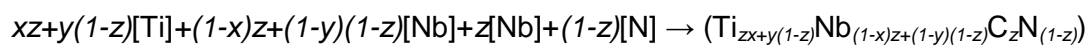
Donde I es la corriente total en el sistema (la suma de i_s y i_m en A) y $V_1^m - V_1^s$ en volts es la diferencia de potencial en la punta del grieta.

La corriente total (I) es un valor desconocido que tiene que ser determinado. El método de bisección es usado para obtener el valor de I basado en las impedancias como fue descrito anteriormente. Así que el perfil de corriente directa puede ser establecido, al igual que el perfil de impedancia dentro de la grieta. Todos los cálculos fueron hechos usando el software Matlab[®] con licencia auspiciada por la universidad de Akron.

3 Resultados y Análisis

3.1 Precipitados sólidos

Para entender los efectos que producen los elementos microaleantes sobre las propiedades mecánicas del acero es necesario conocer su solubilidad en matrices austeníticas y/o ferríticas. En la Figura 2, sección 1.2 (ver página 5) se presenta las constantes de solubilidad de los principales elementos microaleantes. Dichas constantes son de compuestos simples, es decir, un metal con nitrógeno o carbono. Por otro lado, se ha visto que los nitruros y carburos tienen solubilidad mutua por lo que se han observado compuestos no estequiométricos con dos elementos microaleantes asociados con carbono y nitrógeno y se les llama carbonitruros complejos [15]. Las constantes de solubilidad de compuestos simples, como AlN y NbN, pueden ser utilizadas para obtener aquéllas de compuestos complejos (carbonitruros complejos) [15]. A continuación se presenta la reacción general del carbonitruro complejo que se da, debido a la ausencia de vanadio en la composición química de los aceros tratados en este trabajo.



Donde x , y , y z son los coeficientes estequiométricos, los cuales se obtienen al hacer la combinación de las reacciones simples de formación de NbC, NbN, TiC, y TiN para conocer la expresión química del carbonitruro complejo. [Ti], [Nb], [C] y [N] representan al elemento químico disuelto en la austenita, y el compuesto entre paréntesis es el carbonitruro complejo de Nb y Ti. Las posibles estequiometrías de los carbonitruros complejos de niobio-titanio, con base en las composiciones químicas de los aceros usados en este trabajo, se muestran en la Tabla 4.

Temperatura °C	Acero A	Acero B	Acero C
900	Ti _{0.61} Nb _{0.39} C _{0.28} N _{0.72}	Ti _{0.65} Nb _{0.35} C _{0.25} N _{0.75}	Ti _{0.61} Nb _{0.39} C _{0.30} N _{0.70}
950	Ti _{0.65} Nb _{0.35} C _{0.25} N _{0.75}	Ti _{0.67} Nb _{0.33} C _{0.21} N _{0.79}	Ti _{0.65} Nb _{0.35} C _{0.27} N _{0.73}
1000	Ti _{0.71} Nb _{0.29} C _{0.20} N _{0.8}	Ti _{0.73} Nb _{0.27} C _{0.17} N _{0.84}	Ti _{0.70} Nb _{0.30} C _{0.21} N _{0.79}
1050	Ti _{0.77} Nb _{0.23} C _{0.15} N _{0.85}	Ti _{0.80} Nb _{0.20} C _{0.12} N _{0.88}	Ti _{0.77} Nb _{0.23} C _{0.16} N _{0.84}
1100	Ti _{0.83} Nb _{0.16} C _{0.10} N _{0.90}	Ti _{0.85} Nb _{0.15} C _{0.09} N _{0.91}	Ti _{0.83} Nb _{0.17} C _{0.12} N _{0.88}
1150	Ti _{0.88} Nb _{0.12} C _{0.08} N _{0.92}	Ti _{0.90} Nb _{0.10} C _{0.06} N _{0.94}	Ti _{0.88} Nb _{0.12} C _{0.08} N _{0.92}
1200	Ti _{0.92} Nb _{0.08} C _{0.05} N _{0.95}	Ti _{0.93} Nb _{0.07} C _{0.04} N _{0.96}	Ti _{0.91} Nb _{0.08} C _{0.06} N _{0.94}
1250	Ti _{0.94} Nb _{0.06} C _{0.04} N _{0.96}	Ti _{0.95} Nb _{0.05} C _{0.03} N _{0.97}	Ti _{0.94} Nb _{0.06} C _{0.04} N _{0.96}
1300	Ti _{0.96} Nb _{0.04} C _{0.03} N _{0.97}	Ti _{0.96} Nb _{0.04} C _{0.02} N _{0.98}	Ti _{0.96} Nb _{0.04} C _{0.03} N _{0.97}
1350	Ti _{0.97} Nb _{0.03} C _{0.02} N _{0.98}	Ti _{0.97} Nb _{0.03} C _{0.01} N _{0.99}	Ti _{0.97} Nb _{0.03} C _{0.02} N _{0.98}

Tabla 4. Estequiometrías de los carbonitruros complejos de niobio-titanio en la zona austenítica para la composición química del acero de este trabajo.

Conociendo la estequiometría de los carbonitruros complejos de niobio-titanio se puede obtener su producto de solubilidad en función de la temperatura. Este producto de solubilidad es graficado con aquéllos de los compuestos simples, ver Figura 13, tomando en cuenta que la composición química del acero A.

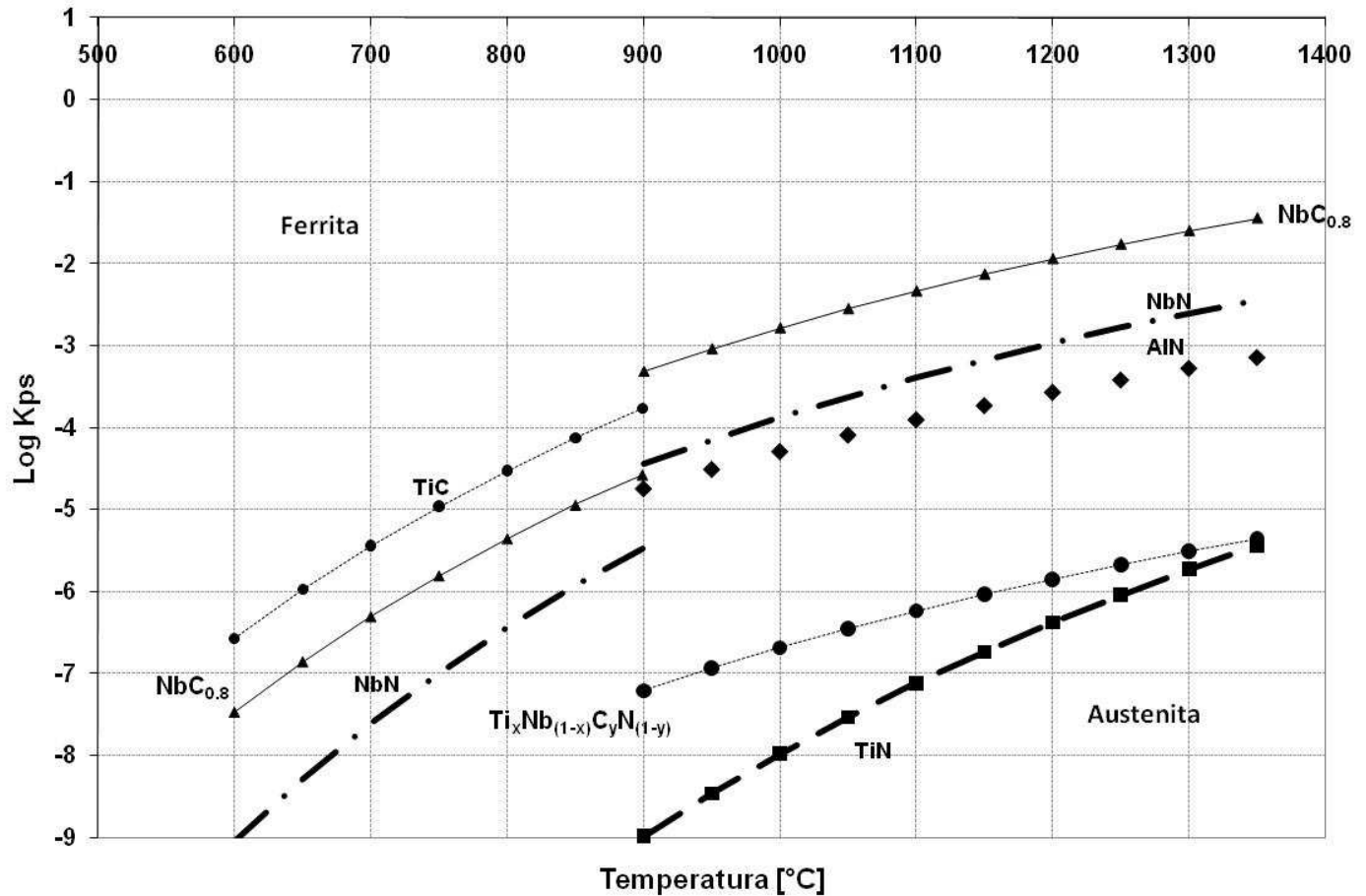


Figura 13. Productos de solubilidad de carburos simples, nitruros simples y carbonitruro complejo titanio-niobio para el acero A.

En la Figura 13 se observa que los carbonitruros son el segundo compuesto menos soluble en la austenita. Como resultado se espera encontrar una gran cantidad de carbonitruros, además de nitruro de titanio, como los compuestos responsables del control del tamaño de grano. Esta es una suposición debido a que la cinética de precipitación no fue obtenida.

Las constantes de solubilidad para el carbonitruro complejo de Nb-Ti se presentan en la Figura 14(a). Estas constantes son difíciles de obtener por modelos en condiciones isotérmicas. Por lo que los resultados se exponen y se pueden usar en cálculos cinéticos [92].

Adicionalmente a la formación de carbonitruros se puede predecir la precipitación del nitruro de aluminio (AlN) que no es soluble en el carbonitruro complejo de niobio-titanio por diferencias de estructura cristalina [15]. El diagrama de estabilidad entre austenita,

carbonitruro complejo de Nb-Ti y AlN a temperaturas de 900 y 1000°C se presenta en la Figura 14(b).

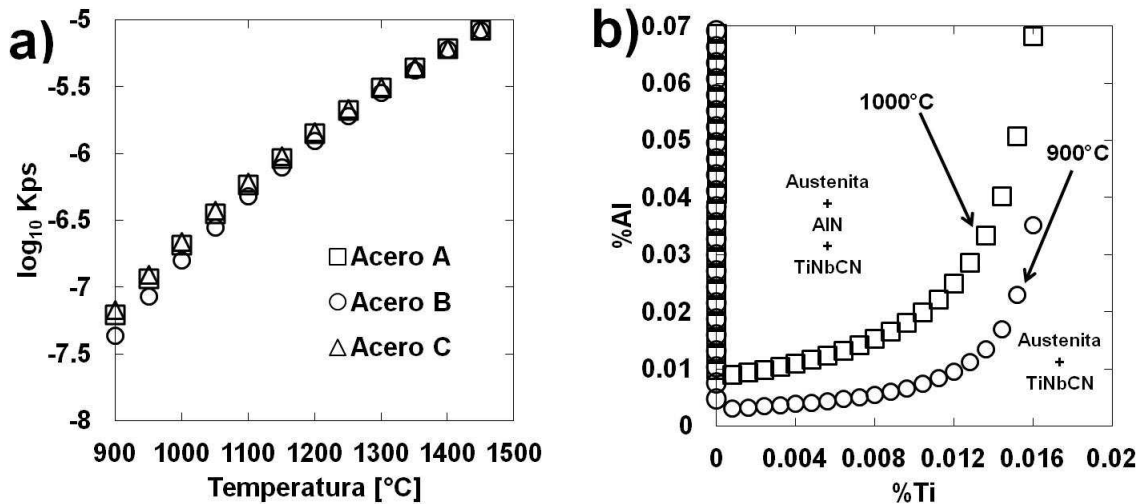


Figura 14. (a) Constantes de solubilidad para los carbonitruros presentados en la Tabla 4 y (b) Solubilidad entre austenita, carbonitruro y nitruro de aluminio.

Para el cálculo representado en la Figura 14(b) se consideró la cantidad de Nb y C presentes en la austenita en equilibrio con el carbonitruro a la temperatura indicada. Posteriormente, se calculó la cantidad de AlN que podría formarse en equilibrio con la proporción de Ti en el carbonitruro. Por último, se incrementó la cantidad en por ciento en peso de Ti y Al para construir los diagramas. Los detalles de este cálculo pueden consultarse en el modelo de nitruros inmiscibles de la referencia [15].

Las zonas de coexistencia de fases entre austenita (γ)+AlN, γ +TiNbCN+AlN y γ +TiNbCN son mostradas en la Figura 14(b). Los efectos de los contenidos de Al y Ti no son lineales. La zona de tres fases (γ +TiNbCN+AlN) se contrae, mientras la zona de γ +NbTiCN se expande con un aumento temperatura, esto debido a la gran afinidad del Ti por el N, que termina por desplazar al aluminio con el incremento de temperatura. Es decir, la cantidad de N disuelto en la austenita combinado con el porcentaje de Ti hacen termodinámicamente posible la precipitación de AlN a 900°C. Sin embargo, el AlN se disolvería a 1000°C con base en la contracción de la zona del AlN. Otra cosa importante de mencionar es que la zona de equilibrio entre γ y AlN prácticamente es imperceptible, algo asociado por la gran afinidad de Ti por N. En sistemas donde el Al compite con V por N, los campos son totalmente definidos en áreas más extensas del diagrama indicando que el V tiene una afinidad semejante al Al por N [15].

El AlN influencia el refinamiento de grano en aceros [93]. Sin embargo, el contenido de N es consumido en mayor medida por Ti y Nb para la formación del carbonitruro y esto provoca una disminución de precipitación de AlN en los aceros usados en este trabajo. El AlN no es estable a temperaturas mayores de 1000°C. Por lo tanto, la formación de AlN es poco probable en los aceros usados.

La predicción se basó en un modelo termodinámico sencillo que parte de las solubilidades de los compuestos simples y ayuda a la identificación de aquéllos encontrados en la microscopia electrónica de transmisión.

3.2 Resultados de Microscopia Óptica

La microestructura del acero obtenida después de los tratamientos termomecánicos fue observada por microscopia óptica, ver Figura 15. El acero A tiene una morfología acicular y puede ser asociada con los microconstituyentes martensita y bainita, ver Figura 15(a). El acero B, igual que el acero A, tiene una microestructura acicular que puede ser asociada a los mismos componentes del acero A, ver Figura 15(b). El tamaño de grano es aparentemente mayor en el acero A que en acero B, ambas geometrías de grano no son equiaxiales y algunos granos son irregulares. El acero C tiene una microestructura relacionada a la fase ferrítica y segundos microconstituyentes, ver Figura 15(c). Los granos son equiaxiales con puntos oscuros.

El ataque de Nital 3 revela las fases con ferrita, mientras deja austenita y cementita intactas. Las fases base ferrita como ferrita bainítica y ferrita perlita, son disueltas y exhiben su morfología típica que generalmente permite su identificación. Sin embargo, microestructuras con martensita y austenita como segundas fases no pueden ser identificadas fácilmente con el ataque de Nital. En consecuencia, una microestructura formada de ferrita, bainita, martensita y austenita retenida, con un tamaño de grano muy fino no es fácil de caracterizar sólo con Nital. Así que un ataque selectivo a color fue necesario para cuantificar las fases presentadas.

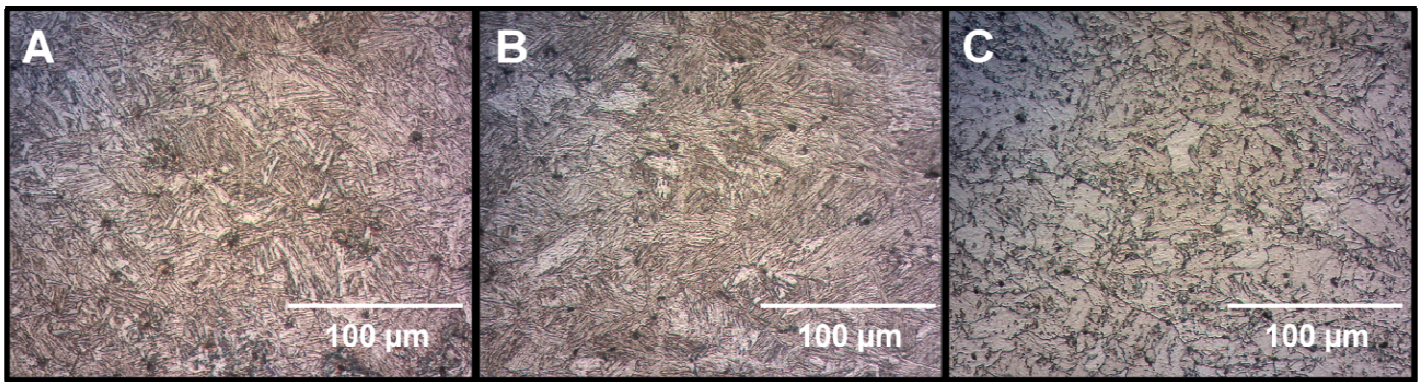


Figura 15. Microscopia óptica del acero bajo tres diferentes tratamientos termomecánicos.

3.3 Resultado de Ataque de Color

Los aceros de este trabajo son compuestos por diferentes porcentajes de microconstituyentes después de los tratamientos termomecánicos. Así que fue necesario usar un ataque a color selectivo para cuantificar las fases. El procedimiento para “pintar” las fases fue descrito en la sección 2.4. La ferrita se reveló en verde-azulado, la bainita en café y la austenita-martensita en blanco. Las fotografías del ataque a color se muestran en la Figura 16. La microestructura del acero A tiene variedad de microconstituyentes: islas de martensita/austenita (M/A), las cuales son pequeños granos blancos, martensita (M) mostrada en la forma acicular blanca dentro de los granos y la bainita (B) en color café. Lo anterior se muestra en la Figura 16(a). La microestructura del acero B incluye dos microconstituyentes: B en color café y placas de M/A sobre las agujas de bainita, ver Figura 16(b). La microestructura del acero C contiene dos fases: ferrita (F) e islas de M/A, lo cual es expuesto en la Figura 16(c). Posteriormente, las imágenes fueron divididas en 100 cuadros usando el software libre GIMP. Si un color específico aparecía en un cuadro, una fracción era dada para cada fase en base con la tonalidad en el ataque a color.

Subsecuentemente, la cuantificación de los 100 cuadros determinó el porcentaje de cada una de las fases. Los porcentajes de microconstituyentes después de los tratamientos termomecánicos fue: 56% M, 32% B y 12% de otras fases para el acero A; 98% B y 2% M/A para el acero B; 95% F, 3% M/A y 2% otras fases para el acero C. Adicionalmente, las imágenes del SEM de cada uno de los aceros se muestran en la Figura 17, y estas detallan mejor las fases que la microscopía óptica.

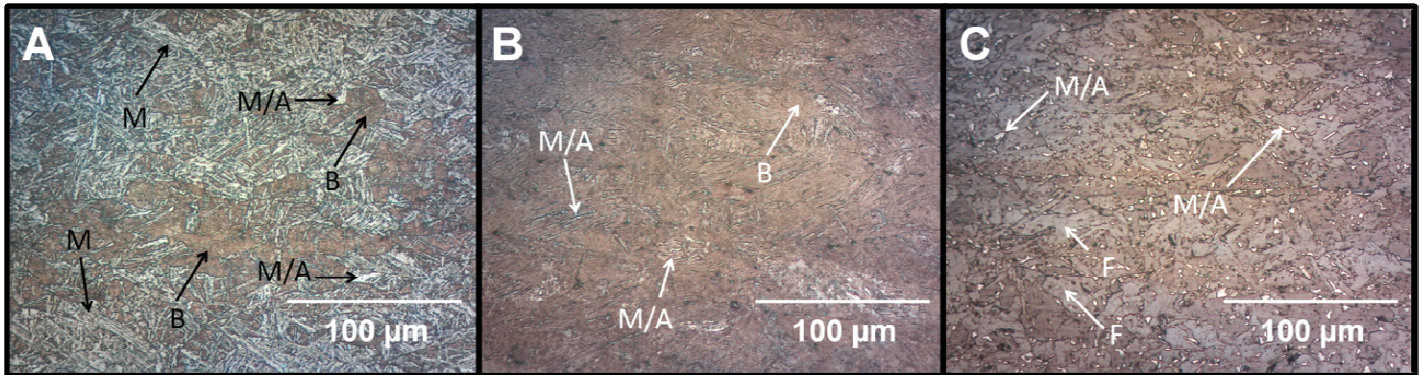


Figura 16. Ataque a color de los tres aceros después de diferentes tratamientos termomecánicos. F representa ferrita, M martensita, B bainita y M/A martensita/austenita.

3.4 Caracterización por medio de Microscopia Electrónica de Barrido

Micrografías de las microestructuras de los aceros después de los procesos termomecánicos tomadas por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) se muestran en la Figura 17. La microestructura del acero A está formada por F y M como se muestra en la Figura 17(a). La microestructura para el acero B se constituye por islas de B y M/A, ver Figura 17(b). La microestructura para el acero C se comprende por áreas de F y M/A, Figura 17(c).

Las microestructuras obtenidas en SEM no presentaron diferencias considerables durante el tratamiento térmico de revenido. No obstante, las propiedades mecánicas cambiaron por el tratamiento de revenido. Estas modificaciones fueron a un nivel atómico durante la primera y segunda etapas de revenido. La primera etapa del revenido es un envejecido donde el carbono se ha redistribuido en la interfase de las agujas martensita y las dislocaciones [33]. La segunda etapa es la transformación de austenita a bainita. La bainita es formada por ferrita y cementita en altas temperaturas (400°C a 600°C), mientras la bainita está constituida por ferrita, carburos de transición ϵ y η a bajas temperaturas (200°C a 350°C) [94]. La estructura cristalina exhibe un rearrreglo, pero no hay suficiente tiempo para alcanzar la descomposición de fase en carburos y ferrita. Si la transformación pudiera ser presentada en un diagrama tiempo-temperatura-transformación (TTT), entonces la bainita sería estable a tiempos mayores de 300 minutos por la influencia de los elementos aleantes.

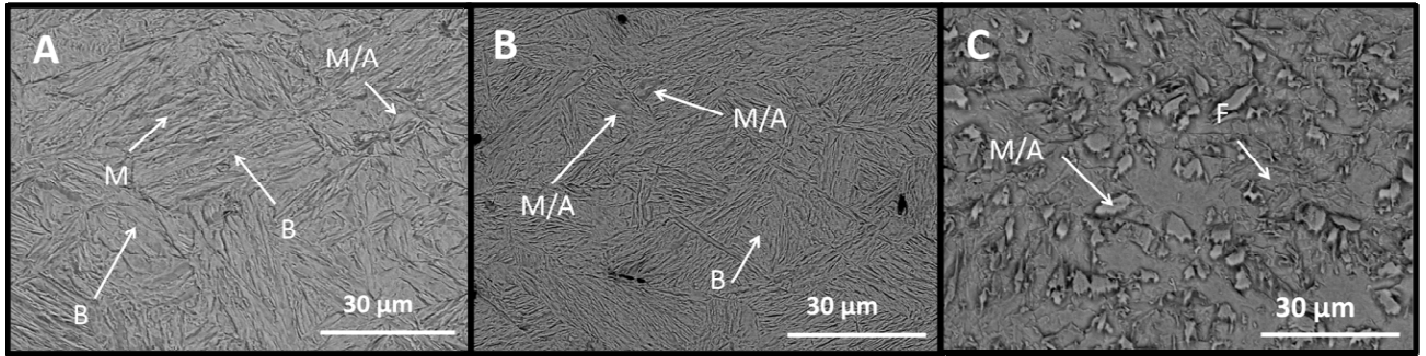


Figura 17. Microestructuras de los tres aceros obtenidos después de tres diferentes tratamientos termomecánicos. M representa martensita, F ferrita, B bainita y M/A martensita/austenita.

3.5 Tamaño de la distribución del Grano

La distribución de tamaño de grano se obtuvo de las imágenes de SEM por medio de los softwares GIMP y ImageJ, ambos programas computacionales de licencia libre. Las micrografías fueron procesadas en el software GIMP para obtener los límites de grano. Como resultado, imágenes donde los límites de grano fueron perfectamente delimitados en color negro y el cuerpo de los granos en blanco. Subsecuentemente, las imágenes fueron abiertas en el software ImageJ, para obtener el área de cada grano, además de las frecuencias de tamaño de grano. El resultado se muestra en las Tablas 5 y 6, donde se muestran las frecuencias de tamaño de grano “pequeño” ($\leq 120 \mu\text{m}^2$), “mediano” (de 120 a $200 \mu\text{m}^2$) y “grande” ($\geq 200 \mu\text{m}^2$) de las muestras tratadas termomecánicamente y revenidas a 10 y 300 minutos.

El procedimiento descrito anteriormente fue hecho para obtener la distribución de área de grano, debido a que la morfología de los mismos no fue equiaxial ni homogénea. El estándar ASTM E-112 podría haber sido aplicado para designar una medida de grano, pero el objetivo en esta sección fue establecer la distribución de área de grano en el revenido posterior a los tratamientos termomecánicos. La distribución de tamaño comprende todas las fases en el acero.

El tamaño de grano (TG) fue categorizado como pequeño (P) en un intervalo de área $\leq 120 \mu\text{m}^2$, mediano (Me) desde 120 a $200 \mu\text{m}^2$ y grande (L) $\geq 200 \mu\text{m}^2$. El acero A tuvo una frecuencia de 134 en áreas $P \leq 120 \mu\text{m}^2$. Esto indica que el TG tiene una mayor frecuencia en tamaños pequeños. Para el acero B, el área en las categorías P, Me y G no tiene una gran diferencia de frecuencia, es decir, el tamaño de grano es localizado en P, Me, y G de manera similar. En el caso del acero C, la frecuencia fue 370 para TG P como se muestra en la Tabla 5. Este resultado denota que la distribución es extremadamente alta en tamaños P del acero C. La comparación entre los tres aceros se puede resumir de la siguiente manera: el acero A tuvo una distribución mayor en TG P que el acero B; mientras que el acero C tuvo la mayor frecuencia en tamaños TG P. La existencia de una distribución de TG es una indicación de los ciclos de recristalización dinámica [26].

La deformación aplicada en el acero A fue de 50% en una primer laminado a 1250°C y 50% en la segunda reducción de espesor a 920°C , mientras la deformación aplicada en el acero B fue de 70% en primera instancia a 1250°C y 50% en un segundo caso a 880°C .

°C. No obstante, el acero A tuvo una distribución de grano mayor en P que el acero B, la frecuencia de austenita en P antes del enfriamiento acelerado era mayor en el acero B, debido a la mayor deformación a alta temperatura. En contraste, el templado que fue hecho en el acero A después del tratamiento termomecánico causa la formación de P granos de martensita [26]. Como resultado, el acero A tuvo una frecuencia aproximadamente 134 para TG pequeños, mayor que acero B que tuvo una frecuencia de 61 en la misma categoría. El Acero C sometido a una reducción de espesor de 7.12 a 3.66 cm (deformación del 50%). Si deformaciones altas son creadas alrededor de la temperatura crítica A_{c3} , un tamaño de grano muy fino y homogéneo (recristalización estática) resultará debido a una transformación austenítico-ferrítica a velocidades medias de enfriamiento [26]. Por lo que el acero C tuvo una frecuencia de 370 para una pequeña área del grano, el mayor refinamiento de grano en estos tres aceros.

La distribución del área de grano (TG) que resultó del templado se muestra en las Tablas 5 y 6. El análisis es llevado a cabo por acero, y los detalles son descritos a continuación.

El acero A tuvo una frecuencia de 144 para TG P a temperaturas de 200 y 400°C a 10 minutos. El mismo acero obtuvo una frecuencia de 40 de TG P a temperatura de revenido 600°C y tiempo de 10 minutos, menor que las otras dos temperaturas de revenido. Mientras el tiempo de revenido aumentó a 300 minutos, la distribución de TG cambió a mayor frecuencia para áreas Me y G, específicamente para el área G. El acero B exhibe un comportamiento similar al establecido en el acero A, pero la modificación de frecuencia en el área de grano incrementó con el tiempo de revenido. El acero C tuvo una pequeña variación en su distribución conforme el tiempo de revenido incrementó. En resumen, el acero A tuvo un cambio de área de tamaño P a Me-G en su distribución por el revenido; mientras el Acero B tuvo una leve modificación de pequeño a mediano en tamaño de grano. El caso del acero C no tuvo una gran modificación en el tamaño de la distribución de grano.

Área de grano / Acero- temperatura de revenido en°C	A	(A) 200	(A) 400	(A) 600	B	(B) 200	(B) 400	(B) 600	C	(C) 200	(C) 400	(C) 600
Pequeño($\leq 120 \mu\text{m}$)	134	144	144	40	61	31	46	58	370	414	413	289
Mediano (120 to 200 μm)	24	33	32	21	20	14	21	16	19	13	14	34
Grande($\geq 200 \mu\text{m}^2$)	42	21	21	40	28	49	48	51	4	1	0	9

Tabla 5. Distribución del tamaño de grano en para los tres materiales después de 10 minutos de revenido.

Área de grano / Acero- temperatura de revenido en°C	(A) 200	(A) 400	(A) 600	(B) 200	(B) 400	(B) 600	(C) 200	(C) 400	(C) 600
Pequeño ($\leq 120 \mu\text{m}$)	65	62	49	51	38	41	347	289	251
Mediano (120 to 200 μm)	15	14	27	26	20	18	19	33	16
Grande ($\geq 200 \mu\text{m}^2$)	44	42	46	49	53	51	5	14	7

Tabla 6. Distribución del tamaño de grano en para los tres materiales después de 300 minutos de revenido.

3.6 Caracterización por medio de Microscopia Electrónica de Transmisión

Los precipitados encontrados en los aceros después que se sometieron a diferentes tratamientos termomecánicos y de revenido se presentan en la Figura 18. En las imágenes se muestran las morfologías de los precipitados con una estructura cristalina cubica. La composición química se obtuvo en estos precipitados por medio de energía de dispersada de rayos X (EDS por sus siglas en ingles), y se muestran en los resultados de Ti, Nb en los precipitados cúbicos; ver Figura 18(c) y (f). Los principales precipitados fueron carbonitruros complejos de niobio y titanio; lo cual está en concordancia con los cálculos termodinámicos que fueron descritos en la sección 3.1. Es importante mencionar que la estequiometria fue obtenida por cálculos termodinámicos y fue asociada con los resultados experimentales de TEM.

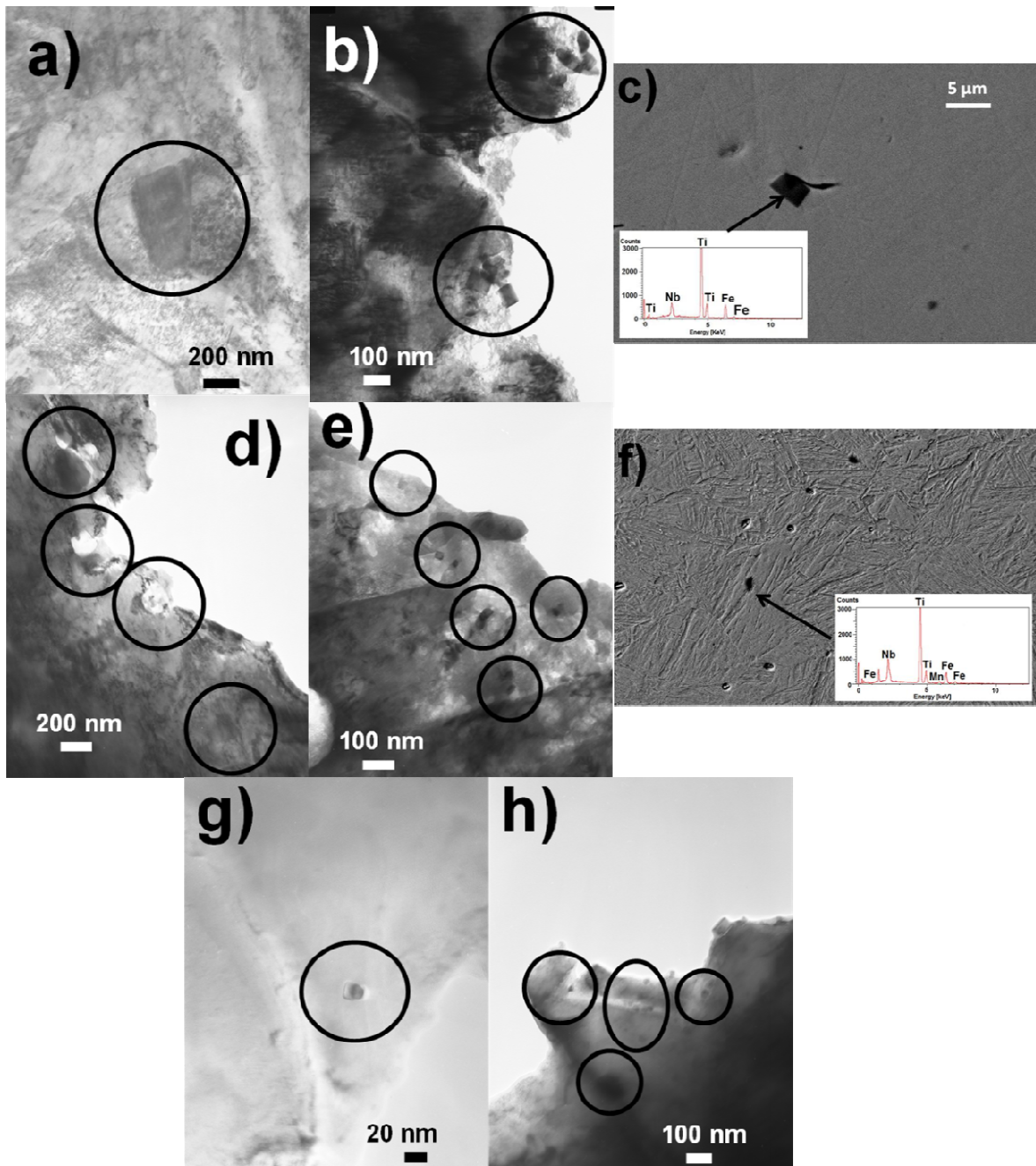


Figura 18. (a) Acero A después del termomecánico, (b) Acero A templado a 400°C, (c) Acero A después del termomecánico en SEM y EDS resultado de un precipitado. (d) Acero B después del termomecánico, (e) acero B a 400°C por 300 min, (f) acero B después del termomecánico en SEM y EDS resultado de un precipitado, (g) acero C después del termomecánico, (h) Acero C templado a 400°C por 300 min.

3.7 Resultados de dureza y tenacidad

En el desarrollo de la investigación se obtuvo la dureza de los tres aceros con la escala Rockwell C (RC), pero los resultados del acero C no son aceptables en la escala RC por el estándar ASTM E-18 [81]. Así que la dureza del acero C fue tomada también en la

escala Rockwell B (RB), la cual es aceptada por el estándar. Ambos resultados fueron superpuestos para poder hacer una comparación con los otros dos aceros en la escala RC. Los resultados experimentales y los calculados por la equivalencia teórica entre escalas RB y RC fueron satisfactorios al hacer los comparativos entre ambos, ver Figura 19. El acero C es principalmente F y tiene la dureza más baja entre los materiales. En comparación, en la microestructura del acero A se obtuvo M y tiene la dureza más alta, mientras el acero B tiene B y M/A, la dureza es similar al acero A. Los tres materiales tienen una ligera disminución en dureza con el tiempo de templeado a 200°C. Los precipitados y las fases no fueron afectados, por lo que los materiales mantienen su resistencia a esta temperatura. Por el contrario, la dureza de los aceros incremento antes de 10 min, para después disminuir de 10 a 300 min a 400 y 600°C.

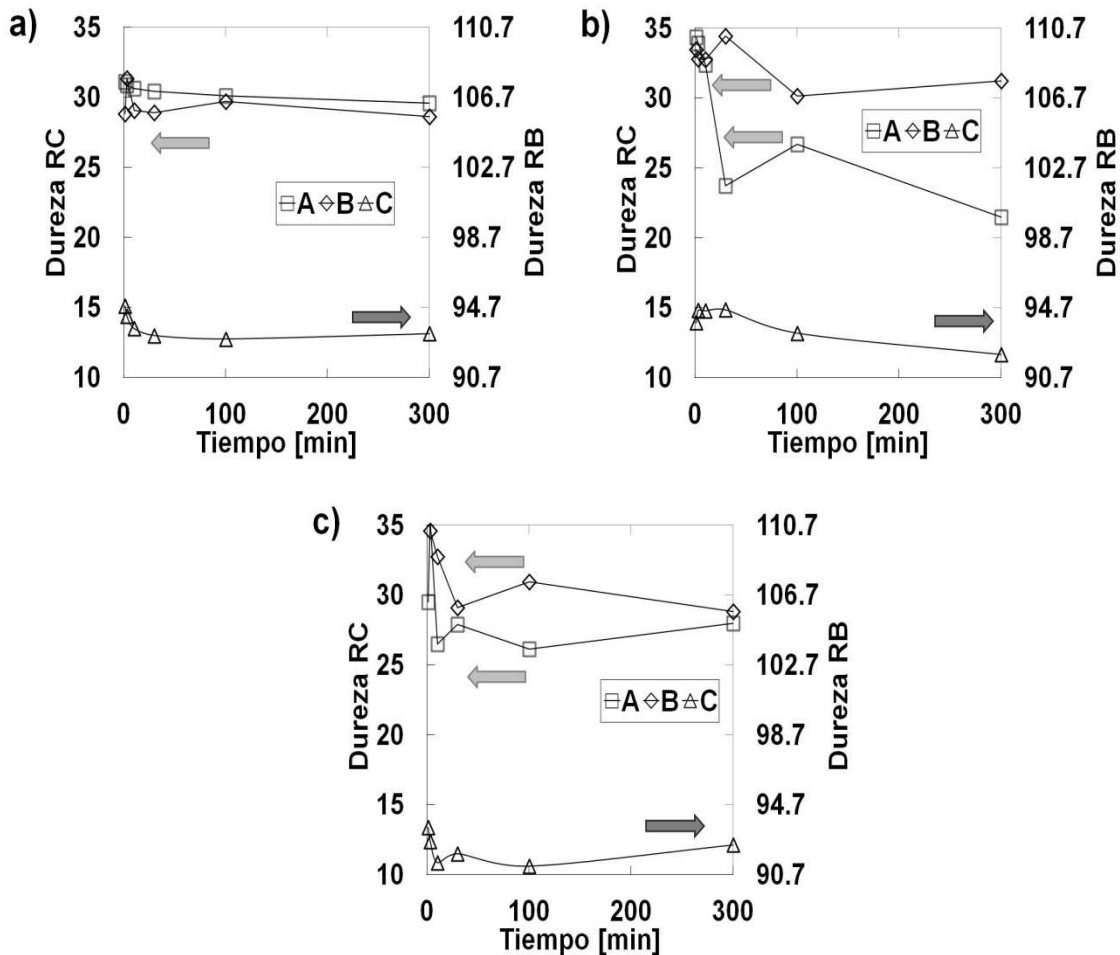


Figura 19. Dureza de los tres aceros a diferentes tiempos de revenido (a) revenido a 200°C, (b) revenido a 400°C y (c) revenido a 600°C.

El hecho que el acero A exhibe una disminución de dureza mayor que la del acero B para tiempos de templeado de 3 a 300 min a 400 y 600°C es para remarcar. El acero A tiene un pequeño decremento en dureza RC a 10 min de 34 a 32 a 400°C y de 30 a 26 a 600°C. Con el aumento de tiempo de revenido a 300 minutos, la dureza de acero A fue 21 a 400°C y 28 a 600°C; mientras la dureza del acero B disminuyó de 33 a 32 a 400°C y de 38 a 32 a 600°C a 10 min para estabilizarse en 31 a 400°C y 28 a 600°C a 300 min. El

acero C tuvo una pequeña reducción de 2 unidades RB en las temperaturas y tiempos de revenido. El comportamiento y los valores descritos pueden ser atribuidos a las etapas de un templado de acero al carbono. La primera etapa es descrita como la formación de carburos de transición y martensita de bajo carbono. En la segunda etapa, la bainita y ferrita se forman de la austenita retenida. Durante la tercera etapa, ferrita y cementita son obtenidos de martensita de bajo carbono y los carburos de transición. Durante la cuarta etapa, el crecimiento de cementita, poligonalización de ferrita y la creación de granos equiaxiados ocurre.

La primera etapa puede ser obtenida a 200°C y aun así hay un cambio de distribución de carbono, que no afecta la dureza a 200°C. El acero usado en este trabajo es bajo carbono y por lo tanto no podría ser afectado por la redistribución de esta pequeña cantidad de carbono. La segunda etapa de templado es obtenida debido a la descomposición de la austenita en carburos de transición y martensita [95]. Esto fue observado en un incremento de dureza a tiempos cortos (<10 min) a 400°C y 600°C, como se muestra en Figura 19. La tercera etapa consiste en la descomposición de martensita en bainita, ferrita y cementita que no fue observado en las imágenes de SEM. Sin embargo, hubo una reducción de dureza a 400 y 600°C que fue resultado de la redistribución del tamaño de grano.

El acero A tuvo un decremento de frecuencia en TG P, pero el acero B no sufrió una reducción de frecuencia en el TG P. Por lo tanto, las frecuencias son casi las mismas para ambos aceros a tiempos de 300 min. La redistribución de fases fue retardada a tiempos mayores de 300 min a 400 y 600°C para el acero B. En contraste, la redistribución de fases empezó para el acero A en las mismas condiciones. El cambio de TG P puede ser atribuido a la presencia de martensita en el acero A. Una redistribución de fases y carbón fue iniciada, la cual puede ser asociada con la descomposición de martensita en bainita, ferrita y carburos de transición.

El acero C tiene un limitado cambio de dureza, porque la ferrita es la fase predominante en este acero, la temperatura y tiempo de recristalización no fueron alcanzados a 600°C y 300 min de templado, es decir, las condiciones más altas en temperatura y tiempo de revenido en este trabajo. El pequeño cambio de dureza en acero C es atribuido a la descomposición de M/A a 400°C y 600°C.

Una prueba de tensión uniaxial fue hecha en los tres materiales después de los tratamientos termomecánicos. Los resultados son mostrados en la Figura 20. Los materiales B y C tienen una elongación máxima, pero sus resistencias son diferentes. El esfuerzo de fluencia del acero B es casi el doble que el acero C. Obviamente, un acero que contiene bainita tendrá una mejor resistencia que aquél que con ferrita como principal microconstituyente. Aquí, la situación importante es que la elongación máxima alcanzada por el acero que contiene bainita es comparable a la del acero ferrítico. En contraste, el acero A tiene un alto contenido de martensita con agujas que son evidentes en la microestructura. Como resultado, alta resistencia con baja elongación son obtenidos. Los resultados de tensión uniaxial están en concordancia con los obtenidos por los experimentos de dureza, distribución de grano y microscopía.

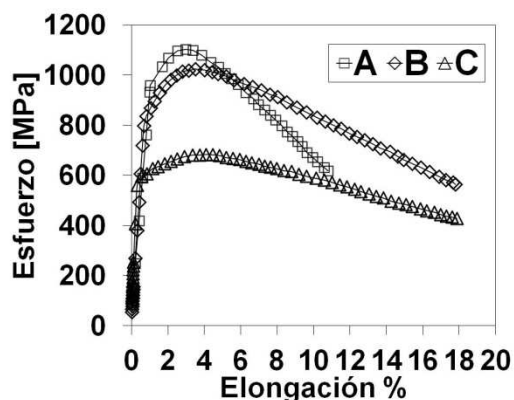


Figura 20. Curva de esfuerzo-deformación para los tres aceros después de los diferentes tratamientos termomecánicos.

3.8 Resultados electroquímicos-Curvas de polarización en medios con burbujeo permanente de N_2

Los resultados de las curvas de polarización son mostrados en la Figura 21. La preparación de la superficie fue importante para considerar estos resultados correctos. Lo anterior fue descrito en la sección 2.8.

En las medidas de polarización se muestra que la microestructura tiene un efecto mínimo en el comportamiento de corrosión en 0.1M H_2SO_4 , 3M H_2SO_4 , y NS_4 . Sin embargo, la microestructura tiene una influencia en la formación de productos durante una polarización anódica alrededor del E_{corr} en 3.5%NaCl. El efecto de la microestructura del acero de bajo carbono no es muy evidente por medio de técnicas de corriente directa. Hubo una diferencia de E_{corr} entre los tres aceros, pero es muy pequeña, aproximadamente 10 mV. Las pendientes de Tafel fueron obtenidas por un ajuste no-lineal usando el modelo de corrosión-difusión [96]. Los valores de pendiente catódica, β_c , son del mismo orden de magnitud para todos los aceros en el mismo electrolito. Las pendientes catódicas decrecen de 130 a 70 mV/dec conforme la concentración de H_2SO_4 incrementa. El aumento de pendiente catódica puede ser atribuido a la conductividad de H_2SO_4 . Más aún, la conductividad de electrolitos fuertes como H_2SO_4 decrece conforme la concentración aumenta. En contraste, las pendientes permanecen de 90 a 100 mV/dec en las soluciones de NaCl y NS_4 . Esto puede ser relacionado a los pH más altos en comparación con los del H_2SO_4 .

La reducción de hidrógeno del H_2SO_4 es la reacción catódica a $pH \leq 6$, mientras la reducción del hidrógeno del H_2O es la reacción catódica a $pH > 6$ [97]. El $pH \approx 7$ para 3.5%NaCl y 7.19 para NS_4 , lo cual indica que una magnitud similar podría ser obtenida para la pendiente catódica de la reacción de reducción del hidrogeno del H_2O en diferentes electrolitos. Las pendientes no son el único parámetro a considerar en el análisis de la reacción catódica, sino también deberán ser considerados los precipitados de bajo sobrepotencial, los cuales son sitios preferenciales para los procesos de reducción en el metal. Para los tres aceros, los precipitados de bajo sobrepotencial no tenían una distribución homogénea y sus tamaños varían de 20nm a 2 μm . Por lo tanto, se puede considerar que el área catódica en la interfase es mínima en relación con las zonas de bajo sobrepotencial, y así la velocidad de reacción catódica deberá ser aproximadamente igual en el mismo electrolito. De la misma manera, las corrientes de

corrosión fueron aproximadamente igual en cada electrolito y cambian dependiendo del pH. La reacción catódica ocurre libremente en medio ácido, mientras hay una formación de producto en medio básico debido al decremento de concentración de H^+ . Los valores de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) cambian dependiendo el electrolito, $i_{corr} \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ para el acero inmerso en H_2SO_4 , $i_{corr} \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ para la solución de NaCl y $i_{corr} \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ para NS_4 . La diferencia de dos a tres órdenes de magnitud en las corrientes de corrosión en los medios de NaCl y NS_4 se debe a la formación de hidróxido de hierro sobre la superficie metálica.

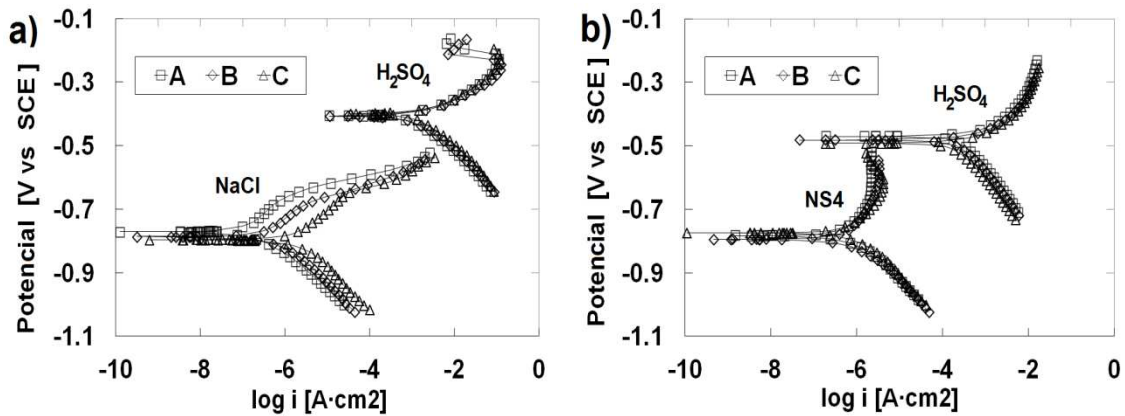


Figura 21. Curvas de polarización de los tres aceros en diferentes electrolitos. (a) 0.1M H_2SO_4 y 3.5%NaCl, (b) 3M H_2SO_4 y NS_4 . El potencial es referido a un electrodo de calomel saturado (SCE por sus siglas en inglés)

3.9 Resultados electroquímicos-Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en medios con burbujeo permanente de N_2

En la Figura 22 se muestran los resultados de impedancia después de 1h de prueba en 0.1 M H_2SO_4 , 3 M H_2SO_4 , 3.5% NaCl y NS_4 . Los tres aceros exhiben un comportamiento similar en el mismo electrolito. Un proceso de activación-adsorción ocurre en H_2SO_4 , sugerido por el loop positivo en la representación de Nyquist, ver Figura 22(a) y (b). El mecanismo de adsorción incluye los iones H^+ y HSO_4^+ en la superficie debido a la ausencia de oxígeno en la solución. La adsorción de H^+ ha sido previamente reportada [98]. Los resultados de impedancia en 3.5%NaCl son mostrados en la Figura 22(c) y la presencia de un semicírculo incompleto demuestra que otro proceso está ocurriendo en adición del proceso faradaico. Esto es asociado a un precipitado blanco gelatinoso formado en la superficie de los aceros en las soluciones de NaCl. De la misma manera, los resultados del diagrama en una solución NS_4 son mostrados en la Figura 22(d) y se tiene un semicírculo incompleto, la razón es que además de la reacción electroquímica se tiene la formación de productos. Lo anterior se asevera porque al final de las pruebas se obtuvo una capa café en la superficie metálica con una pobre adhesión. Ambas capas son obtenidas en condiciones de pH cercano a 7, en ausencia de oxígeno.

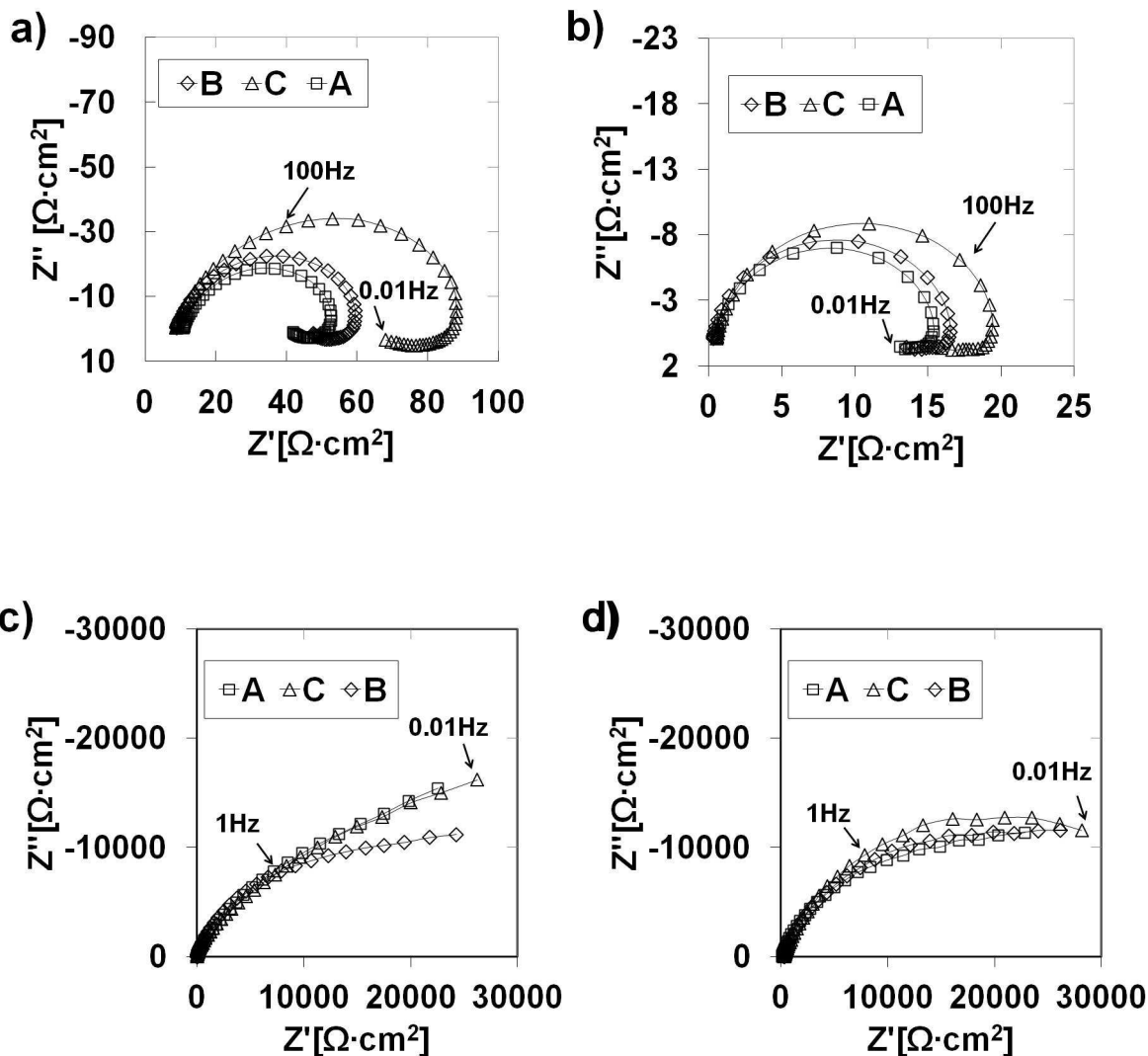


Figura 22. Diagramas de impedancia para los tres aceros en diferentes electrolitos. (a) 0.1 M H_2SO_4 , (b) 3M H_2SO_4 , (c) NaCl y (d) NS_4 .

Un proceso de ajuste fue hecho usando analogías eléctricas simples (circuitos eléctricos). El circuito equivalente usado en los experimentos en H_2SO_4 se ilustra en la Figura 23(a), este circuito es la analogía de una reacción electroquímica en un electrodo plano. El circuito eléctrico equivalente asociado con los resultados experimentales para NaCl y NS_4 es representado en la Figura 23(b), el circuito relacionado con una superficie metálica cubierta por una capa de productos. En la Figura 23, R_s es la resistencia de la solución y R_{ct} es la resistencia al transporte de carga. Los elementos de fase constantes (CPE por sus siglas en inglés) mostrados en la Figura 23 tienen la siguiente expresión de impedancia $Z_{CPE} = 1/(j\omega Q)^n$ donde Q es la pseudo-capacitancia y n es el exponente del elemento de fase constante. Este último parámetro está asociado con la rugosidad y porosidad de la superficie metálica. Por eso, Q_{dl} se refiere a pseudo-capacitancia de la doble capa electroquímica, y n_{dl} se refiere al exponente del CPE de la doble capa electroquímica; mientras Q_{pl} es la pseudo-capacitancia de la capa de productos, y n_{pl} es

el exponente del CPE para la capa de productos. Los parámetros anteriores fueron usados en los ajustes hechos, se hace su descripción para el entendimiento de las analogías eléctricas usadas, pero sus valores no son presentados.

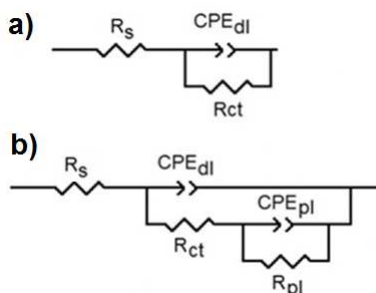


Figura 23. Analogías eléctricas usadas en el ajuste de los datos de impedancia. (a) Circuito para un metal bajo corrosión, (b) Circuito para un metal con un capa de productos.

En la Tabla 7 se expone las magnitudes de R_{ct} para los experimentos hechos en H_2SO_4 . R_{ct} es 37 para el acero A, 46 para el acero B y $74 \Omega \text{ cm}^2$ para el acero C en 0.1 M H_2SO_4 , mientras R_{ct} es 14 para el acero A, 15 para el acero B y $18 \Omega \text{ cm}^2$ para el acero C en 3 M H_2SO_4 . La R_{ct} muestra una tendencia específica en ácido sulfúrico donde el acero A tiene una velocidad de corrosión ligeramente más alta que el acero B, el cual a su vez tiene una corrosión un poco más alta que el acero C.

El valor ajustado de R_{ct} para las muestras en 3.5%NaCl es más grande en relación con los valores obtenidos en H_2SO_4 debido a la formación de una capa de productos que no es protectora, pero que al menos es una barrera, la cual no permite una velocidad de corrosión como la obtenida en el ácido sulfúrico. El incremento de R_{ct} es debido al cambio de pH y los productos obtenidos en la superficie. En la solución de NS_4 , los valores obtenidos son más grandes por tres órdenes de magnitud para la R_{ct} cuando son comparados con los valores en H_2SO_4 . La R_{ct} es aproximadamente $30000 \Omega \text{ cm}^2$ para todas las aleaciones. La R_{ct} en NaCl es $15000 \Omega \text{ cm}^2$, la mitad que NS_4 ($30000 \Omega \text{ cm}^2$).

Acero	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Electrolito	0.1M H_2SO_4			3M H_2SO_4			3%NaCl			NS4		
$R_{ct} (\Omega \text{ cm}^2)$	37.83	46.67	74.66	14.27	15.55	18.06	12930	13000	16139	27266	29288	33520

Tabla 7. Resistencia al transporte de carga obtenida de los circuitos equivalentes de la Figura 23(a) y (b).

Los resultados de impedancia fueron similares a los de curvas polarización. Esto es la impedancia fue mayor en H_2SO_4 que en NaCl o NS_4 . La velocidad de corrosión incrementó conforme la concentración de ácido sulfúrico aumentó. El comportamiento entre NaCl y NS_4 es acorde con los resultados registrados por la técnica de corriente directa. Así que la capa de productos formada en una solución de NS_4 tiene que mejor resistencia que la formada en un medio de NaCl.

Los resultados de impedancia de las probetas con tratamiento termomecánico mostró que la resistencia a la corrosión sigue este orden: $R_{ct} A < R_{ct} B < R_{ct} C$ en 0.1 M y 3M H_2SO_4 . La

mayor parte de M en el acero A tiene la menor resistencia de corrosión, seguido por una estructura 98% bainítica y 2% M/A. El acero C tiene la mejor resistencia a la corrosión.

El tratamiento de revenido hecho después de los tratamientos termomecánicos tuvo entre sus objetivos provocar algún efecto en el comportamiento de corrosión. El comportamiento fue monitoreado por EIS en 3 M H₂SO₄ en muestras revenidas a diferentes temperaturas durante 300 minutos. Los resultados son mostrados en la Figura 24 mientras que las R_{ct} son mostradas en la Tabla 8. El comportamiento de templado fue obtenido previamente en acero al carbono inmerso en H₂SO₄ usando la técnica de pérdida de peso [99] y en los resultados se observó que la velocidad de corrosión decrece conforme la temperatura de revenido incrementa en acero de medio carbono (0.36-0.44) templado y revenido. La R_{ct} no exhibe un comportamiento similar en este trabajo; la resistencia permaneció aproximadamente en el mismo valor en el caso del mismo acero. En contraste, existió una diferencia de 2 a 10 Ω cm² entre los tres aceros, dependiendo la microestructura y temperatura de templado.

Acero	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Temperatura de Templado (°C)	200°C			400			600°C		
R _{ct} (Ω cm ²)	18.97	20.04	15.02	14.75	18.01	11.94	18.92	17.31	15.22

Tabla 8. Resistencia a la transferencia de carga obtenida con el circuito equivalente en la Figura 23(a) para las muestras templadas durante 300 minutos en 3M H₂SO₄.

El comportamiento encontrado a 300 min de templado es mostrado en la Figura 24. El orden de la R_{ct} por material es C<A<B a 200°C, C<A<B a 400°C y C<B<A a 600°C. Se puede observar que hubo un cambio mínimo entre las muestras tratadas termomecánicamente y las templadas durante 300 minutos. La resistencia a la corrosión fue cambiada porque el templado modificó el tamaño de grano y la distribución de fases en los aceros. El acero A tuvo una modificación en la distribución de grano y el resultado de dureza, mientras los aceros B y C no tuvieron un cambio significativo.

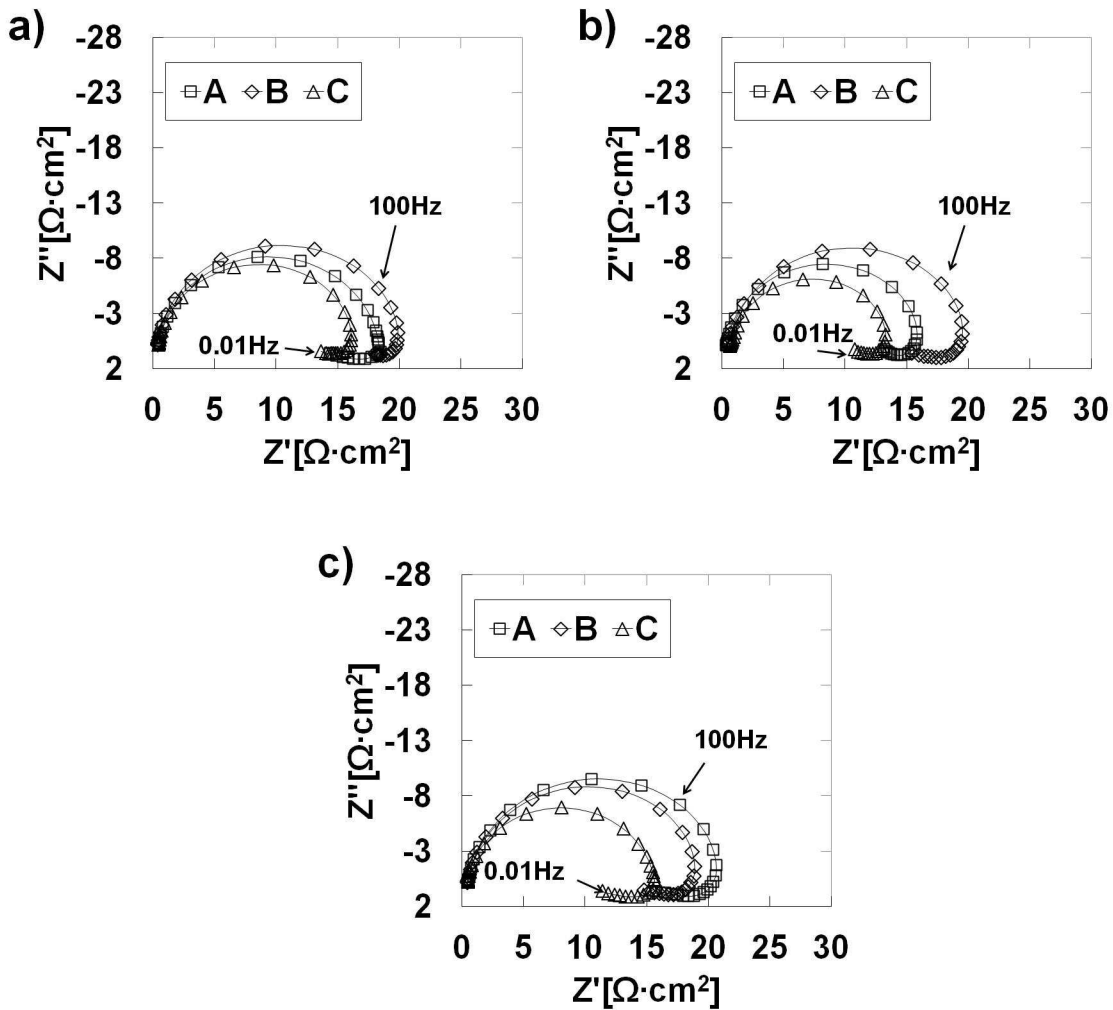


Figura 24. Diagramas de Nyquist de los tres aceros en diferentes condiciones de templeado (a) a 200°C, (b) a 400°C y (c) a 600°C.

3.10 Ensayos de corrosión sin tensión con burbujeo de 5%CO₂-95%N₂

Los ensayos de corrosión sin tensión a tiempos largos en una solución 5%CO₂-95%N₂ son mostrados en la Figura 25. El comportamiento del acero A muestra un semicírculo, el cual el diámetro decrece con el tiempo, ver Figura 25(a). Esto es una indicación que la resistencia es menor con el tiempo. De otra manera, los resultados del acero C muestran un semicírculo que incrementa su diámetro con el tiempo, Figura 25(b). Esto es la resistencia es mayor con el tiempo. El comportamiento de impedancia de los dos aceros en NS₄ con un burbujeo de N₂ fue mostrado en la sección 3.9, ambos materiales tienen comportamiento similar a tiempos de 1h. De la misma manera, el comportamiento es parecido en esta sección a ese tiempo. El efecto de la microestructura es validado en ambos arreglos experimentales. El comportamiento de corrosión es muy similar debido a que el efecto de la microestructura es mínimo para ser obtenido por técnicas de macroescala. En contraste, el tipo y cantidad de producto en el acero fue influenciado por

la microestructura a tiempos largos, se debe de notar que el resto de las condiciones experimentales fueron similares. Los principales microconstituyentes en el acero A fueron martensita y bainita (56-32%, respectivamente) mientras en el acero C fue ferrita (95%). En ambas muestras una capa café fue producida, pero la acumulación de producto en la muestra no fue obtenida en los resultados de EIS, se obtiene un semicírculo con una dispersión mínima. El comportamiento de una capa en la superficie metálica ha sido obtenido como dos semicírculos en la gráfica de Nyquist, aunque los resultados en este trabajo se observa solamente un semicírculo asociado con la transferencia de carga. La resistencia no sufre una gran modificación en el acero A mientras la impedancia incrementa ligeramente en el acero C. Por lo tanto, la capa resultante no es protectora en ambos casos, pero el tipo y cantidad de producto difiere de un material a otro. La aleación A produjo una capa sin adherencia a la superficie del acero mientras el material C formó una capa con un poco de agarre hacia la superficie metálica. Es importante mencionar que la acumulación de producto fue adquirida deliberadamente porque el electrodo de trabajo estaba en posición horizontal, ver sección 2.9.

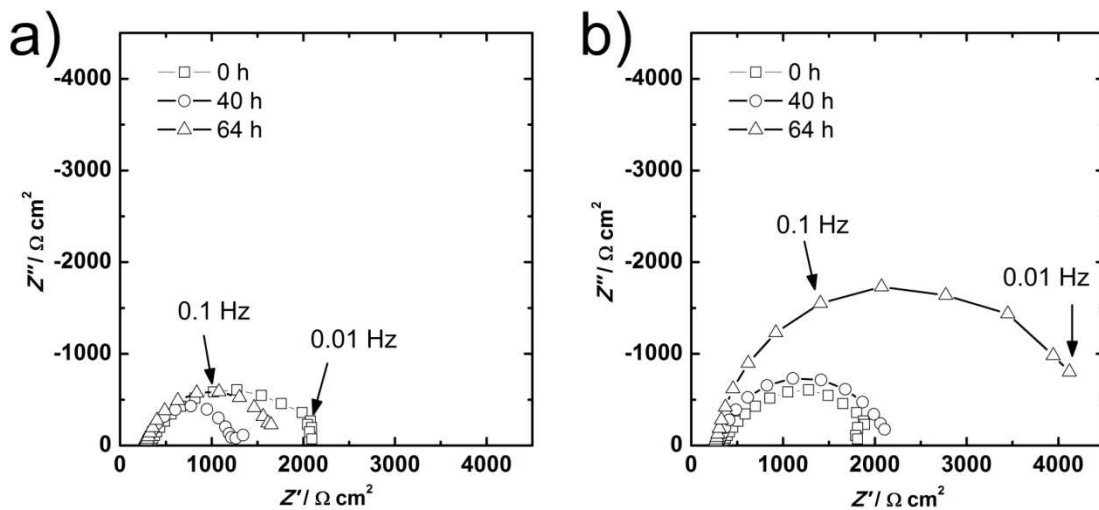


Figura 25. (a) Diagrama de Nyquist del acero A, (b) Diagrama de Nyquist del acero C inmersos en un solución 5%CO₂-95%N₂.

3.11 Resultados de las pruebas de baja velocidad de deformación

En esta sección se usaron solamente los aceros A y C, debido a que al acceso a una máquina de tensión-torsión de tiempo completo no fue posible. Los experimentos pueden tener una dirección tres días, hasta la fractura de la probeta. Las pruebas no pueden ser interrumpidas porque sino los resultados son erróneos. La máquina de tensión usada en este trabajo fue proporcionada por la Universidad de Akron, pero la misma fue compartida con otros proyectos de la escuela de ingeniería. Por lo que se tuvo que recortar el número de pruebas para obtener resultados significativos. El criterio para escoger los materiales y condiciones a ensayar fue establecido por los experimentos de corrosión sin tensión con un burbujeo permanente de N₂. Los aceros que presentaron la mayor diferencia de comportamiento fueron los acero A y C revenidos durante 300 min a diferentes

temperaturas. Así que era de esperar que estas diferencias se debieran presentar en mayor medida en condiciones de corrosión bajo esfuerzo.

Los resultados de las curvas esfuerzo-deformación son mostrados en la Figura 26. La muestra sin templado (NT en la Figura 26) no fue sumergida en un ambiente agresivo. Por lo tanto, su comportamiento debe ser explicado por la microestructura.

La microestructura del acero A está compuesta por 56% martensita (M) y 32% bainita (B) y otros microconstituyentes (islas de martensita/austenita (M/A)) antes del templado. La M es un microconstituyente de alta resistencia, pero este mantiene altos esfuerzos residuales debido a su mecanismo intrínseco de transformación, el templado para obtener estructuras martensíticas es frecuentemente seguido por un revenido para aliviar los esfuerzos residuales. Por ejemplo, un acero martensítico con un contenido medio de carbono (0.22%) puede alcanzar una resistencia entre 1000-1500 MPa, pero una deformación de 0.01% [100]. En el caso del acero A, la martensita contribuye a alcanzar un esfuerzo de fluencia de alrededor de 1000 MPa, pero un máximo de deformación de 10%, sección 2.7. La martensita en el acero A tiene una deformación mayor que el acero en la referencia [100] porque el contenido de carbono es mucho más bajo, tanto que el acero A puede ser clasificado como de muy bajo carbono. Sin embargo, la comparación previa no es totalmente válida debido a que la microestructura del acero A tiene también bainita junto con la martensita. La bainita es un microconstituyente que tiene gran resistencia resultado de su estructura fina de ferrita y su gran densidad de dislocaciones dentro de los cristales ferríticos. La ductilidad es mejorada por la estructura refinada de ferrita bainítica obtenida por el tratamiento termomecánico, al igual que una martensita de bajo carbono resultado de la composición química del acero. Adicionalmente, el contenido de carbono en el acero A puede reducir o suprimir la formación de cementita. Así que la formación de M/A es obtenida en lugar de la formación de cementita [101]. Las islas de M/A pueden suministrar mejor tenacidad, incrementar la resistencia, pero disminuir la ductilidad.

La microestructura del acero C está constituida por 95% ferrita antes del templado. El acero C tiene relativamente alta resistencia para aceros ferríticos y una ductilidad media. La ferrita es una fase, que tiene buena ductilidad, pero baja resistencia en relación a otros constituyentes de acero. La resistencia y la ductilidad son directamente influenciadas no sólo por el contenido de ferrita sino también por el refinamiento de grano.

Las muestras templadas fueron inmersas en una solución NS_4 , así que su comportamiento de tensión debe ser asociado con características de comportamiento mecánico y corrosión. Cuando el templado es aplicado a un acero al carbono, la modificación de la microestructura ha sido explicada en cuatro etapas [26]. La primera etapa es descrita como la formación de carburos de transición y martensita de bajo carbono. Durante la segunda etapa, ferrita bainítica y los carburos de transición son formados de la austenita retenida. Durante la tercera etapa, la ferrita y la cementita son obtenidos de la martensita y los carburos de transición. Durante la cuarta etapa, el crecimiento de cementita y la poligonalización de granos equiaxiados ocurre.

La curva del acero A revenido en condiciones de corrosión bajo esfuerzo es mostrada en la Figura 26(a). El acero A tuvo un decremento de resistencia y un incremento de ductilidad a 200°C y 400°C. Lo anterior puede ser asociado con la tercera etapa del templado. Sin embargo, la descomposición de martensita de bajo carbono fue en bainita ferrítica y carburos (o carbonitruros). La resistencia disminuyó en 150 MPa y la ductilidad

incrementó 12% a 200°C. De la misma manera, la resistencia disminuyó alrededor de 200 MPa y la ductilidad incrementó significativamente a 400°C. La modificación en la ductilidad es influenciada ampliamente por fenómenos de corrosión a 600°C. Además, el acero A tuvo una disminución en su dureza a 400 y 600°C (sección 3.7), mientras ésta permanece igual a 200°C, ver Figura 19. Los dos comportamientos mecánicos son consistentes y la microestructura puede ser el principal factor en los resultados a 200 y 400°C.

Los resultados de templado para el acero C son mostrados en la Figura 26(b). El acero C tuvo un decremento en su resistencia de aproximadamente 100 MPa en comparación con la muestra sin templado. La microestructura del acero C fue ferrita con islas de M/A, el grano de ferrita es difícil que sufra de crecimiento, debido a la adición microaleante de Nb y Ti. Por lo tanto, el decremento de resistencia y ductilidad puede ser asociado con el efecto corrosivo.

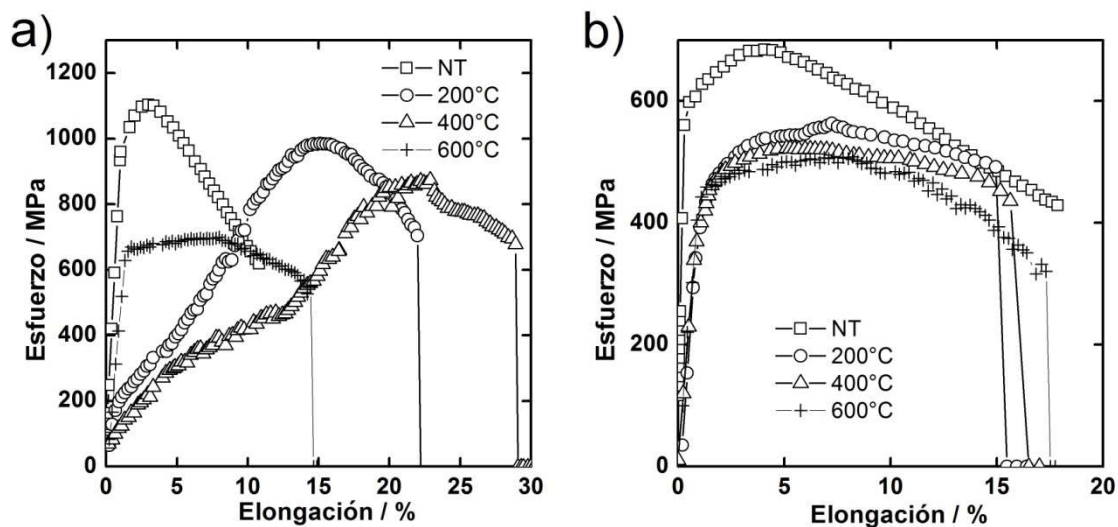


Figura 26. (a) Curva de tensión (SSRT) del acero A con y sin tratamiento de revenido y (b) Curva de tensión (SSRT) del acero C con y sin tratamiento de revenido. NT se refiere a las muestras no templadas.

3.12 Resultados de Impedancia Electroquímica obtenidos en las pruebas de SSRT

Los resultados de impedancia de la pruebas de SSRT son mostrados en la Figura 27: El comportamiento es semejante a un semicírculo en todos los casos. No obstante, las magnitudes de impedancia para cada comportamiento dependen de la microestructura presente en el material. La microestructura puede ser catalogada como uno de los elementos esenciales para que un material sea susceptible a fallar por corrosión bajo esfuerzo. En los resultados de estos experimentos se observa que hay diferentes magnitudes de impedancia para microestructuras desiguales. En contraste, el comportamiento para la misma microestructura tiene muy poca divergencia con el tiempo.

El acero A revenido a 200°C tiene la impedancia más baja en comparación con el resto de las condiciones experimentales, como es mostrado en la Figura 27(a). El semicírculo no

está completamente definido. De otra forma, el acero C a 200°C tuvo la impedancia más alta y el semicírculo está totalmente completo, como se ve en la Figura 27(d).

El acero A revenido a 400°C tuvo una impedancia mayor que los resultados a 200°C y disminuye cuando la carga incrementa, Figura 27(b), mientras el acero C revenido a 400°C tiene el mismo comportamiento encontrado a 200°C, Figura 27(e).

El acero A revenido a 600°C muestra un comportamiento de impedancia levemente menor que aquel obtenido a 400°, como se muestra en la Figura 27(c). En el caso del acero C revenido a 600°C, se muestran resultados similares a los registrados en las otras dos temperaturas, Figura 27(f).

Los resultados registrados en este trabajo pueden ser validados con investigación hecha previamente. Sin embargo, la impedancia es más alta que en los experimentos donde las muestras han sido aisladas eléctricamente de las mordazas de tensión del equipo (ver sección 2.11).

El efecto de la microestructura en el comportamiento a la corrosión bajo esfuerzo (SCC por sus siglas en inglés) se ha obtenido en el acero X-70 [102] y X-80 [103]. El revenido, después de un templado en agua, ha mejorado la resistencia al SCC, este comportamiento ha sido asociado con el carbono atrapado intersticialmente. Adicionalmente, la resistencia a la SCC ha sido relacionada con la resistencia a la polarización (R_p). En los resultados se muestra que la R_p es más baja en microestructuras multicomponente que en aquéllas de un solo constituyente [102]. Adicionalmente, se ha mostrado que la dureza y la R_p son inversamente proporcionales en experimentos de SCC [102].

La información descrita anteriormente se une a los resultados obtenidos en este trabajo. La dureza después del templado del acero A y C fue descrita en la sección 3.7. La dureza del acero A tuvo una disminución a 200°C, decreció a 400°C y es más pequeña a 600°C a 300 minutos de templado en todos los casos. En contraste, la dureza del acero C tuvo sólo un pequeño cambio.

Los resultados de impedancia del acero A parecen seguir la tendencia de la R_p y dureza encontrada previamente [102]. La magnitud más baja de impedancia fue registrada en el templado a 200°C donde la dureza no tuvo un gran cambio en comparación con la condición de templado. La impedancia incrementó conforme la dureza disminuyó a 400°C. De manera similar, la impedancia disminuyó un poco cuando la dureza decreció de la misma en el templado a 600°C. Cabe mencionar que la dureza fue relacionada a la curva esfuerzo-deformación en la sección 3.11.

Los resultados de impedancia del acero C no cambiaron mucho junto con su comportamiento de esfuerzo-deformación en los resultados de SSRT y la dureza fue muy similar. El templado no afectó la microestructura del acero C debido al anclaje de la frontera de grano. La microestructura del acero C constituida por ferrita e islas de martensita/austenita no sufre crecimiento de grano, gracias a los precipitados estables a las temperaturas de revenido. Como resultado, el templado parece no afectó la microestructura del acero C y por tanto sus propiedades no tuvieron cambios significativos.

La comparación entre los dos materiales está en concordancia con resultados previos [102]. La microestructura de un solo componente o fase tiene una mejor R_p que un acero

el cual tiene una microestructura multicomponente o multifase en una solución NS_4 en condiciones de corrosión bajo esfuerzo. En este caso el acero C tuvo una mejor resistencia que el acero A en condiciones de SCC. Adicionalmente, la idea que materiales revenidos después de un templado tienen una mejor R_p que los materiales templados en condiciones de SCC [102, 103] es reafirmada en este trabajo.

Las muestras parecen haber tenido cambios menores en su comportamiento de impedancia conforme el tiempo avanza. La investigación hecha previamente muestra que la impedancia decrece un poco cuando una carga mayor está siendo aplicada [104, 105]. El cambio de impedancia fue atribuido a la modificación de los productos poco adherentes sobre la muestra. Las reacciones asociadas con dichos productos son mostrados en la sección 3.14.

En resumen, la técnica de Impedancia Electroquímica puede registrar diferentes comportamientos cuando microestructuras desiguales están bajo prueba, pero la modificación en la misma muestra no es tan amplia a través del tiempo.

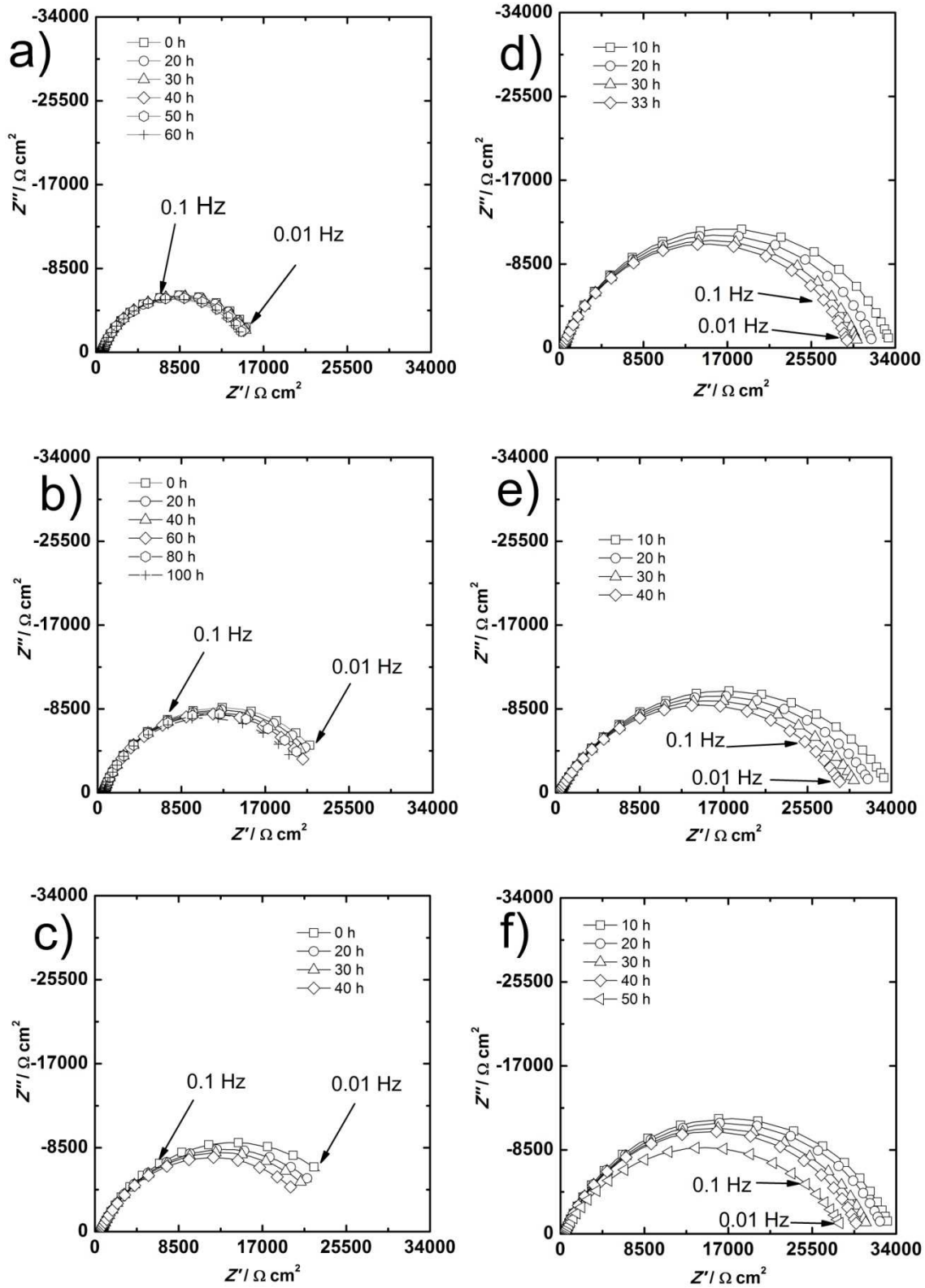


Figura 27. Diagramas de Nyquist de las impedancias obtenidas durante los ensayos de SSRT. (a) Acero A templado a 200°C, (b) Acero A templado a 400°C, (c) Acero A templado a 600°C (d) Acero C templado a 200°C (e) Acero C templado a 400°C y (f) Acero C templado a 600°C.

3.13 Resultados del modelado de líneas de transmisión

Todo método numérico tiene un porcentaje de error debido a no ser una solución analítica. Por lo tanto, un análisis de sensibilidad con respecto al número de elementos en que es dividido el sistema tiene que ser hecho. La división del sistema es hecha en base al tiempo de cálculo y la exactitud de la solución por el método numérico. Este balance fue encontrado con 1000 nodos en esta modelación. El tiempo de cálculo se incrementa mucho después de este punto y los resultados no mejoran en exactitud de forma significativa.

Los resultados más importantes del modelo, que fue presentado en la sección 2.12, son mostrados en este apartado. El cambio en la resistencia de la pared de la grieta, R_w , se puede observar en la Figura 28(a). El resto de los parámetros usados fueron $Q_w = 1 \cdot 10^{-6}$ F cm⁻² sⁿ⁻¹, $Q_b = 1 \cdot 10^{-6}$ F cm⁻² sⁿ⁻¹, $n_w = 0.8$, $n_b = 0.8$, $n = 1000$, $\rho_s = 1041$ Ω cm para $x \leq 0.2L$ y $\rho_s = 104.1$ para $0.2L < x \leq L$, $\rho_m = 1 \cdot 10^{-6}$ Ω cm, $L = 0.1$ cm, $W = 0.5$ cm, y $t = 0.001$ cm. El efecto de R_w en el diagrama de Nyquist es evidente, la impedancia total de la grieta incrementa como la R_w aumenta. Para valores de 100 y 1000 Ω cm², la pared de la grieta ofrece una pequeña resistencia a la transferencia de carga. Por lo tanto, el proceso es dominado por la impedancia de la interfase en la pared de la grieta. Los pequeños semicírculos son similares a la corrosión de un electrodo planar con muy poca dispersión. Para el incremento de 10000 Ω cm², el transporte de carga ocurre predominantemente en la punta de la grieta, excepto en alta frecuencia donde la impedancia es influenciada por la gran resistencia del electrolito.

El efecto de la resistividad del electrolito en el comportamiento de la impedancia es mostrado en la Figura 28(b) con una resistencia de pared de la grieta, $R_w = 1000$ Ω cm². La etiqueta en la Figura 28(b) muestra $\rho_s = 10.41$ Ω cm y 104 Ω cm para $x \leq 0.2L$, la resistividad es 10 veces menor en el resto de la longitud de la grieta para ambos casos. En el caso de $\rho_s = 10.41$ Ω cm, un semicírculo con muy poca dispersión, que es asociado con la resistencia quasi-homogénea de la punta y la pared de la grieta, es obtenido debido a la “baja” conductividad. Para $\rho_s = 104.1$ Ω cm, algo de dispersión es obtenida en alta frecuencia por el efecto resistivo del electrolito en la impedancia resultante. Para $\rho_s = 1041$ Ω cm para $x \leq 0.2L$ y 104.1 para $x > 0.2L$, dispersión fue obtenida en alta frecuencia y la impedancia en baja frecuencia crece, resultado otra vez por un gran incremento en la resistencia del electrolito. El semicírculo tiene una rotación mayor hacia el cuarto cuadrante (componente real de la impedancia positivo y componente imaginario positivo).

Es importante notar que el efecto de la resistencia en la punta de la grieta no es mostrado porque el área de la punta de la grieta es muy pequeña (la relación $R_b / dS|_{x_{n-1}}^{x_n}$ es muy alta). Así el efecto de R_b es ocultado en la impedancia total de la grieta. Esto mismo fue obtenido en la solución analítica [84]. El efecto de R_b es adquirido hasta un límite, después del que no parece haber un efecto en la grafica de Nyquist. Adicionalmente, R_s está en un orden de magnitud de 10^3 - 10^6 Ω para $\rho_s = 10.41$ y 104.1 Ω cm, mientras R_s es alrededor 10^6 - 10^9 Ω cm para $\rho_s = 1041$ Ω cm. Estos órdenes de magnitud tan altos son

debidos al efecto geométrico. Conforme la longitud se acerca a la punta de la grieta, el área transversal disminuye de manera importante. Por lo tanto, las magnitudes de R_b , al igual que la limitación por el área en el cálculo de R_s ocultan el efecto de R_b en la impedancia total. Diferentes cálculos fueron hechos para establecer este comportamiento en la impedancia, pero los resultados no son lo suficiente importantes para ser mostrados.

La diferencia de potencial de la interfase (V_{int}) en la solución-metal dentro de la grieta es mostrada en la Figura 28(c). Los parámetros usados en el cálculo fueron $V_m^1 = 0.3V$, $V_s^1 = 0$, $n = 1000$, $\rho_s^1 = 10.41$, $\rho_s^1 = 104.1\Omega$, y $\rho_s^1 = 1041 \Omega \text{ cm}$ para $x \leq 0.2L$, y $0.1\rho_s^1$ para $0.2L > x \geq L$. El resto de los parámetros fueron los mismos que en la Figura 28(a). Hubo una pequeña disminución de V_{int} para valores bajos de resistividad. En contraste, un gran incremento fue obtenido para $\rho_s^1 = 104.1$. La corriente en la interfaz (I_{int}) asociada con V_{int} es mostrada en la Figura 28(d). El valor de I_{int} es positivo, mostrando que la superficie se está corroyendo. La resistividad no provoca una distribución de corriente a lo largo de la grieta, pero sí una menor magnitud de I_{int} que las otras dos resistividades. La mayor velocidad de corrosión en la resistividad baja es perjudicial, si la corrosión general es el principal punto de diseño. Sin embargo, la distribución de corriente es un punto de cuidado, si la corrosión localizada es el eje de diseño. Se puede ver en la Figura 28(d) que el perfil de corriente no tiene un cambio importante a lo largo de la grieta a $\rho_s^1 = 10.41 \Omega \text{ cm}$, la corriente es un poco más baja en la boca de la grieta a $\rho_s^1 = 104.1 \Omega \text{ cm}$, y el cambio más grande se observa en la boca de la grieta a $\rho_s^1 = 1041 \Omega \text{ cm}$. Adicionalmente, la I_{int} en la punta de la grieta tuvo un incremento en relación con la corriente en la pared de la grieta debido a que R_b es más baja que R_w , como es mostrado en el acercamiento de la Figura 28(d).

El perfil de V_{int} , la $\rho_s = 1041$ para $x \leq 0.2L$ y 104 para $x > 0.2L$. El V_{int} tiene una gran caída con el valor de resistividades propuesto en estos cálculos. Si una superficie es polarizada negativa o positivamente, el interior de la grieta tendrá una caída importante de voltaje. Por lo que las condiciones del seno de la solución son diferentes a las condiciones en el interior de la grieta. La modificación de la resistencia del electrolito (o conductividad) es debida a la geometría del sistema, así como a la concentración de las especies dentro de la grieta. Conforme el V_m incrementa, la disminución de voltaje es mayor dentro de la grieta. No obstante, V_{int} es menor en la punta de la grieta, la transferencia de carga puede ser alta en este mismo lugar por otros factores. Por ejemplo, la resistencia es menor debido a una zona local de mayor deformación que en el resto de la grieta.

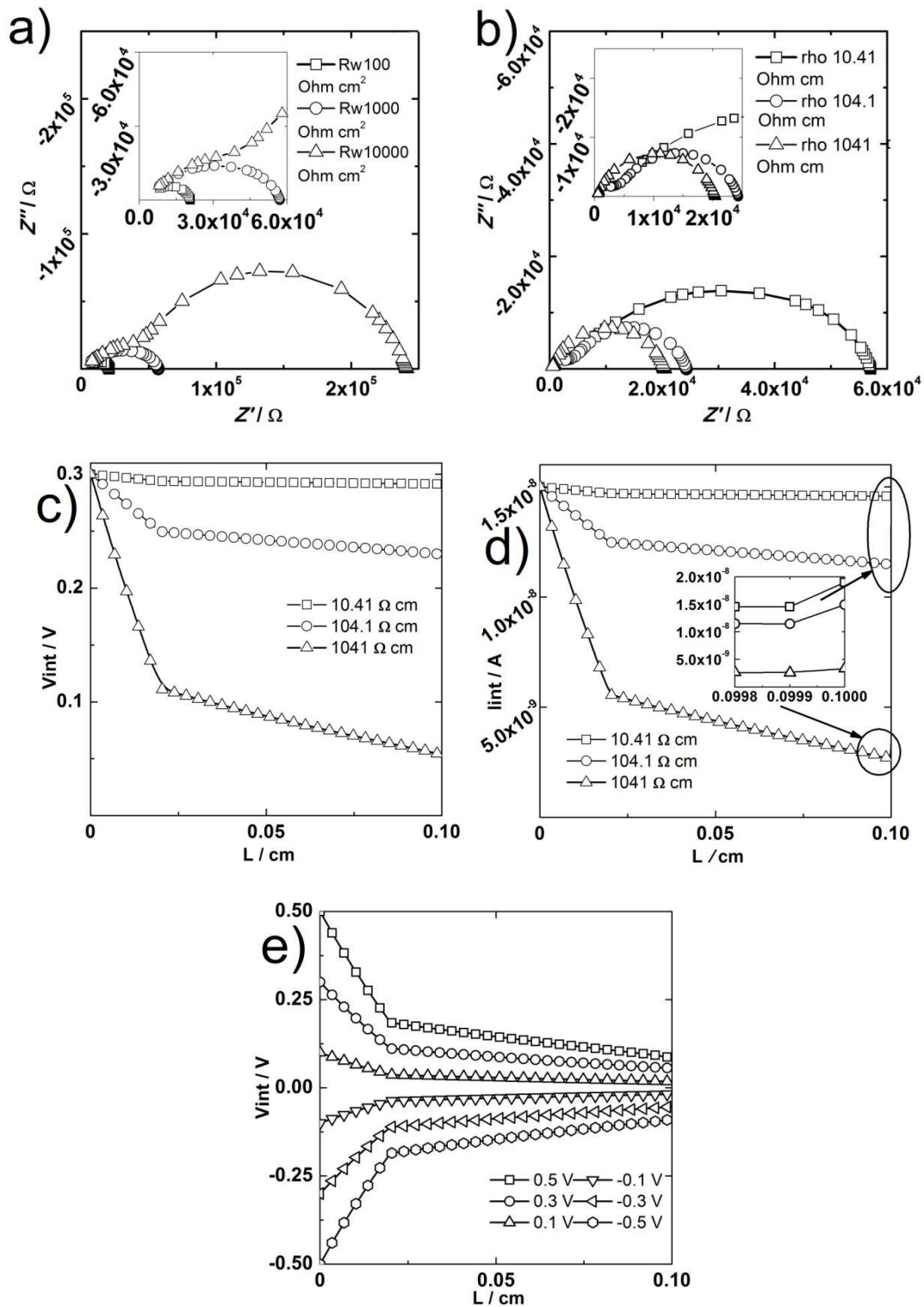


Figura 28 Resultados de diferentes condiciones usadas en el modelo de Líneas de Transmisión. 7(a) Grafica de Nyquist con diferentes valores de R_w . 7(b) Diagrama de Nyquist para diferentes valores de ρ_s . 7(c) V_{int} dentro de la grieta con diferentes resistencias del electrolito. 7(d) I_{int} dentro de la grieta con diferentes valores de resistividad. 7(e) Diferentes V_m aplicados en la boca de la grieta y su perfil dentro de la grieta.

3.14 Reacciones químicas en un sistema de corrosión bajo esfuerzo en soluciones con pH cercano al neutral

Entre los sistemas con un pH cercano al neutral (NNpH por sus siglas en inglés) se encuentran la solución NS₄, burbujeada con una mezcla gaseosa de 5%CO₂-95%N₂. En los siguientes párrafos se usarán las siglas NNpH para sustituir la frase “sistema con un pH cercano al neutral”.

Las reacciones electroquímicas que pueden ocurrir en un sistema están dadas por las condiciones termodinámicas. Por lo tanto, la identificación de la reducción, oxidación y las reacciones metaestables fueron basadas en la estabilidad del sistema Fe-H₂O-CO₂, como se muestra en la Figura 29 (Diagrama de Pourbaix o Diagrama de estabilidad). Las constantes de equilibrio y las suposiciones para construir el diagrama CO₂-H₂O fueron hechas previamente [106]. Es importante notar dos cosas: primero, las constantes para la formación de H₂CO₃ acuoso fueron obtenidas debido a la incorporación del CO₂ en agua, y segundo, la formación de H₂CO₃ puede ser distinguida en términos de concentración porque la velocidad de conversión de CO₂ a H₂CO₃ es lo suficiente baja para determinar las constantes de equilibrio. Los siguientes valores fueron usados en los cálculos para construir la Figura 29. $P_{CO_2} = 1 atm$, $x_{CO_2} = 0.03$, $x_{H_2CO_3} = 8.5 \times 10^{-4}$ y $x_{HCO_3^-} = 0.05$. Un pH=6.5 (valor encontrado en sistemas de NNpH) fue usado para calcular las concentraciones de ácido carbónico y carbonato. Estas magnitudes están relacionadas con un sistema donde una capa pasiva de FeCO₃ fue obtenida en la superficie del acero [107]. Sin embargo, el diagrama puede ser usado para presentar las reacciones en condiciones de NNpH, donde el pH es alrededor de 6.3-6.9 [104, 105, 108, 109]. Más aún, una capa pasiva no es obtenida en la superficie del acero en condiciones de SCC NNpH, pero algunos productos han sido obtenidos en el acero [105, 109].

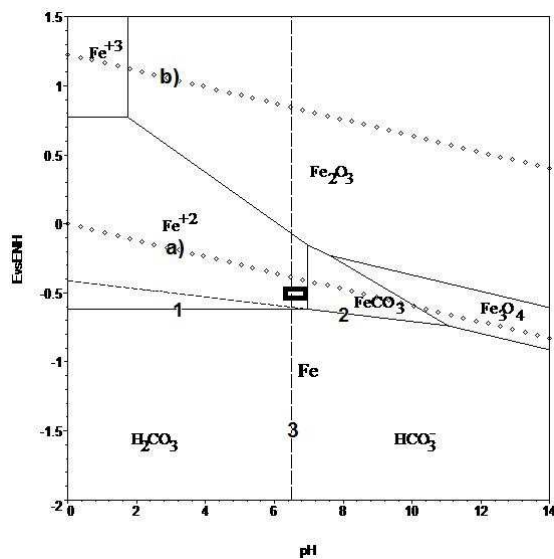


Figura 29. Diagrama de estabilidad Potencial vs pH para el sistema Fe-H₂O-CO₂.

La información descrita en los párrafos anteriores conduce a proponer la reacción de reducción. La transición de H₂CO₃ a HCO₃⁻ es en pH=3.72 sin ningún ajuste de pH a

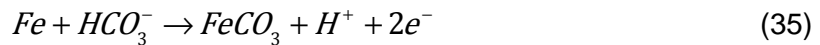
$P_{CO_2} = 1 atm$, $x_{CO_2} = 0.03$ y $x_{H_2CO_3} = 8.5 \times 10^{-4}$. Un incremento en concentración HCO_3^- puede ser usado para producir un pH=6.5. Por lo tanto, la línea vertical número 3 en la Figura 29 es la transición de $H_2CO_3 - HCO_3^-$ a pH=6.48. Similarmente, el pH está entre 6.3-6.9 en las condiciones de NNpH, pero el ajuste de pH no es hecho con iones HCO_3^- en un sistema de NNpH. Si la transición de $H_2CO_3 - HCO_3^-$ ocurre a un pH de 3.72 y no hay ningún ajuste de pH con iones bicarbonato, es lógico proponer las siguientes suposiciones: HCO_3^- es la especie más estable de los productos acuosos de CO_2 , la reacción de reducción podría ser la ecuación (31), después el hidrogeno adsorbido (H_{ads}) puede producir H_2 (ecuación (32)) o hidrogeno absorbido H_{abs} (ecuación (33)).



La reacción de oxidación es mostrada en la ecuación (34), donde el potencial y el pH en las condiciones de NNpH están dentro del campo de Fe^{+2} . Es importante mencionar que sin la adición de HCO_3^- el $FeCO_3$ no es obtenido como una capa uniforme en la superficie del acero (condiciones de NNpH), pero las reacciones de formación de $FeCO_3$ pueden ser consideradas metaestables.



Se han encontrado productos de corrosión en la superficie de acero bajo carbono en investigaciones previas, en las cuales la composición química de los productos no fue presentada [105, 109]. Así que proponemos las reacciones (35) y (36).



La reacción (35) puede ser postulada basada en la explicación de la paradoja de Faraday elegantemente expuesta por Mc Donald [110] por medio de diagramas de Pourbaix y la segunda ley de la termodinámica, ecuación (37). El pH es alrededor de 6.3-6.9 y el potencial (E) es alrededor de -728 y -770 mV vs un electrodo de calomel saturado (-484 y -526mV vs un electrodo norma de hidrógeno) en las condiciones de NNpH [104, 105, 108, 109].

$$(E - E^e) I_{cell} \geq 0 \quad (37)$$

Donde E es el potencial, E^e es el potencial de equilibrio e I_{cell} es la corriente de la celda electrodo normal de hidrogeno/Reducción/Oxidación. El potencial de corrosión, E_{corr} , debe estar entre $E_a^e < E_{corr} < E_c^e$ (E_a^e y E_c^e se refieren a los potenciales de equilibrio para las

reacciones anódica y catódica, respectivamente). La I_{cell} es definida como positiva para una oxidación y negativa para una reducción. Por lo tanto, la oxidación es $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^{-}$ (reacción 1 en Figura 29) y la reducción es $H^{+} + e^{-} \rightarrow 1/2H_2$ (reacción (a) en la Figura 29) en una solución deareada, mientras el E_{corr} será encontrado entre las líneas 1 y (a) (potenciales de equilibrio de las reacciones anódica y catódica). El ácido carbónico puede ser clasificado como “débil”, como consecuencia el pH en NNpH está en el rango de 6.3-6.9 y el potencial (E_{corr}) no tiene altos valores positivos de fuertes oxidantes como H_2SO_4 , $FeCl_3$, entre otros. En el caso que el potencial del sistema está arriba de la extensión de la línea 2 en la Figura 29, carbonato de hierro puede ser producido como una fase metaestable en el campo de Fe^{+2} . Esto último es el caso de las condiciones del NNpH marcadas con un rectángulo en la Figura 29.

La reacción (36) puede ser propuesta, si el pH es más alto de 6.9. No obstante, el pH de NNpH no está dentro de ese valor. La forma de postular esta reacción es haciendo uso de la idea de equilibrio termodinámico local. Zonas específicas de la superficie metálica pueden alcanzar pH más altos que las condiciones del seno del medio y por tanto obtener precipitación local de $FeCO_3$ de origen expuesto por la reacción (36).

La creación de carbonato de hierro mostrado por las reacciones (35) y (36), bajo condiciones de NNpH no produce una capa homogénea ni pasiva sobre la superficie del acero. El $FeCO_3$ es poroso, no adherente y formado heterogéneamente en la superficie del acero en condiciones de NNpH [105, 109].

4 Conclusiones

- Los precipitados que mejoraran la resistencia y la ductilidad en el acero experimental son carbonitruros complejos de Nb y Ti. El AIN no fue obtenido en los resultados debido a la baja cantidad de N en los aceros usados en este trabajo.
- La mejor combinación de esfuerzo de fluencia y ductilidad fue alcanzada por el acero con un microestructura constituida por 98% de bainita y 2% martensita-austenita (acero B). La mejor resistencia con la menor ductilidad fue obtenida con una microestructura de 56% martensita y 32% bainita (acero A). La ductilidad más alta con la menor resistencia fue obtenida con la microestructura de 95% ferrita y 3% martensita/austenita (acero C).
- La dureza fue encontrada en concordancia con los constituyentes microestructurales: acero A fue el más duro, mientras que acero B tiene una dureza comparable con la del acero A. La dureza más bajo fue obtenida en el acero C.
- En el acero B, el microconstituyente bainita fue estable a tiempos de templado de 300 min, este 98% bainita hizo que sus propiedades mecánicas se mantuvieran en las temperaturas y los tiempos de templado de este trabajo.
- Los carburos de tamaño manométrico en aceros de bajo carbono no tienen un efecto significativo en la corrosión del acero.
- La diferencia de microestructura incrementó discretamente la velocidad de corrosión en este orden: acero C, acero A y acero B para muestras que fueron templadas por 300 min. Por lo tanto, la microestructura tuvo un efecto mínimo en el comportamiento a la corrosión a tiempos cortos de inmersión.
- La diferencia de microestructura entre los aceros A y C mostro tener un efecto un poco mayor en el comportamiento de corrosión a tiempos largos. La microestructura del acero C produjo capas de productos con una adherencia un poco mayor que capas producidas por la microestructura del acero A.
- La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica puede ser aplicada en el estudio de corrosión bajo esfuerzo de un acero de bajo carbono de alta resistencia en una solución en condiciones de pH cercano al neutral.
- La microestructura puede ser asociada con el comportamiento de corrosión bajo esfuerzo en soluciones con pH cercano al neutral. Los resultados mostraron que una estructura unifasica (una estructura con ferrita de granos equiaxiados refinados) tiene una resistencia a la corrosión más alta que un microestructura multifasica (una estructura bainitico-martensitica) en condiciones de corrosión bajo esfuerzo.
- Las muestras revenidas después de un templado en agua tienen una mejor resistencia a la corrosión bajo esfuerzo que aquéllas que fueron templadas, ambas casos probados en corrosión bajo deformación en una solución con pH cercano al neutral.
- Una microestructura que no cambia en el templado tiene casi las mismas propiedades mecánicas y corrosivas (la microestructura ferritica del acero C).

- El modelo de líneas de transmisión mostró que parte del semicírculo deprimido obtenido en las pruebas de baja velocidad de deformación, monitoreadas por impedancia en pH cercano al neutral, puede ser asociado al comportamiento de la grieta.
- Una capa de producto de FeCO_3 no homogénea, porosa y de poca adherencia puede ser obtenida en el acero, resultado de reacciones metaestables.

5 Bibliografía

1. Morrison W.B., J. Iron and Steel Inst., 1963. **201**: p. 317.
2. Leslie W.C., *NPL Conference*, 1963. p. 333.
3. Pickering F.B. y T. Gladman, 1953, Iron and Steel Institute London. p. 10.
4. Gray J.M., J. Iron and Steel Inst., 1965. **203**: p. 812.
5. Gray J.M., Trans. A.S.M., 1968. **64**: p. 255.
6. Irvine K.J., F.B. Pickering y colaboradores, J. Iron and Steel Inst., 1967. **205**: p. 161.
7. Irvine K.J., 1967, Iron and Steel Institute: London. p. 1.
8. Edelson B. y W. Baldwin, Trans. A.S.M., 1962. **55**: p. 230.
9. Farrar J.M.C., J.A. Charles y colaboradores, 1971, Iron and Steel Institute: London. p. 171.
10. Gurland J. y J. Plateu, Trans. A.S.M., 1963. **56**: p. 441.
11. Ushyama H., G. Yuasa y colaboradores, Iron and Steel Making, 1978. **3**: p. 121.
12. Ohya T., F. Kodoma y colaboradores, Steel Making Proceedings, 1977. **3**: p. 345.
13. Pirscher H. y W. Klapdar, *Proceedings Microalloying 1975*, 1977, Union Carbide: New York. p. 232.
14. Mercer W.L., *Rosenhain Conference*. 1976. London: The Royal Society. p. 41.
15. Gladman T., *The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels*, 1997, London: The Institute of Materials of Cambridge.
16. Smith Y.E., A.P. Coldren y colaboradores, *Towards Improved Ductility and Toughness*, 1971, Climax Molybdenum Company: Ann Arbor. p. 119.
17. Tsukada K., K. Matsumoto y colaboradores, Iron and Steelmaking, 1982. **9**: p. 21.
18. Naylor D.J., Iron and Steelmaking, 1989. **16**: p. 246.
19. Gladman T. y I.D. McIvor, Scandinavian Journal of Metallurgy, 1972. **1**: p. 247.
20. George T. y J.J. Irani, J. Australia Ins. Metals, 1968. **13**: p. 94.
21. Stuart H., *Niobium Proceedings*, 1984, Met. Soc. AIME: Pennsylvania p. 1237.
22. Comstock G.F., S.F. Urban y colaboradores, *Titanium in Steel*, 1941, New York: Pitman.
23. Leslie W.C. y R.J. Sober, Trans. A.S.M. Quarterly, 1967. **60**: p. 99.
24. ASTM, *E-407 Standard Practice for Microetching Metals and Alloys*, 1999.

25. Matlock D.K., G. Krauss y colaboradores, *Materials Science Forum*, 2005. **500**: p. 87.
26. Sinha A.K., *Ferrous physical metallurgy*, 1989, Boston: Butterworth.
27. Speich R.G., 1984. Warrendale, Pa.: TMS-AIME. p. 341.
28. Amin R.K. y F.B. Pickering, 1982. Warrendale, Pa.: TMS-AIME. p. 1.
29. Radcliffe S.V. y E.B. Kula, *Fundamentals of Deformation Processing*, 1964, Syracuse University: Syracuse, N.Y. p. 321.
30. Greyday T., *Strength of Metals and Alloys*, 1983, Pergamon Press: Oxford.
31. Tanaka T., T. Emai y colaboradores, *Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite*, 1982, TMS-AIME: Warrendale, Pa. p. 195.
32. Irani J.J., D. Burton y colaboradores, 1967, The Iron and Steel Institute: London.
33. Nagakura S., Y. Hirotsu y colaboradores, *Metall. Trans.*, 1983. **14A**: p. 1025-1031.
34. Jack K.H., *J. Iron and Steel Inst.*, 1956. **169**: p. 56.
35. Hirotsu Y. y S. Nagakura, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 1974. **15**: p. 129.
36. Reed-Hill R.E., *Physical Metallurgy Principles* 1973, Monterey, Calif.: Van Nostrand.
37. Speich R.G., *Trans. Met. Soc. AIME*, 1969. **245**: p. 2553.
38. Caron R. y G. Krauss, *Metall. Trans.*, 1972. **3A**: p. 2381.
39. Ohmori Y., *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 1972. **13**: p. 119.
40. Imai Y., *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 1975. **16**: p. 721.
41. Nelson J.N., *Heat Treatment '79*. 1979. London: The Metals Society. p. 110.
42. Krauss G., *Principles of Heat Treatment of Steel*, 1980, Metals Park, Ohio: ASM.
43. Honeycombe R.W.K., *Steels: Microstructure and Properties* 1982, Metals Park, Ohio: London/ASM.
44. Speich R.G., *Metals Handbook*, 1973, ASM: Metals Park, Ohio. p. 202.
45. Murphy S. y J.A. Whiteman, *Metall. Trans.*, 1970. **1A**: p. 843.
46. Grange R.A., C.R. Hibral y colaboradores, *Metall. Trans.*, 1977. **8A**: p. 1175.
47. Irvine K.J. y F.B. Pickering, *JISI*, 1960. **194**: p. 137.
48. Parkins R.N., W.K. Blanchard y colaboradores, *Corrosion*, 1994. **50**: p. 394.
49. Antunes de Sena R., I. Napoleao B. y colaboradores, *ISRN Chemical Engineering* 2012. **2012**: p. 1.

50. Benmoussat A. y M. Traisnel, *Integrity of Pipelines Transporting Hydrocarbons*, 2011, Springer. p. 167.
51. ASTM, *E8 Standard Test Method for Tension Testing of Metallic Materials* 2005.
52. McIntyre D.R., R.D. Kane y colaboradores, *Corrosion*, 1988. **44**: p. 920.
53. Sanchez-Amaya J.M., M. Bethencourt y colaboradores, *Revista de Metalurgia*, 2009. **45**: p. 143.
54. Eden D.A., *NACE CORROSION/92 Conference*. 1992. Nashville, TN.: NACE.
55. Cottis R. y S. Turgoose, *NACE CORROSION/Conference 99*. 1999. Houston, TX: NACE.
56. Watanabe Y. y T. Kondo, *NACE CORROSION/Conference 98*. 1998. Houston, TX.: NACE.
57. Leban M., V. Dolecek y colaboradores, *Corrosion*, 2000. **56**: p. 921.
58. Newman R.C. y K. Sieradzki, *Scripta Metalurgica*, 1983. **17**: p. 621.
59. Chen Y.Y., L.B. Chou y colaboradores, *Materials Science and Engineering A*, 2005. **396**: p. 129.
60. Staehle R.W., *NACE*. 1977. Houston, TX: NACE. p. 193.
61. Parkins R.N., *NACE*. 1990. Houston, TX: NACE. p. 1.
62. Narayan R., A. Kumar y colaboradores, *Corrosion Science*, 1985. **25**: p. 449.
63. Bosch R.W., F. Moons y colaboradores, *Corrosion*, 2001. **57**: p. 532.
64. Shahriari A., T. Shahrabi y colaboradores, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2013. **22**: p. 1459.
65. Bosch R.W., J. Hubrecht y colaboradores, *Corrosion*, 2001. **57**: p. 60.
66. Rauf A., W.F. Bogaerts y colaboradores, *Corrosion*, 2012. **68**: p. 1.
67. Han Y., J. Shi y colaboradores, *Materials Science and Engineering A*, 2011. **530**: p. 643.
68. Najafi H., J. Rassizadehghani y colaboradores, *Materials and Design*, 2011. **32**: p. 656.
69. Liu K., T.Q. He y colaboradores, *Materials Characterization*, 2011. **62**: p. 340.
70. Misra R.R.K., Z. Jia y colaboradores, *Materials Science and Engineering A*, 2011. **528**: p. 8772.
71. Lee J.B., N. Kang y colaboradores, *Materials Chemistry and Physics*, 2011. **129**: p. 365.

72. Kamp A., S. Celotto y colaboradores, *Materials Science and Engineering A*, 2012. **538**: p. 35.
73. Chandravathi K.S., K. Laha y colaboradores, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 2012. **89**: p. 162.
74. Xiao-Rong L., D. Qing-Feng y colaboradores, *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2013. **20**: p. 38.
75. Zhou Y., J. Chen y colaboradores, *Journal of Materials Science and Technology*, 2013. **29**: p. 168.
76. Zhao J., Z. Jiang y colaboradores, *Materials and Design*, 2013. **47**: p. 227-233.
77. Wu H., B. Ju y colaboradores, *Materials Science and Engineering A*, 2015. **622**: p. 61.
78. Huang X., W. Liu y colaboradores, *Journal of Materials Processing Technology*, 2015. **222**: p. 181.
79. Girault E., P. Jacques y colaboradores, *Mater. Charact.*, 1998. **40**: p. 111.
80. Li B.L., A. Godfrey y colaboradores, *Acta Mater.*, 2004. **52**: p. 1069.
81. ASTM, *E18 Standard Test Method for Rockwell Hardness and Rockwell Superficial Hardness of Metallic Materials*, 2005.
82. *1280 Electrochemical Measurement Unit, Technical manual* 2001: Solartron Analytical.
83. Bisquert J., *Phys Chem Chem Phys*, 2000. **2**: p. 4185.
84. Park J. y D. Macdonald, *Corrosion Science*, 1983. **23**: p. 295.
85. Macdonald D.D., *Electrochimica Acta*, 2006. **51**: p. 1376.
86. Bosch R.W., *Corrosion Science*, 2005. **47**: p. 125.
87. Engelhardt G.R., D.D. Macdonald y colaboradores, *Corrosion Science*, 1999. **41**: p. 2267.
88. MacDonald D.D. y M. Urquidi-MacDonald, *Corrosion Science*, 1991. **32**: p. 51.
89. Bastidas D.M., *Corrosion*, 2007. **63**: p. 515.
90. Eloit K., F. Debuyck y colaboradores, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1995. **25**: p. 326.
91. Keiser H., K.D. Beccu y colaboradores, *Electrochimica Acta*, 1976. **21**: p. 539.
92. Maugis P. y M. Gouné, *Acta Mater.*, 2005. **53**: p. 3359.
93. Kang Y., H. Yu y colaboradores, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, 2003. **351**: p. 265.
94. Jha B.K. y N.S. Mishra, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, 1999. **263**: p. 42.

95. Feng R., S. Li y colaboradores, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, 2012. **558**: p. 205.
96. Bard A.J. y L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 2001: Jonh Wiley & SONS, INC.
97. Davydov A., K.V. Rybalka y colaboradores, *Corrosion Sci.*, 2005. **47**: p. 195.
98. Kim K.H., S.H. Lee y colaboradores, *Corrosion Sci.*, 2011. **53**: p. 3576.
99. Karpenko G.V., A.K. Mindyuk y colaboradores, *Sov. Mat. Sci.*, 1970. **6**: p. 409.
100. Giordani T., T.R. Clarke y colaboradores, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2013. **22**: p. 2304.
101. Gorni A.A. y P.R. Mei, *Journal of Materials Processing Technology*, 2004. **155**: p. 1513.
102. Bulger J.T., B.T. Lu y colaboradores, *J. Mater. Sci.*, 2006. **41**: p. 5001.
103. Gonzalez-Rodriguez J.G., M. Casales y colaboradores, *Corrosion*, 2002. **58**: p. 584.
104. Liu Z.Y., X.G. Li y colaboradores, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2011. **20**: p. 1242.
105. Xu L.Y. y Y.F. Cheng, *Corrosion Science*, 2012. **59**: p. 103.
106. Alberty R.A., *J. Phys. Chem.*, 1995. **99**: p. 1028.
107. Han J., N. Srdjan y colaboradores, *Electrochimica Acta*, 2011. **56**: p. 5396.
108. Li M.C. y Y.F. Cheng, *Electrochimica Acta*, 2007. **52**: p. 8111.
109. Meng G.Z., C. Zhang y colaboradores, *Corrosion Science*, 2008. **50**: p. 3116.
110. Macdonald D.D., *Pure and Applied Chemistry*, 1999. **71**: p. 951.

6 Anexo I Descripción de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La utilidad de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) reside en el hecho de examinar a un sistema en su estado estable y determinar varios fenómenos, cuyos tiempos de relajación son diferentes en órdenes de magnitud. El amplio rango de frecuencias que puede ser estudiado permite abarcar un extenso intervalo de procesos en la interfase. Una ventaja adicional es que los métodos de análisis están desarrollados en la ingeniería eléctrica, y que muchos de los conceptos usados en el análisis de los circuitos eléctricos pueden ser aplicados en el estudio de los datos de EIS. De cualquier forma, la analogía entre los sistemas electroquímicos y los sistemas eléctricos no debe de ser abusada y cometer errores, aunque esta práctica es común entre los investigadores de corrosión. Existen algunas importantes diferencias entre los sistemas electroquímicos y eléctricos:

- Los sistemas electroquímicos son generalmente no lineales, siendo la relación entre corriente y voltaje exponencial (ecuación de Wagner-Traud). Por el contrario, los sistemas eléctricos suelen ser lineales (ley de Ohm).
- Los sistemas electroquímicos tienden a cambiar con el tiempo, esa inestabilidad no aparece en los sistemas eléctricos.
- Los sistemas eléctricos pasivos no muestran resistencias o capacitancias negativas, las cuales sí se presentan en los sistemas electroquímicos en las transiciones activo-pasivas.

Las técnica de EIS usa amplitudes de excitación muy pequeñas, en el rango de 5 a 10 mV pico a pico de la onda potencial (corriente alterna). Las ondas de excitación de esta amplitud causan solamente una perturbación mínima en los sistemas de prueba electroquímicos y la respuesta es adquirida en la zona lineal donde las matemáticas en el análisis pueden ser simplificadas.

Debido a que el método no involucra un barrido de potencial, se puede hacer mediciones en soluciones de baja conductividad donde las técnicas de corriente directa están sujetas a un serio control de errores de potencial. De hecho, EIS se usa para determinar la resistencia de soluciones con alta resistencia en una celda electroquímica.

En la práctica se puede relacionar una gráfica de impedancia obtenida para un sistema electroquímico con uno o más circuitos equivalentes. Para la elección de un circuito equivalente se tiene que tener una idea de los mecanismos presentes, apoyo de otras técnicas e información reportada en la bibliografía del sistema. Una vez elegido un modelo particular, se puede correlacionar propiedades físicas-químicas con elementos de circuitos y extraer valores numéricos para ajustar los datos numéricamente con el modelo del circuito.

La teoría de Impedancia electroquímica es una rama desarrollada a partir de la teoría de corriente alterna que describe la respuesta de un circuito a un voltaje o corriente alternante como una función de la frecuencia.

En la teoría de corriente directa (un caso especial de la teoría de corriente alterna donde la frecuencia es igual a 0 Hz) la resistencia está definida por la Ley de Ohm, ecuación (38)

$$V=IR \quad (38)$$

Usando la ley de Ohm, se puede aplicar un potencial de corriente directa (V) a un circuito, midiendo la corriente resultante, y calcular la resistencia (R) o determinar cualquier término de la ecuación si los otros dos son conocidos. Los valores de potencial son medidos en volts (V), los de corriente en amperes (A) y los de resistencia en Ohms (Ω). Únicamente el resistor es el elemento que impide el flujo de electrones en un circuito de corriente directa.

En la teoría de corriente alterna, donde la frecuencia es diferente de cero, la ecuación análoga es ecuación (39).

$$E=ZI \quad (39)$$

Donde E e I están definidos como potencial y corriente, respectivamente. Z es la impedancia. Los valores de impedancia son también medidos en ohms (Ω). Además de los resistores, los capacitores e inductores, "impiden" el flujo de electrones en los circuitos de corriente alterna.

Los términos de resistencia e impedancia, ambos denotan una oposición al flujo de electrones o corriente. En los circuitos de corriente directa, solamente los resistores producen este efecto. En los circuitos de corriente alterna, otros dos elementos de circuito, capacitores e inductores impiden el flujo de electrones.

En una celda electroquímica, algunos de los fenómenos que pueden impedir el flujo de electrones son: la resistencia del electrolito, cinéticas electroquímicas lentas, reacciones que utilizan productos intermedios, entre otros.

La impedancia total en un circuito es la oposición combinada de todos sus resistores, capacitores e inductores hacia el flujo de electrones. La oposición de los capacitores e inductores recibe el mismo nombre, reactancia, simbolizada por X y medida en ohms. Ya que el símbolo de capacitancia es C, la reactancia capacitiva está simbolizada por X_C . Similarmente, ya que símbolo para inductancia es L, la reactancia inductiva está denotada por X_L . La impedancia puede ser expresada como un número complejo, donde la resistencia es el componente real y la combinación de capacitancia e inductancia es el componente imaginario.

Los capacitores e inductores no solamente afectan la magnitud de una corriente alterna y sus características dependientes del tiempo o fase. Cuando casi toda la oposición hacia el flujo de corriente viene de la reactancia capacitiva, se dice que un circuito es altamente capacitivo y la corriente se adelanta al voltaje aplicado en el ángulo de fase. Cuando casi toda la oposición hacia el flujo de corriente viene de su reactancia inductiva, se dice que un circuito es altamente inductivo y la corriente se atrasa al voltaje aplicado en el ángulo de fase. Cuanto más capacitivo es un circuito, más cercano el ángulo de fase a -90° , mientras cuando más "inductivo" el ángulo se aproxima a 90° dependiendo de la frecuencia.

La corriente alterna puede tener un comportamiento sinusoidal expresado por la siguiente ecuación:

$$I(t) = A \sin(\omega t + \theta) \quad (40)$$

donde $I(t)$ es la corriente instantánea, A es la máxima amplitud, ω es la frecuencia en radianes por segundo ($2\pi f$, siendo f la frecuencia en Hertz), t el tiempo y θ el ángulo de fase en radianes.

El análisis de vectores provee un método conveniente de caracterizar las ondas generadas por la corriente alterna y nos lleva a describir la onda en términos de su amplitud y características de fase. Existen varias formas de representar los vectores analizados; en términos del ángulo de fase (θ) y la magnitud de la corriente ($|I|$). Para un análisis numérico más conveniente los ejes están definidos como real (I') e imaginario (I''). Los componentes real e imaginario pueden ser manejados como un número complejo

Usando la convención de números complejos, un vector de corriente alterna puede ser definido como la suma de sus componentes real e imaginario, ver ecuación (41).

$$I_{\text{Total}} = I' + jI'' \quad (41)$$

Los componentes real e imaginario de un voltaje o corriente de señal alternos están definidos con respecto a alguna señal u onda de referencia. El componente real está en fase con la onda de referencia, y el componente imaginario está exactamente 90 grados desfasado. La señal de referencia nos permite expresar las señales de voltaje o corriente como vectores con respecto a los mismos ejes de coordenadas. Esto facilita la manipulación matemática de las cantidades de estos vectores.

Específicamente, esto nos permite usar la ecuación (39) para calcular el vector de impedancia como el cociente de los vectores de voltaje y corriente:

$$Z_{\text{Total}} = \frac{E' + jE''}{I' + jI''} \quad (42)$$

Donde el vector de voltaje de corriente alterna, E , puede también ser expresado como un número complejo:

$$E_{\text{Total}} = E' + jE'' \quad (43)$$

La expresión del vector resultante para la impedancia es:

$$Z_{\text{Total}} = Z' + jZ'' \quad (44)$$

Esta ecuación de impedancia está definida en las mismas coordenadas que los vectores de corriente y voltaje. La magnitud absoluta de la impedancia, esto es la longitud del vector, puede ser expresada como:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (45)$$

y el ángulo de fase se define como:

$$\tan\theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (46)$$

A continuación se analizarán las expresiones para algunos circuitos eléctricos simples. La Tabla 9 muestra las expresiones de impedancia de un resistor, capacitor e inductor. La impedancia de un resistor no tiene componente imaginario. El ángulo de fase es cero grados, esto es, la corriente está en fase con el voltaje. Tanto la corriente como la impedancia son independientes de la frecuencia.





Elemento de circuito	Ecuación de impedancia
	$Z = R \quad j = \sqrt{-1}$
	$Z = -\frac{j}{\omega C} \quad \omega = 2\pi f$
	$Z = j\omega L \quad \omega = 2\pi f$
	$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$

Tabla 9 Expresiones de impedancia para algunos elementos eléctricos.

Contrariamente, la impedancia de un capacitor no tiene componente real. Su componente imaginario está en función tanto de la capacitancia como de la frecuencia. La corriente a través de un capacitor está desfasada 90° con respecto al voltaje. Debido a que la impedancia de un capacitor varía inversamente con la frecuencia, en altas frecuencias su impedancia tiende a cero; mientras en bajas frecuencias (corriente directa) la impedancia de un capacitor tiende hacia valores infinitos.

En un inductor la corriente está 90° fuera de fase con el voltaje que lo cruza, la corriente se retrasa con respecto al voltaje. También, conforme la frecuencia incrementa, la impedancia de un inductor aumenta, mientras en bajas frecuencias su valor tiende a cero.

Para determinar la impedancia total de una combinación de elementos simples se combina los valores de impedancia de acuerdo con las leyes de suma para cada elemento. Para dos elementos de circuito en series, la impedancia equivalente es la suma del vector de los valores de impedancia individuales.

$$Z_{\text{equi}} = Z_1 + Z_2 \quad (47)$$

En una representación numérica compleja, la parte real debe ser agregada junto a la forma del componente real de la combinación de series y la parte imaginaria debe ser agregada a la forma del componente imaginario de la combinación como se muestra a continuación:

$$Z'_{\text{eq}} + jZ''_{\text{eq}} = (Z'_1 + Z'_2) + j(Z''_1 + Z''_2) \quad (48)$$

Se puede estudiar un circuito equivalente mediante la derivada de la ecuación de impedancia. Sin embargo, lo más simple para representar y analizar resultados es sobre el diagrama resultante. En este se puede obtener una buena representación de los componentes reales e imaginarios de la impedancia (Diagrama de Nyquist) y el ángulo de fase como una función de la frecuencia aplicada (Diagrama de Bode).

La combinación de elementos eléctricos presentado en la Tabla 9, conocido como circuito de Randles, modela la impedancia electroquímica de una interfase constituida por una reacción electroquímica sin efectos físicos o químicos adicionales como difusión, capas de productos, adsorción, por citar algunos. Fácilmente se pueden adecuar otros componentes en el circuito de Randles asociados con estos fenómenos físicos. Si se conoce la resistencia a la polarización o la resistencia a la transferencia de carga se pueden calcular las velocidades de reacción electroquímica. Las mediciones de la capacitancia de la doble capa pueden proveer información sobre fenómenos de adsorción o desorción. En algunos sistemas, la medida de la capacitancia de la doble capa electroquímica puede no representar la capacitancia de la doble capa. Más bien, esto puede indicar el grado de formación de una película o la integridad de un recubrimiento orgánico.

La impedancia de un capacitor disminuye conforme la frecuencia incrementa, mientras que la impedancia de un resistor es constante. De esta manera, por arriba de ciertas frecuencias, la impedancia de un capacitor comienza a ser más pequeña que la de un resistor. Debido a que la impedancia de un capacitor está en paralelo con la impedancia de un resistor, el capacitor actúa corta y efectivamente para remover el resistor del circuito. A muy altas frecuencias, la impedancia de un capacitor también comenzará a ser mucho más pequeña que la de un resistor. De esta manera, a la más alta frecuencia aplicada el comportamiento del circuito de Randles está controlado casi enteramente por la impedancia de un resistor. A muy bajas frecuencias, el capacitor actúa como un circuito abierto y es efectivamente removido del circuito. La impedancia del circuito de Randles es entonces la combinación de los valores de resistencia de los dos resistores en serie, la resistencia óhmica o la resistencia no compensada de la solución entre el electrodo de trabajo y el de referencia y la resistencia a la polarización o la resistencia a la transferencia de carga en la interfase electrodo/solución.

De esta manera, en los límites más bajos y altos de la frecuencia, el circuito de Randles se comporta primariamente como un resistor. El componente imaginario es muy pequeño, el ángulo de fase está cercano a cero grados, y la impedancia no cambia con la frecuencia. A frecuencias intermedias, la impedancia del capacitor comienza a tener un efecto y el circuito comienza a ser más capacitivo. El componente imaginario comienza a ser significativo, el ángulo de fase se empieza a aproximar a 90° , y la impedancia del circuito comienza a ser dependiente de la frecuencia.

En el diagrama de Nyquist, también llamado Cole-Cole se grafica el componente de impedancia imaginaria (Z'') contra el componente de impedancia real (Z') a cada frecuencia de excitación. Se observa que a altas frecuencias, la impedancia del circuito de Randles es casi enteramente creada por la resistencia óhmica. La frecuencia alcanza su valor límite al final del semicírculo, donde éste toca el eje de las X. En los límites de bajas frecuencias, el circuito de Randles también se aproxima a la resistencia pura, pero ese valor incluye la resistencia óhmica. La frecuencia alcanza su valor más bajo al cerrar el semicírculo a la derecha.

El diagrama de Nyquist tiene algunas ventajas. La primera es que el formato de la gráfica permite fácilmente ver los efectos de la resistencia óhmica solamente extrapolando hacia el eje de las x el semicírculo del lado izquierdo. Otra ventaja de este formato es que enfatiza los componentes del circuito que se encuentran en serie, tal como la resistencia óhmica. Una de las desventajas es que la frecuencia no aparece explícitamente. Y aunque las resistencias óhmica y de polarización pueden ser fácilmente de lectura, la capacitancia del electrodo puede ser calculada sólo después de que se conoce la información de la frecuencia.

El diagrama de Bode permite examinar la impedancia absoluta $|Z|$ y el ángulo de fase θ de la impedancia como una función de la frecuencia en forma logarítmica. El diagrama de Bode tiene distintas ventajas en comparación con el diagrama de Nyquist, ya que la frecuencia aparece en uno de sus ejes. Así que es más fácil entender como la impedancia depende de la frecuencia. El diagrama usa el logaritmo de la frecuencia para permitir graficar un gran amplio rango de frecuencias, siendo cada década de igual importancia.

7 Anexo II Trabajo Publicado con los resultados del proyecto doctoral.

Steel Microstructure Effect on Mechanical Properties and Corrosion Behavior of High Strength Low Carbon Steel

JESUS ISRAEL BARRAZA-FIERRO, BERNARDO CAMPILLO-ILLANES, XIMING LI, and HOMERO CASTANEDA

Different thermomechanical treatments were applied to a high strength low carbon steel with a novel chemical composition. As a result, three different microstructures were produced with dissimilar mechanical and corrosion properties. Subsequently, a tempering heat treatment was applied to redistribute the phases in the steel. Microstructure A with 56 pct martensite and 32 pct bainite presented high strength but medium ductility; microstructure C with 95 pct ferrite and 3 pct martensite/austenite resulted in low strength and high ductility, and finally microstructure B with 98 pct bainite and 2 pct martensite/austenite resulted in high strength and ductility. Alternatively the corrosion behavior obtained by polarization curves was characterized in 0.1 M H₂SO₄, 3 M H₂SO₄, 3.5 wt pct NaCl, and NS4 solutions resulting in similar magnitudes, while the corrosion behavior acquired by electrochemical impedance spectroscopy had slightly differences in 3 M H₂SO₄.

DOI: 10.1007/s11661-014-2320-3

© The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2014

I. INTRODUCTION

HIGH strength low carbon steel is widely used in many applications including oil and gas production, transportation, infrastructure, and electrical power distribution, among others, as a result of its high mechanical properties, low price, and high availability.^[1-5] Mechanical properties are important, and one way of classifying steel is through its yield strength. However, both chemical composition and microstructure that affect the mechanical properties are not taken into account. It is not optimal to only consider mechanical properties as a criterion for materials selection, because materials engineering must be based on the correlation among materials, processing, and application. Microstructure, chemical composition, and chemical behavior are included in the materials engineering field, while heat treatments, rolling, thermomechanical treatments, and others are considered in processing.

In steel processing, great advances have occurred in recent years. One of them is thermomechanical treat-

ment, which is a combination of two industrial processes: rolling (strain) and heat treatment. As a result of this combination, both high strength and toughness of steel are attained. The strength has been improved due to dynamic recrystallization at high temperature during thermomechanical processing 973 K to 1523 K (700 °C to 1250 °C), implying that grain size refinement increases the yield strength, maintaining high ductility.^[4-6] Following the dependency between materials and processing, correlations have been observed between microstructure and mechanical properties in steel with a standard chemical composition that undergoes different thermomechanical processes.^[5,7]

It is common practice to apply quenching and tempering heat treatments on materials produced by industrial thermomechanical processes. Quenching is a heat treatment used to improve the steel strength by heating above the austenitizing temperature and followed by fast cooling to ambient temperature,^[8] while tempering is a heat treatment applied to adjust the hardness and ductility of metallic structures.^[9] The tempering process comprises four stages in plain carbon steel where the microstructure tends to come back to an equilibrium state.^[10] Application of temperatures below A_{c1} over time will result in austenitic, martensitic, and bainitic structures changing into ferritic and iron carbide structures such as Fe₃C. Tempering is commonly applied after quenching^[9] by heating steel below 973 K (700 °C) (approximately A_{c1}) for a certain amount of time to achieve a specific combination of strength and toughness.^[10] Tempering of commercial steel with typical chemical composition has been previously studied, and relationships between microstructure and mechanical behavior are currently known, then tempering of new chemical steel compositions has to be characterized to know these microstructure and mechanical relationships.

JESUS ISRAEL BARRAZA-FIERRO, Ph.D. Student, is with the Facultad de Química-Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 Mexico, DF, Mexico, and also with the Chemical and Biomolecular Engineering Department, National Center for Education and Research Corrosion and Materials Performance, The University of Akron, 264 Wolf Ledges Pkwy 213D, Akron, OH 44325. BERNARDO CAMPILLO-ILLANES, Professor, is with the Facultad de Química-Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México. XIMING LI, Ph.D. Student, and HOMERO CASTANEDA, Assistant Professor, are with the Chemical and Biomolecular Engineering Department, National Center for Education and Research Corrosion and Materials Performance, The University of Akron. Contact e-mail: homeroc@uakron.edu
Manuscript submitted August 21, 2013.

Table I. Chemical Steel Composition in Weight Percent

Steel	C	N	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti
A	0.027	0.0060	0.24	1.00	0.003	0.005	0.4	0.180	1.35	0.0451	0.0045	0.0107	0.024	0.154
B	0.020	0.0061	0.24	1.04	0.003	0.003	0.4	0.1700	1.33	0.0515	0.0048	0.0108	0.024	0.154
C	0.031	0.0057	0.23	1.03	0.003	0.002	0.4	0.1674	1.30	0.0520	0.0043	0.0106	0.023	0.149

High strength low carbon steel is widely used due to its high mechanical properties. Nevertheless, it has low corrosion resistance.^[11,12] Steel degradation has negative consequences upon the economy, the environment, and human safety. Hence, corrosion control needs to be addressed with some methods such as material selection based on the performance characteristics in a specific environment. Many studies have correlated steel microstructure to its mechanical properties,^[13–18] whereas studies correlating steel microstructure to corrosion behavior have not been extensively explored.^[19,20] The design for steel structures should consider the microstructure-mechanical relationship with microstructure-corrosion behavior for a specific electrolytic media, based on the final application. It has been observed that microstructure can affect the corrosion process in numerous ways, such as the development of carbonate layers,^[21] their porosity and adherence,^[22] cathodic adsorption sites,^[23] anodic adsorption intermediates,^[24] and stress corrosion cracking.^[25] In a prior study, the microstructure of quenched and tempered (Q & T) duplex steel was related to better corrosion resistance than the annealed structure of the same steel in CO₂-saturated solution at 313 K (40 °C), pH = 6, and 5 pct NaCl.^[22] In addition, corrosion behavior can be related to the distribution of carbon-bearing phases in brine solutions under high CO₂ pressure.^[26]

In this work, relations among chemical steel composition, steel processing, microstructure, and corrosion behavior were addressed. Chemical composition and processes were proposed that would lead to a specific microstructure, resistance, and corrosion behavior. Novel steels were produced and then were thermomechanically treated. As a consequence, specific microstructures, high strength, and ductility were obtained. The microstructures were modified with thermomechanical and post-heat treatments to know the effect on both mechanical properties and corrosion behavior. The corrosion behavior was characterized by time and frequency domain electrochemical techniques.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

A. Materials

Three slabs were obtained from different steel casts, and their chemical composition is shown in Table I. Each cast is identified by a letter. The steel chemical composition consists in a carbon content from 0.02 to 0.03 wt pct C with the purpose to achieve high strength, good weldability, and a reduction of segregation in these steels. In an intent to improve the solid solution strengthening due to the low carbon content, Mn is around 1 wt pct. Introduction of approximately 1.3 wt

pct Ni and 0.107 wt pct Cu additions may act on austenite transformation kinetics. Ni also promotes an increase in energy for crack developments. Microalloying of steel with Nb, Ti, and Al promotes a slowdown in recrystallization and a decrement in grain size as well as dispersion strengthening. Contents of 0.4 wt pct Cr and around 1 wt pct Mn are added to lower the bainitic transformation temperature. Mo improves transformation hardening through an increased volume fraction of acicular ferrite, grain refinement, and precipitation hardening. Mo also suppresses or retards the formation of polygonal ferrite and pearlite. The chemical composition of the steel used in this work is not typical of the commercial microalloyed steels due to the additions of Ni, Cr, and Mo.

B. Thermomechanical Treatments

The steel slabs were treated thermomechanically as follows:

- (1) The plates were reheated and homogenized at 1523 K (1250 °C) and then rolled to obtain a thickness reduction from 4.4 to 2.2 cm (50 pct strain) at the same temperature. After that controlled cooling was applied from 1523 K to 1193 K (1250 °C to 920 °C), followed by a second rolling to decrease the thickness from 2.2 to 1.1 cm (50 pct strain) at 1193 K (920 °C), and then a final cooling from 1193 K to 298 K (920 °C to 25 °C) in air with a rate of 0.5 °C s⁻¹. Finally, a quenching was performed by reheating the plate at 1223 K (950 °C), and then cooling in water at 45 °C s⁻¹. This thermomechanical treatment can be considered like typical controlling rolling without accelerated cooling, followed by annealing–quenching treatment. This was applied to the steel A.
- (2) The plates were reheated and homogenized at 1523 K (1250 °C), followed by a thickness reduction from 5.13 to 2.2 cm (70 pct strain) at 1523 K (1250 °C). After that a controlled cooling from 1523 K to 1153 K (1250 °C to 880 °C) was performed, and the steel was rolled again from 2.2 to 1.1 cm (50 pct strain). Finally, the steel was cooled from 1153 K to 298 K (880 °C to 25 °C) with water sprays and a cooling rate of 20 °C s⁻¹. This thermomechanical treatment is considered equivalent as controlling rolling with accelerated cooling. All these steps were applied to the steel B.
- (3) At 1523 K (1250 °C), the steel was reheated, homogenized, and rolled to decrease the thickness from 7.32 to 3.66 cm (50 pct strain). Afterward, controlled cooling was applied from 1523 K to 1273 K (1250 °C to 1000 °C), and then the steel

was rolled to diminish the thickness from 3.66 to 1.1 cm (70 pct strain) at 1173 K (900 °C). The last step was using water sprays to cool the steel from 1173 K to 298 K (900 °C to 25 °C) and cooling rate of 10 °C s⁻¹. This process can be called recrystallization controlling rolling with accelerated cooling. This methodology was performed for steel C.

Subsequent to the thermomechanical treatments, rectangular samples (length = 2 cm, width = 1 cm, and thickness = 1 cm) were obtained from the plates, and then they were tempered at 473 K, 673 K, and 873 K (200 °C, 400 °C, and 600 °C) for different times.

C. Optic Microscopy

The microstructure of the three steel samples was observed following the thermomechanical treatments in an optic metallographic microscope OLYMPUS model PMG3. The etching of the samples was done with Nital 3 (3 mL HNO₃ and 97 mL ethanol^[27]).

D. Phases Percentage in the Steels After Thermomechanical Treatment

Tint etching was performed to estimate the phase percentages. First, the samples were immersed in Nital 1 (1 mL HNO₃ and 99 mL ethanol^[27]). This was performed, because Nital solution preferentially etches ferrite grain boundaries and ferrite-based phases, such as bainite. Second, the samples were immersed in etching solution #2. The etching solution #2 was prepared with 2 reagents as follows: 1 g sodium metabisulfite was dissolved in 100 mL of water, and 4 g picric acid was added to 100 mL of ethyl alcohol. These two solutions were mixed in equal volume ratio before the sample etching.^[28] The samples were observed, until the reaction of Na₂S₂O₅ and steel was not noticed; in other words, when a small turbulence stopped on the steel sample. Subsequently, the samples were immersed in ethanol to clean the excess of the solution and to stop the etching reaction. It should be carefully done, avoiding the steel surface drying, because any contact with air badly influences the etching result.

E. Scanning Electron Microscopy Images

Scanning electron microscopy (SEM) images were taken to reveal the microstructure that the etching process that was used to obtain SEM images was performed with Nital 3 (3 mL HNO₃ and 97 mL ethanol^[27]) for 8 or 10 minutes, depending on the sample.

F. Transmission Electron Microscopy Images

The transmission electron microscopy (TEM) was utilized to acquire the nanoprecipitates morphology. Samples were cut from the rectangular tempering specimens with a Buehler IsoMet[®] low speed saw. This

was performed to obtain flat samples which were parallel to the longitudinal rolling direction with thickness ≤ 0.7 mm. Subsequently, these samples were ground with 120, 240, 320, 400, and 600 SiC paper grades to obtain a thickness of 30 μm. Afterward, a disk with 3 mm of diameter and thickness around 30 μm was electro polished in a solution of 5 pct perchloric acid-95 pct methanol^[29]; the electropolishing electrolyte was cooled using liquid nitrogen at 248 K (-25 °C), and the applied voltage was of 35V. The thin foils were observed in a transmission electron microscope (JEOL JEM-2010) at 200 kV operating voltage.

G. Hardness and Tension Tests

Hardness measurements were done in a Buehler digital machine, model Macromet 3. The tests were done with a sphero-conical diamond indenter for the Rockwell C tests and a steel ball indenter for Rockwell B tests, while the loads applied were 150 and 100 Kgf, respectively.^[30] The hardness was measured in the parallel rolling direction.

The uniaxial tension tests were done in a MTS torsion-tension machine with a capacity of 22 Kpi. The tension samples were manufactured from the plates as the standard practice ASTM describes.^[31]

H. Corrosion Testing

The rectangular samples were welded to Ni wire with a spot welder (DCC Corporation Hot Spot II TC Welder). Consequently, to isolate the wires, glass tubing was placed around. These pieces were mounted in Buehler Epokwick[®] epoxy resin so that the face parallel to the longitudinal rolling direction was exposed to the electrolytes. The steel was ground stepwise with 120, 240, 400, and 600 SiC paper grades, followed by a final polishing with 0.3 μm grade alumina on a cloth. The grinding and polishing processes were carefully performed before each experiment, because if oxygen in the air reaches the metal surface a short time after the polishing, then heterogeneous surfaces can be obtained on the low carbon steel sample surface. This was controlled by the following method: the metallic surface was cleaned several times with DI water after polishing, and then DI water was placed on the steel surface to decrease the contact with oxygen, while the sample was handled to the cell. A new sample was mounted in resin for each experiment to avoid crevice corrosion in the metallic sample/epoxy resin interface. The sample exposed to the electrolyte was 1.5 cm².

The corrosion testing was done in a typical three-electrode electrochemical cell setup. The working electrode (WE) was the steel sample, the counter electrode (CE) was a Pt-coated Nb mesh, and the reference one (RE) was a saturated calomel electrode (SCE). The distance between WE and CE was 3 mm, the electrolyte volume was 140 mL, and the WE was placed in a horizontal position as well as the CE. The electrolytes used in the polarization tests were NS4 (CaCl₂·2H₂O 0.181 g/L, MgSO₄·7H₂O 0.131 g/L, KCl 0.122 g/L, and

Table II. Chemical Stoichiometry of Complex Carbide-Nitrides Calculated Thermodynamically Based on the Chemical Composition of the Steels Used in This Work

Temperature [K (°C)]	Steel A	Steel B	Steel C
1173 (900)	Ti _{0.65} Nb _{0.35} C _{0.25} N _{0.75}	Ti _{0.67} Nb _{0.33} C _{0.21} N _{0.79}	Ti _{0.65} Nb _{0.35} C _{0.27} N _{0.73}
1273 (1000)	Ti _{0.71} Nb _{0.29} C _{0.20} N _{0.80}	Ti _{0.73} Nb _{0.27} C _{0.17} N _{0.84}	Ti _{0.70} Nb _{0.30} C _{0.21} N _{0.79}
1373 (1100)	Ti _{0.83} Nb _{0.16} C _{0.10} N _{0.90}	Ti _{0.85} Nb _{0.15} C _{0.09} N _{0.91}	Ti _{0.83} Nb _{0.17} C _{0.12} N _{0.88}
1473 (1200)	Ti _{0.92} Nb _{0.08} C _{0.05} N _{0.95}	Ti _{0.93} Nb _{0.07} C _{0.04} N _{0.96}	Ti _{0.91} Nb _{0.08} C _{0.06} N _{0.94}
1573 (1300)	Ti _{0.96} Nb _{0.35} C _{0.03} N _{0.97}	Ti _{0.96} Nb _{0.04} C _{0.02} N _{0.98}	Ti _{0.96} Nb _{0.04} C _{0.03} N _{0.97}
1673 (1400)	Ti _{0.98} Nb _{0.35} C _{0.01} N _{0.99}	Ti _{0.98} Nb _{0.02} C _{0.01} N _{0.99}	Ti _{0.98} Nb _{0.02} C _{0.01} N _{0.99}

NaHCO₃ 0.483 g/L), 3.5 wt pct NaCl, 0.1 M H₂SO₄, and 3 M H₂SO₄. In addition, 3 M H₂SO₄ was the solution employed during EIS testing. The samples used in the EIS testing were tempered at 473 K, 673 K, and 873 K (200 °C, 400 °C, and 600 °C) during 300 minutes after all thermomechanical treatments. All experiments were performed with constant nitrogen bubbling and in duplicate. These electrolytes were used for different reasons which are mention below.

The NS4 was used, because it is a common electrolyte that mimics the chemistry for soil conditions of buried metallic structures. The 3.5 wt pct NaCl solution is common in evaluation of materials exposed to sea water. The sulfuric acid was used for its simplicity and high aggressiveness, which produces high levels of corrosion of the different steel phases that make possible to record the effect of microstructure on steel corrosion.

The sequence of experiments is described as follows: First, the open circuit potential (E_{ocp}) was measured for 1 hour. Second, the EIS was performed in a frequency range from 10,000 to 0.01 Hz with 10 mV of applied amplitude, and third, a polarization curve was performed in some cases with a scan rate of 0.1615 mV s⁻¹ from -250 to 250 mV vs corrosion potential (E_{ocp}).

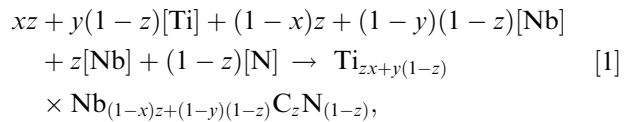
III. RESULTS AND ANALYSIS

A. Solid Precipitates

The precipitate features that are useful for refining the grain size and thus improving the yield strength are thermodynamic stability at high temperature, small size, fast kinetic formation, and low alloy quantity (≤ 0.01 wt pct of the alloy).^[32] Precipitates that have exhibited these features are mainly carbides and nitrides of niobium, titanium, vanadium, and aluminum.^[33,34] The thermodynamic stability of single carbides or nitrides has previously been obtained.^[32]

The important precipitates are not only single carbides or nitrides but also complex precipitates. A complex precipitate denotes a combination of single carbides and/or nitrides to form another compound, which is the result of the mutual solubility of single carbides and nitrides at high temperature.^[35] The prediction of their chemical composition is difficult

due to calculations that imply dissolution models on both sides of the Eq. [1]:



where the bracketed elements denote that they are dissolved in austenite, while the right compound in the Reaction [1] is a complex nitride-carbide of titanium and niobium (TiNbCN). The difficulty to obtain the solubility constant of this complex precipitates lies in the lack of interaction parameters in solid austenite and ferrite of the elements, as well as dissolution models of ceramic materials (carbides and nitrides of metals). However, assuming that the main elements in the formation of the precipitates are not affected in their activity for the other components in the steel, and using the solubility constants of the simple compounds metal carbide and metal nitride, the complex precipitate solubility constant could be approximated. In this work, the chemical compositions of the experimental steels were used to obtain the stoichiometry and approximate solubility constant for complex carbonitride of niobium and titanium. The details of the model are described elsewhere.^[35] As a result, stoichiometry of the complex carbide-nitride of titanium and niobium is shown in Table II, while the solubility constants are presented in Figure 1(a).

The complex carbonitride of titanium and niobium stoichiometry results are show in Table II. The stoichiometry is strongly dependant on temperature, and it is different from the single TiC, NbC, and NbN. The Ti and N contents rise in the complex precipitate as the temperature increases from 1223 K and 1673 K (950 °C and 1400 °C). This is an indication of the titanium high affinity for nitrogen as well as the influence of the TiN on NbC and NbN. The TiN confers higher stability on NbC and NbN compared with the NbC or NbN stability in the absence of TiN.^[34]

The solubility constants resulted from the calculations are shown in Figure 1(a). The complex carbonitride solubility constants are difficult to determine by models in isothermal conditions. Thus, the numerical results are presented, and they could be used in kinetic calculations.^[36]

Previous works claimed that another important compound that influences the grain refinement during the dynamic recrystallization is aluminum nitride (AlN).^[37] However, the nitrogen content of the steel used in this

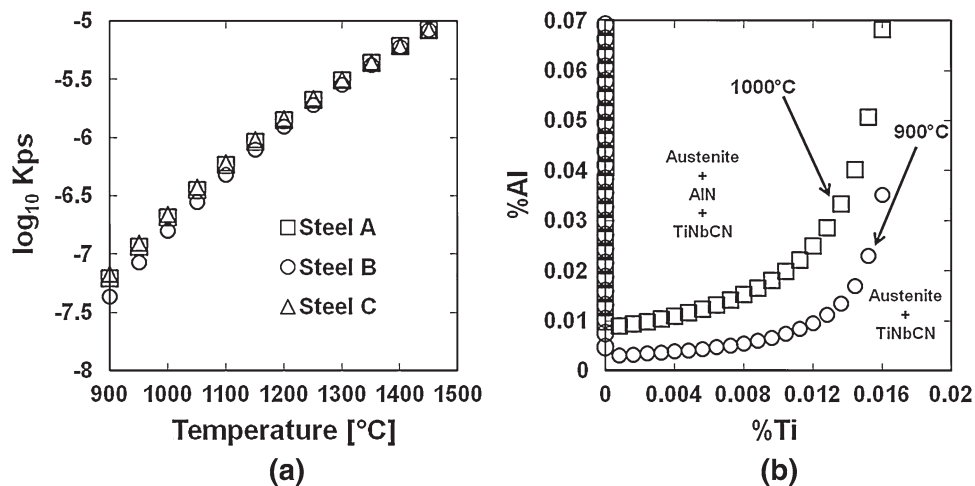


Fig. 1—(a) Solubility constants for complex carbide-nitride of titanium–niobium $Ti_xNb_{(1-x)}C_yN_{(1-y)}$ base on the chemical composition of steels A, B, and C. (b) Equilibrium among $Ti_xNb_{(1-x)}C_yN_{(1-y)}$, AlN and austenite at 1173 K (900 °C).

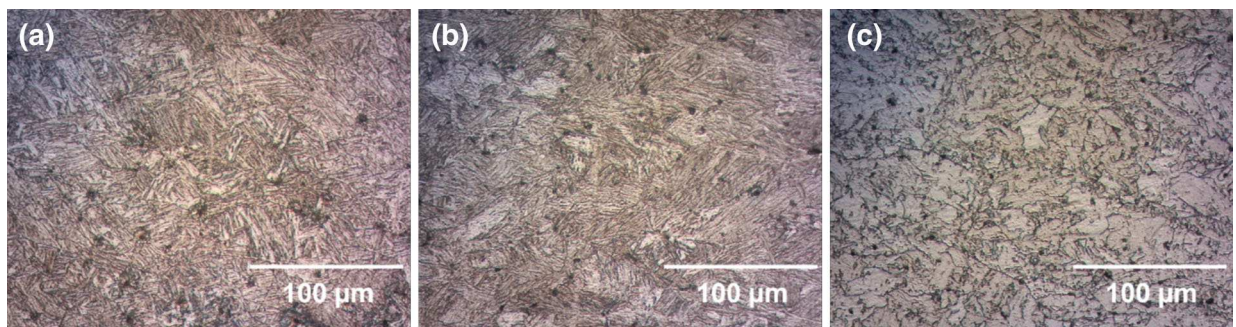


Fig. 2—Optic microscopy of the steel under three different thermomechanical heat treatments.

work is not sufficient for AlN precipitation to occur, because nitrogen in austenitic solid solution is depleted by the formation of complex NbTiCN. A model previously described^[32] was used to obtain the stability among AlN, TiNbCN, and austenite. For the chemical composition of the steel A, the concentrations of [Al] in AlN and [Ti] in TiNbCN were used for the calculation, the other elements were maintained constant in the complex carbonitride, and the results are displayed in Figure 1(b).

The thermodynamic calculations for complex NbTiCN and AlN show that increasing temperature from 1173 K to 1273 K (900 °C to 1000 °C): TiNbCN-austenite stability zone expands, austenite-AlN-TiNbCN area shrinks, and AlN-austenite region does not appeared when a low pct Ti is presented in the steel. After locating the chemical composition of [Al] = 0.0451 and [Ti] = 0.154 of steel A in the diagram, it can be seen that the AlN is not stable at temperatures greater than 1273 K (1000 °C). As a consequence, the formation of AlN is not possible in the steels used in this work.

B. Optic Microscopy Results

The steel microstructure that is obtained by optic microscopy following the described thermomechanical treatments is shown in Figure 2. The steel A is shown in Figure 2(a), the microstructure is mostly an acicular structure that can be associated with martensite and

bainite microconstituents. The steel B is shown in Figure 2(b), the microstructure covers the area by acicular microstructure form which can be related to the same structures founded in A. The grain size is apparently higher in steel A than in steel B, and it can be observed that both steel grain geometries are not equiaxed; in fact some grains are irregular. The steel C is presented in Figure 2(c), the microstructure is well-defined equiaxed grains with dark points among them. This can be related to ferrite phase and second microconstituents.

The Nital etching used in this optic microscopy observation displays the ferrite-bearing phases, while leaving austenite and cementite intact. Ferrite-based phases, such as bainite ferrite and perlitic ferrite, are dissolved and exhibits a typical morphology that generally allows their recognition, but a problem appears when a microstructure presents simultaneously martensite and austenite as second phases.^[28] As a consequence, a microstructure which is made of ferrite, bainite, martensite, and retained austenite in a very fine structure cannot be easy to characterize only with Nital. Then, a selective color etching was used to quantify the phases presented.

C. Color Etching Results

The steels obtained after undergoing thermomechanical treatment are composed of different percentages of microconstituents. The tinting etching procedure which

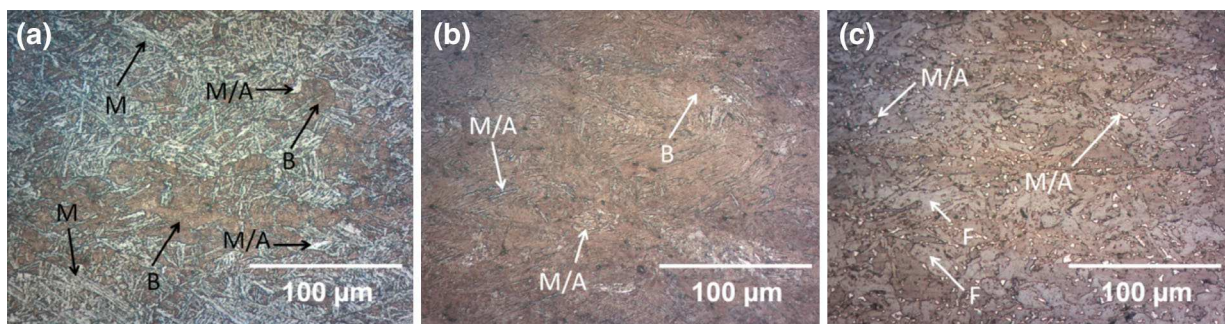


Fig. 3—Color etching of the three steels after different thermomechanical treatments. M represents martensite, B bainite, and M/A martensite/austenite microconstituents.

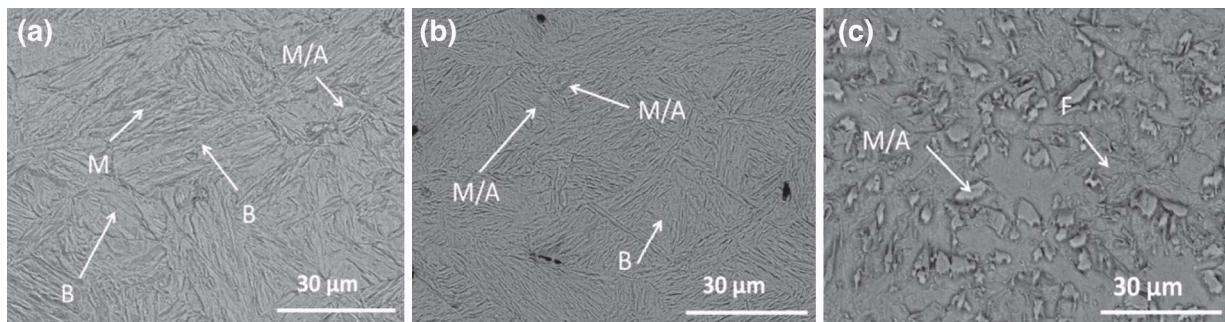


Fig. 4—Steel microstructures are shown under the three different thermomechanical treatments. M represents martensite, B bainite, and M/A martensite/austenite microconstituents.

Table III. Grain Size Distribution After 10 min of Tempering

Grain Size/Steel Temp [K (°C)]	A	(A) 200	(A) 400	(A) 600	B	(B) 200	(B) 400	(B) 600	C	(C) 200	(C) 400	(C) 600
Small ($\leq 120 \mu\text{m}$)	134	144	144	40	61	31	46	58	370	414	413	289
Medium (120 to $200 \mu\text{m}$)	24	33	32	21	20	14	21	16	19	13	14	34
Large ($\geq 200 \mu\text{m}^2$)	42	21	21	40	28	49	48	51	4	1	0	9

was described in the Section II–D revealed the ferrite in green–blue, the bainite in brown, and austenite and martensite in white.^[28] Representative pictures of color etching are shown in Figure 3. The steel A is shown in Figure 3(a) and has a microconstituent variety: islands of martensite/austenite (M/A) which are small white grains, martensite (M) denoted in the white acicular form color inside the grains and bainite (B) in brown color. The steel B is presented in Figure 3(b) and includes two main constituents: B in brown color and M/A plates among B laths. The steel C is exposed in Figure 3(c) and contains two phases ferrite (F) and M/A islands. Afterward, the images were divided in 100 squares using the GIMP software, if a specific color appeared in one square, the phase was quantified as 1 pct; if partial zones of one phase appeared in one square, a fraction was given for each phase base on the hue in the color etching. Subsequently, the quantification of the 100 squares determined the percentage of the each phase. The microconstituent percentages results following the thermomechanical heat treatments are: 56 pct M, 32 pct B, and 12 pct other phases for steel A; 98 pct B, and 2 pct M/A for steel B; 95 pct F, 3 pct M/A, and 2 pct other phases for steel C. Additionally, the scanning

electron microscope images of each steel are shown in Figure 4, and they show each phase with more detail than the optic microscopy.

D. Grain Size Distribution

The grain area distribution was obtained from SEM images using GIMP and ImageJ freeware software. The SEM image was processed in the GIMP software to obtain the grain boundary. A black and white image was produced where the grain boundaries are perfectly delimited in black color, while the body of the grains was white. Subsequently, the image was open in the ImageJ software, and the area of each grain was obtained. The results are shown in Tables III and IV where frequency of “small,” “medium,” and “large” grains of samples thermomechanically treated and the ones post-tempered during 10 and 300 minutes.

The procedure described previously was done to obtain the area grain distribution, because the grain morphology was neither equiaxial nor homogenous. The ASTM E-112^[38] could be applied to obtain average grain size (GS), but the objective in this section is to obtain the change in the area distribution due to each

Table IV. Grain Size Distribution after 300 min of Tempering

Grain Size/Steel Temp [K (°C)]	(A) 473 (200)	(A) 673 (400)	(A) 873 (600)	(B) 473 (200)	(B) 673 (400)	(B) 873 (600)	(C) 473 (200)	(C) 673 (400)	(C) 873 (600)
Small ($\leq 120 \mu\text{m}^2$)	65	62	49	51	38	41	347	289	251
Medium (120 to $200 \mu\text{m}^2$)	15	14	27	26	20	18	19	33	16
Large ($\geq 200 \mu\text{m}^2$)	44	42	46	49	53	51	5	14	7

thermomechanical and post-tempering process. The grain areas distribution comprises all the phases in the steel, and the grains changes are not treated for a specific phase.

The grain sizes were categorized like small (S) in an area interval from $\leq 120 \mu\text{m}^2$, medium (Me) from 120 to $200 \mu\text{m}^2$, and large (L) $\geq 200 \mu\text{m}^2$. The steel A had a frequency of 134 in S areas $\leq 120 \mu\text{m}^2$. This has indicated that the GS is in higher frequency for small sizes. For steel B, the frequency was around 15 in increments of $30 \mu\text{m}^2$ within the area interval from 0 to $300 \mu\text{m}^2$, and the size in the categories (S,Me,L) does not have a big frequency difference. It indicates the grain size is allocated in S, Me, and L in a similar manner. In the case of steel C, the frequency was 370 for S GS as it is shown in Table III. This result denotes that the distribution is extremely high in S sizes in steel C. The comparison among the three steels could be summarizing as follows: The steel A had a distribution higher in S sizes than steel B did; while the steel C had the highest frequency in S sizes. The existence of a GS distribution (inhomogeneous size) is an indication that dynamic recrystallization cycles occurred.^[39]

The strain applied in steel A was of 50 pct in a first rolling at 1523 K (1250 °C) and 50 pct in a second rolling at 1193 K (920 °C), while the strain applied in steel B was 70 pct in a first rolling at 1523 K (1250 °C) and 50 pct in a second at 1153 K (880 °C). Although steel A had a greater grain distribution in S sizes than steel B, the austenite distribution in S sizes before the accelerated cooling was higher in steel B, because the higher deformation at high temperature.^[39] However, the quenching which was done in A steel after the thermomechanical treatment causes the formation of S size martensite grains.^[39] As a result, the steel A had a frequency at approximately 134 for small GS higher than steel B which had a frequency of 61 in the same category. Steel C underwent an initial thickness reduction from 7.12 to 3.66 cm (50 pct strain), and a second one from 3.66 to 1.1 cm (70 pct strain). If high deformations are created at approximately the A_{c3} critical temperature, a very fine and homogeneous grain size (static recrystallization) will result only if an austenitic–ferritic transformation occurs at medium cooling rates.^[39] For that, steel C had a frequency of 370 for a small grain area which is the highest grain refinement in these three steels.

The area grain distributions which resulted from tempering are shown in Tables III and IV. The analysis was performed per steel, and the details are described below.

Steel A has a frequency of 144 for S GS at temperatures of 473 K and 673 K (200 °C and 400 °C) at 10 minutes. Steel A has a frequency of 40 for S GS at

873 K (600 °C) at 10 minutes lower than the other two tempering temperatures. While the tempering time increases to 300 minutes, the GS distribution changes to higher frequencies for Me and L areas, specifically, for L area. Steel B exhibits behavior similar to the one found in steel A, but the frequency modification is in L area as the tempering time increased. Steel C had only a small variation in its distribution as the tempering time increased. These results can be summarized as follows: Steel A had a change from small to medium and large grain sizes in its grain size distribution due to the tempering treatment; while steel B had a slight modification from small to medium grain sizes. The case of steel C did not have a modification in its grain size distribution because of the tempering treatment.

E. SEM Characterization

The microstructures in steel that underwent three thermomechanical processes are shown in the scanning electron microscopy images of Figure 4. The microstructure for steel A is formed by F and M as it is shown in Figure 4(a). The microstructure for steel B is constituted by B and M/A islands (Figure 4(b)), while the microstructure for steel C is comprised by F and M/A areas.

The microstructures in SEM exhibited no considerable difference during the tempering heat treatment. However, the mechanical properties varied, which could occur, because the tempering treatment modifications were at molecular level during the first and second stages of the tempering, and they could not be revealed by scanning electron microscopy. The first stage of tempering is an aging where carbon has redistributed in the martensite laths interfaces and the dislocations; it has been shown by TEM.^[40] The second stage is the transformation of austenite to bainite. The bainite is formed by ferrite and cementite at high temperature [473 K to 623 K (200 °C to 350 °C)], while it is constituted by ferrite and transition ϵ - and η -carbide at low temperature [673 K to 873 K (400 °C to 600 °C)].^[41] The crystalline structure exhibits a rearrangement, but there is insufficient time that is to attain phase decomposition in carbides and ferrite. If the transformation-temperature–time (TTT) diagram could be displayed, then bainite should be stable at times longer than 300 minutes because of the influence of the chemical composition.^[39]

F. TEM Image Results

Figure 5 exhibits the precipitates found in the steels after they underwent different thermomechanical

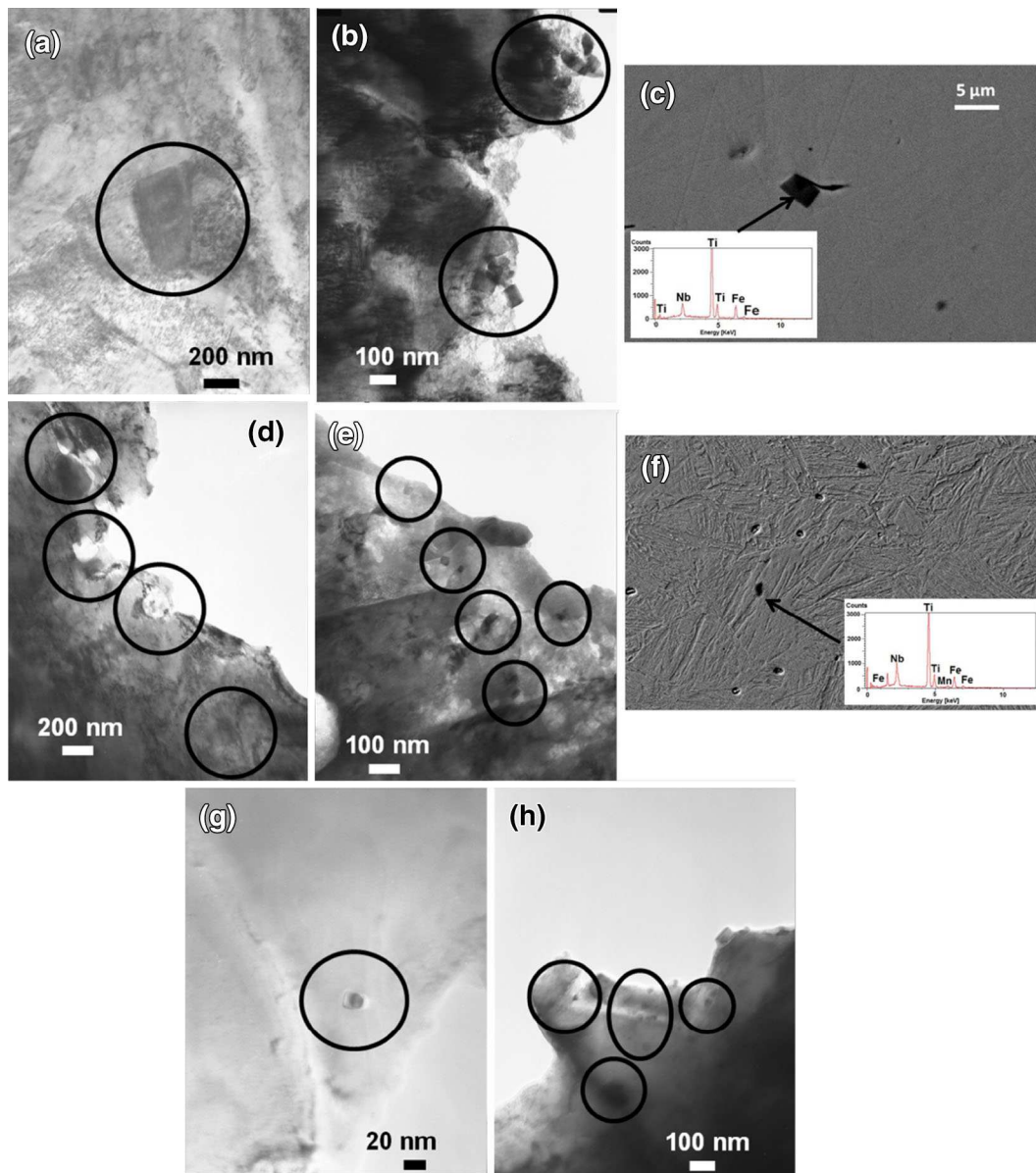


Fig. 5—(a) Steel A after thermomechanical, (b) steel A tempered at 673 K (400 °C) for 300 min, (c) steel A after thermomechanical in SEM and EDS result from a precipitate. (d) Steel B after thermomechanical, (e) steel B tempered at 673 K (400 °C) for 300 min, (f) steel B after thermomechanical in SEM and EDS result from a precipitate, (g) steel C after thermomechanical. (h) Steel C tempered at 673 K (400 °C) for 300 min.

treatments and tempering. The images show that the precipitate morphologies have cubic crystalline structure. The chemical composition was obtained in cubic precipitates by SEM, and it showed the presence in the cubic morphology precipitates of Ti, Nb; see Figures 5(c) and (f). The main precipitates were complex carbonitride compounds of niobium and titanium; this is in agreement with the thermodynamic calculations that were described in Section III-A. It is important to mention that the stoichiometry was only obtained from thermodynamic calculations, and it was associated with the experimental results in TEM images. However, a specific experimental technique was not used to identify the precipitate stoichiometry.

G. Hardness and Toughness Results

The hardness number, Rockwell C (RC), was obtained, but steel C has a low RC hardness number that is not acceptable using the standards.^[30] Steel C hardness was taken in RC and Rockwell B (RB) scales, and the numbers are in good agreement if the experimental result and the equivalence between RC and RB scales are compared. Steel C is mainly F and has the lowest hardness among these materials. On other hand, the microstructure of steel A has M (Figure 5) and has the highest hardness. Although material B is containing B and M/A, the microstructure of steel B produces a hardness number similar to steel A. The three materials slightly decreased in hardness as the tempering time

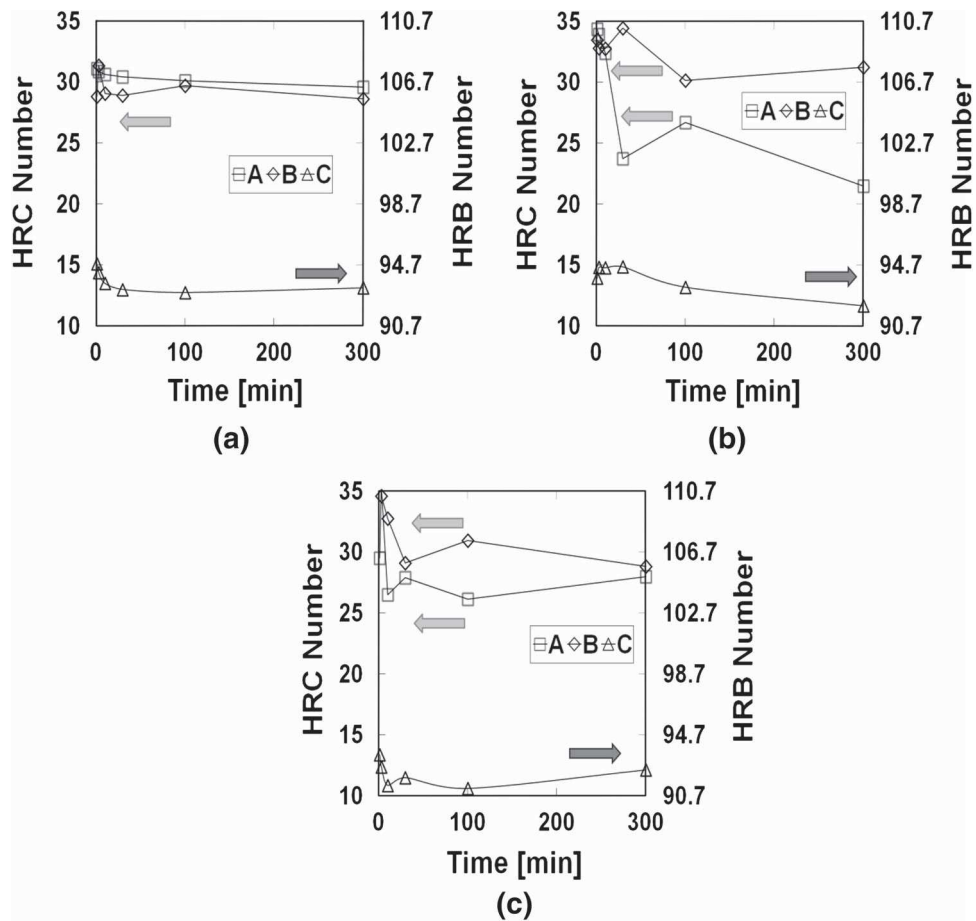


Fig. 6—The hardness results are compared to the tempering temperature and time. The light gray left arrow indicates the RC scale for steels A and B, while the darker one points to the RB scale for steel C. (a) 473 K (200 °C), (b) 673 K (400 °C), and (c) 873 K (600 °C).

increased at 473 K (200 °C). The precipitates and the phases were not affected, which demonstrates that the materials would maintain their strength at this temperature (Figure 6(a)). On the contrary, the hardness of the steels increased before 10 minutes, and then it diminished from 10 to 300 minutes at 673 K and 873 K (400 °C and 600 °C).

A peculiar observation regarding to steel A is that it exhibited a larger hardness decrement than steel B for tempering times from 3 to 300 minutes at 673 K and 873 K (400 °C and 600 °C). Steel A exhibited a small decrement in HRC number at 10 minutes from 34 to 32 at 673 K (400 °C) and from 30 to 26 at 873 K (600 °C). As the tempering time increased at 300 minutes, the steel A hardness was 21 at 673 K (400 °C) and 28 at 873 K (600 °C); while the steel B hardness decreased from 33 to 32 at 673 K (400 °C) and from 38 to 32 at 873 K (600 °C) at 10 min; the hardness value stabilized to 31 at 673 K (400 °C) and 28 at 873 K (600 °C) at 300 minutes. Steel C had a very small reduction of around 2 RB units in tempering temperatures and times. The behavior and the values described can be attributed to the stages of plain carbon steel tempering. The first stage is described as the formation of transition carbides and low carbon martensite from the quenching martensite. During the second stage, bainite and ferrite form from

retained austenitic. During the third stage, ferrite and cementite are obtained from low carbon martensite and transition carbides. During the fourth step, cementite coarsening, as well as the polygonization and creation of equiaxed grains, occurs.^[39]

The first stage can be obtained at 473 K (200 °C), and even if there is a change in carbon distribution, it would not change the hardness at 473 K (200 °C), because the steel that is used in this work is low carbon and thus would not be affected by the redistribution of this small quantity of carbon. The second stage of tempering is obtained due to the austenite decomposition to cementite (or carbides transition) and martensite.^[42] This was observed in a hardness increment at short time (≤ 10 minutes) at 673 K and 873 K (400 °C and 600 °C), as shown in Figures 6(b) and (c). The third stage consists of the decomposition of martensite in bainite, ferrite, and cementite at temperatures, which was not observed in the SEM images. However, there was a hardness reduction at 673 K and 873 K (400 °C and 600 °C) that resulted from the grain size transformation-redistribution.

Steel A had a decreasing frequency in the S GS, but steel B did not have a frequency reduction in S GS. Thus, the frequencies are almost the same for both steels at tempering times at 300 minutes. The phase

redistribution was retarded at times more than 300 minutes at 673 K and 873 K (400 °C and 600 °C) for steel B. In contrast, the phase redistribution started for steel A. The consumption time change for the small grain size can be attributed to the presence of martensite in steel A but not in steel B, although the effect was not recorded in the SEM images. A redistribution of phases and carbon was initiated, and it could be attributed to the decomposition of the martensite in bainite, ferrite, and transition carbides as previously described.

The steel C has a limited change of hardness, because the ferrite is the majority phase in this steel; the recrystallization time and temperature were not reached at 873 K (600 °C) and 300 minutes, the highest tempering conditions of this work, for steel C. The small change in hardness of steel C is attributed to the decomposition of the MA at 673 K and 873 K (400 °C and 600 °C).

A uniaxial tension test was performed for the three materials after the thermomechanical heat treatments. The test results are shown Figure 7; materials B and C have similar maximum strain, but their strengths are different: the yield strength of steel B is double than the one of steel C. Obviously, a steel containing bainite in its microstructure will have better strength than one which has ferrite as the main microconstituent. Here, the

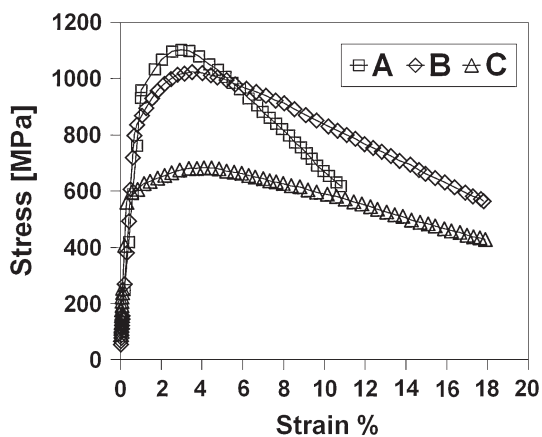


Fig. 7—Strain–stress curve.

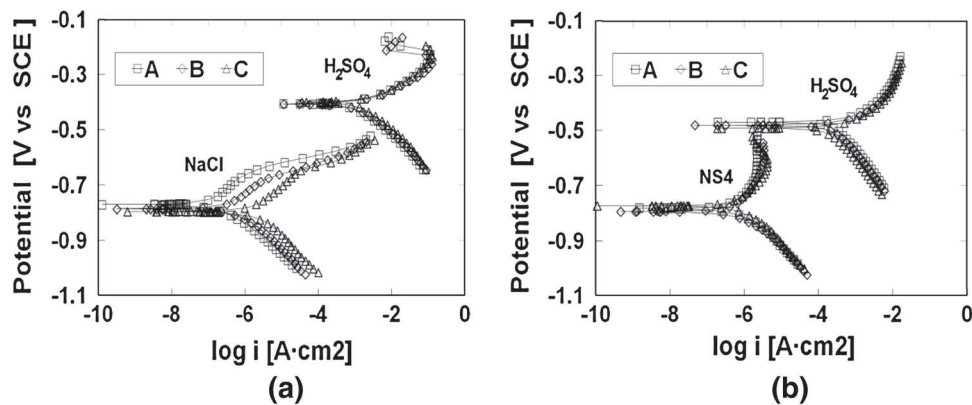


Fig. 8—Polarization results in (a) 0.1 M H₂SO₄ and 3.5 wt pct NaCl, (b) 3 M H₂SO₄ and NS4 electrolytes.

important issue is that the maxima elongation reached by the bainite structure is comparable to the ferritic one. Steel A has a high content of martensite with laths that are evident in the microstructure. As a result, high strength but low strain were obtained. The uniaxial tension results are in agreement to the results recorded by the hardness, grain distribution area, and microscopy.

H. Electrochemical Results—Polarization Curves

The polarization results are shown in Figure 8. The surface preparation was important to consider for these results as it was previously described in the experimental section.

The polarization measurements revealed that steel microstructure has a nominal effect on corrosion behavior in 0.1 M H₂SO₄, 3 M H₂SO₄, and NS4 solution. However, microstructure has an influence on the product formation during anodic polarization around the corrosion potential (E_{corr}) in 3.5 wt pct NaCl solution. The effect of low carbon steel microstructure on corrosion behavior is not evident by macro scale direct current techniques. There was a corrosion potential difference among the three steels, but it was very small, approximately 10 mV. The Tafel cathodic slopes were obtained by nonlinear fitting using the corrosion–diffusion mixed control equation.^[43] The slope values were considered to be correct if the error was less than $1 \cdot 10^{-8}$. Tafel cathodic slopes, β_c , are in the same order of magnitude for all steels in the same electrolyte. The cathodic slopes decrease from 130 to 70 mV/dec as the H⁺ concentration increases in H₂SO₄. The cathodic slope increment may be attributed to the H₂SO₄ solution conductivity. Also the conductivity of strong electrolytes like H₂SO₄ decrease as its concentration rises. On other hand, the slopes remain at 90 to 100 mV/dec for NaCl and NS4 electrolytes. This may be attributed to the higher pH than that of H₂SO₄.

The hydrogen reduction from H₂SO₄ is the cathodic reaction at pH \leq 6, while the hydrogen reduction from H₂O is the cathodic reaction at pH $>$ 6.^[44] The pH was approximately 7 for 3.5 wt pct NaCl and 7.19 for NS4 solution, which indicates that a similar magnitude could be obtained for the cathodic slope associated with the

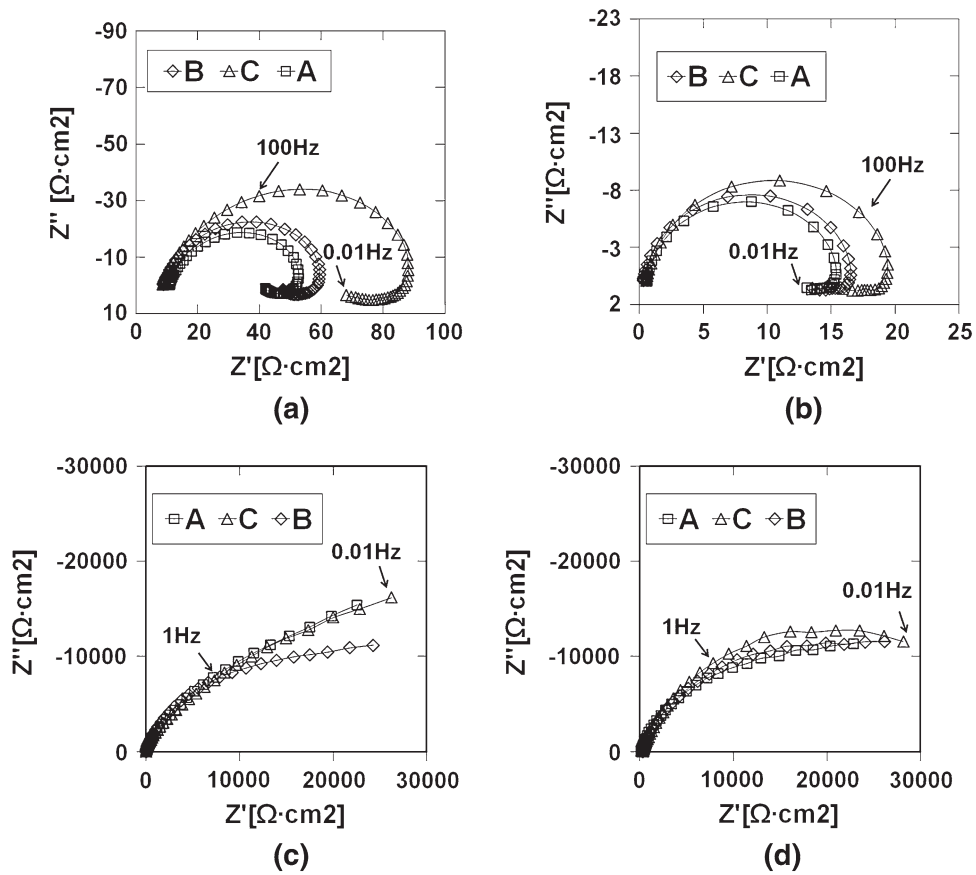


Fig. 9—Nyquist diagrams of steels in (a) 0.1 M H₂SO₄, (b) 3 M H₂SO₄, (c) NaCl and (d) NS4 electrolytes.

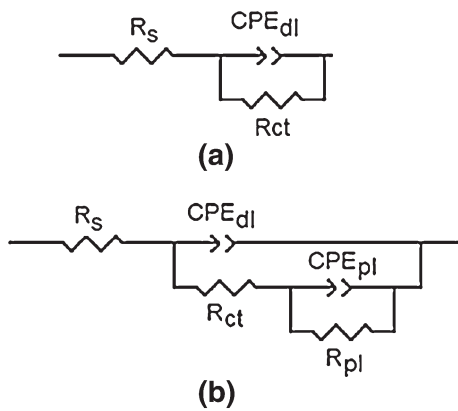


Fig. 10—Equivalent circuits used to fit the impedance results.

reduction of hydrogen from H₂O in different electrolytes. The cathodic slopes are not the only parameter to consider in the analysis of the cathodic reaction, but also low overvoltage precipitates which are preferential sites for the reduction process in the metal should be considered. For the three steels, the low overvoltage precipitates had not homogenous distribution, and their sizes varied from 20 nm to 2 μm. Therefore, it can be considered that the cathodic interfacial area is minimal in relation with the low overvoltage impurities, and the cathodic reaction rate should be approximately equal in the same electrolyte. Likewise, the corrosion currents

were approximately equal in each electrolyte, and they changed depending on the pH. The reactions occurred freely in acid media, while there was product formation in basic media due to the decrement of H⁺ as the pH increased. After the dissolution of the intermediate adsorption compound FeOH_{ads}⁺ and subsequent iron hydroxide formation,^[45] the i_{corr} decreases two to three orders of magnitude in NaCl ($i_{\text{corr}} \approx 5 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$) and NS4 ($i_{\text{corr}} \approx 2 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$), respectively, in comparison with the H₂SO₄ electrolyte ($i_{\text{corr}} \approx 1 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$).

I. Electrochemical Results—Electrochemical Impedance Spectroscopy

Figure 9 shows impedance results obtained after 1 hour of exposure in 0.1 M H₂SO₄, 3 M H₂SO₄, 3.5 wt pct NaCl, and NS4 electrolytes. EIS results elucidated that the activation-adsorption process occurs in H₂SO₄, following a positive loop in the Nyquist representation, see Figures 9(a) and (b). The adsorption mechanism includes the H⁺ and HSO₄⁺ ions at the surface due to the absence of oxygen in the solution. The adsorption of H⁺ has previously been reported in acid media.^[46]

The three steels with different microstructures exhibit similar behavior. The EIS results of the experiments in 3.5 wt pct NaCl are shown in Figure 9(c), and the presence of an incomplete semicircle denotes that other

processes are occurring in addition to faradic processes. When the tests in NaCl were finished, a white gelatinous precipitate formed on the surface of the samples. The steel samples that were immersed in NS4 at pH of 7.19 are shown in Figure 9(d), exhibited a brown layer at the metal surface with poor adhesion.

A fitting process was performed by using equivalent circuit analogies. The equivalent circuit that was used in the experiments with H₂SO₄ was the typical Randles one as illustrated in Figure 10(a). The equivalent circuit associated with the experimental results for NaCl and NS4 is represented in Figure 10(b); and it includes a metallic surface covered by a porous layer. In Figure 10, R_s is the solution resistance, and R_{ct} is the charge transfer resistance. The impedance expression associated to constant phase element (CPE) is $Z_{CPE} = 1/(j\omega Q)^n$, where Q is the apparent capacitance, and n is the phase constant exponent, which is associated with the rough-

ness, porosity, and physical nature of the metal surface. For that, Q_{dl} refers to pseudocapacitance of the double layer, and n_{dl} refers to the CPE exponent; while Q_{pl} is the pseudocapacitance of the products layer, and n_{pl} is the CPE exponent.

Table V displays the R_{ct} magnitudes for the experiments performed in H₂SO₄. The charge transfer resistance magnitude is 37 for steel A, 46 for steel B, and 74 $\Omega \text{ cm}^2$ for steel C in 0.1 M H₂SO₄, while R_{ct} is 14 for steel A, 15 for steel B, and 18 $\Omega \text{ cm}^2$ for steel C in 3 M H₂SO₄. The R_{ct} shows a specific trend in sulfuric acid where steel A has a slight high corrosion rate than B which in turn has a little higher corrosion rate than steel C.

The fitting values is 3.5 wt pct NaCl. The R_{ct} increases in relation to the results obtained in H₂SO₄ because of the formation a product layer that is not protective, but it is a barrier that does not allow a corrosion rate as the one obtained in H₂SO₄ media. The charge transfer

Table V. Charge Transfer Resistance from Equivalent Circuit in Figs. 11(a) and (b) in Different Electrolytes

Steel:	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Electrolyte:	0.1 M H ₂ SO ₄			3 M H ₂ SO ₄			3 wt pct NaCl			NS4		
R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	37.83	46.67	74.66	14.27	15.55	18.06	12930	13000	16139	27266	29288	33520

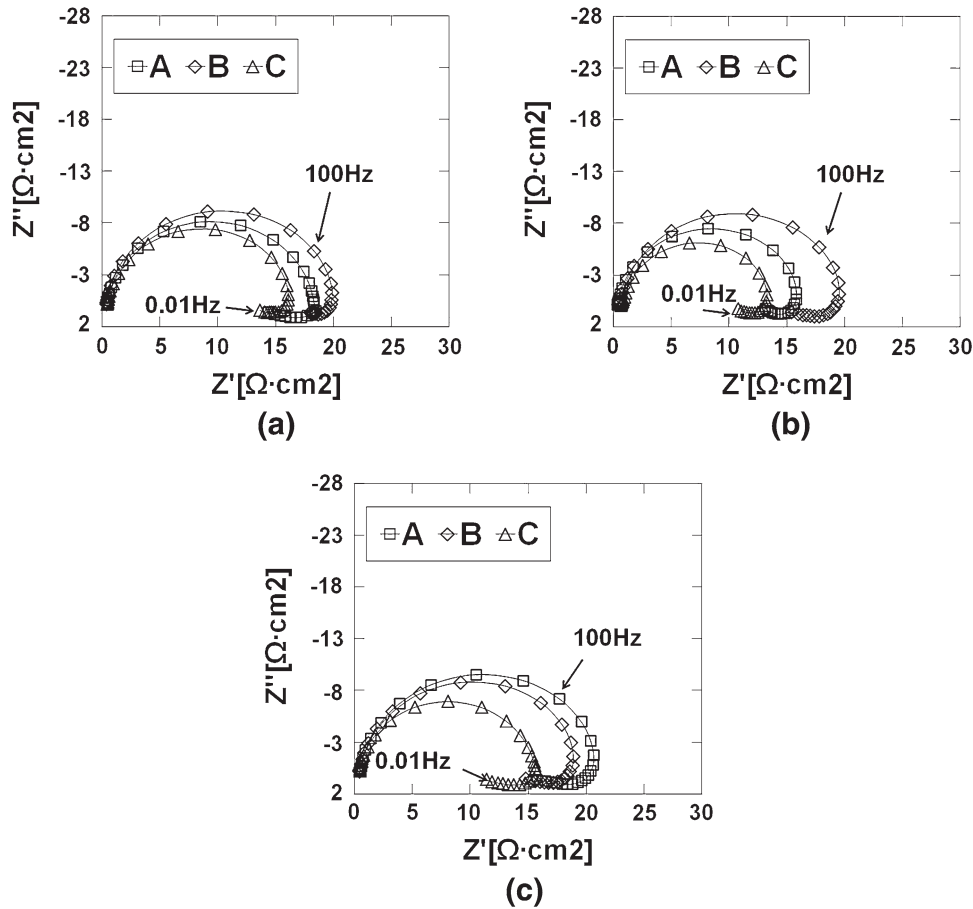


Fig. 11—Nyquist diagrams of steels A to C tempered for 300 min at (a) 473 K (200 °C), (b) 673 K (400 °C), and (c) 873 K (600 °C) in 3 M H₂SO₄.

Table VI. Charge Transfer Resistance Obtained with Equivalent Circuit in Figs. 11(a) for Samples at a Tempering Time of 300 min in 3 M H₂SO₄

Steel:	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Tempering Temperature [K (°C)]:	473 (200)			673 (400)			873 (600)		
R_{ct} (Ω cm ²)	18.97	20.04	15.02	14.75	18.01	11.94	18.92	17.31	15.22

increment is due to the pH change and the products obtained on the surface. In the NS4 solution, the obtained values are higher by three orders of magnitude for the R_{ct} when compared to the resultant values in H₂SO₄. The R_{ct} is approximately 30000 Ω cm² for all the alloys. The R_{ct} value in NaCl (15,000 Ω cm²) is half of the R_{ct} in NS4 (30,000 Ω cm²).

The impedance results were similar to the polarization curve ones. This is the impedance that was higher in H₂SO₄ than in NaCl or NS4 electrolytes. The corrosion rate increased as the sulfuric acid concentration increased. The behavior between NaCl and NS4 is in accordance to that which was recorded by the DC technique, which demonstrated that the formed layer had better resistance in NS4 than the one formed in NaCl.

Impedance test results from the thermomechanical heat treatment reveal that the corrosion resistance R_{ct} follows this order: $R_{ct} A < R_{ct} B < R_{ct} C$ in 0.1 M and 3 M H₂SO₄. The majority M structure of steel A has the lowest corrosion resistance, followed by the structure of steel B that has 98 pct B and 2 pct M/A. The steel C has the best corrosion resistance with a microstructure of 95 pct F and 3 pct M/A.

A new microstructure modification was performed to provoke an effect on the corrosion behavior, consisting of a tempering heat treatment for the three steels. The corrosion behavior was monitored by EIS in 3 M H₂SO₄. The EIS results are shown in Figure 11, while the R_{ct} fitting ones are shown in Table VI. The tempering effect was previously obtained in carbon steel immersed in H₂SO₄ using the mass loss technique,^[47] and the results showed the corrosion rate decreased as the tempering temperature increased in quenched and tempered steel with a medium carbon content (0.36 to 0.44 wt pct). The R_{ct} did not exhibit similar behavior in this work; the resistance remained at approximately the same value in the case of the same steel. There was a difference of 2 to 10 Ω cm² among the three steel samples, depending upon the tempering temperature and the alloy microstructure.

The behavior found for 300 minutes of tempering is shown in Figure 11. The R_{ct} order is $C < A < B$ at 473 K (200 °C); $C < A < B$ at 673 K (400 °C); and $C < B < A$ at 873 K (600 °C). It could be seen that there is a small impedance change between the thermomechanically treated samples and the ones that were tempered at 300 min. The corrosion resistance was modified, because the tempering modified the grain size and phases distribution in the steels. A phase modification was not recorded in the SEM images; however, the steel A had a modification in the grain distribution and the

hardness result, while steel B and C did not have a significant change.

IV. CONCLUSIONS

The precipitates that improved both strength and ductility in the steel are complex carbonitrides of Nb and Ti. Aluminum nitride was not obtained in the results due to the low N content in the steel used in this work.

The best combination of yield strength and ductility was achieved with a 98 pct bainite and 2 pct martensite/austenite microstructure (steel B). The highest strength with the lowest ductility was attained with a microstructure of 56 pct martensite and 32 pct bainite (steel A). The highest ductility with the lowest strength was obtained with a microstructure of 95 pct ferrite and 3 martensite/austenite(steel C).

The hardness was found to be in accordance with the microstructure constituents: steel A was the hardest, while steel B had high hardness comparable to that of steel A; the softest steel was C.

In steel B, the bainite microconstituent was stable at tempering times of 300 min, this bainite 98 pct ensured that this steel maintained its strength over tempering time and temperature.

The nanometer-sized carbide precipitate in low carbon steel did not have a significant influence on corrosion behavior. For samples that were tempered for 300 minutes, the microstructure difference slightly increased the corrosion rate in this order: steel C, steel A, and steel B. Therefore, the steel microstructure had a minimal effect on corrosion behavior at short times of immersion.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, México) Ph.D. scholarship to J.I.B.-F is gratefully acknowledged. In addition, the authors want to thank Ivan Puente Lee from Facultad de Química, UNAM, for his help in the SEM and TEM work.

REFERENCES

1. H. Van Long, D. Jean-François, L.D.P. Lam, and R. Barbara: *J. Constr. Steel Res.*, 2011, vol. 67, pp. 1001–21.
2. B.H. Smith, S. Szyniszewski, J.F. Hajjar, B.W. Schafer, and S.R. Arwade: *J. Constr. Steel Res.*, 2012, vol. 71, pp. 1–10.

3. H.K.D.H. Bhadeshia: *Prog. Mater. Sci.*, 2012, vol. 57, pp. 268–435.
4. A. Bakkaoglu: *Mater. Lett.*, 2002, vol. 56, pp. 263–72.
5. R. Song, D. Ponge, D. Raabe, J.G. Speer, and D.K. Matlock: *Mater. Sci. Eng. A Struct.*, 2006, vol. 441, pp. 1–17.
6. P.C.M. Rodriguez, E.V. Pereloma, and D.B. Santos: *Mater. Sci. Eng. A Struct.*, 2000, vol. 283, pp. 136–43.
7. G.R. Ebrahimi, M. Javdani, and H. Arabshahi: *Braz. J. Phys.*, 2010, vol. 40, pp. 454–58.
8. X. Deng and J. Dongying: *Phys. Procedia*, 2013, vol. 50, pp. 368–74.
9. J. Niu, L. Qi, Y. Liu, L. Ma, Y. Feng, and J. Zhang: *Trans. Nonferrous Met. Soc.*, 2009, vol. 19 (Supplement 3), pp. 573–78.
10. A.K. Sinha: *Ferrous Physical Metallurgy*, Butterworths, Boston, 1989, pp. 523–608.
11. D.M. Drazic: in *Modern Aspects of Electrochemistry*, J.O'M. Bockris and B.E. Conway, eds., Plenum Press, New York, 1989, p. 69.
12. W.J. Lorenz and K.E. Heusler: in *Corrosion Mechanism*, F. Mansfeld, ed., Marcel Dekker, New York, 1987, p. 1.
13. M. Gomez, P. Valles, and S.F. Medina: *Mater. Sci. Eng. A Struct.*, 2011, vol. 528, pp. 4761–73.
14. J. Majta, R. Kuziak, and M. Pietrzyk: *J. Mater. Process. Technol.*, 1998, vols. 80–81, pp. 524–30.
15. R.D.K. Misra, Z. Jia, R. O'Malley, and S.J. Jansto: *Mater. Sci. Eng. A Struct.*, 2011, vol. 528, pp. 8772–80.
16. S.N. Prasad and D.S. Sarma: *Mater. Sci. Eng. A Struct.*, 2005, vol. 399, pp. 161–72.
17. P.R. Spena and D. Firrao: *Mater. Sci. Eng. A Struct.*, 2013, vol. 560, pp. 208–15.
18. J. Zrník, T. Kvackaj, A. Pongpaybul, P. Sricharoenchai, J. Vilks, and V. Vrchovinsky: *Mater. Sci. Eng. A Struct.*, 2001, vols. 319–321, pp. 321–25.
19. I.N. Bastos, S.S.M. Tavares, F. Dalard, and R.P. Nogueira: *Scripta Mater.*, 2007, vol. 57, pp. 913–16.
20. S. Bordbar, M. Alizadeh, and S.H. Hashemi: *Mater. Des.*, 2013, vol. 45, pp. 597–604.
21. S. Al-Hassan, B. Mishra, D.L. Olson, and M.M. Salama: *Corrosion*, 1998, vol. 54, pp. 480–91.
22. D.A. López, S.N. Simison, and S.R. de Sánchez: *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, pp. 845–54.
23. K. Videm, J. Kvarekvaal, T. Pérez, and G. Fitzsimons: *CORROSION/96*, Paper No. 1, NACE, Houston, 1996.
24. F. Farelas, M. Galicia, B. Brown, S. Nestic, and H. Casteneda: *Corros. Sci.*, 2010, vol. 52, pp. 509–17.
25. R. Chu, W. Chen, S.H. Wang, F. King, T.R. Jack, and R.R. Fessler: *Corrosion*, 2004, vol. 60, pp. 275–83.
26. D. Clover, B. Kinsella, B. Pejčić, and R. De Marco: *J. Appl. Electrochem.*, 2005, vol. 35, pp. 139–49.
27. ASTM: *E-407 Standard Practice for Microetching Metals and Alloys*, ASTM International, West Conshohocken, 1999.
28. E. Girault, P. Jacques, P. Harlet, K. Mols, J. Van Humbeeck, E. Aernoudt, and F. Delannay: *Mater. Charact.*, 1998, vol. 40, pp. 111–18.
29. B.L. Li, A. Godfrey, Q.C. Meng, Q. Liu, and N. Hansen: *Acta Mater.*, 2004, vol. 52, pp. 1069–81.
30. ASTM: *E18 Standard Test Method for Rockwell Hardness and Rockwell Superficial Hardness of Metallic Materials*, ASTM International, West Conshohocken, 2005.
31. ASTM: *E8 Standard Test Method for Tension Testing of Metallic Materials*, ASTM International, West Conshohocken, 2005.
32. T. Gladman: *The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels*, The Institute of Materials of Cambridge, London, 1997.
33. A. Itman, K.R. Cardoso, and H.J. Kestenbach: *Mater. Sci. Technol. Ser.*, 1997, vol. 13, pp. 49–55.
34. H. Kejian and T.N. Baker: *Mater. Sci. Eng. A Struct.*, 1993, vol. 169, pp. 53–65.
35. W. Wang and H.R. Wang: *Mater. Lett.*, 2007, vol. 61, pp. 2227–30.
36. P. Maugis and M. Gouné: *Acta Mater.*, 2005, vol. 53, pp. 3359–67.
37. Y. Kang, Y. Hao, F. Jie, K. Wang, and Z. Wang: *Mater. Sci. Eng. A Struct.*, 2003, vol. 351, pp. 265–71.
38. ASTM: *E 112 Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*, ASTM International, West Conshohocken, 2004.
39. A.K. Sinha: *Ferrous Physical Metallurgy*, Butterworths, Boston, 1989.
40. S. Nagakura, Y. Hirotsu, M. Kusnoki, T. Susuki, and Y. Nakamura: *Metall. Trans. A*, 1983, vol. 14A, pp. 1025–31.
41. B.K. Jha and N.S. Mishra: *Mater. Sci. Eng. A Struct.*, 1999, vol. 263, pp. 42–55.
42. R. Feng, S. Li, Z. Li, and L. Tian: *Mater. Sci. Eng. A Struct.*, 2012, vol. 558, pp. 205–10.
43. A.J. Bard and L.R. Faulkner: *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 2001.
44. A. Davydov, K.V. Rybalka, L.A. Beketaeva, G.R. Engelhardt, P. Jayaweera, and D.D. Macdonald: *Corros. Sci.*, 2005, vol. 47, pp. 195–215.
45. JOM Bockris and AKN Reddy: *Modern Electrochemistry*, Kluwer/Plenum, New York, 2000, p. 1669.
46. K.H. Kim, S.H. Lee, N.D. Nam, and J.G. Kim: *Corros. Sci.*, 2011, vol. 53, pp. 3576–87.
47. G.V. Karpenko, A.K. Mindyuk, O.P. Savitskaya, and Yu.I. Babei: *Sov. Mater. Sci.*, 1970, vol. 6, pp. 409–11.