

JUNIO 2021

OPTIMIZACIÓN DE UN ATAQUE QUÍMICO PARA EL REVELADO DEL BORDE DE GRANO DE AUSTENITA PRIMARIA

PROYECTO FINAL DE GRADO – INGENIERÍA EN MATERIALES

LARA CILISELLI

Director: Dr. Ing. ALEJANDRO D. BASSO

Co-directora: MSc. Ing. LUCÍA P. CAMPO SCHENEIDER





RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

TABLA DE CONTENIDOS

RESUMEN	6
ABSTRACT	7
CAPÍTULO 1	8
1. Introducción	8
CAPÍTULO 2	11
2. Revisión bibliográfica y objetivos	11
2.1. Revisión bibliográfica	11
2.1.1. Microestructura de aceros y su efecto en las propiedades mecánicas	11
2.1.1.1. Tratamiento térmico	13
2.1.2. Caracterización de la microestructura	19
2.1.3. Metalografías	20
2.1.4. Revelado químico	21
2.1.4.1. Principios básicos	21
2.1.5. Microscopía electrónica de barrido: técnica EBSD	29
2.1.6. Estado del arte: Revelado del borde de grano austenítico	32
2.1.7. Análisis de imágenes: Segmentación	34
2.2. Objetivos	36
2.2.1. Objetivos generales	36
2.2.2. Objetivos específicos	36
CAPÍTULO 3	38
3. Metodología experimental	38
3.1. Materiales	38
3.1.1. Acero 1	38
3.1.2. Acero 2	38
3.2. Preparación metalográfica	39
3.2.1. Corte	39
3.2.2. Montaje	39
3.2.3. Desbaste y pulido	39
3.3. Ensayos y variables a controlar	40
3.3.1. Acero 1	40
3.3.1.1. Selección del ataque químico adecuado	40
3.3.1.2. Celda de flujo utilizada en los ensayos	41
3.3.1.3. Variables a controlar	42
3.3.2. Acero 2	44
3.3.2.1. Ataque químico y variables a analizar	44
3.3.2.1. Segmentación	45

3.4.	Caracterización metalográfica.....	45
3.4.1.	Microscopio óptico	45
3.4.2.	Mediciones EBSD.....	46
CAPÍTULO 4	47
4.	Resultados y discusión	47
4.1.	Acero 1	47
4.1.1.	Estudio de posibles reactivos para el Acero 1	47
4.1.1.1.	Reactivo Villela	47
4.1.1.2.	Disulfito de sodio	47
4.1.1.3.	Reactivo CrO ₃	48
4.1.1.4.	Reactivo Winstead.....	48
4.1.1.5.	Bechet-Beaujard	49
4.1.2.	Correlación entre revelado químico y EBSD	50
4.1.2.1.	Reactivo Winstead.....	50
4.1.2.2.	Solución Bechet-Beaujard	51
4.1.3.	Estudio del efecto de las variables de control en el revelado	53
4.1.3.1.	Condición de máxima solubilidad.....	53
4.1.3.2.	Condición de mínima solubilidad	64
4.1.4.	Ataque químico óptimo para el Acero 1	73
4.1.5.	Comparación entre ambos reactivos.....	76
4.2.	Acero 2	78
4.2.1.	Variables analizadas.....	78
4.2.1.1.	Comparación de agentes tensoactivos	78
4.2.1.2.	Influencia de la temperatura.....	79
4.2.1.3.	Posición de la muestra.....	80
4.2.1.4.	Variación de tiempo, cantidad de agente tensoactivo y ácido clorhídrico	81
4.2.1.5.	Realización del ataque químico en ultrasonido	85
4.2.1.6.	Secuencia de revelado, pulido y revelado nuevamente	86
4.2.2.	Ataque químico óptimo para el Acero 2	87
4.2.3.	Segmentación.....	88
CAPÍTULO 5	92
5.	Conclusión.....	92
ANEXO	94
BIBLIOGRAFÍA	97

Índice de Figuras

Figura 1. Representación de la definición de microestructura. (Geels, 2007).....	11
Figura 2. Sección eutectoide del diagrama hierro-carbono. (Reed Hill, 1971)	12
Figura 3. Avance de la microestructura durante el enfriamiento de un acero hipoeutectoide. (Reed Hill, 1971)	13
Figura 4. Esquema representativo de los paquetes y bloques en un grano de austenita primaria. (Kinney, Pytlewski, Khachaturyan, & Jr., 2014)	18
Figura 5. Diagrama esquemático de un sistema EBSD. (Humphreys, 2001).....	30
Figura 6. Patron de Kikuchi obtenido para el cadmio. (Schwartz, Kumar, Adams, & Field, 2009)	30
Figura 7. Esquema de la generación de líneas de Kikuchi. (Schwartz, Kumar, Adams, & Field, 2009)	31
Figura 8. Muestras de Acero 1 montadas en resina	39
Figura 9. Configuración utilizada: microscopio y celda de flujo.....	42
Figura 10. Configuración utilizada para: A: remover el oxígeno de la solución; B: remover el oxígeno del contenedor.....	44
Figura 11. Vilella 200x, tiempo de ataque: 1 min aprox.	47
Figura 12. Disulfito de sodio 1000x; tiempo de ataque: A: 1 min aprox; B: 2 min aprox.....	48
Figura 13. Reactivo CrO ₃ 100°C 1000x; tiempo de ataque 15 min	48
Figura 14. Reactivo Winstead 67°C; tiempo de ataque 1 min 40 s. 200x y 1000x respectivamente.....	49
Figura 15. Bechet-Beaujard T _{amb} ; tiempo de ataque: 15 min. 1000x	49
Figura 16. Bechet-Beaujard 50°C, tiempo de ataque: A: 1 min 30 s; B: 2 min 30 s. 1000x..	50
Figura 17. A:Reconstrucción para orientación GT. B:Reconstrucción para orientación KS. C:Superposición entre la microestructura y la orientación GT. D:Superposición entre la microestructura y la orientación KS.....	51
Figura 18. A:Reconstrucción para orientación GT. B:Reconstrucción para orientación KS. C:Superposición entre la microestructura y la orientación GT. D:Superposición entre la microestructura y la orientación KS.....	52
Figura 19. Evolución de la microestructura durante el ensayo. A: inicio del ensayo; B: inicio del ataque (6 min aprox); C: tiempo óptimo de ataque (10 min aprox); D: sobre ataque (18 min aprox).....	54
Figura 20. Imágenes de diferentes tiempos de revelado. Muestra LC2, T _{amb} =21°C. A: 26 s de ataque; B: 1 min 30 s de ataque; C: 4 min 12 s de ataque	65
Figura 21. Microestructuras obtenidas luego del ataque realizado a T _{amb} y 40°C aprox.	66
Figura 22. Microestructura luego del ataque con el reactivo Winstead más la adición de disulfito de sodio	68
Figura 23. Microestructura utilizada para la medición de EDX. Área 1: superficie general. Área 2: zona específica. Área 3: zona específica.	68
Figura 24. Microestructuras obtenidas para el tiempo óptimo de 3 min. A: ataque realizado con el máximo contenido de O ₂ . B: ataque realizado con el mínimo contenido de O ₂ . Solución Bechet-Beaujard.	71
Figura 25. Muestra LC2. Bechet-Beaujard, 36°C, 5 min 30 s de ataque. A: microestructura luego del revelado. B: microestructura luego de pulir con OPS por 5 s. (500x)	74
Figura 26. Muestra LC5. Bechet-Beaujard, 41°C, 4 min 30 s de ataque. A: microestructura luego del revelado. B: microestructura luego de pulir con OPS por 5 s. (500x)	74
Figura 27. Muestra LC3. Bechet-Beaujard, 45°C, 2 min 40 s de ataque. A: microestructura luego del revelado. B: microestructura luego de pulir con OPS por 5 s. (500x)	75
Figura 28. Muestra LC3. Reactivo Winstead, 36°C, 5 min 30 s de ataque. A: microestructura luego del revelado. B: microestructura luego de pulir con OPS por 5 s. (500x)	75

Figura 29. Muestra LC5. Reactivo Winstead, 41°C, 4 min 30 s de ataque. A: microestructura luego del revelado. B: microestructura luego de pulir con OPS por 5 s. (500x)	76
Figura 30. Muestra LC2. Reactivo Winstead, 45°C, 2 min 40 s de ataque. A: microestructura luego del revelado. B: microestructura luego de pulir con OPS por 5 s. (500x)	76
Figura 31. Muestra A. 200x. A: detergente; B: Teepol.....	78
Figura 32. Muestra C: T=60°C, 10 gotas de Teepol, t=60s, 200x. A: microestructura en el borde de la muestra; B: microestructura en el centro de la muestra.....	80
Figura 33. Esquema de las posiciones de la muestra durante el ensayo. A: posición horizontal; B: posición vertical	80
Figura 34. Muestra C. A: posición horizontal; B: posición vertical. 200x.....	81
Figura 35. Microestructuras obtenidas para la muestra A variando la cantidad de agente tensoactivo y HCl	82
Figura 36. Microestructuras obtenidas para todas las muestras variando la cantidad de agente tensoactivo y el tiempo de ataque	84
Figura 37. Muestra A, revelado en ultrasonido. A: 100x y B:200x	85
Figura 38. A: primer revelado 5 min; B: primer pulido con OP-AN 30 s; C: segundo revelado 5 min; D: segundo pulido con OP-AN 20 s. 200x	87
Figura 39. Microestructuras obtenidas luego del revelado con el ataque químico óptimo ...	88
Figura 40. Procedimiento para la correcta segmentación: A-Imagen original; B-Segmentación con Weka; C-Segmentación morfológica luego de procesar la imagen B, sobre esta imagen se obtienen los parámetros; D-Superposición de la segmentación final C con la imagen original A.....	89
Figura 41. A: superposición de segmentación morfológica 1 y microestructura original; B: medición sin borde; C: medición con borde. Muestra A.....	90

Índice de tablas

Tabla 1. Reactivos químicos con su composición y usos típicos	32
Tabla 2. Composición química Acero 1. (% en masa)	38
Tabla 3. Nomenclatura de los Aceros 2 utilizados	38
Tabla 4. Procedimiento de desbaste y pulido Acero 1	40
Tabla 5. Procedimiento de desbaste y pulido Acero 2.....	40
Tabla 6. Ataques químicos para acero 1	41
Tabla 7. Condiciones de ensayo. Reactivo Winstead.....	53
Tabla 8. Condiciones de ensayo. Solución Bechet-Beaujard	60
Tabla 9. Valores finales del tiempo óptimo de ataque con sus respectivas temperaturas ...	62
Tabla 10. Cantidad de elementos encontrados según el área analizada.....	69
Tabla 11. Comparación de variables entre ambos reactivos	77
Tabla 12. Condiciones de ensayo y resultados encontrados.....	79
Tabla 13. Ataque químico óptimo Acero 2.....	87
Tabla 14. Pasos para la segmentación morfológica de la muestra A	90
Tabla 15. Valores de los parámetros para todas las muestras	91
Tabla 16. Condiciones óptimas de ensayo.....	93

Índice de gráficos

Gráfico 1. Tiempo de inicio de ataque vs Temperatura. Winstead: condición de máxima solubilidad.....	55
Gráfico 2. Temperatura vs tiempo de ataque	55
Gráfico 3. Tiempo óptimo de ataque vs Temperatura. Winstead: condición de máxima solubilidad.....	56
Gráfico 4. Contenido de oxígeno vs tiempo. Winstead: condición de máxima solubilidad ..	57
Gráfico 5. pH vs tiempo. Winstead: condición de máxima solubilidad.....	58
Gráfico 6. Conductividad vs tiempo. Winstead: condición de máxima solubilidad	58
Gráfico 7. Valores promedio de conductividad para cada temperatura. Winstead: condición de máxima solubilidad.....	59
Gráfico 8. Tiempo de inicio de ataque vs Temperatura. Bechet-Beaujard: condición de máxima solubilidad.....	60
Gráfico 9. Tiempo óptimo de ataque vs Temperatura. Bechet-Beaujard: condición de máxima solubilidad.....	61
Gráfico 10. Tiempo óptimo de ataque vs Temperatura. Bechet-Beaujard: condición de máxima solubilidad.....	61
Gráfico 11. Contenido de oxígeno vs tiempo. Bechet-Beaujard: condición de máxima solubilidad.....	62
Gráfico 12. pH vs tiempo. Bechet-Beaujard: condición de máxima solubilidad.....	63
Gráfico 13. Valores promedio de conductividad para cada temperatura. Bechet-Beaujard: condición de máxima solubilidad.....	64
Gráfico 14. Contenido de oxígeno en función del tiempo de revelado. Winstead: condición de mínima solubilidad	66
Gráfico 15. pH vs tiempo. Winstead: condición de mínima solubilidad.....	67
Gráfico 16. Comparación de los tiempos de inicio de ataque en función de la temperatura para la condición de máxima y mínima solubilidad. Solución Bechet-Beaujard	70
Gráfico 17. Tiempo óptimo de ataque vs Temperatura para la condición de máxima y mínima solubilidad. Solución Bechet-Beaujard	70
Gráfico 18. Cantidad de oxígeno vs tiempo para la condición de máxima y mínima solubilidad. Solución Bechet-Beaujard.....	72
Gráfico 19. pH vs tiempo para la condición de máxima y mínima solubilidad. Solución Bechet-Beaujard	72
Gráfico 20. Conductividad vs tiempo para la condición de máxima y mínima solubilidad. Solución Bechet-Beaujard.....	73

RESUMEN

La técnica del ataque químico para el revelado de la microestructura es de gran utilidad tanto en la industria como en la investigación. Su estudio es considerado un progreso constante ya que el arte del revelado es una de las tareas más compleja para quienes se especializan en esta temática como metalógrafos o investigadores.

El presente trabajo se enfoca en la optimización de un ataque químico para el revelado del borde de grano de austenita primaria (PAG: *prior austenite grain*) sobre dos aceros templados de bajo contenido de carbono y de baja aleación. No solo se buscó encontrar un ataque químico óptimo para los aceros analizados, sino también, analizar las variables que lo afectan. Para ello, se realizaron dos tipos de estudios diferentes. En un primer estudio experimental realizado en el laboratorio de la Universidad de Saarland, se utilizó una celda de flujo con el objetivo de registrar en tiempo real el ataque químico. A su vez se midieron y/o controlaron parámetros como temperatura, conductividad, cantidad de oxígeno y pH, y se analizó su influencia en el revelado del borde de grano de austenita primaria. El segundo estudio, desarrollado en la empresa Dillinger Hütte, se enfocó en la optimización de un ataque químico mediante la modificación de variables, como cantidad de agente tensoactivo, cantidad de HCl, tiempo de ataque, entre otras.

Como conclusión puede decirse que se logró encontrar un ataque químico óptimo para ambos aceros. Se establecieron los reactivos adecuados con su respectiva formulación, los tiempos de ataque, las temperaturas del reactivo, y las recomendaciones para lograr un buen revelado. También se adquirieron conocimientos referidos al proceso del ataque químico y las variables y/o parámetros que lo afectan.

ABSTRACT

In order to reveal the material microstructure, the etching technique is very useful in the industry and in research. This study is considered a constant progress because the art of revealing microstructure is one of the most difficult tasks for metallographers and researchers.

The present project is focused on the etching optimization in order to reveal the prior austenite grain boundaries (PAG) in low carbon content and low alloy tempered steels. It seeks to find an optimal etching, but also to analyse the variables that affect the process. Due to this, two types of studies were conducted. In the experimental study, performed at the Saarland University laboratory, a flow cell was used with the aim of record the chemical attack in real time. Besides, parameters like temperature, conductivity, amount of oxygen and pH were measured and/or controlled, and their influence on the process was analysed. The second study, carried out at the Dillinger Hütte Company, was focused on the etching optimization by modifying variables, such as the amount of surfactant, amount of HCl, attack time, among others.

In conclusion, an optimal etching for both steels was found. The appropriate reagents was established with their respective formulation, the etching time, the temperature of the solution, and the recommendations to make a successful revealing. Additionally, knowledges about the chemical process and the variables and/or parameters that affect it were acquired.

CAPÍTULO 1

1. Introducción

La industria del acero se encuentra en constante desarrollo de sus productos. Para ello, por lo general cada empresa cuenta con una sección de investigación y desarrollo. Su objetivo es analizar que los productos cumplan con los requisitos para los que fueron fabricados, y además encontrar mejores materiales. Dentro de estos requisitos se encuentran las propiedades mecánicas como la tensión de fluencia, tenacidad, dureza, resistencia a la tracción, etc. Estas propiedades están definidas por la microestructura del acero y para evaluarlas se suelen utilizar diversos ensayos; entre ellos, ensayos de tracción, de resistencia a la rotura y de dureza. Para modificar estas propiedades de acuerdo a la necesidad del material, se debe realizar un análisis más profundo y completo controlando la microestructura.

Los aceros pueden clasificarse según su microestructura. Esta microestructura se caracteriza por el tamaño, forma, arreglo, cantidad, tipo y orientación de las fases y sus defectos (Geels, 2007). Entre las fases presentes en un acero se encuentran por ejemplo, austenita (γ), ferrita (α), cementita (Fe_3C), martensita, y perlita, que es una mezcla de fases. También puede haber carburos, fase bainítica, entre otros. Cada una de estas fases posee diferente composición química; estructura cristalina, en algunos casos; microestructura, y por ende diversas propiedades mecánicas (Avner, 1988). Además de las fases o compuestos presentes en cada material, las aleaciones o metales comerciales se caracterizan por ser materiales policristalinos, es decir que el material consiste en muchos granos cristalinos individuales con una región intergranular llamada borde de grano. Las diferentes formas y tamaño de grano tienen efectos significativos en el comportamiento del material. Debido a esto, la metalografía es una herramienta muy útil para definir la relación entre la microestructura del material y sus correspondientes propiedades macroscópicas (Committee, 1992).

De esta forma no solo es importante conocer los constituyentes presentes en el material, sino también, es importante controlar la forma y el tamaño de grano. Uno de los constituyentes de gran interés es la austenita primaria porque su tamaño de grano determina el tamaño de grano de la microestructura final del acero. Modificar el tamaño de grano implica mejorar o deteriorar las propiedades del material. El refinamiento de grano favorece la tenacidad y al mismo tiempo incrementa la tensión de fluencia y la tensión a la rotura del acero. A medida que los requisitos de resistencia y tenacidad aumentan, se necesita una ferrita de sección transversal y tamaño de grano más fino para cumplir con las propiedades mecánicas. Granos finos de austenita primaria producen granos finos de ferrita, por lo tanto, revelar los bordes de grano de austenita primaria es necesario para controlar y mejorar las propiedades del

material. (Hanus) (Stalhaim & Glodowski, 2011). Para conocer la microestructura de un acero es necesario revelarla, y el método más frecuente es el ataque químico.

En este proyecto se busca particularmente delinear el borde de grano de austenita primaria, una temática que está en constante investigación por la dificultad que implica. No se conoce un ataque químico universal que aplique a todos los aceros porque el revelado depende de la cantidad de carbono y elementos de aleación que posea el material; de cómo fue fabricado; de los tratamientos térmicos a los que fue sometido; entre otros factores. El desarrollo de un ataque químico adecuado facilita y disminuye los tiempos en controles de calidad e investigación. Así se obtiene una rápida visualización de la microestructura y se pueden realizar tareas como segmentación y medición del tamaño de grano. (García de Andrés, y otros, 2001)

El desarrollo del proyecto se llevó a cabo en el marco de un intercambio académico realizado entre septiembre de 2018 y agosto 2019 en Alemania, específicamente en la ciudad de Saarbrücken. Este intercambio formó parte del programa I.DEAR, el cual consiste en un semestre de estudios en la Universidad de Saarland y cuatro meses de pasantías en la acería Dillinger Hütte. La temática del proyecto fue definida en conjunto por la universidad y la empresa debido al gran interés en el campo de la investigación y en la industria. El trabajo presenta una investigación desde diferentes perspectivas y todos los ensayos fueron realizados en los 11 meses de estadía en el exterior.

Durante el semestre en la universidad se abordó un estudio experimental enfocado en los parámetros que afectan el ataque químico. Se trabajó con un acero al carbono templado de baja aleación con 5% de níquel, de estructura final martensítica. En primera instancia, se realizó una búsqueda bibliográfica para establecer los posibles reactivos que podrían funcionar para el revelado del borde de grano de austenita primaria. Luego de revelar la microestructura se seleccionaron dos reactivos que lograron delinear los PAGs. Para verificarlo, se realizó la comparación entre la microestructura revelada con los ataques químicos y la microestructura obtenida por la reconstrucción de los granos a partir de EBSD. Una vez seleccionados y verificados los reactivos, se procedió al estudio de los parámetros experimentales que determinan un ataque químico óptimo. Para ello, se utilizó una celda de flujo capaz de filmar el revelado en tiempo real y de medir parámetros como temperatura, cantidad de oxígeno, tiempos de ataque y pH. Con los datos recabados se realizó un análisis y se pudo determinar un ataque químico adecuado.

Luego, durante la pasantía en la empresa se realizó un trabajo de prueba y error. De esta forma, se intentó optimizar un ataque químico a partir de la modificación de ciertas variables con el objetivo de ajustar su formulación al material estudiado. Se trabajó sobre aceros al

carbono de muy baja aleación con contenido de carbono variable. Todos los aceros fueron templados por lo que su microestructura final es martensítica. En este caso se utilizó el reactivo comercial Bechet-Beaujard¹, una solución de ácido pícrico saturada. Dentro de las variables estudiadas se encuentran: el tiempo de ataque; la cantidad y tipo de agente tensoactivo; la cantidad de ácido clorhídrico; la realización del ataque químico en ultrasonido; la secuencia de revelado, pulido, y nuevo revelado; entre otras. Una vez hallado el ataque químico óptimo, se realizó una segmentación para medir ciertos parámetros como el tamaño de grano y el factor de forma.

A continuación se realiza una revisión bibliográfica para que el lector tenga conocimiento de los principales conceptos desarrollados en este trabajo. También se definen los objetivos generales y particulares.

¹ Reactivo de laboratorio Morphisto: Laborchemikalien & Histologieservice (<https://www.morphisto.de/>)

CAPÍTULO 2

2. Revisión bibliográfica y objetivos

2.1. Revisión bibliográfica

2.1.1. Microestructura de aceros y su efecto en las propiedades mecánicas

La microestructura del material consiste en las fases más sus respectivos defectos. Se caracteriza por el tamaño, forma, arreglo, cantidad, tipo y orientación de las fases y los defectos de estas fases (Figura 1). Cada material contiene muchas características microestructurales que influyen fuertemente sus propiedades. (Geels, 2007)

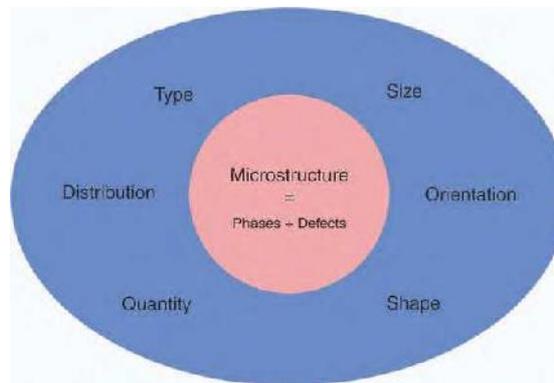


Figura 1. Representación de la definición de microestructura. (Geels, 2007)

Las características estructurales de metales o aleaciones se producen por: transformaciones en las cuales una o más fases principales se convierten en una o más nuevas fases, procesos de deformación, procesos térmicos, procesos termomecánicos, o procesos difusionales que no resultan en transformación. (Committee, 1992)

En el estudio de las aleaciones lo más usado son los diagramas de equilibrio o diagramas de fases. Estos diagramas definen las regiones de estabilidad de las fases que pueden ocurrir en un sistema de aleación a presión constante. Se muestran también las interrelaciones entre las fases, la temperatura y la composición bajo condiciones de equilibrio. Las fases que aparecen en los diagramas se definen como un cuerpo de materia macroscópicamente homogéneo y pueden identificarse por sus diferencias en composición, estructura cristalina, reflectancia óptica, morfología y/o comportamiento a la corrosión. El hierro, por ejemplo, es un metal polimorfo y cristaliza en varias estructuras, cada una de ellas es estable en una zona determinada de temperatura. En este caso, cada estructura cristalina corresponde a una fase separada. Para el análisis de los aceros se utiliza el diagrama de equilibrio hierro-carbono.

Los aceros se caracterizan por tener un contenido de carbono menor al 2%wt aproximadamente, y los aceros al carbono más utilizados en la industria poseen generalmente un porcentaje de carbono menor al 1% (Reed Hill, 1971) (Vander Voort, 1986). La Figura 2 muestra la sección eutectoide del diagrama hierro-carbono.

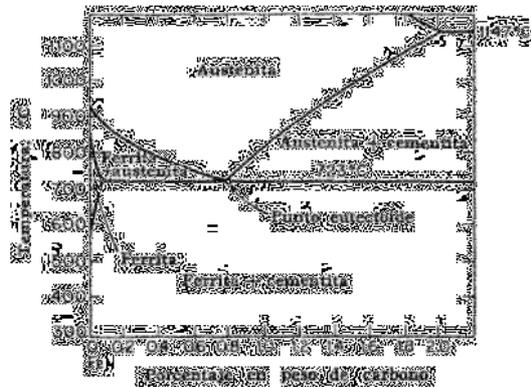


Figura 2. Sección eutectoide del diagrama hierro-carbono. (Reed Hill, 1971)

Si el acero al carbono es hipoeutectoide ($C < 0,8\%$) la austenita transforma a ferrita y perlita durante el enfriamiento, pero si es hipereutectoide ($C > 0,8\%$) transforma a cementita y perlita. La microestructura de los aceros de baja aleación consiste en diferentes formas y combinaciones de perlita, bainita, martensita, cementita y ferrita; y depende de la velocidad de enfriamiento y de la composición química del acero. (Commitee, 1992)

A continuación, se realiza una descripción de las fases que pueden estar presentes en los aceros de baja aleación, su estructura cristalina y sus propiedades mecánicas. (Avner, 1988)

- Austenita (γ): es una solución sólida intersticial de carbono disuelto en hierro y de una estructura cristalina FCC. Su máxima solubilidad es del 2% wt de carbono a 2065°F. No es estable a temperatura ambiente, pero bajo ciertas condiciones puede obtenerse austenita a esa temperatura.
- Ferrita (α): es una solución sólida intersticial con una pequeña cantidad de carbono disuelto, de una estructura cristalina BCC.
- Cementita: es un carburo de hierro (Fe_3C) que contiene 6,67% en masa de C. Se caracteriza por ser dura y frágil con baja resistencia a la tracción, pero de alta resistencia compresiva. Es la estructura más dura y su estructura cristalina es ortorrómbica.
- Perlita: es un microconstituyente que se forma a la temperatura y composición eutectoide. Se caracteriza por ser una mezcla tipo placa o laminar de ferrita y cementita. Tiene propiedades intermedias entre la blanda y dúctil ferrita y la dura y frágil cementita.

- Martensita: solución sólida sobresaturada de carbono atrapado en una estructura tetragonal centrada en el cuerpo. Es una fase de alta dureza debido a que es una estructura reticular altamente distorsionada. Luego de un enfriamiento rápido aparece microscópicamente como una estructura acicular o tipo aguja. (Avner, 1988)

Si se analiza el enfriamiento de un acero hipoeutectoide desde el campo austenítico, inicialmente la microestructura consiste solamente de granos de austenita. A medida que la temperatura disminuye, la aleación entra en un campo de dos fases, ferrita y austenita. La ferrita nuclea heterogéneamente en los límites de grano de la austenita (Figura 3A) y a medida que avanza el enfriamiento, los granos de ferrita crecen en tamaño (Figura 3B). Dado que la ferrita es muy baja en contenido de carbono, a medida que se desarrolla se produce una reyección del carbono desde la intercara hacia la austenita, y por lo tanto el contenido de carbono en la austenita aumenta. Una vez que la aleación se enfría por debajo de la temperatura eutectoide, la austenita remanente se transforma a perlita y la microestructura final consiste en una mezcla de ferrita proeutectoide más perlita en forma laminar (ferrita más cementita) (Figura 3C). (Reed Hill, 1971)

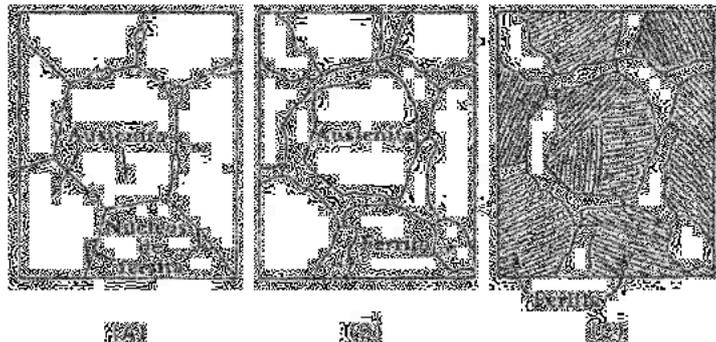


Figura 3. Avance de la microestructura durante el enfriamiento de un acero hipoeutectoide. (Reed Hill, 1971)

Sin embargo, la microestructura del acero puede ser modificada mediante tratamientos térmicos, con el fin de conseguir determinadas propiedades.

2.1.1.1. Tratamiento térmico

El tratamiento térmico tiene por objetivo obtener una determinada microestructura en el acero para lograr las propiedades deseadas en el material a través de una combinación de operaciones de calentamiento y enfriamiento que se aplican al metal o aleación en estado sólido. (Avner, 1988)

Los tratamientos térmicos pueden dividirse en cuatro grupos principales:

- Primer grupo: tratamiento que consiste en calentar un metal, que como resultado de un tratamiento anterior se encuentre en estado inestable, y se lo hace pasar a un estado más estable. Este calentamiento se realiza a una temperatura sin llegar a tener una transformación de fase, y al tratamiento se lo conoce como recocido.
- Segundo grupo: los tratamientos se caracterizan por el calentamiento hasta una temperatura superior a la de transformación de fase y el enfriamiento a baja velocidad, de esta forma, la aleación alcanza la microestructura de equilibrio. Dentro de este grupo se encuentra el tratamiento de recocido, pero para diferenciarlo del primer grupo se lo nombra como recocido de segundo género o de recristalización.
- Tercer grupo: consiste en el calentamiento de la aleación hasta una temperatura superior a la de transición de fase, seguido de un enfriamiento rápido para alejar el estado estructural de la aleación del de equilibrio. Típicamente dentro de este grupo se encuentra el tratamiento térmico de temple.
- Cuarto grupo: consiste en el calentamiento de la aleación templada hasta una temperatura inferior a la de transformaciones de fase en equilibrio. Es un tratamiento que se realiza luego de un temple y recibe el nombre de revenido. (Guliáev, 1978)

A continuación, se muestran los tratamientos térmicos más comunes y sus funciones.

- Recocido: consiste en calentar y mantener el material a una temperatura adecuada para enfriarlo lentamente. Su objetivo es ablandar al material mediante cambios microestructurales tendientes a mejorar propiedades mecánicas o eléctricas, dar estabilidad dimensional y mejorar el material para el maquinado o trabajo en frío. Hay distintos tipos de recocidos, entre ellos está, el subcrítico, el inter crítico, y el total.
- Normalizado: el material se calienta hasta una temperatura que logre austenización completa y se enfría en aire. El objetivo es mejorar las propiedades mecánicas aumentando la resistencia y dureza respecto a la obtenida mediante un recocido, a través del refinamiento microestructural.
- Temple: es el enfriamiento rápido desde una temperatura elevada para lograr la transformación de austenita en martensita.
- Revenido: es un tratamiento que se realiza posterior al temple con el objetivo de darle al acero las propiedades finales definitivas. Su función es mejorar la ductilidad y tenacidad del material relajando las tensiones internas. El procedimiento consiste en el calentamiento y mantenimiento a una temperatura menor a la de equilibrio durante un período específico de tiempo para conseguir un material más blando y dúctil. (Avner, 1988)

Es importante destacar varias transformaciones que ocurren y/o pueden ocurrir durante un tratamiento térmico. Dentro de estas transformaciones, las que están más relacionadas con el presente proyecto final son: la transformación de perlita a austenita, que ocurre cuando el acero es calentado hasta el campo de austenización; y la transformación martensítica, que ocurre durante el enfriamiento dependiendo la velocidad.

2.1.1.1.1. Transformación de perlita a austenita

La transformación de perlita a austenita involucra la formación y el crecimiento de la austenita durante el calentamiento. Este tipo de transformación se realiza de acuerdo al diagrama Fe-C siempre y cuando el calentamiento sea muy lento. Sin embargo, la transformación solo se produce a temperaturas algo más altas que la que indica el diagrama Fe-C. (Guliáev, 1978)

La transformación comienza cuando se supera la temperatura eutectoide y termina cuando el resultado es la formación completa de austenita y la desaparición de la perlita. Esta austenita recién formada será heterogénea porque en aquellos sitios en los cuales había láminas o granos de cementita perlítica, el contenido de carbono será mayor que en aquellos en los que había ferrita. Por lo tanto, para obtener una austenita de composición homogénea se debe sobrecalentar por encima del punto final de la transformación perlita-austenita o bien mantener esta temperatura para que puedan terminar los procesos de difusión dentro del grano austenítico. La velocidad de homogenización de la austenita depende de la estructura inicial del acero, es decir, por el grado de dispersión de la cementita y por su forma. (Guliáev, 1978)

Cuando comienza la transformación, se forman los primeros granos de austenita. Éstos se forman en la interface entre la ferrita y la cementita, y como es un límite muy ramificado, se forman muchos granos pequeños. El tamaño de estos granos caracteriza al grano inicial de austenita (Guliáev, 1978). Una vez terminada la transformación, si se continúa calentando o manteniendo la temperatura, el tamaño de grano austenítico promedio continúa creciendo por el proceso de crecimiento de grano. Durante el crecimiento de grano, los granos grandes crecen a expensas de los más pequeños, muchos de ellos desaparecen y el tamaño de grano promedio aumenta (Prawoto, Jasmawati, & Sumeru, 2012). La fuerza impulsora para el aumento del tamaño de grano es la reducción del área de borde de grano por unidad de volumen, y de esta forma, la energía libre disminuye (Chamanfar, Chentouf, Jahazi, & Lapierre-Boire, 2020).

Se distinguen tres tipos de tamaño de grano (Guliáev, 1978):

- Grano inicial: es el tamaño de grano de la austenita en el instante en que termina la transformación perlita-austenita.
- Tamaño real: es el tamaño de grano de la austenita en condiciones concretas, como resultado de un tratamiento térmico determinado. En el caso de este proyecto, es el grano de austenita que se revela.
- Grano hereditario natural: es la tendencia de los granos de austenita al crecimiento. Esta tendencia al crecimiento depende de la composición del acero. Existen dos tipos de granulación hereditaria:
 - Grano grueso hereditario: grano muy propenso al crecimiento.
 - Grano fino hereditario: grano poco propenso al crecimiento.

El tamaño de grano austenítico obtenido luego de la austenización depende tanto de la temperatura y tiempo de austenización como del tamaño de grano y distribución de fases en la microestructura original (Prawoto, Jasmawati, & Sumeru, 2012). Para las propiedades mecánicas del acero solo influye el tamaño real del grano, es decir, el tamaño de grano obtenido una vez finalizada la austenización. (Guliáev, 1978)

Como se mencionó anteriormente, el tamaño de grano de austenita primaria también es afectado por la temperatura de austenización durante el tratamiento térmico. A medida que aumenta la temperatura, el tamaño de grano crece. Otro parámetro importante a la hora de realizar la austenización es el tiempo de permanencia a alta temperatura. Cuando el tiempo de permanencia aumenta, el grano crece. Al comienzo lo hace a una velocidad lenta, pero cuando se superan los 15 min la velocidad de crecimiento aumenta (Chamanfar, Chentouf, Jahazi, & Lapierre-Boire, 2020). El agregado de elementos como Nb, V, y Ti forman precipitados en la austenita que pueden disminuir la velocidad del crecimiento de grano anclando su borde. Debe considerarse que al aumentar mucho la temperatura de austenización, estos precipitados pueden disolverse y por lo tanto se produce el crecimiento del grano. (Guiqin, Duo, & Miaoyong, 2015) (Jafarian, Sabzi, Anijdan, Eivani, & Park, 2021)

Una vez formado el grano de austenita se procede al enfriamiento. Durante el enfriamiento pueden ocurrir diversas transformaciones dando como resultado ciertas microestructuras. Por ejemplo, al final del tratamiento térmico puede obtenerse una microestructura perlítica, martensítica, o bainítica (Guliáev, 1978). En este caso, se hará referencia a la transformación martensítica.

2.1.1.1.2. Transformación martensítica

La fase martensítica aparece como resultado de una transformación no difusional en estado sólido, y no se considera como una fase de equilibrio. Es una transformación que compete con la perlítica y la bainítica, y ocurre a altos subenfriamientos, es decir cuando el enfriamiento es tal que no puede haber difusión de carbono ni de otros elementos. También, se clasifica como desplazativa y en aceros resulta irreversible, porque se desarrolla en la dirección $Fe_\gamma(C) \rightarrow Fe_\alpha(C)$ pero no en la dirección contraria. (Guliáev, 1978)

Para que una transformación sea denominada como martensítica debe cumplir las siguientes condiciones:

- Producirse por un movimiento o desplazamiento simultáneo de grupos de átomos, sin que varíe mayormente su posición relativa.
- Realizarse sin aporte de procesos difusivos.
- La nueva fase debe guardar una relación de orientación con respecto a la fase madre (austenita). (Guliáev, 1978)

En una descripción más detallada de la transformación lo que ocurre es que la austenita es subenfriada hasta temperaturas en que es inestable y se efectúa la reestructuración de la red sin que precipiten carburos. Esto sucede porque debido a las bajas temperaturas, la velocidad de difusión del carbono es muy pequeña que no puede ser considerada. De esta forma, se aplica un esfuerzo de corte y el producto es el cambio de una red FCC (austenita) a una BCC (ferrita) distorsionada. (Guliáev, 1978)

La nucleación de la martensita es muy importante porque influye sobre su forma final, lo que conlleva a cambios en la resistencia y dureza final del acero. Su composición química puede medirse y resulta idéntica a la correspondiente austenita primaria que le da origen (Bhadeshia, 2002). Las placas de martensita se forman a partir de un grano de austenita y presentan direcciones paralelas entre sí o forman ángulos de 60 o 120°. Esto indica que la martensita guarda una relación de orientación con la austenita que le da origen. Estas placas de martensita van de borde a borde de grano austenítico y usa los espacios libres, por lo tanto las placas de martensita se limitan al interior de un grano y no pueden pasar a otro grano con la misma orientación (Guliáev, 1978). Debido a la relación de orientación entre la martensita y la fase madre, los bordes de grano de austenita funcionan como barreras para el crecimiento de la martensita, es decir, el tamaño de las placas de martensita está controlado por el tamaño de grano de la austenita madre. La microestructura de la martensita de listón se caracteriza por ser una de las más importantes y complejas en aceros y se compone de finas subestructuras. Como se muestra en la Figura 4, los paquetes son un grupo de listones con

aproximadamente el mismo plano de hábito, y los bloques contienen un grupo de listones con prácticamente la misma orientación. Un grano de austenita primaria se divide en varios paquetes que a su vez se subdividen en distintos bloques. (Morito, Saito, Ogawa, Furuhashi, & Maki, 2004)

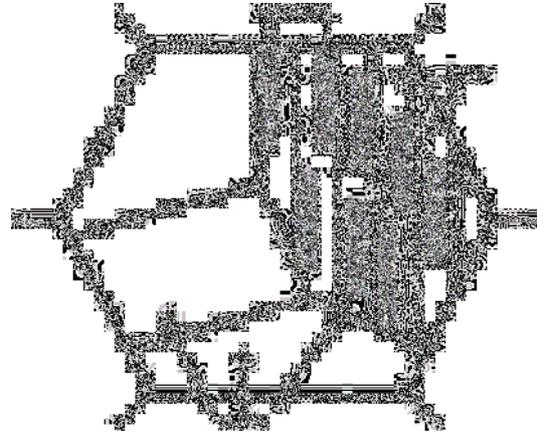


Figura 4. Esquema representativo de los paquetes y bloques en un grano de austenita primaria. (Kinney, Pytlewski, Khachaturyan, & Jr., 2014)

El modelo de Bain explica cómo la red BCC distorsionada puede obtenerse a partir de la estructura FCC con el mínimo movimiento de átomos y el mínimo de deformación en la red madre (Reed Hill, 1971). Las posiciones ocupadas por el carbono en la estructura BCC no corresponden exactamente a las posiciones octaédricas equivalentes en la red FCC madre, por lo tanto, se asume que durante la transformación debe ocurrir un pequeño cambio en la posición de los átomos de carbono. La deformación de Bain da como resultado la siguiente correspondencia de planos y direcciones cristalinas:

$$(111)_{\gamma} \rightarrow (011)_{\alpha'}$$

$$[\bar{1}01]_{\gamma} \rightarrow [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$$

$$[1\bar{1}0]_{\gamma} \rightarrow [100]_{\alpha'}$$

$$[11\bar{2}]_{\gamma} \rightarrow [01\bar{1}]_{\alpha'}$$

donde γ denota austenita y α' martensita. (Porter & Easterling, 1992)

Las relaciones de orientación determinan qué tan bien se ajustan los planos atómicos en dos fases o granos diferentes. Esto controla la naturaleza de la interfaz o el límite de grano, que a su vez gobierna las formas en que las dislocaciones interactúan, y por ende define el comportamiento mecánico del material (Williams & Carter, 2009). Las observaciones experimentales de las relaciones de orientación entre la austenita primaria y la martensita muestra que los planos $\{111\}_{\gamma}$ son aproximadamente paralelos a los planos $\{011\}_{\alpha'}$ y que las

direcciones relativas pueden variar entre $\langle \bar{1}01 \rangle_\gamma || \langle 1\bar{1}1 \rangle_\alpha$ (la relación Kurdjumov-Sachs) y $\langle 1\bar{1}0 \rangle_\gamma || \langle 101 \rangle_\alpha$ (la relación Nishiyama-Wasserman). Estas dos orientaciones difieren en un $\sim 5^\circ$ alrededor de $[111]_\gamma$ (Porter & Easterling, 1992). Existe otra relación de orientación que se encuentra a medio camino entre las orientaciones KS y NW, y se denomina Greninger-Troiano (Morito, Huang, Furuhashi, Maki, & Hansen, 2006). En conclusión, la formación de la martensita involucra el movimiento coordinado de átomos, y toda transformación martensítica tiene una reproducible relación de orientación entre la fase madre y el producto. (Bhadeshia, 2002)

Para esta transformación, a medida que desciende la temperatura de enfriamiento, aumenta la cantidad de martensita. Sin embargo, una vez que finaliza la transformación, puede quedar una cierta cantidad de austenita residual. La composición del acero influye en los puntos de temperatura de principio y fin de la transformación martensítica. El aumento del contenido de carbono ocasiona un descenso de todo el intervalo de la transformación. Por ejemplo, cuando el contenido de carbono es mayor al 0,5%, una parte de la transformación se extiende a la región de temperaturas negativas, esto quiere decir que la transformación martensítica en estos aceros no termina al llegar a temperatura ambiente. Al aumentar el contenido de carbono y hacer que descienda la temperatura de la transformación, aumenta la cantidad de austenita residual. (Guliáev, 1978)

2.1.2. Caracterización de la microestructura

La metalografía es la disciplina científica encargada de examinar y determinar la constitución y estructura subyacente de los constituyentes en metales, aleaciones y otros materiales. La estructura puede examinarse en una amplia gama de escalas de longitud o niveles de aumento, comienza con el examen visual o a bajas magnificaciones ($\sim 20x$), hasta magnificaciones mayores a $1000000x$ alcanzadas con un microscopio electrónico. Además, puede incluirse el examen de la estructura cristalina a través de técnicas como la difracción de rayos X. Sin embargo, la herramienta principal en la metalografía es el microscopio óptico con un rango de magnificación de ~ 50 a $1000x$ y la capacidad de observar características microestructurales de $0,2 \mu\text{m}$ o más. Otra herramienta muy útil en la examinación es el microscopio electrónico de barrido (SEM). En comparación con el microscopio óptico, el SEM amplía el rango de resolución en más de dos órdenes de magnitud a aproximadamente 4 nm , con valores finales por debajo de 1 nm . (Committee, 1992)

La caracterización de la microestructura es fundamental debido a su importancia en las propiedades de los metales y aleaciones. Para determinar el comportamiento de los

materiales es importante identificar el tamaño de grano; y la forma, tamaño, y distribución de las partículas de segunda fase. Particularmente, la caracterización óptica de la microestructura implica la identificación y medición de fases, precipitados, y constituyentes; y la determinación del tamaño y forma de los granos, la extensión de las dislocaciones, y ciertas características de los bordes de grano y defectos observables.

2.1.3. Metalografías

Como se mencionó en la sección anterior, la forma más usada para analizar la microestructura de un material es a través del microscopio óptico. El factor crítico en la microscopía óptica de metales es la preparación superficial de la muestra.

La preparación metalográfica consiste en el conjunto de tareas que permiten una correcta evaluación del material mediante la caracterización micro o macroestructural, realización de ensayos mecánicos, y otros análisis como por ejemplo, espectroscopía o análisis micro químico. Cabe destacar que la metalografía es considerada un ensayo destructivo durante la cual se pierde una cierta cantidad de material. (Committee, 1992)

La primera operación consiste en el seccionamiento de la muestra para obtener el tamaño adecuado y representativo del espécimen a analizar. Es importante ser cuidadoso y seleccionar correctamente el lugar a la hora de realizar el corte en las muestras debido a que esta operación altera la condición del material en la zona de corte, y también puede ocasionar cambios microestructurales que conlleven a conclusiones erróneas. Los métodos de corte pueden ser: corte abrasivo, corte con abrasivo consumible, corte con abrasivo no consumible, sierras de alambre (wire saws), o banda (band saws), etc. Dependiendo del método de corte usado puede requerirse un desbaste y pulido posterior. Luego de cortar el espécimen en un tamaño adecuado es necesario, en muchos casos, el montaje de la muestra para la apropiada manipulación. El montaje consiste en encapsular la muestra en un material polimérico o sujetarla con un dispositivo mecánico. Hay diversos métodos y materiales de montaje, y además poseen grandes beneficios especialmente en el pulido a mano cuando la planitud de la muestra y la retención de los bordes son importantes. Una vez realizado el montaje, se prepara la superficie de la muestra mediante el desbaste y abrasión, y pulido. El término desbaste hace referencia al proceso que emplea altas velocidades superficiales con la posibilidad de que ocurra un calentamiento significativo en la superficie de la muestra. El término abrasión refiere al proceso que utiliza bajas velocidades superficiales y abundante líquido refrigerante, de esta forma no puede producirse un calentamiento excesivo en la superficie de la muestra. Por último, el objetivo del pulido es producir una superficie espejada.

Estas operaciones pueden realizarse de forma manual o mecanizada. Los procesos mecanizados consumen menor tiempo, son muy útiles cuando se tiene una gran cantidad de muestras, y los parámetros de preparación establecidos pueden reproducirse en todos los especímenes. (Committee, 1992) (Bramfitt & Benscoter, 2002)

Una muestra pulida no exhibe la microestructura porque la luz se refleja uniformemente. El ojo humano no es capaz de discernir pequeñas diferencias en la reflectividad, por lo tanto, se requiere producir un contraste de imagen. Los métodos de contraste metalográfico incluyen procesos que alteran la superficie o la dejan intacta. Los últimos incluyen técnicas no destructivas como la mejora óptica del contraste o el desarrollo de un contraste estructural por deposición de capas de interferencia en la superficie de muestras pulidas. Por el contrario, las técnicas de ataque mejoran el contraste por ataque preferencial de los constituyentes en la superficie de la muestra. Los métodos de ataque incluyen técnicas electroquímicas y físicas. Frecuentemente, la técnica usada es el ataque electroquímico/químico. Los métodos de ataque físico como el ataque iónico o térmico son utilizados cuando la otra técnica falla. (Committee, 1992)

En la siguiente sección se hace hincapié en el revelado químico, sus principios básicos y las variables que lo afectan.

2.1.4. Revelado químico

2.1.4.1. Principios básicos

El ataque químico es considerado un proceso de corrosión. La corrosión se define como una reacción química o electroquímica entre un material, usualmente un metal, y el entorno produciendo un deterioro en el propio material y en sus propiedades (Davis, 2000). En el caso particular del ataque químico, el proceso se basa en la acción electrolítica que acontece cuando una solución química, llamada reactivo, está en contacto con la superficie de un metal. El reactivo actúa como electrolito mientras que los diferentes granos, fases, bordes, etc, actúan como ánodos/cátodos en la reacción electroquímica. Diferencias locales en la superficie metálica, sea en orientación, composición, o fase generan una diferencia local en el potencial electroquímico, y así definen qué zona actúa como ánodo/cátodo y la velocidad local de reacción (Geels, 2007). Debido a esto, el proceso de corrosión implica la existencia de reacciones de oxidación y reducción, en las cuales el rol de la superficie metálica y su interacción con el medio es muy importante (Cottis, y otros, 2010).

Para cada reacción química de oxidación y reducción, existe un cambio en la energía libre, ΔG , que puede ser asociado con el potencial electroquímico, E , en el equilibrio, por la siguiente relación:

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

donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción, y F la constante de Faraday. Cada una de las reacciones de oxidación y de reducción posee un potencial e_a y e_c , respectivamente. La suma de estos potenciales es igual al potencial electroquímico E . (Davis, 2000)

Cada reacción que ocurre durante el ataque químico posee un determinado potencial. Este potencial se calcula como la suma de un potencial en condiciones estándar² y de un potencial que depende de la temperatura y de la concentración de especies que son función de las reacciones involucradas. Por lo tanto, los constituyentes microestructurales con diferente potencial electroquímico son atacados a diferentes velocidades, y explica que se produzca un ataque diferencial que resulta en contraste microestructural. (Jones, 1996)

Cuando se habla de ataque químico, se busca que el metal se comporte de manera activa ante la exposición a un ambiente corrosivo. Es decir, el metal debe corroerse para poder revelar su microestructura o particularidades de la misma, como el borde de grano, ciertas inclusiones, entre otras (Davis, 2000). Por lo tanto, para entender el proceso de corrosión es importante considerar las características estructurales del metal, la naturaleza del entorno, y las reacciones que ocurren en la interface metal/entorno. Los factores más importantes en el proceso son:

- Metal: composición, estructura atómica, heterogeneidades micro y macroscópicas, esfuerzos (tensión, compresión, cíclico), etc.
- Entorno: naturaleza química, concentración de especies reactivas e impurezas nocivas, presión, temperatura, velocidad, etc.
- Interface metal/entorno: cinética de la oxidación metálica y disolución, cinética de las especies reductoras en solución; naturaleza y localización de los productos de corrosión, crecimiento y disolución del film, etc. (Cottis, y otros, 2010)

La conducta corrosiva de los metales es afectada por las características metalúrgicas, la reactividad inherente y la tendencia a formar productos de corrosión insolubles. (Davis, 2000)

Dentro de las *características metalúrgicas* se encuentran:

² 1 atm, 25°C, y actividad=1 para todas las sustancias.

- Estructura cristalina: un cristal puede definirse como una matriz tridimensional ordenada de átomos, y todos los metales son agregados de cristales más o menos imperfectos. El empaquetamiento de los átomos deriva en estructuras como las fcc, hcp y bcc, que son las más comunes (Cottis, y otros, 2010). El volumen total del cristal se puede lograr ensamblando las capas de planos que poseen un idéntico arreglo de los átomos. A escala atómica la apariencia superficial del metal depende del ángulo de los planos que interceptan a la superficie. Los ángulos en los cuales los planos interceptan la superficie afectan la reactividad del metal y su resistencia a la corrosión porque la energía de enlace de los átomos superficiales es menor que la de los átomos en el plano. (Davis, 2000)
- Bordes de grano: los metales comerciales se encuentran formados por muchos cristales o granos individuales. Los bordes de granos son el área de transición de la orientación de un grano a la orientación del grano vecino. Son sitios de discontinuidad estructural y pueden tener diferencias químicas y microestructurales con respecto al seno del grano (Davis, 2000). Se consideran áreas de alta energía y son más activas químicamente. De esta forma, cuando el material se somete a corrosión, los bordes de grano son atacados ligeramente más rápido que el propio grano. (Fontana, 1987)
- Relación entre la microestructura y la corrosión: muchas aleaciones son una mezcla de múltiples fases. Cada una de estas fases posee su propia estructura cristalográfica característica y composición química. Cuando estas aleaciones son expuestas a un ambiente corrosivo, cada una de las fases presentes en la aleación tienen diferentes comportamientos corrosivos. Esto conlleva a corrosión preferencial de los constituyentes de la aleación. Este principio es la base de la metalografía óptica y del ataque químico. Una solución química ataca preferencialmente un constituyente particular de la aleación, y como consecuencia su microestructura es revelada. (Davis, 2000)
- Efecto de inclusiones y precipitados: las partículas de segunda fase no deseadas como, por ejemplo, óxidos y sulfuros, expuestas en la superficie del metal, afectan el comportamiento ante la corrosión. Según la condición de la inclusión, el comportamiento ante la corrosión varía. Si la inclusión es activa, se disuelve dejando un hueco en la superficie del material. En cambio, si solo porciones de la inclusión son activas, éstas se atacan dejando las demás porciones intactas. Si la inclusión es más resistente que la matriz, se puede observar que el metal se corroe alrededor de la inclusión. Sin embargo, cuando la inclusión es inerte al ataque, puede ocurrir corrosión en el metal adyacente debido a la grieta generada entre la inclusión y la matriz. Los precipitados conllevan a fases con diferentes propiedades electroquímicas que

pueden ocasionar variaciones locales en la resistencia a la corrosión. Además, la adición de elementos de aleación para mejorar la resistencia a la corrosión generalizada puede incrementar la susceptibilidad a procesos de corrosión localizada como picado (pitting) o corrosión intergranular. (Davis, 2000)

- Efecto de la conductividad: los metales al ser altamente conductores proporcionan un camino eficiente para transportar los electrones desde el ánodo al cátodo. (Davis, 2000)
- Efectos del tratamiento térmico: el objetivo de los tratamientos térmicos es generalmente el de incrementar las propiedades mecánicas de los materiales. El aumento en la resistencia o dureza es alcanzado a expensas de la resistencia a la corrosión. Esto indica, que a medida que se incrementan las propiedades mecánicas se disminuye la resistencia a la corrosión. (Davis, 2000)
- Efectos del trabajo en frío: los procesos de trabajo en frío llevan a la formación de granos elongados y altamente deformados y una disminución de la resistencia a la corrosión. (Davis, 2000)

La *reactividad inherente* de los metales es una consideración importante en la corrosión. Cada metal tiene su propia tendencia a corroerse. Una forma de ordenar los metales según su reactividad inherente es a través de la serie de fuerza electromotriz (fem). Al comienzo de la serie se encuentran los metales más nobles, con el potencial de reducción estándar más positivo. Los metales más activos se encuentran al final de la serie con el potencial de reducción estándar más negativo. Estos últimos poseen la menor resistencia a la corrosión. En general, la posición de los metales en la serie fem indica la reactividad del metal en ácidos desgasificados, es decir, en ácidos que no contengan oxígeno disuelto. Los metales más negativos respecto al potencial del electrodo estándar de hidrógeno reaccionan y los metales más positivos no son atacados por ácidos desgasificados. (Davis, 2000)

Los *productos de corrosión* hacen referencia a las sustancias o compuestos producidos durante el proceso de corrosión, y pueden ser solubles o insolubles (Davis, 2000). Se forman naturalmente por reacción entre el metal y su entorno, o como resultado de un pretratamiento determinado. La importancia de estos productos de corrosión radica en que frecuentemente forman una barrera cinética que aísla al metal de su entorno y por ende controla la velocidad de reacción (Shreir, 1976). Es posible que los productos insolubles de corrosión formen un film sobre la superficie del metal que le otorgue pasividad. La tendencia a formar productos insolubles se expresa mediante la solubilidad del producto. Este concepto define la concentración de iones metálicos disueltos. A medida que la concentración del ion metálico y del ion hidroxilo aumenta, la probabilidad de formación de un producto insoluble también aumenta. (Davis, 2000)

El entorno es considerado como todo lo que se encuentra en contacto con el material. Los factores más importantes para describirlo son: el estado físico, la composición química y la temperatura. Las características de la solución en conjunto con las características del metal determinan el comportamiento a la corrosión de la combinación metal/entorno. (Davis, 2000)

Como *características de la solución* se describen las siguientes:

- Conductividad de la solución: es una medida de la habilidad para transportar corriente. Una solución con un alto valor de conductividad transporta la corriente más fácil o eficientemente que una solución con un valor menor de conductividad. Como regla general puede decirse que a medida que se incrementa la concentración de especies disueltas en la solución, la conductividad aumenta. Además, cuando la conductividad de la solución se incrementa, la corrosión de los metales en la solución aumenta (Davis, 2000). En medios en los cuales la conductividad es alta, como en agua de mar, el acero se corroe uniformemente y como resultado se observa una rugosidad macroscópica general en la superficie. En cambio, en medios donde la conductividad es baja, como agua natural, la resistividad del electrolito es lo suficientemente grande como para que la separación espacial de ánodos y cátodos se reduzca en gran medida. Esto ocasiona la localización de la corrosión en regiones específicas de la superficie. (Cottis, y otros, 2010)
- La acidez o alcalinidad relativa de la solución: de acuerdo a la relación relativa de iones hidrógenos a iones hidroxilos, las soluciones pueden describirse como ácidas, neutras o alcalinas. La medida encargada de definir la acidez o alcalinidad de la solución es el pH. El pH es igual a $-\log(H^+)$; bajos valores de pH (<7) indican que la solución es ácida. Una solución aumenta su acidez con la concentración de H^+ , y a su vez el pH disminuye. El efecto de la acidez o alcalinidad de la solución depende del metal específico de interés (Davis, 2000), y el mecanismo de corrosión a bajos pH depende de la concentración de H^+ y de contra-iones. Sin embargo, el impacto del pH en la corrosión para aceros al carbono no es sencillo, el comportamiento ante un ácido no se puede extrapolar al resto. En principio, la velocidad de corrosión aumentaría con el incremento de iones H^+ , pero este comportamiento no es único. (Committee, ASM Handbook - Volume 13A Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, 2013)
- Disociación o ionización: es la separación de la sustancia química en especies iónicas. La corrosividad de un ambiente depende del grado de ionización de las especies químicas en la solución. Los químicos ácidos generan iones hidrógeno cuando se disocian. Por el contrario, los químicos básicos producen iones hidroxilos. (Davis, 2000)

- El poder oxidante de la solución: es una medida de la tendencia relativa para corroer u oxidar los metales. Aumentar el poder oxidante significa que la tendencia de la solución a oxidar un metal incrementa. A modo de ejemplo puede decirse que el poder oxidante de un ácido desgasificado es suficiente para oxidar hierro y magnesio, pero insuficiente para corroer cobre y oro. En cambio, un ácido aireado, tiene un poder oxidante suficiente para corroer magnesio, hierro y cobre, pero continúa siendo insuficiente para oxidar al oro (Davis, 2000). Esto indica que el efecto de añadir oxidantes o la presencia de oxígeno depende tanto del ambiente como del material tratado (Fontana, 1987). La adición de oxígeno disuelto a la solución aumenta su poder oxidante, porque el oxígeno tiende a polarizar los aceros al carbono en la dirección noble aumentando su corrosión. (Committee, ASM Handbook - Volume 13A Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, 2013)
- Temperatura: la temperatura puede afectar la corrosión de distintas formas. Si la velocidad de corrosión está gobernada completamente por el proceso elemental de la oxidación de un metal, la velocidad de corrosión aumenta exponencialmente con el incremento de temperatura, sigue una expresión Arrhenius. En cambio, si la velocidad de corrosión es controlada por la difusión de especies, como por ejemplo el oxígeno a la superficie, la temperatura puede cambiar en gran medida la velocidad de corrosión (Committee, ASM Handbook - Volume 13A Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, 2013). En el caso de un acero, el calentamiento de la solución por encima de T_{amb} inicialmente aumenta la velocidad de corrosión, pero también disminuye la solubilidad del oxígeno disuelto. En un sistema cerrado el oxígeno disuelto se contiene, por lo que la velocidad de corrosión siempre aumenta con el incremento de la temperatura, en cambio, en un sistema abierto se permite que el oxígeno escape, por lo tanto la velocidad de corrosión aumenta hasta los 80°C y luego comienza a disminuir. (Jones, 1996)
- Solubilidad: es una medida de la cantidad máxima de una sustancia que se mantiene en solución. Existe un límite de saturación en la solubilidad de las especies en una solución dada. Para valores más altos del punto de saturación se forman depósitos sólidos en la solución y precipitados de la solución. Como se mencionó anteriormente, algunos de los sólidos formados pueden proporcionar un film protector y reducir la velocidad de corrosión del metal. El efecto más significativo es la solubilidad del oxígeno en la solución. Por ejemplo, para el caso de la corrosión de hierro en agua, a cualquier temperatura, la velocidad de corrosión incrementa a medida que aumenta la concentración de oxígeno. Además, para cualquier concentración de oxígeno, la velocidad de corrosión aumenta con el incremento de la temperatura. Para todos los

metales, la adición de oxígeno a la solución incrementa significativamente la velocidad de corrosión. La presencia de oxígeno posibilita una reacción de reducción adicional, con una capacidad oxidante mayor debido a su posición en la serie electroquímica. También hay que considerar que la solubilidad del oxígeno en agua decrece a medida que la temperatura aumenta. (Davis, 2000)

La corrosión de metales a través de un ataque químico se considera como una corrosión en un ambiente acuoso donde el metal funciona como un electrodo en contacto con un electrolito, y se involucran dos o más reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie del metal (Committee, ASM Handbook - Volume 13A Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, 2013). Los productos de corrosión, como se mencionó anteriormente, pueden ser especies disueltas o productos sólidos. Como se conoce, la corrosión es un proceso electroquímico que requiere un ánodo y un cátodo en contacto eléctrico y un camino de conducción iónica por medio de un electrolito. Este proceso electroquímico incluye un flujo de electrones entre las áreas anódicas y catódicas, y la velocidad de ese flujo está determinada por las velocidades de las reacciones de oxidación y reducción que ocurren en la superficie y por la velocidad de transporte de carga a través del electrolito. (Davis, 2000)

La termodinámica es fundamental para entender y estudiar el proceso de corrosión. Es la encargada de describir el equilibrio como función de los elementos y compuestos presentes y las condiciones del entorno, como la temperatura, presión y composición química. También es usada para determinar si la corrosión ocurre y para predecir los productos estables que se formarán. (Davis, 2000)

Cuando el hierro es inmerso en agua, la reacción de corrosión de interés es la reacción entre los átomos de hierro en el metal y los productos de corrosión del hierro, es decir, los iones ferrosos (Fe^{+2}) en la solución. (Davis, 2000)

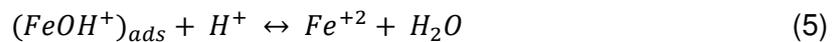
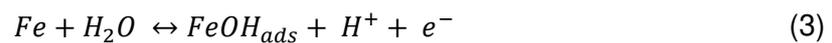


La reacción anterior es la oxidación del metal que resulta en la pérdida de material. Involucra la remoción de un átomo de hierro de la superficie del metal y la formación de un nuevo ion ferroso en la solución. Dos electrones abandonan la superficie por cada átomo de hierro que se convierte en ion. A modo de resumen, un metal en una solución tiene un cambio de energía libre característico con respecto a los átomos metálicos en la superficie del metal y los iones metálicos en solución. Este cambio en la energía es determinado por varios factores, entre ellos, la composición del metal, la composición química de la solución, la temperatura y la presión. (Davis, 2000)

Particularmente el hierro posee dos estados de oxidación: ferroso (Fe^{+2}) o férrico (Fe^{+3}). Por lo general, las especies ferrosas divalentes son más solubles en una solución acuosa que las especies férricas trivalentes, que poseen significativa solubilidad solo a bajos y altos pH. Se pueden formar también óxidos e hidróxidos, que se caracterizan por ser complejos y con una interrelación cristalográfica. Bajo condiciones de reducción se pueden encontrar la magnetita (Fe_3O_4) como óxido e hidróxido ferroso ($Fe(OH)_2$) (Cottis, y otros, 2010)

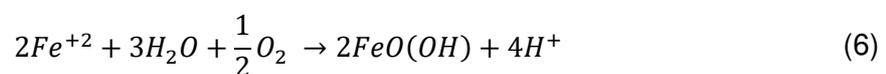
En la mayoría de los casos, cuando los aceros al carbono y de baja aleación se encuentran en un entorno acuoso a $pH < 9$ y en ausencia de especies inhibidoras no se produce la pasivación. Se podría analizar la disolución anódica para una condición libre de oxígeno o para una condición con contenido de oxígeno. El mecanismo de disolución del hierro, según la condición, varía como función del pH y no está resuelto completamente. Las complicaciones se deben a que el mecanismo es influenciado por ciertos factores como la naturaleza de los aniones presentes en la solución. (Cottis, y otros, 2010)

En el caso de corrosión en ácido desgasificado la secuencia de reacción es la siguiente:



La absorción de agua ocurre inicialmente en la superficie del hierro, y se transfiere el primer electrón dando lugar a la formación de un intermedio transitorio ($FeOH_{ads}$). El siguiente paso es la transferencia de un segundo electrón que forma el estado estable de oxidación del hierro (Fe^{+2}) y se considera determinante de la velocidad. (Cottis, y otros, 2010)

Para el caso de corrosión en solución neutral o ácida con el máximo contenido de oxígeno, los iones ferrosos son oxidados por el oxígeno disuelto en la solución y como producto se forma $FeO(OH)$.



Cabe destacar que pueden formarse otros productos como óxidos/hidróxidos. Si los productos precipitan cerca de la superficie del metal, el óxido tenderá a acumularse en el hierro, pero no lo hará de forma ordenada e impermeable. De esta forma, las capas de óxido formadas solo proporcionan una restricción de difusión para la corrosión del hierro y del acero, y no logran la pasivación del metal. (Cottis, y otros, 2010)

Si bien diferentes reacciones catódicas pueden ocurrir simultáneamente en la superficie de un metal, las más comunes son la evolución del hidrógeno y la reducción del oxígeno. En las

siguientes reacciones se muestra la evolución del hidrógeno y la reducción del oxígeno en soluciones ácidas. (Committee, ASM Handbook - Volume 13A Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, 2013)



Para resumir este proceso, puede decirse que la corrosión ocurre cuando el metal sólido se oxida formando iones metálicos cargados positivamente en solución. Esto ocurre en áreas denominadas ánodos. Los electrones en exceso pasan a través del metal a áreas de superficie llamadas cátodos, donde se eliminan a través de una reacción de reducción. El reactivo o solución debe contener una especie que se pueda reducir en el cátodo y, además, contener iones capaces de completar el circuito eléctrico entre ambas áreas. Una corriente fluye en la solución del ánodo al cátodo, y la fuerza impulsora para que esto ocurra es la diferencia en los potenciales eléctricos de cada reacción. (Davis, 2000)

2.1.5. Microscopía electrónica de barrido: técnica EBSD

El microscopio electrónico de barrido (SEM: *Scanning Electron Microscope*) es uno de los más utilizados para la investigación de las microestructuras de los materiales ya que puede obtener imágenes y analizar diferentes muestras. Debido al bombardeo de electrones, se genera una gran variedad de señales (electrones secundarios, electrones retro dispersados, rayos X característicos y radiación de onda en la región ultravioleta y visible del espectro) que pueden usarse para la caracterización de materiales (Committee, 1992). Para el análisis cuantitativo de los granos y bordes de grano de una microestructura es frecuente utilizar la técnica de EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*), que puede adaptarse a un SEM. (Humphreys, 2001)

La técnica EBSD es utilizada para estudiar aspectos cristalográficos de los materiales mono y policristalinos. Se puede obtener información acerca de la textura, funciones de distribución de orientación, tamaño promedio y distribución del tamaño de grano, tipo y cantidad de fases, desorientación entre dos o más grano, etc (Grajales, 2010). El requerimiento básico es un microscopio electrónico de barrido y un sistema EBSD. La Figura 5, muestra los componentes principales de un EBSD. El hardware de adquisición del EBSD comprende una cámara CCD sensible, y un sistema de procesamiento de imágenes para promediar patrones y restas de fondo. El software de adquisición controla: la adquisición de los datos, resuelve el patrón de difracción y guarda los resultados. Otro software es necesario para analizar, manipular y mostrar los datos. (Humphreys, 2001)

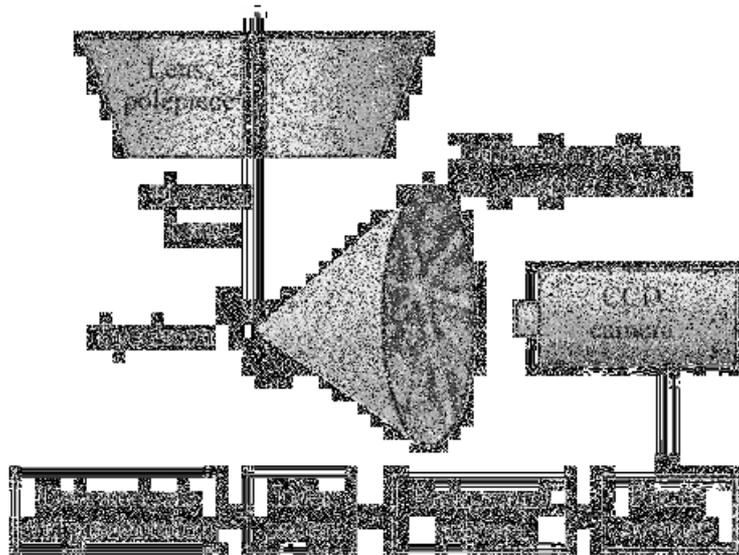


Figura 5. Diagrama esquemático de un sistema EBSD. (Humphreys, 2001)

Este sistema se basa en la adquisición de patrones de difracción, conocidos como patrones de Kikuchi, y están directamente relacionados con la estructura reticular de la red cristalina del material analizado (Grajales, 2010). Por lo tanto, las bandas de difracción que se observan dependen de la estructura cristalográfica de la muestra y de la orientación cristalina local (Humphreys, 2001). Son bandas de alta intensidad obtenidas por la difracción de los electrones retro dispersados que se obtienen cuando un haz de electrones impacta la superficie del material en estudio. Estos electrones interactúan con los átomos ubicados en los planos atómicos favorecidos por la ley de Bragg haciendo que muchos sufran una difracción (Grajales, 2010). En la Figura 6 se observa un patrón típico de EBSD a través del cual pueden apreciarse las líneas o bandas de Kikuchi.

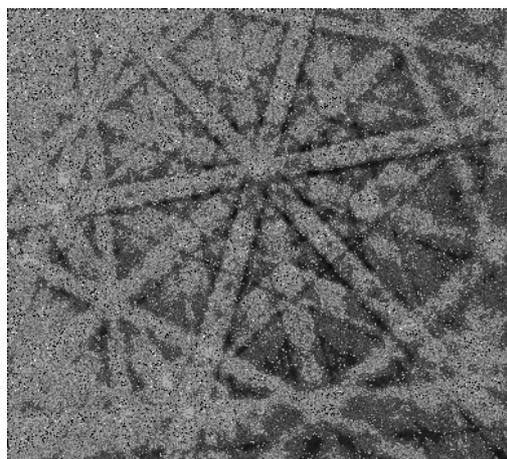


Figura 6. Patrón de Kikuchi obtenido para el cadmio. (Schwartz, Kumar, Adams, & Field, 2009)

Estos patrones se relacionan con el material estudiado de la siguiente manera: el patrón obtenido refleja la simetría del retículo cristalino; el ancho y la intensidad de las bandas está directamente relacionado con el espacio atómico de los planos cristalinos; y además, los ángulos entre las bandas se relaciona con los ángulos entre los planos del retículo cristalino. (Grajales, 2010)

La muestra debe colocarse dentro de la cámara del SEM con una inclinación entre 70° y 75° con respecto al haz de electrones incidentes. Esta inclinación tiene por objetivo disminuir el recorrido de los electrones y la fracción de electrones absorbidos por la muestra, facilitando la difracción de electrones retro dispersados que salen desde la superficie impactada y llegan a una pantalla de fósforo puesta al final de la cámara CCD. Se selecciona un área de la muestra que suele medir desde unas pocas micras hasta algunos milímetros, y puede ser identificada mediante indentaciones. El barrido se realiza punto a punto y dependiendo de los parámetros de barrido seleccionados, y el tipo de sistema de adquisición y procesamiento de datos, la obtención de información puede ser más rápida o más lenta. (Grajales, 2010)

Los electrones retro dispersados forman dos conos de difracción, y cada banda o par de líneas representa un plano cristalográfico en particular. Los conos que se forman tienen una apertura de entre 2° y 4° , y cuando interceptan la pantalla originan dos segmentos hiperbólicos, conocidos como las líneas de Kikuchi (Figura 7). La indexación de patrones puede realizarse de forma automática por medio de un software o manualmente por el usuario. El sistema identifica las líneas del patrón, los bordes y los ángulos entre ellas, y calcula su posición usando la transformada o espacio de Hough. La función de la transformada es convertir los bordes de las líneas en puntos de ese espacio y compararlos con patrones teóricos. Estos patrones teóricos se encuentran en la base de datos del software y corresponden al sistema de planos que difractan en el sistema cristalino que se está estudiando. (Grajales, 2010)

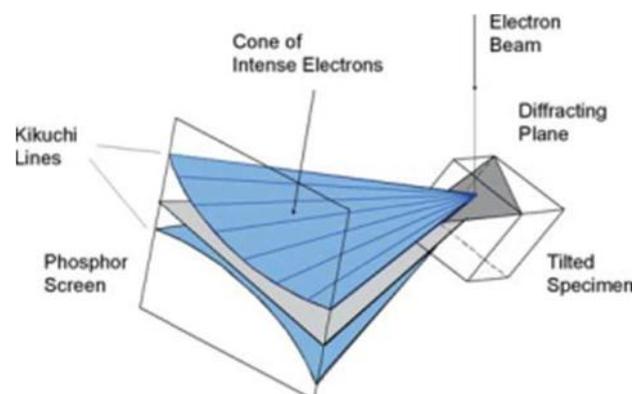


Figura 7. Esquema de la generación de líneas de Kikuchi. (Schwartz, Kumar, Adams, & Field, 2009)

En conclusión, el patrón de EBSD es una forma del patrón de Kikuchi que se ve en la distribución angular de los electrones retro dispersados emitidos por un cristal en el que se enfoca un haz de electrones incidente (Humphreys, 2001). Siendo que cada grano tiene una orientación cristalográfica distinta, es posible identificar cada grano y generar un mapa con las orientaciones cristalográficas de la superficie estudiada.

2.1.6. Estado del arte: Revelado del borde de grano austenítico

El revelado del borde de grano de austenita primaria es una temática de gran relevancia en la industria y en los estudios metalúrgicos debido a la importante influencia en la microestructura y propiedades de un acero. Es un estudio que se encuentra en constante desarrollo ya que todo el tiempo se incursiona en nuevas técnicas y formas de revelado.

Para este trabajo se consultó en una gran cantidad de fuentes para establecer y experimentar distintos procedimientos. La Tabla 1 muestra los reactivos más utilizados para el revelado de los PAGs. Se detalla su composición y los usos típicos. Se obtuvieron de bibliografía³ y fueron los testeados en los aceros utilizados para este proyecto.

Tabla 1. Reactivos químicos con su composición y usos típicos

Reactivo	Composición	Usos típicos
Reactivo Vilella	1g ácido pícrico; 5ml ácido clorhídrico (concentrado); 100 ml etanol	Delinea los límites PAGs en aceros martensíticos y templados. (Funciona mejor cuando la martensita es templada entre 300 y 500°C)
Disulfito de sodio	8-20g disulfito de sodio diluido en 100ml de agua (10g usados)	Usado para oscurecer martensita y resaltar los límites PAGs en aceros templados
Reactivo CrO₃	10g CrO ₃ ; 50g NaOH; 1.5g ácido pícrico; 100ml agua destilada	Revela los límites PAGs en muestras de diferentes tipos de acero
Reactivo Winstead	Parte A: 2g ácido pícrico; 10ml etanol Parte B: 200ml agua; 5ml tensoactivo*	Usado para delinear los límites PAGs
Bechet-Beaujard (ácido pícrico saturado)	10g ácido pícrico; 100ml agua; 1g tensoactivo*	Para revelar los límites PAGs en una estructura completamente martensítica

* tridecibenceno sulfonato de sodio (40% solución)

³ (Bramfitt & Benscoter, 2002) (Zhang & Guo, 1993)

En algunos casos, los reactivos incluyen agentes tensoactivos o surfactantes, que son sustancias que cambian marcadamente la energía superficial de superficies líquidas o sólidas influenciando las interacciones interfaciales. Son frecuentemente usados en los reactivos químicos en pequeñas cantidades para modificar la velocidad o la selectividad de ataque, por ejemplo, promueven la delineación de bordes de granos en aceros. Existe una amplia variedad de agentes tensoactivos en el mercado, pero para el revelado del borde de grano de austenita primaria el más usado o que mejor resultados proporcionó fue el tridecibenceno sulfonato de sodio. Según un estudio realizado con cinco tensoactivos agregados a tres reactivos para revelar cuatro aceros con diferente microestructura, el aumento en la cantidad de agente tensoactivo puede tener varios efectos: gran mejora en el revelado hasta una concentración máxima, y sin mejoras con un mayor agregado; leve mejora en el revelado con un máximo, y detrimento al continuar aumentando la cantidad; pequeño efecto o ninguno; y toda cantidad resulta perjudicial. (Voort G. F., 1995)

El reactivo químico con mayor éxito para el revelado del grano de austenita primaria en aceros endurecidos es la solución Bechet-Beaujard, compuesta por una solución acuosa saturada en ácido pícrico con adición de agente tensoactivo. Además, es el reactivo más usado en aceros aleados de medio y alto carbono si el contenido de fósforo es muy bajo (Zhang & Guo, 1993), aunque también se han obtenido buenos resultados en presencia de fósforo en bordes de grano (Voort G. F., 2010). La adición de un agente tensoactivo ayuda a disminuir el revelado de la matriz favoreciendo la delineación de los bordes de grano; y el agregado de ácido clorhídrico supera las dificultades encontradas para revelar el borde de grano en aceros martensíticos o bainíticos con contenido de carbono menor al 0,3% o con contenido de fósforo menor al 0,01%. A medida que aumenta el contenido de carbono en el acero, menor es la cantidad de HCl que se requiere en la solución. (Voort G. F., 2010) (Brewer, Erven, & Krauss, 1991). Además, filtrar la solución luego de prepararla puede reducir la corrosión localizada como el picado, y un pulido leve posterior al ataque puede eliminar cualquier defecto extraño de ataque entre los granos y resaltar el delineado de los bordes de grano. (Voort G. F., 2010) Adicionalmente, el procedimiento de volver a pulir y realizar nuevamente el ataque químico acentúa los bordes de grano de los aceros con estructura martensítica. También se propone realizar el ataque químico en ultrasonido para proveer agitación. Según la intensidad del delineado que se logre en esta primer parte, se puede pulir la muestra para eliminar el revelado de la matriz y repetir el ataque, hasta conseguir un delineado adecuado para realizar correctamente las técnicas de medición. Este método se ensayó en aceros endurecidos, y la combinación de pulir y volver a atacar puede ser beneficiosa para generar un mayor contraste entre el borde de grano y la matriz, y realizar más fácilmente ciertas mediciones. (Brewer, Erven, & Krauss, 1991)

En general, los aceros aleados de muy bajo contenido de carbono, con microestructura martensítica, son muy difíciles de revelar con cualquier reactivo. En casos donde el ataque con ácido pícrico no produce resultados satisfactorios, se han testeado otros reactivos, por ejemplo, a base de CrO_3 , NaOH , y ácido pícrico. Esta solución acuosa se utilizó a una temperatura de 120-130°C con tiempos de ataque variantes entre los 15 y 60 minutos según el acero. Este reactivo resultó exitoso para revelar el PAG en aceros al carbono, aceros aleados (incluso para aleaciones con $\text{Si} > 1\%$), y aceros con alto contenido de carbono y cromo con diferentes microestructuras. (Zhang & Guo, 1993)

Otra alternativa, ensayada en tres aceros micro aleados de medio carbono con distintas cantidades de vanadio y titanio, consistió en realizar diversos tratamientos térmicos a los aceros y luego atacarlos químicamente con varios reactivos térmicos. También se probó la realización de un revelado térmico. La combinación de tratamiento térmico y ataque químico resulta exitosa para algunos de los aceros en determinadas condiciones de austenización. El ataque térmico fue el procedimiento más exitoso para los tres tipos de aceros en todas las condiciones de austenización en los cuales ningún otro método resultó satisfactorio. Se determinó que el método más adecuado para revelar los PAGs en los aceros micro aleados es el revelado térmico. (C. García de Andrés, 2001)

En conclusión, de toda la información obtenida del conjunto de artículos y bibliografía consultada puede decirse que el revelado del borde de grano de austenita primaria resulta en una tarea de gran dificultad. El revelado depende de la composición química, los tratamientos térmicos realizados y por ende de la microestructura del acero. Todas las recomendaciones aportadas por los artículos fueron utilizadas para lograr un resultado exitoso.

2.1.7. Análisis de imágenes: Segmentación

Una imagen se caracteriza por tener una gran cantidad de información útil, entenderla y extraer información de ella es una tarea muy importante (Yuheng & Hao). El procesamiento de imágenes es el conjunto de técnicas y procesos para resaltar esa información contenida, usando la computadora como herramienta principal. Es un área de investigación muy importante y está relacionada con el procesamiento digital de señales. Este procesamiento de imágenes utiliza un gran número de técnicas de las matemáticas puras y aplicadas (Domínguez Torres, 1996). Algunas de las herramientas más utilizadas se explican en la sección **Procesamiento de imágenes con ImageJ** del **ANEXO**. Una función empleada tanto para la investigación como en la industria, es la segmentación, de la cual se hablará en los próximos párrafos.

El uso general del análisis de imágenes es cuantificar aspectos morfológicos de imágenes obtenidas mediante metalografía óptica, microscopía de barrido electrónico, y microscopía de transmisión electrónica. Las aplicaciones más usadas son: determinación cuantitativa del tamaño y forma del grano, y área de borde de grano por unidad de volumen para metales de una fase y cerámicos; determinación cuantitativa de fracciones volumétricas de segunda fase, tamaño de área interfacial por unidad de volumen para metales multifásicos y cerámicos; y determinación cuantitativa de la distribución de tamaño de partículas en polvos; entre otras aplicaciones. (Committee, ASM Handbook - Volume 10: Materials Characterization, 1992)

La segmentación de imágenes es el proceso de dividir una imagen en múltiples regiones o segmentos homogéneos (Arganda-Carreras, y otros, 2017). Es de gran utilidad cuando se tiene interés en ciertas áreas de una figura que tienen las mismas características (Yuheng & Hao). Hay muchos algoritmos de segmentación utilizados, por ejemplo: *Threshold Segmentation*, *Regional growth segmentation*, *Edge detection Segmentation*, *Segmentation based on clustering*, y *Segmentation based on weakly-supervised learning in CNN*, entre otros (Yuheng & Hao). Muchos de los métodos tradicionales de segmentación se basan en la intensidad y las relaciones espaciales de los píxeles. No obstante, se utiliza mucho más conocimiento cuando la segmentación se realiza de forma manual. Por esta razón, en los últimos años, se han desarrollado métodos de aprendizaje entrenables que incluyen todo el conocimiento en el proceso de segmentación y mejoran su precisión. Un software de código abierto, usado en este proyecto, es *Trainable Weka Segmentation (TWS)*. Este software combina el popular kit de herramientas del procesamiento de imágenes Fiji⁴ con los algoritmos de aprendizaje automático de última generación proporcionados en la última versión del kit de herramientas de procesamiento de datos y aprendizaje automático *Waikato Environment for Knowledge Analysis (WEKA)*. (Arganda-Carreras, y otros, 2017)

En el caso del presente proyecto, se busca lograr segmentar los bordes de grano de la austenita primaria y obtener valores de los granos como el diámetro medio, el factor de forma, y la relación de ancho. Si este proceso se logra automatizar, los procesos de segmentación resultarían más fáciles y se ganaría tiempo en el análisis de los datos, lo que es fundamental en el día a día de la industria.

⁴ Fiji: paquete de procesamiento de imágenes de código abierto basado en ImageJ.

2.2. Objetivos

2.2.1. Objetivos generales

Dentro de los objetivos generales se encuentran aquellos que aportan una visión global del proyecto:

- Realizar un intercambio con la posibilidad de estudiar y trabajar en un país extranjero.
- Trabajar en un proyecto de investigación de interés, tanto universitario como industrial.
- Aplicar los conocimientos adquiridos durante la carrera, principalmente en la materia Propiedades Estructurales I, a problemas concretos de la industria.
- Profundizar los conocimientos sobre metalurgia, y en particular sobre metalurgia de aceros, referida a relevamiento de microestructuras, tratamientos térmicos y solidificación.
- Integración personal a un grupo de investigación y desarrollo, a fin de ganar experiencia sobre la metodología de trabajo, las técnicas aplicadas, las limitaciones habitualmente existentes en el sistema nacional de investigación y desarrollo, tanto en lo referido a disponibilidad de medios económicos como técnicos, y conocimiento de las dificultades propias de la integración a un grupo de trabajo en el que participan técnicos y profesionales.
- Tomar conciencia acerca de las diferencias entre los niveles de precisión manejados en la industria y los del ámbito de la investigación científica.
- Entender los fenómenos que ocurren durante el ataque químico con el fin de optimizar el revelado de granos austeníticos.

2.2.2. Objetivos específicos

Estos objetivos hacen referencia al propio trabajo realizado en la universidad y en la industria:

Trabajo en la universidad:

- Estudiar los parámetros que influyen en el ataque químico.
- Registrar el revelado de la microestructura en tiempo real a través de un video utilizando una celda de flujo y microscopio.
- Registrar y analizar parámetros como temperatura, conductividad, cantidad de oxígeno y pH sobre el reactivo.

- A partir del análisis de las variables estudiadas en los ensayos, definir las condiciones convenientes para un ataque químico que permita revelar adecuadamente el borde de grano de austenita primaria.

Trabajo en la industria:

- En base a un reactivo proporcionado por la empresa, encontrar las condiciones adecuadas del ataque químico para delinear correctamente los bordes de grano de austenita primaria.
- Dentro de las condiciones, estudiar: la cantidad y tipo de agente tensoactivo conveniente, la cantidad de ácido clorhídrico a incorporar, el tiempo de ataque óptimo, la temperatura, y la conveniencia de realizar un pulido posterior al revelado.
- Lograr revelar los bordes de grano de forma definida para luego realizar una segmentación y medición del grano, tareas útiles en la industria.

CAPÍTULO 3

3. Metodología experimental

3.1. Materiales

3.1.1. Acero 1

Las muestras otorgadas por la universidad fueron de un acero de baja aleación templado con 5% de Ni, cuya composición exacta se muestra en la Tabla 2. Las cinco muestras, de exactamente igual composición, se nombraron con las letras LC acompañadas del número 1 al 5.

Tabla 2. Composición química Acero 1. (% en masa)

C%	Si%	Mn%	Cr%	Ni%	Mo%	S%	P%	Cu%
0,45	0,22	0,82	0,31	5,15	0,08	0,03	<0,001	0,08

Previo al temple, el acero fue sometido a un proceso de laminación en caliente. El estado metalúrgico final de las muestras corresponde a un acero templado.

3.1.2. Acero 2

Las muestras otorgadas por la acería Dillinger fueron de aceros de muy baja aleación. Su composición exacta se desconoce, pero se encuentran aleados principalmente con Nb, y algunos elementos como Al, Cu, Ni y Cr en un 0,03-0,04 % en masa. Se trabajó con aceros de distinto contenido de carbono, su nomenclatura se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3. Nomenclatura de los Aceros 2 utilizados

Muestras	Contenido de carbono (% en masa)
Muestra A	0,080
Muestra B	0,057
Muestra C	0,101

Estos aceros fueron sometidos al siguiente tratamiento térmico: precalentamiento del horno a 1200°C, 1h de calentamiento de la muestra, enfriamiento en agua con el objetivo de obtener una microestructura martensítica. Por lo tanto, el estado metalúrgico de las muestras corresponde a un acero templado.

3.2. Preparación metalográfica

3.2.1. Corte

Las muestras otorgadas tanto por la universidad como por la empresa fueron entregadas ya cortadas.

3.2.2. Montaje

En el caso del Acero 1, otorgado por la universidad, las muestras fueron montadas mediante el moldeo por compresión (Figura 8). El procedimiento realizado fue el siguiente: la muestra se colocó boca abajo sobre el pistón inferior del cilindro, la resina fenólica (baquelita) se vertió sobre la muestra y el pistón superior se colocó dentro del cilindro. Se aplicaron tanto calor como presión.



Figura 8. Muestras de Acero 1 montadas en resina

Las muestras del Acero 2 fueron utilizadas sin montaje, las mismas poseían un tamaño de 20x20x20 mm aproximadamente.

3.2.3. Desbaste y pulido

Las Tabla 4 y Tabla 5, muestran el procedimiento utilizado para llevar a cabo el desbaste y pulido de cada una de las muestras. Las muestras del Acero 1 fueron pulidas de manera automática mientras que las del Acero 2 fueron de forma manual. En ambos casos se utilizó maquinaria Struers⁵. En las tablas se destaca el tipo de papel o disco utilizado, indicando su

⁵ Struers Ensuring Certainty: maquinaria y accesorios para preparación metalográfica (<https://www.struers.com/>)

finura, y el tiempo que se requirió para cada etapa. Entre cada cambio de disco, las muestras fueron limpiadas, primero con agua y luego con isopropanol o etanol, y por último secadas con aire comprimido.

En el caso del Acero 2, los tiempos pudieron sufrir variaciones, dependiendo de la muestra. Esto se debe a que el pulido fue de forma manual, y no se puede asegurar que la presión aplicada a cada una de las muestras fuera la misma.

Tabla 4. Procedimiento de desbaste y pulido Acero 1

Acero 1 – Discos y tiempos utilizados	
Desbaste	Pulido
P80 – 30s	6 μm – 10min
P180 – 30s	3 μm – 5min
P320 – 60s	1 μm – 5min
P600 – 60s	OPS – 120s*
P1200 – 180s (cambio de papel a los 90s)	
P2500 – 90s (solo en muestras para EBSD)	

*OPS: 60s de pulido con la solución de OPS⁶, adicionándola cada 15s, luego 60s de pulido con agua sin ejercer presión. Total de 120s de pulido. Procedimiento manual.

Tabla 5. Procedimiento de desbaste y pulido Acero 2

Acero 2 – Discos y tiempos utilizados	
Desbaste (Discos MD-Piano)	Pulido
220 – 60s	MD-Dac 3 μm – 120s
600 – 60s	MD-Nap 1 μm – 120s
1200 – 60s	OP-AN MD-Chem – 120s*
2000 – 60s	
4000 – 60s	

*OP-AN: 60s de pulido con la solución MasterPrep⁷, adicionándola cada 15s, luego 60s de pulido con agua sin ejercer presión. Total de 120s de pulido.

3.3. Ensayos y variables a controlar

3.3.1. Acero 1

3.3.1.1. Selección del ataque químico adecuado

La Tabla 6 muestra los reactivos químicos (nombre y composición) con su correspondiente temperatura y tiempo de ataque para el caso del Acero 1.

⁶ OPS: suspensión de alúmina

⁷ MasterPrep: suspensión de alúmina sol-gel (0,05 μm)

Tabla 6. Ataques químicos para acero 1

Reactivo	Composición	Temperatura	Tiempo de ataque
Reactivo Vilella	1g ácido pícrico; 5ml ácido clorhídrico (concentrado); 100 ml etanol	T _{amb}	~ 1 min
Disulfito de sodio	8-20g disulfito de sodio diluido en 100ml de agua (10g usados)	T _{amb}	~ 1 min
			~ 2 min
Reactivo CrO₃	10g CrO ₃ ; 50g NaOH; 1.5g ácido pícrico; 100ml agua destilada	100°C	15 min
Reactivo Winstead	Parte A: 2g ácido pícrico; 10ml etanol Parte B: 200ml agua; 5ml tensoactivo*	67°C	1 min 40 s
Bechet-Beaujard (ácido pícrico saturado)	10g ácido pícrico; 100ml agua; 1g tensoactivo*	T _{amb}	15 min
		50°C	1 min 30 s
			2 min 30 s

*tridecibencenosulfonato de sodio (40% solución)

Una vez obtenidas las microestructuras con los reactivos mencionados, se seleccionaron dos de ellos, reactivo Winstead y solución Bechet-Beaujard, con los cuales se obtuvieron los mejores resultados. Para verificar que realmente se revelaron los bordes de grano de austenita primaria se realizó una correlación a través de EBSD (los detalles de esta técnica serán mencionados más adelante).

3.3.1.2. Celda de flujo utilizada en los ensayos

Para estudiar el efecto de las variables de control (tiempo, temperatura, reactivo, y oxígeno disuelto) en el revelado, se utilizó una celda flujo en conjunto con un microscopio óptico (Keyence con un ocular VH-Z250R⁸), de forma de obtener un video en tiempo real del ataque químico. La configuración se muestra en la Figura 9. La celda, diseñada en el instituto de materiales funcionales, de la Universidad de Saarland, está construida de PVC y posee una ventana de vidrio transparente de espesor menor a 500 micrones, de forma de minimizar la distorsión de la imagen. La muestra se coloca dentro de la celda, ubicada debajo del ocular del microscopio, y se enfoca acorde a las inclusiones presentes. Luego, la solución circula a través de la celda con la ayuda de una bomba y se filma el ataque. En el momento en que la solución comienza a circular es necesario corregir el enfoque.

⁸ Keyence (<https://www.keyence.com.mx/products/microscope/>)



Figura 9. Configuración utilizada: microscopio y celda de flujo

3.3.1.3. Variables a controlar

Una vez definidos los ataques químicos adecuados para el objetivo, se analizaron las variables a controlar. De acuerdo con la teoría sobre el ataque químico mencionada en el **CAPÍTULO 2**, las variables más influyentes son la temperatura, cantidad de O_2 , pH y conductividad. En este trabajo, la conductividad y el pH se registraron, pero no se controlaron, mientras que la temperatura y el oxígeno disuelto inicial fueron medidos y controlados.

Dado que la temperatura es una variable que afecta la cinética de corrosión y puede controlarse, se decidió estudiar su efecto para encontrar un valor óptimo.

Otra de las variables que se controló fue la cantidad inicial de oxígeno disuelto. Para ello, se evaluaron dos condiciones, la de máxima y mínima solubilidad de oxígeno. Es decir, la solución con oxígeno al 100% de su solubilidad a la temperatura de trabajo y removiendo el oxígeno para obtener la mínima concentración posible. Para remover el oxígeno de la solución se utilizó la configuración de la Figura 10. La solución fue burbujeadada con Ar durante aproximadamente 20 minutos (Figura 10A), y el contenedor por 15 minutos (Figura 10B).

En la condición de máxima solubilidad se trabajaron 3 temperaturas: 35, 40 y 45°C. En el caso del reactivo Winstead se utilizaron las muestras LC1 y LC2, del mismo material, y se realizó para ambas muestras un ensayo a cada temperatura indicada.

En el caso de la solución de Bechet-Beaujard, se consideraron las temperaturas mencionadas, y se utilizó la muestra LC1 para realizar los ensayos. Para cada temperatura, se repitieron al menos dos veces para asegurar resultados congruentes. Con el objetivo de comparar resultados y confirmar que no cambian con la muestra, se utilizó la muestra LC2, y se realizaron los ensayos para la temperatura de 35°C. Antes de colocar las muestras en la celda, las mismas fueron pulidas con OPS durante 1 minuto, con el objetivo de eliminar cualquier resto de oxidación.

Se determinaron los siguientes tiempos obtenidos de los videos:

- Inicio de ataque: observación de picado en las inclusiones y bordes de grano levemente delineados.
- Tiempo óptimo de ataque: bordes de grano bien definidos, cerrados en lo posible y subestructura no muy marcada.
- Sobre ataque: bordes de granos más gruesos y subestructura muy revelada.

Es importante mencionar que estos tiempos son relativos según el criterio de cada observador.

La conductividad y temperatura se midieron durante todo el ensayo. Para el pH se tomaron 10 mediciones cada 5 segundos al inicio y final del ensayo. Para la cantidad de oxígeno también se tomaron 10 mediciones cada 5 segundos al inicio, medio y final del ensayo. Estas mediciones se realizaron a través del instrumento Hanna edge⁹. En el **ANEXO** se detalla la calibración y mediciones que realiza el instrumento.

⁹ Hanna edge: pHmetro innovador, mide pH, oxígeno disuelto, conductividad y temperatura mediante electrodos digitales. (<http://www.hannaarg.com/>)

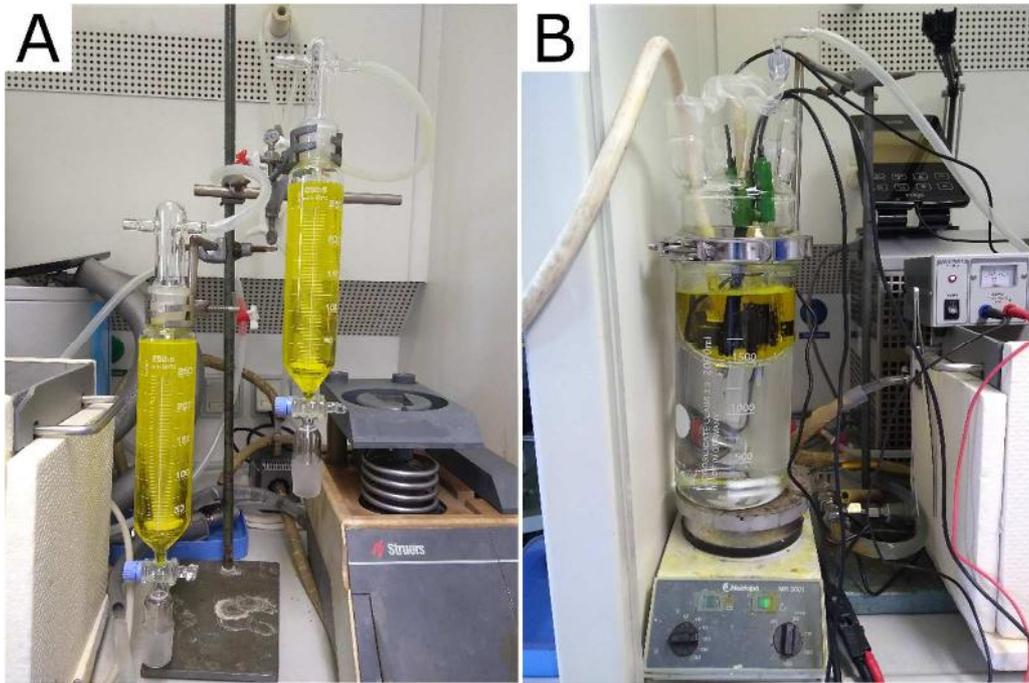


Figura 10. Configuración utilizada para: A: remover el oxígeno de la solución; B: remover el oxígeno del contenedor

3.3.2. Acero 2

3.3.2.1. Ataque químico y variables a analizar

Los ensayos del acero 2 se realizaron en el laboratorio de la empresa. Solo se permitió el uso de una solución preparada de Bechet-Beaujard (4% de ácido pícrico saturado) debido a que la empresa no cuenta con permiso para almacenar o manipular ácido pícrico. Para el revelado se incorporó a la solución preparada un agente tensoactivo y ácido clorhídrico en distintas cantidades. Con el reactivo mencionado se realizaron los ensayos correspondientes.

Se evaluaron las siguientes opciones:

- Comparación entre el agente tensoactivo comercial Teepol y un detergente para vajilla
- Incremento de la temperatura
- Variación de cantidades de ácido clorhídrico, agente tensoactivo y tiempo de ataque
- Posición de la muestra durante el ataque (vertical u horizontal)
- Efecto de pulir con 1 μm y volver a atacar
- Efecto de pulir con OPAN
- Realización del ataque en el ultrasonido

En base a estas condiciones se seleccionó la mejor opción para el revelado de los granos que permitiera realizar su segmentación y caracterización morfológica.

3.3.2.1. Segmentación

Para la segmentación se utilizó la herramienta *Trainable Weka Segmentation* del programa ImageJ¹⁰. El objetivo principal de esta herramienta es la de entrenarla con distintas microestructuras para que luego, al colocar una nueva microestructura, identifique los bordes de grano y realice la segmentación por sí sola. Una vez realizada la segmentación con *Weka*, se procesaron las imágenes de tres formas distintas para comparar las diferencias en los parámetros obtenidos luego de la segmentación morfológica. El procesamiento de las imágenes realizado se detalla en la sección 4.2.3 Segmentación. Por último, se utilizó la segmentación morfológica con el plugin *MorphoLibJ*. Una vez finalizada la segmentación morfológica, se utilizó el software *AxioVision*¹¹ para superponer la imagen segmentada con la imagen de la microestructura original y así obtener parámetros como el diámetro, factor de forma y relación de ancho.

3.4. Caracterización metalográfica

Para la observación de las microestructuras reveladas mediante los ataques químicos se utilizó un microscopio óptico. Además, se correlacionaron los resultados obtenidos con dos de los ataques químicos con las medidas de EBSD para el Acero 1.

3.4.1. Microscopio óptico

Para registrar las microestructuras halladas luego de cada ensayo, se utilizaron microscopios ópticos verticales. En el caso de los ensayos realizados en la universidad y la empresa se emplearon microscopios Leica DM6000¹² y Zeiss Axio Imager Z2¹³ respectivamente.

¹⁰ ImageJ: software libre de procesamiento de imágenes (<https://imagej.nih.gov/ij/>)

¹¹ AxioVision: software para el procesamiento de imágenes, propio de la compañía Zeiss International

¹² Leica Microsystems (<https://www.leica-microsystems.com/es/>)

¹³ Zeiss Seeing beyond (<https://www.zeiss.com/corporate/int/home.html>)

3.4.2. Mediciones EBSD

Las mediciones EBSD se realizaron en un SEM/FIB Helios Nanolab 600 (FEI Company)¹⁴ equipado con un detector EDAX Hikari, siendo los datos registrados con el software OIM¹⁵ Data Collection v7, con una aceleración de voltaje de 20 kV y una intensidad de 11 nA. El área escaneada fue de 100x100 μm con un paso de 100 nm. Los resultados se procesaron previamente utilizando el software OIM y luego se realizó la reconstrucción del grano de austenita primario con ARPGE¹⁶ (REF).

Luego de atacar químicamente las muestras, se tomaron imágenes de la zona de interés usando vCD y detector ETD.

A partir de medidas de EBSD se realizó una reconstrucción de los granos austeníticos primarios. Para la reconstrucción se probaron dos relaciones de orientación entre el grano austenítico primario y el martensítico final: Greniger-Troiano (GT) y Kurdjumov-Sachs (KS). Estos resultados fueron correlacionados con los obtenidos a partir del revelado con Winstead y Bechet-Beaujard.

Para ello, primero se realizaron indentaciones a las muestras utilizadas para definir una zona de comparación entre los resultados de EBSD y las microestructuras después del ataque químico. Las indentaciones se realizaron aproximadamente en el centro de la muestra, a 100 μm formando un cuadrado con una dureza de 0,025 HV.

¹⁴ Thermo Fisher Scientific (<https://www.thermofisher.com/ar/es/home.html>)

¹⁵ OIM Analysis: técnica basada en la recolección automática y análisis de patrones EBSD

¹⁶ ARPGE: programa de computadora que reconstruye automáticamente los granos en base a los datos obtenidos del EBSD.

CAPÍTULO 4

4. Resultados y discusión

Este capítulo presenta los resultados encontrados en los ensayos realizados y su discusión. Se divide en dos grandes secciones que representan los resultados para los dos aceros ensayados.

4.1. Acero 1

4.1.1. Estudio de posibles reactivos para el Acero 1

Una vez relevados los posibles ataques químicos para el revelado del grano de austenita primaria, los mismos fueron evaluados y se obtuvieron las microestructuras correspondientes para cada uno de ellos. Las condiciones de ataque se detallaron en la Tabla 6.

4.1.1.1. Reactivo Villela

En la Figura 11 puede observarse una estructura completamente martensítica, en la cual no pudo ser revelado el borde de grano de austenita primaria.



Figura 11. Villela 200x, tiempo de ataque: 1 min aprox.

4.1.1.2. Disulfito de sodio

En este caso, se utilizaron dos tiempos diferentes de ataque (1 min y 2 min). Con el menor tiempo, la microestructura no se reveló correctamente, como puede verse en la Figura 12A. Con el doble de tiempo de ataque, puede identificarse la microestructura martensítica, Figura 12B. Sin embargo, ningún borde de grano de austenita fue revelado.

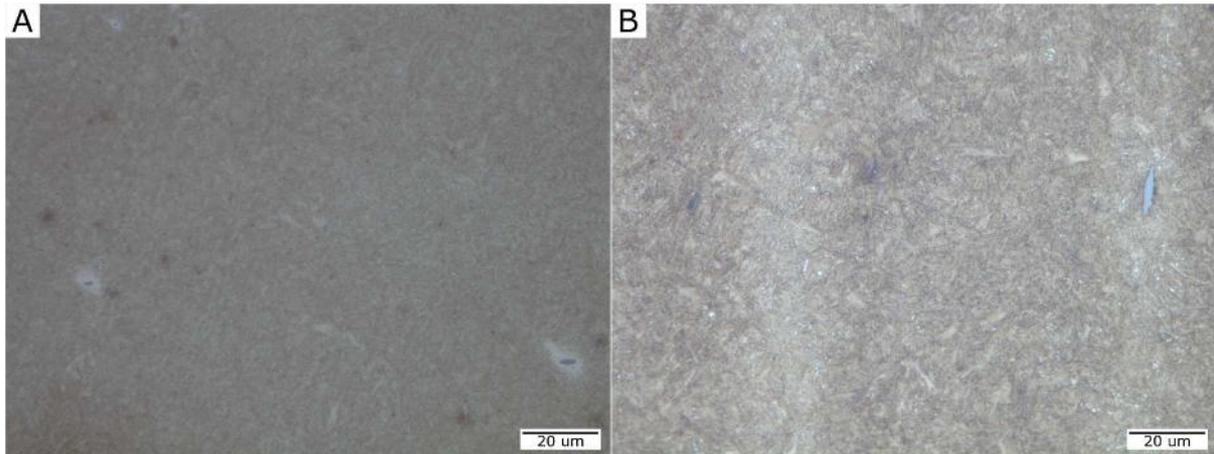


Figura 12. Disulfito de sodio 1000x; tiempo de ataque: A: 1 min aprox; B: 2 min aprox.

4.1.1.3. Reactivo CrO_3

Con este reactivo no se encontraron resultados exitosos para revelar el grano de austenita. Sólo puede observarse la estructura martensítica, tal como se muestra en la Figura 13. Cabe destacar que la temperatura para este reactivo se elevó a 100°C , debido a la información encontrada en bibliografía¹⁷.



Figura 13. Reactivo CrO_3 100°C 1000x; tiempo de ataque 15 min

4.1.1.4. Reactivo Winstead

Usando el reactivo Winstead a 67°C , se encontraron óptimos resultados. Se optó por aumentar la temperatura según lo planteado originalmente (T_{amb}), siguiendo la recomendación bibliográfica¹⁸. La Figura 14 muestra la microestructura encontrada a diferentes magnificaciones. Se puede observar claramente granos bien definidos de austenita primaria. Para confirmar esto se realizó un ensayo con EBSD. Los resultados se muestran en la sección siguiente.

¹⁷ (Zhang & Guo, 1993)

¹⁸ (Bramfitt & Benscoter, 2002)

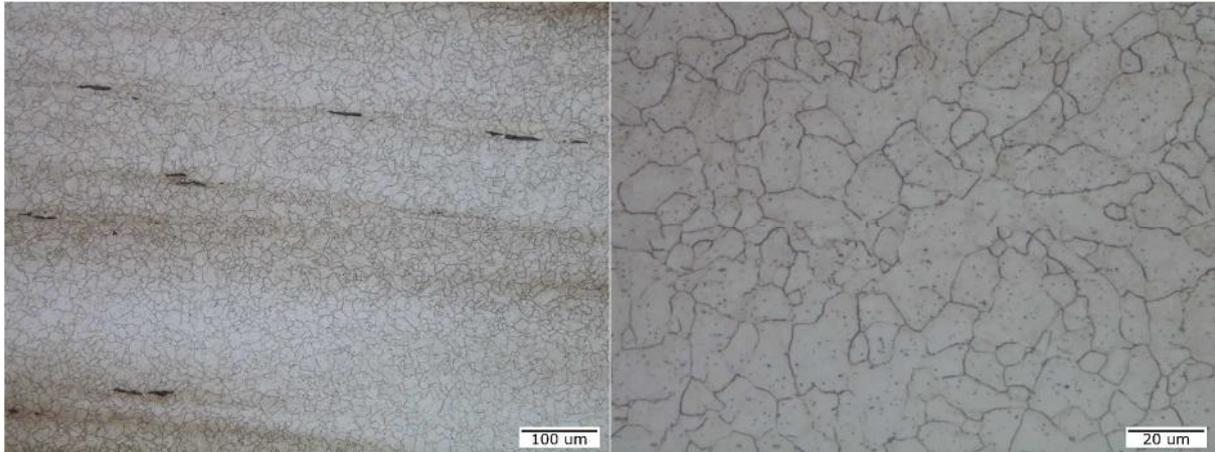


Figura 14. Reactivo Winstead 67°C; tiempo de ataque 1 min 40 s. 200x y 1000x respectivamente

4.1.1.5. Bechet-Beaujard

En primera instancia, la solución de Bechet-Beaujard fue usada a temperatura ambiente (Figura 15). Se encontraron buenos resultados, logrando revelar el borde de grano de austenita de manera parcial, pero el tiempo de ataque fue elevado. Aumentando la temperatura, el tiempo de ataque fue reducido considerablemente, de 15 minutos a 1 minuto, y el borde de grano se reveló de forma más marcada (Figura 16A). Con un tiempo de ataque de 2 minutos 30 segundos (Figura 16B), se pueden observar no solo los granos de austenita, sino también la estructura martensítica. Los resultados obtenidos fueron correlacionados con medidas de EBSD según se detalla en la siguiente sección.

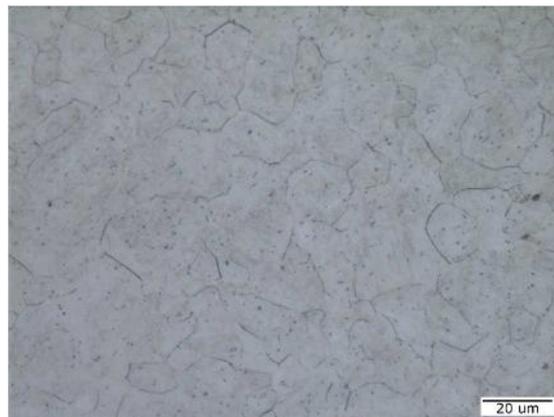


Figura 15. Bechet-Beaujard T_{amb} ; tiempo de ataque: 15 min. 1000x

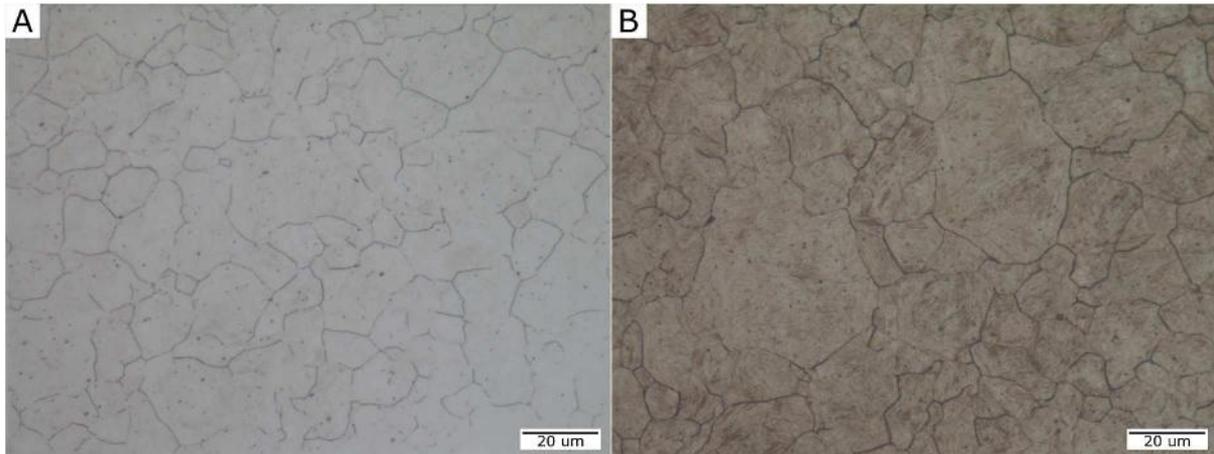


Figura 16. Bechet-Beaujard 50°C, tiempo de ataque: A: 1 min 30 s; B: 2 min 30 s. 1000x

4.1.2. Correlación entre revelado químico y EBSD

En la siguiente sección se muestran las imágenes que representan las reconstrucciones ARPGE para las dos relaciones de orientación consideradas. Estas imágenes se superpusieron con las microestructuras obtenidas con los dos reactivos más exitosos (Winstead y Bechet-Beaujard) con el objetivo de comparar y verificar los resultados obtenidos por las 2 orientaciones consideradas.

4.1.2.1. Reactivo Winstead

La Figura 17 A y B muestran los resultados de los ensayos EBSD realizados sobre un área marcada por las indentaciones de aproximadamente $100 \times 100 \mu\text{m}$ ($0,01 \text{ mm}^2$). En estas imágenes se observan las reconstrucciones de la microestructura para las relaciones de orientación GT y KS (A y B respectivamente). Luego de realizar las medidas de EBSD en el área, se atacó químicamente la muestra LC1 con el reactivo Winstead a 65°C por un minuto, y se observó la microestructura mediante microscopía óptica. La Figura 17C y Figura 17D muestran la superposición entre la microestructura revelada y la reconstrucción GT y KS, respectivamente. Las flechas indican zonas en las cuales la reconstrucción no se ajusta a la microestructura original, ya sea por falta o exceso de ciertos bordes de grano. No se distinguen grandes diferencias entre ambas reconstrucciones, y se dificulta seleccionar una única reconstrucción que se ajuste a la microestructura original. Esto se debe a que hay áreas en las cuales una reconstrucción se ajusta mejor que la otra, y viceversa. Sin embargo, luego de un análisis detallado entre ambas relaciones de orientación, se concluyó que la más adecuada para la representación de la microestructura original fue la GT

Para el análisis entre las reconstrucciones y su comparación con la microestructura revelada se utilizaron programas como Fiji e Inkscape¹⁹.

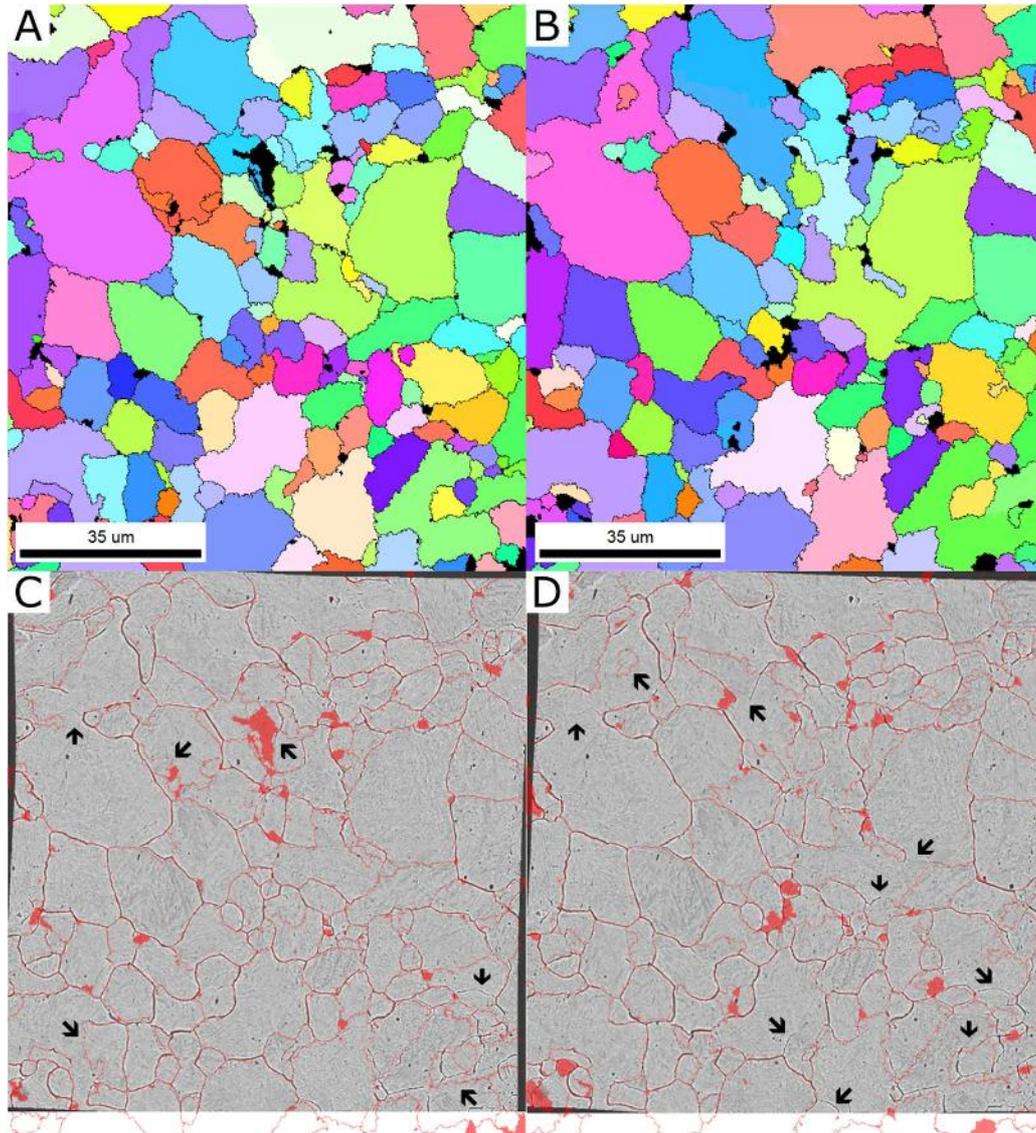


Figura 17. A:Reconstrucción para orientación GT. B:Reconstrucción para orientación KS. C:Superposición entre la microestructura y la orientación GT. D:Superposición entre la microestructura y la orientación KS

4.1.2.2. Solución Bechet-Beaujard

En la Figura 18 A y B se presentan los resultados de los ensayos EBSD, donde se observan las reconstrucciones para la relación de orientación GT y KS respectivamente. En este caso, luego de las mediciones con EBSD, se atacó químicamente la muestra LC2 con la solución Bechet-Beaujard a 50°C durante 5 minutos 20 segundos. El ataque reveló los bordes de grano de austenita primaria, no muy definidos, y también la estructura martensítica, lo que dificultó

¹⁹ Inkscape: editor de gráficos vectoriales libre y de código abierto. (<https://inkscape.org/es/>)

la comparación. Aunque la subestructura martensítica es más marcada que para el reactivo anterior, se logró superponer la microestructura original con cada una de las reconstrucciones, Figura 18C para GT y Figura 18D para KS. Nuevamente, siguiendo las discrepancias marcadas con las flechas, se consideró que entre las dos relaciones de orientación la que más se adaptó a la microestructura final fue la GT.

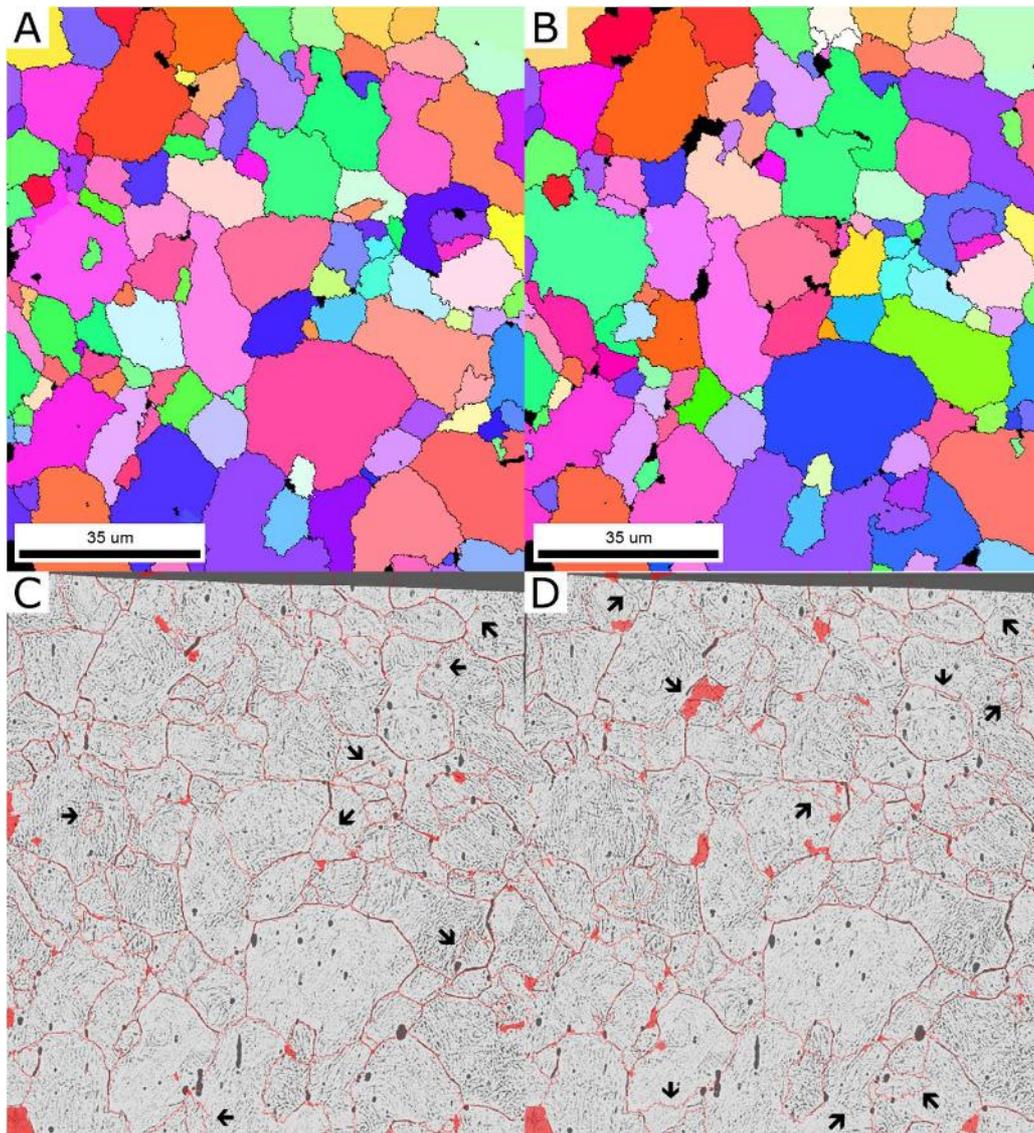


Figura 18. A:Reconstrucción para orientación GT. B:Reconstrucción para orientación KS. C:Superposición entre la microestructura y la orientación GT. D:Superposición entre la microestructura y la orientación KS

Es importante resaltar que la correlación entre el ataque químico y las reconstrucciones se ajustaron adecuadamente a ambas orientaciones. Sin embargo, en ambos casos el mejor ajuste se obtuvo para la misma orientación (GT). De esta forma, se puede concluir que los dos reactivos revelan satisfactoriamente los PAGs, y que la transformación martensítica de este acero sigue una relación de orientación mayoritariamente acorde a GT.

4.1.3. Estudio del efecto de las variables de control en el revelado

Esta sección hace hincapié en el análisis y desarrollo de los resultados obtenidos con los ensayos realizados en la celda de flujo. En una primera instancia, se muestra la influencia del contenido de oxígeno en el revelado. Por este motivo, los resultados se dividieron para las dos condiciones evaluadas, la condición de máxima solubilidad (100% de O₂) y la condición de mínima solubilidad (cantidad de oxígeno mínima). A su vez para cada una de las condiciones se utilizaron los reactivos anteriormente probados y verificados, el reactivo Winstead y la solución Bechet-Beaujard. También, para cada condición evaluada se analizaron las variables de tiempo de inicio de ataque, tiempo óptimo de ataque, temperatura, pH y conductividad.

4.1.3.1. Condición de máxima solubilidad

4.1.3.1.1. Reactivo Winstead

Una vez solucionados los problemas con la celda de flujo, nombrados en el **ANEXO**, se procedió a la realización de los ensayos. Como se mencionó en la sección 3.3.1.3, para cada condición de solubilidad, se evaluaron tres temperaturas de la solución con el propósito de estudiar el posible efecto de la temperatura. Para ello, se llevaron a cabo ensayos a temperaturas de 35, 40 y 45°C. Se realizaron dos ensayos representativos de cada temperatura. La Tabla 7 muestra las condiciones de ensayo, es decir, la temperatura, la muestra utilizada y la cantidad de intentos que se realizaron.

Tabla 7. Condiciones de ensayo. Reactivo Winstead

Temperatura del ensayo	Muestra utilizada	Cantidad de intentos
35°C	LC1	1
	LC2	1
40°C	LC1	1
	LC2	1
45°C	LC1	2
	LC2	1

En la Figura 19 se muestra la evolución de la microestructura observada en el video de un ensayo realizado sobre la muestra LC1 a 35°C. La Figura 19A es al inicio del funcionamiento de la bomba cuando aún no había comenzado el revelado. La Figura 19B muestra la microestructura considerada para indicar el tiempo de inicio de ataque, en este caso el tiempo corresponde a 6 min aproximadamente. Se observa como primero ocurre la corrosión localizada conocida como picado, pero también comienzan a delinearse suavemente los

bordes de grano, particularidades indicadas por las flechas. La Figura 19C representa la microestructura que se eligió como óptima, con bordes de grano definidos y una subestructura no tan revelada, correspondiente a 10 min aproximadamente. En cambio, la Figura 19D, que presenta mayor magnificación, muestra una microestructura sobre atacada, con un tiempo de ataque de aproximadamente el doble del tiempo óptimo, en este caso 18 min aproximadamente. En este tiempo se observa que no se logran cerrar completamente los bordes de grano y la subestructura se revela en exceso. Tanto la Figura 19B como la Figura 19C, destacan las microestructuras y características buscadas en todos los ensayos para definir el tiempo de inicio de ataque y el tiempo óptimo de ataque, respectivamente.

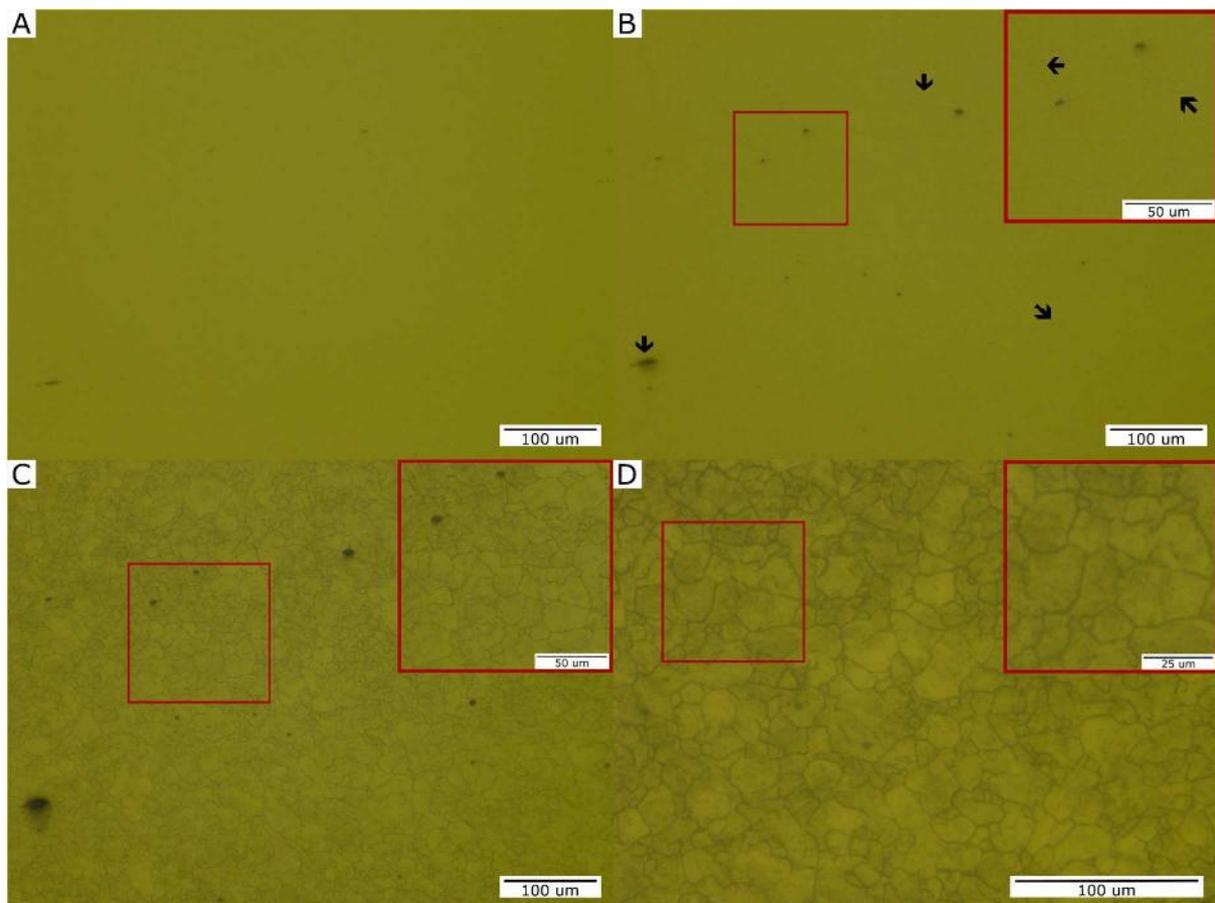


Figura 19. Evolución de la microestructura durante el ensayo. A: inicio del ensayo; B: inicio del ataque (6 min aprox); C: tiempo óptimo de ataque (10 min aprox); D: sobre ataque (18 min aprox)

En el Gráfico 1 se observan los tiempos de inicio de ataque en función de la temperatura obtenidos de los videos. Dado que la temperatura no se mantiene completamente constante durante la experiencia (Gráfico 2), la temperatura que figura en el Gráfico 1 se calculó como el promedio entre la temperatura a la cual se inició la bomba y la temperatura a la cual inicia el ataque. Es recomendable sobrecalentar la solución entre 1 y 1,5°C de forma de compensar la reducción que se produce al comenzar la circulación en el sistema frío. También es

necesario precalentar la celda antes de comenzar el ensayo para evitar que el choque térmico rompa su vidrio.

Los valores de tiempo de inicio de ataque no siguen una tendencia clara. Si no se considera el valor a la menor temperatura, se podría expresar que a medida que aumenta la temperatura se requiere más tiempo para que la muestra comience a corroerse. Esta afirmación o resultado va en contra de lo mencionado en la revisión bibliográfica acerca de la influencia de la temperatura en la corrosión. Sin embargo, como puede observarse para todos los casos analizados, el ataque químico comienza para tiempos menores a 9 minutos.



Gráfico 1. Tiempo de inicio de ataque vs Temperatura. Winstead: condición de máxima solubilidad

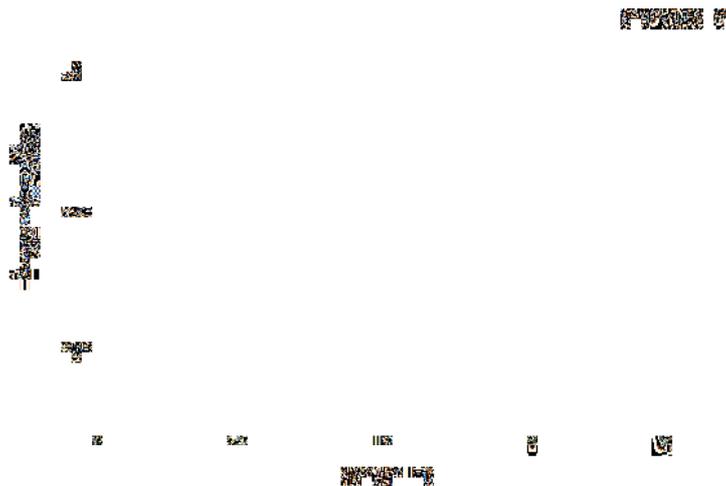


Gráfico 2. Temperatura vs tiempo de ataque

En el tiempo óptimo de ataque, reportado en el Gráfico 3, se observa el mismo comportamiento mencionado en el tiempo de inicio de ataque. Nuevamente, las temperaturas

se calcularon como el promedio de la temperatura a la cual comenzó la bomba y la temperatura a la cual se consideró el tiempo óptimo, y cada grupo representa las temperaturas consideradas anteriormente.

Es importante mencionar que no se pulió la muestra antes del ensayo ni tampoco se llevó a cabo un control detallado en la realización de los ensayos. Por lo tanto, la presencia de óxido en su superficie, y la falta de control en la forma en la cual se realizaron los ensayos pudieron ocasionar que los valores de tiempo de inicio de ataque y tiempo óptimo no fueran como los esperados. Además, la dificultad de mantener la temperatura constante durante todo el ensayo también afecta la velocidad de reacción, y por ende en los tiempos analizados. De esta forma, por la variación en los resultados de los tiempos, resulta complejo obtener un análisis concluyente del inicio del ataque y de su tiempo óptimo.



Gráfico 3. Tiempo óptimo de ataque vs Temperatura. Winstead: condición de máxima solubilidad

También se obtuvo información sobre las otras variables monitoreadas durante el ensayo, cantidad de oxígeno, pH y conductividad.

El contenido de oxígeno se relevó en tres tiempos: el inicial, cuando comienza a funcionar la bomba; el medio, a la mitad del ensayo entre 4 y 6 min; y el final, estimado entre 8 y 10 min. Los valores en cada tiempo representan un promedio de las 10 mediciones tomadas consecutivamente. Igual procedimiento se realizó para el pH, con la salvedad que los tiempos registrados fueron el inicial y final. Los errores en las mediciones se calcularon como el error estándar multiplicado por 1,96 para garantizar el 95% de confianza. En la sección **Cálculo de la media y su error** del **ANEXO** se detallan los respectivos cálculos.

Es importante destacar que luego de un análisis completo de los valores se encontró que la calibración de la sonda encargada de medir el oxígeno se hizo de manera errónea. Se realizó

una calibración en aire ambiente en vez de realizarla en aire saturado en agua. Sin embargo, este error solo afecta los valores absolutos reportados, los valores relativos y la tendencia se respeta aunque la calibración haya sido incorrecta. El Gráfico 4 muestra el contenido de oxígeno en función del tiempo. Se observa una tendencia general que a mayor temperatura disminuye el contenido de oxígeno, esto puede explicarse debido a una disminución de su solubilidad con la temperatura. Sin embargo, al comparar la evolución de la cantidad de oxígeno en relación al tiempo de ataque no se distingue un comportamiento uniforme. En algunos casos, el contenido de oxígeno aumenta al avanzar el ataque y en otros disminuye. Se resalta que, durante el ensayo, el contenedor de la solución se encontraba abierto, por lo tanto, es posible que, al ser un sistema abierto, haya podido entrar más cantidad de oxígeno.

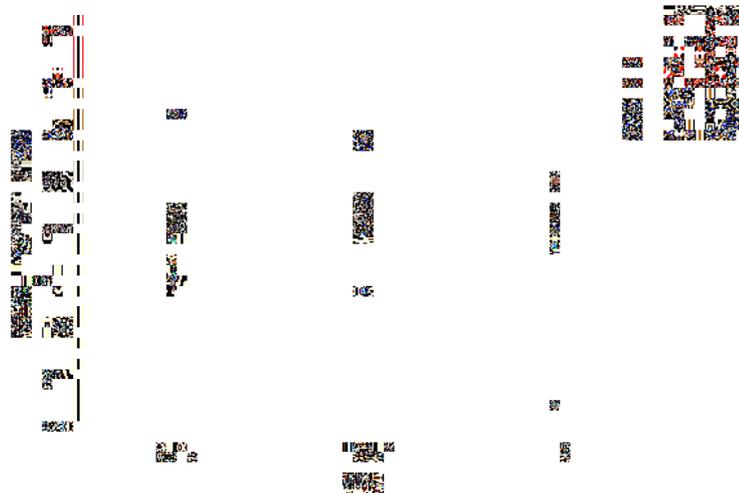


Gráfico 4. Contenido de oxígeno vs tiempo. Winstead: condición de máxima solubilidad

El pH, mostrado en el Gráfico 5, no presenta una tendencia clara con respecto a las temperaturas, pero sí puede decirse que para cada temperatura el pH disminuye una vez finalizado el tiempo de ataque. Los valores de pH se encuentran en los siguientes rangos: al comienzo entre 1,575 y 1,775; y al final entre 1,525 y 1,775.

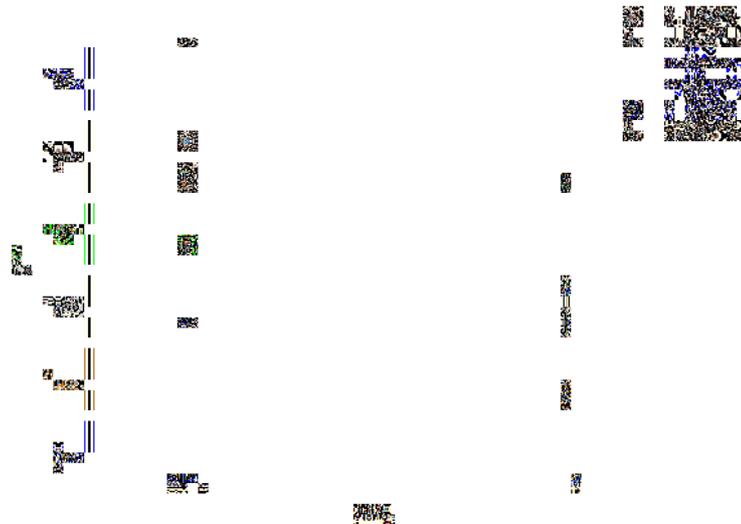


Gráfico 5. pH vs tiempo. Winstead: condición de máxima solubilidad

El Gráfico 6 muestra, a manera de ejemplo, la variación de la conductividad en función del tiempo para el ensayo realizado a 35°C con la muestra LC1. Se puede ver como aumenta la conductividad en los primeros minutos hasta que se estabiliza. En los casos en los cuales se observó una estabilización se obtuvo la conductividad como promedio de los valores. Esta estabilización no es total, es decir, que no se muestra una conductividad completamente constante a través del tiempo. En la mayoría de los ensayos se encontró este tipo de comportamiento en la medición de la conductividad.



Gráfico 6. Conductividad vs tiempo. Winstead: condición de máxima solubilidad

El Gráfico 7 muestra para cada temperatura los valores promedio de conductividad obtenidos de la sección constante de los gráficos de conductividad vs tiempo. En este caso, el valor promedio y su respectivo error diferían en tres órdenes de magnitud, debido a esto las barras

de error resultaban insignificantes en el gráfico. No puede decirse que se mantiene una tendencia clara, sin embargo pareciera que al aumentar la temperatura de la solución, la conductividad disminuye. Los valores de conductividad se reportaron entre 8750 y 10000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.



Gráfico 7. Valores promedio de conductividad para cada temperatura. Winstead: condición de máxima solubilidad

En conclusión, los tiempos de inicio de ataque y óptimo no tuvieron una tendencia notable o como se esperaba según la teoría. Con respecto al oxígeno disuelto, en algunos casos la cantidad de oxígeno aumentaba con el tiempo de ensayo y en otros disminuía. También se observó una mínima tendencia que al incrementar la temperatura, el contenido de oxígeno disminuye, lo que se corresponde con que la solubilidad del oxígeno disminuye con la temperatura. La conductividad parecería tender a disminuir con el aumento de la temperatura. Se destaca la importancia de llevar a cabo un control preciso de cada uno de los ensayos para evitar resultados incongruentes.

4.1.3.1.2. Solución Bechet-Beaujard

La Tabla 8 muestra las condiciones de los ensayos, la muestra utilizada y la cantidad de intentos para cada temperatura. Como puede observarse, la cantidad de intentos aumentó con respecto a los realizados para el reactivo Winstead. Esto se debe a que los resultados obtenidos con el anterior reactivo no resultaron exitosos y se consideró que se requería mayor estadística y control de aspectos operativos que pudieran afectar los resultados. Con el objetivo de obtener resultados reproducibles en cada ensayo a la misma temperatura, se decidió registrar todo el procedimiento, desde la preparación de la solución hasta que se puso en marcha la bomba. La idea fue considerar y respetar en cada ensayo los mismos tiempos

para disminuir o eliminar posibles procesos en la superficie de la muestra, que alteran los resultados.

Tabla 8. Condiciones de ensayo. Solución Bechet-Beaujard

Temperatura del ensayo	Muestra utilizada	Cantidad de intentos
35°C	LC1	3
	LC2	6
40°C	LC1	6
45°C	LC1	2

Los criterios para definir los tiempos de inicio y óptimo de ataque fueron los mismos que para el revelado con el reactivo Winstead.

En base a los tiempos obtenidos de los videos, se graficó el tiempo de inicio de ataque en función de la temperatura, Gráfico 8.

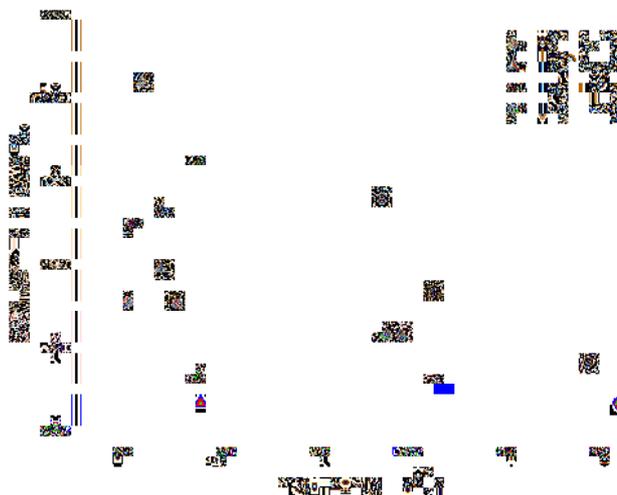


Gráfico 8. Tiempo de inicio de ataque vs Temperatura. Bechet-Beaujard: condición de máxima solubilidad

Se puede observar que hay mucha variación entre las muestras a las cuales se les realizó el ataque a 35°C, principalmente en la muestra LC2. Sin embargo, hay una tendencia a disminuir el tiempo de inicio de ataque a medida que aumenta la temperatura. Este tiempo de inicio de ataque es un indicador del mínimo tiempo requerido para realizar el ataque. Los resultados obtenidos concuerdan con la teoría que expone que, a mayor temperatura del reactivo se requiere menor tiempo de ataque.

Considerando el mayor tiempo de inicio de ataque para cada temperatura, a 35°C se debe asegurar un tiempo mínimo de ataque de 2 min 40 s; para 40°C un tiempo mínimo de 2 min; y, por último, a 45°C el tiempo mínimo sería de 1 min.

Una vez definido el tiempo de inicio de ataque se obtuvo el tiempo óptimo de ataque. Los resultados se muestran en el Gráfico 9.



Gráfico 9. Tiempo óptimo de ataque vs Temperatura. Bechet-Beaujard: condición de máxima solubilidad

Nuevamente, la mayor dispersión de valores es para la temperatura de 35°C. Para 40°C se destacan dos grupos marcados que presentan una gran diferencia en los tiempos, pero las temperaturas fueron cercanas. Para la temperatura de 45°C, los tiempos óptimos al igual que las temperaturas fueron similares en los dos ensayos. Con los valores del Gráfico 9, se obtuvieron los promedios de temperatura y tiempo junto con sus errores, que se calcularon como se mencionó en la sección anterior. Los valores se muestran en el Gráfico 10 y la Tabla 9.

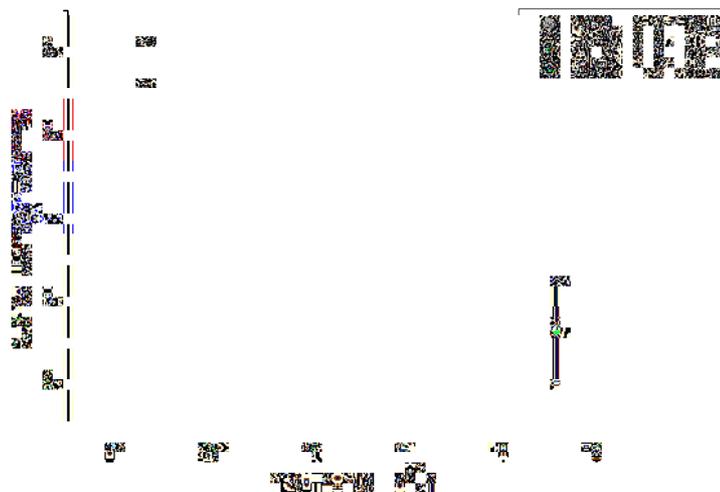


Gráfico 10. Tiempo óptimo de ataque vs Temperatura. Bechet-Beaujard: condición de máxima solubilidad

Tabla 9. Valores finales del tiempo óptimo de ataque con sus respectivas temperaturas

Temperatura	Tiempo de ataque
$(36,6 \pm 0,5) \text{ } ^\circ\text{C}$	$(5,5 \pm 0,6) \text{ min}$
$(41,3 \pm 0,4) \text{ } ^\circ\text{C}$	$(4,5 \pm 1,0) \text{ min}$
$(45,2 \pm 0,1) \text{ } ^\circ\text{C}$	$(2,7 \pm 0,6) \text{ min}$

Por otro lado, se graficaron los distintos parámetros medidos durante el ataque, como el contenido de oxígeno y el pH. Para los valores del contenido de oxígeno se reportó el mismo problema en la calibración anteriormente mencionado.

Como puede observarse en el Gráfico 11, a medida que avanza el tiempo, el contenido de oxígeno disuelto disminuye. Esta disminución en la cantidad de O_2 observada durante el ensayo correspondería a la reducción del O_2 mostrada en la ecuación (8) en la revisión bibliográfica. Así mismo, al aumentar la temperatura el contenido de oxígeno también disminuye, lo cual es esperable dado que la solubilidad de oxígeno en agua disminuye con la temperatura. En este caso, el contenedor también se encontraba abierto, por lo que es posible que el oxígeno se fuera reponiendo en el transcurso del ensayo.



Gráfico 11. Contenido de oxígeno vs tiempo. Bechet-Beaujard: condición de máxima solubilidad

Al considerar el pH, en los tiempos inicial y final (Gráfico 12), se aprecia que para cada temperatura el pH disminuye a medida que avanza el tiempo. Esto indicaría, por la definición de pH, que la cantidad de iones H^+ en la solución aumenta con el tiempo. No resulta posible comparar los valores obtenidos entre las temperaturas porque no presentan una tendencia clara, aun así, las diferencias entre los valores son pequeños, en el orden de los decimales. En todos los casos, el ataque químico ocurre en un medio ácido.



Gráfico 12. pH vs tiempo. Bechet-Beaujard: condición de máxima solubilidad

El aumento de iones H^+ podría corresponderse con la oxidación del hierro mostrada en la ecuación (6) de la teoría. Los iones ferrosos se oxidan con el oxígeno disuelto y como resultado se forma $FeO(OH)$ más iones H^+ . A su vez, los productos de corrosión no se encuentran definidos completamente, son compuestos que se suponen en base a la teoría, pero no se saben con certeza. Estos productos de corrosión formados tienen una influencia directa en los valores de pH y cantidad de oxígeno disuelto. En base a la inspección visual del reactivo, antes y después del ataque químico puede decirse que la solución pasó de un color amarillo que tenía al comienzo, a un color verdoso al finalizar el revelado. Este cambio de color puede referirse a la reacción del ácido pícrico con algún elemento presente en el medio, como por ejemplo, el metal, oxígeno, iones Fe o H, óxidos. Se supone la existencia de una reacción y cambio de color en el ácido pícrico debido a que es un compuesto usado como método colorímetro para la determinación de creatinina en suero (Perazzi & Angerosa, 2011), y también se analiza la reacción entre los iones cianuro y picrato por espectrofotometría (Oliveros-Bastidas, Carrera, & Marín, 2009). Además, se observó lo que parecía ser precipitación de cristales propios del ácido pícrico dado que la solución se encontraba saturada. Esta precipitación de cristales fue más notoria a menores temperaturas.

Como se muestra en el Gráfico 13 los valores promedio de conductividad varían entre 14400 y 15700 $\mu S/cm$ para la solución Bechet-Beaujard. Parece notarse una tendencia que al ir aumentando la temperatura disminuye la conductividad, podría indicar que cuando aumenta la temperatura la cantidad de especies disueltas disminuye.



Gráfico 13. Valores promedio de conductividad para cada temperatura. Bechet-Beaujard: condición de máxima solubilidad

En este caso, se encontraron tendencias más claras y similares a la teoría debido, posiblemente a una mayor cantidad de ensayos y mejoras en los procedimientos. Para el tiempo de inicio de ataque y tiempo óptimo, se hallaron las mismas tendencias, a medida que aumentó la temperatura de la solución el tiempo disminuyó, es decir que cuando se eleva la temperatura, la velocidad de reacción aumenta. En el oxígeno disuelto se observó una disminución en su cantidad con el tiempo de ensayo, indicando un consumo de oxígeno. También se reportó una disminución del contenido de oxígeno al aumentar la temperatura, concordando con la teoría que la solubilidad disminuye cuando aumenta la temperatura. El pH en función del tiempo presentó una tendencia similar a la del oxígeno, por lo que aumentaría la cantidad de iones H^+ a medida que avanza el revelado. Con respecto a la conductividad, se observó una disminución en su valor cuando se incrementó la temperatura.

4.1.3.2. Condición de mínima solubilidad

4.1.3.2.1. Reactivo Winstead

Una vez realizados los ensayos para la condición oxigenada, se continuó para el caso de mínimo contenido de oxígeno posible. Para ello, se burbujeó la solución con Ar durante 40 minutos. En primera instancia, la solución solo contenía agua, alcohol y ácido pícrico. El contenedor de la solución también se sometió al mismo proceso durante 30 minutos. Por último, el contenedor con la solución fue burbujeado por 20 minutos más. Antes de comenzar

se añadió el agente tensoactivo (Teepol) y disulfito de sodio. El objetivo del disulfito de sodio es eliminar el oxígeno disuelto en la solución. Para asegurar la condición de mínima solubilidad se incrementó en un factor de 10 de la cantidad necesaria hallada en la bibliografía²⁰, que era de 0,02g. Se utilizaron para cada ensayo 0,2 g de disulfito de sodio aproximadamente.

Se realizó un ensayo a temperatura ambiente (~21°C), y otros dos a 40°C.

Durante el ataque químico se formó una capa negra en la superficie de la muestra. De esta forma, el revelado del grano de austenita primaria no pudo observarse en el video. Para cada ensayo esta capa negra inició a los 26 segundos aproximadamente cuando en el video se observó una especie de suciedad negra. Probablemente este efecto se deba al inicio de una reacción química. La Figura 20 muestra imágenes a diferentes tiempos del video realizado con el ataque químico a temperatura ambiente. Se puede observar como a los 26 segundos (Figura 20A) comienza a verse una capa negra, que a medida que incrementa el tiempo, va cubriendo la totalidad de la superficie de la muestra (Figura 20B y C). Esta secuencia se observó en todos los ataques químicos ensayados.



Figura 20. Imágenes de diferentes tiempos de revelado. Muestra LC2, $T_{amb}=21^{\circ}\text{C}$. A: 26 s de ataque; B: 1 min 30 s de ataque; C: 4 min 12 s de ataque

La microestructura obtenida luego del revelado no fue el borde de grano de austenita primaria, sino que se observó una capa craquelada, como se muestra en la Figura 21.

²⁰ Disulfito de sodio: 12mg/L por cada mg/L de O_2 (https://es.wikipedia.org/wiki/Sulfito_de_sodio)

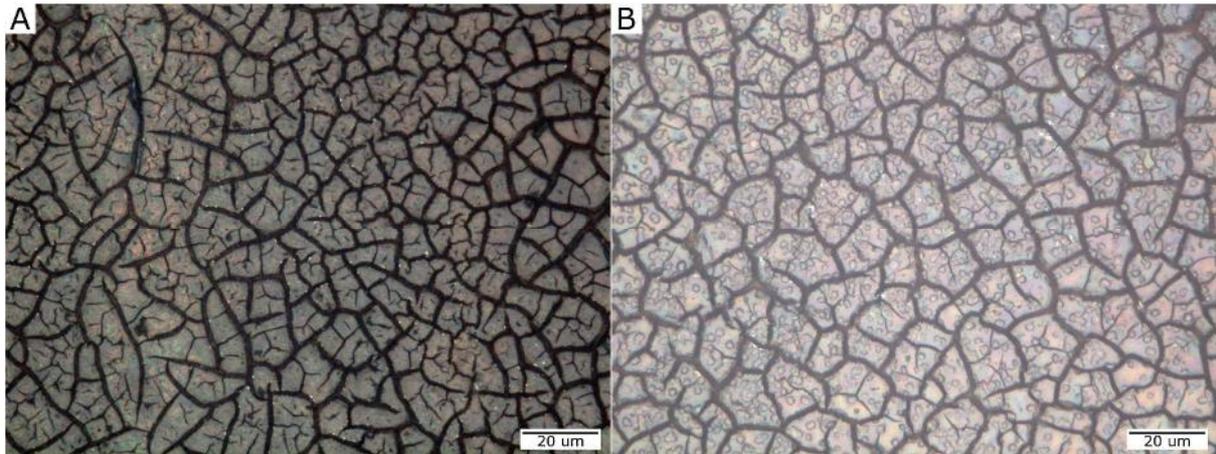


Figura 21. Microestructuras obtenidas luego del ataque realizado a T_{amb} y $40^{\circ}C$ aprox.

El contenido de oxígeno se midió al comienzo y final del ensayo. En el Gráfico 14 se demuestra que el contenido de oxígeno aumenta a medida que pasa el tiempo de ataque, a pesar de que se considere un sistema cerrado debido a que el contenedor de la solución se mantuvo cerrado. Esto es contrario a lo que ocurre en la condición de máxima solubilidad. No quiere decir que no se cumpla con la ecuación de reducción del oxígeno, sino que una vez que comienza a funcionar la bomba se deja de burbujear con Ar, y la solución circula por las mangueras y entra a la celda de flujo reiteradamente hasta terminar con el ataque químico. Además a las mangueras y a la celda de flujo, no se les retiró el oxígeno previamente. Esto haría que aumente el contenido de oxígeno al pasar el tiempo. Aun así, al comienzo del ensayo, las cantidades de oxígeno logradas, 0,4-1,0 mg/l, fueron mucho menores a las obtenidas en la condición de máxima solubilidad, 4,4-7,0 mg/l. Lo mismo sucede con los valores al final del ensayo.



Gráfico 14. Contenido de oxígeno en función del tiempo de revelado. Winstead: condición de mínima solubilidad

El Gráfico 15 muestra los valores de pH al comienzo y final del revelado. Los valores se encuentran entre 1,3 y 1,65; y se observa la misma tendencia que para la condición de máxima solubilidad, el pH disminuye a lo largo del tiempo.

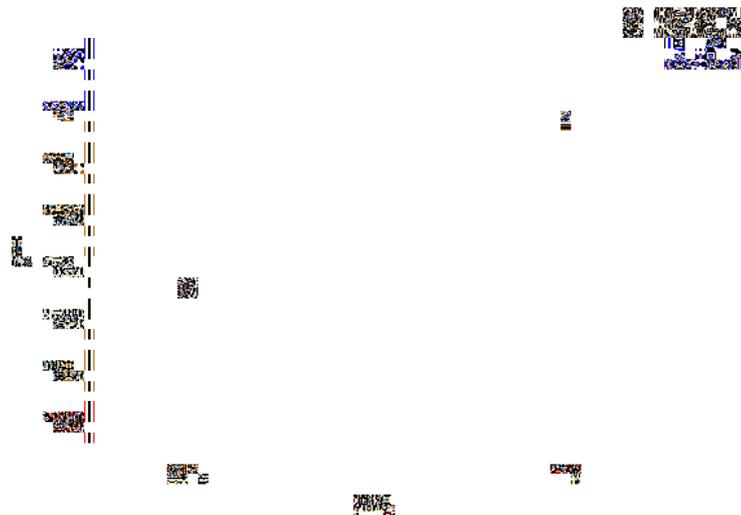


Gráfico 15. pH vs tiempo. Winstead: condición de mínima solubilidad

La conductividad presentó el mismo comportamiento anteriormente mencionado y los valores promedio de la parte constante fueron: para T_{amb} 9580 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y para $T \approx 40^\circ\text{C}$ 8800 y 8900 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aproximadamente. Valores que se encuentran en el rango reportado para la condición de máxima solubilidad.

Debido a los resultados hallados en las microestructuras luego del revelado, se decidió realizar un ensayo fuera de la celda de flujo. Para ello, se agregó la mitad de la cantidad de disulfito de sodio usada en el ensayo con la celda de flujo, aproximadamente 0,1 g. Este ensayo, en la condición de máxima solubilidad, fue realizado para confirmar o negar que la formación de la capa negra en la superficie de la muestra durante el ataque se debió al agregado de disulfito de sodio.

Con este nuevo ensayo se confirmó que la adición de disulfito de sodio causa la formación de una capa negra, probablemente a causa de un nuevo producto de reacción. La Figura 22 muestra la microestructura luego del ataque al cual se le agregaron 0,14 g de disulfito de sodio. Durante el ensayo se observó que la formación de la capa negra comenzó a los 30 s aproximadamente y el contenido de oxígeno fue de 6,45 mg/l.

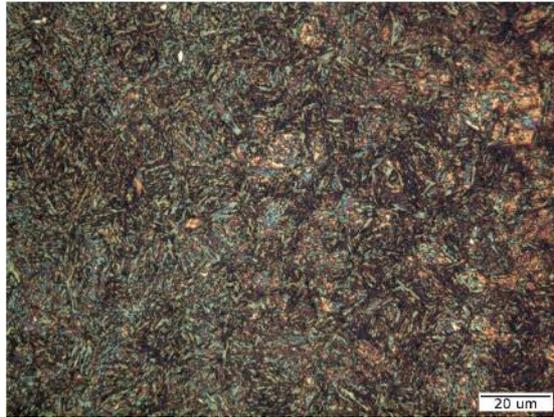


Figura 22. Microestructura luego del ataque con el reactivo Winstead más la adición de disulfuro de sodio

Luego de realizar el ataque químico, se realizó una medición de EDX con el objetivo de obtener mayor información de los componentes presentes en la capa negra. La medición EDX aporta resultados cualitativos que pueden ayudar a obtener una aproximación de las posibles reacciones que ocurren.

Las mediciones fueron realizadas en tres diferentes zonas: en la microestructura entera capturada y en dos zonas específicas, como muestra la Figura 23. En la Tabla 10 se observan las cantidades de los elementos encontrados en cada superficie analizada. Según las cantidades de carbono, sulfuro, oxígeno y nitrógeno es probable que ocurra una reacción entre el disulfuro de sodio y el ácido pícrico. El ácido pícrico al entrar en contacto con metales o bases puede formar picratos tales como picrato de sodio o de hierro. (Wikipedia: La enciclopedia libre, 2015)

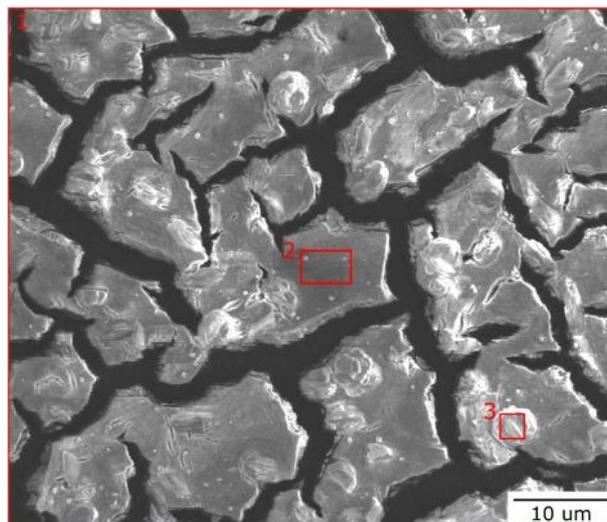


Figura 23. Microestructura utilizada para la medición de EDX. Área 1: superficie general. Área 2: zona específica. Área 3: zona específica.

Tabla 10. Cantidad de elementos encontrados según el área analizada

Área	Elementos encontrados (%wt)							
	C	N	O	Fe	Cu	S	Al	Ni
1	31,70	4,42	13,93	26,54	4,38	13,14	-	5,89
2	41,82	-	15,66	23,58	-	17,60	1,34	-
3	12,27	3,76	23,77	28,65	9,73	21,83	-	-

Para el reactivo Winstead no se realizaron ensayos sin el agregado de disulfito de sodio, porque se decidió efectuar un análisis más detallado con la solución Bechet-Beaujard. Por lo tanto, debido a los últimos resultados, se determinó no agregar disulfito de sodio en los siguientes ensayos realizados con la solución de Bechet-Beaujard.

4.1.3.2.2. Solución Bechet-Beaujard

En este caso se decidió elegir una temperatura distinta para realizar los ensayos en la condición de mínima solubilidad. Se llevaron a cabo dos ensayos con la muestra LC1 a una temperatura de 45°C.

Para el análisis de las variables de tiempo, oxígeno, pH y conductividad, se decidió comparar los ensayos realizados a 45°C para la condición de máxima y mínima solubilidad. Las mediciones a 45°C para el máximo contenido de oxígeno fueron las presentadas en la sección 4.1.3.1.2.

Para definir el tiempo de inicio de ataque y el tiempo óptimo de revelado en la condición de mínima solubilidad, se consideraron los mismos criterios que para la condición de máxima solubilidad. Al comparar el tiempo de inicio de ataque en función de la temperatura con y sin oxígeno (Gráfico 16), se observa una ligera reducción en el tiempo de inicio para la condición de mínima solubilidad. Esta observación resulta contraintuitiva debido a que a mayor cantidad de oxígeno, mayor poder oxidante de la solución. Sin embargo, el tiempo de inicio de ataque también se determinó en base a observaciones de picado en el borde de las inclusiones presentes en el acero, como se describió en la sección 3.3.1.3. Se ha observado que bajo algunas condiciones, la velocidad de crecimiento lateral de la zona picada, que es lo revelado en el video, puede disminuir al aumentar la concentración de oxígeno (Su, y otros, 2019), lo cual explicaría el mayor tiempo requerido para detectar el picado en la condición de más oxígeno. Para confirmar esta hipótesis sería útil realizar una mayor cantidad de ensayos.

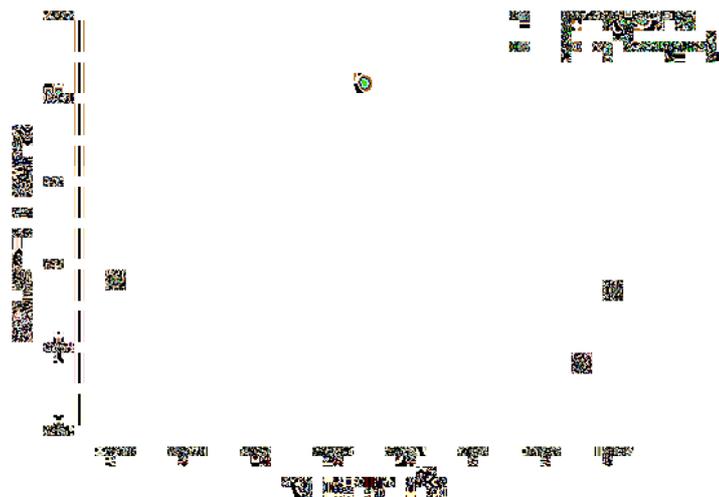


Gráfico 16. Comparación de los tiempos de inicio de ataque en función de la temperatura para la condición de máxima y mínima solubilidad. Solución Bechet-Beaujard

Según el Gráfico 17, el tiempo óptimo de revelado aumenta al disminuir la concentración de oxígeno disuelto. Esto puede deberse a que la presencia de mayor cantidad de oxígeno disuelto en la solución aumenta la velocidad de corrosión, por lo tanto, se requiere menos tiempo de ataque. Sin embargo, la diferencia entre los tiempos no fue significativa, solo varió algunos segundos; rondando entre los 2 y 3 min para el mínimo contenido de oxígeno, y entre 3 y 4 min para el máximo.



Gráfico 17. Tiempo óptimo de ataque vs Temperatura para la condición de máxima y mínima solubilidad. Solución Bechet-Beaujard

La Figura 24 muestra las microestructuras obtenidas del video para cada una de las condiciones (máximo y mínimo contenido de oxígeno). Se decidió mostrar la comparación entre las dos microestructuras para el mismo tiempo óptimo de ataque de 3 min. Según el revelado podría decirse que cuando el contenido de oxígeno es el mínimo, los granos se delinearon de una forma más fina y la subestructura no resultó muy marcada (Figura 24B). Dado que las microestructuras no pertenecen a la misma área de la muestra, es compleja la comparación. Por ejemplo, en la Figura 24A se notan bandas más atacadas que parecieran evidenciar la laminación realizada en la muestra, una particularidad que se observó a lo largo de todos los ensayos. En estas bandas el revelado de la microestructura resultó más definido tanto para la subestructura como para los bordes de grano. No se puede asegurar que estas bandas sean visualmente menos marcadas para la condición de mínimo contenido de oxígeno porque no se comparan las mismas áreas.

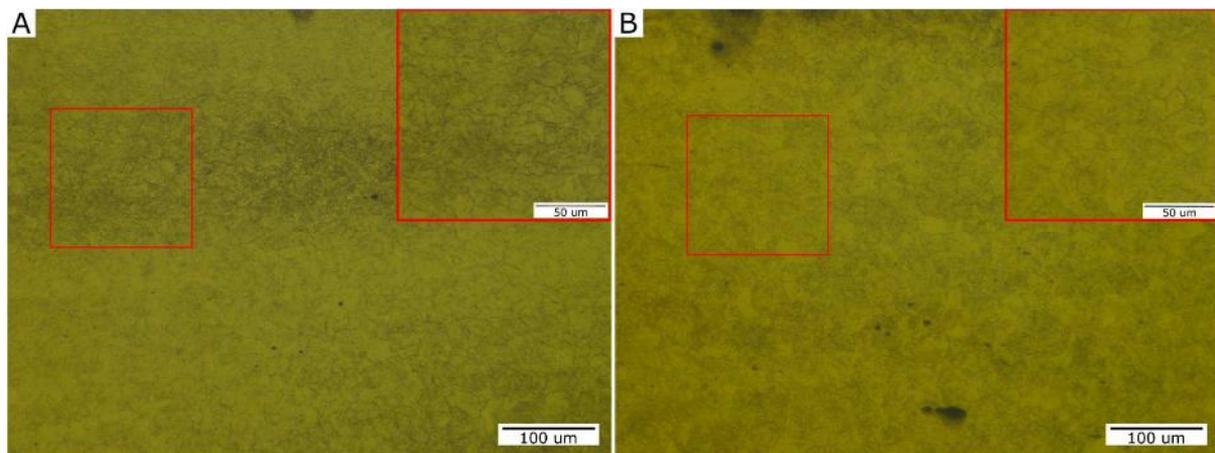


Figura 24. Microestructuras obtenidas para el tiempo óptimo de 3 min. A: ataque realizado con el máximo contenido de O_2 . B: ataque realizado con el mínimo contenido de O_2 . Solución Bechet-Beaujard.

El contenido de oxígeno en función del tiempo se muestra en el Gráfico 18. En el caso de máxima solubilidad la cantidad de oxígeno disminuye a medida que pasa el tiempo. En cambio, en el caso de mínima solubilidad sucede lo contrario. Este comportamiento puede deberse a que a medida que circula la solución por la bomba se recupera un poco de oxígeno ya que a las mangueras y a la celda de flujo no se les retiró el oxígeno que contenían antes del ensayo, y además cuando comienza el ensayo se deja de burbujear Ar. En comparación, los valores de oxígeno obtenidos en este caso fueron mayores que cuando se adicionó el disulfito de sodio, pero aun así considerablemente menores que en la condición de máxima solubilidad.

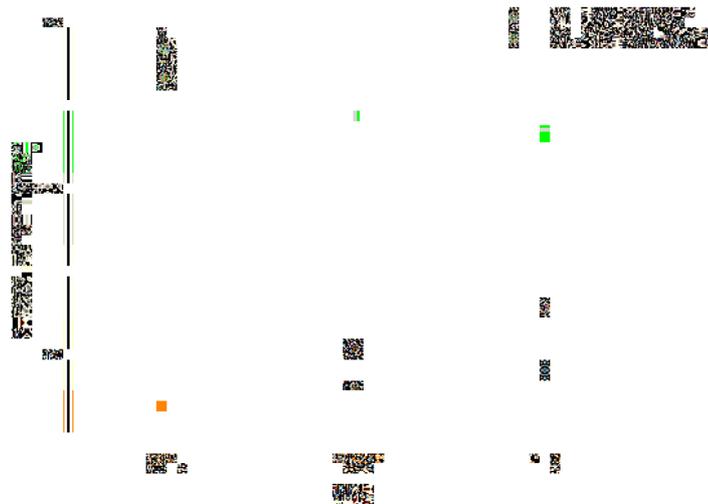


Gráfico 18. Cantidad de oxígeno vs tiempo para la condición de máxima y mínima solubilidad. Solución Bechet-Beaujard

Con respecto al pH en función del tiempo, Gráfico 19, se observa la misma tendencia para ambas condiciones. El pH disminuye a medida que avanza el tiempo, y los valores resultaron muy similares excepto para uno de los ensayos en la condición de mínima solubilidad que se encuentra un poco más alejado de los valores obtenidos en los otros tres ensayos.



Gráfico 19. pH vs tiempo para la condición de máxima y mínima solubilidad. Solución Bechet-Beaujard

La conductividad no pudo analizarse en detalle debido a que, como se puede apreciar en el Gráfico 20, para la condición de mínima solubilidad no se distingue con claridad una zona constante. En la condición de máxima solubilidad se observa como en un caso aumenta y se llega a estabilizar; y en el otro caso la conductividad aumenta, luego disminuye y alrededor de los 5 min se aprecia una estabilización. No obstante, en la condición de mínima solubilidad

esto no sucede, en ambos ensayos la conductividad tiende a disminuir en el tiempo de ataque sin lograr estabilizarse.



Gráfico 20. Conductividad vs tiempo para la condición de máxima y mínima solubilidad. Solución Bechet-Beaujard

Como conclusión, la mayor diferencia observada entre las condiciones con y sin oxígeno se refleja en el tiempo óptimo de ataque, el cual aumenta al disminuir la concentración de oxígeno disuelto. Lo contrario sucede con el tiempo de inicio de ataque. Los valores de pH se encontraron en el mismo rango para ambas condiciones. Estos resultados parecen indicar que las reacciones que ocurren durante el ataque involucran una producción de protones tanto en el caso de alta concentración como en baja concentración. La baja disponibilidad de oxígeno disuelto en el último caso disminuye la velocidad de reacción (mayores tiempos requeridos para alcanzar un ataque óptimo). Esto implica, que procesos difusivos involucrados en el transporte de oxígeno desde el seno de la solución hacia la superficie comienzan a tener un papel relevante en el proceso electroquímico.

4.1.4. Ataque químico óptimo para el Acero 1

Una vez realizados todos los análisis para cada ensayo se hizo hincapié especialmente en el tiempo adecuado de ataque para realizar los ensayos fuera de la celda de flujo. Dado que los resultados para el reactivo Winstead resultaron incongruentes, se decidió considerar, en ambos casos, los tiempos de ataque óptimos obtenidos para la solución Bechet-Beaujard en la condición de máxima solubilidad, valores reportados en la Tabla 9.

Los resultados para el ataque químico con la solución Bechet-Beaujard se observan en las siguientes imágenes (Figura 25 a Figura 27). La Figura 25A corresponde al ataque realizado en la muestra LC2 a 36°C por 5 min 30 s; la Figura 26A muestra la microestructura de la muestra LC5 luego del revelado de 4 min 30 s a 41°C; y la Figura 27A expone el revelado

realizado sobre la muestra LC3 a 45°C por 2 min 40 s de ataque. Las microestructuras halladas fueron satisfactorias y se lograron delinear los bordes de grano. Una vez realizado el revelado se llevó a cabo un pulido con OPS de 5 segundos, con el objetivo de eliminar la subestructura y dejar revelados solo los bordes de grano, y así facilitar una futura segmentación automática (Figura 25B, Figura 26B, Figura 27B). Cuando se realiza un pulido posterior al ataque químico, se debe tener cuidado de no borrar completamente los PAGs revelados. Por ejemplo, en la Figura 26B se observa que en un sector los bordes de grano están bien definidos y en el otro se ven borrosos. Puede decirse que durante el pulido se eliminaron los bordes delineados, o bien que en ese sector de la muestra los bordes nunca fueron atacados correctamente.

En algunos casos los bordes no llegaron a cerrarse. Esto puede traer complicaciones a la hora de utilizar un software para realizar una segmentación. Al aumentar la temperatura, el tiempo requerido para el revelado es menor y la subestructura no se revela de forma muy marcada. Al mismo tiempo, al realizar el pulido posterior al ataque, el delineado de los bordes se conserva y la subestructura parece eliminarse en gran medida.

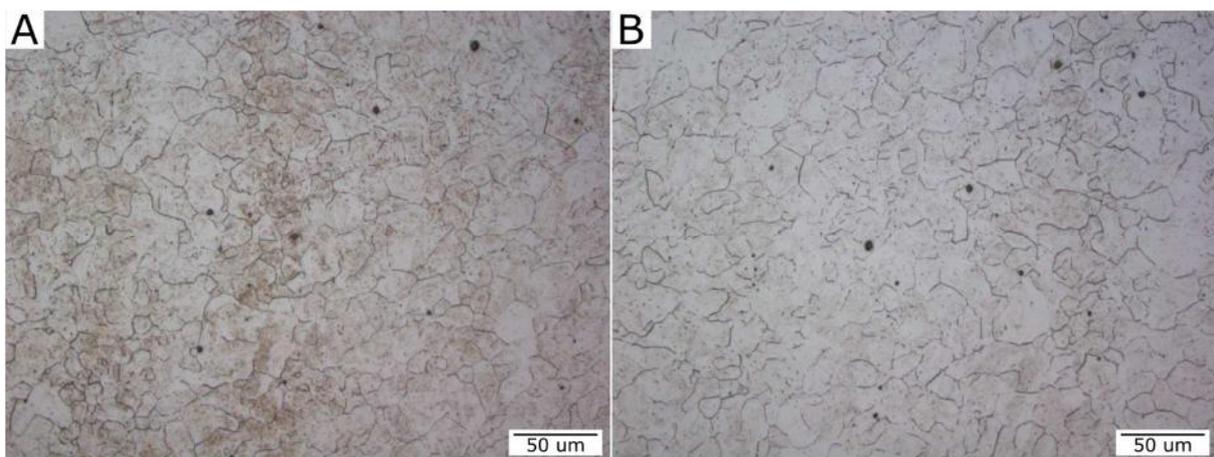


Figura 25. Muestra LC2. Bechet-Beaujard, 36°C, 5 min 30 s de ataque. A: microestructura luego del revelado. B: microestructura luego de pulir con OPS por 5 s. (500x)

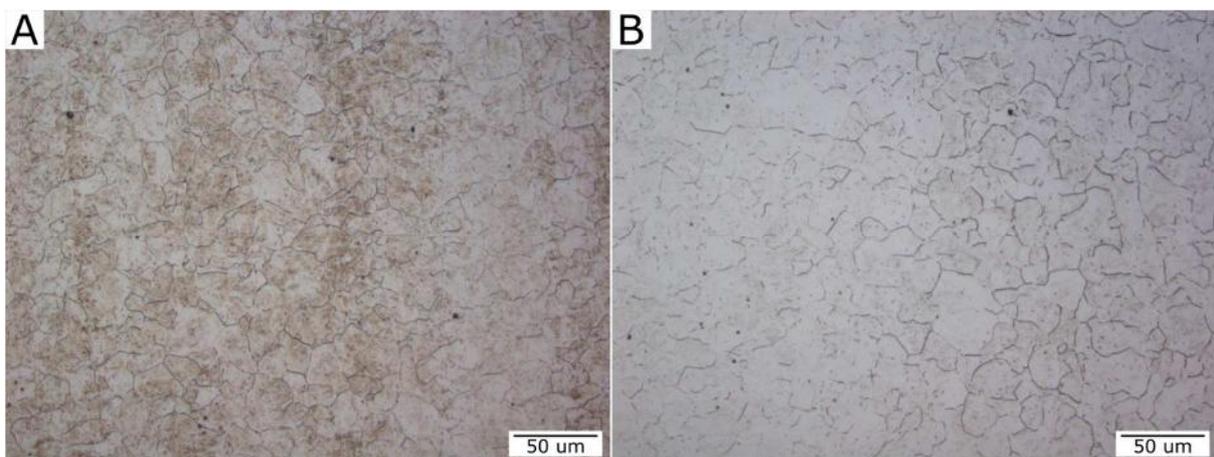


Figura 26. Muestra LC5. Bechet-Beaujard, 41°C, 4 min 30 s de ataque. A: microestructura luego del revelado. B: microestructura luego de pulir con OPS por 5 s. (500x)

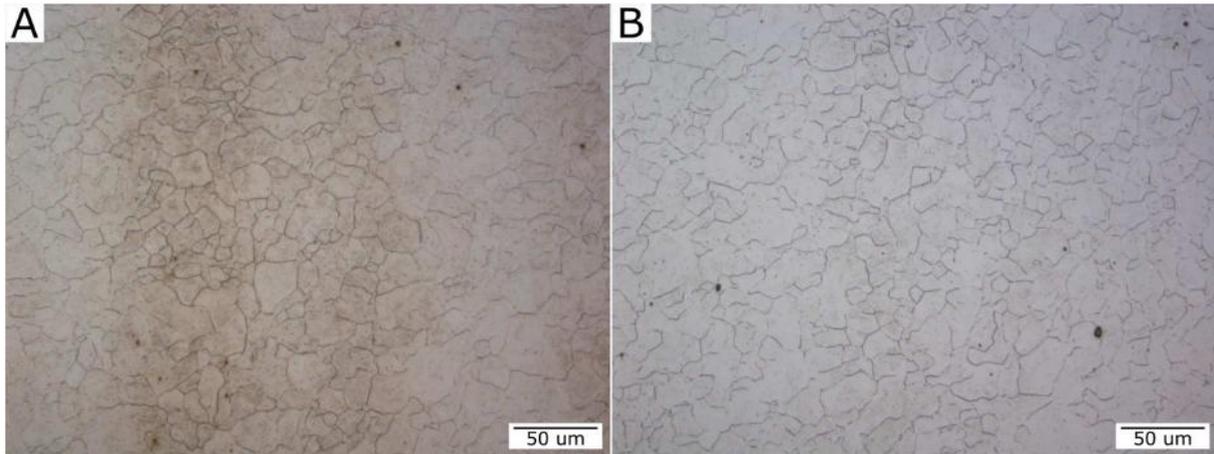


Figura 27. Muestra LC3. Bechet-Beaujard, 45°C, 2 min 40 s de ataque. A: microestructura luego del revelado. B: microestructura luego de pulir con OPS por 5 s. (500x)

De la Figura 28 a la Figura 30 se muestran las microestructuras una vez realizado el revelado con el reactivo Winstead y luego del pulido con OPS. La Figura 28A muestra la microestructura revelada al realizar un ataque químico a 36°C por un tiempo de 5 min 30 s en la muestra LC3; la Figura 29A corresponde al revelado de la muestra LC5 a una temperatura de 41°C y un tiempo de 4 min 30 s; y la Figura 30A representa la microestructura para la muestra LC2 luego de un revelado a 45°C por 2 min 40 s. Las Figura 28B, Figura 29B, y Figura 30B corresponden a la microestructura obtenida luego de un pulido con OPS de 5 s. En comparación con las microestructuras obtenidas con la solución de Bechet-Beaujard, estas últimas no revelan tanto la subestructura y los bordes de grano se ven más definidos.

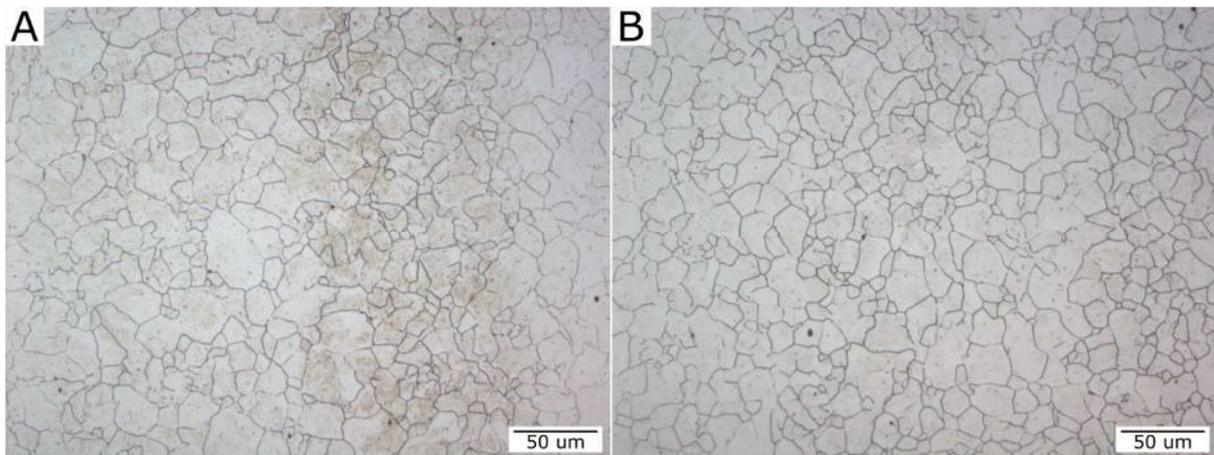


Figura 28. Muestra LC3. Reactivo Winstead, 36°C, 5 min 30 s de ataque. A: microestructura luego del revelado. B: microestructura luego de pulir con OPS por 5 s. (500x)

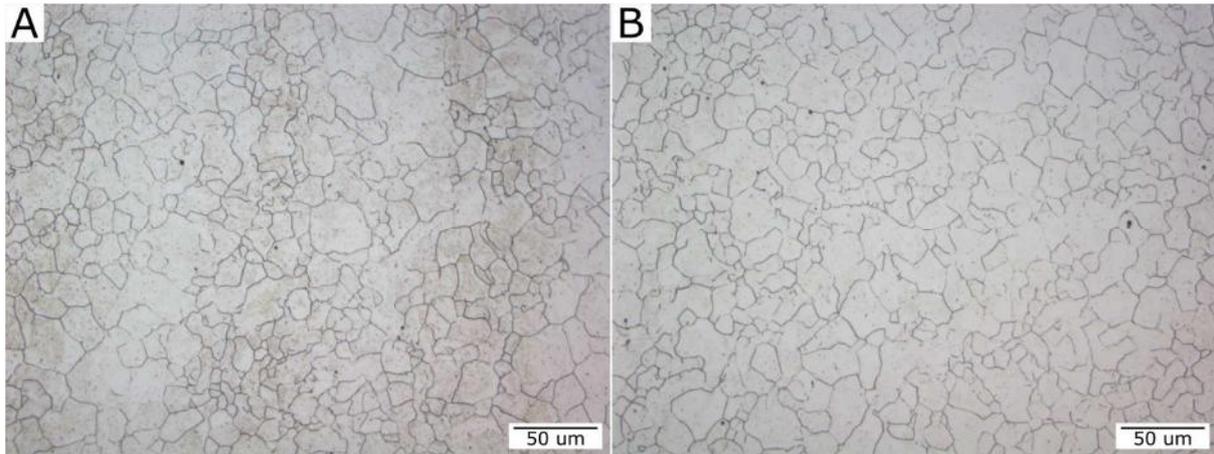


Figura 29. Muestra LC5. Reactivo Winstead, 41°C, 4 min 30 s de ataque. A: microestructura luego del revelado. B: microestructura luego de pulir con OPS por 5 s. (500x)

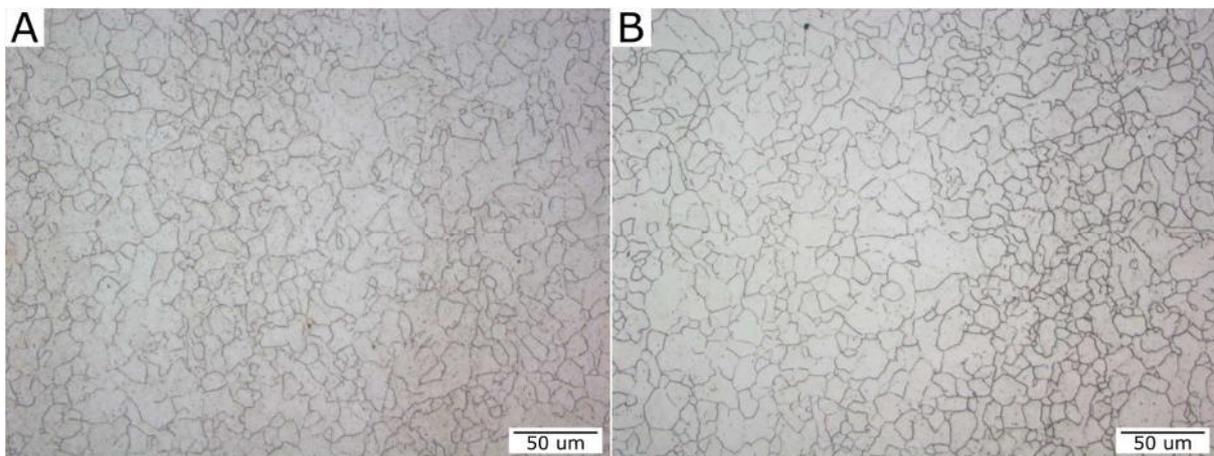


Figura 30. Muestra LC2. Reactivo Winstead, 45°C, 2 min 40 s de ataque. A: microestructura luego del revelado. B: microestructura luego de pulir con OPS por 5 s. (500x)

4.1.5. Comparación entre ambos reactivos

En primera instancia, debe destacarse que en el orden experimental para la condición de máxima solubilidad se comenzaron los ensayos con el reactivo Winstead. Una vez obtenidos los resultados altamente variables para ese reactivo, se decidió aplicar un control más detallado en los ensayos con la solución Bechet-Beaujard. De esta forma, se optó por utilizar la misma muestra en todas las temperaturas, se realizaron más ensayos para cada temperatura, y se evaluó el efecto del cambio de muestra para una temperatura específica. Además, se registraron todos los tiempos, desde el momento en que se comenzó a calentar la solución y la celda, hasta el momento en el cual se detuvo la bomba y por ende finalizó el ensayo. Debido a estos controles se obtuvieron resultados con mayor reproducibilidad en los que se pudieron detectar tendencias. Por estos motivos, para el reactivo Winstead se implementaron los tiempos óptimos de ataque obtenidos con la solución Bechet-Beaujard. Aun así, se destaca la gran dificultad de realizar ensayos que resulten reproducibles, debido

a la presencia de muchos factores que deben controlarse: mantener la temperatura constante durante todo el tiempo del ensayo, la muestra utilizada, el control en la realización de ensayos, entre otros.

La Tabla 11 muestra la comparación entre ambos reactivos con respecto a los valores obtenidos para el contenido de oxígeno, el pH y la conductividad. El contenido de oxígeno se encuentra en el mismo rango para ambas soluciones, y en algunos casos se observó la misma tendencia, al aumentar el tiempo de ataque la cantidad de oxígeno disminuyó. Por los valores de pH puede decirse que la solución Bechet-Beaujard es más ácida que el reactivo Winstead, y esto concuerda con que la solución Bechet-Beaujard posee mayor cantidad de ácido pícrico en 100ml de agua que el reactivo Winstead. La conductividad fue mayor en el caso de la solución de Bechet-Beaujard. Como se mencionó en la revisión bibliográfica, la conductividad de la solución hace referencia a la capacidad para transportar corriente. De esta forma, a mayor conductividad más cantidad de especies disueltas en la solución y, por lo tanto, la corrosión aumenta. Esto podría explicar que la solución Bechet-Beaujard revele más la subestructura. Además, la menor conductividad ocasiona corrosión localizada en una región específica de la superficie del material. De esta forma se justificaría que el reactivo Winstead, de menor conductividad, revela de forma más definida los bordes de grano que la solución Bechet-Beaujard porque realiza una corrosión localizada.

Tabla 11. Comparación de variables entre ambos reactivos

Variables \ Reactivo	Bechet-Beaujard	Winstead
Contenido de oxígeno [mg/l]	4,6 – 6,8	4,5 - 7
pH	1,06 – 1,34	1,525 - 1,775
Conductividad [μ S/cm]	14400 - 15900	8750 - 10000

La condición de mínima solubilidad se llevó a cabo con el objetivo de obtener mayor cantidad de información que ayudara a entender el proceso de ataque químico. Los resultados obtenidos muestran la importancia de la disponibilidad de oxígeno en la velocidad de reacción, observándose una menor velocidad al disminuir la concentración de oxígeno.

A partir de los resultados obtenidos con la celda de flujo, se atacaron las muestras fuera de la celda siguiendo los parámetros óptimos determinados por la solución Bechet-Beaujard en la condición de máxima solubilidad (Tabla 9). Las microestructuras halladas con ambos reactivos, mostradas en las figuras de la sección anterior (4.1.4), fueron satisfactorias dado que se revelaron los bordes de grano exitosamente. Con la solución Bechet-Beaujard se reveló de forma más marcada la subestructura y al pulir la muestra se borraban parcialmente los bordes de grano. Con el reactivo Winstead los bordes de grano se observaron de forma

más definida y la microestructura podría resultar ideal para realizar una segmentación automática. Para este tipo de acero, en función de los resultados obtenidos, se recomendaría el uso del reactivo Winstead a temperaturas de 41 o 45°C, con tiempos de ataque de 4 min 30 s y 2 min 40 s, respectivamente.

4.2. Acero 2

En las siguientes secciones se presentan los resultados al ensayar 3 muestras del acero 2, material entregado por la empresa Dillinger Hütte para su estudio. Se analizó el efecto de las variables experimentales en el ataque con la solución preparada de Bechet-Beaujard.

4.2.1. Variables analizadas

4.2.1.1. Comparación de agentes tensoactivos

El agregado de un agente tensoactivo es fundamental para disminuir el revelado en la matriz y favorecer la delineación de los bordes de grano (Voort G. F., 2010). Con la intención de disminuir los costos en material de laboratorio, se decidió comparar las microestructuras obtenidas luego del revelado usando diferentes agentes tensoactivos, un detergente y Teepol. Para ello, se preparó un reactivo de 30 ml de solución Bechet-Beaujard, 250 μ l de HCl y 10 gotas de agente tensoactivo (Teepol y detergente). Cada ataque se realizó sobre la muestra A con un tiempo de 120 s a T_{amb}^{21} . La Figura 31 A y B muestra la microestructura encontrada usando detergente y Teepol respectivamente.

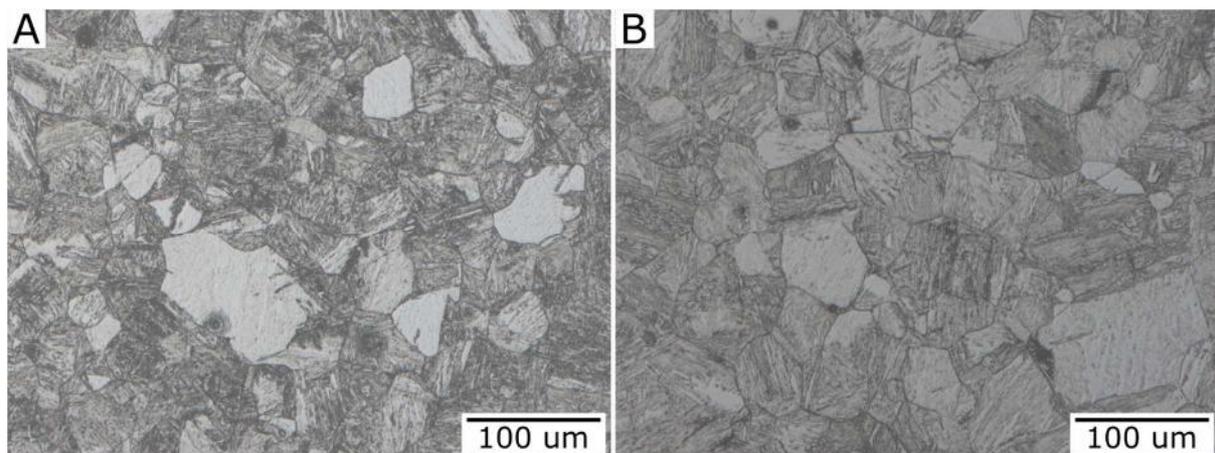


Figura 31. Muestra A. 200x. A: detergente; B: Teepol

²¹ Tiempo recomendado por la empresa de acuerdo a su previa investigación.

Como puede observarse en la Figura 31, se logró revelar el borde de grano austenítico, y entre los dos tipos de agentes tensoactivos se optó por utilizar el Teepol. Con este producto, los bordes de grano se observaron más definidos y la subestructura no tan marcada como con el detergente.

4.2.1.2. Influencia de la temperatura

La temperatura es un parámetro que influye fuertemente en los resultados del revelado. Por ello, se analizó la posibilidad de incrementar la temperatura para cambiar de T_{amb} a $60^{\circ}C$, y a su vez observar lo ocurrido cuando se añade o no ácido clorhídrico, y cuando se modifica la cantidad de Teepol y el tiempo de ataque. La Tabla 12 muestra las condiciones utilizadas para el análisis a alta temperatura y las conclusiones obtenidas de las microestructuras.

Tabla 12. Condiciones de ensayo y resultados encontrados

Muestra	Temperatura	Cantidad de Teepol	Cantidad de HCl	Tiempo de ataque	Resultado
C	60°C	10 gotas	-	60s	Bordes de grano sin definir. En el borde de la muestra se reveló más la subestructura que el borde de grano. En el centro de la muestra el revelado fue mínimo. El aumento de tiempo de ataque no ocasionó mejorías.
				120s	
C	60°C	30 gotas	-	120s	Al aumentar la cantidad de Teepol, sólo hace que la subestructura se revele de forma más marcada. No lograron definirse los bordes de grano.
C	60°C	10 gotas	120 μ l	60s	No se observaron mejorías adicionando ácido clorhídrico. Sólo se logró revelar de forma más definida la subestructura.
			250 μ l	60s	

La Figura 32 muestra las microestructuras del borde y centro de la muestra C obtenidas luego del ataque químico con solución Bechet-Beaujard con 10 gotas de Teepol a una $T=60^{\circ}C$ y 60s de tiempo de ataque. Solo se muestran esas dos microestructuras, porque las obtenidas en las otras condiciones fueron muy similares.

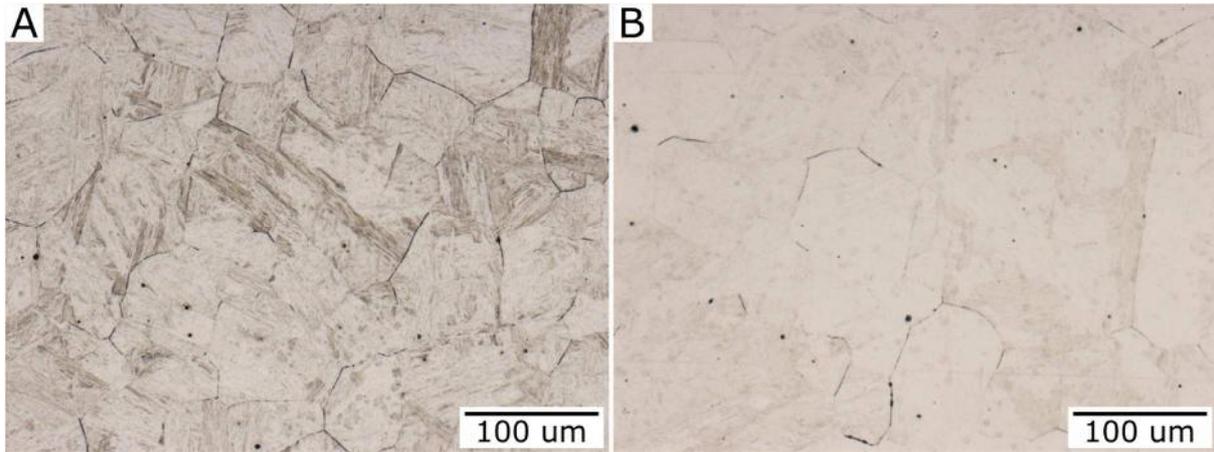


Figura 32. Muestra C: $T=60^{\circ}\text{C}$, 10 gotas de Teepol, $t=60\text{s}$, 200x. A: microestructura en el borde de la muestra; B: microestructura en el centro de la muestra

Como los resultados no fueron exitosos, se descartó la posibilidad de elevar la temperatura para mejorar el ataque. El aumento de temperatura en conjunto con el ácido clorhídrico, hacen que la subestructura se vea más marcada que el borde de grano, y este tipo de revelado no es lo que se busca.

4.2.1.3. Posición de la muestra

Debido a que se observó la formación de una capa negra sobre la superficie de la muestra, se consideró también el efecto de la posición de la muestra durante el ensayo. En la Figura 33 se presenta un esquema de la posición considerada, horizontal (A) y vertical (B).

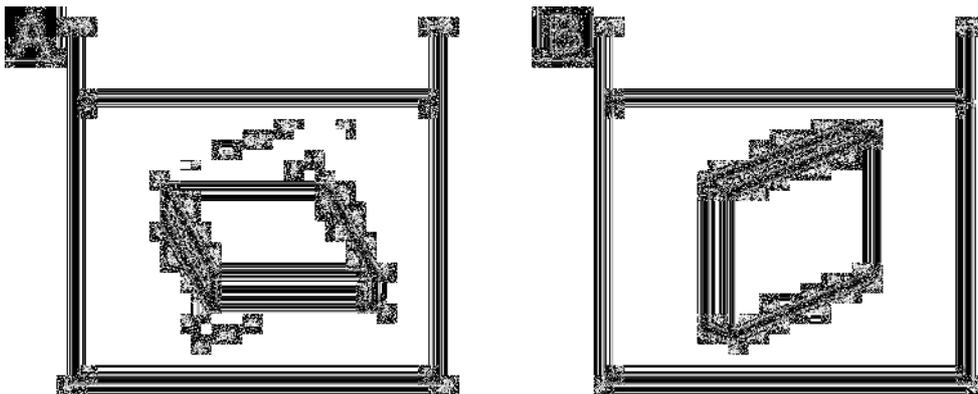


Figura 33. Esquema de las posiciones de la muestra durante el ensayo. A: posición horizontal; B: posición vertical

Se preparó un reactivo con las siguientes características: 30ml de solución, 250 μl HCl y 30 gotas de Teepol. Con un tiempo de 120 s a T_{amb} , la Figura 34 presenta los resultados encontrados para la muestra C. Los bordes de granos se observan bien definidos, pero la subestructura muy marcada. En ambos casos se formó la capa negra sobre la superficie.

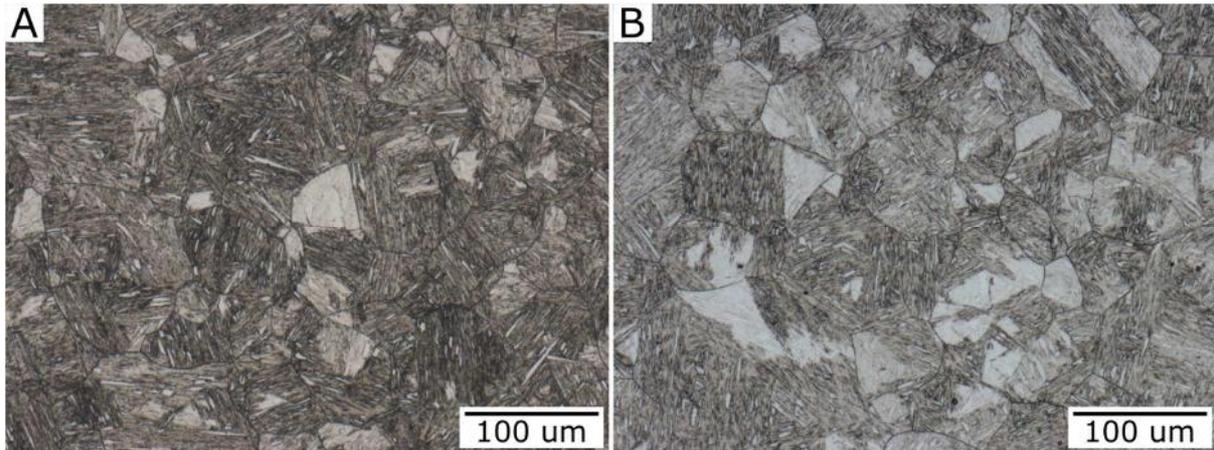


Figura 34. Muestra C. A: posición horizontal; B: posición vertical. 200x

Como no se observaron diferencias significativas, se decidió realizar el ataque en la posición horizontal, ya que en la posición vertical podría haber diferencias de oxígeno en la solución que ocasionen distintas intensidades del ataque a lo largo de la altura de la muestra.

Para evitar que se forme la capa negra debe agitarse bien la muestra e ir limpiando la superficie.

4.2.1.4. Variación de tiempo, cantidad de agente tensoactivo y ácido clorhídrico

En primer lugar, se evaluó el cambio en el revelado al modificar la cantidad de agente tensoactivo y de ácido clorhídrico, considerando un tiempo fijo de 120 s. Los ensayos se realizaron para la muestra A con un contenido de 0,08 de carbono (contenido de carbono medio para las muestras analizadas). La cantidad de agente tensoactivo, Teepol, se evaluó según las gotas, siendo los valores considerados: 10, 30, 45, 60 y 80 gotas, y la cantidad de ácido clorhídrico se midió en microlitros, y los valores utilizados fueron: 120, 200, 250 y 300 μl . La Figura 35 muestra las microestructuras obtenidas luego de los ensayos.

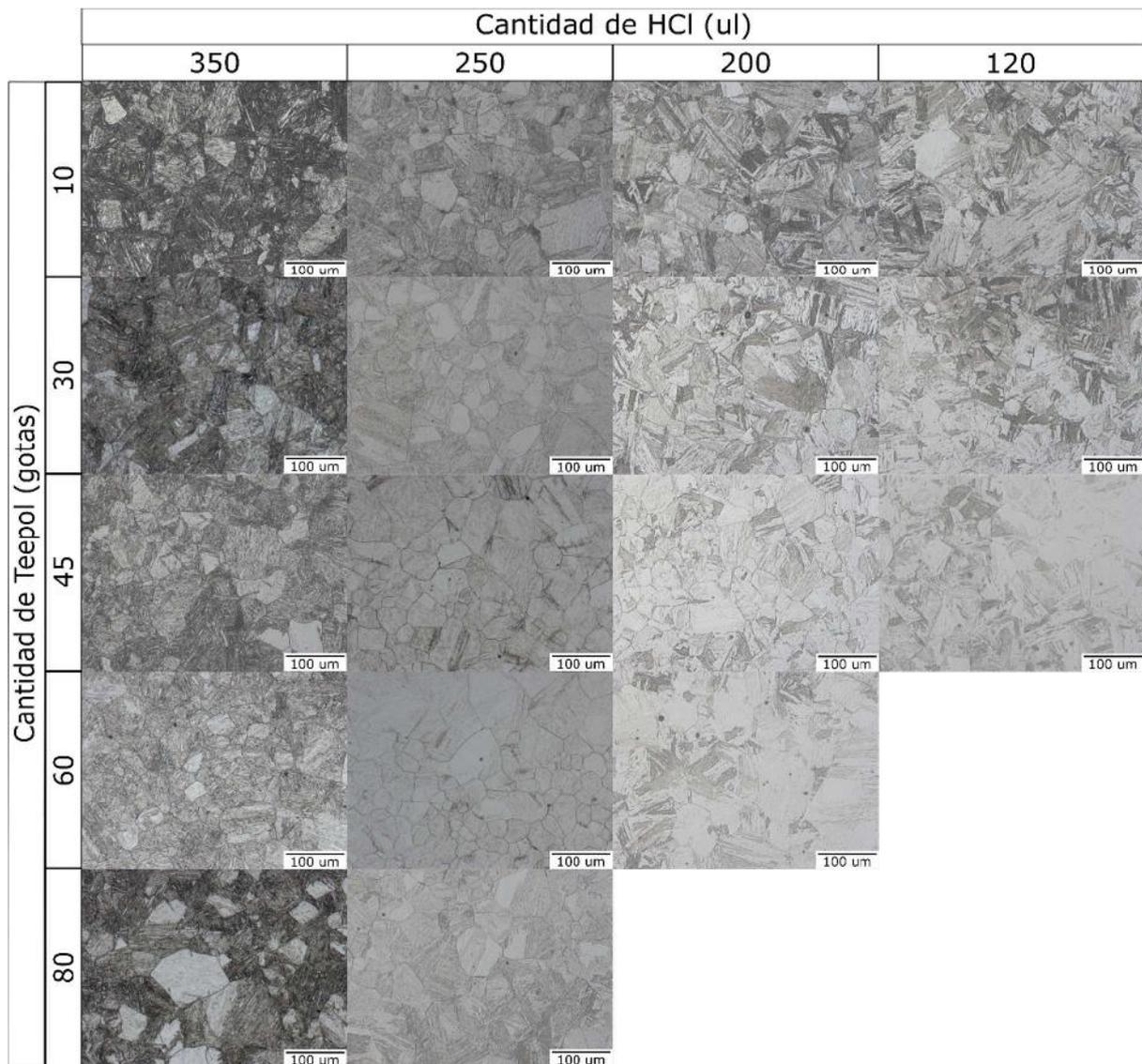


Figura 35. Microestructuras obtenidas para la muestra A variando la cantidad de agente tensoactivo y HCl

Considerando 10 gotas de agente tensoactivo, se observa que los mejores resultados se encontraron para 250 μ l, los bordes de grano más definidos, aunque no totalmente cerrados en todos los granos. Para valores menores a 250, se revela más la subestructura y no se definieron bien los bordes de grano, y a valores mayores se revelan los bordes de grano, pero la subestructura se observa más oscura, podría haberse sobre atacado. Aumentando la cantidad de gotas a 30, el mejor resultado vuelve a encontrarse para 250 μ l de HCl, bordes de grano bien definidos y subestructura marcada. A valores menores de ácido clorhídrico, no ocurrió lo requerido, y a mayor cantidad de ácido clorhídrico se observan bordes de grano definidos, pero una subestructura muy atacada. Si la cantidad de gotas aumenta a 45, para contenidos de HCl de 120 μ l, hay zonas en las cuales la muestra no resultó atacada, y en las zonas que sí, se observa un ataque débil, sin definirse los bordes de grano. Esto indicaría que hay una relación óptima entre la cantidad de agente tensoactivo y la cantidad de ácido

clorhídrico, es decir, si en la solución hay una gran cantidad de agente tensoactivo la muestra no logra atacarse correctamente. Se muestran buenos resultados para 200 y 250 μl de HCl, con bordes de grano definidos, una subestructura no muy marcada. En el caso de 350 μl , lo que cambia es la intensidad en el revelado de la subestructura, la cual es mayor. Tanto para 60 y 80 gotas de tensoactivo, los mejores resultados se encontraron para 250 y 350 μl de HCl. En ambos casos, los bordes de grano presentaron una buena definición, pero para 350 μl de HCl la subestructura se observó con mayor intensidad.

Se concluyó que la combinación que ofreció un mejor revelado de la microestructura fue 60/80 gotas de Teepol y 250 μl de HCl. Cuanto más ácido clorhídrico se agregue, más atacada resulta la muestra, no solo atacando los bordes de grano sino también la subestructura, lo cual se traduce en una segmentación con mayores dificultades. También debe considerarse que la cantidad de agente tensoactivo no sea excesiva porque no se logra revelar de forma definida la microestructura.

Una vez hallada la mejor combinación agente tensoactivo/ácido clorhídrico, se prosiguió variando el tiempo de ataque (Figura 36). Para ello se consideró una solución de 30 ml Bechet-Beaujard, 2ml (60 gotas) o 2,5ml (80 gotas) de Teepol y 250 μl de HCl. El tiempo se varió en 2 min, 5 min y 8 min. Los ensayos se realizaron para las muestras A, B y C.

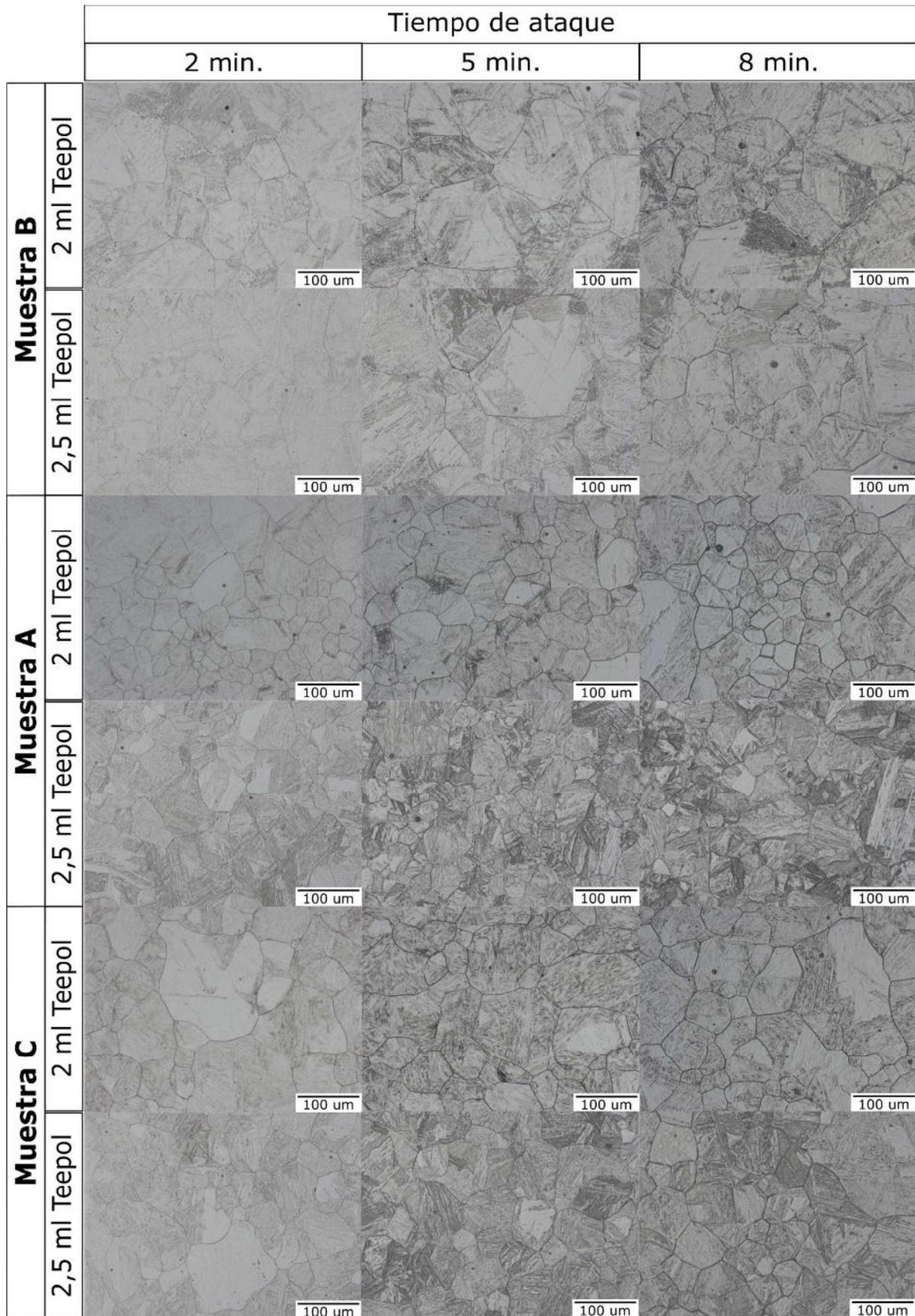


Figura 36. Microestructuras obtenidas para todas las muestras variando la cantidad de agente tensoactivo y el tiempo de ataque

Como puede verse, a medida que aumenta el tiempo de ataque la definición de los bordes de grano aumenta, resultando en líneas más gruesas, pero también aumenta el revelado de la subestructura. Para la muestra B, con el menor porcentaje de carbono, se dificulta encontrar una combinación adecuada de los parámetros. Por lo tanto, se infiere que la cantidad de carbono presente en el acero afecta directamente en los resultados obtenidos con el revelado. A mayor carbono, se obtiene una mejor microestructura luego del ataque con bordes de grano más marcados. Al agregar mayor cantidad de agente tensoactivo, los mejores resultados para las muestras A y C pueden verse para un tiempo de 2 min. Al aumentar el tiempo de ataque, el revelado de la subestructura resulta más definido. En comparación entre las microestructuras obtenidas con 2 ml de agente tensoactivo, no se observan cambios significativos en los bordes de grano, pero si en la subestructura, la cual es más marcada a mayor tiempo de ataque.

Al no encontrar diferencias significativas en el revelado de los bordes de grano, podría decirse que una cantidad adecuada de agente tensoactivo es de 2 ml, ya que a mayor cantidad se observa una subestructura muy marcada que dificulta la correcta segmentación. En cuanto al tiempo de ataque, se requieren como mínimo de 2 a 5 minutos. Un tiempo de 8 minutos resulta demasiado y va en detrimento de lo buscado.

4.2.1.5. Realización del ataque químico en ultrasonido

Debido a la formación de la capa negra sobre la superficie cuando se realizaba el revelado, se decidió utilizar el ultrasonido para analizar si la vibración ayudaba a evitar la formación de esta capa. Para ello se realizó una solución de 60 ml Bechet-Beaujard, 500 μ l de HCl y 4 ml Teepol, y se mantuvo la muestra A en el reactivo por 2 minutos. La Figura 37 muestra las microestructuras obtenidas.

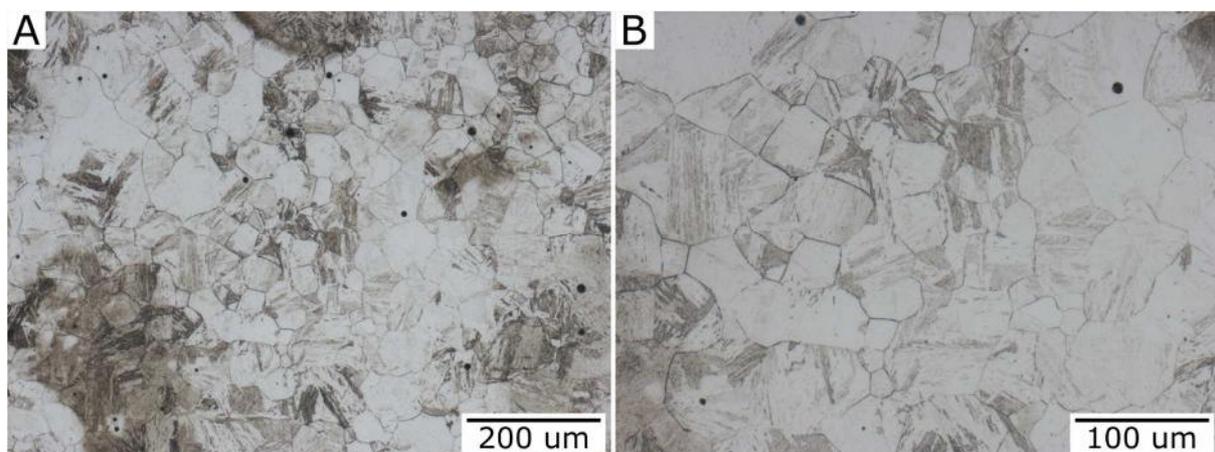


Figura 37. Muestra A, revelado en ultrasonido. A: 100x y B:200x

Como puede observarse se hallaron lugares más atacados que otros, esto generó que en ciertas posiciones de la muestra se encuentre una subestructura y bordes de grano más definidos. Esto no crea un ataque parejo de la muestra, que luego puede dificultar la segmentación debido a que no se reconocen bien los bordes de grano. Solo se realizó un ensayo en el ultrasonido, por lo tanto no podría definirse con certeza si es recomendable o no.

4.2.1.6. Secuencia de revelado, pulido y revelado nuevamente

En vista de recomendaciones que hacían algunas bibliografías²², se decidió probar una secuencia de revelado, pulido y revelado nuevamente. El objetivo de esta secuencia, es delinear en mayor medida los bordes de grano que la subestructura. Para llevar a cabo esta experiencia, se utilizó la muestra C, con previas indentaciones para poder comparar la misma área. La solución se realizó con 30ml de Bechet-Beaujard, 250 μ l de HCl y 2 ml Teepol. El primer ataque fue de 5 minutos (Figura 38A), luego una pulida de 30 segundos con OP-AN (Figura 38B), un segundo ataque igual al primero (Figura 38C), y por último una pulida con OP-AN de 20 segundos (Figura 38D).

Con el primer pulido (Figura 38B), se elimina gran parte de la subestructura revelada con el primer ataque químico (Figura 38A) y también los bordes de granos delineados. El segundo ataque químico (Figura 38C) reafirma los bordes de grano previamente delineados, pero también se ataca de forma más severa la subestructura. Para poder eliminar un poco de la subestructura fuertemente revelada, se realizó un segundo pulido (Figura 38D). Éste último, no logró mejorar la microestructura, sino que la misma se ve borrosa con bordes de granos muy marcados y otros eliminados. En base a estos resultados, no se recomienda el uso de un segundo revelado.

²² (Brewer, Erven, & Krauss, 1991)

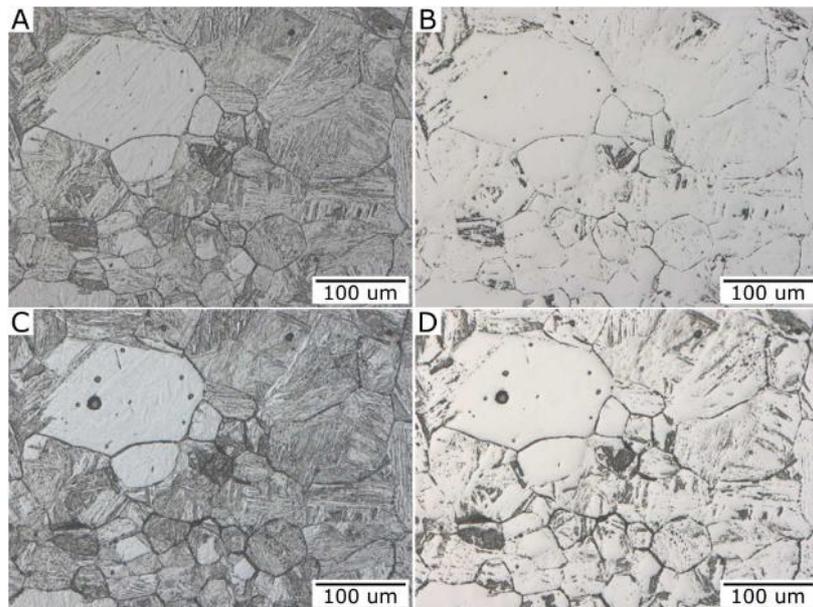


Figura 38. A: primer revelado 5 min; B: primer pulido con OP-AN 30 s; C: segundo revelado 5 min; D: segundo pulido con OP-AN 20 s. 200x

4.2.2. Ataque químico óptimo para el Acero 2

Luego de analizar todas las variables se definió como ataque óptimo para las muestras A, B y C del acero 2 el mostrado en la Tabla 13.

Tabla 13. Ataque químico óptimo Acero 2

Reactivo	Solución Bechet-Beaujard preparada	30 ml
	Agente tensoactivo: Teepol	2 ml
	Ácido clorhídrico	250 µl
Parámetros	Temperatura	T_{amb}
	Tiempo de ataque	2 a 5 min
	Pulido con OP-AN posterior al revelado	Recomendado para muestra A y C. Pulido de 15s y 20s, respectivamente para un tiempo de ataque de 5 min

El pulido con OP-AN posterior al revelado se recomienda en el caso de realizar una segmentación, y solo para el caso de la muestra A y C. En la muestra B no se recomienda un pulido ya que el mismo elimina los bordes de grano y no permite disminuir la subestructura que se obtuvo con el revelado. El tiempo de pulido depende de la muestra, que varía con el contenido de carbono, y con el tiempo de ataque. A mayor contenido de carbono, mayor tiempo de ataque, y por lo tanto debe aumentarse el tiempo de pulido. También se debe considerar no eliminar los bordes de grano revelados durante el ataque.

La Figura 39 muestra las microestructuras obtenidas una vez realizado el ataque químico óptimo considerando un tiempo de ataque de 5 min. Las muestras A y C presentan un pulido posterior al revelado de 15s y 30s respectivamente. En ambos casos la subestructura se ve notoriamente reducida y se conservan en gran cantidad los bordes de grano delineados.

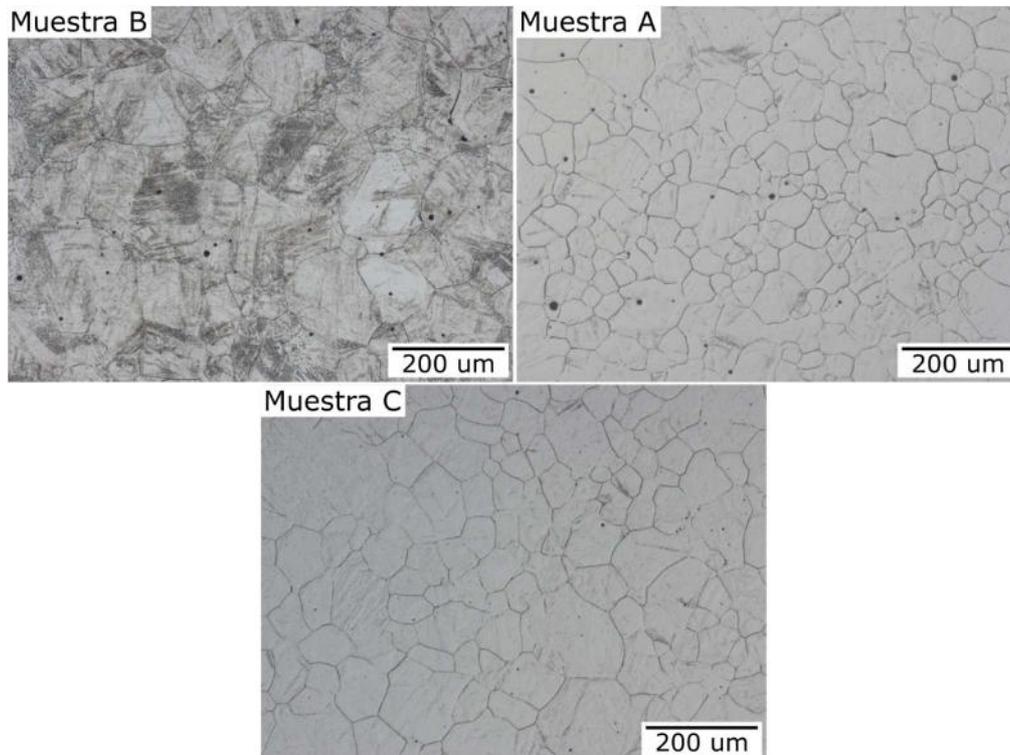


Figura 39. Microestructuras obtenidas luego del revelado con el ataque químico óptimo

Es necesario mencionar que, en el acero 2 también se probó el ataque óptimo encontrado para el acero 1, pero no tuvo éxito. Los bordes de grano austeníticos no se lograron delinear correctamente, y solo se reveló levemente la subestructura. Además, se debe tener en cuenta que los reactivos utilizados para el acero 1 no poseían HCl, y su agregado en los reactivos es imprescindible para revelar los PAGs en un acero con muy bajo contenido de carbono. Lo contrario sucede cuando se quieren revelar aceros de mayor contenido de carbono, no se les debe agregar HCl porque produce un ataque muy marcado en la subestructura y no delinea los bordes de grano.

4.2.3. Segmentación

La segmentación se realizó sobre las microestructuras obtenidas de las muestras A, B y C del acero 2. Para revelar la microestructura se les realizó un ataque químico de 5 min con los parámetros mencionados en la Tabla 13 (30 ml de solución Bechet-Beaujard, 2 ml Teepol,

250 μ l HCl, T_{amb}). De esta forma, las segmentaciones se realizaron sobre las microestructuras mostradas en la Figura 39 de la sección anterior.

El proceso de segmentación consistió en:

- 1) Obtención de la microestructura de acuerdo al ataque químico óptimo.
- 2) Realizar la segmentación con la herramienta *Trainable Weka Segmentation*.
- 3) Procesamiento de la imagen segmentada de tres formas distintas. Realización de segmentación morfológica con plugin *MorphoLibJ*.
- 4) Superposición de la microestructura original con la segmentada.

La Figura 40 muestra, a modo de ejemplo, las imágenes obtenidas luego de los procesos 1 a 4 para la microestructura obtenida de la muestra A.

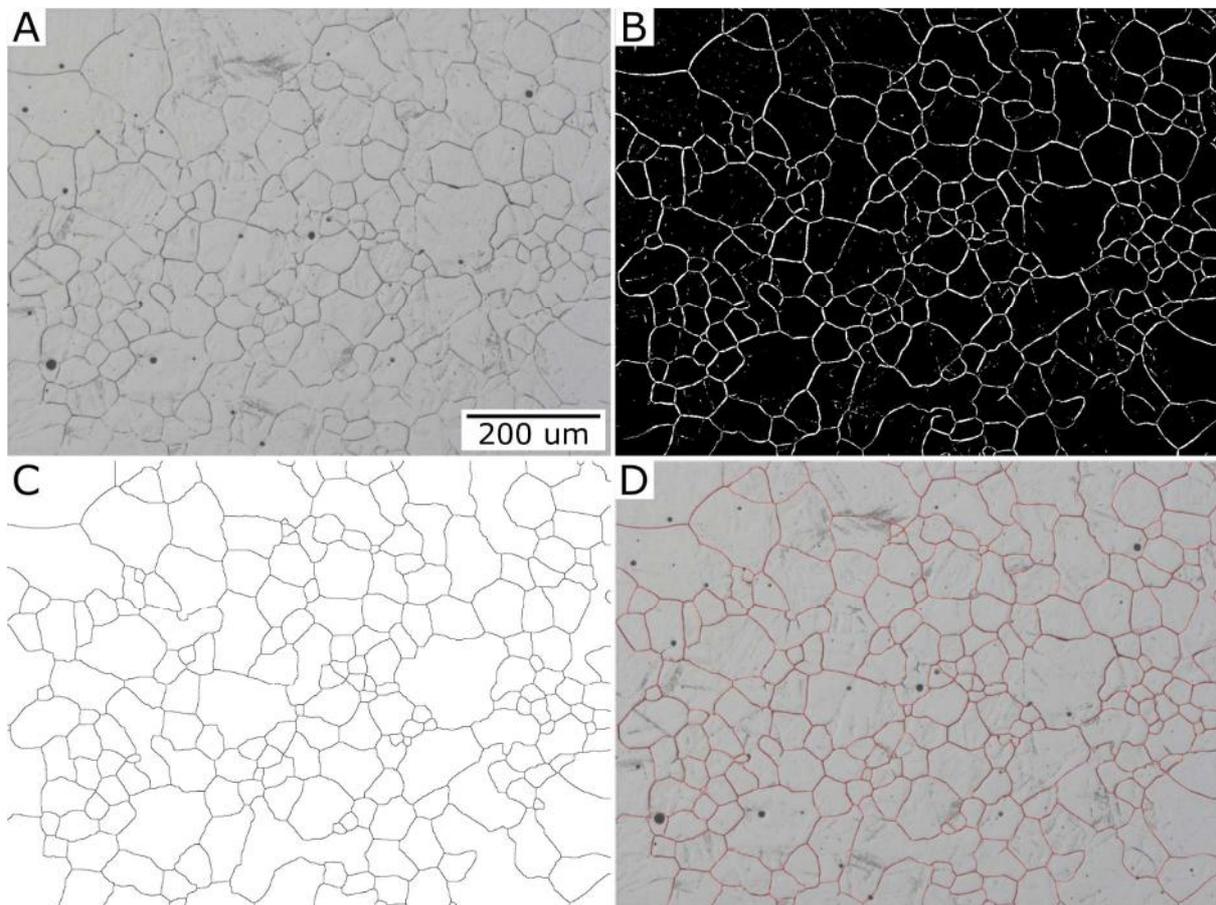


Figura 40. Procedimiento para la correcta segmentación: A-Imagen original; B-Segmentación con Weka; C-Segmentación morfológica luego de procesar la imagen B, sobre esta imagen se obtienen los parámetros; D-Superposición de la segmentación final C con la imagen original A

Como se mencionó anteriormente, la imagen se procesó de tres formas distintas antes de realizar la segmentación morfológica final. De esta forma, en la Tabla 14 se observa, de manera representativa, el procesamiento utilizado para las tres segmentaciones morfológicas para la muestra A. Este procesamiento no es único, porque los pasos seguidos pueden variar

según la microestructura analizada y el usuario. En el **ANEXO**, se explica la función de cada uno de los comandos utilizados para procesar la imagen.

Tabla 14. Pasos para la segmentación morfológica de la muestra A

Segmentación morfológica 1	Segmentación morfológica 2	Segmentación morfológica 3
Proceso iterativo: 1. Dilatation 2. Closing 3. Remove outliners	Laplace (3D)	Gradient
Exact Euclidean Distance Transform (3D)	Remove outliners	Closing
Dilatation	Exact Euclidean Distance Transform (3D)	Exact Euclidean Distance Transform (3D)
Morphological Segmentation (MorphoLibJ)	Dilatation	Morphological Segmentation (MorphoLibJ)
	Morphological Segmentation (MorphoLibJ)	

La Figura 41 muestra la superposición de la microestructura original con la imagen de la segmentación morfológica y a su vez la segmentación con y sin borde, de las cuales se obtienen los valores de los parámetros considerados. Todo este procesamiento se obtuvo con el software *AxioVision* (programa específico del microscopio utilizado).

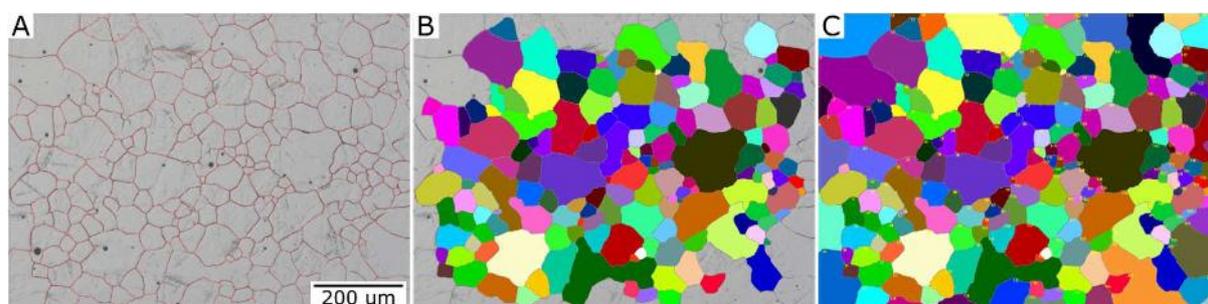


Figura 41. A: superposición de segmentación morfológica 1 y microestructura original; B: medición sin borde; C: medición con borde. Muestra A

Se obtuvieron valores de diámetro, factor de forma y relación de ancho para segmentaciones con y sin borde. La diferencia principal es que la primera tiene en cuenta todos los granos presentes en la imagen sin importar que los mismos estén cerrados, y la segmentación sin borde sólo se considera aquellos granos que se encuentran completamente cerrados. Como se podrá observar, la Tabla 15 presenta los resultados para cada muestra, los valores hallados para cada una de las tres segmentaciones morfológicas realizadas presentan diferencias de unos pocos micrones, excepto para el factor de forma cuando se considera o no el borde donde las diferencias son mayores.

Tabla 15. Valores de los parámetros para todas las muestras

	Segmentación morfológica	Sin borde			Con borde		
		Diámetro [μm]	Factor de forma	Relación de ancho	Diámetro [μm]	Factor de forma	Relación de ancho
Muestra B	1	75,857	0,741	0,632	72,138	0,024	0,597
	2	75,471	0,768	0,641	77,355	0,027	0,603
	3	73,921	0,776	0,650	76,966	0,027	0,611
Muestra A	1	51,509	0,787	0,702	53,128	0,015	0,674
	2	53,284	0,753	0,685	55,579	0,017	0,650
	3	49,050	0,785	0,697	51,139	0,014	0,669
Muestra C	1	68,656	0,764	0,666	66,657	0,016	0,625
	2	64,738	0,772	0,674	64,301	0,015	0,635
	3	65,263	0,758	0,670	66,782	0,016	0,627

Por lo tanto, una vez obtenida la segmentación con Weka, el trabajo posterior de la imagen no ocasiona grandes diferencias en los valores. Debido a esto pueden considerarse como valores aproximados a los reales, siempre y cuando se considere un cierto rango de error, dado que la segmentación puede no ser exactamente igual a la microestructura original revelada.

CAPÍTULO 5

5. Conclusión

Este proyecto permitió un gran crecimiento tanto en la carrera universitaria como en la vida profesional. Se lograron incorporar varios temas vistos a lo largo de la carrera, principalmente los conocimientos estudiados en la cátedra de Propiedades Estructurales I. También se ganó experiencia en el campo de la investigación científica para entender cómo se aplica a los problemas que surgen en la industria. Además, se confirmó la dificultad que posee la metalurgia, desde la preparación metalográfica hasta el relevamiento de microestructuras. Se corroboró que el trabajo realizado en la investigación científica es más detallado y minucioso; y que el trabajo de investigación en la industria es de prueba y error con el objetivo de alcanzar resultados de forma rápida sin necesidad de una explicación profunda.

Los ensayos con la celda de flujo, llevados a cabo en el Acero 1, permitieron evaluar la variación de la conductividad, pH, y contenido de oxígeno disuelto durante el proceso de ataque químico. El análisis de estos parámetros permitió comprender el proceso de corrosión y cómo afectan al revelado. Por un lado, se observó la importancia de la temperatura, que actúa aumentando las constantes de reacción y así, disminuyendo los tiempos requeridos para el revelado de granos austeníticos. Por otro lado, los ensayos a baja concentración de oxígeno permitieron verificar su participación en el proceso de corrosión electroquímica, dado que, al disminuir su concentración, el tiempo requerido para el revelado aumentó. Desde el punto de vista experimental, la importancia de factores ambientales y de las condiciones iniciales de la superficie a ensayar se vio reflejada en las dificultades encontradas para obtener reproducibilidad en los resultados. Para ello, se necesita un control detallado y completo de todas las variables que pueden afectar los resultados; como el tiempo que la muestra está en el aire hasta su colocación en la celda, el tiempo de preparación del reactivo hasta el comienzo del ensayo, entre otros. Además, se resalta la necesidad de realizar una mayor cantidad de ensayos para garantizar que los resultados sigan una cierta tendencia.

La optimización del ataque químico para el Acero 2 resultó compleja a causa de su composición química, con muy poco contenido de carbono y aleantes. Se notó que a menor cantidad de carbono el revelado se dificulta. Además, en este tipo de acero, las variables con mayor influencia son el tipo y cantidad de agente tensoactivo, contenido de HCl y tiempo de ataque. En base a la segmentación puede concluirse que la herramienta resulta muy útil para la obtención de valores de parámetros utilizados en la industria. Se comprobó que, si se realiza un buen entrenamiento de la herramienta *Trainable Weka Segmentation*, el posterior procesamiento de imágenes no ocasiona grandes diferencias en los resultados.

La Tabla 16 muestra las condiciones óptimas de ataque para ambos aceros, incluye desde la preparación del reactivo hasta las condiciones necesarias para realizar el ensayo. Cabe destacar que, para ambos aceros, un pulido posterior al ataque químico puede ser de gran utilidad para borrar el revelado de estructuras no deseadas como la subestructura en este caso. Se debe ser muy cuidadoso para no eliminar los bordes de grano ya definidos.

Tabla 16. Condiciones óptimas de ensayo

	Reactivo	Temperatura	Tiempo de ataque	Pulido posterior
ACERO 1	Bechet-Beaujard 10g ácido pícrico; 100ml agua; 1g Teepol	$(36 \pm 1) ^\circ\text{C}$	$(5,5 \pm 0,6) \text{ min}$	Pulido con OPS de 5 a 10s máximo.
	Winstead Parte A: 2g ácido pícrico; 10ml etanol Parte B: 200ml agua; 5ml Teepol	$(41 \pm 1) ^\circ\text{C}$	$(4,5 \pm 1,0) \text{ min}$	
		$(45,2 \pm 0,8) ^\circ\text{C}$	$(2,7 \pm 0,6) \text{ min}$	
ACERO 2	Bechet-Beaujard 30 ml de solución Bechet-Beaujard preparada, 2ml Teepol y 250 μl HCl	T_{amb}	2 a 5 min	Recomendado para muestras con mayor %C. Pulido con OPAN de 10 a 20s, según tiempo de ataque.

El análisis químico de las soluciones y productos químicos de corrosión en la superficie contribuirían a profundizar el entendimiento de los mecanismos de reacción fundamentales que explican el proceso de revelado. Preguntas tales como por qué determinado ácido ataca el borde de grano austenítico y otros no, o cuál es el rol del HCl en el revelado ensayado en el acero 2 requieren un análisis detallado del sistema electroquímico. Estas y otras preguntas, que escapan el alcance del presente trabajo, son relevantes a la hora de extender los resultados obtenidos a otras condiciones experimentales. Además, podrían ser temas de análisis y discusión en futuros proyectos.

ANEXO

1. Mediciones con Hanna

1.1. Oxígeno disuelto

Se pueden realizar medidas de concentración en agua y % de oxígeno saturado. Los algoritmos usados para las mediciones de concentración se basan en la solubilidad del oxígeno en agua dulce saturada de aire. Las mediciones de porcentaje de saturación se basan en la presión parcial de oxígeno y son adecuadas para la medición en muestras distintas de agua dulce saturada con aire.

1.1.1. Configuración

Para las mediciones de concentración de oxígeno disuelto se utiliza compensación de temperatura, altitud y salinidad. Según la temperatura del agua cambie en contenido de oxígeno disuelto en ella. La compensación de solubilidad relacionada con la temperatura se realiza de forma automática utilizando el sensor de temperatura incorporado dentro de la sonda y los algoritmos del medidor. Cuando se mide el agua a una altitud menor a la del mar, la solubilidad del oxígeno se incrementa, pero por encima del nivel del mar la solubilidad disminuye. Para poder compensarlo durante la calibración y medición, los usuarios deben proveer la altitud aproximada. También, la solubilidad del oxígeno en agua es influenciada por la cantidad de sal que contiene el agua. Al ingresar el valor de salinidad aproximado la calibración y la medición de concentración serán compensadas para mostrar la concentración de oxígeno correcta. Si no se ingresa el valor de salinidad se produciría un error del 18%. Para el rango de porcentaje de solubilidad del oxígeno la salinidad y altitud no tienen efecto en la medición.

1.1.2. Calibración

La calibración 100% saturada se realiza en aire saturado en agua. En este caso, se realizó en aire ambiente, se agitó la sonda en aire hasta que el lector se estabilizó y luego se guardó la lectura.

1.1.3. Medición

Se sugiere un movimiento del agua de 0,3m/s para asegurar que la superficie de la membrana sin oxígeno mida constantemente muestras representativas y así garantizar las mediciones de oxígeno disuelto. Para ello se recomienda el uso de un agitador magnético. Cabe destacar que en este caso, no se ingresó un valor de salinidad ni de altitud.

1.2. pH

1.2.1. Calibración

Para la calibración se utilizó el modo básico que consiste en la calibración mediante 3 soluciones buffers. Se sumerge el electrodo de pH en cada solución, se agita hasta que se estabilice la lectura y se guarda la calibración.

1.2.2. Medición

La lectura de pH se ve afectada por la temperatura. El efecto de la temperatura se compensa mediante el uso del sensor de temperatura dentro de la sonda. La medición resultante es el pH real a la temperatura de medición.

1.3. Conductividad electrolítica

Para las mediciones de conductividad se consideró el modo básico.

1.3.1. Calibración

Se utiliza una solución estándar de calibración.

1.3.2. Medición

Para la medición puede elegirse compensación por temperatura o conductividad absoluta. En el caso del modo básico, la temperatura es compensada automáticamente. La sonda de conductividad tiene un sensor de temperatura incorporado, el valor de temperatura se utiliza para compensar automáticamente la lectura de conductividad.

(Hanna)

2. Inconvenientes con la celda de flujo

Dentro de los problemas experimentales, el mayor fue encontrado al acondicionar la celda de flujo para operar a elevadas temperaturas. Primero, se testeó con agua caliente para verificar que pudiera soportar una temperatura más elevada. Debido a que ciertas pérdidas fueron encontradas, se cambió el pegamento por uno adecuado para resistir elevadas temperaturas y ácidos.

En el primer intento con la solución, el vidrio se rompió debido a su pequeño espesor y la expansión térmica. Por lo tanto, se cambió el vidrio y se estableció que, antes de cada ataque químico a alta temperatura, la celda debía ser precalentada.

Luego de estos inconvenientes, se comenzó a trabajar en el diseño de una nueva celda que no requiera pegar el vidrio. Esto facilitaría el cambio del mismo si se rompiera.

3. Cálculo de la media y su error

Los valores de oxígeno, pH, tiempo óptimo y temperatura se reportaron como:

$$\bar{X} \pm 1,96 \frac{s}{\sqrt{n}}$$

siendo,

$$\bar{X}: \text{promedio de los valores} \rightarrow \bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

$$s: \text{desviación estándar de la muestra} \rightarrow s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

1,96: valor para asegurar intervalo de confianza del 95%

(Navidi, 2006)

4. Procesamiento de imágenes con ImageJ

En esta sección se explican las funciones de las herramientas utilizadas para el procesamiento de imágenes.

4.1. Remove outliers

Es un comando para adicionar o remover ruido en la imagen. Cumple la función de reemplazar un pixel por la media de los pixeles circundantes si se desvía de la media en más de un cierto valor (*threshold*: el umbral).

4.2. Binary

Comandos que crean o procesan imágenes binarias (en blanco y negro). Asumen que los objetos son negros y el fondo es blanco a menos que se marque la opción *Black Background*.

4.2.1. *Dilate*: añade pixeles a los bordes de los objetos en una imagen binaria

4.2.2. *Close*: realiza una operación de dilatación (comando anterior), seguida por una erosión (remueve pixeles de los bordes de los objetos en una imagen binaria). Esto suaviza los objetos y rellena pequeños agujeros.

4.3. Morphological Segmentation

Es un complemento que combina operaciones morfológicas con algoritmos *watershed flooding* para segmentar imágenes en la escala de grises de cualquier tipo en 2D y 3D.

(Ferreira & Rasband, 2012)

BIBLIOGRAFÍA

- Arganda-Carreras, I., Kaynig, V., Rueden, C., Eliceiri, K. W., Schindelin, J., Cardona, A., & Seung, H. S. (2017). Trainable Weka Segmentation: a machine learning tool for microscopy pixel classification. *Bioinformatics* 33(15), 2424-2426.
- Avner, S. H. (1988). *Introduction to physical metallurgy - 2nd Edition*. México: McGraw Hill.
- Bhadeshia, H. K. (2002). Martensite in Steels. *Materials Science & Metallurgy*.
- Bramfitt, B. L., & Benschoter, A. O. (2002). *Metallographer's Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels*. United States of America: ASM International.
- Brewer, A. W., Erven, K. A., & Krauss, G. (1991). Etching and image analysis of prior austenite grain boundaries in hardened steels. *Materials Characterization* 27, 53-56.
- C. García de Andrés, M. J. (2001). Metallographic techniques for the determination of the austenite grain size in medium-carbon microalloyed steels. *Materials Characterization* 46, 389-398.
- Chamanfar, A., Chentouf, S. M., Jahazi, M., & Lapierre-Boire, L. -P. (2020). Austenite grain growth and hot deformation behavior in a medium carbon low alloy steel. *Journal of Materials Research and Technology*, 12102-12114.
- Committee, A. H. (1992). *ASM Handbook - Volume 9: Metallography and microstructures*. ASM International.
- Committee, A. H. (1992). *ASM Handbook - Volume 10: Materials Characterization*. ASM International.
- Committee, A. H. (2013). *ASM Handbook - Volume 13A Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. ASM International.
- Cottis, B., Graham, M., Lindsay, R., Lyon, S., Richardson, T., Scantlebury, D., & Stott, H. (2010). *Sheir's corrosion Volume I: Basic concepts, high temperature corrosion (4th Edition)*. Amsterdam: Elsevier B.V.
- Cottis, B., Graham, M., Lindsay, R., Lyon, S., Richardson, T., Scantlebury, D., & Stott, H. (2010). *Shreir's Corrosion Volume III: Corrosion and Degradation of Engineering Materials (4th Edition)*. Amsterdam: Elsevier.
- Davis, J. R. (2000). *Corrosion: Understanding the basics*. Ohio: ASM International.
- Domínguez Torres, A. (1996). Procesamiento digital de imágenes. *Perfiles Educativos nro 72*. Obtenido de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=13207206>
- Ferreira, T., & Rasband, W. (Octubre de 2012). ImageJ User Guide.
- Fontana, M. G. (1987). *Corrosion Engineering 3rd Edition*. McGraw-Hill.
- García de Andrés, C., Bartolomé, M. J., Capdevila, C., San Martín, D., Caballero, F. G., & López, V. (2001). *Metallographic techniques for the determination of the austenite grain size in medium-carbon microalloyed steels*. Madrid: Elsevier Science Inc.
- Geels, K. (2007). *Metallographic and materialographic specimen preparation, light microscopy, image analysis and hardness testing*. West Conshohocken: ASTM International.

- Grajales, D. H. (2010). Principios y aplicaciones de la técnica de difracción de electrones retro-proyectados (EBSD, Electron Back-Scattering Diffraction). *Informador Técnico Vol. 47*, 64-74.
- Guiqin, F., Duo, J., & Miaoyong, Z. (2015). Effect of austenitizing temperature on the microstructure and mechanical properties of Nb-Ti microalloyed steel. *Journal of Engineering Science and Technology*, 43-50.
- Guliáev, A. P. (1978). *Metalografía Tomo I*. Mir Moscú.
- Hanna, I. (s.f.). Instruction Manual Edge Multiparameter Benchtop Meter. USA.
- Hanus, F. (s.f.). *Processing of thermomechanically rolled steel with 500 MPa yield strength for the application in heavy constructions*. Dillingen: Dillinger Hütte GTS, Quality Department - Manager of Welding Laboratory.
- Humphreys, F. J. (2001). Grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction. *Journal of materials science* 36, 3833-3854.
- Jafarian, H. R., Sabzi, M., Anijdan, S. H., Eivani, A. R., & Park, N. (2021). The influence of austenitization temperature on microstructural developments, mechanical properties, fracture mode and wear mechanism of Hadfield high manganese steel. *Journal of Materials Research and Technology Vol. 10*, 819-831.
- Jones, D. A. (1996). *Principles and Prevention of Corrosion*. United States of America: Prentice-Hall, Inc.
- Kinney, C., Pytlewski, K., Khachatryan, A., & Jr., J. M. (2014). The microstructure of lath martensite in quenched 9Ni steel. *Acta Materialia Vol. 69*, 372-385.
- Morito, S., Huang, X., Furuhashi, T., Maki, T., & Hansen, N. (2006). The morphology and crystallography of lath martensite in alloy steels. *Acta Materialia Vol 54*, 5323-5331.
- Morito, S., Saito, H., Ogawa, T., Furuhashi, T., & Maki, T. (2004). Effect of austenite grain size on the morphology and crystallography of lath martensite in low carbon steels. *ISIJ International Vol. 45*, 91-94.
- Navidi, W. (2006). *Estadística para ingenieros y científicos*. Colorado: McGraw Hill.
- Oliveros-Bastidas, A. d., Carrera, C. A., & Marín, D. (2009). Estudio por espectrofotometría UV-Vis de la reacción entre los iones cianuro y picrato. Un ejemplo práctico de aplicaciones analíticas y estudios cinéticos. *Revista Colombiana de Química Vol. 38 No 1*, 61-82.
- Perazzi, B., & Angerosa, M. (2011). Creatinina en sangre: calidad analítica e influencia en la estimación del Índice de Filtrado Glomerular. *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana Vol. 45 Núm. 2*, 265-272.
- Porter, D. A., & Easterling, K. E. (1992). *Phase transformations in metals and alloys - 2nd Edition*. London: Chapman & Hall.
- Prawoto, Y., Jasmawati, N., & Sumeru, K. (2012). Efecto of Prior Austenite Grain Size on the Morphology and Mechanical Properties of Martensite in Medium Carbon Steel. *Journal of Material Science & Technology*, 461-466.
- Reed Hill, R. E. (1971). *Physical metallurgy principles*. México: Compañía editorial continental, S. A.

- Schwartz, A. J., Kumar, M., Adams, B. L., & Field, D. P. (2009). *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science 2nd Edition*. New York: Springer.
- Shreir, L. L. (1976). *Corrosion Metal/Environment Reactions 2nd Edition*. Newnes-Butterworths.
- Stalheim, D., & Glodowski, R. (2011). *Fundamentals of the generation of fine grain as-rolled structural steels*. International Symposium on the recent developments in plate steels.
- Su, H., Yi Liang, Y. W., Wang, B., Tong, H., Yuan, Y., & Wei, S. (2019). Effect of dissolved oxygen on pitting corrosion behavior of low-alloy steel under hydrostatic pressure. *International Journal of Electrochemical Science*, 14, 4812-4827.
- Vander Voort, G. F. (1986). *Applied metallography*. New York: Van Nostrand Reinhold Company Inc.
- Voort, G. F. (1995). Wetting agents in metallography. *Materials Characterization* 35, 135-137.
- Voort, G. F. (2010). Revealing prior-austenite grain boundaries in heat-treatment steels. *Industrial heating*.
- Wikipedia: *La enciclopedia libre*. (2015). Obtenido de Fundación Wikimedia, Inc.: https://es.wikipedia.org/wiki/Acido_picrico
- Williams, D. B., & Carter, C. B. (2009). *Transmission Electron Microscopy Part 1: Basics 2nd Edition*. New York: Springer.
- Yuheng, S., & Hao, Y. (s.f.). Image Segmentation Algorithms Overview.
- Zhang, L., & Guo, D. C. (1993). A general etchant for revealing prior-austenite grain boundaries in Steels. *Materials Characterization* 30, 299-305.