



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

“Evaluación de la resistencia a la corrosión en un acero TWIP”

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

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

Luis Francisco Jiménez Ramírez

Ciudad Universitaria, Cd. Mx. 2022





Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Francisco Javier Rodríguez Gómez.

**VOCAL:** José Fernando Flores Álvarez.

**SECRETARIO:** Antonio Enrique Salas Reyes.

**1er. SUPLENTE:** Clara Saraid Flores Rosas.

**2° SUPLENTE:** Sergio García Galán.

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO "D".**

**ASESOR DEL TEMA:**

Dr. Antonio Enrique Salas Reyes

\_\_\_\_\_

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

M. en I. José Fernando Flores Álvarez

\_\_\_\_\_

**SUSTENTANTE:**

Luis Francisco Jiménez Ramírez

\_\_\_\_\_

## AGRADECIMIENTOS

### Instituciones:

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por todas las facilidades y oportunidades que me brindo durante el tiempo que fui estudiante, ya que me brindo las herramientas para mi formación académica, dándome valores e inculcándome el sentido de la responsabilidad y la disciplina. Por todo lo que me enseñó tanto en actividades curriculares como en las extracurriculares tanto académicas como culturales, con orgullo puedo decir que *“Por mi raza hablará el espíritu”*.

A la Facultad de Química y al Departamento de Ingeniería Metalúrgica, los cuales me brindaron los medios y sus instalaciones para formarme como profesional y terminar el presente trabajo de titulación. Sin ellos no habría conocido a excelentes profesores y compañeros, además de amigos con los cuales compartí un sinnúmero de experiencias.

Al programa de apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación tecnológica (PAPIIT) por los recursos otorgados para esta investigación, con clave IA104219, a cargo del Dr. Enrique Salas Reyes.

A la Secretaría Académica de investigación y Posgrados (SAIP) de la Facultad de Química-UNAM por el apoyo financiero otorgado al Dr. Enrique Salas Reyes, a través del Programa de Apoyo a la Investigación y al Posgrado con número de registro PAIP-9168, para la adquisición de herramienta y materiales, pago de sesiones de MEB y equipo para desarrollar correctamente el trabajo de investigación.

### Personas:

A mi director de tesis, el Dr. Antonio Enrique Salas Reyes, por todo el apoyo brindado para poder desarrollar el trabajo experimental, las enseñanzas y también los regañones, las tardes de charlas de un sinnúmero de temas y por todo el tiempo, paciencia, confianza y amistad que depositó en mí todo este tiempo que duro este trabajo del cual estoy agradecido. Pero, sobre todo, por la vocación y dedicación para cada uno de nosotros, sus tesisistas.

*¡¡ ....Muchísimas Gracias, Doc... !!*

Al M. en I. José Fernando Flores Álvarez por el apoyo técnico brindado y su valiosa aportación dada para realizar las pruebas de corrosión en el laboratorio, ya que fueron de suma importancia para la realización de este trabajo.

A la Dra. Guillermina González Mancera por el apoyo técnico brindado y por permitirme el uso del Microscopio Electrónico de Barrido en el departamento, pues fue de suma importancia para la realización de este trabajo.

Al Dr. José Federico Chávez Alcalá del DIM-ESIQIE-IPN por el apoyo brindado y al departamento de metalurgia del IPN, por permitirnos la fusión del material y el corte de lingotes, además de la laminación en caliente, ya que fue muy importante para dicho trabajo.

A los profesores M.M. Sergio García Galán y M.M. Gerardo Aramburo Pérez, por permitirme el uso del laboratorio 205 de posgrado del departamento de metalurgia, por el uso de microscopios para la caracterización del material y donde pase mucho tiempo de trabajo.

También los técnicos Fermín Edgardo Ramos González y José Luis Rico Zepeda, personas indispensables para el éxito de nuestros trabajos, pues su experiencia y consejos siempre son positivos.

## DEDICATORIA

*Para mis padres:*

A mi madre Adriana Ramírez Tovar, ya que necesitaría mucho tiempo y paginas para expresarle todo mi amor y lealtad incondicional, por todo ese aguante y fortaleza que me transmitió en mis momentos más oscuros; por todos los consejos, que con ternura y firmeza me dio armas para estar en pie de guerra siempre y cuando me sentía derrotado me dijo “para atrás, ni para tomar vuelo”. Solo me queda decirle a “mi chula”:  
***¡¡Mamá, aquí está tu hijo, dándole la cara al caos...si pude!!***

A mi padre Francisco Jiménez García, al que, de igual forma, necesitaría tiempo y papel para expresarle el amor y respeto que le tengo, que siempre he seguido y seguiré sus enseñanzas, con la frente en alto y con fuerza y que, aunque todo este oscuro, siempre hay una luz al final y que siempre debo pensar con cabeza fría. Y al igual que aquel lejano día en el que llevo a su pequeño hijo por primera vez a C.U. ahora ese hombre sale como profesional y al que le digo: ***“¡eh aquí al viejo! JJ estaría orgulloso”***

***¡TODO MI AMOR, RESPETO Y DEVOCIÓN A MI FAMILIA!***

*A la familia Jiménez y Ramírez:*

Para la familia Jiménez García, los cuales me han cuidado durante lo largo de mi vida y que han seguido mis caídas y mis ascensos. Para la familia Ramírez Tovar, la familia Carreño Ramírez, a mis tíos y tías, mis primos y primas, mis abuelos y mis hermanos Alicia y Enrique con los que crecí y nunca dudaron de mí. Saben que todos tienen un lugar en mi corazón y más para **don Beto**, al cual le hice la promesa de terminar esta empresa.

*A mis amigos:*

Para todo el grupo de trabajo de SICA: Zula, Harpies, Antonio, Noel, Gerardo, Elisa, Cardoso, Lalo, Mario, Karla, Gaby, al jefe Rene por todo el apoyo brindado durante el tiempo que estuve cobijado por esa familia y que hicieron que mis días fueran más llevaderos llenos de risas, diversión y experiencias.

Para todos mis amigos de metalurgia y de la facultad: Alejandro, Juan, Shey, Daniel, Ricardo, Alejandro, Andrea, Paola, Andrés, Moisés, Antonio, Fanny, Daniel, Sergio, Thiare y todos los demás a los cuales me faltarían hojas por nombrarlos, ya que fueron parte importante en mi vida y que, sin ninguna duda, fue la

mayor y mejor experiencia de mi vida. Se los agradezco infinitamente por todas las risas, las reuniones y las experiencias vividas.

Para Carlos Ortega y su familia, por toda esa lealtad y su amistad que se gestó desde tiempos inmemoriales y que aún están presentes, por las palabras de ánimo y los consejos, y por esas charlas interminables llenas de recuerdos.

Y para todos aquellos que desearon que esto jamás llegara al final, para todos aquellos que me desearon el fracaso y la vergüenza, para aquellos que me vieron inferior y que esperaban mi derrota, gracias por tenerme en su pensamiento.

Para todos ustedes...

**Gracias totales y... ¡FIRMES Y DIGNOS!**

***“Sic vis pacem, para bellum”***

***-Julio Cesar-***

*(Si quieres paz, prepárate para la guerra)*

## **Resumen.**

En este trabajo de investigación, se analiza la resistencia a la corrosión de un acero TWIP microaleado con 180 ppm de B en un medio salino de NaCl al 3%.

En primera instancia, se fabricó el acero TWIP, denominado como de alta aleación, del sistema base Fe-Mn-C-Al-Si y aleado con CrNiCuMoTi y microaleado por separado con boro. Los aceros fueron identificados como T0 (acero de referencia) y T1 (acero con 180 ppm de boro). Para relacionar el efecto de la composición química (elementos aleantes y microaleantes) y la condición microestructural (condición de colada y de laminación en frío) sobre el efecto en el comportamiento de la velocidad de corrosión y de los productos de corrosión, se realizaron pruebas electroquímicas (potencial a circuito abierto). Estas fueron realizadas para obtener las curvas de polarización y, con ello, poder calcular la velocidad de corrosión. Adicionalmente, muestras representativas de cada una de las composiciones de acero TWIP han sido caracterizadas microestructuralmente en la condición de colada (T0 y T1) y de deformación plástica en frío (T0-LF y T1-LF).

Los resultados de la prueba de corrosión muestran que las estructuras de colada (T0 y T1) presentan una mayor resistencia del comportamiento corrosivo en comparación con las muestras deformadas plásticamente en frío (T0-LF y T1-LF), donde la protección a la corrosión se da gracias a la formación de una capa de óxido Cr-Mn-Al. El análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS) ha permitido identificar la presencia de capas o “films” de ferrita alrededor del grano austenítico, inclusiones no-metálicas y partículas precipitadas, además de que se han identificado los productos de corrosión.

Finalmente, debido a las condiciones de deformación en frío, condición considerada como de alta energía por efecto de la componente sub-estructurada (marañas de dislocaciones o alta densidad de dislocaciones), el mecanismo de corrosión identificado es por picadura, concentrándose en zonas del límite de grano aunado al efecto del boro que se presume segregado en los límites de grano. Es decir, la corrosión ocurre porque la capa pasivada se ve vulnerada y, en consecuencia, por su débil estabilidad, se fractura. Por otro lado, en la condición de colada la resistencia a la corrosión se ve favorecida debida a que los únicos sitios energicamente disponibles para promover la picadura corresponden a las regiones interdendríticas, lográndose conservar la capa de óxido.

**Abstract.**

In this research work, the corrosion resistance of a TWIP steel microalloyed with boron in a 3% NaCl medium is analyzed.

In the first instance, TWIP steel was manufactured, known as high-alloy, from the Fe-Mn-C-Al-Si base system and alloyed with CrNiCuMoTi and separately microalloyed with boron. The steels were identified as T0 (steel of reference) and T1 (steel with 180 ppm of boron). To relate the effect of the chemical composition (alloying and microalloying elements) and the microstructural condition (as-cast and cold rolling condition) on the effect on the behavior of the corrosion rate and corrosion products, electrochemical tests were carried out (i.e., open circuit potential). These tests were carried out to obtain the polarization curves and, with this, to be able to calculate the corrosion rate. Additionally, representative samples of each TWIP steel compositions have been microstructurally characterized in the as-cast (T0 and T1) and cold rolled (T0-LF and T1-LF) conditions, respectively.

The results of the corrosion tests have showed that the as-cast structures (T0 and T1) present a higher resistance to corrosive behavior compared to the cold plastically deformed samples (T0-LF and T1-LF), where the corrosion protection occurs thanks to the formation of a Cr-Mn-Al oxide layer. The analysis by scanning electron microscopy (SEM-EDS) has allowed the identification of the presence of layers or "films" of ferrite around the austenitic grain, non-metallic inclusions and precipitated particles, in addition to the identification of corrosion products.

Finally, due to the conditions of cold deformation, a condition considered to be of high energy due to the effect of the sub-structured component (tangles of dislocations or high density of dislocations), the corrosion mechanism identified is by pitting, concentrating in areas of the grain boundary together with the effect of boron presumed to be segregated at grain boundaries. That is, corrosion occurs because the passivated layer is damaged and, consequently, due to its weak stability, it fractures. On the other hand, in the cast condition, corrosion resistance is favored because the only sites energetically available to promote pitting correspond to the interdendritic regions, managing to preserve the oxide layer.

# Índice

	<b>Pág.</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	i
<b>DEDICATORIA</b> .....	iii
<b>Resumen.</b> .....	vi
<b>Abstract.</b> .....	vi

## CAPÍTULO I: PRESENTACIÓN

<b>1.1 Introducción.</b> .....	1
<b>1.2 Objetivos.</b> .....	2
<b>1.2.1 Objetivo general.</b> .....	2
<b>1.2.2 Objetivos específicos.</b> .....	2
<b>1.3 Hipótesis.</b> .....	2
<b>1.4 Justificación.</b> .....	3

## CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

<b>2.1 Reseña histórica y definición de los aceros TWIP.</b> .....	5
<b>2.2 Metalurgia en los aceros TWIP.</b> .....	5
<b>2.1.1 Diagrama de fases del sistema Fe-Mn.</b> .....	5
<b>2.2.2 Maclado del grano austenítico.</b> .....	6
<b>2.2.3 Energía de falla de apilamiento.</b> .....	7
<b>2.2.4 Relación microestructura-propiedades mecánicas.</b> .....	9
<b>2.3 Efecto de los elementos de aleación y microaleantes.</b> .....	10
<b>2.4 Técnica de análisis microestructural mediante microscopía electrónica de barrido.</b> .....	13
<b>2.5 Fenómeno de corrosión en aceros.</b> .....	15
<b>2.5.1 Estado del arte de la resistencia a la corrosión en aceros TWIP.</b> .....	16

### CAPÍTULO III: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

<b>3.1 Fabricación del acero TWIP.....</b>	<b>21</b>
<b>3.1.1 Corte de probetas de lingotes solidificados. ....</b>	<b>21</b>
<b>3.2 Preparación metalográfica.....</b>	<b>23</b>
<b>3.3 Micrografías antes del ensayo de corrosión. ....</b>	<b>26</b>
<b>3.4 Prueba de corrosión (potencial a circuito abierto). ....</b>	<b>26</b>
<b>3.5 Tratamiento de datos. ....</b>	<b>27</b>
<b>3.6 Caracterización microestructural y análisis químico de los productos de corrosión mediante MEB-EDS. ....</b>	<b>28</b>

### CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

<b>4.1 Resultados de la fabricación del acero TWIP. ....</b>	<b>30</b>
<b>4.2 Caracterización microestructural antes de la prueba de corrosión.....</b>	<b>30</b>
<b>4.2.1 Análisis microestructural mediante microscopía óptica. ....</b>	<b>30</b>
<b>4.2.2 Análisis microestructural mediante microscopía electrónica de barrido.....</b>	<b>35</b>
<b>4.3 Resultados de la prueba de corrosión. ....</b>	<b>38</b>
<b>4.3.1 Curvas de Polarización de T0 y T0-LF.....</b>	<b>40</b>
<b>4.3.2 Curvas de Polarización de T1 y T1-LF.....</b>	<b>40</b>
<b>4.3.3 Comportamiento de todas las muestras al potencial de corrosión.....</b>	<b>42</b>
<b>4.4 Análisis de los productos de corrosión en MEB.....</b>	<b>44</b>
<b>4.4.1 Micrografías y análisis químico de T0.....</b>	<b>44</b>
<b>4.4.2 Micrografías y análisis químico de T0-LF. ....</b>	<b>46</b>
<b>4.4.3 Micrografías y análisis químico de T1.....</b>	<b>48</b>
<b>4.4.4 Micrografías y análisis químico de T1-LF. ....</b>	<b>51</b>

### CAPÍTULO V: CONCLUSIONES

<b>5.1 Conclusiones.....</b>	<b>57</b>
<b>Referencias bibliográficas.....</b>	<b>58</b>

## Índice de figuras

### CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

<b>Figura 2.1.</b> Diagrama metaestable Fe-Mn .....	6
<b>Figura 2.2.</b> a) Formación de un plano de maclado en una estructura cristalina FCC y b) Microestructura de un acero TWIP maclado .....	6
<b>Figura 2.3.</b> Relación de la EFA y los mecanismos de deformación en aceros y aleaciones FCC .....	8
<b>Figura 2.4.</b> a) Influencia de la EFA sobre el tipo de mecanismo deformación dominante y b) estimaciones de la EFA en función de la deformación y del contenido de Al . .....	9
<b>Figura 2.5.</b> Diagrama de resistencia vs alargamiento para diferentes composiciones aceros TWIP .....	10
<b>Figura 2.6.</b> Partes y dispositivos electrónicos que conforman el microscopio electrónico de barrido (MEB) .....	14
<b>Figura 2.8.</b> Micrografías ópticas del acero TWIP: a) morfología del acero TWIP sin deformación, donde se aprecian maclas de recocido. b) morfología del acero TWIP con 20% de deformación, con granos más finos y con maclas de deformación y c) composición química de dicho acero .....	17
<b>Figura 2.9.</b> Resultado de la prueba de corrosión: a) Micrografía deformación en frío al 20% - corrosión localizada, b) Micrografía deformación en frío al 20% donde - rompimiento de la película pasiva, c) Curva de polarización del acero TWIP y d) Tabla de resultados de la polarización potenciodinámica .....	18

### CAPÍTULO III: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

<b>Figura 3.1.</b> Diagrama de Flujo del procedimiento experimental .....	20
<b>Figura 3.2.</b> Secuencia de fabricación del acero TWIP: a) Horno de inducción abierto donde se llevó a cabo la fusión, b) Molde metálico con el producto solidificando y c) Lingotes finales. ....	21
<b>Figura 3.3.</b> Procedimiento de corte de lingotes y obtención de probetas: a) Corte en sección longitudinal de lingote T1, b) Corte en sección transversal de lingote T0, c) Corte sección transversal y d) Rectificación de la superficie de corte. ....	22
<b>Figura 3.4.</b> Acondicionamiento de las probetas de laminación en frío: a) Probetas con recubrimiento cerámico, b) Horno de tratamiento térmico, c) Molino laminador, d) Probetas laminadas en caliente, e) Laminadora manual y f) Probetas laminadas en frío.....	23
<b>Figura 3.5.</b> Equipo utilizado para la preparación metalográfica: a) Mesa de desbaste con equipo, b) Baño de limpieza ultrasónico y c) Pulidora automática con paño y pasta diamante. ....	24
<b>Figura 3.6.</b> Paños y uso de pasta diamante (en $\mu\text{m}$ ): a) 15, b) 9, c) 6, d) 3, e) 1 y f) 0.1, respectivamente.....	25
<b>Figura 3.7.</b> Código de colores para identificar la microestructura en las micrografías. ....	25
<b>Figura 3.8.</b> Microscopio Óptico Olympus modelo TH3.....	26

<b>Figura 3.9.</b> Equipos Potenciostato-Galvanostato Biologic SP-300 modelo YMP3 utilizados durante el ensayo de corrosión, con la configuración requerida: a) Configuración para T0 y b) Configuración para T0-LF. ....	27
<b>Figura 3.10.</b> Microscopio Electrónico de Barrido JEOL NeoScope, JCM-6000PLUS.....	28

#### CAPÍTULO IV: PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

<b>Figura 4.1.</b> Micrografías para el acero TWIP en condición de colada: a-b) T0 y c-d) T1. ....	31
<b>Figura 4.2.</b> Micrografías del acero TWIP T0-LF: a) 200 aumentos, b) 500 aumentos y c) 1000 aumentos. ....	33
<b>Figura 4.3.</b> Micrografías del acero TWIP T1-LF: a) 200 aumentos, b) 500 aumentos y c) 1000 aumentos. ....	35
<b>Figura 4.4.</b> Micrografías de T0 en condición de colada en SEM-SED: a) Observación de los brazos dendríticos y cavidades y b) Precitados metálicos y canales de ferrita. ....	36
<b>Figura 4.5.</b> Micrografías de T1 en condición de colada en SEM-SED: a) Brazos dendríticos secundarios coherentes y b) Partículas precipitadas y límite de grano.....	36
<b>Figura 4.6.</b> Micrografías de MEB para T0-LF en condición de deformación plástica en frío: a) Maclas difuminadas y canales de ferrita y b) Microestructura alargada en el sentido de la laminación. ....	37
<b>Figura 4.7.</b> Micrografías de T1-LF en condición de deformación plástica en frío: a) Cuerpo dendrítico y dirección del grano y b) SEM-BED. Nomenclatura: A-Fractura del grano, B-Canales de ferrita, C-Precipitado metálico y D-Maclas. ....	38
<b>Figura 4.8.</b> Fotografías del contacto electroquímico después del ensayo de corrosión: a) T0 y b) T1. ....	39
<b>Figura 4.10.</b> Curvas de polarización de T0 y T0-LF. ....	40
<b>Figura 4.11.</b> Curvas de polarización para T1 y T1-LF. ....	41
<b>Figura 4.12.</b> Curvas de polarización de todas las muestras. ....	42
<b>Figura 4.13.</b> Comportamiento OCP de las muestras investigadas.....	43
<b>Figura 4.14.</b> Micrografías de MEB para T0 en condición de colada: a) Corrosión evaporada interdendrítica, b) Corrosión en brazos dendríticos, partículas precipitadas y canales de ferrita y c) Productos de corrosión evaporados y fractura de la capa de óxidos. ....	45
<b>Figura 4.16.</b> Micrografía en MEB para T0-LF en condición de deformación plástica en frío: a) Corrosión en el límite de grano- $\gamma$ , b) Ferrita intergranular y c) Efecto de la corrosión en una partícula metálica, manjo de maclas y partícula metálica asociada a una picadura.....	46
<b>Figura 4.17.</b> a) Micrografía en MEB para T0-LF en condición de deformación en frío, b) Espectro del análisis químico puntual EDS del punto 001 (partícula de TiC) y c) Espectro del análisis químico puntual EDS del punto 003 de la matriz. ....	47
<b>Figura 4.18.</b> Mapeo químico de EMB-EDS en T0-LF en una picadura asociada a una partícula metálica precipitada. ....	48
<b>Figura 4.19.</b> Micrografías de MEB para T1 en condición de colada de dos productos de corrosión: a) Producto de corrosión en electrones secundarios y b) Producto de corrosión en electrones retrodispersados.....	49

<b>Figura 4.20.</b> a) Micrografía de MEB en T1 de un producto de corrosión, b) Análisis químico puntual EDS del punto 001 correspondiente al producto de corrosión y c) Análisis químico puntual EDS del punto 004. ....	50
<b>Figura 4.21.</b> Análisis MEB mediante barrido lineal desde la matriz y a través del producto de corrosión en T1 en condición de colada. ....	51
<b>Figura 4.22.</b> Micrografía en MEB para T1-LF en condición de deformación plástica en frío: a) Productos de corrosión evaporados y picaduras y b) Rompimiento de la capa de óxido y corrosión localizada. ....	52
<b>Figura 4.23.</b> a) Micrografía en MEB para T1-LF de zonas a analizar puntualmente b) espectro de análisis químico puntual EDS del punto 001 en la matriz y c) Espectro de análisis químico puntual EDS del punto 002 de un producto de corrosión evaporado. ....	53
<b>Figura 4.24.</b> Análisis de barrido en línea (de la matriz al producto de corrosión) en T1-LF mediante MEB. ....	54

## Índice de Tablas.

### CAPÍTULO III: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

<b>Tabla 3.1.</b> Composición química propuesta de los aceros TWIP (% en peso).....	21
---	----

### CAPÍTULO IV: PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

<b>Tabla 4.1.</b> Composición química real de los aceros TWIP (% en peso).....	30
<b>Tabla 4.2.</b> Valores electroquímicos obtenidos en todas las muestras de acero TWIP.....	44

CAPÍTULO 1

---

**PRESENTACIÓN**

---

## **1.1 Introducción.**

En las últimas décadas, las crecientes demandas de los usuarios finales de materiales de alto rendimiento y rentables para aplicaciones estructurales, incrementó la competencia entre las industrias metalúrgicas ferrosas y no ferrosas en la producción de aleaciones de alto rendimiento.

La respuesta de los productores de la industria del acero a estos requisitos fue desarrollar nuevas clases de aceros avanzados de alta resistencia, AHSS (Advanced High Strength Steel, por sus siglas en inglés). Los aceros avanzados se utilizan en partes vitales de un vehículo, que generalmente comprenden la configuración estructural de éstos. De hecho, muchos de los nuevos modelos de automóviles están siendo elaborados de entre un 40 y 50% de acero AHSS.

Dentro de esta clasificación se encuentran los aceros de plasticidad inducida por maclaje, TWIP (Twinning Induced Plasticity por sus siglas en inglés) totalmente austeníticos estables a temperatura ambiente y con una composición típica de entre 15 y 30% de Mn, lo que permite estabilizar la fase  $\gamma$  austenítica a temperatura ambiente y activando el maclado como mecanismo de deformación secundario; las maclas se forman como resultado del esfuerzo cortante aplicado en dirección paralela al plano de maclaje llevándose a cabo cuando se somete a deformación plástica o a tratamiento térmico. Dichos aceros pueden tener porcentajes de hasta 3% de Al y Si y para aquéllos en los que se requiera una mejora de la resistencia a la corrosión se les adiciona hasta un 4% de Cr.

Las propiedades mecánicas y la plasticidad de estos se deben al maclado presente en la fase austenita, se han reportado que estos aceros, cuando son sometidos a diferentes procesos de deformación, con distintos parámetros de temperatura y velocidad, los valores de porcentaje de elongación y el flujo de esfuerzo están entre 60-90% y 600-1100 MPa con diferentes composiciones.

Una de las solicitudes más estrictas del sector automotriz, es una buena resistencia a la corrosión, de los diferentes grados de acero, debido a los requerimientos legales de seguridad e integridad física demandados por los consumidores finales, donde el progresivo deterioro en ambientes con contenidos de ácido o cloruro lleva a la pérdida de eficiencia. La producción actual de aceros TWIP es variada, desde la serie 500/980 que se utilizan para vigas del parachoques hasta la serie 950/1200 utilizado para la viga de impacto para puerta.

Es por ello que en el siguiente trabajo de investigación se realizara un estudio electroquímico del acero TWIP microaleado con boro, el cual es terminado de procesar siguiendo la ruta de conformado termo-mecánico, mecánico y térmico. A través de un análisis metalográfico y microscópico con la finalidad de relacionar el efecto de los elementos aleantes y microaleantes ante un medio de sales de NaCl, esperando una respuesta positiva en la disminución de la velocidad de corrosión.

## **1.2 Objetivos.**

### **1.2.1 Objetivo general.**

Determinar el comportamiento a la corrosión en un acero TWIP altamente aleado del sistema Fe-Mn-C-Al-Si de composición química base CrNiCuMoTi de referencia y microaleado con boro (180 ppm de B) en las condiciones microestructurales de colada y de deformación plástica en frío, a través de la obtención de curvas de polarización potenciodinámicas con la finalidad de obtener información acerca de su comportamiento frente a la corrosión.

### **1.2.2 Objetivos específicos.**

- 1) Caracterizar microestructuralmente al acero TWIP en la condición de colada y de deformación plástica en frío de referencia y microaleado con boro (180 ppm de B) para obtener información y poder comparar ambos procesos.
- 2) Mediante ensayos electroquímicos de potencial a circuito abierto (OCP) en el acero TWIP de referencia y microaleado con boro (180 ppm de B) en las condiciones de colada y de deformación plástica en frío, empleando una solución de NaCl al 3%, con el propósito de obtener valores que permitan evaluar la resistencia a la corrosión.
- 3) Caracterizar microscópicamente los productos de corrosión generados en la superficie del acero TWIP de referencia y microaleado con boro (180 ppm de B) en la condición de colada y de deformación plástica en frío, con el fin de obtener información y asociar un mecanismo a su comportamiento de resistencia a la corrosión.

## **1.3 Hipótesis.**

La microadición de boro en el acero TWIP de composición química base Fe-Mn-C-Al-Si, en combinación de la adición de elementos aleantes CrNiCuMoTi, permitirá obtener una mejora en la resistencia a la corrosión por el efecto benéfico de la formación superficial de una capa de pasivación respecto de la

evolución de la microestructura, desde la solidificación y hasta la deformación plástica (en caliente y en frío).

#### **1.4 Justificación.**

La corrosión es un fenómeno electroquímico con impactos perjudiciales progresivos en la integridad de los materiales, sobre todo metálicos, así como enormes pérdidas económicas para diversas industrias, incluida la automotriz. La seguridad contra la corrosión de las aleaciones metálicas se basa en la pasivación anódica o en el comportamiento de defensa del ánodo de sacrificio. Paralelamente, en los últimos veinte años, y debido a la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera, se ha desarrollado una gama de aceros avanzados de alta resistencia (AHSS) para satisfacer la demanda de materiales en la industria automotriz. Esto ha permitido conseguir mejoras en la ergonomía y diseño de los vehículos tales como la ligereza, seguridad, rendimiento de combustible y resistencia al impacto. Dentro de este grupo de acero avanzados se encuentran los aceros de plasticidad inducida por maclaje, TWIP (TWinning Induced Plasticity, por sus siglas en inglés), siendo muy aceptados en diferentes sectores del área automotriz por sus propiedades particulares como son su alta ductilidad y gran resistencia mecánica a la tracción. Para obtener estas propiedades mecánicas es necesario que el grano austenítico macle, además de usarse otros elementos químicos en específico para potenciar dicho comportamiento mecánico, a través de la detonación de diversos mecanismos de endurecimiento.

Sin embargo, la corrosión de los aceros TWIP presenta ser un gran obstáculo significativo para su uso práctico. De acuerdo a lo reportado en la literatura, se menciona que en los sistemas de aleación más simples como el Fe-Mn-C son muy propensos a la corrosión debido al alto contenido de Mn, pero, que contrariamente, el aumento en la resistencia a la corrosión se puede dar en presencia de la adición de Cr, ya que forma una capa. Es decir, el mayor contenido de Mn promueve la actividad electroquímica del acero en soluciones cloruradas y ácidas. Para otros sistemas de aleación como el Fe-Mn-C-Al, la presencia de Al imparte una mejor protección contra la corrosión, desarrollando una capa pasiva superficial de óxido estable y compacta ( $Al_2O_3$ ) que dificulta la reacción del electrodo. Para el caso del presente trabajo de investigación, en el cual se ha planteado estudiar un acero TWIP altamente aleado, del sistema Fe-Mn-C-Al-Si de composición química base CrNiMoCuTi y microaleado con B, para evaluar su resistencia a la corrosión en la condición de colada y de deformación plástica en frío, en el sentido de que la alta aleación de este acero represente la situación industrial del reciclaje de chatarras a nivel industrial para la fabricación del acero TWIP.

## CAPÍTULO 2

---

# MARCO TEÓRICO

---

## 2.1 Reseña histórica y definición de los aceros TWIP.

Otro tipo de aceros de alta resistencia y excelente ductilidad son los aceros austeníticos con alto contenido en Mn. Aunque éstos fueron descubiertos por Hadfield en el año de 1883, no se habían propuesto variantes conformables en frío para la industria del automóvil. Tiempo después, los estudios sobre el comportamiento mecánico mostraron que la microestructura austenítica macla como respuesta de una deformación plástica [1].

Frommeyer y Grässel en 1998, obtuvieron la patente de esta familia de aceros que llamaron aceros TWIP (Twinning Induced Plasticity), con excelentes propiedades mecánicas, de plasticidad inducida por maclaje, totalmente austeníticos estables a temperatura ambiente y con una composición típica de entre 15 y 30% de Mn y con porcentajes de hasta 3% de Al y Si. Para aquéllos en los que se requiera una mejora de la resistencia a la corrosión se les adiciona hasta un 4% de Cr [2].

## 2.2 Metalurgia en los aceros TWIP.

El alto contenido en peso de manganeso permite estabilizar la fase  $\gamma$  a temperatura ambiente, la cual tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC), que aparece en el hierro a temperaturas superiores a los 910 °C y esta puede ser estabilizada a temperatura ambiente mediante la adición de elementos gammagenos estabilizadores. Otra característica importante del acero TWIP son los altos contenidos de Mn que ayudan a activar el maclado como mecanismo de deformación secundario.

### 2.1.1 Diagrama de fases del sistema Fe-Mn.

A temperatura ambiente, la microestructura dominante es la martensita  $\alpha'$  (BCC), mientras que la martensita- $\epsilon$  (HCP) aparece cuando existen altos contenidos de Mn (>12% en peso). Ambos tipos de martensita se producen por los esfuerzos aplicados y la transformación inducida por deformación de la austenita retenida. Para estabilizar completamente la austenita se requieren contenidos de Mn de al menos 25% en peso (ver **figura 2.1**).

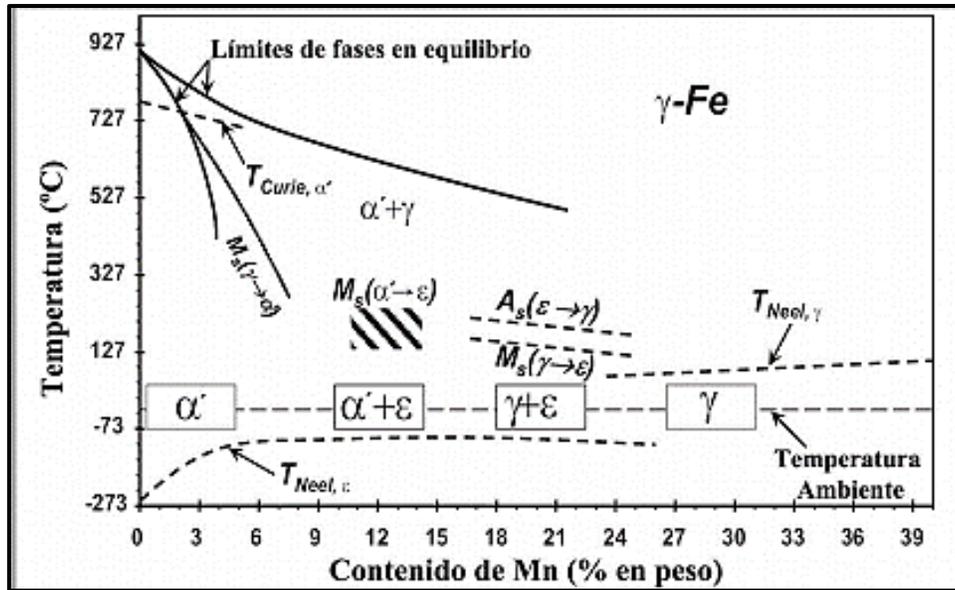


Figura 2.1. Diagrama metaestable Fe-Mn [3].

### 2.2.2 Maclado del grano austenítico.

El efecto de deformación por maclado es el movimiento de planos de átomos en una red cristalina, paralelo a un plano específico de maclaje, de manera que la red se divide en dos partes simétricas (especulares, una respecto a la otra) diferentemente orientadas. Las maclas se forman como resultado del esfuerzo cortante aplicado en dirección paralela al plano de maclaje y queda en dirección del maclaje, este mecanismo se da en ciertos materiales cuando son sometidos a deformación plástica o a tratamiento térmico (recocido) (ver figura 2.2).

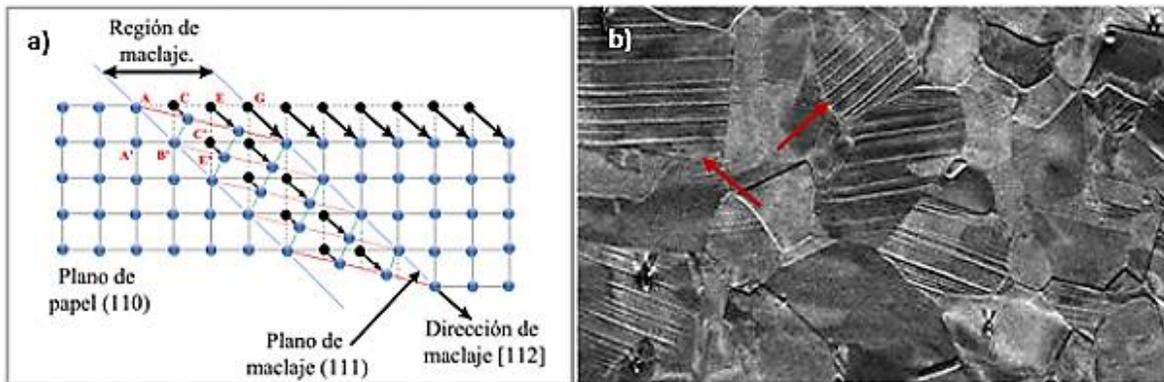


Figura 2.2. a) Formación de un plano de maclado en una estructura cristalina FCC [4] y b) Microestructura de un acero TWIP maclado [5].

La velocidad de crecimiento de las maclas está en función de dos variables que no son enteramente independientes: la velocidad de deformación que influye directamente el grado de crecimiento y el esfuerzo requerido para generar maclas. Si se forman maclas a esfuerzos muy bajos, el esfuerzo requerido para su crecimiento es directamente proporcional al esfuerzo de formación. Por otra parte, si se forman maclas con esfuerzos muy elevados, el esfuerzo por crecimiento puede ser mucho menor que el de formación. Cuando esto sucede, las maclas crecen con mucha rapidez tan pronto como terminan de formarse. Muchas de las variables involucradas en la deformación pueden modificar el fenómeno de maclado de los aceros TWIP. Algunos de esos factores son difíciles de separar, ya que son totalmente interdependientes como lo son la temperatura, la composición química, el tamaño del grano austenítico, precipitados y partículas de segunda fase [6].

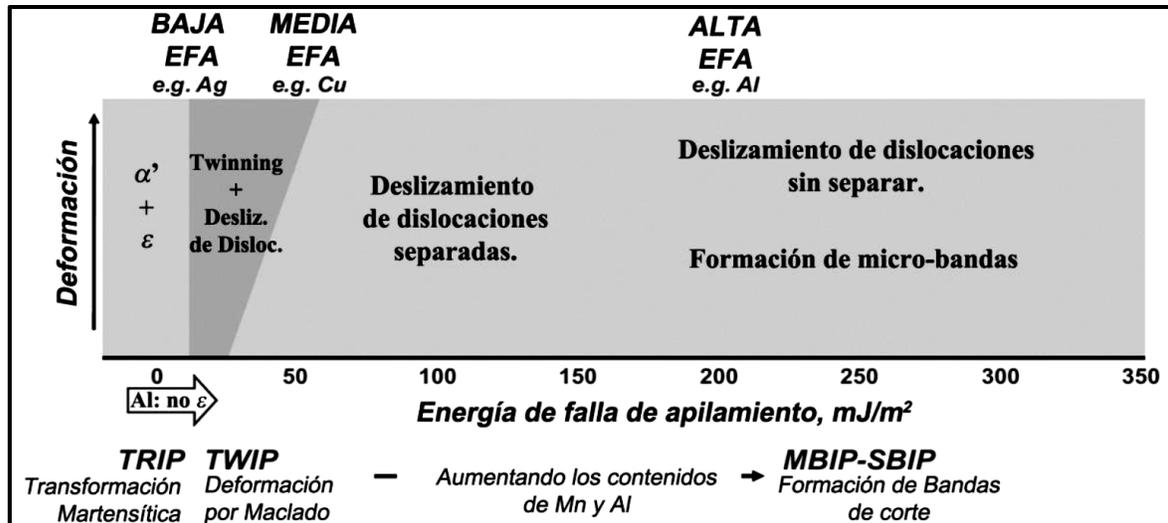
Existen dos tipos de maclas [7,8]:

- a) *De deformación*: Se forman como resultado de la componente del esfuerzo cortante (cizalla) paralelo al plano de la macla; son finas y numerosas, los cuales se presentan normalmente en metales BCC (a muy bajas temperaturas) Y HCP (favorecidas sobre un deslizamiento en direcciones contenidas en el plano basal), además de presentar posiciones de rotación o reflexión de  $180^\circ$  con respecto a las redes de Bravais.
- b) *De recocido*: También llamadas maclas de crecimiento emergen durante el crecimiento del cristal, son gruesas y poco numerosas (1 o 2 por grano) y aparecen en metales FCC recocidos después de una gran deformación plástica. Son producto del reacomodo y aniquilación de dislocaciones. Un núcleo que surge por fluctuación en una solución supersaturada, puede estar ya maclado, dando lugar a un cristal maclado. Alternativamente, la macla puede desarrollarse cuando el cristal en crecimiento comete un error al depositar la siguiente capa: un grupo de átomos llega, ya formado, y debido a su posición instantánea, se adhiere en una orientación macla. Por el contrario, en una solución apenas saturada crecen preferentemente núcleos no maclados; esto puede explicarse por una redisolución preferente de maclas embriones, debido a una gran relación superficie/volumen.

### 2.2.3 Energía de falla de apilamiento.

Las fallas de apilamiento tienen una energía característica por unidad de área llamada energía de falla de apilamiento (EFA), la formación de bordes de macla es un elemento característico de los materiales con baja EFA cualquier imperfección en la red eleva la energía interna en el lugar donde se localiza el defecto. Debido a la discontinuidad de red adicional asociada con la falla extrínseca esta posee una mayor EFA que

la falla intrínseca y la energía local se incrementa alrededor del defecto cristalino porque los átomos están en tensión o compresión. La EFA que es denotada como  $\gamma_{EFA}$  ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ), produce una fuerza que tiende a conservar unidas las dislocaciones. La composición química y la temperatura son los factores principales para controlar la EFA, y consecuentemente poder definir los mecanismos dominantes de deformación en un acero, como lo muestra la **figura 2.3** [6].



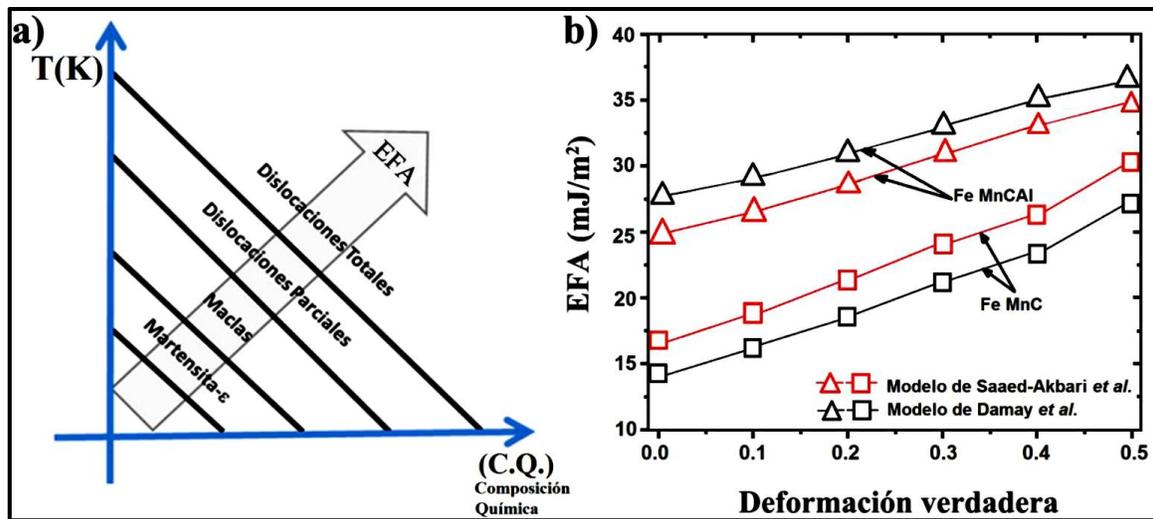
**Figura 2.3.** Relación de la EFA y los mecanismos de deformación en aceros y aleaciones FCC [6].

Diferentes investigaciones han reportado estructuras austeníticas totalmente estables en aceros TWIP con energías de 20-30  $\text{mJ}/\text{m}^2$ . De acuerdo a los estudios previamente realizados por Hamada [9] (ver **figura 2.4a**), se ha podido concluir que:

1. Si la EFA es muy baja ( $\leq 20 \text{ mJ}/\text{m}^2$ ) favorece el efecto TRIP,
2. Valores entre 25 y 60  $\text{mJ}/\text{m}^2$  favorecen el efecto TWIP
3. Valores mayores de 60  $\text{mJ}/\text{m}^2$  favorecen el deslizamiento perfecto de dislocaciones.

A fin de controlar el efecto TWIP, el valor global de la EFA debe controlarse por medio del ajuste adecuado de los contenidos de los elementos aleantes, principalmente el Mn, C, Al y Si. Olson y Cohen [10] propusieron un modelo termodinámico para la estimación de la EFA el cual ha permitido determinar que el Mn es el mayor estabilizador de la austenita, y que en grandes concentraciones disminuye drásticamente la temperatura de transición de la austenita e incrementa la solubilidad del C. Las adiciones de Al,

generalmente incrementan la EFA (ver **figura 2.4b**), mientras que el Si tiende a disminuirla. De manera conjunta, el Al y Si refuerzan al acero TWIP por solución sólida y estabilizan la austenita. La EFA, que en su momento modifica el valor del esfuerzo cortante crítico resuelto ( $\tau_c$ ), depende fuertemente de la temperatura y, por lo tanto, puede provocar un cambio en el mecanismo de deformación dominante al cambiar la temperatura de deformación.



**Figura 2.4.** a) Influencia de la EFA sobre el tipo de mecanismo de deformación dominante [10] y b) estimaciones de la EFA en función de la deformación y del contenido de Al [11].

#### 2.2.4 Relación microestructura-propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas y la plasticidad de estos nuevos aceros se deben al maclado presente en la fase austenita, dentro de los granos, la matriz es dividida mediante el proceso de maclado, su límite de macla incrementa el endurecimiento por deformación del material. Como se puede apreciar en la **figura 2.5**, se han reportado que estos aceros, cuando son sometidos a diferentes procesos de deformación, con distintos parámetros de temperatura y velocidad, los valores de porcentaje de elongación y el flujo de esfuerzo están entre 60-90% y 600-1100 MPa de aceros TWIP con diferentes composiciones.

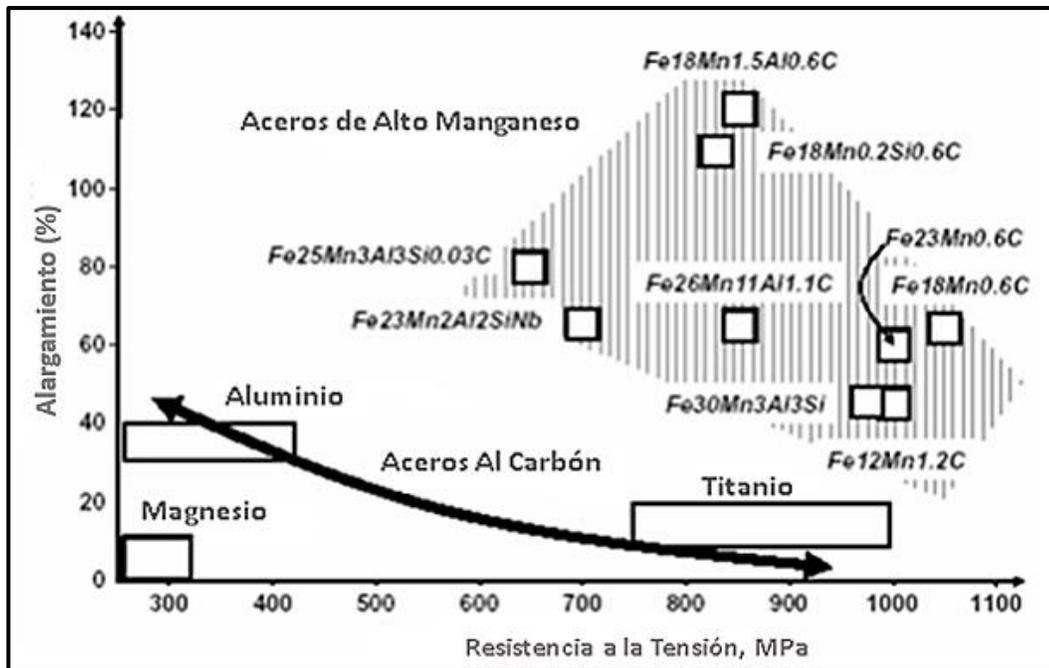


Figura 2.5. Diagrama de resistencia vs alargamiento para diferentes composiciones aceros TWIP [9].

### 2.3 Efecto de los elementos de aleación y microaleantes.

A continuación, se presentan los elementos más característicos de los aceros TWIP y su repercusión en dicha aleación [4].

#### Manganeso.

Este elemento permite estabilizar la fase  $\gamma$  a temperatura ambiente, a medida que aumenta el contenido de Mn, la resistencia a la tracción del acero disminuye; altos contenidos en Mn ayudan a activar el maclado como mecanismo de deformación. Debido a este elemento, para generar una transformación se debe aportar al material un nivel de energía suficiente para cambiar de fase. Específicamente, durante la deformación plástica, los aceros con alto porcentaje de Mn pueden experimentar tres tipos de mecanismos de endurecimientos por deformación (maclas mecánicas, martensita inducida por deformación y/o esfuerzo, y deslizamiento de dislocaciones).

#### Carbono.

El C afecta el comportamiento de los aceros austeníticos en caliente, dependiendo de su facilidad de difusión en la red cristalina y su interacción con otros átomos (intersticiales y/o sustitucionales) y/o dislocaciones; además, el C se presenta en la matriz como solución sólida y/o en forma de precipitados. Los aceros

austeníticos con mayor contenido de C presentan un mayor endurecimiento durante el conformado en frío y al mismo tiempo la recristalización estática es más lenta. El efecto de dicho elemento durante el conformado en caliente es más complicado que en el frío. Estas diferencias se dan debido a los procesos que se activan durante el conformado en caliente y su interacción con la presencia del C. Algunos estudios han demostrado que el aumento de C aumenta el valor del esfuerzo máximo y el esfuerzo de fluencia, pero no afecta al esfuerzo de estado estable. Esto se debe a que el C disminuye la movilidad de dislocaciones y aumenta la fricción de la red cristalina.

### Silicio.

Induce un incremento en la energía de activación para la deformación en caliente, lo cual provoca el retraso de la recristalización dinámica, adicionalmente, el Si produce velocidades menores de recuperación debido al efecto que causa al disminuir la EFA de la austenita.

### Aluminio.

El Al retarda la recristalización de la austenita en parte por la precipitación del AlN (nitruro de aluminio). Dependiendo del lugar donde se formen los precipitados de AlN puede tener diferentes consecuencias sobre el comportamiento de los aceros en caliente. Cuando se ubican en los límites de los granos austeníticos pueden provocar fragilización o disminución en la conformabilidad. Por otro lado, cuando se localizan partículas finas en las dislocaciones, pueden retardar tanto la nucleación de nuevos granos como su subsecuente crecimiento.

### Cromo.

Aumenta la profundidad del endurecimiento y mejora la resistencia al desgaste y corrosión. Su adición origina la formación de diversos carburos de cromo, que son muy duros; sin embargo, el acero resultante es más dúctil que un acero de la misma dureza, producida al incrementar su contenido de carbono. La adición de cromo amplía el intervalo crítico de temperatura.

### Molibdeno.

La aleación de molibdeno con acero forma carburos, mejora las propiedades del tratamiento térmico y se disuelve en ferrita hasta cierto punto, de modo que intensifica su dureza y la tenacidad. El molibdeno abate sustancialmente el punto de transformación, por lo tanto, el molibdeno es ideal para optimizar las propiedades de templabilidad en aceite o en aire. Otorga gran dureza y resistencia a altas temperaturas.

### Níquel.

Amplía el nivel crítico de temperatura, no forma carburos u óxidos, esto aumenta la resistencia sin disminuir la ductilidad. El cromo junto con níquel se utiliza con frecuencia para obtener la tenacidad y ductilidad proporcionadas por el níquel y la resistencia al desgaste y la dureza que aporta el cromo.

### Cobre.

En pequeñas adiciones funciona como promotor y estabilizante de la austenita, como elemento mejora el comportamiento frente a la corrosión en ciertos medios. Como retardador del endurecimiento en la deformación en frío, controlador de propiedades mecánicas, dureza, límite elástico y resistencia a la tracción.

### Titanio.

Es conocido que la adición de Ti restablece la ductilidad, lo cual puede deberse a la precipitación preferencial de TiN, previniendo la formación del AlN y BN. El TiN precipita uniformemente en la austenita y es menos perjudicial para la ductilidad que los nitruros de aluminio y boro que nuclean en los límites de grano de la austenita. La adición de Ti (<0.02% en peso) permite la precipitación de partículas estables de TiN durante la solidificación, lo cual previene el crecimiento de grano austenítico en las etapas de recalentamiento posteriores. A mayores concentraciones de Ti (0.1 a 0.2% en peso), la precipitación de TiC, es más evidente y retarda la recristalización dinámica.

### Niobio.

El Nb se considera un microaleante altamente efectivo sobre el control de la laminación, retardando notablemente la recristalización de la austenita debido al efecto de soluto, y a la fuerte tendencia a formar carbonitruros precipitados. El comportamiento de retardo de la recristalización cambia drásticamente cuando el Nb forma precipitados.

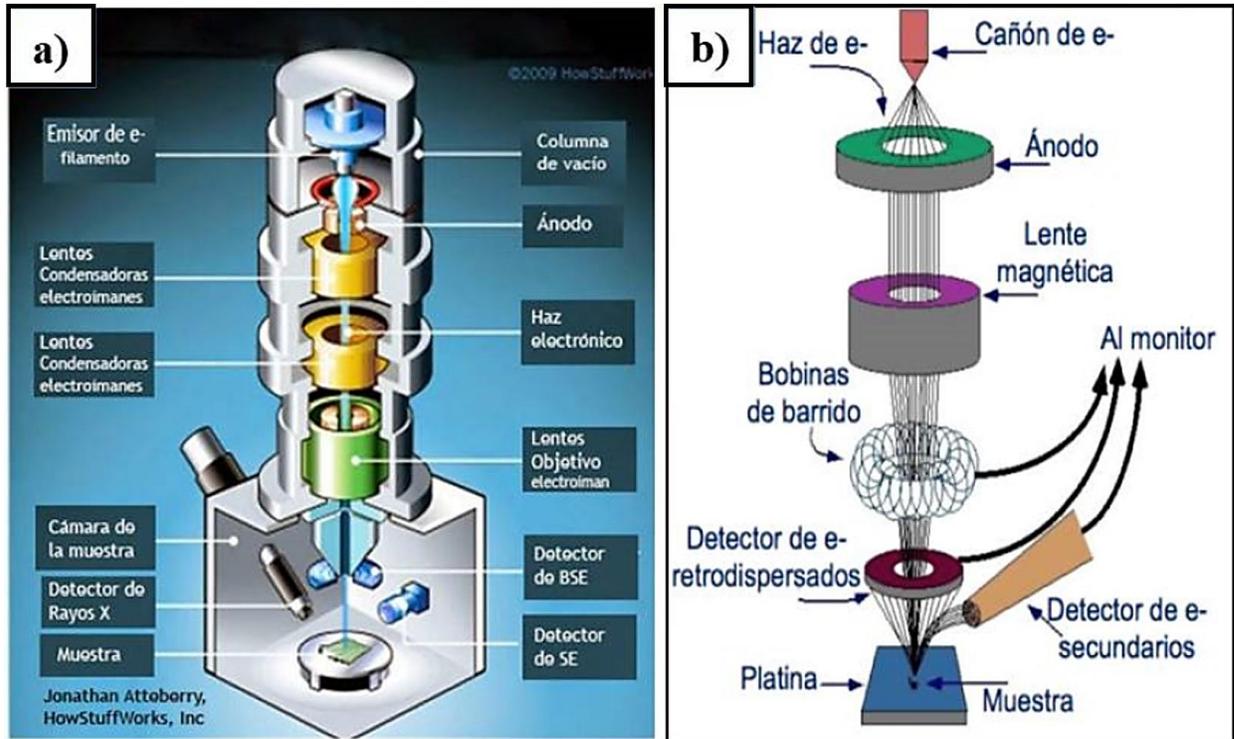
### Boro.

La adición de sólo un 0.001% de Bo soluble produce un aumento del endurecimiento comparable al obtenido con 0.5% de manganeso, cromo o molibdeno. Además de proporcionar un endurecimiento mayor al acero, el Boro afecta muy poco a la ductilidad o la dureza recién laminado, facilitando los procesos de conformado, troquelado y/o embutido en frío, sin necesidad de recocido.

## **2.4 Técnica de análisis microestructural mediante microscopia electrónica de barrido.**

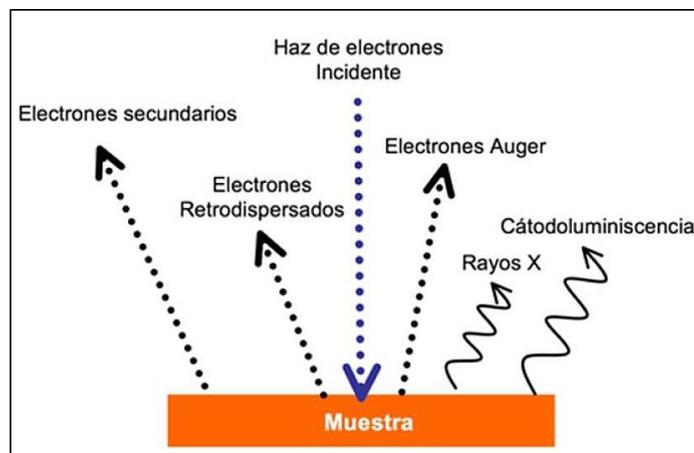
El objetivo final de un análisis mediante técnicas microscópicas es obtener precisión en la observación de los materiales. Para ello es necesario estudiar imágenes de los materiales con una resolución espacial mayor que la podemos obtener con nuestros ojos, debido a esto se necesita la ayuda del uso de lentes que generen una alta magnificación de las cosas. Un microscopio se puede considerar como un equipo que amplifica las dimensiones de un objeto. Todo microscopio puede estar compuesto de tres partes principales: sonda, interacción sonda-objeto y detección del producto de la interacción. La sonda es la partícula o radiación que se envía contra el objeto que queremos ampliar. Teniendo en cuenta la sonda utilizada, los tipos principales de microscopios son el óptico, el microscopio electrónico de barrido (MEB) y de transmisión (MET).

La microscopia electrónica de barrido (MEB) es una técnica de análisis topográfico, microestructural y de composición química semicuantitativa, que tiene dadas sus posibilidades de resolución, magnificación y versatilidad de variantes permiten la caracterización de diversos materiales, según ciertas condiciones y necesidades experimentales [12]. En el MEB un haz de electrones es generado por un filamento incandescente, siendo este haz la sonda que interaccionara con el objetivo. Los electrones emitidos son acelerados por una rejilla cercana polarizada positivamente. Este haz de electrones, en su viaje a través del vacío, tiende a separarse debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas que actúan entre ellos. Un campo eléctrico, generado por unas placas, se encarga de focalizar el haz y condensarlo. Por último, en su camino hacia la muestra, el haz es reflejado hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas, de manera que estas permiten realizar un barrido en la zona que queremos estudiar, este proceso se ejemplifica en la **figura 2.6**.



**Figura 2.6.** Partes y dispositivos electrónicos que conforman el microscopio electrónico de barrido (MEB) [12].

El MEB usa diversos sistemas de detección que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores, en forma de imágenes en el monitor de una computadora, obteniendo micrografías, los espectros de los elementos químicos, etcétera. En sí, la técnica para observar consiste en incidir la muestra con el haz de electrones, según lo muestra la **figura 2.7**.



**Figura 2.7.** Señales presentes en la interacción del haz de electrones con la muestra [13].

## 2.5 Fenómeno de corrosión en aceros.

La corrosión es el fenómeno causante del rápido deterioro de elementos de acero. Las acciones de reemplazo de componentes, mantenimiento preventivo y correctivo, contaminación del componente, pérdida de la eficiencia en equipos, entre otros significan un gran impacto económico. Además de las consecuencias a nivel social respecto de la seguridad y salud, por el fallo repentino y condiciones de toxicidad. La resistencia corrosiva de un acero, solo puede ser descrita si el ambiente, en el cual está expuesto este identificado y viceversa; es decir, se debe de tener en cuenta la relación existente entre el material y el entorno de aplicación/trabajo (por ejemplo, el medio ambiente).

Así, la corrosión se define como una reacción química o electroquímica entre el material y su entorno, que produce desgaste, avería y deterioro de sus propiedades. A nivel mundial se producen unos 1500 millones de toneladas de acero y se estima alrededor de unos 300 millones se corroen. Esto representa entre el 1 y el 5% del PIB de los países desarrollados del mundo, siendo más alta para los subdesarrollados [14].

Una de las solicitudes más estrictas del sector automotriz, es una buena resistencia a la corrosión, de los diferentes grados de acero, debido a los requerimientos legales de seguridad e integridad física demandados por los consumidores finales.

De esta manera, se enfatiza en dichos aceros su requerimiento a la alta resistencia a la corrosión, desgaste, alta templabilidad y estabilidad dimensional, donde el progresivo deterioro en ambientes con contenidos de ácido o cloruro lleva a la pérdida de eficiencia. Las evidencias experimentales han mostrado, que las propiedades mecánicas y el comportamiento electroquímico de la corrosión, son fuertemente dependientes del arreglo microestructural. En cada fase se tienen diferentes microestructuras, con diferentes concentraciones químicas y diferentes estados de esfuerzos internos, de esta manera, se puede conducir a una corrosión selectiva. Por lo que una de las maneras más apropiadas de medir la resistencia a la corrosión, es a través de las curvas de polarización, en donde se evalúa el comportamiento del acero frente a este fenómeno, de esta forma la resistencia se mide por su capacidad para retener bajas densidades de corriente y positivos potenciales de corrosión.

En general, las investigaciones en aceros con corrosión, incluyen mediciones potencioestáticas, galvanostáticas y potenciodinámicas con diferentes concentraciones de NaCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH o lluvia ácida (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: HNO<sub>3</sub>: HCl) como medios corrosivos. Sin embargo, se ha demostrado que las reacciones de

corrosión que tienen lugar en soluciones acuosas, como picaduras, desde las primeras etapas de disolución hasta la pasivación, los iones agresivos como en el caso de cloruros, a menudo interactúan estrechamente con la película pasiva. Por lo tanto, se muestra un decaimiento en la película pasiva además de una baja resistencia a la corrosión [15,16]. Esto acelera el proceso autocatalítico de la reacción de corrosión. En consecuencia, el ion Cl ( $\text{Cl}^-$ ) tiene un fuerte efecto de adsorción, lo que puede dificultar la pasivación de los metales. El  $\text{Cl}^-$  también tiene efecto de campo eléctrico y forma soluble complejos para acelerar la disolución anódica del metal, y finalmente conduce a la degradación por corrosión del material metálico.

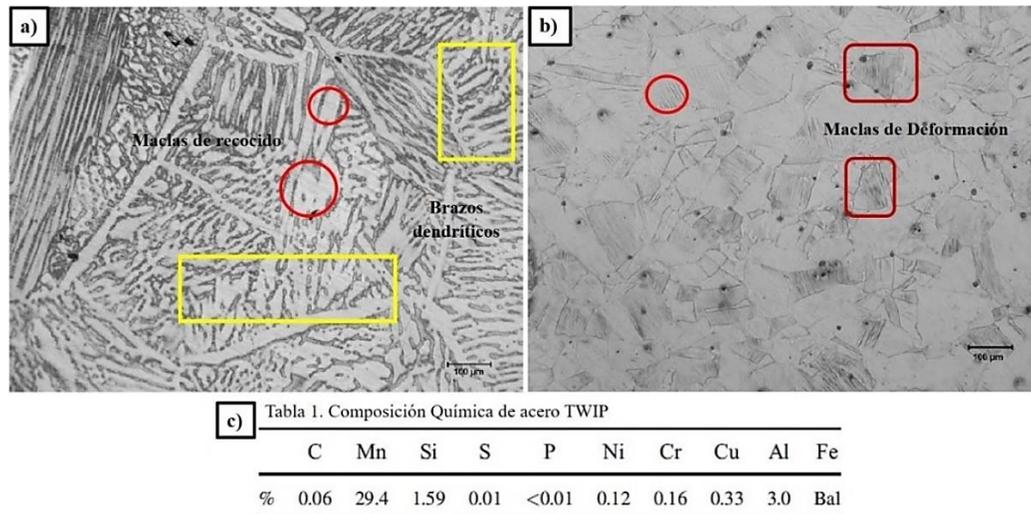
La evaluación acelerada de la resistencia a la corrosión se puede realizar usando pruebas electroquímicas. Cuando no se aplica una corriente externa de potencial al metal inmerso en el electrolito, eventualmente el sistema busca un equilibrio y la corriente total llega a cero. El desarrollo del potencial en la superficie del electrodo cuando el metal es inmerso dentro del electrolito se le llama potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) [17].

### **2.5.1 Estado del arte de la resistencia a la corrosión en aceros TWIP.**

Se han realizado numerosos estudios para entender el comportamiento de la corrosión y la pasivación del acero TWIP y a pesar del gran número de artículos sobre la corrosión, se han publicado pocos informes completos sobre este tema. [18]. Los aceros de plasticidad inducida por maclado (TWIP), como ya se ha visto tienen una resistencia y una ductilidad mayores que los aceros convencionales, además, los mecanismos de deformación que producen maclas que impiden el deslizamiento y el apilamiento de dislocaciones provocan una ductilidad mayor que la de los aceros con la misma resistencia, dando paso a evaluar dichas características. Sin embargo, aspectos como la resistencia a la corrosión y el rendimiento en servicio de piezas hechas de acero TWIP necesitan más investigación. Los cambios microestructurales en los aceros TWIP debidos a la deformación en frío podrían alterar la resistencia a la corrosión del material, por lo tanto, es importante investigar el comportamiento a la corrosión de dicho acero. A continuación, se citan trabajos de relevancia en el campo de estudio.

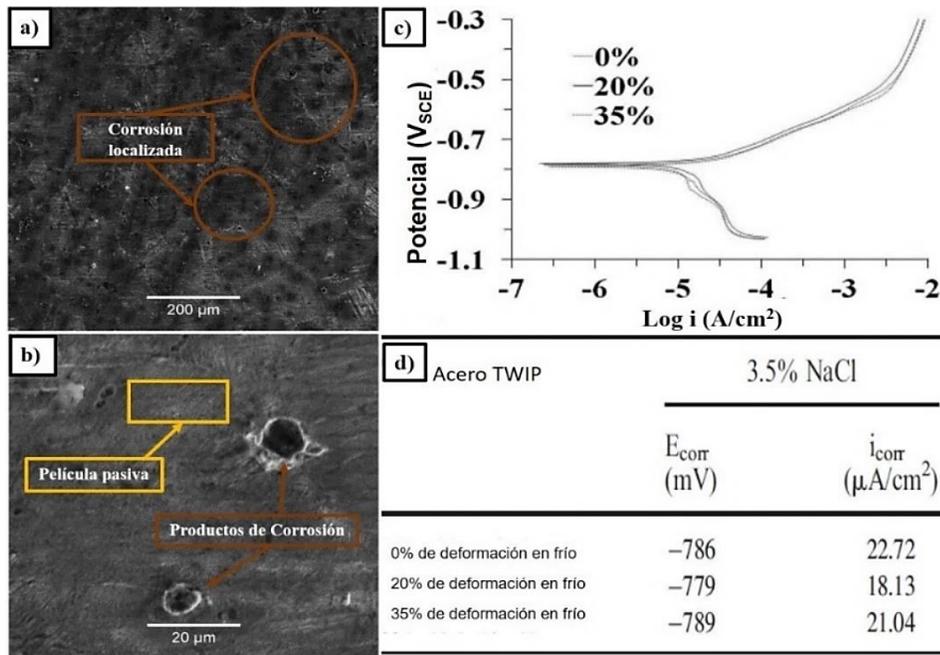
Kannan y col. [19] examinaron el comportamiento de la corrosión de un acero TWIP sometido a deformación en frío (0.20 y 35%) mediante el método de polarización potenciodinámica en tres ambientes distintos: ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M), alcalino (NaOH 0.1 M) y con contenido de cloruro (NaCl al 3.5% en peso), comparándose con muestras sin deformación. La morfología de la corrosión se analizó mediante SEM. Curiosamente, el trabajo en frío no mostró ningún cambio significativo en la susceptibilidad a la corrosión

del acero TWIP en los tres ambientes. Para lograr la deformación, un conjunto de muestras se laminó en frío de 2 a 1.6 mm de espesor (es decir, un 20% de trabajo en frío) y otro conjunto de 2 a 1.3 mm de espesor (es decir, 35% de trabajo en frío). Las micrografías ópticas del acero TWIP se muestran en la **figura 2.8**. Las curvas de polarización del acero TWIP no deformado y deformado, las micrografías en MEB y los resultados obtenidos del ensayo de corrosión se muestran la **figura 2.9**.



**Figura 2.8.** Micrografías ópticas del acero TWIP: a) morfología del acero TWIP sin deformación, donde se aprecian maclas de recocido. b) morfología del acero TWIP con 20% de deformación, con granos más finos y con maclas de deformación y c) composición química de dicho acero [19].

El potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y la densidad de corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ) correspondientes del acero obtenidos mediante la extrapolación de la pendiente de Tafel (curvas anódicas para las muestras en solución que contiene cloruro) se enumeran en la **figura 2.9d**, donde el  $E_{corr}$  del acero trabajado en frío al 20% se desplazó ligeramente hacia la dirección noble en comparación con el acero no deformado. Sin embargo, una mayor deformación, es decir, el acero trabajado en frío al 35%, desplazó el  $E_{corr}$  hacia la del acero no deformado. Las curvas catódicas del acero no deformado y deformado sugieren que se trata de una reacción predominantemente controlada por difusión, es decir, una reacción de reducción de oxígeno. La corriente catódica del acero deformado fue ligeramente superior a la del acero no deformado, además, el aluminio forma una película protectora de óxido de  $Al_2O_3$  y, por lo tanto, el acero TWIP mostró una mejor resistencia a la corrosión que en el entorno ácido y alcalino. Por lo que se observa que la susceptibilidad a la corrosión del acero TWIP trabajado en frío en los tres ambientes corrosivos no fue significativamente diferente a la del acero no deformado, demostrando que en el acero TWIP sufrió un ligero ataque por picaduras.



**Figura 2.9.** Resultado de la prueba de corrosión: a) Micrografía deformación en frío al 20% - corrosión localizada, b) Micrografía deformación en frío al 20% donde - rompimiento de la película pasiva, c) Curva de polarización del acero TWIP y d) Tabla de resultados de la polarización potenciodinámica [19].

Más recientemente, Salas-Reyes y col. [20] realizaron un estudio de la resistencia a la corrosión de un acero TWIP avanzado experimental con el fin de establecer una relación entre la composición química y la condición de procesamiento. Lo anterior se logró evaluando el efecto de la microadición de boro y las condiciones microestructurales de colada y laminado en frío sobre la resistencia a la corrosión de un acero TWIP de bajo carbono y alta aleación. Se fabricaron dos aceros TWIP experimentales austeníticos y se deformaron hasta obtener un 80% de reducción de la sección transversal. Los ensayos electroquímicos para el análisis de la corrosión se realizaron en una solución de NaCl al 3% a temperatura ambiente. Los resultados revelan que, tras 30 minutos de inmersión, el acero TWIP sin boro, tanto en condiciones microestructurales de colada como de laminado en frío. Debido a la deformación inducida, se supone que tiene lugar una compleja interacción entre las partículas de segunda fase y los precipitados ricos en boro con sitios activos de alta energía de deformación en la promoción de reacciones electroquímicas en los límites de los granos, e incluso, dentro de los granos austeníticos.

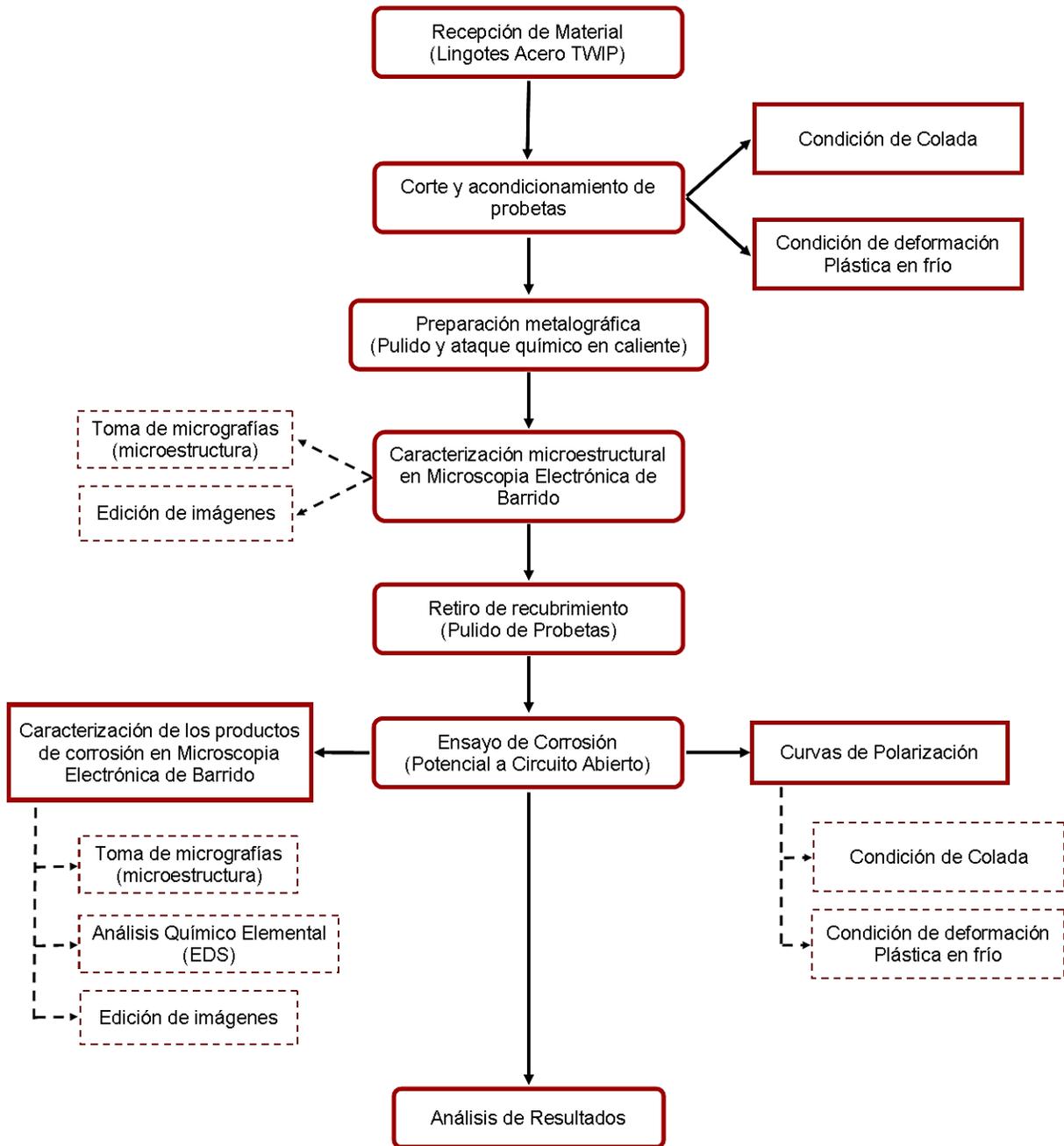
## CAPÍTULO 3

---

# **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

---

La **figura 3.1** presenta el diagrama de flujo del desarrollo experimental que se implementó en el presente trabajo de investigación. Así mismo, en la **tabla 3.1** se presentan la composición química propuesta para la fabricación del acero TWIP.



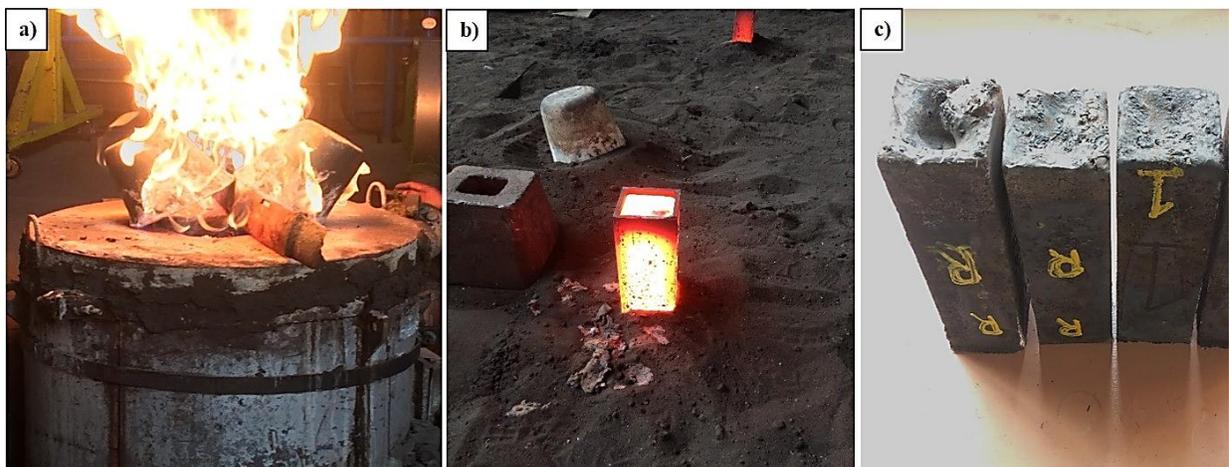
**Figura 3.1.** Diagrama de flujo del procedimiento experimental.

**Tabla 3.1.** Composición química propuesta de los aceros TWIP (% en peso).

Acero TWIP	Mn	C	Al	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti	B	S	N	Fe
T0	27.0	0.1	3.0	2.0	1.7	0.8	0.3	0.02	0.03	-	0.03	0.012	B.
T1	27.0	0.1	3.0	2.0	1.7	0.8	0.3	0.02	0.03	0.020	0.03	0.012	B.

### 3.1 Fabricación del acero TWIP.

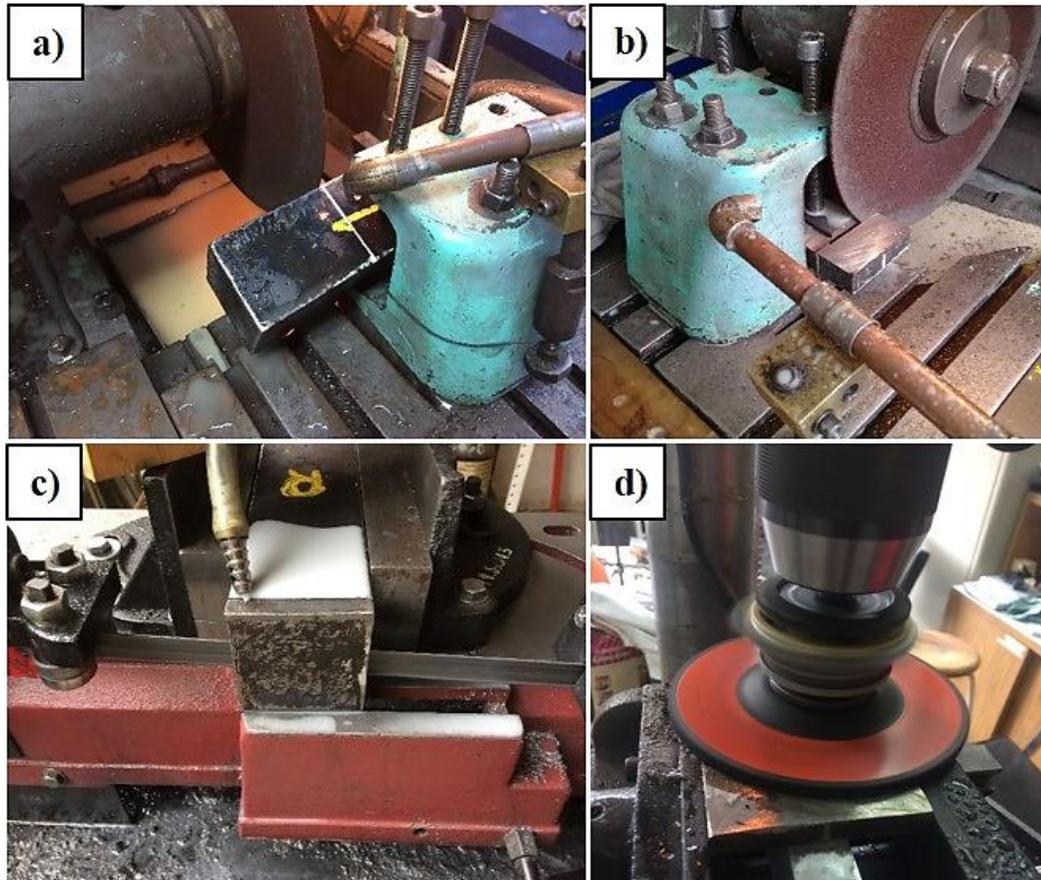
Para realizar el presente trabajo de investigación se fabricó un acero TWIP experimental de alta aleación en horno de inducción electromagnética con atmosfera abierta al aire libre, el cual se microaleó con boro por separado con una mase de boro metálico equivalente a 200 ppm de B, que se solidificaron en molde metálico, como se muestra en la **figura 3.2**.



**Figura 3.2.** Secuencia de fabricación del acero TWIP: a) Horno de inducción abierto donde se llevó a cabo la fusión, b) Molde metálico con el producto solidificando y c) Lingotes finales.

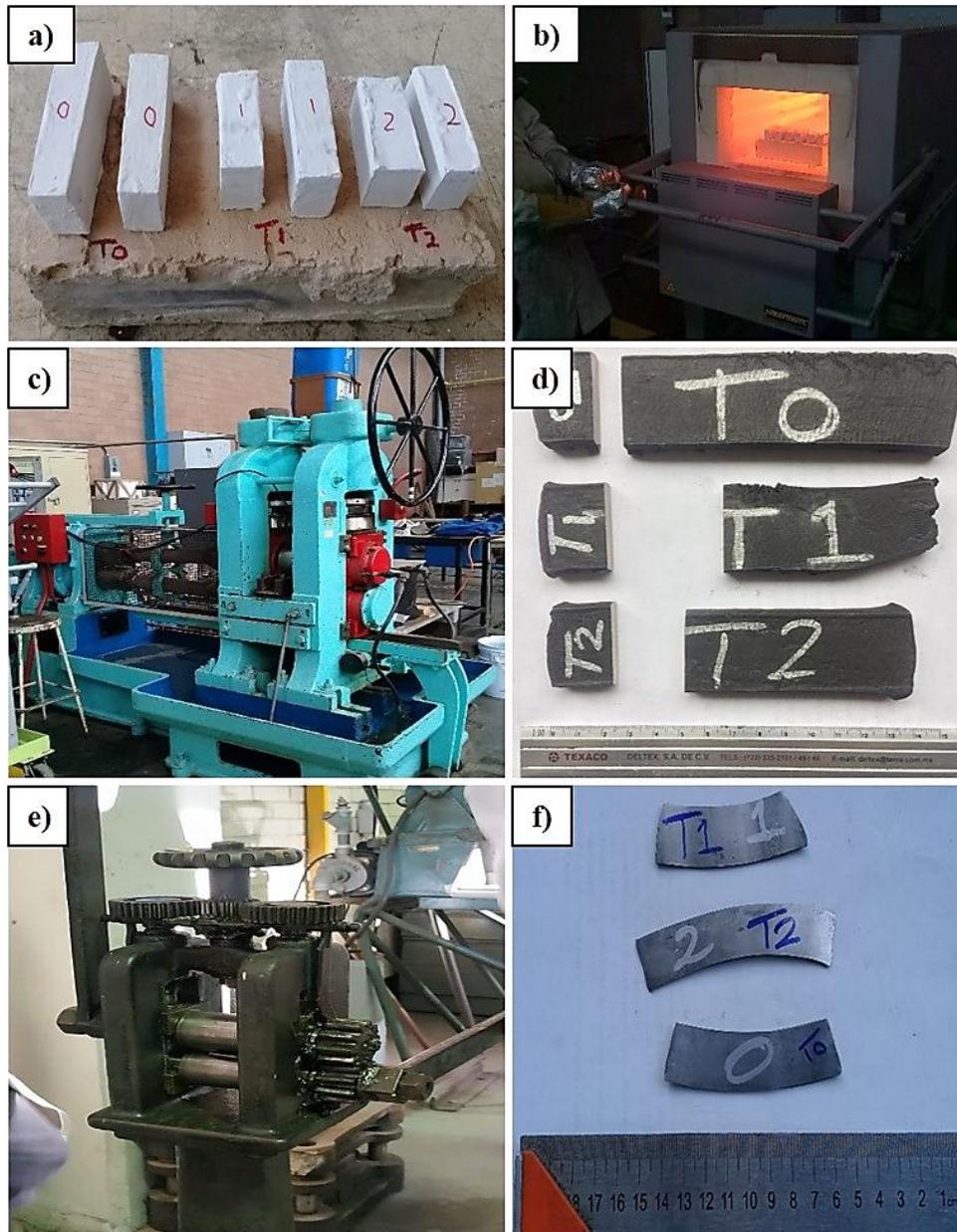
#### 3.1.1 Corte de probetas de lingotes solidificados.

Posterior a la fabricación, se realizó un corte en la sección longitudinal de los lingotes T0 y T1 por medio de cortadora de cierra cinta y cabina, para después realizar cortes en sección transversal con cortadora metalográfica. A fin de obtener una superficie homogénea, se optó por rectificar las superficies mediante abrasión y obtener cortes de 1 cm x 2 cm y así conseguir las probetas T0 y T1, que son la condición de colada como lo muestra la **figura 3.3**.



**Figura 3.3.** Procedimiento de corte de lingotes y obtención de probetas: a) Corte en sección longitudinal de lingote T1, b) Corte en sección transversal de lingote T0, c) Corte sección transversal y d) Rectificación de la superficie de corte.

Para obtener las probetas T0-LF y T1-LF se realizaron cortes de 2 cm x 2 cm a secciones laminadas las cuales se obtuvieron mediante 2 h de homogenización a 1000 °C con un recubrimiento de pintura refractaria de zirconio para evitar la decarburización superficial del acero, reducción del 50% con una velocidad de rodillos de 20 m/min en cinco pasos. Después, para laminación en frío con 15 pasos y una reducción del 50%, como lo muestra la **figura 3.4**.



**Figura 3.4.** Acondicionamiento de las probetas de laminación en frío: a) Probetas con recubrimiento cerámico, b) Horno de tratamiento térmico, c) Molino laminador, d) Probetas laminadas en caliente, e) Laminadora manual y f) Probetas laminadas en frío.

### 3.2 Preparación metalográfica.

La preparación metalográfica se realizó en tres etapas (ver **figura 3.5**):

- 1) **Desbaste.** Se utilizaron papeles abrasivos (SiC) mediante la secuencia: 80, 120, 180, 220, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200 y 1500, rotando las piezas 90 grados entre cada cambio de lija. Dicho

procedimiento fue para obtener una superficie plana, uniforme y cuidando que las líneas del rayado sean en la misma dirección.

- 2) **Pulido.** El pulido a espejo se realizó en cinco pasos utilizando pasta diamante, donde el tamaño de partícula más grueso es de  $15\ \mu\text{m}$  siguiendo con  $9\ \mu\text{m}$ ,  $6\ \mu\text{m}$ ,  $3\ \mu\text{m}$ ,  $1\ \mu\text{m}$  y el más fino de  $0.1\ \mu\text{m}$ . Para cada aplicación de pastas se utilizó un paño con el tiempo de residencia de 15 minutos cada uno. Por cada paño se utilizó alcohol isopropílico como lubricante y una pequeña limpieza entre cada pulida. Por último, se llevaron las probetas a limpieza ultrasónica por un lapso de 15 minutos sumergidas en alcohol isopropílico absoluto (ver **figura 3.6**).
- 3) **Ataque químico.** Para revelar su microestructura, se realizó un ataque químico en cada muestra utilizando una solución caliente a  $60\ ^\circ\text{C}$  de Nital al 10%, con tiempo de ataque de 20 segundos por inmersión. De igual manera para retirar el Nital de la superficie de las probetas, se realizó una limpieza con alcohol isopropílico y aire caliente.



**Figura 3.5.** Equipo utilizado para la preparación metalográfica: a) Mesa de desbaste con equipo, b) Baño de limpieza ultrasónico y c) Pulidora automática con paño y pasta diamante.



**Figura 3.6.** Paños y uso de pasta diamante (en  $\mu\text{m}$ ): a) 15, b) 9, c) 6, d) 3, e) 1 y f) 0.1, respectivamente.

Con la finalidad de poder identificar de manera rápida las condiciones microestructurales en los aceros estudiados, se ha propuesto manejar el código de colores que se muestra en la **figura 3.7**, donde la línea de color verde indica la presencia de cavidades, la línea de color rojo indica la presencia de partículas precipitadas, la línea de color azul indica la presencia de ferrita, la línea de color negro indica el límite de grano  $\gamma$  y la dirección del grano deformado, la línea de color amarillo indica la presencia de rupturas de la capa de óxido, la línea de color vino indica la presencia de maclas, la línea de color naranja indica la presencia de dendritas y la línea de color marrón indica la presencia de corrosión (picaduras) y de productos de corrosión.

	<b>Cavidades</b>		<b>Ruptura de la capa de óxidos</b>
	<b>Partículas precipitadas</b>		<b>Maclas</b>
	<b>Ferrita</b>		<b>Dendritas</b>
	<b>Dirección del grano deformado</b>		<b>Corrosión (Picaduras)</b>
	<b>Límite de grano <math>\gamma</math></b>		<b>Productos de corrosión</b>

**Figura 3.7.** Código de colores para identificar la microestructura en las micrografías.

### 3.3 Micrografías antes del ensayo de corrosión.

Se tomaron micrografías de todas las probetas, tanto de la condición de colada como de deformación en frío, para comparar su microestructura, esto se llevó a cabo con ayuda de un microscopio óptico (ver **figura 3.8**) y un microscopio electrónico de barrido.

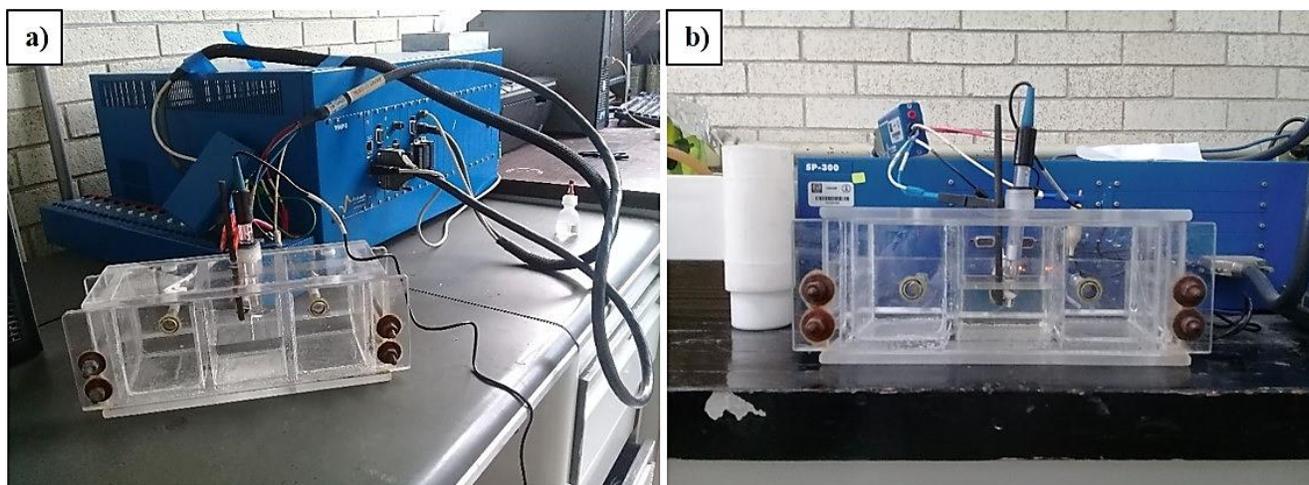
Con la intención de contrastar los detalles microestructurales, con el software de la cámara del microscopio se modificó el color obteniendo las mejores condiciones de visualización en escala de grises.



**Figura 3.8.** Microscopio Óptico Olympus modelo TH3.

### 3.4 Prueba de corrosión (potencial a circuito abierto).

Las probetas una vez pulidas y limpias después de haberles tomado micrografías, fueron llevadas a laboratorio para realizar el ensayo de corrosión, en el cual se utilizó una solución de NaCl concentrada al 3%, con un arreglo convencional de tres electrodos; las probetas como electrodos de trabajo, un electrodo de Calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia y una barra de grafito como contraelectrodo para las mediciones electroquímicas, como se puede observar en la **figura 3.9**.



**Figura 3.9.** Equipos Potenciostato-Galvanostato Biologic SP-300 modelo YMP3 utilizados durante el ensayo de corrosión, con la configuración requerida: a) Configuración para T0 y b) Configuración para T0-LF.

Las muestras se sumergieron durante 20 minutos en la solución de NaCl, para determinar el potencial a circuito abierto (OCP), después se corrieron curvas de polarización (CP) desde -300 mV en sentido catódico hasta 500 mV en sentido anódico, desde el potencial de corrosión a una velocidad de 10 mV/min. Se eligió este intervalo de barrido siguiendo la norma; después de esto las muestras fueron limpiadas con un poco de agua destilada y secadas con aire, para evitar que los productos de corrosión fueran afectados. Según la norma ASTM G31, este procedimiento permite evaluar el efecto de la composición química, sobre todo del boro, para ayudar a resistir o no a la corrosión al acero TWIP [21].

### 3.5 Tratamiento de datos.

Al término del ensayo de corrosión, se tomaron fotografías de las áreas afectadas en las probetas, para observar el diferente grado de corrosión en el área de contacto, la cual es de 1 cm de diámetro. Para obtener las curvas de polarización y las tablas pertinentes para entender los resultados del ensayo de corrosión, se utilizó el programa Origin 8.0.

### 3.6 Caracterización microestructural y análisis químico de los productos de corrosión mediante MEB-EDS.

Después del ensayo electroquímico, las muestras se llevaron a laboratorio para la caracterización y análisis químico de los productos de corrosión con la ayuda del MEB (Microscopio Electrónico de Barrido), con un equipo modelo JCM-6000PLUS, de la marca JEOL NeoScope (ver **figura 3.10**) con una corriente de trabajo de 15.0 kV.



**Figura 3.10.** Microscopio Electrónico de Barrido JEOL NeoScope, JCM-6000PLUS.

CAPÍTULO 4

---

**PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE  
RESULTADOS**

---

#### 4.1 Resultados de la fabricación del acero TWIP.

La **tabla 4.1** muestra la composición química real del acero TWIP estudiado. Como puede observarse en la tabla el porcentaje en peso final del boro es de 0.018% que equivale a 180 ppm de boro. De acuerdo a la composición del sistema base inicialmente Fe-Mn-C-Al-Si se corrobora el balance de carga para cada elemento. De manera general, la práctica de fabricación del acero TWIP, incluyendo la operación de desoxidación, ha permitido conservar el porcentaje de los elementos más afines con el oxígeno, como lo son el Si, Al y Ti.

**Tabla 4.1.** Composición química real de los aceros TWIP (% en peso).

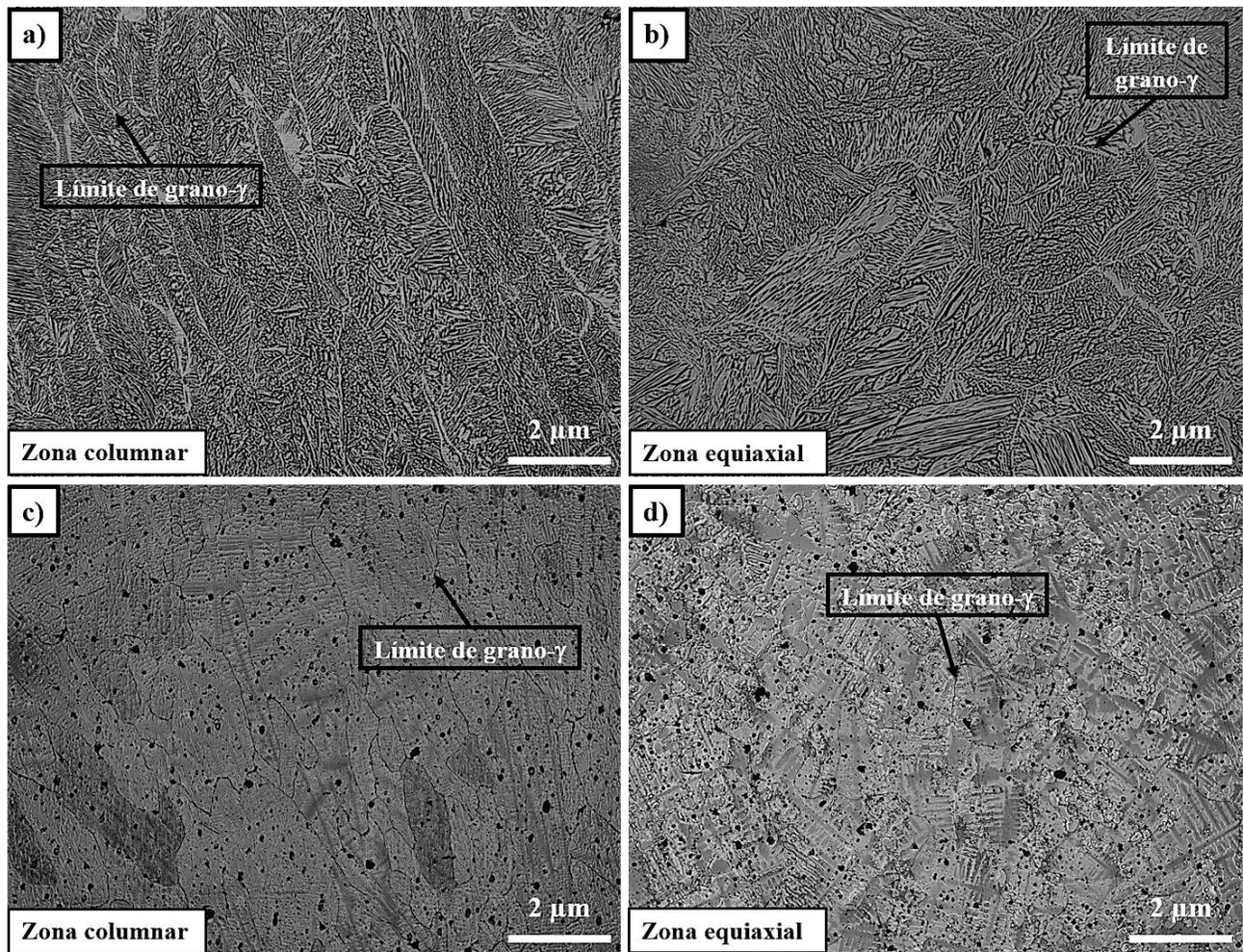
Acero TWIP	Mn	C	Al	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti	B	S	N	Fe
<b>T0</b>	28.0	0.096	3.0	1.92	1.73	0.855	0.28	0.2	0.033	-	0.02	0.012	B.
<b>T1</b>	28.0	0.092	3.0	1.92	1.7	0.856	0.29	0.195	0.032	0.018	0.02	0.012	B.

#### 4.2 Caracterización microestructural antes de la prueba de corrosión.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización microestructural de las probetas antes y después del ensayo de corrosión, así como micrografías y fotografías de las mismas. Se debe de aclarar que en algunas de las probetas no fue posible realizar un análisis detallado por productos de corrosión evaporados al momento de realizar el barrido en la muestra, debido a la temperatura alcanzada por el haz de electrones, por lo tanto, los resultados son cualitativos. En un estudio paralelo, se realizó una difracción de rayos-X para comprobar que existe la fase austenítica ( $\gamma$ ) [22].

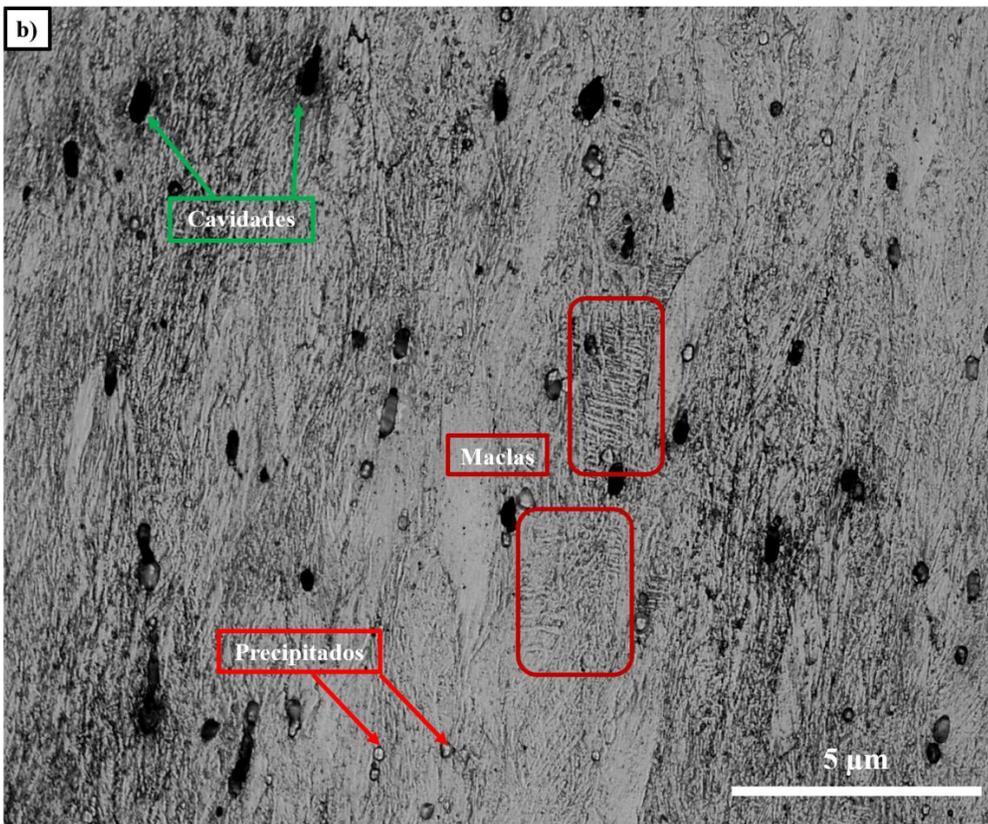
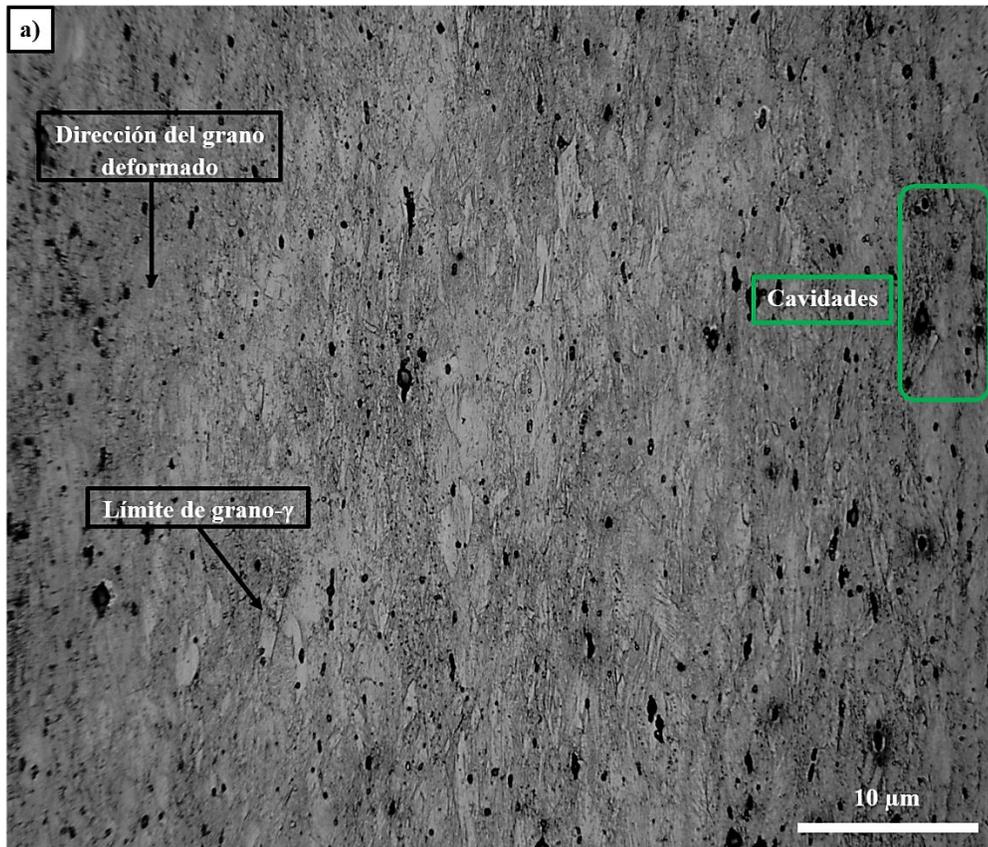
##### 4.2.1 Análisis microestructural mediante microscopía óptica.

En la **figura 4.1** se presenta la microestructura de colada, tanto de la zona columnar como de la zona equiaxial, de los aceros TWIP, T0 y T1. Es evidente que el acero ha solidificado dendríticamente, formándose cristales con ramificaciones secundarias. Así mismo, se observa que el acero que contiene boro promueve el refinamiento de esta microestructura. A saber, en el grupo de trabajo en un estudio paralelo [22] se determinó una disminución en el tamaño de grano austenítico, tanto en la zona columnar como en la equiaxial, en aproximadamente 110  $\mu\text{m}$ , para ambos aceros. Cabe resaltar que la microestructura de solidificación en el acero T0 ha sido categorizada como dendrítica incoherente debido a la forma en cómo ha este cristalizado, mientras que en T1 se conserva la solidificación dendrítica coherente completamente ramificada a cada lado del brazo dendrítico primario [22].



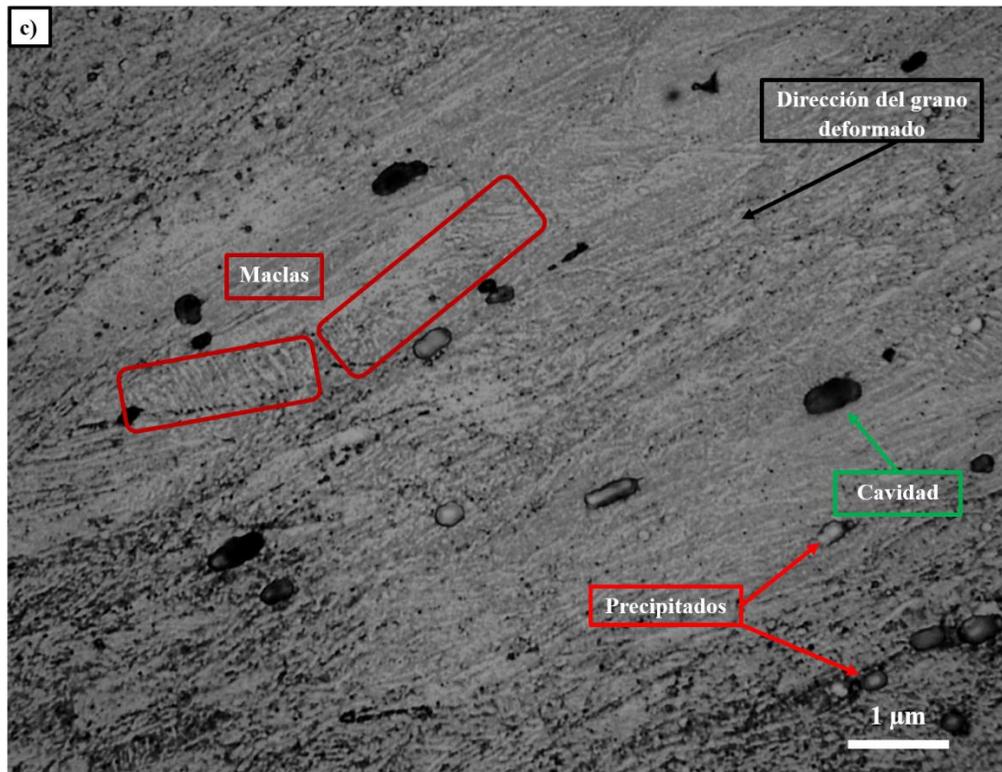
**Figura 4.1.** Micrografías para el acero TWIP en condición de colada: a-b) T0 y c-d) T1.

Así, tras el acondicionamiento microestructural (ciclo termo-mecánico y mecánico) se logró destruir la componente dendrítica y homogenizar la microestructura de los aceros T0 y T1. En la **figura 4.2a** se muestra la micrografía del acero T0-LF en la dirección de laminación, la cual indica la presencia de granos deformados y algunas cavidades. Estas cavidades se forman como consecuencia del arranque de partículas precipitadas en el acero al momento de la preparación metalográfica, estas partículas precipitadas se formaron como consecuencia del procesos de fabricación del material. En la **figura 4.4b** y **figura 4.4c** se aprecia una microestructura compuesta por bandas de deslizamiento como mecanismo primario de deformación y grupos de maclas, las cuales son un mecanismo secundario de deformación. para el caso de las maclas en algunos granos se observa el agrupamiento de ellas. En este caso Gutiérrez -Urrutia y col. [23] han definido a este agrupamiento como “manojo de maclas”.



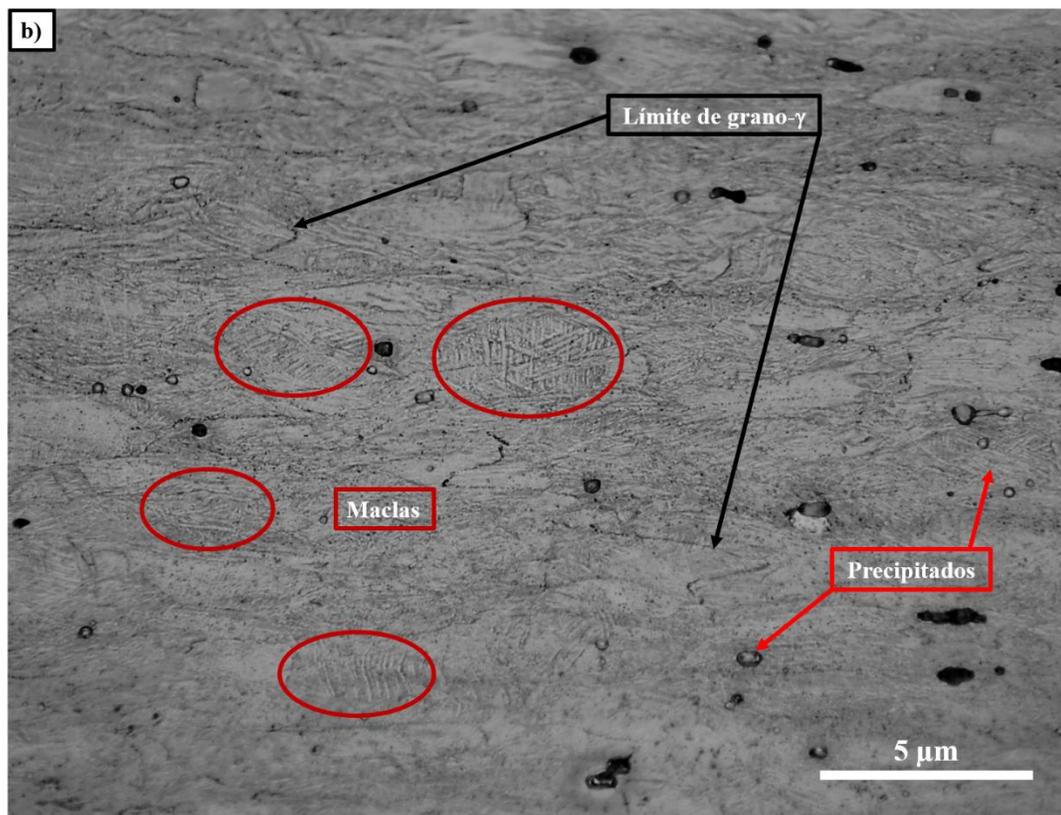
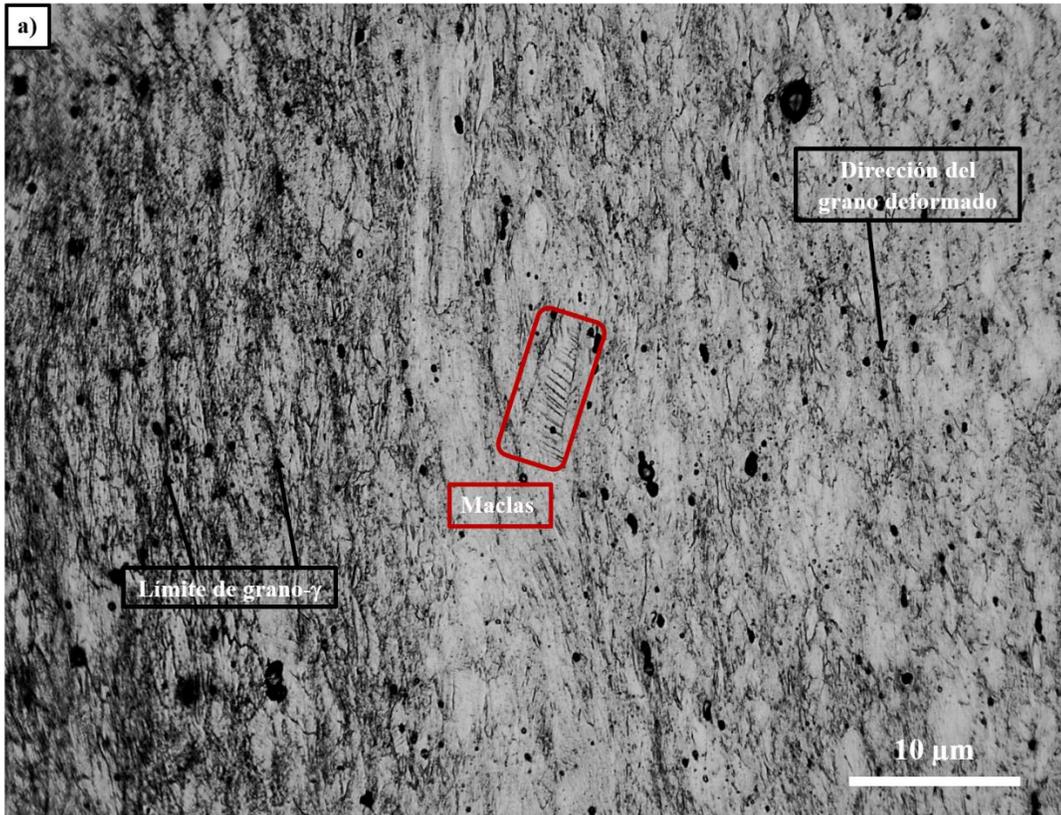
Cont.

Cont.



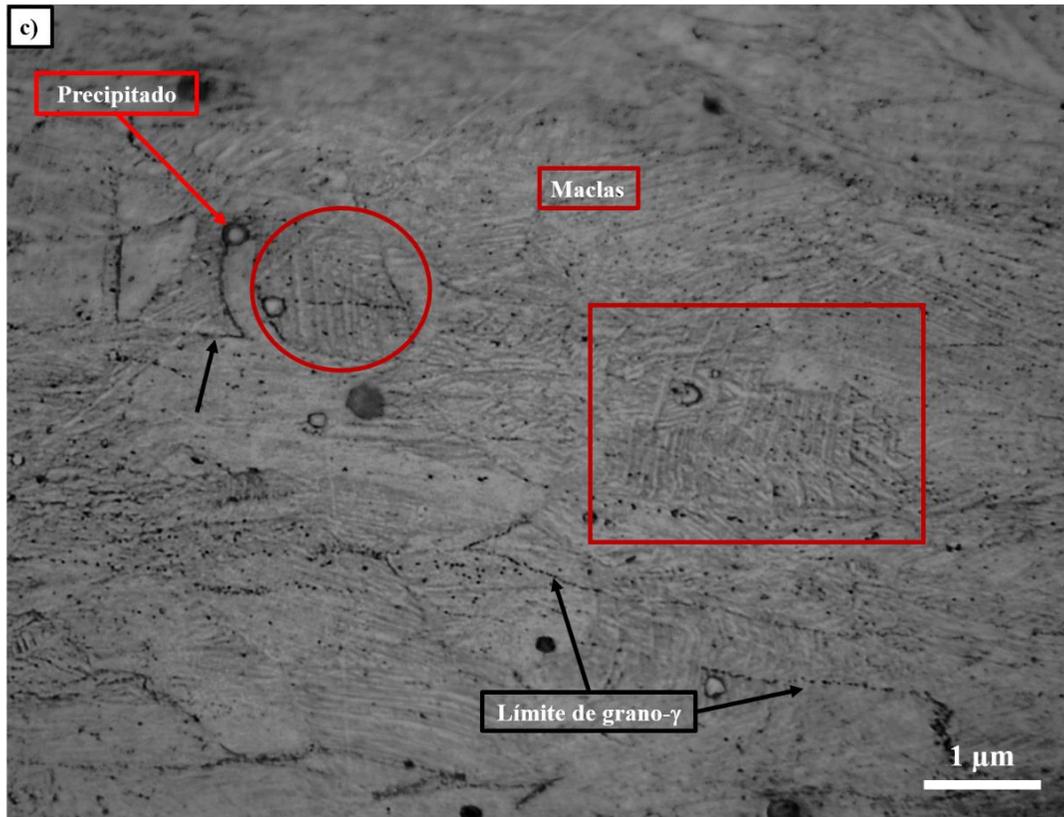
**Figura 4.2.** Micrografías del acero TWIP T0-LF: a) 200 aumentos, b) 500 aumentos y c) 1000 aumentos.

La discusión es la misma que en T0-LF, sin embargo, ahora en la microestructura resultante del acero TWIP en la condición de deformación en frío sobresale el efecto que tiene el B, como es el caso del acero TWIP T1-LF. Se ha observado, en términos generales, que el B promueve el refinamiento de grano, generando más granos austeníticos y, por ende, una mayor cantidad de “manojos de maclas” dentro del mismo como lo muestran las **figuras 4.3b** y **4.3c**. Es bien sabido que el maclado causa un alto valor de velocidad de endurecimiento instantáneo (valor  $n$ ) con una microestructura muy fina. Los límites de las maclas resultantes actúan como límites de grano y refuerzan el acero. Los aceros TWIP combinan una resistencia extremadamente alta con una conformabilidad muy elevada [24].



Cont.

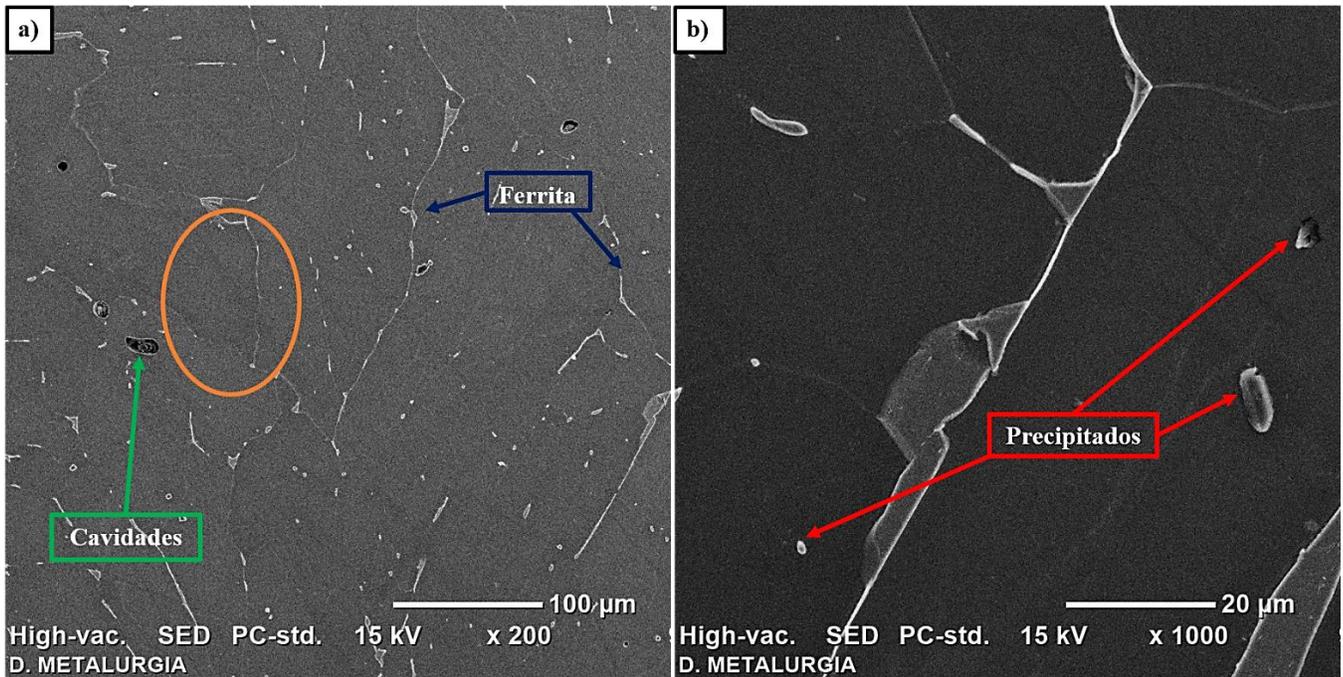
Cont.



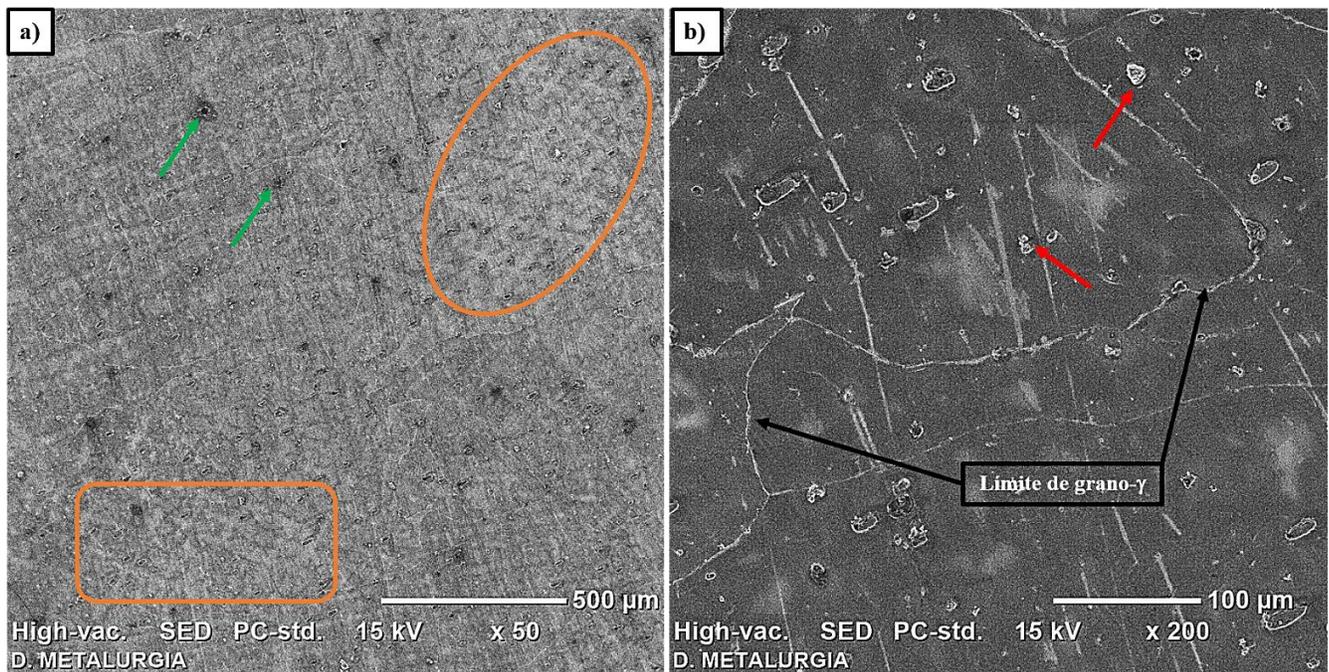
**Figura 4.3.** Micrografías del acero TWIP T1-LF: a) 200 aumentos, b) 500 aumentos y c) 1000 aumentos.

#### 4.2.2 Análisis microestructural mediante microscopía electrónica de barrido.

En la **figura 4.4** se presentan las micrografías correspondientes a la microestructura del acero T0 en la condición de colada. Se pueden observar “films o canales” interdendríticos de ferrita. Ésta se ha formado por reacciones locales debido a la alta segregación que se da en el acero al momento de solidificar y, lo cual, fue indicado por los patrones de difracción en el trabajo de Díaz-Pineda [22]. Así mismo, en la **figura 4.5a** se observa un comportamiento coherente en la orientación de dendritas de T1 en condición de colada. Además de estar libre de canales de ferrita, están presentes cavidades en la superficie. En la **figura 4.5b** se observan partículas precipitadas y el límite de grano  $\gamma$ , este comportamiento puede atribuirse a la acción conjunta de los elementos aleantes y de microadición como lo es el boro.

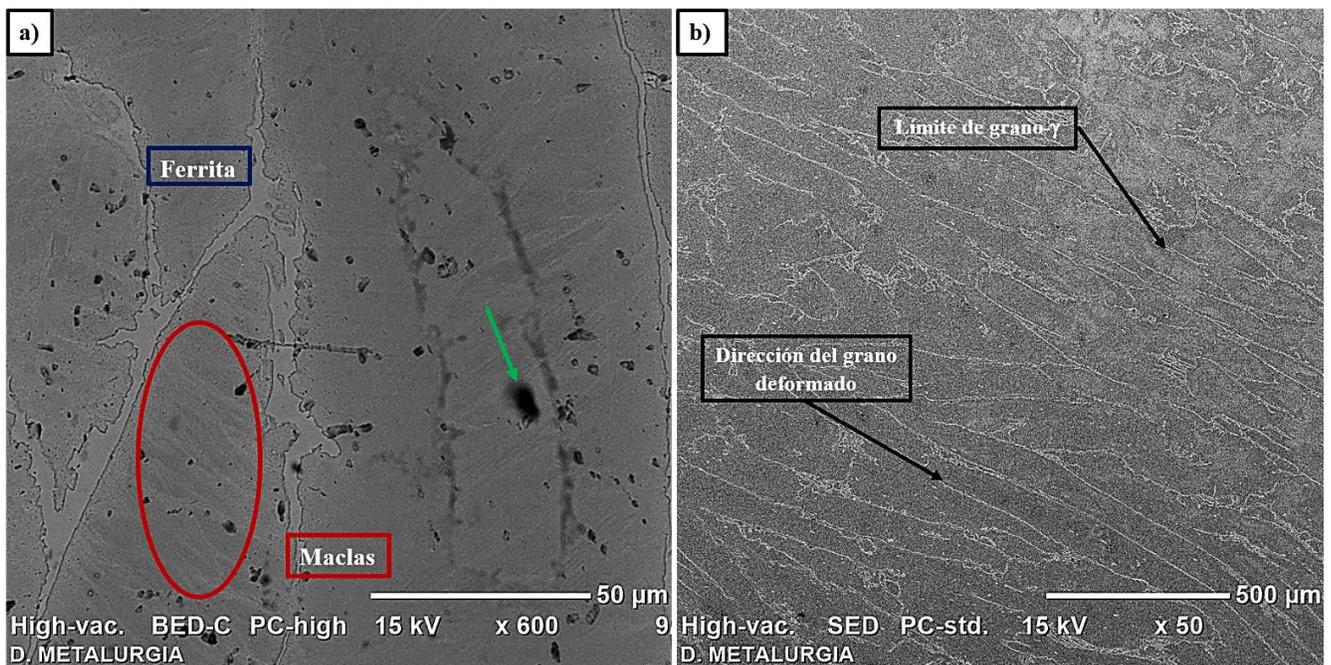


**Figura 4.4.** Micrografías de T0 en condición de colada en SEM-SED: a) Observación de los brazos dendríticos y cavidades y b) Precipitados metálicos y canales de ferrita.



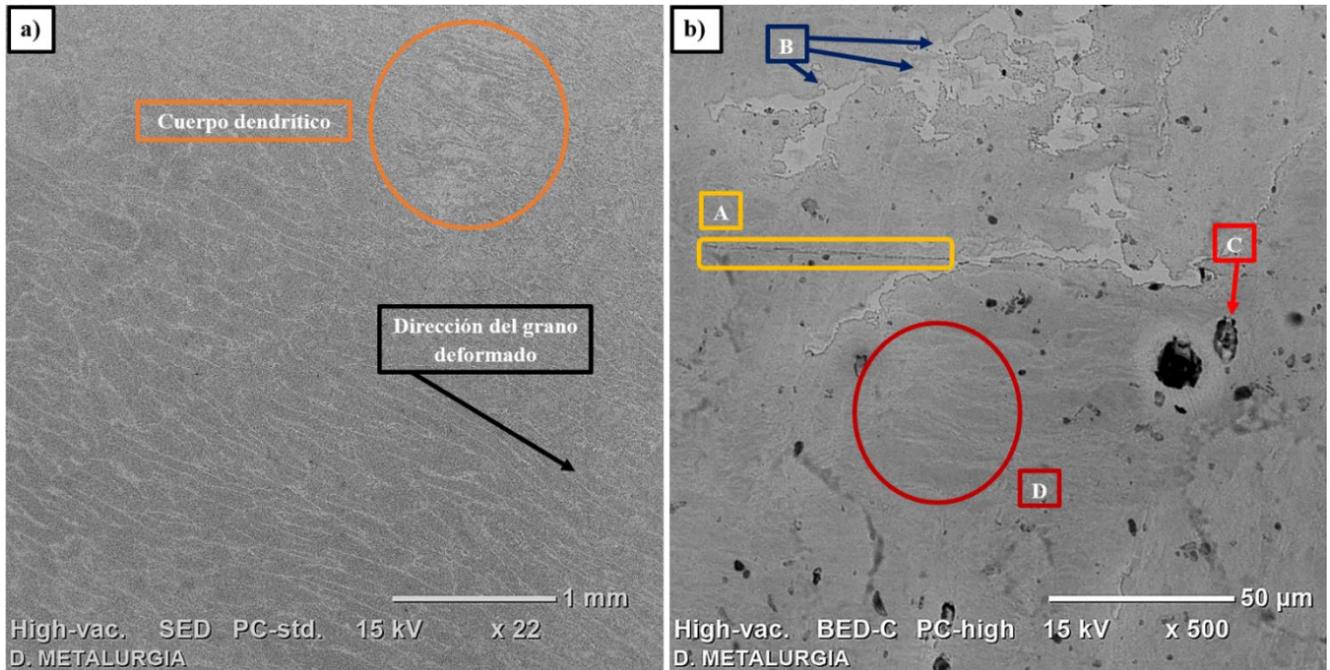
**Figura 4.5.** Micrografías de T1 en condición de colada en SEM-SED: a) Brazos dendríticos secundarios coherentes y b) Partículas precipitadas y límite de grano.

Además, las pequeñas maclas difuminadas presentes en la **figura 4.6a** son efecto de la deformación plástica mecánica (laminado en frío) realizada a la muestra T0-LF. Cabe resaltar que las microestructuras de los aceros TWIP que experimentan deformación plástica, tienen inherente una cantidad la energía almacenada concentrada en los defectos cristalinos del material, tal y como lo son los límites de grano y el mismo grano conteniendo una densidad considerable de dislocaciones y correspondiente formación de maclas. Las maclas se forman debido a los valores intermedios de la EFA, que van desde aproximadamente los 15 y hasta los 45 mJ/m<sup>2</sup> [6]. En la **figura 4.6b** se aprecia la dirección de la deformación y el límite de grano austenítico bien definido.



**Figura 4.6.** Micrografías de MEB para T0-LF en condición de deformación plástica en frío: a) Maclas difuminadas y canales de ferrita y b) Microestructura alargada en el sentido de la laminación.

En la **figura 4.7** se ve la influencia de la microestructura, para el caso de T1-LF; tanto el efecto del boro como de la laminación, provocaron una fractura en el grano (**figura 4.7a**), de igual manera está relacionado el efecto de falla de apilamiento y la energía almacenada. En la **figura 4.7b** Se observan maclas en un solo sentido y la presencia de canales de ferrita residuales. También se puede ver un precipitado de mayor tamaño y una cavidad considerable, posiblemente generado por el desprendimiento de otra partícula u otras partículas asociadas o aglomeradas.

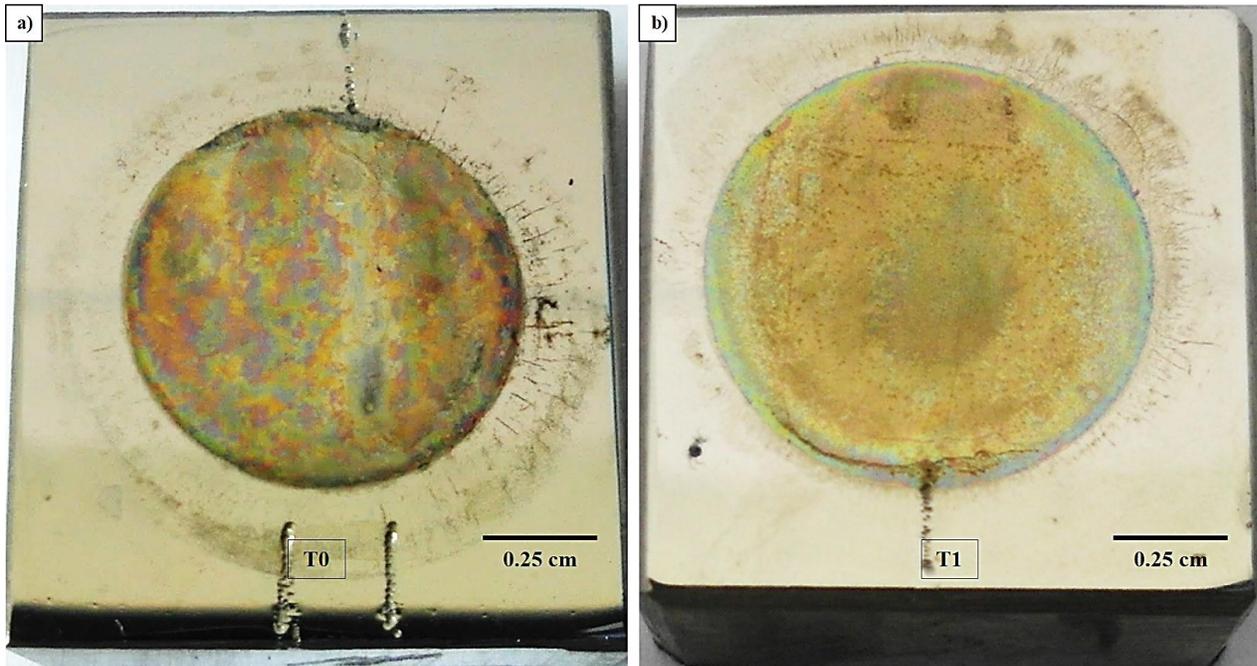


**Figura 4.7.** Micrografías de T1-LF en condición de deformación plástica en frío: a) Cuerpo dendrítico y dirección del grano y b) SEM-BED. Nomenclatura: A-Fractura del grano, B-Canales de ferrita, C-Precipitado metálico y D-Maclas.

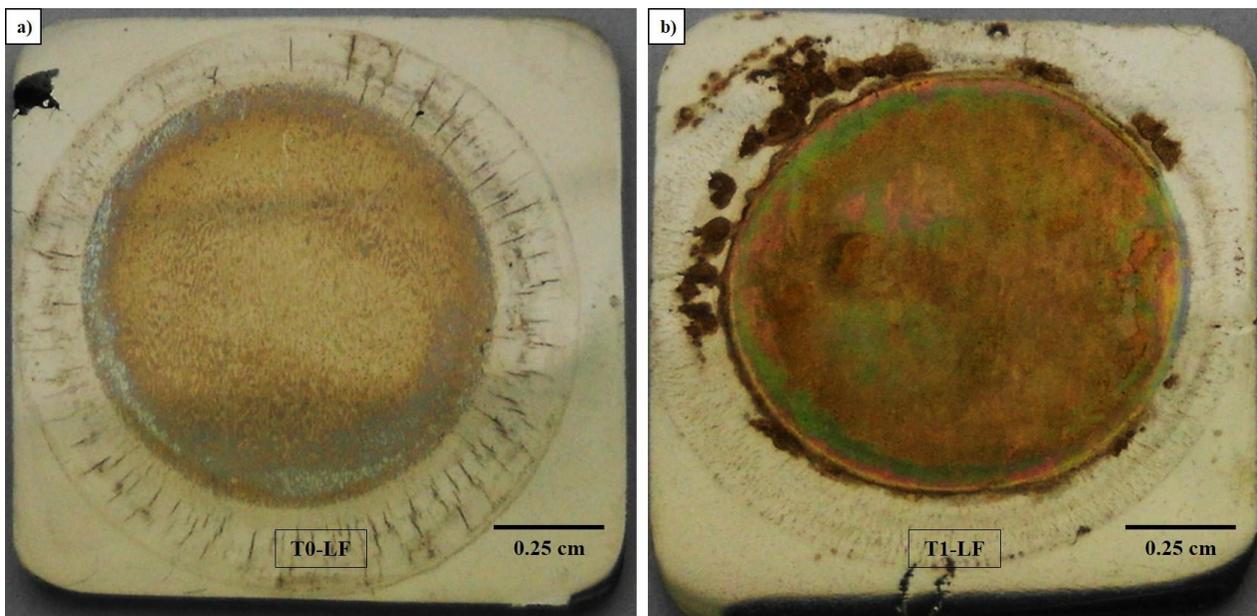
### 4.3 Resultados de la prueba de corrosión.

La **figura 4.8** presenta el efecto del contacto superficial sobre la microestructura del acero TWIP T0 y T1 en la condición de colada durante el ensayo de corrosión. Se puede observar que T0 presenta una capa de corrosión en toda el área de contacto más uniforme (ver **figura 4.8a**). Por su parte, T1 presenta una capa de corrosión más concentrada hacia el centro del área de contacto, como se aprecia en la **figura 4.8b**. Ambas presentan manchas tornasol, debido al efecto del secado tras los ensayos de corrosión. Tomando en cuenta este efecto tornasol, es que se puede observar la morfología dendrítica en los aceros TWIP en la condición de colada. Este efecto de percibir la forma de las dendritas es debido a que la solución empleada para los ensayos de corrosión también ha actuado en forma paralela generando un tipo de macroataque. Así mismo, de manera general se observa una corrosión más evidente en el acero T0 que en T1. De manera similar, en la **figura 4.9** se muestran las probetas de T0-LF y T1-LF en condición de deformación plástica en frío. La película de corrosión en T0-LF es más homogénea en el área de contacto (ver **figura 4.9a**), y las marcas alrededor de la capa son efecto del sellado en la celda electroquímica. T1-LF (ver **figura 4.9b**) presenta corrosión fuera del área de contacto y presenta una capa más concentrada. En los aceros TWIP laminados en frío, el efecto tipo ataque químico para revelar las características de la microestructura se hace menos

visible, siendo aparentemente más homogénea ésta, pero aparentemente conteniendo vastos productos de corrosión. Como dato adicional, en la **figura 4.9b** la corrosión que se presenta fuera del área de trabajo es resultado de un mal sellado en la celda electroquímica, sin embargo, esta condición no afecta la adquisición de datos ni vulnera la fiabilidad del ensayo.



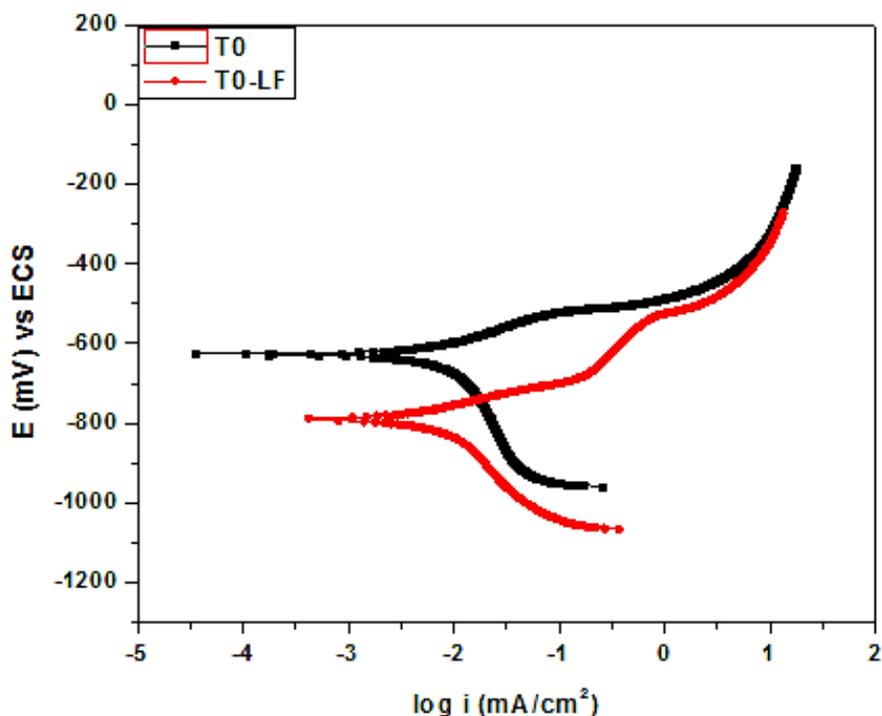
**Figura 4.8.** Fotografías del contacto electroquímico después del ensayo de corrosión: a) T0 y b) T1.



**Figura 4.9.** Fotografías del contacto electroquímico después del ensayo de corrosión: a) T0-LF y b) T1-LF.

### 4.3.1 Curvas de Polarización de T0 y T0-LF.

En la **figura 4.10** se muestran las curvas de polarización para el acero TWIP de referencia (T0 y T0-LF), donde se compara únicamente la condición del material, en un caso la condición de colada y, en otro, la condición de deformación en frío. Se aprecia que en ambas curvas un comportamiento activacional y, al final estas alcanzan un aumento en la pendiente de la región anódica, que incrementa la densidad de corrosión, lo cual se atribuye a la disolución del material como consecuencia de la cantidad de áreas energéticamente activas sobre la superficie de cada material [25]. Esto significa que el proceso del cátodo está controlado por la difusión de oxígeno y el proceso del ánodo está controlado por el control de polarización de activación. Por lo tanto, la ecuación 1 representa el comportamiento iónico en la parte catódica de la curva, donde predomina la reacción de difusión por oxígeno:

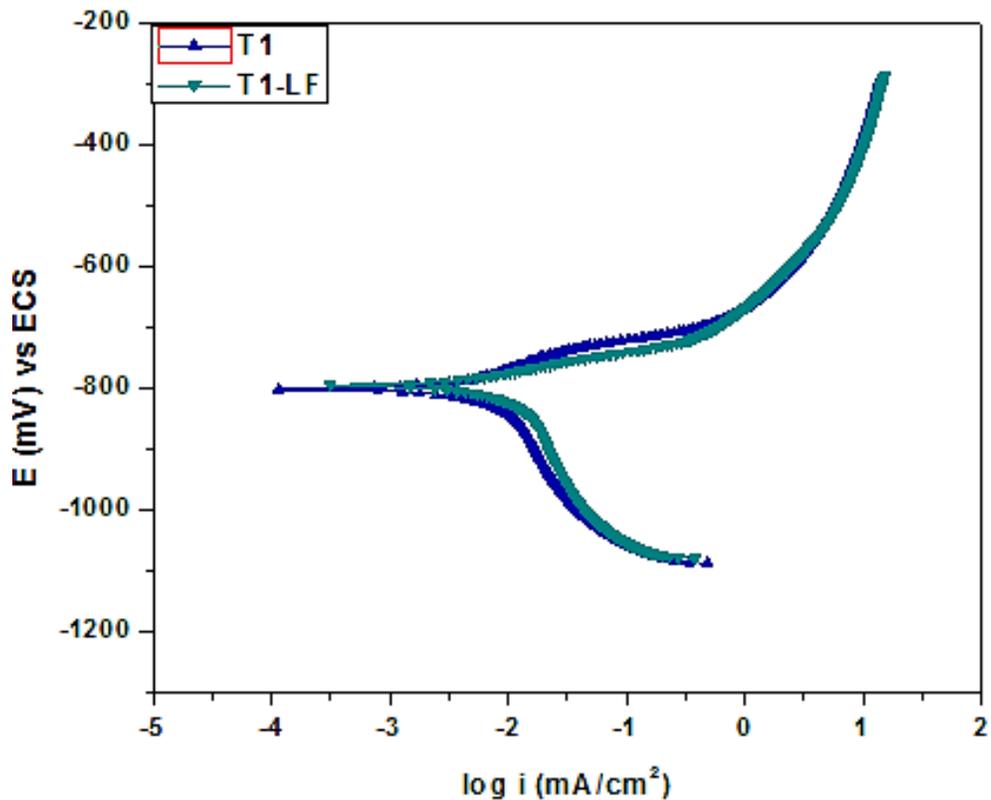


**Figura 4.10.** Curvas de polarización de T0 y T0-LF.

### 4.3.2 Curvas de Polarización de T1 y T1-LF.

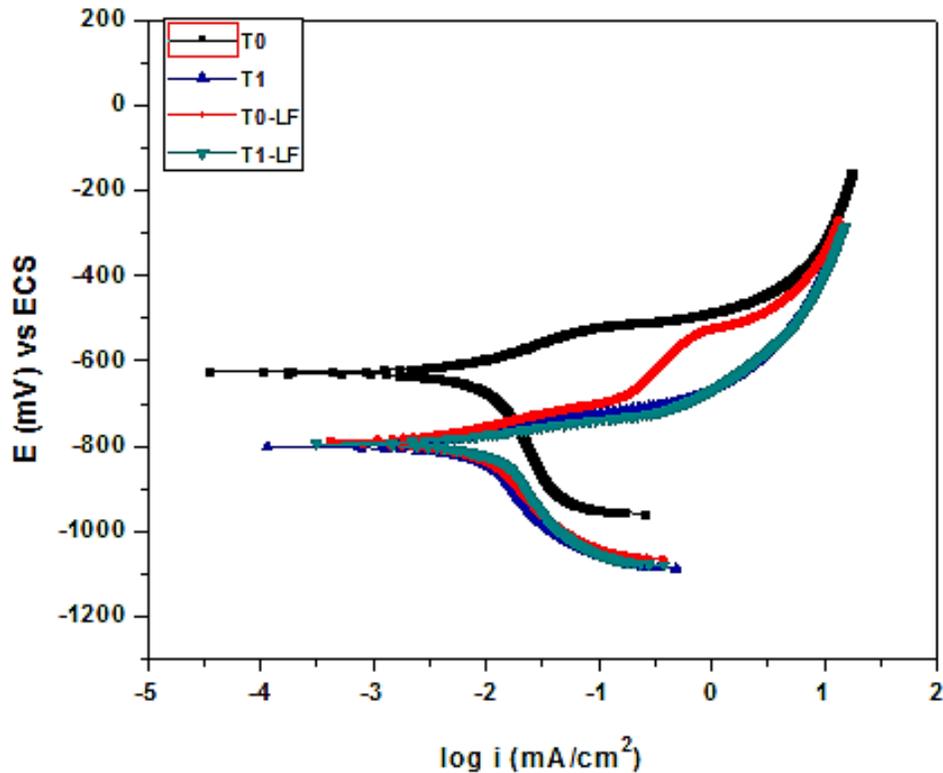
En la **figura 4.11** se presentan las curvas de polarización de T1 y T1-LF, las cuales se observa un comportamiento muy similar entre sí, al inicio activacional y al final de la curva un incremento más notorio

en la pendiente de la región anódica la cual se atribuye a la disolución del acero. Ambas presentan una mayor densidad de corriente que las muestras T0 y T0-LF, lo cual puede atribuirse a los concentradores de esfuerzo más los esfuerzos residuales del laminado en frío y las segregaciones que se encuentran en algunos brazos dendríticos haciendo que se corroa más rápido el material, debido a que presentan un potencial más negativo que la matriz. La parte catódica de la curva sigue presentando un control difusional que se atribuye a la reducción del oxígeno.



**Figura 4.11.** Curvas de polarización para T1 y T1-LF.

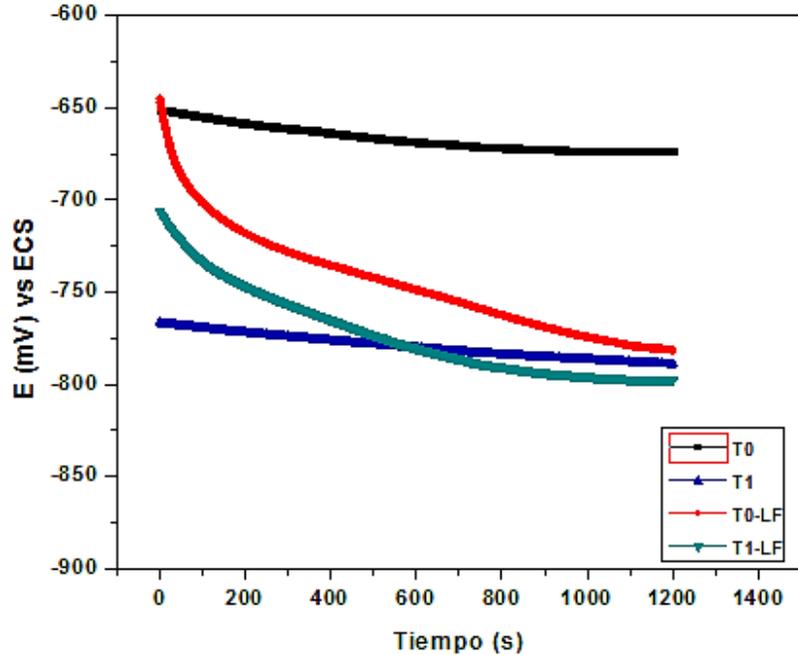
La **figura 4.12** presenta el comportamiento de las cuatro curvas de polarización, en donde se puede apreciar que T0 y T0-LF son las que presentan una mejor resistencia con respecto a T1 y T1-LF, aunque en éstas últimas se observa que se estabilizan en menor tiempo. En las curvas también se aprecia el efecto marcado de los elementos de aleación, donde el Al genera una capa de óxidos evitando reacciones posteriores, el Cr y el Al incrementan la resistencia a la corrosión, por lo que incrementa la formación de ferrita y el B fomenta la trabajabilidad del acero.



**Figura 4.12.** Curvas de polarización de todas las muestras.

### 4.3.3 Comportamiento de todas las muestras al potencial de corrosión.

A continuación, se presenta el comportamiento de todas las muestras respecto del potencial de corrosión. Como se aprecia en la **figura 4.13** se nota que todos los valores de  $E_{corr}$  caen dentro de la banda que abarca el rango desde -650 hasta -800 mV. En consecuencia, el potencial de la muestra T0 es más anódico con respecto a las muestras T0-LF, T1 y T1-LF, ya que después de 10 min de inmersión su potencial se estabiliza. La muestra del acero T1 también presenta estabilidad, debido a que ambas muestras presentan una estructura dendrítica (proceden de colada) y que debido a su forma los esfuerzos residuales son menores, mientras que las muestras T0-LF y T1-LF tardan más en estabilizarse. Esto tiene que ver con su estructura, ya que después de ser laminadas en frío, siguiendo un acondicionamiento de la microestructura (tratamiento de homogenización, laminación en caliente y laminación en frío) se destruye la componente dendrítica, se alargan los granos y éstos adquieren una gran cantidad de defectos cristalinos, con lo cual hay más concentradores de esfuerzos inherentes a la microestructura, dejando zonas más activas, por lo cual tarda en estabilizar el potencial. Al respecto, también se sabe que los cloruros atacan en forma preferencial al acero, ya sea donde existan heterogeneidades, tanto físicas como químicas (ralladuras e inclusiones no metálicas, respectivamente) [26].



**Figura 4.13.** Comportamiento OCP de las muestras investigadas.

En la **tabla 4.2** se presentan los valores obtenidos de cada una de las muestras, donde se puede ver que la muestra T0-LF, T1 y T1-LF presentan un potencial más negativo que la muestra T0, lo cual puede deberse al tipo de microestructura que se tiene para T1 y T1-LF además de la composición química, mientras que para T0 se debe a su microestructura, la cual es dendrítica y que en las muestras T0-LF y T1-LF se rompe esta estructura dejando las muestras con más esfuerzos residuales, concentradores de esfuerzos y diversas precipitaciones, favoreciendo la corrosión. De tal manera que es muy evidente la mejor resistencia a la corrosión de T0 debido al evidente incremento de su comportamiento anódico que en T1. Específicamente, este comportamiento se puede atribuir a las pequeñas variaciones químicas en lugares puntuales (segregación química) como consecuencia de la estructura de colada a lo largo de las regiones interdendríticas, tanto en la zona columnar como en la equiaxial. Además, la forma curva de los aceros TWIP en estado laminado en frío obedece a las características microestructurales que interactúan con la energía almacenada como consecuencia de la deformación plástica, promoviendo aceleraciones en las reacciones electroquímicas cuando se someten a pruebas de corrosión. Así, se evidencia un efecto del contenido de boro en el acero TWIP, siendo más resistentes a la corrosión el acero TWIP sin microadición de boro. Es decir, de acuerdo a la explicación que se ha venido manejando, el hecho de que un elemento adicional se incorpore al acero TWIP provoca la formación de precipitados en cierta fracción volumétrica, tal y como se mostró en el trabajo de Díaz-Pineda [22], propiamente hablando de los compuestos de boro.

**Tabla 4.2.** Valores electroquímicos obtenidos en todas las muestras de acero TWIP.

Muestra acero TWIP	$E_{corr}$ (mV vs ECS)	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$V_{corr}$ (mpy)	$V_{corr}$ (mm/año)
T0	-626	$1 \times 10^{-2.46}$	662970.09	1.5864	0.0403
T0-LF	-788	$1 \times 10^{-2.54}$	798167.31	1.3177	0.0335
T1	-802	$1 \times 10^{-2.63}$	971390.69	1.0827	0.0275
T1-LF	-795	$1 \times 10^{-2.60}$	908226.02	1.1580	0.0294

La técnica de OCP ha permitido conocer de manera general el comportamiento del acero TWIP con respecto al comportamiento electroquímico. Cabe resaltar que en este análisis no se consideró medir la pérdida de masa dado que el estudio se enfocó en dicho comportamiento. Basado en este hecho fue que se obtuvieron las curvas de polarización que nos ayudan a entender la resistencia a la corrosión del acero TWIP.

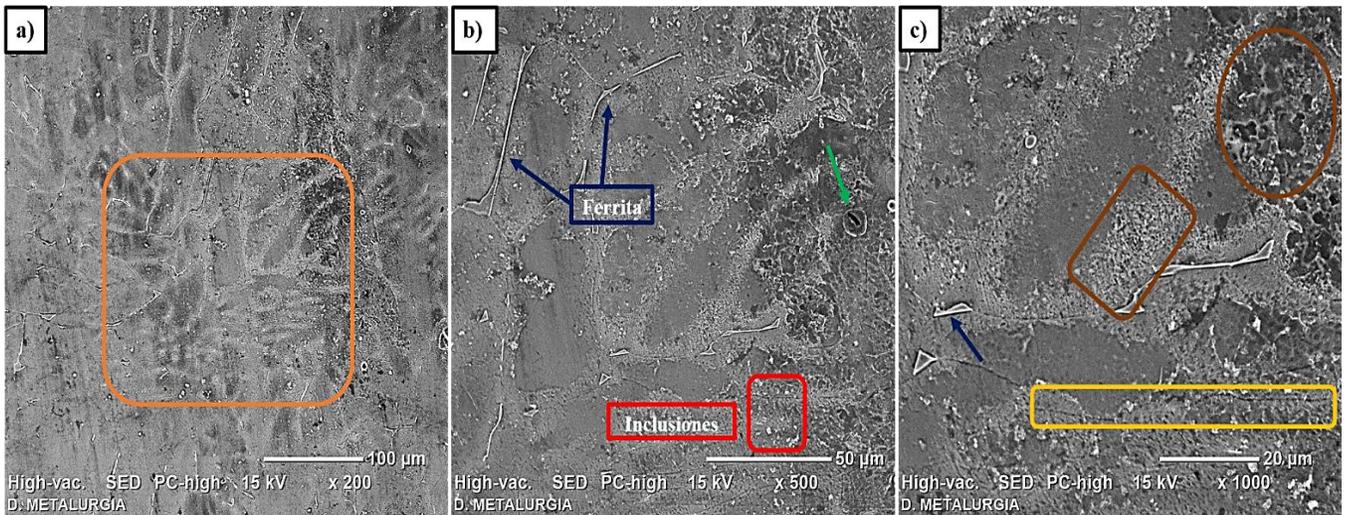
#### 4.4 Análisis de los productos de corrosión en MEB.

A continuación, se presentan los resultados de la caracterización y análisis químico EDS de los productos de corrosión mediante MEB. Se hace mención que los siguientes resultados son, en algunos casos, cualitativos y semicuantitativos, ya que en algunas de los análisis EDS, los productos de corrosión se evaporaron por la temperatura de trabajo del haz de electrones.

##### 4.4.1 Micrografías y análisis químico de T0.

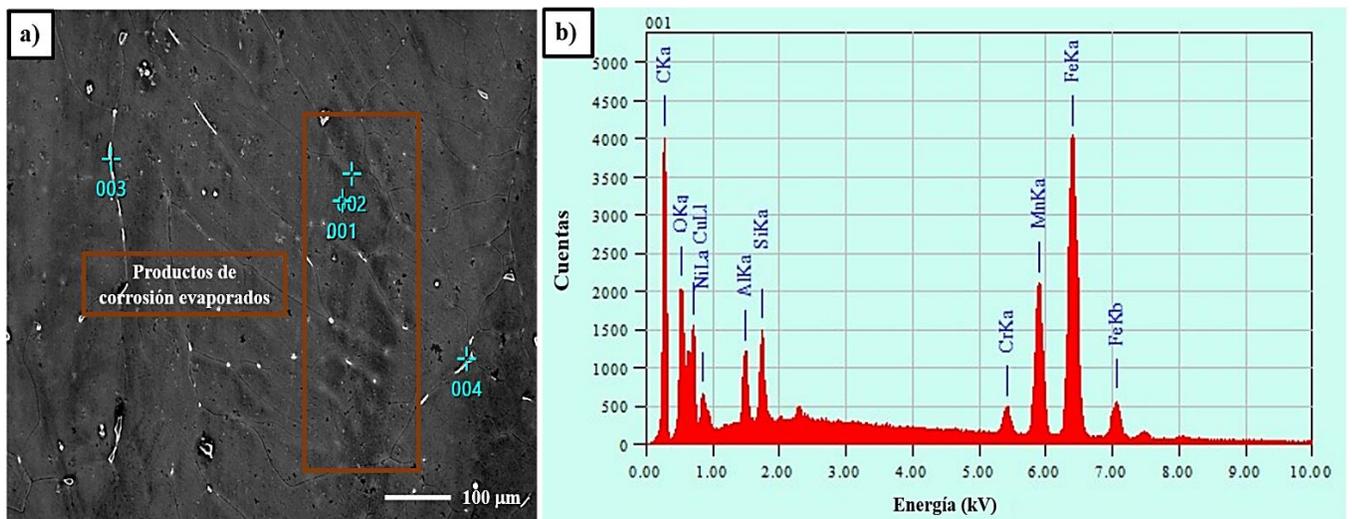
La muestra T0 es una de las muestras donde los productos de corrosión se evaporaron a causa de la temperatura de trabajo del haz de electrones, además de que no se alcanzaron las suficientes cuentas por segundo para realizar el mapeo químico y el análisis de línea, por lo que dichos resultados son solamente cualitativos.

La **figura 4.14** muestra tres micrografías donde se aprecia la corrosión evaporada interdendrítica (**figura 4.14a**); en la **figura 4.14b** se puede apreciar corrosión entre los brazos dendríticos, capas de ferrita y partículas precipitadas. Se observa corrosión evaporada por toda la región interdendrítica y una cavidad rodeada de productos de corrosión, además de la fractura de capa de óxidos en la parte inferior de la **figura 4.14c**.



**Figura 4.14.** Micrográficas de MEB para T0 en condición de colada: a) Corrosión evaporada interdendrítica, b) Corrosión en brazos dendríticos, partículas precipitadas y canales de ferrita y c) Productos de corrosión evaporados y fractura de la capa de óxidos.

Como esfuerzo ante esta dificultad que se menciona, se realizó un análisis puntual cualitativo al acero TWIP T0, como lo muestra la **figura 4.15b**, el punto 001 es una zona dentro de la matriz, dicho análisis no muestra contenido de Cl o Na demostrando así, como dichos productos fueron evaporados. Se puede ver la presencia de Fe, Mn, C, O y Ni propio de la composición química del acero, además de manchas producto de la corrosión que fue evaporada (**figura 4.15a**).

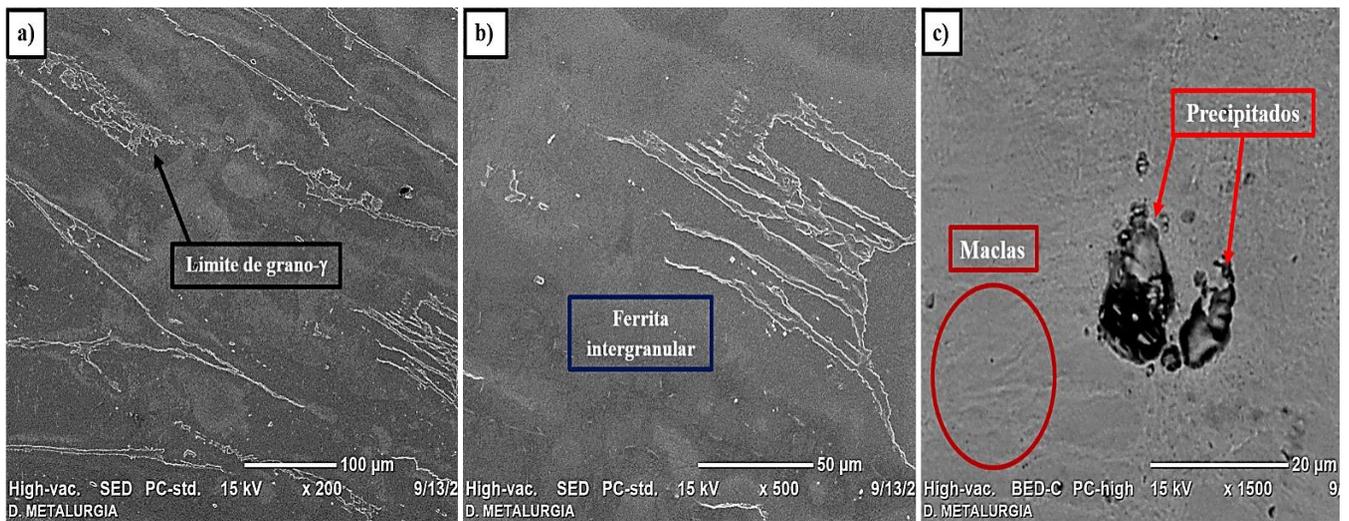


**Figura 4.15.** a) Micrografía en MEB para T0 en condición de colada con zona a analizar y b) Análisis químico puntual EDS del punto 001.

#### 4.4.2 Micrografías y análisis químico de T0-LF.

La muestra de T0-LF en condición de deformación en frío también presentó evaporación de los productos de corrosión. Entonces, en esta ocasión se realizó el análisis en bajo vacío, con lo cual solo se alcanzaron las 200 cuentas por segundo para realizar mapeo químico y análisis químico lineal. Por lo tanto, dichos análisis son del tipo cualitativo.

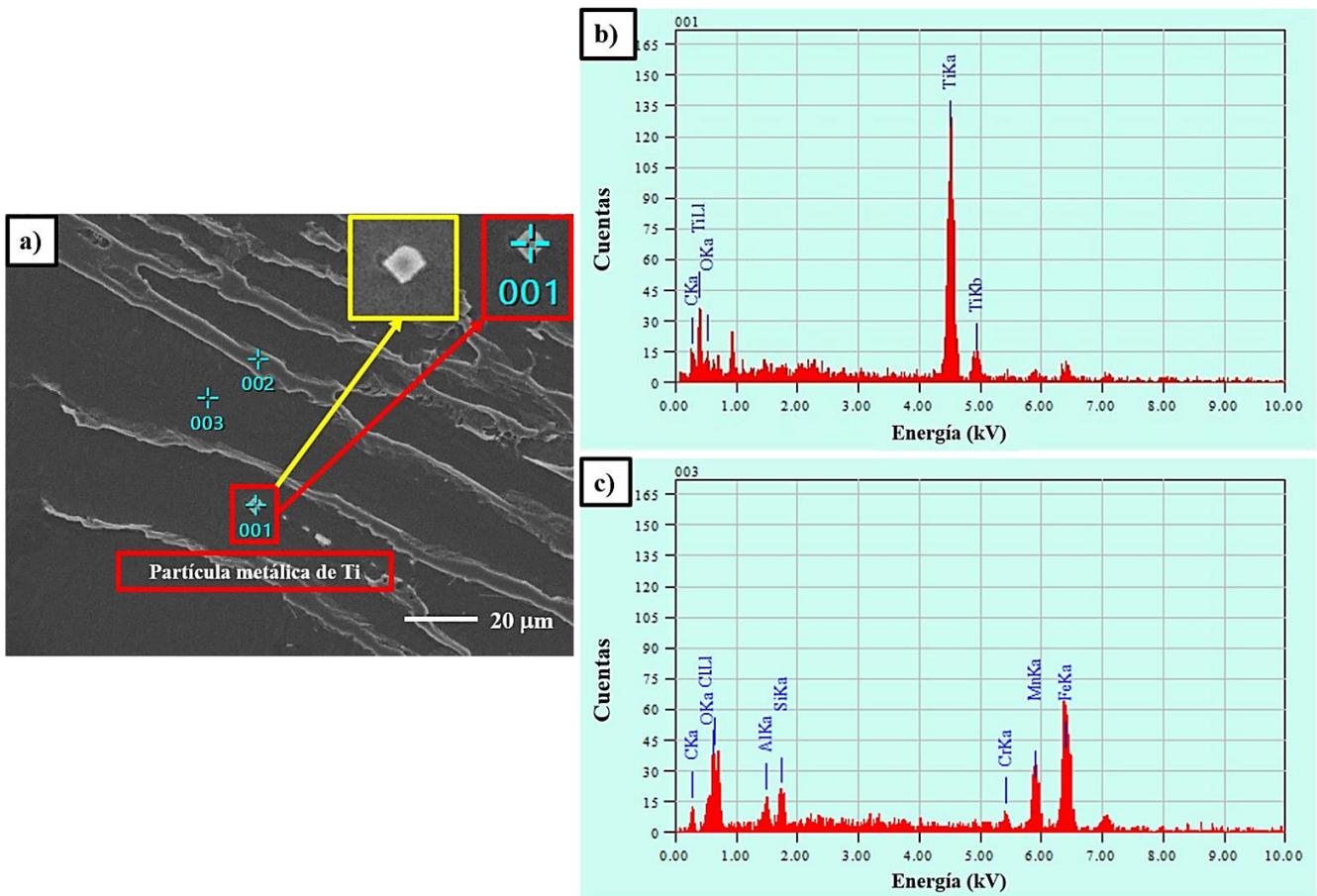
La **figura 4.16** muestra la corrosión evaporada en las áreas del límite de grano de la región interdendrítica para T0-LF en condición de deformación en frío. También, la **figura 4.16a** muestra productos de corrosión evaporados presentes en el límite de grano. Así mismo, en la **figura 4.16b** se observa ferrita residual interdendrítica, debido al efecto del tratamiento termomecánico y, en consecuencia, se aprecia el efecto agresivo de la corrosión. La micrografía mostrada en la **figura 4.16c** presenta una partícula precipitada asociada con una picadura, donde se pueden ver maclas además de pequeños puntos similares a gotas, los cuales, son productos de corrosión evaporados.



**Figura 4.16.** Micrografía en MEB para T0-LF en condición de deformación plástica en frío: a) Corrosión en el límite de grano- $\gamma$ , b) Ferrita intergranular y c) Efecto de la corrosión en una partícula metálica, manojos de maclas y partícula metálica asociada a una picadura.

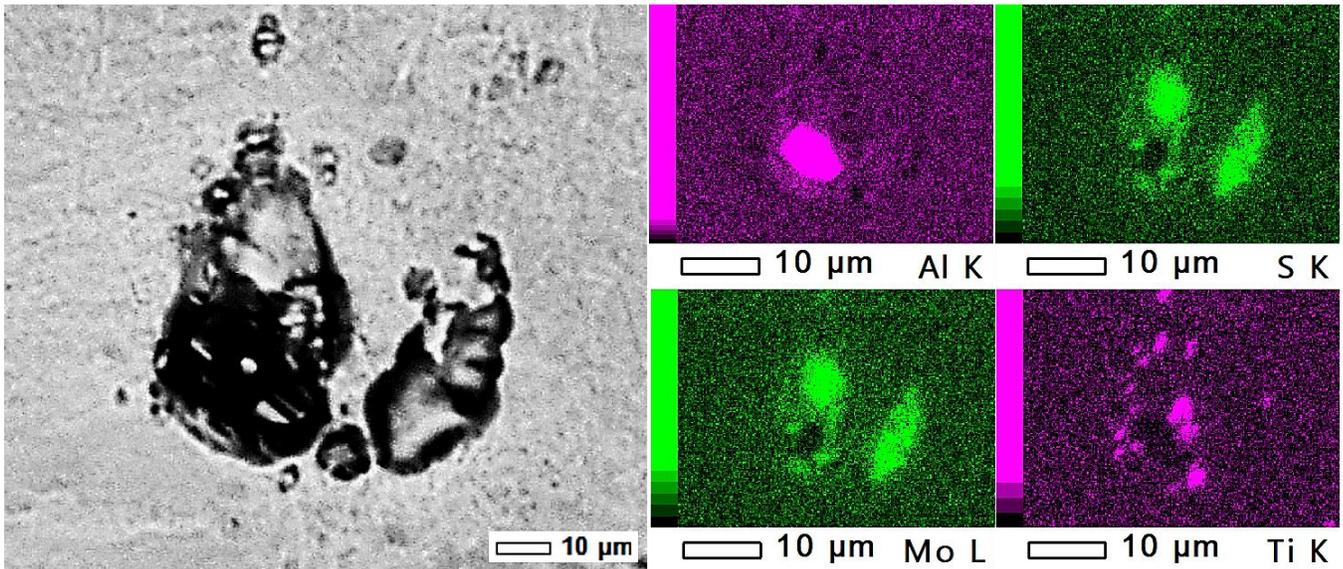
En la **figura 4.17a** se indica en un acercamiento, una partícula precipitada entre films deformados de ferrita, pero no se aprecian formaciones de maclas en esta zona. La **figura 4.17b** muestra el análisis puntual 001, que pertenece a la partícula precipitada; el gráfico muestra que tiene un alto contenido de Ti, C y O, afirmando que, dichas partículas presentes en la microestructura de los aceros TWIP analizados son

precipitados de TiC, tanto por su contenido como por su morfología. Es bien sabido que la composición y la naturaleza cristalográfica de las partículas precipitadas tiene una gran influencia en el comportamiento mecánico de los aceros TWIP. Puntualmente, estas partículas promueven valores adicionales de resistencia mecánica al controlar y/o restringir el crecimiento de grano austenítico, además de impedir el paso de las dislocaciones (endurecimiento por precipitación coherente). De acuerdo con consideraciones termodinámicas y cinéticas, se sabe que los carburos, nitruros y carbonitruros estables (precipitados a altas temperaturas) en los aceros TWIP microaleados, principalmente con Ti, V y Nb, se producen en varias etapas durante y después de la solidificación, también durante el procesamiento termomecánico y térmico, presentando morfologías cúbicas [27]. El análisis puntual 003, indicado en la **figura 4.17c**, contiene la presencia de Fe, Mn, C y en menor cantidad Cr, Si y Al, información con la cual se corrobora la matriz del acero TWIP.



**Figura 4.17.** a) Micrografía en MEB para T0-LF en condición de deformación en frío, b) Espectro del análisis químico puntual EDS del punto 001 (partícula de TiC) y c) Espectro del análisis químico puntual EDS del punto 003 de la matriz.

Adicionalmente, se llevó a cabo un mapeo químico elemental del precipitado metálico con picadura presente en el acero TWIP T0-LF, como lo muestra la **figura 4.18**, el cual indica que está constituido por Al, S, Mo y Ti. En el mismo grupo de trabajo ya se ha estudiado el tema referente a la precipitación de segundas fases donde se han determinado valores de la fracción volumétrica de las partículas en función de la temperatura, ya que algunas se forman en estado líquido y otras en estado sólido, esto en función de la temperatura [22]. Sobre todo, se resalta el hecho de que al tratarse de una química en el acero TWIP denominada, en el grupo de trabajo, como de alta aleación, es de esperarse que la presencia de dichas partículas en la fabricación y procesamiento de dicho acero. Como dato adicional, se resalta que esta química compleja del presente acero TWIP viene definida para un proceso de fabricación de acero que utiliza el reciclaje de chatarras y no de materias primas con pureza analítica.

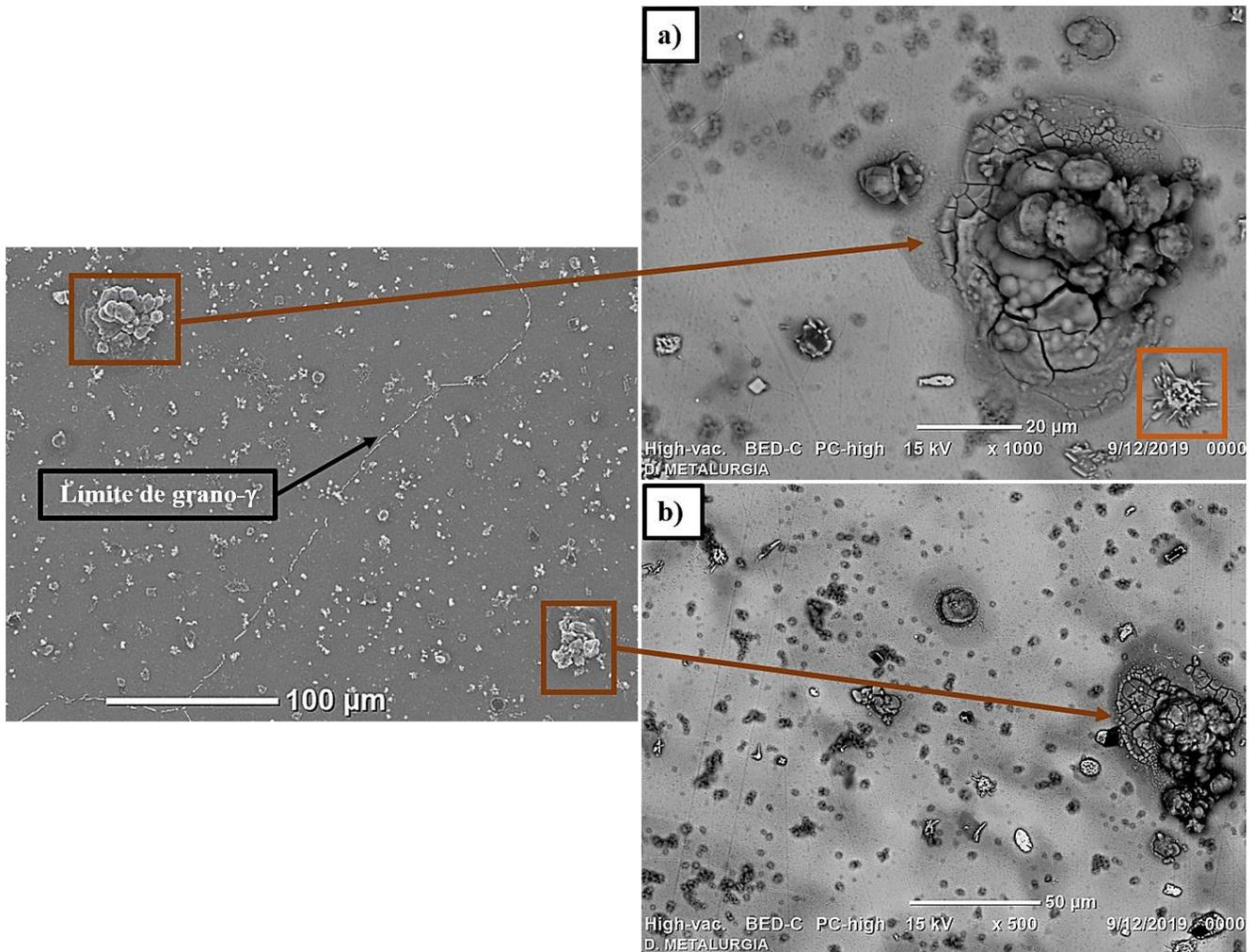


**Figura 4.18.** Mapeo químico de EMB-EDS en T0-LF en una picadura asociada a una partícula metálica precipitada.

#### 4.4.3 Micrografías y análisis químico de T1.

Para la muestra T1 fue posible realizar un análisis completo a un producto de corrosión, obteniendo resultados semicuantitativos, además de que se alcanzaron las cuentas por segundo necesarias un análisis químico puntual y lineal, tal y como lo sugiere la práctica operativa en caracterización de materiales cuando se emplea MEB.

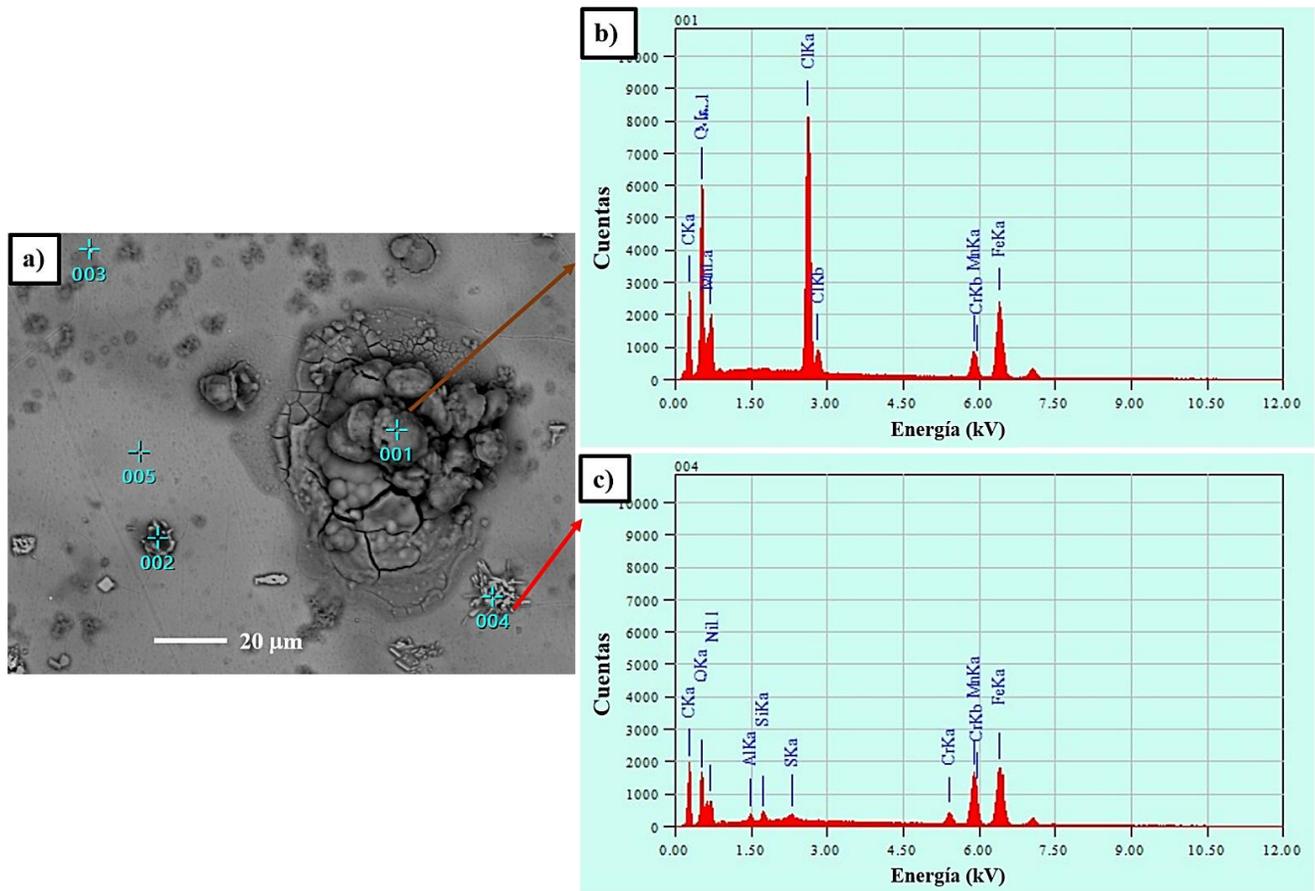
Así, se tomó una micrografía de dos productos de corrosión, como se muestra en la **figura 4.19**. En ésta se aprecia un compuesto aglomerado en forma de racimo que tienen un tamaño considerable, además de estar rodeados por más productos de corrosión y algunas partículas precipitadas en toda la superficie a analizar. Se puede observar claramente su volumen y altura, lo que constituye su morfología. Además, se muestra una especie de partícula en forma de estrella, la cual puede ser un producto de corrosión o una partícula.



**Figura 4.19.** Micrografías de MEB para T1 en condición de colada de dos productos de corrosión: a) Producto de corrosión en electrones secundarios y b) Producto de corrosión en electrones retrodispersados.

En la **figura 4.20b**, se presenta el análisis puntual del producto de corrosión con mayor volumen (punto 001), el cual está constituido por Cl, O, Fe y C, presentando una menor proporción de B, Mn y Cr. Se puede afirmar que el producto de corrosión es un cloruro, el cual está incrustado en la superficie por acción de la

prueba electroquímica. Respecto al punto 004, como se muestra en la **figura 4.20c**, tiene un alto contenido de Fe, Mn y C, y que presenta un muy bajo contenido de Cl y de otros elementos que constituyen a la matriz, aunque tiene esa forma de estar estrellado, pensando que es un producto de corrosión, se corrobora que se trata de un compuesto rico en Fe, Mn y C.

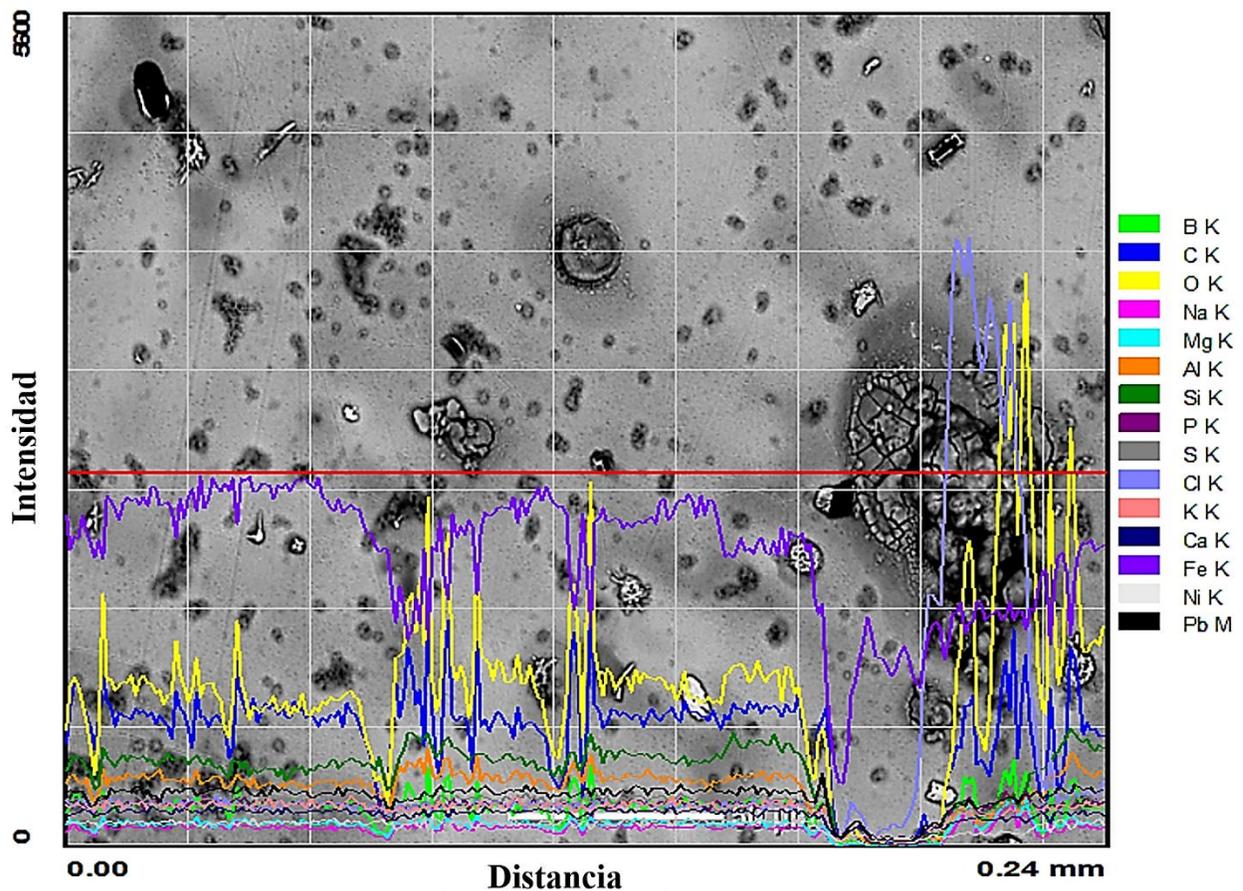


**Figura 4.20.** a) Micrografía de MEB en T1 de un producto de corrosión, b) Análisis químico puntual EDS del punto 001 correspondiente al producto de corrosión y c) Análisis químico puntual EDS del punto 004.

La **figura 4.21** muestra el análisis lineal realizado en T1. Se observa que la línea pasa desde la matriz y a través del producto de corrosión. Es evidente que el análisis muestra primero los elementos con los más altos contenidos (Fe, O, C, Si y Al). Los decaimientos del perfil de concentración a lo largo de la línea presentados en el gráfico se deben, en primer lugar, a que se tiene una estructura dendrítica donde existe incremento o decremento del contenido de ciertos elementos por tratarse de una condición segregada (microceldas) y, en segundo lugar, a que la línea pasa por pequeñas cavidades que se encuentran en la superficie. Antes de llegar al producto de corrosión, se presenta un decaimiento significativo ya que pasa

por una cavidad cerca del producto de corrosión, para después tener un aumento en el contenido de Cl, O y Fe. Debido a la cantidad de fases en su microestructura y, como se puede ver en el contenido de B, se observa un efecto de microcelda galvánica, ya que son los mayores concentradores de esfuerzos.

La cantidad que se aprecia de carbono en la muestra corresponde al que está presente en el recubrimiento para hacer conductora a la muestra y poder caracterizar los productos de corrosión que se generaron en la superficie de la probeta tras los ensayos electroquímicos.

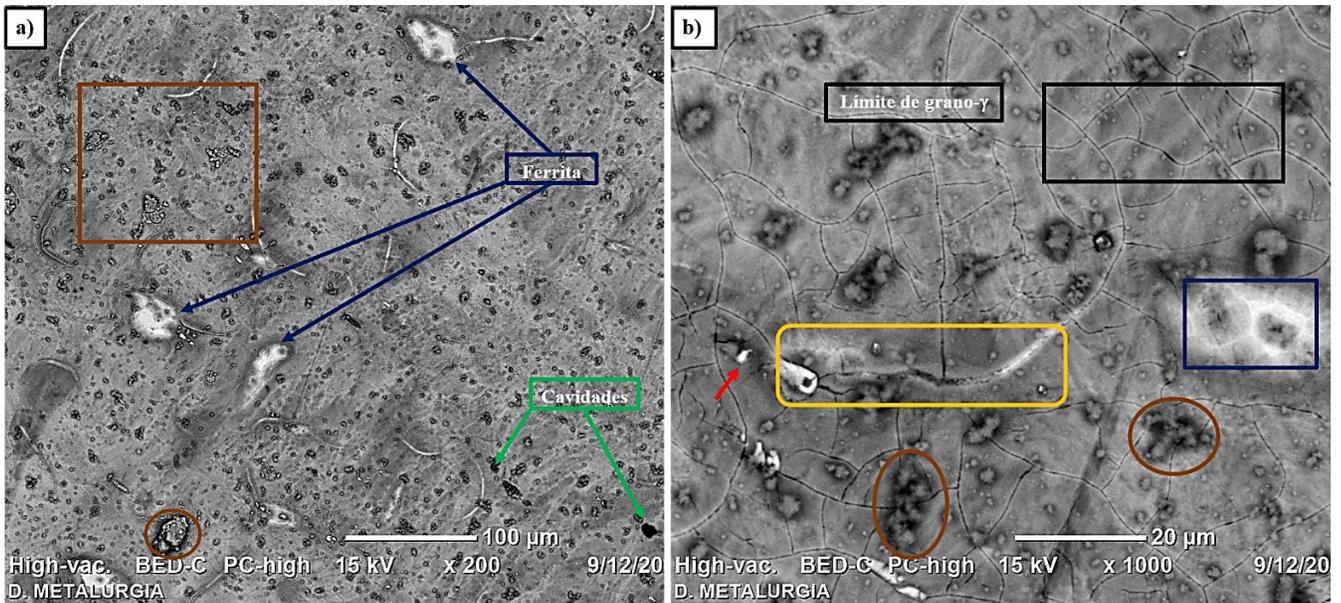


**Figura 4.21.** Análisis MEB mediante barrido lineal desde la matriz y a través del producto de corrosión en T1 en condición de colada.

#### 4.4.4 Micrografías y análisis químico de T1-LF.

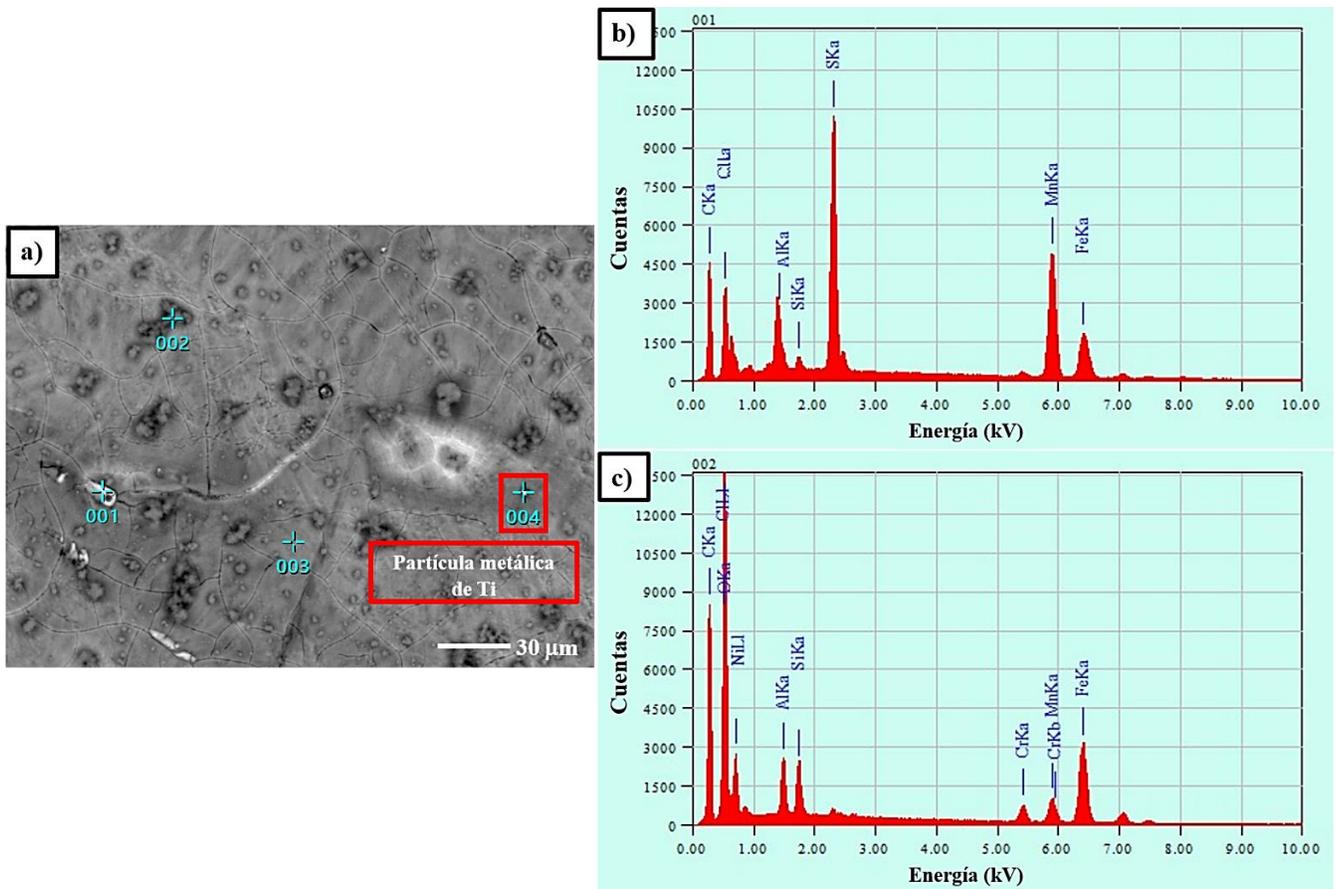
Por último, se repitió el mismo patrón de caracterización para la muestra de T1-LF, donde los productos de corrosión fueron evaporados, haciendo que los análisis puntual y lineal, incluyendo el mapeo, arrojen resultados únicamente cualitativos.

En la **figura 4.22a**, se muestra la micrografía tomada en una zona donde pequeños productos de corrosión fueron evaporados, además de la presencia de pequeñas maclas y picaduras por corrosión localizada. En la **figura 4.22b** se observan precipitados de Ti. Lo más interesante es que esta zona presenta un rompimiento de la capa de óxido, debido al ataque electroquímico al que fue sometida, se puede ver el alargamiento del grano y una capa de ferrita alrededor de uno de los granos.



**Figura 4.22.** Micrografía en MEB para T1-LF en condición de deformación plástica en frío: a) Productos de corrosión evaporados y picaduras y b) Rompimiento de la capa de óxido y corrosión localizada.

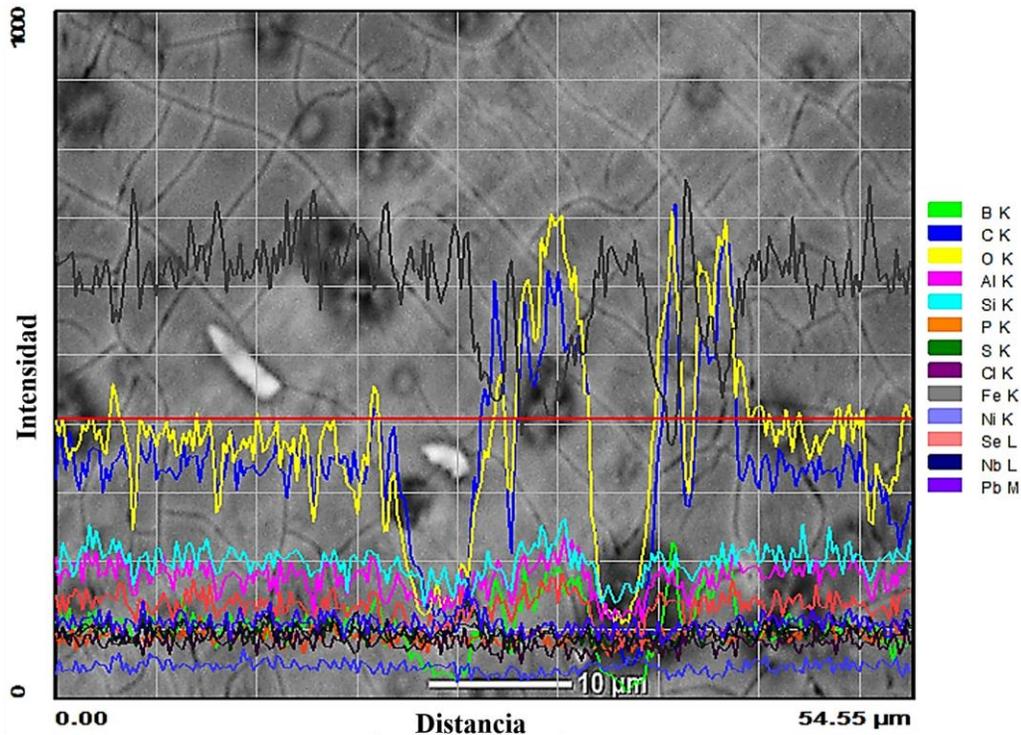
En la **figura 4.23b** se observa el análisis puntual de 001, el cual está dentro de la ruptura de la capa de óxidos y la corrosión localizada. De ella se pueden observar trazas de Cl, Fe y Si, y una gran cantidad de S. En la **figura 4.23c** se muestra el análisis puntual de 002, referente a un producto de corrosión, donde predominan el Cl, C, O y Fe; los elementos en bajo contenido son Mn y Cr, además de un pequeño pico de Al. Con esto se comprobando que estos productos de corrosión no fueron evaporados.



**Figura 4.23.** a) Micrografía en MEB para T1-LF de zonas a analizar puntualmente b) espectro de análisis químico puntual EDS del punto 001 en la matriz y c) Espectro de análisis químico puntual EDS del punto 002 de un producto de corrosión evaporado.

La **figura 4.24** presenta el análisis de línea realizado a esta zona de T1-LF, la línea pasa comenzando desde la matriz, unos poros/cavidades, pasando por los productos de corrosión evaporados, se observan altos picos de elementos como Fe, O y C, los cuales presentan dos decaimientos significativos, lo que indica que paso por una de las cavidades. Líneas más estables presentan Si, Al, Se y un aumento en la cantidad de B, por último, los elementos que se encuentran en menor cantidad, pero más estables son Cl, Nb y Ni. Aunque no se ha encontrado evidencia en la literatura, se puede afirmar con esta última información que los productos de corrosión han sido evaporados, ya que, aunque son mínimos, están presentes en la microestructura. Entonces, el acero TWIP en condición de deformación plástica en frío es más susceptible a corroerse al sumarse la componente sub-estructural (marañas de dislocaciones o alta densidad de dislocaciones) impuesta por el trabajo en frío del acero, donde los límites de grano (zonas activas de alta energía) multiplican la actividad electroquímica. Sobre esta tendencia, los iones agresivos de cloruros afectan la

estabilidad de las películas pasivas debido a una disolución local que generan las cavidades en la superficie del metal. Con respecto a esto, una microestructura deformada proporcionará una superficie compleja (no estable) para establecer las condiciones que fomenten la formación de la película protectora de óxido. Por ello, al ser más frágil esta película de óxido (por su inestabilidad), el mecanismo de picaduras es más agresivo y rompe/fractura la capa de óxido, tal y como se observa en la **figura 4.24**.



**Figura 4.24.** Análisis de barrido en línea (de la matriz al producto de corrosión) en T1-LF mediante MEB.

En base a las evidencias experimentales presentadas anteriormente, el acero TWIP en la condición de colada ha presentado los mejores valores de resistencia a la corrosión, en comparación con los laminados en frío. También se resalta que la microadición de B en el acero TWIP no ha promovido un cambio sustancial en este comportamiento. No obstante, la interacción directa entre los átomos de B que segregan a los límites de grano a través del mecanismo de arrastre de soluto y las zonas activas proporciona una superficie de acero más inestable, obteniendo una película protectora de óxido frágil y quebradiza. Por el contrario, sí se reportó un efecto benéfico del B tanto como refinador de la microestructura de solidificación como para el comportamiento de ductilidad en caliente [28].

Sin embargo, si se resalta el efecto que han tenido otros elementos tales como el Cr, Cu, Al o inclusive el Mo. Por otro lado, se ha reportado que en los sistemas simples de aleación para el acero TWIP, el Mn es un elemento muy perjudicial para la resistencia a la corrosión en soluciones acuosas, sin embargo, el incremento en el contenido de Al sí mejora ésta hasta en tres veces en medios como  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{NaOH}$ , pero sin suceder así para cuando se tiene una solución de  $\text{NaCl}$  [29]. En concreto, el aluminio con un alto coeficiente de pasividad forma una película estable de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aumenta la  $E_{corr}$  y disminuye la  $I_{corr}$ . Por lo tanto, tiene un efecto benéfico correspondiente sobre la resistencia a la corrosión de los aceros Fe-Mn-Al, generando curvas de polarización anódica que exhiben una región de pasivación estable. En su caso, el manganeso con un coeficiente de pasividad bajo forma una película inestable de óxidos de Mn, disminuye la  $E_{corr}$  y aumenta la  $I_{corr}$ . Por lo tanto, los efectos del Mn sobre la resistencia a la corrosión son contrarios a los del Al. En consecuencia, el sistema binario Fe-25Mn es difícil de pasivar. Por esta misma razón, es bien sabido que los aceros TWIP presentan fuertes problemas de resistencia a la corrosión [30]. La superficie más externa y la parte principal de la película pasiva formada en los aceros TWIP del sistema Fe-25Mn-5Al está probablemente formada por el agua ligada y una mezcla de óxidos de hierro, manganeso y aluminio, respectivamente. El hierro metálico, el manganeso y el aluminio coexisten con sus óxidos en la parte interior de la película pasiva. Entonces, la única manera de tener resistencia a la corrosión sería a través de una película, que actúe en forma de barrera, de agua ligada y óxidos de Al y Fe. De esta manera, sobresale la atribución de que los aceros base Fe-Mn son propensos a picaduras en ambientes de iones de cloruro.

Así mismo, se ha mostrado que la adición de Cu en los aceros TWIP contribuye al aumento de la resistencia a la corrosión en cierta medida por la presencia de Cu metálico en forma discontinua en la interfase capa de óxido/superficie del acero. Por otro lado, la adición de Si (aproximadamente en un 3.0% en peso) en el acero conduce a un aumento en el tamaño del grano, lo que resulta en un deterioro de la resistencia a la corrosión. Esto genera ataques de corrosión localizados a lo largo de los límites de grano por la formación de un par galvánico con un ánodo pequeño y un cátodo grande [31]. También se ha reportado que un efecto benéfico del Cr para la resistencia a la corrosión de las aleaciones austeníticas del sistema FeMnAlC en solución acuosa de  $\text{NaCl}$ , ya que, en conjunto con el Al, existe una disolución preferencial de óxidos inestables de Mn y Fe en el medio electrolítico, siendo éstos remplazados por el Cr y el Al en la capa pasiva [32]. De igual manera, parece apropiado el significado especial del uso y del contenido del Ni en la composición química del acero TWIP, porque éste tiene una tasa de disolución más baja que el Fe, lo que enriquece la película de óxido y fortalece la resistencia a la corrosión del acero TWIP.

## CAPÍTULO 5

---

# CONCLUSIONES

---

## 5.1 Conclusiones.

Mediante pruebas de corrosión y caracterización metalográfica, se estudió y evaluó el comportamiento de la resistencia a la corrosión en un acero TWIP altamente microaleado con 180 ppm de B, además de analizar por medio de microscopia electrónica de barrido los productos de corrosión. De los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

1. Las muestras de acero TWIP T1 y T1-LF con estructura de colada presentan un menor comportamiento corrosivo (0.0275 y 0.0294 mm/año, respectivamente) que las muestras de acero TWIP T0 y T0-LF (0.0403 y 0.0335 mm/año, respectivamente) deformadas plásticamente en frío. Con respecto al potencial de corrosión en estado estacionario, se obtuvieron valores para T0-LF (-788 mV vs ECS), T1-LF (-795 mV vs ECS) y T1 (-802 mV vs ECS), observándose una tendencia más negativa con respecto a T0 (-626 mV vs ECS), haciendo que éste último sea más resistente a la corrosión. De esta manera, la protección a la corrosión se da gracias a la formación de una capa superficial de óxido más estable de Cr-Mn-Al. Así mismo, el mecanismo de corrosión del acero se da por picadura tras la ruptura de dicha capa durante los ensayos electroquímicos, en todos los casos.
2. En la condición de colada, en general, la resistencia a la corrosión se ve favorecida debido a que los únicos sitios energéticamente disponibles para promover la picadura corresponden a las regiones interdendríticas. Así, la componente segregada aunada a la existencia de partículas precipitadas en conjunción con discontinuidades debido a la existencia de cavidades, propician la disolución del acero TWIP por efecto de la energía química, a través de reacciones electroquímicas y, por el mismo efecto de residuales térmicos, en la estructura de colada tras la solidificación.
3. En las muestras T0-LF y T1-LF, las cuales fueron deformadas en frío, la corrosión por picadura se concentra en zonas del límite de grano, donde hay una mayor probabilidad de que exista una población considerable de partículas precipitadas, sobre todo de tamaños finos, aunado a una alta acumulación de dislocaciones, dándose una mayor concentración de energía, creando así una diferencia de potencial que propicia el flujo de electrones para que suceda la reacción electroquímica, y donde posiblemente se presenta una discontinuidad en la capa de óxidos.

## Referencias bibliográficas.

- [1] I. Karaman, H. Sehitoglu, K. Gall, Y.I. Chumlyakov, H. J. Maier: “Deformation of single crystal Hadfield steel by twinning and slip”, *Acta Materialia*, 48 (2000) 1345-1359.
- [2] F. de las Cuevas, A. Ferraiuolo, L.P. Karjalainen, J.G. Sevillano: “Propiedades mecánicas a tracción y mecanismos de endurecimiento de un acero TWIP a altas velocidades de deformación: relación de Hall-Petch”, *Revista de Metalurgia*, 50 (2014) 1-8.
- [3] B.C. De-Cooman, K. Chin, J. Kim: “High Mn TWIP Steels for Automotive Applications”. In: M. Chiaberge, editor. *New Trends and Developments in Automotive System Engineering* [Internet]. London: IntechOpen; 2011.
- [4] D.R. Askeland, P.P. Fulay, W.J. Wright. “The science and engineering of materials”. (6th ed.) Cengage Learning. Stamford, USA, pp. 949. 2010.
- [5] M. González: “Aceros con plasticidad inducida por maclado, aceros TWIP”. Extraído de “El Blog de la Investigación Metalúrgica”, 2015. Consultado el 18 de octubre de 2019, [http://azterlan.blogspot.com/2015/09/aceros-con-plasticidad-inducida-por\\_30.html](http://azterlan.blogspot.com/2015/09/aceros-con-plasticidad-inducida-por_30.html)
- [6] F. Reyes-Calderón: “Efecto de los elementos microaleantes (B, Nb, V y Ti) sobre la microestructura y fluencia en caliente de un acero TWIP (Fe-C-Mn-Al-Si)”, Tesis Doctoral, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, México, 2013.
- [7] J.D. Clayton: “Nonlinear Mechanics of Crystals”. Springer Ed., USA, p. 379-387, 2011.
- [8] B. Brezina. J. Fousek: “Twinning in Crystals”, *Crystal Growth in Science and Technology*, Edited by H. Arend, J. Hulliger. Plenum Press, NATO Advanced Study Institute, p. 185-195, 1989.
- [9] A.S. Hamada: “Manufacturing, mechanical properties and corrosion behavior of high-Mn TWIP steels”. Ph.D. Thesis. University of Oulu, Finland, 2007.
- [10] G.B. Olson, M. Cohen: “A general mechanism of martensitic nucleation: Part I. General concepts and the fcc→hcp transformation”. *Materials Transactions A*, 7 (1976) 1897-1904.

- [11] B.C. De Cooman, J. Kim, S. Lee: “Heterogeneous deformation in twinning-induced plasticity steel”. *Scripta Materialia*, 66 (2012) 986-991.
- [12] J. Calvillo: “Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM)”, *Revista de Elementos*, Universidad de América-Colombia, 3 (2013) 133-146.
- [13] J. Yacaman, J. Reyes-Gasga: “Microscopía electrónica - una visión del microcosmo”, Fondo Cultural Económico, CONACYT, México, 1995.
- [14] M.K. Singh: “Application of Steel in automotive industry”. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 6 (2016) 246-253.
- [15] X.M. Zhang, Z.Y. Chen, H.F. Luo, T. Zhou, Y.L. Zhao, Z.C. Ling: “Corrosion resistances of metallic materials in environments containing chloride ions: A review”. *Transactions of nonferrous metals Society of China*, 32 (2022) 377-410.
- [16] M. Jabłońska, R. Michalik: “Studies of the corrosion properties of high-Mn austenitic steels”, *Solid State Phenomena*, 227 (2015) 75-78.
- [17] A. Ayyagari, V. Hasannaemi, H.S. Grewal, H. Arora, S. Murkherjee: “Corrosion, Erosion and Wear Behavior of Complex Concentrated Alloys: A Review”. *Metals*, 8 (2018) 603.
- [18] D.M. Bastidas, J. Röss, J. Bosch, U. Martin: “Corrosion Mechanisms of High-Mn Twinning-Induced Plasticity (TWIP) Steel: A Critical Review”. *Metals*, 11 (2021) 287.
- [19] M.B. Kannan, R.K. Singh-Raman, S. Khoddam, S. Liyanaarachchi: “Corrosion behavior of twinning-induced plasticity (TWIP) steel”. *Materials and Corrosion*, 64 (2013) 231-235.
- [20] A.E. Salas Reyes, G. Altamirano Guerrero, J.F. Flores Álvarez, J.F. Chávez Alcalá, A. Salinas, I.A. Figueroa, G. Lara Rodríguez: “Influence of the as-cast and cold rolled microstructural conditions over corrosion resistance in an advanced TWIP steel microalloyed with boron” *Journal of Materials Research and Technology*, 9 (2020) 4034-4043.
- [21] ASTM G31-72, 2004: “Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals”.

- [22] M. Díaz-Pineda: “Determinación del efecto de las microadiciones de Ti y B en un acero TWIP sobre las características de la estructura de colada”, Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2019.
- [23] I. Gutierrez-Urrutia, S. Zaefferer, D. Raabe: “The effect of grain size and grain orientation on deformation twinning in a Fe-22 wt.% Mn-0.6wt.% C TWIP Steel”. *Materials Science and Engineering A*, 527 (2010) 3552–3560.
- [24] R. Pla Ferrando, S. Sánchez-Caballero, M.A. Sellés-Cantó, J.E. Crespo-Amorós: “New steels TWIP/TRIP in future automobiles”. *Revista de Investigación, Universidad Politécnica de Valencia, España*, 2012.
- [25] S. Qu, X. Pang, Y. Wang, K. Gao: “Corrosion behavior of each phase in low carbon microalloyed ferrite-bainite dual-phase steel: Experiments and modeling”. *Corrosion Science*, 75 (2013) 67-77.
- [26] F.J. Camacho-Villanueva: “Estudio electroquímico de aceros aleados al manganeso embebidos en mortero para la determinación de su resistencia a la corrosión”, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, México, 2001.
- [27] A.E. Salas-Reyes, I. Mejía, A. Ruiz-Baltazar, J.M. Cabrera: “Transmission Electron Microscopy Characterization and High-Resolution Modeling of Second-Phase Particles of V- and Ti-Containing Twinning-Induced Plasticity Steel under Uniaxial Hot-Tensile Condition”, *Steel Research International*, 1900098 (2019) 1-8.
- [28] A.E. Salas-Reyes, G. Altamirano-Guerrero, J.F. Chávez-Alcalá, A. Barba-Pingarrón, I.A. Figueroa, A.M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús, R. Deaquino-Lara, A. Salinas: “Influence of boron content on the solidification structure, magnetic properties and hot mechanical behavior in an advanced as-cast TWIP steel”. *Metals*, 10 (2020) 1230.
- [29] Y.S. Zhang, X.M. Zhu: “Electrochemical polarization and passive film analysis of austenitic Fe-Mn-Al steels in aqueous solutions”. *Corrosion Science*, 41 (1999) 1817-1833.

- [30] M.B. Kannan, R.K. Singh-Raman, S. Khoddam: "Comparative studies on the corrosion properties of a Fe-Mn-Al-Si steel and an interstitial-free steel". *Corrosion Science*, 20 (2008) 2879-2884.
- [31] S.O. Kim, J.K. Hwang, S.J. Kim: "Effect of alloying elements (Cu, Al, Si) on the electrochemical corrosion behaviors of TWIP steel in a 3.5 % NaCl solution". *Corrosion Science and Technology*, 18 (2019) 300-311.
- [32] C.S. Wang, C.Y. Tsai, C.G. Chao, T.F. Liu: "Effect of chromium content on corrosion behaviors of Fe-9Al-30Mn-(3,5,6.5,8) Cr-1C alloys". *Materials Transactions*, 11 (2007) 2973-2977.