

UNIVERSIDAD PÚBLICA DE NAVARRA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA,
ENERGÉTICA Y DE MATERIALES



TESIS DOCTORAL

**INFLUENCIA DE BAJAS CANTIDADES DE FASE SIGMA
EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y EN LA
RESISTENCIA A CORROSIÓN LOCALIZADA EN TUBOS
DE ACERO INOXIDABLE DÚPLEX UNS S32760**



GORKA ARGANDOÑA SALINAS

2017

Directores: Carlos Berlanga Labari (UPNA)
María Victoria Biezma Moraleda (UC)

A mi familia

AGRADECIMIENTOS

Tras finalizar esta Tesis Doctoral, después de todo el esfuerzo requerido a lo largo de estos años por parte del autor y de sus directores de tesis, tengo que agradecer el apoyo de todas las personas que voy a citar a continuación, que de una u otra forma han participado de forma desinteresada, animándome y ayudándome para finalmente llegar a la conclusión de este trabajo.

En primer lugar quiero agradecer todo el esfuerzo puesto en este trabajo a mis tutores, Carlos Berlanga y María Victoria Biezma. Gracias a su trabajo, consejo y entusiasmo he podido llevar a cabo el trabajo recogido en esta Tesis Doctoral.

Asimismo, agradezco a Cemitec por todos los medios aportados para la realización de esta Tesis Doctoral, y a mis compañeros de trabajo el apoyo que me han prestado. Especialmente a mis compañeros de materiales metálicos: Andreu Cortiella, Julio Peña y Jose María Berrueta. También tengo que agradecer la colaboración de Javier Bravo, Uxua Pérez de Larraya y Esteban Muel, por todo el tiempo que han invertido en ayudarme.

A Maite Aresti, a la que convencí para meternos en este "lío", del que vamos a conseguir salir a la par. Un especial agradecimiento por todo el tiempo que hemos pasado juntos en Cemitec, en la UPNA y fuera, trabajando en nuestras tesis. El apoyo mutuo ha conseguido que todo sea más llevadero. ¡Y por fin lo hemos conseguido!

Mi más sincero agradecimiento por la colaboración prestada por José Fernández, de la Asociación de la Industria Navarra, por el análisis de fases por nanoindentación; a Paul Lindhart, de la Vienna University Technology, por su colaboración en el trabajo de Eurocorr, y por la enorme ayuda que me ha prestado a la hora de analizar los ensayos de corrosión electroquímicos realizados; y a Alberto Ruiz, del Institute for Research in Metallurgy and Materials, de México, por su colaboración en el artículo publicado en Journal of Materials Engineering and Performance y en el artículo publicado en el XII Congreso Nacional de Materiales, así como por todo el apoyo brindado en la caracterización del material empleando ensayos no destructivos.

Ha sido un placer poder colaborar en los artículos publicados con expertos de su talla. Muchas gracias por vuestro apoyo y colaboración a la hora de definir y discutir distintas partes de esta Tesis Doctoral.

Agradecer hoy y siempre a mi familia por los ánimos que me han dado para seguir adelante.

A Lorea, por todos los ánimos y sobre todo la ayuda con la planificación que me sirvió como empujón final. ¡Muchas gracias!

RESUMEN

Los aceros inoxidable dúplex (DSS de sus siglas en inglés: *Duplex Stainless Steels*), que presentan una microestructura mixta con un porcentaje similar de fases ferrita (α) y austenita (γ), son susceptibles a la formación de fases secundarias indeseables si sus procesos de fabricación no son cuidadosamente controlados. En particular, la fase sigma (σ) es un compuesto intermetálico rico en Cr y Mo, formado generalmente cuando los DSS se encuentran en el rango de temperaturas de 600-900°C, incluso durante breves periodos de tiempo.

La precipitación de esta fase induce efectos perjudiciales en las propiedades mecánicas y la resistencia a corrosión del material, e incluso bajos porcentajes volumétricos de fase σ pueden afectar estas propiedades.

El trabajo plasmado en esta Tesis Doctoral recoge el efecto de tratamientos térmicos en tubos sin costura de DSS UNS S32760, realizados con el objetivo de provocar la precipitación de diferentes porcentajes volumétricos de fase σ en la microestructura ferrítico-austenítica del material. De esta forma se han obtenido diversos patrones de tubo con porcentajes de fase σ muy bajos (<0,5%), bajos (entre el 0,5% y el 1%) y altos (entre el 5% y el 20%).

Se ha estudiado el mecanismo de formación de las fases secundarias frágiles en el acero inoxidable superdúplex seleccionado, cuantificándolas por métodos destructivos (empleando microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido) y estableciendo una correlación de cuantificación con métodos no destructivos (ultrasonidos).

Asimismo, se ha analizado la influencia de muy bajos, bajos y altos porcentajes de fase σ en las propiedades mecánicas (dureza y resistencia a impacto) y de resistencia a la corrosión localizada del material.

El estudio de la influencia de estos porcentajes de fase σ en las propiedades de un tubo de acero inoxidable dúplex y la detección y cuantificación de esta fase por ultrasonidos presentan un notable interés, que hacen de la presente Tesis Doctoral un trabajo innovador que pretende incidir sobre los problemas reales existentes en la industria de fabricación de los aceros inoxidables dúplex.

ABSTRACT

Duplex stainless steels (DSS), with a microstructure of an approximately equal mixture of ferrite (α) and austenite (γ) phases, are susceptible to the formation of undesirable phases if manufacturing processes are not carefully controlled. In particular, sigma phase (σ) is a Cr- and Mo-rich intermetallic phase, formed generally when DSS are by the temperature range from 600 to 900 °C, even for very short time periods.

The precipitation of this phase induces detrimental effects in mechanical and corrosion resistance properties in the material, and even a low volume percentage of σ phase can significantly affect these properties.

The current work carried out in this Ph.D. Dissertation presents the effect of thermal treatments on UNS S32760 DSS seamless tubes, applied in order to promote the precipitation of different σ phase (vol.%) percentages in a ferrite/austenite microstructure. Therefore, several reference samples of tube with very low percentages of σ phase (<0,5%), low percentages of σ phase (between 0,5% and 1%) and high percentages of σ phase (between 5% and 20%) have been obtained.

The formation mechanism of the brittle secondary phases in the chosen superduplex stainless steel has been studied. These phases have been quantified by destructive means (using optical microscopy and scanning electron microscopy) and a correlation by non-destructive testing (ultrasounds) has been established.

Additionally, the influence of very low, low and high percentages of sigma phase in the mechanical properties (hardness and impact resistance) and in the localized corrosion resistance of the material has been analyzed.

The study of the influence of these percentages of sigma phase in the properties of a duplex stainless steel tube and the detection and quantification of the sigma phase using ultrasound testing presents a remarkable interest. This makes this Ph.D. Dissertation an innovative work which seeks to have an impact on current issues in the manufacturing industry of duplex stainless steels.

ABREVIATURAS

ASTM: Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (*American Society for Testing and Materials*)

B: Índice de birrefringencia acústica (*Acoustic birefringence index*)

BE: Electrones Retrodispersados (*Backscattered Electrons*)

BEI: Imagen obtenida mediante Electrones Retrodispersados (*Backscattered Electron Image*)

C: Velocidad de la onda de corte (*Shear wave velocity*)

Ca: Velocidad media de la onda de corte (*Average shear wave velocity*)

Cf: Modo rápido de la velocidad de la onda de corte (*Fast mode of the shear wave velocity*)

Cs: Modo lento de la velocidad de la onda de corte (*Slow mode of the shear wave velocity*)

CPT: Temperatura Crítica de Picadura (*Critical Pitting Temperature*)

DSS: Aceros Inoxidables Dúplex (*Duplex Stainless Steels*)

EDS: Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos-X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*)

END: Ensayos No Destructivos (*Non-Destructive Testing*)

FE-SEM: Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (*Field Emission-Scanning Electron Microscope*)

MEB: Microscopio Electrónico de Barrido (*Scanning Electron Microscope*)

MO: Microscopio Óptico (*Optical Microscope*)

OCP: Potencial a Circuito Abierto (*Open Circuit Potential*)

PREN: Número Equivalente de Resistencia a las Picaduras (*Pitting Resistance Equivalent Number*)

SDSS: Aceros Inoxidables Superdúplex (*Super Duplex Stainless Steels*)

SE: Electrones Secundarios (*Secondary Electrons*)

SEI: Imagen obtenida mediante Electrones Secundarios (*Secondary Electron Image*)

SPM: Microscopía de Proximidad (*Scanning Probe Microscopy*)

TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión (*Transmission Electron Microscopy*)

US: Ultrasonidos (*Ultrasounds*)

XRD: Difracción de Rayos X (*X-Ray Diffraction*)

α : Fase ferrita (también δ) (*Ferrite phase*)

α : Coeficiente de atenuación acústica (*Acoustic attenuation coefficient*)

γ : Fase austenita (*Austenite phase*)

γ_2 : Fase austenita secundaria (*Secondary austenite phase*)

σ : Fase sigma (*Sigma phase*)

χ : Fase chi (*Chi phase*)

Cr_xN : Nitruros de cromo (*Chromium nitrides*)

M_xC_y : Carburos de cromo (*Chromium carbides*)

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1. Evolución del precio del níquel en el período 2008-2013 [12].....	2
Figura 1. 2. Diagrama de líneas de interés de la industria fabricante de aceros inoxidables superdúplex (en rojo) y estudios a realizar sobre cada una de estas líneas en la presente Tesis Doctoral (en verde).....	5
Figura 1. 3. Diagrama de flujo de planificación trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral	8
Figura 2. 1. Autorregeneración de la capa pasiva de un acero inoxidable [39]	13
Figura 2. 2. Tipos de familias de aceros inoxidables: (A) en función del contenido de cromo y níquel (B) en función del contenido cromo y carbono [38].....	16
Figura 2. 3. Representación esquemática del diagrama de Schaeffler [38]	17
Figura 2. 4. Representación esquemática del diagrama de DeLong [41].....	17
Figura 2. 5. Diagrama de Schaeffler detallando aceros inoxidables dúplex característicos de las principales familias [44]	19
Figura 2. 6. Evolución del precio del níquel en los últimos años [46]	21
Figura 2. 7. Evolución del precio del molibdeno en los últimos años [46]	21
Figura 2. 8. Evolución del precio del acero (Steel Billet) en los últimos años [46].....	22
Figura 2. 9. Evolución histórica del precio (USD/Tm) del níquel: Precio máximo en 2007 [46].	23
Figura 2. 10. Evolución histórica del precio del molibdeno [47]	23
Figura 2. 11. Evolución del precio del ferrocromo en los últimos años [50].....	25
Figura 2. 12. Comparativa en cuanto a propiedades mecánicas y límite elástico entre aceros inoxidables dúplex y austeníticos [45].....	33
Figura 2. 13. Comparativa entre espesor necesario de los aceros inoxidables lean dúplex 2101 y austenítico AISI 304L para la fabricación de depósitos [51]	33
Figura 2. 14. Predominancia del acero inoxidable dúplex 2205 respecto a los demás dúplex durante los años 2000-2007 [57]	37
Figura 2. 15. Evolución de los pedidos de aceros inoxidables para plantas desalinizadoras entre los años 2000-2007 [57].....	40
Figura 2. 16. Producción de aceros inoxidables en 2004 por grados [45].....	41
Figura 2. 17. Formas principales de producción de aceros inoxidables dúplex y aplicaciones [45].....	41
Figura 2. 18. Contenido de nitrógeno en las diferentes familias de aceros inoxidables dúplex [45].....	45
Figura 2. 19. Sección del diagrama ternario Fe-Cr-Ni: Efecto de la adición de nitrógeno en la estabilización de la austenita (desplaza línea de la ferrita a temperaturas superiores) [43]	46
Figura 2. 20. La adición de níquel (al menos un 8%) promueve un cambio de estructura cristalina de BCC a FCC [42]	47
Figura 2. 21. Aumentar el contenido en níquel cambia la microestructura de un acero ferrítico (izquierda) en un acero dúplex (centro) y en un acero austenítico (derecha) [42]	47
Figura 2. 22. Influencia de los distintos aleantes de un acero inoxidable dúplex en su resistencia a corrosión por picaduras [44]	50
Figura 2. 23. Diagrama Temperatura–Tiempo–Transformación. Posibles precipitados en aceros inoxidables dúplex [73].....	52
Figura 2. 24. Diagrama Temperatura–Tiempo–Transformación para los precipitados observados en el acero inoxidable súper dúplex 2507 [74].....	53
Figura 2. 25. Fase sigma presente en la microestructura de un acero inoxidable dúplex.....	54
Figura 2. 26. Esquema de formación de fases secundarias en el acero inoxidable dúplex 2205 [85].....	60

Figura 2. 27. Superficies de fractura de un acero súperduplex observadas al SEM: a) Fractura dúctil por coalescencia de microhuecos; b) Fractura mixta tipo clivaje con presencia de pequeñas áreas con fractura por coalescencia de microhuecos; c) Fractura frágil [89]	65
Figura 2. 28. Mecanismos de iniciación y propagación de corrosión por picadura [44]	67
Figura 2. 29. Mecanismos de corrosión por resquecio del acero inoxidable en soluciones con presencia de cloruros [44]	68
Figura 2. 30. Cambio en el potencial de inicio de picadura en circonio en contacto con soluciones ácidas conteniendo distintos halogenuros [93]	71
Figura 2. 31. Cambio en el potencial de picadura del acero inoxidable austenítico al modificarse la concentración del anión agresivo (Cl) [93]	72
Figura 2. 32. Variación del potencial de picadura del acero inoxidable austenítico en función de los aleantes presentes y de su contenido [93]	73
Figura 2. 33. Zona de seguridad limitada por los potenciales de pasivación y picadura en materiales metálicos pasivables en contacto con anión agresivo [93]	75
Figura 2. 34. Diagrama de Evans para un material metálico pasivable trabajando en medio neutro o alcalino (a) y en medio ácido (b) [93]	76
Figura 2. 35. Factor de picadura [93]	76
Figura 2. 36. Relación entre el límite elástico y CPT en diversos aceros inoxidables austeníticos y dúplex [51]	78
Figura 2. 37. Curva potenciodinámica cíclica para la determinación de Er y Epr [93]	80
Figura 2. 38. Minerales a partir de los cuales se obtiene el cromo, el níquel y el molibdeno, principales aleantes de los aceros inoxidables dúplex [110]	87
Figura 2. 39. Convertidor AOD [40]	88
Figura 2. 40. Proceso de colada continua [40]	89
Figura 2. 41. Temple en agua inmediato al tratamiento térmico en los aceros inoxidables dúplex [42]	95
Figura 2. 42. . Esquema de fabricación de tubos de acero inoxidables dúplex sin costura [114]	98
Figura 2. 43. Esquema simplificado de fabricación de tubos estudiado por Salles, C., donde las condiciones de cada tratamiento térmico han sido analizadas con detalle para una óptima fabricación de tubos sin costura. [111]	99
Figura 2. 44. Esquema del proceso de fabricación de tubos sin costura de acero inoxidable superdúplex UNS S32760 con los principales subprocesos susceptibles de formación de fases secundarias [115]	100
Figura 2. 45. Ejemplo de una microestructura deseable de soldadura en un DSS, libre de fases intermetálicas, nitruros y con un apropiado balance ferrita/austenita [92]	103
Figura 2. 46. Diagrama esquemático de la técnica de inmersión pulso-eco para las mediciones de atenuación y velocidad ultrasónica [123]	117
Figura 2. 47. Diagrama esquemático de la técnica de pulso-eco empleando un palpador de contacto para las mediciones de atenuación y velocidad ultrasónica [115], [124]	117
Figura 2. 48. Microestructura de un tubo de acero superdúplex 2507:	120
Figura 3. 1. Sectores de aplicación de los tubos de acero inoxidable superdúplex [51]	125
Figura 3. 2. Tubo en estado de acritud	128
Figura 3. 3. Sección del tubo	128
Figura 3. 4. Horno empleado para los tratamientos térmicos	129
Figura 3. 5. Diagrama esquemático de la curva TTT mostrando la precipitación de la fase sigma en aceros inoxidables dúplex [134]	130
Figura 3. 6. Termopar alojado en agujero mecanizado en muestra de 60 mm de longitud.....	131
Figura 3. 7. Termopar alojado en agujero mecanizado en muestra de 60 mm de longitud.....	131
Figura 3. 8. Tronzadora para preparación de muestras	134

Figura 3. 9. Prensa metalográfica para preparación de muestras	134
Figura 3. 10. Pulidora para preparación de muestras	135
Figura 3. 11. Microscopio óptico para análisis de microestructura de las muestras.....	135
Figura 3. 12. Probeta tras ataque químico con el reactivo Murakami modificado	142
Figura 3. 13. . A) Micrografía con el ataque seleccionado para nanoindentación a x100	143
Figura 3. 14. A) Ataque electrolítico con HNO ₃ . 100x	144
Figura 3. 15. A) Análisis en MEB mediante electrones secundarios: ataque con HNO ₃	145
Figura 3. 16. Flujograma resumen de los ataques empleados	146
Figura 3. 17. A) Imagen tomada en microscopio óptico para su cuantificación.....	147
Figura 3. 18. Cuantificación de fase ferrita.....	148
Figura 3. 19. Cuantificación de fase austenita	148
Figura 3. 20. Cuantificación de fase sigma	149
Figura 3. 21. Imagen del durómetro Rockwell rb2 Centaur	150
Figura 3. 22. Imagen del equipo de microdureza Vickers ZWICK 3212	152
Figura 3. 23. Equipo para nanoindentación HYSITRON TRIBOINDENTER 950	155
Figura 3. 24. Plano de la probeta para ensayo de resiliencia	156
Figura 3. 25. Imagen del péndulo Charpy empleado para el ensayo	157
Figura 3. 26. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	158
Figura 3. 27. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM).....	159
Figura 3. 28. Equipo XRD BRUKER D8 DISCOVER empleado en los análisis de difracción de Rayos X.....	161
Figura 3. 29. Dimensiones de la probeta para el ensayo ASTM G48.....	163
Figura 3. 30. A) Baño térmico empleado para el ensayo.....	164
Figura 3. 31. Esquema de simplificación de la profundidad de picadura [96].....	165
Figura 3. 32. Ejemplo de curva potenciodinámica obtenida en ensayo de corrosión electroquímico (Muestra de SDSS 2507 sin fase sigma)	167
Figura 3. 33. Ejemplo de curva potenciodinámica obtenida en ensayo de corrosión electroquímico (Muestra de SDSS 2507 con 7,7% fase sigma).....	168
Figura 3. 34. Probeta mecanizada y pulida, preparada para ensayo de corrosión por método electroquímico	169
Figura 3. 35. Equipo Voltalab PGZ 301.....	170
Figura 3. 36. Montaje de la celda electroquímica.....	171
Figura 3. 37. Detalle del montaje de la celda electroquímica	171
Figura 3. 38. Lupa-Microscopio para caracterización de las picaduras	173
Figura 3. 39. Palpador ultrasónico MSEB 4E	174
Figura 3. 40. Equipo de ultrasonidos KRAUTKRAMER modelo USD-10	176
Figura 3. 41. Palpador en contacto con acero inoxidable dúplex por medio de agua como producto acoplante.....	177
Figura 3. 42. Esquema del montaje en laboratorio para detección y cuantificación de fase sigma en muestras de acero superdúplex UNS S32760 mediante birrefringencia acústica	179
Figura 3. 43. Medición de tiempo de vuelo entre eco-pulsos consecutivos.....	180
Figura 3. 44. Diagrama de flujo resumen de la metodología general de trabajo seguida en esta Tesis Doctoral.....	183
Figura 4. 1. Diagrama de flujo resumen del trabajo realizado	185
Figura 4. 2. Muestra con termopar colocado en el núcleo de la sección	186
Figura 4. 3. Temperaturas recogidas en el termopar (núcleo de la muestra) y en el horno durante la etapa de calentamiento del tratamiento térmico	188
Figura 4. 4. Temperaturas recogidas en el termopar (núcleo de la muestra) y en el horno durante la etapa de calentamiento del tratamiento térmico	189

Figura 4. 5. Temperaturas recogidas en el termopar (núcleo de la muestra) y en el horno durante la etapa de calentamiento del tratamiento térmico	190
Figura 4. 6. Temperaturas recogidas en el termopar (núcleo de la muestra) y en el horno durante la etapa de calentamiento del tratamiento térmico	194
Figura 4. 7. Temperaturas recogidas en el termopar (núcleo de la muestra) y en el horno durante la etapa de calentamiento del tratamiento térmico	195
Figura 4. 8. Temperaturas recogidas en el termopar (núcleo de la muestra) y en el horno durante la etapa de calentamiento del tratamiento térmico	196
Figura 4. 9. Temperaturas recogidas en el termopar (núcleo de la muestra) y en el horno durante la etapa de calentamiento del tratamiento térmico	197
Figura 4. 10. Temperaturas recogidas en el termopar (núcleo de la muestra) y en el horno durante la etapa de calentamiento del tratamiento térmico	198
Figura 4. 11. Temperaturas recogidas en el termopar (núcleo de la muestra) y en el horno durante la etapa de calentamiento del tratamiento térmico	199
Figura 4. 12. Temperaturas recogidas en el termopar (núcleo de la muestra) y en el horno durante la etapa de calentamiento del tratamiento térmico	200
Figura 4. 13. Temperaturas recogidas en el termopar (núcleo de la muestra) y en el horno durante la etapa de calentamiento del tratamiento térmico	201
Figura 4. 14. Comparativa entre tiempo total de tratamiento isotérmico a 850°C y tiempo en el rango de precipitación de fase sigma en las muestras ensayadas	204
Figura 4. 15. ER: Muestra en estado de recepción (0% de fase sigma)	207
Figura 4. 16. M12: 850°C-12 min y temple en agua (0% fase sigma)	207
Figura 4. 17. M13: 850°C-13 min y temple en agua (0,06% fase sigma)	208
Figura 4. 18. M14: 850°C-14 min y temple en agua (0,14% fase sigma)	208
Figura 4. 19. M15: 850°C-15 min y temple en agua (0,22% fase sigma)	209
Figura 4. 20. M16: 850°C-16 min y temple en agua (0,54% fase sigma)	209
Figura 4. 21. M17: 850°C-17 min y temple en agua (1,19% fase sigma)	210
Figura 4. 22. M21: 850°C-21 min y temple en agua (5,19% fase sigma)	210
Figura 4. 23. M25: 850°C-25 min y temple en agua (18,62% fase sigma)	211
Figura 4. 24. Evolución de las fases presentes en la microestructura del acero inoxidable superdúplex 2507 con el tiempo de tratamiento en horno a 850°C	213
Figura 4. 25. Variación microestructural de la muestra con el tiempo de tratamiento: Detalle ampliado de la zona de muy bajo/bajo porcentaje de fase sigma de la Figura 4.24.	213
Figura 4. 26. Variación microestructural de la muestra con el tiempo de tratamiento: Detalle ampliado de la zona de alto porcentaje de fase sigma (5 – 20%) de la Figura 4.24.	214
Figura 4. 27. Fase sigma en etapa de nucleación en límites de grano α/α y α/γ (A) y en etapa de propagación hacia el interior de la ferrita (B)	215
Figura 4. 28. Cinética de formación de fase sigma	216
Figura 4. 29. Cinética de formación de fase sigma, Aproximación a ecuación polinómica de grado 4	216
Figura 4. 30. ER: Muestra en estado de recepción (0% fase sigma)	219
Figura 4. 31. Inclusión no metálica observada en el material en estado de recepción (0% fase sigma)	220
Figura 4. 32. Espectro de la inclusión observada obtenido mediante EDX en la muestra ER	220
Figura 4. 33. M12: 12 min a 850°C y temple en agua (0% fase sigma)	221
Figura 4. 34. M12: 12 min a 850°C y temple en agua (0% fase sigma)	221
Figura 4. 35. M13: 13 min a 850°C y temple en agua (0,06% fase sigma)	222
Figura 4. 36. M13: 13 min a 850°C y temple en agua (0,06% fase sigma)	222
Figura 4. 37. M14: 14 min a 850°C y temple en agua (0,14% fase sigma)	224
Figura 4. 38. M14: 14 min a 850°C y temple en agua (0,14% fase sigma)	224
Figura 4. 39. M15: 15 min a 850°C y temple en agua (0,22% fase sigma)	225

Figura 4. 40. M15: 15 min a 850°C y temple en agua (0,22% fase sigma).....	225
Figura 4. 41. M16: 16 min a 850°C y temple en agua (0,52% fase sigma).....	226
Figura 4. 42. M16: 16 min a 850°C y temple en agua (0,52% fase sigma).....	226
Figura 4. 43. M17: 17 min a 850°C y temple en agua (1,19% fase sigma).....	227
Figura 4. 44. M17: 17 min a 850°C y temple en agua (1,19% fase sigma).....	227
Figura 4. 45. M21: 21 min a 850°C y temple en agua (5,18% fase sigma).....	228
Figura 4. 46. M21: 21 min a 850°C y temple en agua (5,18% fase sigma).....	228
Figura 4. 47. M25: 25 min a 850°C y temple en agua (18,62% fase sigma).....	229
Figura 4. 48. M25: 25 min a 850°C y temple en agua (18,62% fase sigma).....	229
Figura 4. 49. Evolución del porcentaje de cromo en la ferrita con el tiempo de tratamiento isotérmico a 850°C	231
Figura 4. 50. Evolución del porcentaje de cromo en la fase σ , y del molibdeno en la fase χ con el tiempo de tratamiento isotérmico a 850°C	233
Figura 4. 51. Comparativa entre espectros de fase σ (rojo) y la fase χ (amarillo)	234
Figura 4. 52. Diagrama esquemático donde se muestra el mecanismo de difusión de Cr y Mo hacia las fases secundarias precipitadas.....	235
Figura 4. 53. Austenita secundaria, en muestra M21 con 5,2% de fase sigma	236
Figura 4. 54. Detalle de austenita secundaria en muestra M21 con 5,2% de fase sigma	236
Figura 4. 55. Espectro correspondiente a una partícula negra alargada (nitruro) precipitada intergranularmente en el límite ferrita/austenita	238
Figura 4. 56. Espectro correspondiente a una partícula negra (carburo) precipitada intragranularmente en la ferrita	238
Figura 4. 57. Esquema de formación de fases secundarias propuesto en el acero inoxidable súperduplex UNS S32760	241
Figura 4. 58. Diagrama TTT para el SDSS SAF 2507 sometido a recocido de solubilización a 1060°C (las curvas representan el primer signo de visibilidad de cada fase en análisis en MEB) [5].....	242
Figura 4. 59. Difractograma de Rayos-X donde se pueden observar los picos correspondientes a las fases: ferrita, austenita y sigma de las muestras: ER (negro), M17 (rojo), M21 (azul) y M25 (naranja)	243
Figura 4. 60. Relación entre la dureza Rockwell C y el porcentaje de fase σ en un acero inoxidable dúplex UNS S32760.....	246
Figura 4. 61. Relación entre el porcentaje de fase sigma y la dureza Rockwell C en un acero inoxidable dúplex UNS S32760: Zona de muy bajo/bajo porcentaje de fase sigma	247
Figura 4. 62. Relación entre el porcentaje de fase σ y la microdureza Vickers de la fase austenita en un acero inoxidable dúplex UNS S32760.....	251
Figura 4. 63. Relación entre el porcentaje de fase σ y la microdureza Vickers de la fase austenita en un acero inoxidable dúplex UNS S32760: Ampliación de la zona de muy bajos/bajos porcentajes de fase σ	251
Figura 4. 64. Relación entre el porcentaje de fase σ y la microdureza Vickers de la fase ferrita en un acero inoxidable dúplex UNS S32760	252
Figura 4. 65. Relación entre el porcentaje de fase σ y la microdureza Vickers de la fase ferrita en un acero inoxidable dúplex UNS S32760: Ampliación de la zona de muy bajos/bajos porcentajes de fase σ	252
Figura 4. 66. Diagrama de barras comparando la microdureza Vickers de las fases observadas en la muestra M25 (18,62% de fase σ).....	253
Figura 4. 67. Indentaciones realizadas en fase ferrita y austenita en muestra M16.....	253
Figura 4. 68. Indentaciones en fase σ y en fase austenita en la muestra M25	254
Figura 4. 69. Nanoindentaciones realizadas en fase austenita sobre muestras: a-b) ST, c-d) M17, e-f) M21 y g-h) M25. Imagen en MO (izquierda); imagen en SPM (derecha)	256

Figura 4. 70. Nanoindentaciones realizadas en fase ferrita sobre muestras: a-b) ST, c-d) M17, e-f) M21 y g-h) M25. Imagen en MO (izquierda); imagen en SPM (derecha)	257
Figura 4. 71. Evolución de la nanodureza de las fases austenita y ferrita con el aumento de la fase sigma	258
Figura 4. 72. a) Imagen en microscopio óptico de muestra M25; b) Área específica con fase sigma donde se han adquirido las medidas de nanodureza; c) Imagen SPM mostrando la topografía de la fase sigma	259
Figura 4. 73. Resistencia a impacto en relación al porcentaje de fase σ precipitado en el SDSS UNS S32760.....	264
Figura 4. 74. Macrografías de la superficie de rotura en muestras: a-b) ST; c-d) M15; e-f) M21; g-h) M25	266
Figura 4. 75. Superficie de rotura formada por coalescencia de microhuecos en muestra ER	268
Figura 4. 76. Superficie de rotura por coalescencia de microhuecos en muestra ER (0% fase σ)	269
Figura 4. 77. Superficie de rotura formada por coalescencia de microhuecos en muestra M13 (0,06% fase σ). Presencia de pequeñas fisuras secundarias (FS) y ligero semiclivaje (SC) en zonas aisladas cercanas a éstas	269
Figura 4. 78. Detalle de la superficie de rotura formada por coalescencia de microhuecos en muestra M13 (0,06% fase σ). Presencia de pequeñas fisuras secundarias (FS) y ligero semiclivaje (SC) en zonas aisladas cercanas a éstas	270
Figura 4. 79. Superficie de rotura formada por coalescencia de microhuecos en muestra M14 (0,14% Fase σ). Presencia de pequeñas fisuras secundarias y ligero semiclivaje en zonas aisladas cercanas a éstas	270
Figura 4. 80. Detalle de la superficie de rotura formada por coalescencia de microhuecos en muestra M14 (0,14% Fase σ). Presencia de pequeñas fisuras secundarias y ligero semiclivaje en zonas aisladas cercanas a éstas	271
Figura 4. 81. Superficie de rotura formada por coalescencia de microhuecos en muestra M15 (0,22% Fase σ). Presencia de pequeñas fisuras secundarias y ligero semiclivaje en zonas aisladas cercanas a éstas	271
Figura 4. 82. Detalle de superficie de rotura formada por coalescencia de microhuecos en muestra M15 (0,22% Fase σ). Presencia de pequeñas fisuras secundarias y ligero semiclivaje en zonas aisladas cercanas a éstas	272
Figura 4. 83. Superficie de rotura mixta, formada por coalescencia de microhuecos y semiclivaje en muestra M16 (0,52% Fase σ). Mayor presencia de fisuras secundarias y de más tamaño.....	272
Figura 4. 84. Detalle de la superficie de rotura mixta, formada por coalescencia de microhuecos y semiclivaje en muestra M16 (0,52% Fase σ). Mayor presencia de fisuras secundarias y de más tamaño	273
Figura 4. 85. Superficie de rotura mixta, formada por coalescencia de microhuecos y semiclivaje en muestra M17 (1,19% Fase σ). Mayor presencia de fisuras secundarias y de más tamaño.....	273
Figura 4. 86. Detalle de la superficie de rotura mixta, formada por coalescencia de microhuecos y semiclivaje en muestra M17 (1,19% Fase σ). Mayor presencia de fisuras secundarias y de más tamaño	274
Figura 4. 87. Superficie de rotura frágil tipo clivaje con ligera presencia de rotura intergranular y zonas aisladas formadas por coalescencia de microhuecos en muestra M21 (5,18% Fase σ). Gran presencia de fisuras secundarias.....	274
Figura 4. 88. Detalle de superficie de rotura frágil tipo clivaje con ligera presencia de rotura intergranular (RI) y zonas aisladas formadas por coalescencia de microhuecos en muestra M21 (5,18% Fase σ). Gran presencia de fisuras secundarias.....	275

Figura 4. 89. Superficie de rotura frágil tipo clivaje con ligera presencia de rotura intergranular (RI) y zonas aisladas formadas por coalescencia de microhuecos (CM) en muestra M25 (18,62% Fase σ). Gran presencia de fisuras secundarias.....	275
Figura 4. 90. Superficie de rotura frágil tipo clivaje con ligera presencia de rotura intergranular (RI) y zonas aisladas formadas por coalescencia de microhuecos en muestra M25 (18,62% Fase σ). Gran presencia de fisuras secundarias.....	276
Figura 4. 91. Temperatura Crítica de Picadura en función del porcentaje de fase σ	281
Figura 4. 92. Temperatura Crítica de Picadura en función del porcentaje de fase σ : Rango de bajos porcentajes de fase σ	281
Figura 4. 93. Análisis metalográfico de las picaduras tras ensayo CPT.....	283
Figura 4. 94. Curvas potenciodinámicas cíclicas obtenidas sobre las muestras a estudio en disolución de 5% de NaCl en agua destilada (pH=6).....	289
Figura 4. 95. Curvas potenciodinámicas cíclicas obtenidas sobre las muestras a estudio en disolución de 5% de NaCl en agua destilada (pH=6)......	289
Figura 4. 96. Micrografías de la superficie de las distintas muestras tras ensayo a pH = 6....	290
Figura 4. 97. Curvas potenciodinámicas cíclicas obtenidas sobre las muestras a estudio en disolución de 5% de NaCl en agua destilada (con adición de HCl hasta pH=4).....	293
Figura 4. 98. Curvas potenciodinámicas cíclicas obtenidas sobre las muestras a estudio en disolución de 5% de NaCl en agua destilada (con adición de HCl hasta pH=4).....	293
Figura 4. 99. Micrografías de la superficie de las distintas muestras tras ensayo a pH 4.....	294
Figura 4. 100. Curvas potenciodinámicas cíclicas obtenidas sobre las muestras a estudio en disolución de 5% de NaCl en agua destilada (con adición de HCl hasta pH=1).....	297
Figura 4. 101. Curvas potenciodinámicas cíclicas obtenidas sobre las muestras a estudio en disolución de 5% de NaCl en agua destilada (con adición de HCl hasta pH=1).....	297
Figura 4. 102. Micrografías de la superficie de las distintas muestras tras ensayo a pH=1....	298
Figura 4. 103. Ecopulsos registrados en la muestra ER.....	308
Figura 4. 104. Gráfica de atenuación en muestra M0 (0% de fase sigma).....	308
Figura 4. 105. Ecopulsos registrados en la muestra M13.....	309
Figura 4. 106. Gráfica de atenuación en muestra M13 (0,06% de fase sigma).....	309
Figura 4. 107. Ecopulsos registrados en la muestra M14.....	310
Figura 4. 108. Gráfica de atenuación en muestra M14 (0,14% de fase sigma).....	310
Figura 4. 109. Ecopulsos registrados en la muestra M15.....	311
Figura 4. 110. Gráfica de atenuación en muestra M15 (0,22% de fase sigma).....	311
Figura 4. 111. Ecopulsos registrados en la muestra M16.....	312
Figura 4. 112. Gráfica de atenuación en muestra M16 (0,52% de fase sigma).....	312
Figura 4. 113. Ecopulsos registrados en la muestra M17.....	313
Figura 4. 114. Gráfica de atenuación en muestra M17 (1,19% de fase sigma).....	313
Figura 4. 115. Ecopulsos registrados en la muestra M21.....	314
Figura 4. 116. Gráfica de atenuación en muestra M21 (5,18% de fase sigma).....	314
Figura 4. 117. Ecopulsos registrados en la muestra M25.....	315
Figura 4. 118. Gráfica de atenuación en muestra M25 (18,62% de fase sigma).....	315
Figura 4. 119. A) Sección transversal (perpendicular a dirección de extrusión y laminación) y B) sección longitudinal (dirección de extrusión y laminación) del tubo superdúplex UNS S32760 en estado de suministro.....	319
Figura 4. 120. Valores de la velocidad de las ondas de corte en modo rápido (Cf) y en modo lento (Cs) con el porcentaje volumétrico de fase sigma en el material.....	320
Figura 4. 121. Variación del índice de birrefringencia con el porcentaje volumétrico de fase sigma en el material.....	321
Figura 5. 1. Esquema de formación de fases secundarias propuesto en el acero inoxidable superdúplex UNS S32760.....	326

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. 1. Tabla resumen de la Tesis Doctoral, con las fases de trabajo y los trabajos realizados	7
Tabla 2. 1. Principales familias de aceros inoxidable según Norma UNE-EN 10088	15
Tabla 2. 2. Familias de aceros inoxidable dúplex [42]	18
Tabla 2. 3. Composición química del acero inoxidable AISI 316L de Outokumpu [51]	25
Tabla 2. 4. Composición química del acero inoxidable dúplex UNS S32304 (2304) comercializado por Outokumpu [51]	26
Tabla 2. 5. Composición química de las diferentes familias de aceros inoxidable dúplex [42]	28
Tabla 2. 6. Composición química de los principales aceros inoxidable austeníticos [53]	29
Tabla 2. 7. PRE_{NW} de diferentes aceros inoxidable dúplex y austeníticos [43]	31
Tabla 2. 8. Propiedades mecánicas de aceros inoxidable dúplex y austeníticos	32
Tabla 2. 9. Propiedades mecánicas de los principales aceros inoxidable dúplex [51]	62
Tabla 2. 10. Principales aceros inoxidable dúplex ordenados por familias según su índice de resistencia a corrosión por picaduras ($PRE_N - PRE_W$) [92]	69
Tabla 2. 11. Rango de temperaturas de conformado en caliente y temperatura mínima de homogenización para aceros inoxidable dúplex (los tipos austeníticos comunes se incluyen con fines comparativos) [42]	91
Tabla 2. 12. Temperaturas mínimas de recocido de solubilización para aceros inoxidable dúplex [42]	94
Tabla 2. 13. Máxima temperatura de interpaso recomendada y aporte de energía para diversos aceros inoxidable dúplex [92]	104
Tabla 2. 14. Métodos de soldadura recomendados para una selección de DSS [92]	106
Tabla 2. 15. Ejemplos de gases de soldadura recomendados [92]	110
Tabla 3. 1. Composición química (% en peso) del acero UNS S32760 según normas ASTM A789/789M y ASTM A790/790M	125
Tabla 3. 2. Composición química (% en peso) del acero UNS S32760: especificaciones del fabricante	125
Tabla 3. 3. Nomenclatura de las probetas obtenidas tras diversos tiempos de tratamiento isotérmico en horno a 850°C	132
Tabla 3. 4. Proceso de preparación metalográfica	133
Tabla 3. 5. Ataques recomendados para revelar la fase σ en los aceros inoxidable dúplex [135]	137
Tabla 3. 6. Pruebas de ataques y resultados obtenidos para revelar fases secundarias en el acero inoxidable dúplex 2205 [32]	138
Tabla 3. 7. Pruebas de ataque metalográfico realizadas	140
Tabla 3. 8. Designación de límites de fase sigma definidos en el presente trabajo de investigación	141
Tabla 3. 9. Pasos para pulido de las muestras antes de ensayo electroquímico de determinación de resistencia a corrosión por picaduras	168
Tabla 4. 1. Pruebas preliminares y resultados obtenidos	191
Tabla 4. 2. Nomenclatura de las probetas obtenidas tras diversos tiempos de tratamiento isotérmico en horno a 850°C seguido de temple	193
Tabla 4. 3. Relación entre tiempo en horno y tiempo en el rango de formación de fase sigma para las muestras ensayadas	203
Tabla 4. 4. Relación entre tratamientos térmicos realizados y porcentaje volumétrico de cada fase cuantificado en microscopio óptico	206

Tabla 4. 5. Análisis en EDX mostrando la evolución de la composición química de las fases ferrita y austenita en el tubo de SDSS UNS S32760 tras los tratamientos térmicos aplicados (% en peso)	230
Tabla 4. 6. Análisis en EDX mostrando la evolución de la composición química de las fases secundarias precipitadas (fase σ , fase χ y nitruros) en el tubo de SDSS UNS S32760 tras los tratamientos térmicos aplicados (% en peso)	232
Tabla 4. 7. Microanálisis EDX mostrando las diferencias en composición química entre la austenita secundaria y primaria, en la muestra M21, sometida a envejecimiento en horno durante 21 minutos a 850°C y posterior temple en agua	237
Tabla 4. 8. Tabla resumen de las fases secundarias observadas en cada tratamiento térmico aplicado	240
Tabla 4. 9. Tabla resumen de técnicas empleadas y su resolución en la detección de fase σ	244
Tabla 4. 10. Evolución de la dureza del acero inoxidable superdúplex UNS S32760 con el porcentaje de fase sigma precipitado en su microestructura	246
Tabla 4. 11. Evolución de la microdureza de las fases austenita y ferrita en el acero inoxidable superdúplex UNS S32760 con el porcentaje de fase sigma precipitado en su microestructura	249
Tabla 4. 12. Muestras seleccionadas para ensayos de nanoindentación	255
Tabla 4. 13. Ensayos con carga máxima de 5 mN	255
Tabla 4. 14. Ensayo de nanodureza en fase sigma sobre muestra M25 con carga de 4 mN	260
Tabla 4. 15. Ensayo de nanodureza en fase sigma sobre muestra M25 con carga de 10 mN	260
Tabla 4. 16. Resistencia a impacto (kJ/m^2) del acero inoxidable superdúplex UNS S32760 en función del porcentaje de fase sigma precipitado en los tratamientos isotérmicos a 850°C	262
Tabla 4. 17. Tabla resumen con los tipos de fractura observados en las muestras ensayadas	276
Tabla 4. 18. Tabla resumen con la resolución de diferentes ensayos mecánicos para la caracterización de fase sigma en el material.	277
Tabla 4. 19. Relación entre fase sigma precipitada y Temperatura Crítica de Picadura, CPT, en el acero SDSS UNS S32760	280
Tabla 4. 20. Tabla resumen de los ensayos CPT realizados	286
Tabla 4. 21. Valores de potencial de picadura (E_p) y potencial de repasivación (E_r) en función del porcentaje de fase σ precipitado en el SDSS UNS S32760 en una disolución con NaCl al 5% (pH=6)	288
Tabla 4. 22. Valores de potencial de picadura (E_p) y potencial de repasivación (E_r) en función del porcentaje de fase σ precipitado en el SDSS UNS S32760 a estudio en una disolución con 5%NaCl en agua destilada, con adición de HCl y pH = 4	292
Tabla 4. 23. Valores de potencial de picadura (E_p) y potencial de repasivación (E_r) en función del porcentaje de fase σ precipitado en el SDSS UNS S32760 a estudio en una disolución con 5%NaCl en agua destilada (con adición de HCl hasta pH=1)	296
Tabla 4. 24. Resumen de resultados obtenidos en los ensayos de corrosión electroquímicos	302
Tabla 4. 25. Sensibilidad de los ensayos realizados a la influencia de distintos porcentajes de fase sigma en la resistencia a la corrosión localizada del SDSS UNS S32760 a estudio	304
Tabla 4. 26. Porcentaje de fase σ de las muestras analizadas mediante ultrasonidos	316
Tabla 4. 27. Porcentaje de fase σ en las muestras seleccionadas para su análisis mediante la técnica de birrefringencia acústica	317
Tabla 4. 28. Tabla resumen de los ensayos no destructivos (ultrasonidos) realizados y capacidad de las técnicas empleadas para la detección de diferentes porcentajes de fase σ en las muestras de SDSS UNS S32760	323
Tabla 4. 29. Tabla resumen de resultados obtenidos en relación a los diferentes porcentajes de fase sigma precipitados	324

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Introducción.....	1
1.2. Justificación del estudio de aceros inoxidables dúplex.....	1
1.3. Objetivos y alcance de la Tesis Doctoral.....	4
1.4. Flujograma seguido durante el estudio.....	7
1.5. Motivación Personal.....	11

CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE

2.1. Introducción.....	13
2.1.1. Familias de aceros inoxidables.....	13
2.1.2. Aceros inoxidables dúplex.....	18
2.1.3. Análisis Económico.....	20
2.1.4. Estudio comparativo entre los aceros inoxidables austeníticos y los aceros inoxidables dúplex.....	27
2.1.4.1. Composición química.....	27
2.1.4.2. Resistencia a corrosión.....	30
2.1.4.3. Propiedades mecánicas.....	32
2.2. Evolución histórica de los aceros inoxidables dúplex.....	34
2.3. Influencia de los elementos aleantes en las propiedades de los aceros inoxidables dúplex.....	42
2.3.1. Aleantes principales.....	42
2.3.2. Otros Elementos Aleantes.....	48
2.4. Microestructura de los Aceros Inoxidables Dúplex.....	50
2.4.1. Ferrita y Austenita.....	51
2.4.2. Fases Secundarias e Intermetálicos.....	51
2.4.3. Esquema de formación de fases.....	59
2.5. Propiedades mecánicas de los aceros inoxidables dúplex.....	61
2.5.1. Introducción.....	61
2.5.2. Influencia de las fases secundarias en las propiedades mecánicas de los aceros inoxidables dúplex.....	63
2.6. Resistencia a la corrosión localizada de los aceros inoxidables dúplex.....	66

2.6.1.	Principales mecanismos de corrosión localizada	66
2.6.2.	Potencial de picadura	70
2.6.3.	Métodos para determinar la resistencia a corrosión por picaduras	77
2.6.3.1.	Determinación de la Temperatura Crítica de Picadura (CPT)	77
2.6.3.2.	Métodos electroquímicos	79
2.6.4.	Influencia de las fases secundarias en la resistencia a la corrosión localizada de los aceros inoxidables dúplex.....	82
2.7.	Fabricación de los aceros inoxidables dúplex	85
2.7.1.	Introducción.....	85
2.7.2.	Materias Primas	86
2.7.3.	Acería.....	88
2.7.4.	Conformado en caliente	90
2.7.5.	Conformado a temperatura intermedia.....	92
2.7.6.	Conformado en frío	92
2.7.7.	Recocido de solubilización	93
2.7.8.	Consideraciones generales: Importancia del tratamiento térmico	95
2.7.9.	Fabricación de tubos sin costura de acero inoxidable superdúplex UNS S32760	97
2.8.	Soldadura	102
2.8.1.	Recomendaciones generales para la soldadura en aceros inoxidables dúplex	103
2.8.2.	Aporte de energía y temperatura de interpaso.....	104
2.8.3.	Métodos de soldadura.....	105
2.8.4.	Consumibles de soldadura.....	107
2.8.5.	Indicaciones de los principales fabricantes de aceros inoxidables dúplex para soldadura de superdúplex 2507.....	111
2.9.	Detección de fases perjudiciales en DSS mediante ensayos no destructivos	112
2.9.1.	Principales técnicas de ensayos no destructivos	112
2.9.1.1.	Radiografía	113
2.9.1.2.	Corrientes Inducidas.....	113
2.9.1.3.	Ultrasonidos.....	115
2.9.1.4.	Detección de fase sigma mediante ultrasonidos.....	118
2.9.1.5.	Otros métodos no destructivos	120

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Introducción.....	124
3.2. Materiales: Acero inoxidable superdúplex UNS S32760	124
3.2.1. Propiedades del acero inoxidable superdúplex UNS S32760	125
3.3. Métodos.....	129
3.3.1. Tratamientos térmicos realizados.....	129
3.3.2. Análisis microestructural y cuantificación de fases.....	133
3.3.2.1. Preparación metalográfica de las probetas	133
3.3.2.2. Reactivos y condiciones de ataque	136
3.3.2.3. Análisis de Fases.....	147
3.3.3. Determinación de la macrodureza.....	150
3.3.4. Determinación de la microdureza	151
3.3.5. Ensayo de Nanodureza	153
3.3.6. Resistencia al impacto.....	156
3.3.7. Estudio de las fases mediante Microscopio Electrónico de Barrido	157
3.3.8. Análisis de las fases mediante Difracción de Rayos X.....	160
3.3.9. Determinación de la resistencia a la corrosión por picaduras	162
3.3.9.1. Método de Inmersión (ASTM G48).....	162
3.3.9.2. Método Electroquímico (ASTM G61-86).....	166
3.3.10. Análisis de Picaduras mediante Lupa-Microscopio	173
3.3.11. Cuantificación de fases por métodos no destructivos: Ultrasonidos... ..	174
3.3.11.1. Técnica de Ecopulsos	174
3.3.11.2. Técnica de Birrefringencia Acústica	178
3.3.12. Metodología General.....	181

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Introducción.....	184
4.2. Tratamientos térmicos.....	186
4.2.1. Pruebas preliminares	186
4.2.2. Tratamientos térmicos.....	192
4.3. Análisis microestructural y cuantificación de fases.....	205
4.3.1. Estudio de las fases presentes mediante Microscopio Óptico	205

4.3.2.	Estudio de las fases mediante Microscopio Electrónico de Barrido .	218
4.3.3.	Propuesta de formación de fases en el SDSS UNS S32760	241
4.3.4.	Estudio de las muestras mediante difracción de Rayos X.....	242
4.3.5.	Tabla resumen de las técnicas de análisis microestructural empleadas	244
4.4.	Análisis de la influencia de la fase σ en las propiedades mecánicas del material	245
4.4.1.	Análisis de la dureza	245
4.4.2.	Análisis de la resistencia a impacto.....	262
4.4.3.	Tabla resumen de ensayos mecánicos	277
4.5.	Análisis de la influencia de la fase sigma en la resistencia a la corrosión por picaduras del material	279
4.5.1.	Método de inmersión para determinar la Temperatura Crítica de Picadura (CPT).....	280
4.5.2.	Método electroquímico	287
4.5.3.	Tabla resumen de ensayos de corrosión localizada	303
4.6.	Detección y cuantificación de fase σ mediante métodos no destructivos: empleo de ultrasonidos	305
4.6.1.	Técnica de ecopulsos.....	307
4.6.2.	Técnica de birrefringencia acústica	317
4.6.3.	Tabla resumen de END (US) empleados para la detección y cuantificación de fase sigma en el SDSS a estudio	323
4.7.	Tabla resumen de resultados	324

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

5.1.	Conclusiones Parciales	325
5.2.	Conclusiones Generales	330
5.3.	Líneas de Trabajo Futuro	331

CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA..... 332

ANEXO I

Publicaciones derivadas de esta Tesis Doctoral

Capítulo 1.

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Introducción

Los aceros inoxidable dúplex, también conocidos por el acrónimo DDS (DSS, *Duplex Stainless Steels*), que presentan una microestructura compuesta por un porcentaje similar de las fases austenita y ferrita, constituyen una familia de aceros inoxidable de excelentes propiedades mecánicas y elevada resistencia, tanto a la corrosión localizada como a la corrosión bajo tensión y corrosión bajo fatiga [1]–[6]. Su empleo ha experimentado un notable incremento durante los últimos veinte años, particularmente en las industrias petroquímica, gasística, química y nuclear, teniendo en cuenta que sus propiedades mecánicas, realmente atractivas, los hacen también adecuados para muchas otras aplicaciones, como puede ser el campo de la ingeniería civil [1], [3], [7]. También hay que resaltar que hay novedosas aplicaciones, como en las industrias farmacéutica y alimentaria, gracias a su capacidad antibacteriana [8], [9], en donde los aceros inoxidable dúplex se alean con Ag.

1.2. Justificación del estudio de aceros inoxidable dúplex

Actualmente, los DSS se están empleando como sustitutos de los aceros inoxidable austeníticos, debido a su excelente resistencia a la corrosión y precio más competitivo. El motivo radica en la reducción del contenido de níquel, puesto que la cotización del níquel es el principal condicionante del precio de los aceros inoxidable. Para compensar la penalización de los valores de sus propiedades mecánicas, al reducir el contenido de níquel, se incrementan los porcentajes de manganeso y nitrógeno en su composición química [10], [11].

La Figura 1.1 muestra la evolución de los precios del níquel hasta el año 2013.



Figura 1.1. Evolución del precio del níquel en el período 2008-2013 [12]

Como ejemplo concreto del empleo de aceros inoxidables dúplex, como sustitutos de aceros inoxidables austeníticos, se está estudiando el uso de los aceros inoxidables lean dúplex, que se caracterizan por sus diferentes contenidos de Ni y Mn, inferiores y superiores respectivamente si se compara con los aceros inoxidables austeníticos. Los más empleados son el EN 1.4162 (2101) (21% de Cr y 1% de Ni) y el EN 1.4362 (2304) (23% de Cr y 4% de Ni), como sustitutos de los aceros AISI 304 y AISI 316, respectivamente, y para refuerzos de hormigón [13]. En este último caso, ya se plantean como alternativa realista para sustituir al acero negro y a los austeníticos [7], [14].

Sin embargo, las excelentes propiedades de los aceros inoxidable dúplex, pueden verse seriamente afectadas, debido a la formación de fases secundarias dañinas, durante procesos que se producen en la industria a alta temperatura, como pueden ser el conformado en caliente, tratamientos térmicos o la soldadura. El efecto de grandes cantidades de estas fases secundarias indeseadas, tales como son la fase sigma (σ), fase chi (χ) y compuestos intermetálicos, principalmente, ricos en cromo han sido ampliamente estudiados [15]–[19].

De todos ellos, la fase sigma es, sin duda, la fase secundaria más importante, debido a que un porcentaje relativamente elevado de fase sigma produce una importante reducción en la tenacidad, ductilidad y resistencia a la corrosión localizada de los aceros inoxidable dúplex [20]–[24].

La fase sigma es un compuesto duro y frágil, que se forma, generalmente, entre los 600 y los 950°C, con una rápida cinética de nucleación. Precipita, preferencialmente, en los límites de grano de austenita-ferrita y ferrita-ferrita, presentando diferentes morfologías, dependiendo de los tratamientos térmicos experimentados por el acero [25], [26].

En resumen, se destaca el creciente uso de aceros inoxidable dúplex como sustitutos de los aceros inoxidable austeníticos, debido a su menor costo, provocado principalmente por un contenido menor en níquel en su composición química. El hecho de que la precipitación de fases secundarias perjudiciales pueda disminuir de forma drástica las propiedades mecánicas y de resistencia a corrosión de los aceros inoxidable dúplex, justifica la necesidad de profundizar y aportar un mayor conocimiento en las siguientes cuestiones:

- La cinética de formación de dichas fases
- La detección y cuantificación de estas fases precipitadas en la microestructura del material
- El estudio de cómo la presencia de diferentes porcentajes de las fases mencionadas pueden afectar a las propiedades del material

1.3. Objetivos y alcance de la Tesis Doctoral

Teniendo en cuenta la problemática existente en la fabricación y manufactura de aceros inoxidables dúplex, y cómo se pueden ver afectadas sus propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión por precipitados de fase sigma, se ha contactado una empresa fabricante de tubos de acero inoxidable superdúplex, UNS S32760 (EN 1.4501).

Se han detectado varias líneas de interés, con el objetivo de profundizar en el estudio de los aceros inoxidables superdúplex (SDSS, *Super Duplex Stainless Steel*), basadas en los principales problemas con que se encuentran las empresas del sector metalúrgico, tanto manufactura, producción como aplicación de cualquier técnica de unión que conlleve tratamientos térmicos de los aceros DSS, en donde se engloban los SDSS:

- Análisis de la cinética de formación de muy bajos/bajos porcentajes volumétricos de fase sigma (<0,5% y 0,5 – 1%, respectivamente) en aceros inoxidables dúplex
- Detección de muy bajos/bajos porcentajes volumétricos de fase sigma mediante métodos no destructivos, en particular, mediante ultrasonidos
- Análisis de la influencia de porcentajes volumétricos muy bajos/bajos de fase sigma en las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión localizada de los aceros inoxidables dúplex

Estos son los tres objetivos principales sobre los que se ha centrado esta investigación, que constituye el trabajo de Tesis Doctoral. La Figura 1.2 muestra, tanto las líneas de interés sobre las que se ha trabajado, como los análisis planteados como solución a estos problemas, en color rojo y verde, respectivamente.

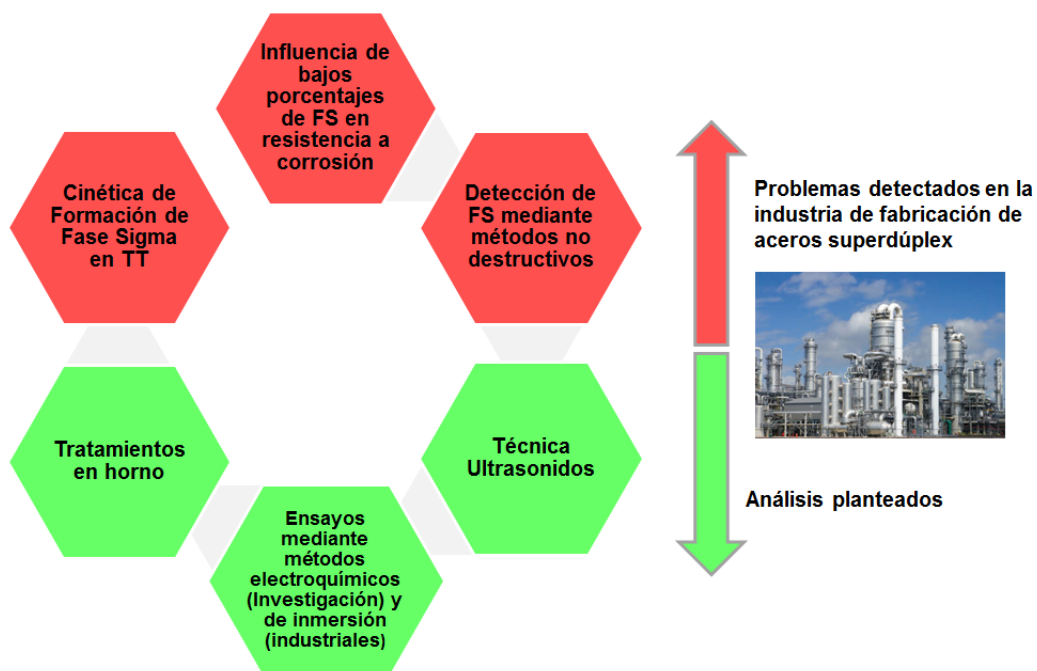


Figura 1. 2. Diagrama de líneas de interés de la industria fabricante de aceros inoxidables superdúplex (en rojo) y estudios a realizar sobre cada una de estas líneas en la presente Tesis Doctoral (en verde)

Aunque en la literatura científica se presentan numerosos trabajos que estudian el efecto en las propiedades de los aceros inoxidables dúplex, de porcentajes elevados de fase sigma, superiores al 5% en su microestructura [15], [27], [28], el interés especial en la industria radica en conocer el efecto perjudicial de porcentajes muy bajos/bajos de fase sigma, notablemente inferiores a ese porcentaje, en sus propiedades, tanto mecánicas como de resistencia a la corrosión.

Cabe resaltar que, para esta tipología de estudios tan particular, (¿cuál es el efecto de pequeños porcentajes de fase sigma?), se ha encontrado muy poca documentación, por lo que la investigación cobra un especial interés, haciendo novedosa y de gran impacto industrial la temática sobre la que versa este trabajo de Tesis Doctoral.

Por otro lado, el hecho de trabajar con tubo de DSS, también dota de un especial interés al estudio puesto que, la mayor parte de investigaciones realizadas se han llevado a cabo sobre chapa o barra [17], [29]–[31]. Cabe resaltar que los perfiles térmicos generados durante los tratamientos térmicos

en ambas formas de manufactura de acero son muy distintos, y pueden dar lugar a diferencias de puntos y cinéticas de nucleación, geometría, distribución y propagación de fases secundarias en el material [32], [33].

Asimismo, se destaca en la industria de fabricación de acero inoxidable dúplex, la necesidad de desarrollo de tecnologías y protocolos que permitan una detección eficaz de la fase sigma mediante métodos no destructivos. Los métodos destructivos más comunes, implican la observación y detección de dicha fase empleando análisis metalográfico, con sus etapas correspondientes de corte, empastillado, pulido, ataque químico y observación al microscopio. Éstos sólo permiten inspeccionar pequeñas cantidades por lote, lo cual implica mucho tiempo de trabajo, destruyendo parte del producto. Las técnicas de inspección no destructivas, como puede ser la inspección por ultrasonidos o corrientes inducidas, permitirían inspeccionar prácticamente el 100% del material fabricado sin dañar el producto.

Estas son las principales razones por las cuales el presente trabajo de investigación presenta un especial interés, tanto en el ámbito académico como industrial, ya que tanto el estudio de la influencia de muy bajos/bajos porcentajes de fase sigma en el material, como la detección y análisis de este precipitado mediante métodos no destructivos, son dos aspectos sobre los que es necesario profundizar para seguir conociendo con mayor rigor dichos aceros. Así, se puede afirmar que estos dos enfoques de trabajo son cruciales para las empresas fabricantes de aceros inoxidables dúplex.

El estudio se ha completado analizando la influencia de altos porcentajes de fase sigma (5 – 20%) en material en forma de tubo, para tener una visión más amplia del efecto de esta fase secundaria en las propiedades del acero inoxidable superdúplex UNS S32760.

En la Tabla 1. 1 se resumen las publicaciones obtenidas en las dos fases de la tesis. Una fase previa en la que se trabajó sobre chapa de acero inoxidable dúplex y la fase final, donde tras contactar con la empresa fabricante de aceros inoxidables dúplex en forma de tubo sin soldadura y establecer las principales problemáticas del sector, se trabajó con este material en forma de tubo.

Tabla 1. 1. Tabla resumen de la Tesis Doctoral, con las fases de trabajo y los trabajos realizados

Fase	Material	Trabajo Realizado
FASE PREVIA	Chapa de SDSS 2507	G. Argandona, A. Ruiz, M. V. Biezma, C. Rodríguez y C. Berlanga, “Formación y detección de fase sigma en un acero inoxidable dúplex 2507,” in XII Congreso Nacional/Iberoamericano de Materiales, 2012, pp. 1–4.
	Chapa de DSS estándar 2205	M. V. Biezma, C. Berlanga, y G. Argandona, “Relationship between microstructure and fracture types in a UNS S32205 duplex stainless steel,” Mater. Res., vol. 16, no. 5, pp. 965–969, 2013.
FASE FINAL	Tubo de SDSS 2507	G. Argandona, M. V. Biezma, C. Berlanga, y P. Linhardt, “Study of the influence of different percentages of sigma phase in the resistance to pitting corrosion of a duplex stainless steel,” in Eurocorr 2014 European Corrosion Congress, 2014, pp. 1–9.
		G. Argandoña, M. V. Biezma, C. Berlanga, A. Ruiz, H. Lopez, I. Lopez, y N. Llorca-Isern, “Contribución para el estudio del control óptimo de la aparición de fases secundarias frágiles en aceros inoxidables dúplex,” in XIV Congreso Nacional de Tratamientos Térmicos y de Superficie, 2015, pp. 149–156.
		G. Argandona, M. V. Biezma, J. M. Berrueta, C. Berlanga, y A. Ruiz, “Detection of secondary phases in UNS S32760 superduplex stainless steel by destructive and non-destructive techniques,” J. Mater. Eng. Perform., vol. 25, no. 12, pp. 1–11, 2016.

El resumen de estas publicaciones obtenidas a partir de esta Tesis Doctoral se ha recogido en el Anexo I.

1.4. Flujograma seguido durante el estudio

En la Figura 1.3 se muestra un diagrama de flujo resumen del trabajo planificado en el presente estudio.

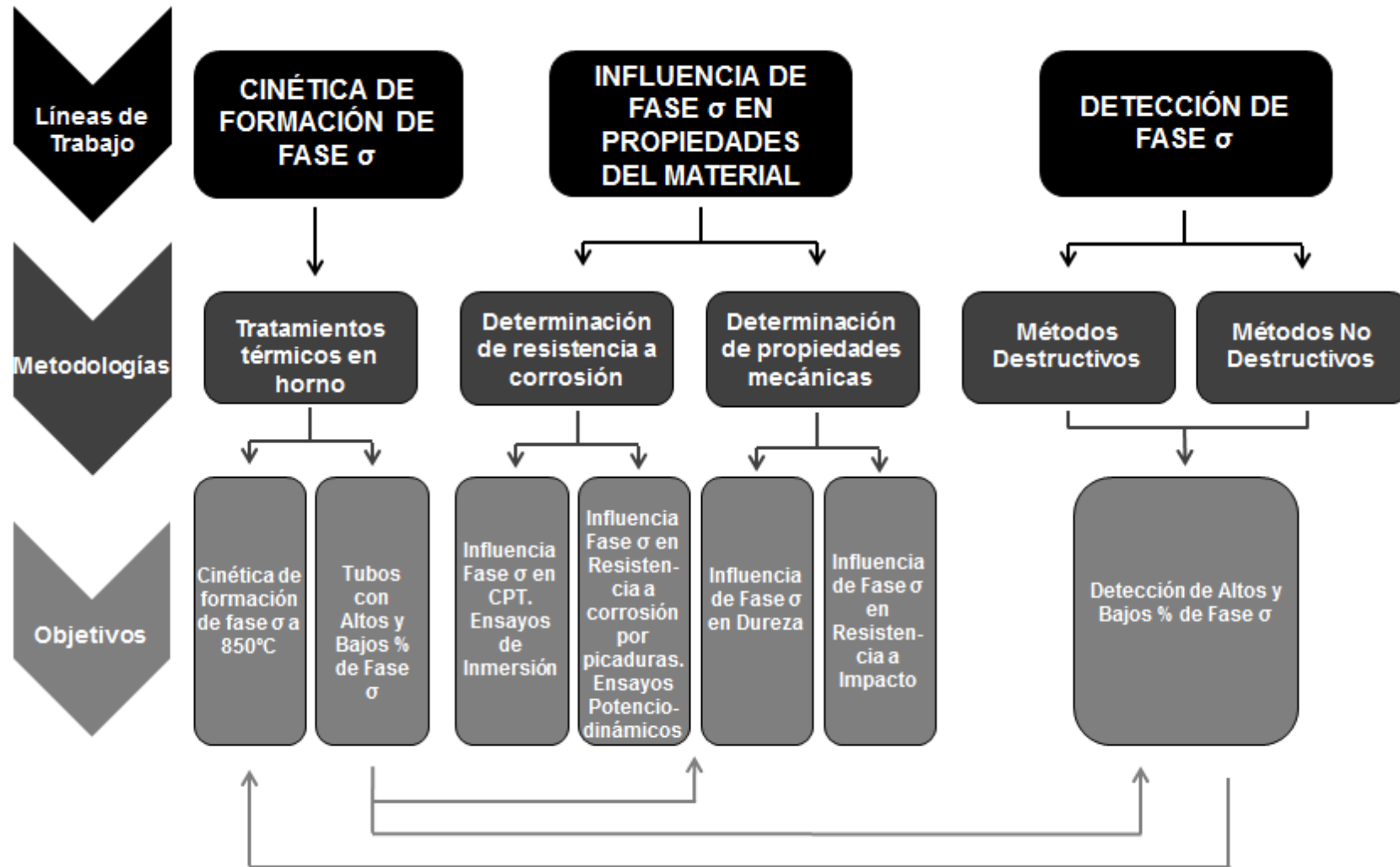


Figura 1. 3. Diagrama de flujo de planificación trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral

La Figura 1.3 muestra en negro las tres líneas de trabajo que se han estudiado en esta Tesis Doctoral, que son:

- La cinética de formación de fase sigma
- La influencia de fase sigma, principalmente muy bajos/bajos porcentajes de ésta, en las propiedades del material
- La detección de fase sigma mediante métodos destructivos y no destructivos

Para analizar cada una de estas líneas de trabajo, se han empleado varias metodologías, (gris oscuro), con el fin de obtener ciertos objetivos, (gris claro):

- Para el análisis de la cinética de formación de fase sigma, se han realizado tratamientos isotérmicos en horno a 850°C, con el objetivo de determinar la cinética de formación de fase sigma a esta temperatura, así como obtener probetas con altos, bajos y muy bajos porcentajes de fase sigma. Esto permitirá la evaluación de propiedades y su análisis: Influencia en las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión y detección por Ensayos Destructivos y Ensayos No Destructivos (NDT).
- Para el análisis de la influencia de la fase sigma en la resistencia a corrosión del material, se han planteado ensayos de inmersión con el objetivo de determinar la Temperatura Crítica de Picadura (según norma ASTM G48) y potenciodinámicos (según norma ASTM G61), con el objetivo de determinar los Potenciales de Picadura, E_p y de Potenciales de Repasivación, E_{rp} , del material.
- Para la determinación de la influencia de la fase sigma en las propiedades mecánicas del material se han llevado a cabo ensayos de Dureza (Macro dureza Rockwell C: según norma UNE-EN ISO 6508-1, Micro dureza Vickers: según norma UNE-EN ISO 6507-1 y Nanodureza según norma UNE-EN ISO 14577) y de Resistencia a Impacto (según norma UNE-EN ISO 148-1).

- Para la detección y cuantificación de la fase sigma en el material se han utilizado dos métodos, estableciéndose una correlación entre ambos:
 - Destructivos: Basados en el análisis metalográfico: corte, empastillado, pulido y ataque de la muestra, con los reactivos seleccionados, para su posterior inspección en microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido, así como análisis por difracción de rayos-X.
 - No Destructivos: Basados en la detección de fase sigma por ensayo mediante ultrasonidos. Se ha empleado la técnica de birrefringencia acústica y la de amortiguación de ecopulsos.

La cuantificación de la fase sigma mediante estos métodos ha permitido el análisis de la cinética de formación de fase sigma en las condiciones del tratamiento térmico aplicado.

1.5. Motivación Personal

Después de llevar dos años trabajando en el laboratorio de materiales metálicos en el centro tecnológico Cemitec [34], en el año 2010 decidí comenzar el “Máster en Ingeniería de Materiales y Fabricación” impartido por la UPNA [35], con el objetivo de ampliar mis conocimientos en el campo de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Los conocimientos adquiridos en este máster, aplicados a mi trabajo en Cemitec, me han permitido mejorar en mi actividad como técnico de materiales, combinando una sólida formación académica con la experiencia obtenida día a día en mi trabajo con diversas empresas.

El Trabajo de Fin de Máster que realicé, titulado “Análisis del comportamiento frente a la corrosión de un acero dúplex SAF 2507 sometido a envejecimiento a 850°C”[36] , estudiaba el comportamiento de un acero inoxidable superdúplex en forma de chapa y la influencia de la fase sigma en su resistencia a corrosión. Este trabajo me permitió investigar los aceros inoxidables dúplex, con los que apenas me tenía experiencia en mi actividad laboral cotidiana, y me introdujo en el mundo de los ensayos de corrosión electroquímicos, de gran interés académico e industrial, para estudiar los procesos de corrosión en aceros inoxidables.

Dado el interés que me suscitó el trabajo realizado, y la curiosidad que me causó en constatar cómo estos aceros estaban introduciéndose poco a poco en el mercado intentando sustituir a los asentados aceros inoxidables austeníticos, contacté con el doctor Carlos Berlanga, profesor del Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de Materiales de la UPNA, con el objeto de definir una forma inicial de lo que sería la Tesis Doctoral actual. Asimismo, mediante el Dr. Berlanga, entré en contacto con la Doctora María Victoria Biezma, profesora de la Universidad de Cantabria, del Departamento de Ciencia e Ingeniería del Terreno y de los Materiales, experta en aceros inoxidables dúplex y estudios de corrosión electroquímica. Con ambos como tutores de mi Tesis Doctoral, definimos un ambicioso programa de trabajo que culmina con este documento.

El estudio realizado como trabajo fin de máster, me permitió presentar junto con mis tutores un artículo titulado “Formación y detección de fase sigma en un acero inoxidable dúplex 2507” al XII Congreso Nacional de Materiales (Iberomat XII) en el año 2012 [33].

En 2013, publicamos el trabajo “Relationship between microstructure and fracture types in a UNS S32205 duplex stainless steel” en la revista Materials Research, realizado sobre un acero inoxidable dúplex estándar (2205) en formato chapa [37].

Estos dos trabajos, cuyo resumen se ha recogido en el Anexo I, representan los gérmenes, y me ayudaron a definir, con ayuda de mis tutores, las líneas principales de esta Tesis Doctoral. Para ello contactamos con una empresa fabricante de acero inoxidable superdúplex en formato tubo, analizando los principales problemas de interés para la industria de estos materiales, que nos suministró el material necesario para el estudio llevado a cabo durante estos años.

El trabajo realizado en esta Tesis Doctoral se inicia desde la motivación y el interés personal propio, aunando líneas de investigación de interés académico e industrial con el objetivo de publicar y difundir los resultados obtenidos sobre los aceros inoxidables dúplex y la influencia de la fase sigma en sus propiedades. Por todo ello, espero que sea un punto de aportación a la Ciencia.

Capítulo 2.

ESTADO DEL ARTE

2.1. Introducción

2.1.1. Familias de aceros inoxidable

Los aceros inoxidable son aleaciones férricas, con cantidades significativas de elementos de aleación, tales como cromo, níquel y molibdeno, y presencia de otros elementos, como, manganeso, silicio, titanio, etc., que les confieren una resistencia especial a algunos tipos de corrosión. La norma UNE EN 10088 define a los aceros inoxidable como “aquellas aleaciones férricas que contienen cromo, en una proporción mínima del 10,5%, y un 1,20% máximo de carbono”.

La propiedad tan conocida de “buena resistencia a la oxidación y corrosión” de los aceros inoxidable, se debe a su capacidad de pasivarse en un ambiente oxidante, por ejemplo, el aire. Esta película pasiva, que se forma en la superficie de los aceros inoxidable, se vuelve a reconstruir al ser dañada, siempre y cuando el ambiente es suficientemente oxidante, y el oxígeno entra en contacto con la aleación, protegiendo al sustrato del ataque corrosivo [38].

La Figura 2. 1 representa cómo al mecanizar la superficie del acero inoxidable o al dañarse accidentalmente, la capa pasiva se auto-regenera, en presencia de aire o agua [39].

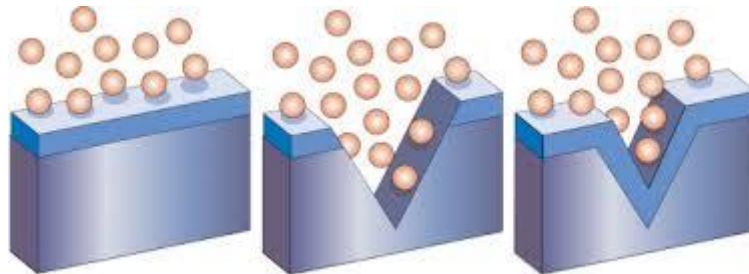


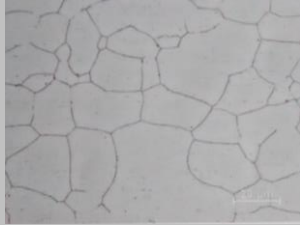


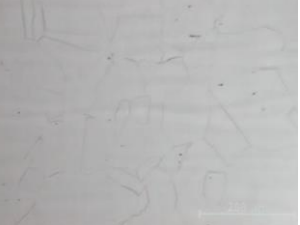
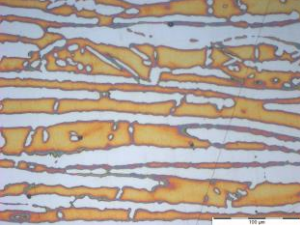
Figura 2. 1. Autorregeneración de la capa pasiva de un acero inoxidable [39]

Se distinguen cinco grandes familias de aceros inoxidables, atendiendo generalmente a su microestructura estable a temperatura ambiente. Éstos se clasifican en la norma UNE-EN 10088 de la forma siguiente:

- Ferríticos, de estructura ferrítica estable, independiente de la temperatura
- Martensíticos, endurecibles con un tratamiento térmico
- Endurecibles por precipitación: Según la composición química, su microestructura, después del tratamiento térmico final, es austenítica, semi-austenítica (martensíticos tras tratamiento de endurecimiento) o martensítica.
- Austeníticos, de estructura austenítica estable independiente de la temperatura
- Aceros inoxidables dúplex o austeno-ferríticos, caracterizados por una microestructura formada por ferrita y austenita, en porcentajes en peso aproximados del 50%

La Tabla 2. 1 muestra las principales familias de aceros inoxidables recogidos en la norma UNE EN 10088, con micrografías donde se muestra su microestructura.

Tabla 2. 1. Principales familias de aceros inoxidables según Norma UNE-EN 10088

Familias de Aceros Inoxidables	Composición Química	Microestructura
Ferríticos	Cr (10,5-30%) C (0,025-0,08%)	 <p>[40]</p>
Martensíticos	Cr (11,0-19%) C (<0,015-1,2%)	
Endurecibles por Precipitación	Cr (11,0-19%) C (<0,015-1,2%) Adición de Al, Ti, Mo y Cu para formar precipitados de manera controlada	
Austeníticos	Cr (16-28%) Ni (2-35%) C (<0,015 - 0,15%)	 <p>[40]</p>
Dúplex	Cr (18-30%) Ni (3,5-8%) C (0,030%0,05)	

Como la definición de acero inoxidable viene dada por el porcentaje de cromo, que ha de ser superior al 10,5%, el aumento de este porcentaje y la combinación con el níquel (Figura 2. 2) determina la naturaleza y la proporción de las fases presentes y, en consecuencia, define el tipo de acero inoxidable [38].

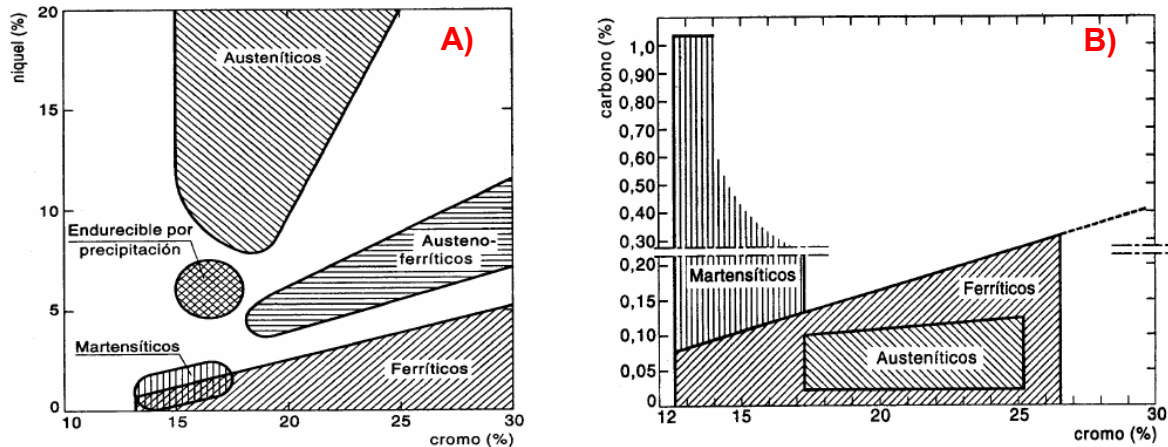


Figura 2. 2. Tipos de familias de aceros inoxidables: (A) en función del contenido de cromo y níquel (B) en función del contenido cromo y carbono [38]

Schaeffler estableció en un diagrama, la influencia de los elementos alfégenos, estabilizadores de la fase ferrita, y gammágenos, estabilizadores de la austenita, en la formación de los diversos tipos de aceros inoxidables. Este diagrama considera los elementos alfégenos, expresados en cromo equivalente (Cr_{eq}), y los elementos gammágenos, en níquel equivalente (Ni_{eq}), (Figura 2. 3). Estos valores se obtienen a partir de las ecuaciones 2.1 y 2.2 respectivamente:

$$\%Cr_{eq} = \%Cr + 5,5(\%Al) + 2(\%Si) + 1,75(\%Nb) + 1,5(\%Mo) + 1,5(\%Ti) \quad \mathbf{2.1}$$

$$\%Ni_{eq} = \%Ni + \%Co + 30(\%C) + 25(\%N) + 0,3(\%Cu) + 0,5(\%Mn) \quad \mathbf{2.2}$$

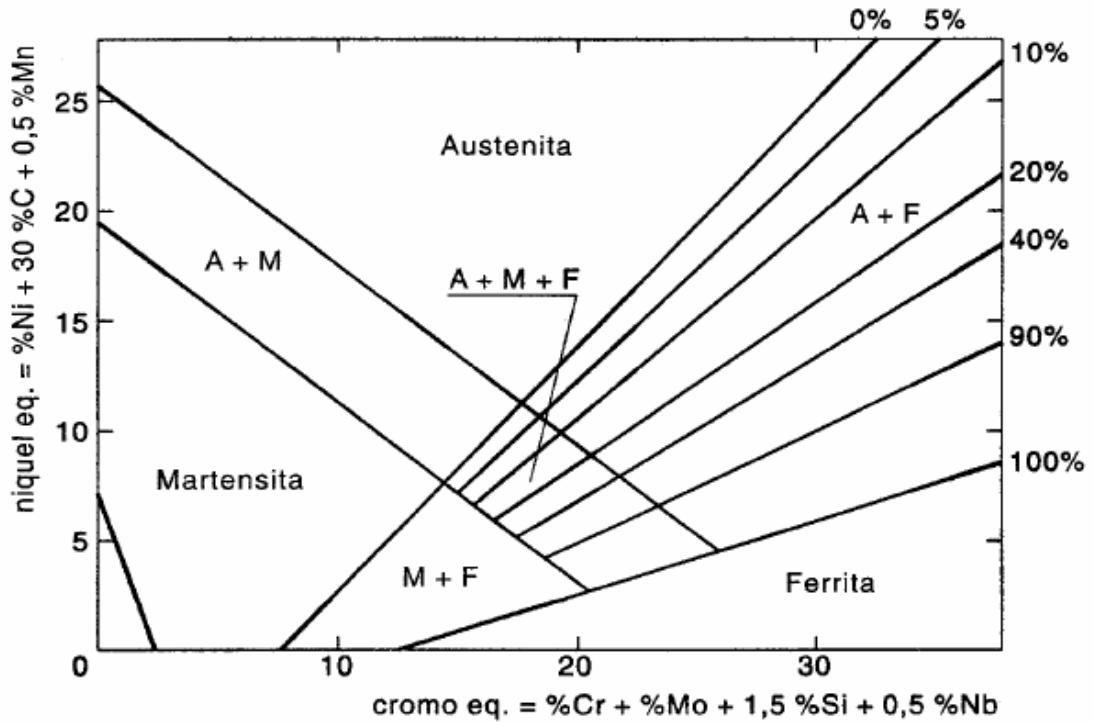


Figura 2. 3. Representación esquemática del diagrama de Schaeffler [38]

En el diagrama de Schaeffler no se indica la presencia de un elemento alfégeno, como el titanio, ni el nitrógeno como elemento gammágeno. El nitrógeno ha sido introducido posteriormente en el diagrama de De Long (o Schaeffler modificado), que se presenta en la Figura 2. 4 y tiene como efecto reducir el intervalo del Cr_{eq} a 18-26%, y del Ni_{eq} a 12-24% [38].

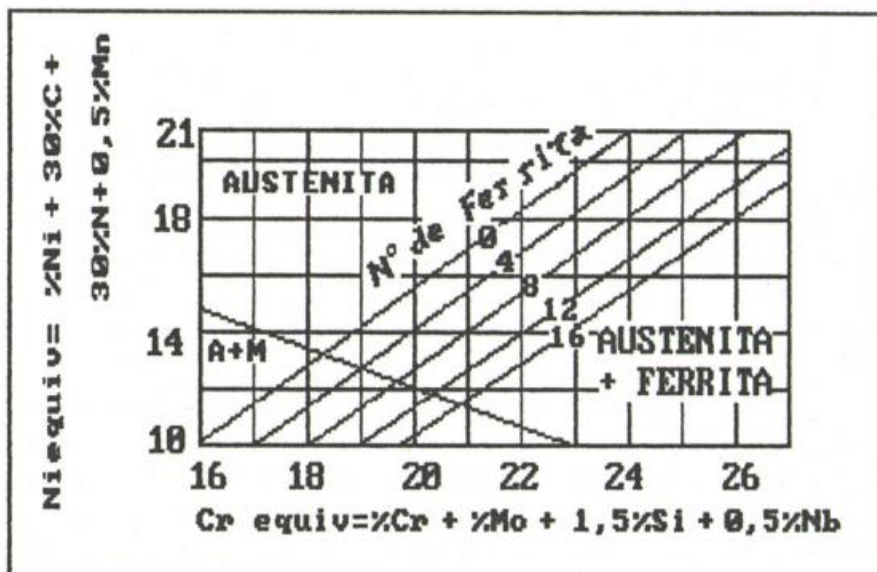


Figura 2. 4. Representación esquemática del diagrama de DeLong [41]

2.1.2. Aceros inoxidables dúplex

La presente Tesis Doctoral se centra en los aceros inoxidables dúplex (DSS de sus siglas en inglés, *Duplex Stainless Steels*), debido al creciente interés que suscitan por su combinación de excelentes propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y reducido coste [1]–[3].

La utilización de los aceros dúplex, con una microestructura compuesta por un porcentaje volumétrico similar de las fases austenita y ferrita, ha sufrido un brusco incremento durante los últimos 20 años, particularmente en los campos de la industria off-shore y la industria química y petroquímica, teniendo en cuenta que, sus propiedades de alta resistencia, los hacen adecuados para muchas otras aplicaciones, como puede ser el campo de la ingeniería civil y mecánica [1], [7], [27].

El desarrollo de los aceros inoxidables dúplex ha ido evolucionando, pudiendo dividirse en la actualidad en cuatro grupos, tal como muestra la Tabla 2. 2:

Tabla 2. 2. Familias de aceros inoxidables dúplex [42]

Familia	Ejemplo	Observaciones
Lean dúplex	EN 1.4362 (2304)	No se les añade Mo, y se controla su contenido de Ni, sustituido parcialmente por adiciones de Mn
Estándar dúplex	EN 1.4462 (2205)	Es el más utilizado, representando el 80% del uso de los DSS
Súper dúplex	EN 1.4410 (2507)	Con 25-26% de Cr, y mayor porcentaje de N y Mo en comparación con los 25%Cr estándar
Híper dúplex	3207	Definidos como DSS de alta aleación

Es conveniente resaltar que la mayoría de los grados se conocen de forma común por un número de cuatro dígitos, que recoge su contenido de cromo y níquel, por ejemplo, el 2205 con un 22% de Cr y un 05% de Ni [43].

En el 8º Congreso sobre aceros inoxidables dúplex, celebrado en Francia en el año 2010, los autores J. Charles y P. Chemelle presentaban la conferencia “*The history of duplex developments, nowadays DSS properties and duplex market*

future trends” [44], posicionándose en el diagrama de Schaeffler mostrado en la Figura 2. 5 las diferentes familias de aceros inoxidable dúplex.

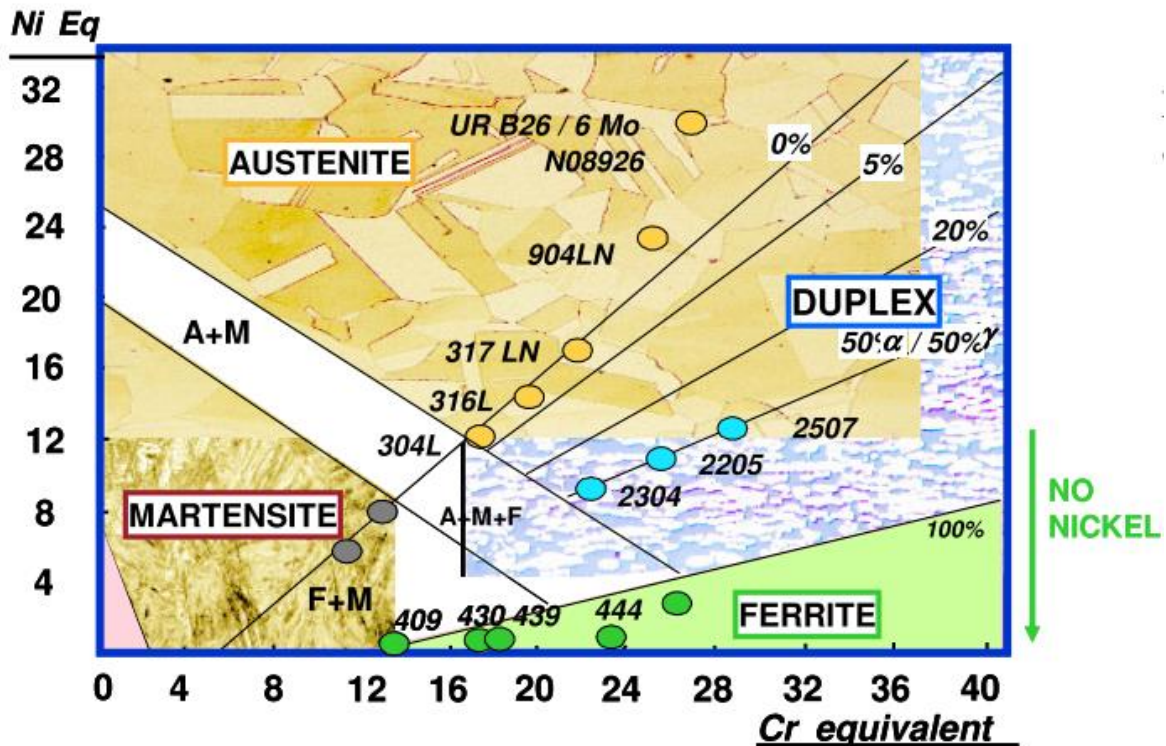


Figura 2. 5. Diagrama de Schaeffler detallando aceros inoxidable dúplex característicos de las principales familias [44]

La fase austenita necesita contenidos elevados de níquel para estabilizarse. En el diagrama de la Figura 2. 5 se puede observar cómo los aceros inoxidable ferríticos apenas poseen níquel, y su contenido de cromo puede reducirse hasta el 12%. Ha de tenerse en cuenta que el porcentaje de cromo es, por supuesto, uno de los principales aleantes a la hora de proporcionar resistencia a la corrosión al acero inoxidable.

Los aceros inoxidable dúplex son aquellos que poseen una microestructura con porcentajes volumétricos similares (50%) de austenita y ferrita. Su composición química se caracteriza por contenidos significativos de Cr y Mo, mientras que el contenido de níquel se mantiene en torno al 50% del valor que presentan en los aceros inoxidable austeníticos, con similares propiedades de resistencia a la corrosión. En el diagrama de la Figura 2. 5 se han ubicado tres tipos de aceros representativos de tres de las familias clásicas de dúplex: el 2304 (lean dúplex), el 2205 (dúplex estándar) y el 2507 (súper dúplex), quedando excluidos los aceros

inoxidables hiperdúplex de alta aleación debido a que su uso actualmente es muy reducido. Como se puede observar en el diagrama, es casi imposible formular aceros inoxidables dúplex con porcentajes inferiores al 19-20% de cromo, sin que exista el riesgo de formación de martensita. Estos grados, incluso teniendo una estructura compuesta por austenita y ferrita tras temple en agua, pueden experimentar una transformación de austenita a martensita, al ser sometidos a una deformación plástica [44].

2.1.3. Análisis Económico

Actualmente, los aceros inoxidables dúplex, debido a su elevada resistencia a la corrosión y reducido costo comparados con los aceros inoxidables austeníticos, se están introduciendo en el mercado como sustitutos de éstos en diversas aplicaciones. La reducción del Ni en los aceros inoxidables disminuye notablemente su precio, evitando la penalización de las propiedades mecánicas de los aceros inoxidables dúplex con adiciones de manganeso y nitrógeno [10]. El fuerte incremento en el costo de las materias primas (principalmente Ni y Mo), ocurrido principalmente durante los años 2006-2010, ha tenido un grave impacto en el precio de los aceros inoxidables austeníticos [45].

En la Figura 2. 6, Figura 2. 7 y Figura 2. 8, obtenidas de la página web de la London Metal Exchange [46] se observa la evolución de los precios del Ni, Mo y acero, respectivamente, durante los años 2010-2016, apreciándose en estos años un descenso del precio de las materias primas. Este descenso se mantiene desde junio de 2007, año en el que el níquel alcanzó su máximo histórico.



Figura 2. 6. Evolución del precio del níquel en los últimos años [46]



Figura 2. 7. Evolución del precio del molibdeno en los últimos años [46]

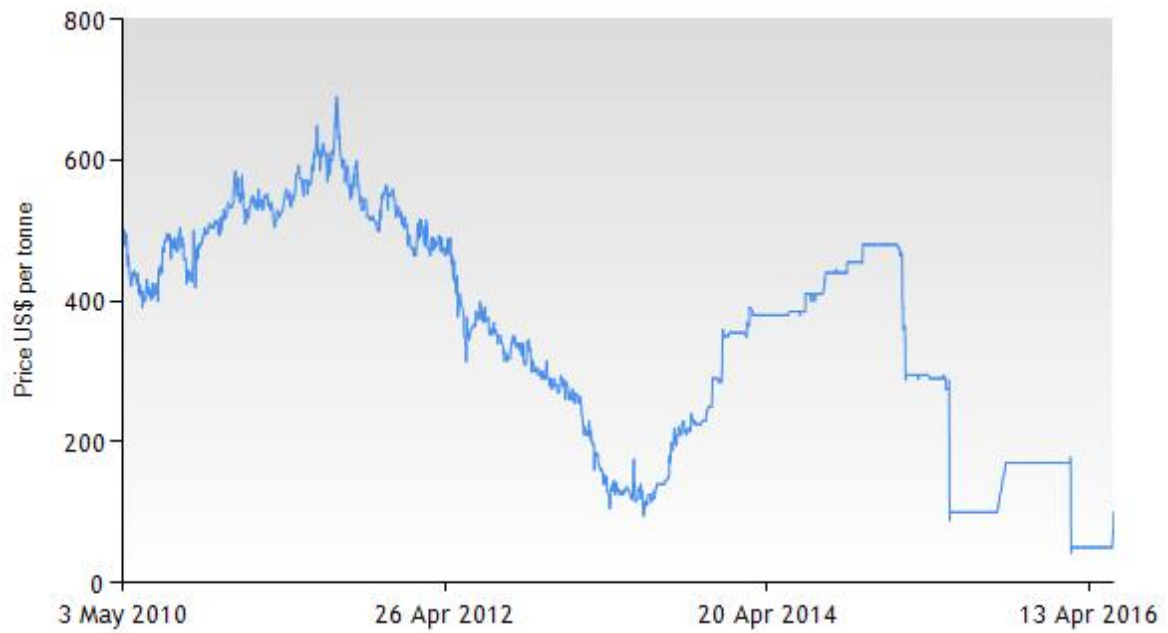


Figura 2. 8. Evolución del precio del acero (Steel Billet) en los últimos años [46]

El 13 de Abril de 2016 el precio del níquel fue de 8915 USD/ton, el del molibdeno de 11800 USD/ton, mientras que el precio del acero se situaba en 150 USD/ton.

En la Figura 2. 9 y la Figura 2. 10 se recoge la evolución histórica a lo largo de las dos últimas décadas del níquel y molibdeno respectivamente. Se puede observar la fuerte subida de precio que experimentaron estas materias primas, principalmente alrededor del año 2007, como reflejo de la convulsión del mercado estos años. Las figuras se han obtenido de las páginas del London Metal Exchange [46] y de la International Molybdenum Association [47], respectivamente.

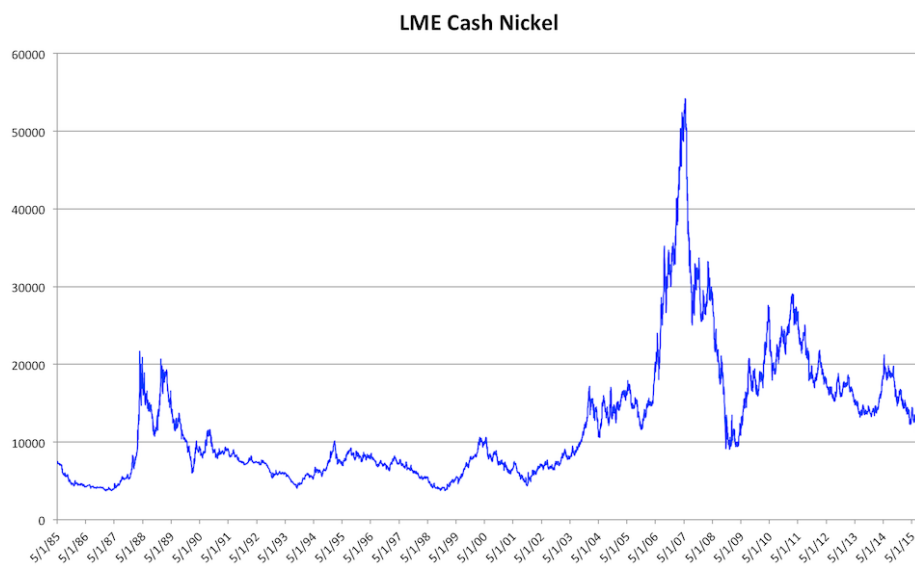


Figura 2. 9. Evolución histórica del precio (USD/Tm) del níquel: Precio máximo en 2007 [46]

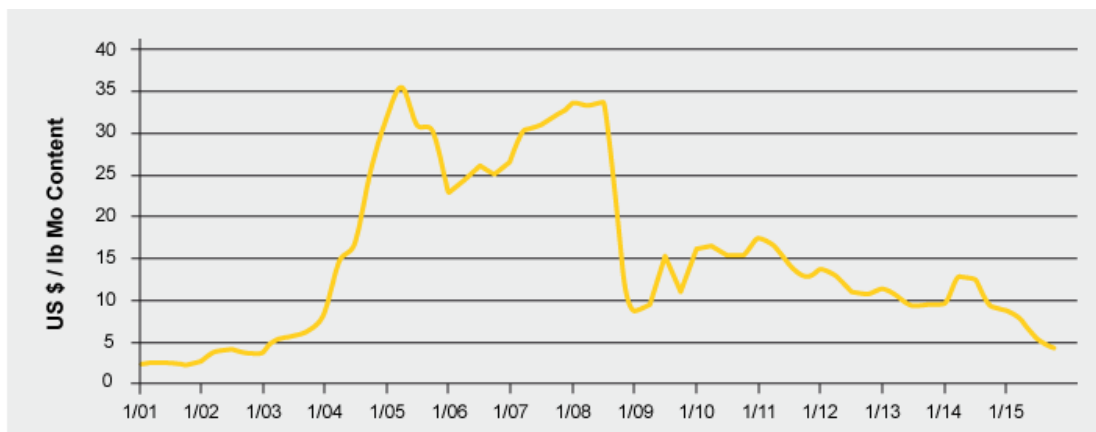


Figura 2. 10. Evolución histórica del precio del molibdeno [47]

Como consecuencia de la fuerte subida del precio del níquel en 2006 y 2007, hasta más de 50.000 dólares por tonelada a mediados de 2007 (Figura 2. 9), los productores de acero inoxidable han tendido a utilizar en sustitución de éste otros metales básicos de bajo costo, como manganeso, y la demanda se ha reducido ulteriormente por la crisis económica [48].

El año 2007 se caracterizó por la alta volatilidad en los precios de las materias primas, particularmente del níquel, elemento más relevante en el costo de los aceros inoxidables austeníticos. Éste hecho influyó notablemente en la evolución de los precios y en consecuencia, en la demanda de los aceros inoxidables.

Al principio del año 2007, el níquel cotizaba a niveles de 33.000 USD/Tm, con expectativas de que en cualquier momento se podía producir una corrección, ya que durante el año 2006 y, partiendo de niveles de 15.000 USD/Tm, había más que duplicado los niveles de cotización. Durante los primeros meses, la cotización del níquel en la Bolsa de Londres (L.M.E.) siguió subiendo hasta alcanzar su récord histórico de 54.200 USD/Tm [49].

La causa de la subida de estas materias primas ha forzado a un empleo muy relevante de los aceros inoxidables dúplex en sustitución de los aceros inoxidables austeníticos. Estos aceros poseen buena resistencia a la corrosión y gran resistencia mecánica, manteniendo porcentajes de níquel inferiores a los de los inoxidables austeníticos.

En la Figura 2. 11 se recoge el precio de mercado del ferrocromo, empleado para aportar el cromo en los aceros inoxidables. Su valor ha ido reduciéndose en los últimos años y, a 31 de marzo de 2016, se situaba a 1770 USD/Tm [50].



Figura 2. 11. Evolución del precio del ferrocromo en los últimos años [50]

Tal y cómo muestra la Tabla 2. 3, si comparamos los porcentajes de níquel y molibdeno en un acero inoxidable austenítico, como el AISI 316L, podemos ver que su elevado porcentaje de níquel será determinante para el precio del acero inoxidable. (El porcentaje de níquel en este acero es 5 veces superior al del molibdeno, por lo que aunque el precio del níquel por tonelada es inferior al del molibdeno, es el elemento más influyente en el costo de la aleación).

Tabla 2. 3. Composición química del acero inoxidable AISI 316L de Outokumpu [51]

	C	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Other
Typical	0.020		17.2	10.1	2.1		
ASME II A SA-240	≤0.030	≤2.00	16.0-18.0	10.0-14.0	2.00-3.00	≤0.10	
ASTM A240	≤0.030	≤2.00	16.0-18.0	10.0-14.0	2.00-3.00	≤0.10	
ASTM A666	≤0.030	≤2.00	16.0-18.0	10.0-14.0	2.00-3.00	≤0.10	
EN 10028-7	≤0.030	≤2.00	16.5-18.5	10.0-13.0	2.00-2.50	≤0.10	
EN 10088-2	≤0.030	≤2.0	16.5-18.5	10.0-13.0	2.0-2.5	≤0.11	
EN 10088-4	≤0.030	≤2.0	16.5-18.5	10.0-13.0	2.0-2.5	≤0.11	

En la Tabla 2. 4 se presenta la composición química del acero inoxidable dúplex 2304 de Outokumpu, que puede competir en resistencia a corrosión con el austenítico AISI 316 (Tabla 2. 3). Cómo se puede observar, los porcentajes de

níquel y molibdeno son claramente inferiores a los del AISI 316 y, por lo tanto, el coste del acero final es más bajo que en el caso del inoxidable austenítico.

Tabla 2. 4. Composición química del acero inoxidable dúplex UNS S32304 (2304) comercializado por Outokumpu [51]

	C	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Other
Typical	0.020		23.0	4.8	0.30	0.10	Cu:0.30
ASME II A SA-240	≤0.030	≤2.50	21.5-24.5	3.00-5.50	0.05-0.60	0.05-0.20	Cu:0.05-0.60
ASTM A240	≤0.030	≤2.50	21.5-24.5	3.0-5.5	0.05-0.60	0.05-0.20	Cu:0.05-0.60
EN 10028-7	≤0.030	≤2.00	22.0-24.0	3.5-5.5	0.10-0.60	0.05-0.20	Cu:0.10-0.60
EN 10088-2	≤0.030	≤2.00	22.0-24.5	3.5-5.5	0.10-0.60	0.05-0.20	Cu:0.10-0.60
EN 10088-4	≤0.030	≤2.00	22.0-24.0	3.5-5.5	0.10-0.60	0.05-0.20	Cu:0.10-0.60

El estudio de las materias primas más influyentes en el coste de los aceros inoxidables, en particular prestando atención al porcentaje de níquel, justifica que los aceros inoxidables dúplex son una interesante alternativa al empleo de los aceros austeníticos, a nivel económico.

2.1.4. Estudio comparativo entre los aceros inoxidables austeníticos y los aceros inoxidables dúplex

A pesar de las excelentes cualidades de los aceros inoxidables dúplex, los mercados se resisten al cambio de los conocidos y fiables aceros inoxidables austeníticos, debido al costo y esfuerzo que supone adaptar los procesos de fabricación y manufactura a nuevos materiales, y la incertidumbre respecto al comportamiento de estos materiales en condiciones reales de trabajo [52].

Los dos principales factores a favor de los aceros inoxidables dúplex, en comparación con los aceros inoxidables austeníticos, son los siguientes:

- Reducción de costo: El incremento del precio del níquel, analizado en el apartado anterior, hace que el costo de los aceros inoxidables austeníticos sea mayor que el de los aceros inoxidables dúplex
- Reducción de peso: los aceros inoxidables dúplex permiten emplear espesores menores que los aceros inoxidables austeníticos debido a sus mayores prestaciones en cuanto a características mecánicas (por ejemplo, el límite elástico del acero inoxidable dúplex 2304 es un 50% mayor que el del acero inoxidable austenítico AISI 316L, tal como se extrae de los datos de la página web del fabricante Outokumpu [51]).

Para tener una perspectiva de las propiedades de ambos aceros inoxidables, en este apartado se va a establecer una comparativa entre ellos, tanto en composición química como en propiedades mecánicas y de resistencia a corrosión.

2.1.4.1. Composición química

Como se ha mencionado anteriormente, los aceros inoxidables dúplex se caracterizan por tener mayor contenido de Cr y menor contenido de Ni que los aceros inoxidables austeníticos, de similar resistencia a corrosión. En la Tabla 2. 5 y Tabla 2. 6 se puede observar la composición química de las diferentes familias de aceros inoxidables dúplex y austeníticos respectivamente.

Tabla 2. 5. Composición química de las diferentes familias de aceros inoxidables dúplex [42]

Tipos de acero	UNS No.	EN No.	C	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Cu	W
Aceros inoxidables dúplex laminados										
Tipos de acero dúplex de primera generación										
329	S32900	1.4460	0,08	23,0–28,0	2,5–5,0	1,0–2,0	–	1,00	–	–
**	S31500	1.4424	0,03	18,0–19,0	4,3–5,2	2,5–3,0	0,05–0,1		–	–
	S32404		0,04	20,5–22,5	5,5–8,5	2,0–3,0	0,20	2,00	1,0–2,0	–
Tipos de acero dúplex de segunda generación										
De baja aleación										
	S32001	1.4482	0,03	19,5–21,5	1,0–3,0	0,6	0,05–0,17	4,0–6,0	1,0	–
	S32101	1.4162	0,04	21,0–22,0	1,35–1,7	0,1–0,8	0,20–0,25	4,0–6,0	0,1–0,8	–
	S32202	1.4062	0,03	21,5–24,0	1,0–2,8	0,45	0,18–0,26	2,00	–	–
	S82011		0,03	20,5–23,5	1,0–2,0	0,1–1,0	0,15–0,27	2,0–3,0	0,5	–
2304	S32304	1.4362	0,03	21,5–24,5	3,0–5,5	0,05–0,6	0,05–0,20	2,50	0,05–0,60	–
		1.4655	0,03	22,0–24,0	3,5–5,5	0,1–0,6	0,05–0,20	2,00	1,0–3,0	–
Estándar										
	S32003		0,03	19,5–22,5	3,0–4,0	1,5–2,0	0,14–0,20	2,00	–	–
2205	S31803	1.4462	0,03	21,0–23,0	4,5–6,5	2,5–3,5	0,08–0,20	2,00	–	–
2205	S32205	1.4462	0,03	22,0–23,0	4,5–6,5	3,0–3,5	0,14–0,20	2,00	–	–
25 Cr										
	S31200		0,03	24,0–26,0	5,5–6,5	1,2–2,0	0,14–0,20	2,00	–	–
	S31260		0,03	24,0–26,0	5,5–7,5	2,5–3,5	0,10–0,30	1,00	0,2–0,8	0,1–0,5
	S32506		0,03	24,0–26,0	5,5–7,2	3,0–3,5	0,08–0,20	1,00	–	0,05–0,30
	S32520	1.4507	0,03	24,0–26,0	5,5–8,0	3,0–4,0	0,20–0,35	1,50	0,5–2,0	–
255	S32550	1.4507	0,04	24,0–27,0	4,5–6,5	2,9–3,9	0,10–0,25	1,50	1,5–2,5	–
Superdúplex										
2507	S32750	1.4410	0,03	24,0–26,0	6,0–8,0	3,0–5,0	0,24–0,32	1,20	0,5	–
	S32760	1.4501	0,03	24,0–26,0	6,0–8,0	3,0–4,0	0,20–0,30	1,00	0,5–1,0	0,5–1,0
	S32808		0,03	27,0–27,9	7,0–8,2	0,8–1,2	0,30–0,40	1,10	–	2,1–2,5
	S32906		0,03	28,0–30,0	5,8–7,5	1,5–2,6	0,30–0,40	0,80–1,5	0,8	–
	S32950		0,03	26,0–29,0	3,5–5,2	1,0–2,5	0,15–0,35	2,00	–	–
	S39274		0,03	24,0–26,0	6,8–8,0	2,5–3,5	0,24–0,32	1,0	0,2–0,8	1,5–2,5
	S39277		0,025	24,0–26,0	6,5–8,0	3,0–4,0	0,23–0,33	0,80	1,2–2,0	0,8–1,2
		1.4477	0,03	28,0–30,0	5,8–7,5	1,5–2,6	0,30–0,40	0,80–1,50	≤0,8	–
Hiperdúplex										
	S32707		0,03	26,0–29,0	5,5–9,5	4,0–5,0	0,30–0,50	1,50	1,0	–
	S33207		0,03	29,0–33,0	6,0–9,0	3,0–5,0	0,40–0,60	1,50	1,0	–

Tabla 2. 6. Composición química de los principales aceros inoxidable austeníticos [53]

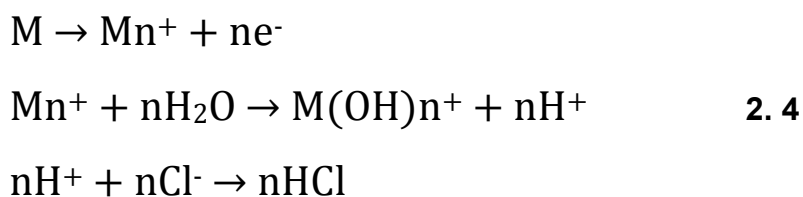
Grade	UNS No.	EN No.	C	N	Cr	Ni	Mo
Representative standard grades							
Type 304L	S30403	1.4307	0.03	0.10	18.0–20.0	8.0–12.0	
Type 321	S32100	1.4541	0.08	0.10	17.0–19.0	9.0–12.0	
Type 347	S34700	1.4550	0.08	0.10	17.0–19.0	9.0–13.0	
Type 316L	S31603	1.4404	0.03	0.10	16.0–18.0	10.0–14.0	2.00–3.00
Type 317L	S31703	1.4438	0.03	0.10	18.0–20.0	11.0–15.0	3.00–4.00
Type 309S	S30908	1.4833	0.08	0.10	22.0–24.0	12.0–15.0	
Type 310S	S31008	1.4845	0.08	0.10	24.0–26.0	19.0–22.0	
High performance austenitic stainless steels							
Alloy 20, 20Cb-3	N08020	2.4660	0.07		19.0–21.0	32.0–38.0	2.00–3.00
Alloy 825***	N08825	2.4858	0.05		19.5–23.5	38.0–46.0	2.50–3.50
317LM	S31725		0.03	0.10	18.0–20.0	13.2–17.5	4.00–5.00
317LMN	S31726	1.4439	0.03	0.10–0.20	17.0–20.0	13.5–17.5	4.00–5.00
904L	N08904	1.4539	0.02		19.0–23.0	23.0–28.0	4.00–5.00
155N	S31727		0.03	0.15–0.21	17.5–19.0	14.5–16.5	3.80–4.50
Alloy 28	N08028	1.4563	0.02		26.0–28.0	30.0–34.0	3.00–4.00
4565 S, Alloy 24	S34565	1.4565	0.03	0.40–0.60	23.0–26.0	16.0–19.0	3.00–5.00
20Mo-6	N08026		0.03	0.10–0.16	22.0–26.0	33.0–37.0	5.00–6.70
254N	S32053		0.03	0.17–0.22	22.0–24.0	24.0–26.0	5.00–6.00
25-6MO, 1925 hMo	N08926	1.4529	0.02	0.15–0.25	19.0–21.0	24.0–26.0	6.00–7.00
254 SMO	S31254	1.4547	0.02	0.18–0.22	19.5–20.5	17.5–18.5	6.00–6.50
AL-6XN	N08367		0.03	0.18–0.25	20.0–22.0	23.5–25.5	6.00–7.00
UR 66	S31266	1.4659	0.03	0.35–0.60	23.0–25.0	21.0–24.0	5.00–7.00
27-7MO	S31277		0.02	0.30–0.40	20.5–23.0	26.0–28.0	6.50–8.00
3127 hMo, Alloy 31	N08031	1.4562	0.02	0.15–0.25	26.0–28.0	30.0–32.0	6.00–7.00
354N	N08354		0.03	0.17–0.24	22.0–24.0	34.0–36.0	7.00–8.00
654 SMO	S32654	1.4652	0.02	0.45–0.55	24.0–26.0	21.0–23.0	7.00–8.00

2.1.4.2. Resistencia a corrosión

Una de las características a destacar en los aceros inoxidable dúplex es su excelente resistencia frente a la corrosión. Una forma común de definir la resistencia a la corrosión en los aceros inoxidable es conociendo su Número Equivalente de Resistencia a las Picaduras (PRE_N) [43], que se rige por la ecuación:

$$PRE_N = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N \quad 2.3$$

Aunque el PRE_N no proporciona un valor absoluto de resistencia a la corrosión, y no es aplicable en todos los ambientes, proporciona una estimación de la resistencia esperada en ambientes con presencia de cloruros. En estos ambientes, al mismo tiempo que se disuelve el metal en la reacción anódica, la presencia de cloruros provoca una acidificación del interior de la picadura debido a la Reacción 2.4 [44], acelerando la velocidad de corrosión.



Algunos aceros inoxidable contienen adiciones de wolframio, el cual actúa aumentando la resistencia a corrosión por picaduras de los aceros inoxidable. Teniendo en cuenta el efecto del wolframio en el PRE_N se obtiene la Ecuación 2.5:

$$PRE_W = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5\%W) + 16\%N \quad 2.5$$

El PRE_{NW} se emplea comúnmente para clasificar la familia a la que pertenece un acero inoxidable dúplex. En general, los aceros inoxidable lean dúplex presentan un valor de PRE_{NW} de 32-33 o inferior, los estándar dúplex presentan valores que van del 33 al 40, los superdúplex tienen un valor de PRE_{NW} superior a 40 y los hiperdúplex presentan valores de PRE_{NW} superior a 48 [43], [54], [55].

En la Tabla 2. 7 se muestran ejemplos de aceros inoxidable dúplex y austeníticos de diferentes familias con sus principales aleantes y su correspondiente valor de PRE_{NW} .

Tabla 2. 7. PRE_{NW} de diferentes aceros inoxidable dúplex y austeníticos [43]

Grade	UNS	C	Cr	Ni	Mo	W	Cu	N	PRE_{NW}
Lean Duplex	S32101	0.03	21.5	1.5	0.3	-	-	0.22	25
	S32304	0.02	23	4	0.3	-	0.3	0.10	25
Standard Duplex	S31803	0.02	22	5.5	3.0	-	-	0.17	35
	S32205		22.5	5.8	3.2	-	-	0.17	36
Superduplex	S32750	0.02	25	7	4.0	-	0.5	0.27	43
	S32760	0.03	25	7	3.5	0.6	0.5	0.25	42
Superaustenitic									
904L	N08904	0.02	20	24.5	4.2	-	1.5	0.05	35
254 SMO	S31254	0.02	20	18	6.1	-	0.7	0.20	43
Austenitic									
304L	S30400	0.02	18.2	8.1	0.3	-	-	0.07	20
316L	S21600	0.02	16.3	10.1	2.1	-	-	0.07	24
317L	S31703	0.02	18.4	12.4	3.2	-	-	0.07	30

Los aceros inoxidable superdúplex, con un $PRE_{NW} > 40$, como el UNS S32760, que es objeto de estudio y referencia en el trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral, contienen porcentajes de aleantes en torno a 25%Cr, 6,8% Ni, 3,7% Mo y 0,27% N, con o sin adiciones de Cu y W (SAF 2507, UR52N, DP3W, Zeron100, etc.).

Es el dúplex de alta aleación que más comúnmente se emplea para productos forjados, y está especialmente diseñado para aplicaciones marinas, químicas y petroquímicas, que requieren resistencia mecánica elevada y resistencia a la corrosión en ambientes extremadamente agresivos (medios ácidos con presencia de cloruros) [43].

Aunque el PRE_{NW} ofrece un valor indicativo de la resistencia a corrosión por picaduras de los aceros inoxidable, hay que tener en cuenta que sólo hace referencia a la composición química del material. No evalúa otros factores de gran relevancia, como por ejemplo el historial térmico y la microestructura del material, que puede afectar de forma muy significativa a la resistencia a la corrosión localizada.

2.1.4.3. Propiedades mecánicas

Como se ha comentado anteriormente, los aceros inoxidable dúplex destacan frente a los austeníticos por sus propiedades mecánicas, permitiendo emplear espesores menores a los necesarios en el caso de los aceros austeníticos, con la consiguiente reducción de peso en la estructura que componen.

En la Tabla 2. 8 se comparan las propiedades mecánicas de aceros inoxidable dúplex y austeníticos:

Tabla 2. 8. Propiedades mecánicas de aceros inoxidable dúplex y austeníticos

Designación	UNS	EN	Límite elástico 0,2% (MPa)	Carga de rotura (MPa)	Alargamiento (%)
Dúplex					
2101	S32101	1.4162	560	755	35
2304	S32304	1.4362	600	765	30
2205	S32205	1.4462	630	840	30
2507	S32750	1.4410	700	905	30
2707*	S32707	1.4658	700	920-1100	25
Austeníticos					
304L	S30403	1.4307	290	620	50
316L	S31603	1.4404	300	600	55
904L	N08904	1.4539	220	490	35
254 SMO	S31254	1.4547	310	655	35

Nota:

*Datos de hiperdúplex 2707: Página web de Sandvik [56]

Resto de datos: Página web de Outokumpu (chapa laminada en caliente de 4 mm de espesor) [51]

En la Figura 2. 12, extraída del review realizado por J. Charles [45], se relaciona el límite elástico con la resistencia a la corrosión, considerando el valor de PRE_N , de diferentes aceros inoxidable dúplex y austeníticos. Es notoria la superioridad de los aceros inoxidable dúplex en cuanto a los valores de propiedades mecánicas. Como se puede observar, el acero inoxidable dúplex 2202 presenta un límite elástico un 50% mayor que el acero inoxidable austenítico 304L, mientras que los superdúplex tienen límites elásticos aproximadamente un 30% superiores a los aceros inoxidable austeníticos de

la familia 6Mo. Igualmente se aprecia claramente cómo al sustituir un acero inoxidable austenítico (como el 316L) por un inoxidable dúplex de resistencia a la corrosión similar (como el 2304), pueden diseñarse piezas con un menor espesor, debido a las mayores propiedades mecánicas de los aceros inoxidables dúplex. Esto permite obtener una importante reducción del peso del producto final.

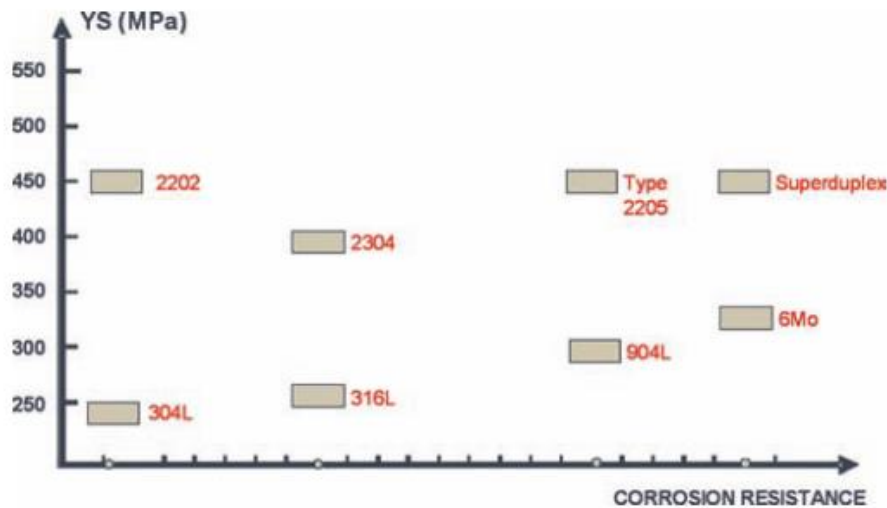


Figura 2. 12. Comparativa en cuanto a propiedades mecánicas y límite elástico entre aceros inoxidables dúplex y austeníticos [45]

Asimismo, en la Figura 2. 13, obtenida de la página web de Outokumpu [51], se puede apreciar cómo el acero inoxidable lean dúplex 2101 permite una amplia reducción en el espesor para la fabricación de depósitos, en comparación con el austenítico AISI 304L.

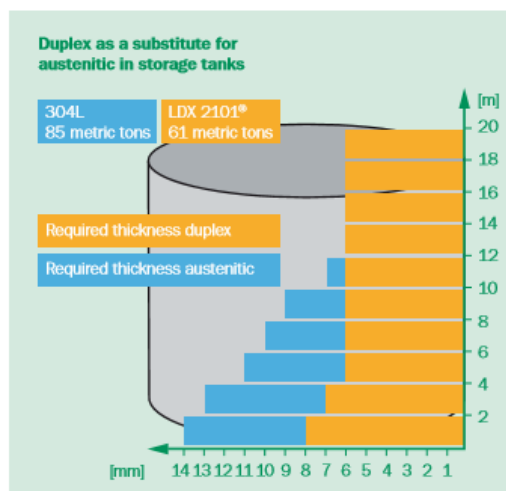


Figura 2. 13. Comparativa entre espesor necesario de los aceros inoxidables lean dúplex 2101 y austenítico AISI 304L para la fabricación de depósitos [51]

2.2. Evolución histórica de los aceros inoxidables dúplex

Tras el estudio comparativo entre aceros inoxidables dúplex y austeníticos realizado en la introducción, se va a analizar la evolución histórica de los aceros inoxidables dúplex desde sus inicios a la actualidad para situarlos en el contexto de aplicaciones en la industria que así los demandan. I. Alvarez-Armas [43] recoge en su artículo “*Duplex Stainless Steels : Brief History and Some Recent Alloys*” los principales hitos en la evolución histórica de los DSS, que se recogen a continuación.

Los aceros inoxidables dúplex han existido desde hace más de 80 años. Los primeros grados de dúplex eran aleaciones de cromo, níquel y molibdeno.

Los primeros aceros inoxidables dúplex forjados se produjeron en Suecia en 1930, empleándose para la industria del papel sulfurizado. Estos aceros se desarrollaron con el objetivo de reducir los problemas de corrosión intergranular de los antiguos aceros inoxidables austeníticos de alto contenido en carbono [43].

En 1930 también se fabricaron aceros inoxidables dúplex moldeados en Finlandia, y en 1936 se concedió una patente en Francia para el que, posteriormente, sería conocido como Uranus 50.

Con el uso de estos aceros, se observó cómo una microestructura compuesta por austenita y ferrita proporcionaba una resistencia frente a la corrosión bajo tensión en ambientes con presencia de cloruros más elevada que una microestructura austenítica [43].

En Francia, el grado UR 50, con un 20-35% de ferrita (UNS S32404) fue comercializado en varias formas, incluyendo la forja, para industrias variadas tales como la del papel, el procesado de alimentos o la farmacéutica. Estos aceros se producían en hornos de inducción de alta frecuencia, empleando porcentajes en peso muy precisos de aleantes. El vacío parcial aseguraba la eliminación del carbono, una desoxidación rudimentaria y un ingreso restringido de nitrógeno. Sin embargo, los productos en forma de chapa, eran susceptibles a la aparición de grietas en sus extremos [43].

Uno de los primeros aceros inoxidables dúplex desarrollado específicamente para la mejora de la resistencia a corrosión bajo tensión en ambientes con

presencia de cloruros fue el 3RE60. El inoxidable austenítico AISI 329 estaba bien posicionado después de la Segunda Guerra Mundial y se empleaba ampliamente para la fabricación de tubos de intercambiadores de calor en la industria de la producción de ácido nítrico. En los siguientes años, el acero inoxidable dúplex tanto forjado como moldeado fue empleado para una gran variedad de aplicaciones industriales, incluyendo embarcaciones, intercambiadores de calor y bombas. Esta primera generación de aceros inoxidables dúplex disponía de buenas características mecánicas y de resistencia frente a la corrosión, pero presentaban limitaciones a la hora de soldarlos. La Zona Afectada Térmicamente (ZAT) de las soldaduras, presentaba una menor tenacidad, debido a un exceso de ferrita, y una resistencia frente a la corrosión significativamente menor a la del metal base. Estas limitaciones confinaron el uso de esta primera generación de aceros inoxidables dúplex a aquellas aplicaciones que, en general, no precisaban soldadura [43].

Durante finales de la década de los años 60 y principios de los años 70 del S. XX, hubo dos factores principales que provocaron un avance en el desarrollo de los aceros inoxidables dúplex. En primer lugar, una escasez de níquel que elevó el precio de los aceros inoxidables austeníticos, hecho que se combinó con un incremento de la actividad en la industria petrolífera offshore, la cual demandaba un acero inoxidable capaz de soportar ambientes altamente agresivos. El segundo factor estuvo vinculado a la mejora notable en la fabricación de acero debida a la introducción de dos técnicas. Por un lado, la técnica de descarburación con argón-oxígeno (AOD: *Argon Oxygen Decarburization*), donde el argón se inyecta tanto para remover el metal y ayudar al proceso de refinado, como para la recuperación de la aleación, evitando que aleantes como el Cr se oxiden. Por otro lado, el oxígeno descarburó el acero fundido, obteniendo porcentajes bajos de C en el acero inoxidable final. La segunda es la técnica de descarburación con vacío-oxígeno (VOD: *Vacuum Oxygen Decarburization*) que permite desoxidar en condiciones de vacío, obteniendo la descarburización del acero líquido y ayudando al proceso de refinado. Las técnicas descritas hicieron posible producir aceros

más limpios, con un porcentaje de carbono muy bajo, y con un contenido de nitrógeno muy controlado [43].

En los años 70 del siglo pasado, la introducción de la colada continua en la producción del acero inoxidable, contribuyó a la disminución de los costes de fabricación y la mejora de calidad del producto. De 1970 en adelante, la adición de nitrógeno y reducción del porcentaje de carbono, contribuyeron a la mejora de la resistencia a corrosión, permitiendo además una mayor estabilidad a altas temperaturas de la microestructura del acero inoxidable, hecho notorio en la ZAT en aceros dúplex soldados, mediante la estabilización de la austenita [43].

A mediados de la década de los 80 del S. XX, se introdujo una segunda generación de aceros inoxidables dúplex con propiedades de soldeo mejoradas, principalmente debidas a la adición de nitrógeno en la aleación. El grado de acero inoxidable dúplex más comúnmente empleado hoy en día es el conocido como 2205 (UNS S31803/S32205: EN 1.4462), compuesto por 22% Cr, 5% Ni, 3% Mo y 0,16% N. Este acero se emplea en un amplio rango de aplicaciones y en una gran variedad de productos [43].

El nitrógeno en la aleación tiene el papel de mejorar, de forma significativa, las propiedades de resistencia a corrosión del acero, que además duplica el valor del límite elástico en relación a los aceros inoxidables austeníticos convencionales, especialmente en productos soldados [43].

Los aceros inoxidables dúplex anteriores tenían una resistencia moderada a la corrosión generalizada y a la corrosión bajo tensión en ambientes con presencia de cloruros, pero sufrían una sustancial pérdida de propiedades, tanto mecánicas como de resistencia a corrosión, al soldarlos. Sin embargo, el acero inoxidable dúplex 2205 proporciona una resistencia a la corrosión en numerosos ambientes, superior a la de los aceros inoxidables austeníticos AISI 304, 316 y 317. El dúplex 2205 se emplea a menudo en forma de tubo o chapa soldada en ambientes donde resistencia a la corrosión generalizada y a la corrosión bajo tensión son factores de importancia. El incremento de la resistencia de este acero respecto a los austeníticos de resistencia a corrosión análoga, permite la reducción de espesores de pared de tubo, pudiendo

soportar mejor daños de transporte y manejo, y obteniendo importantes reducciones de peso [43].

En la Figura 2. 14 se puede observar la predominancia del acero inoxidable dúplex 2205 respecto a otros dúplex entre los años 2000-2007, obtenida del artículo de J. Gagnepain [57].

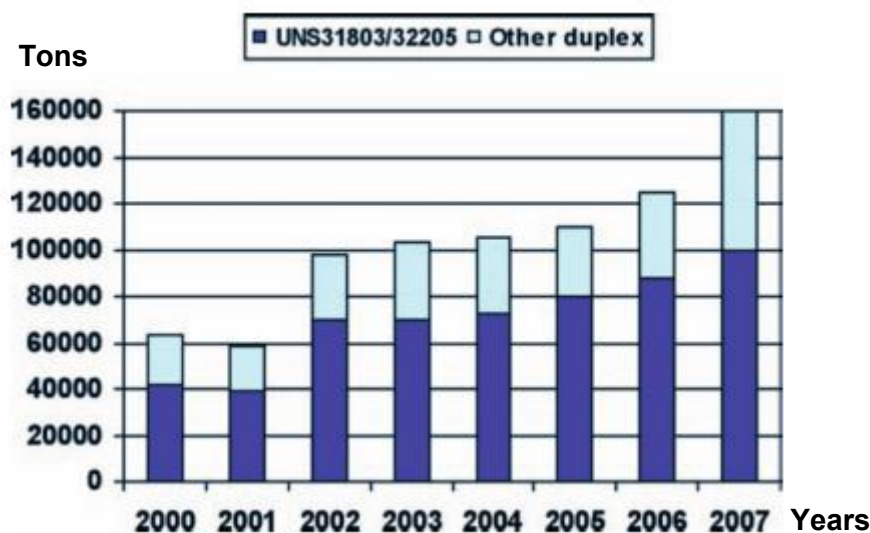


Figura 2. 14. Predominancia del acero inoxidable dúplex 2205 respecto a los demás dúplex durante los años 2000-2007 [57]

Sin embargo, en ciertas aplicaciones, el acero inoxidable dúplex 2205 no puede sustituir a los austeníticos AISI 304, 316 ó 317, debido a problemas de coste. El mayor coste del 2205 está asociado, principalmente, a las cantidades de níquel (5,5%) y molibdeno (3%). Debido a esto, era necesario la obtención de un acero inoxidable dúplex soldable de mayor resistencia a corrosión que los austeníticos 304, 316 y 317, pero con menores costos de producción que el 2205 [43].

Siguiendo este razonamiento, D. Bergstrom [58] patentó un acero inoxidable dúplex (US Patent No. 6551420 B1(2003)) que serviría como alternativa económica al 2205, con menores porcentajes de aleantes, especialmente níquel y molibdeno. Este acero inoxidable exhibía propiedades mecánicas similares al 2205 con una resistencia a la corrosión por picaduras y resquicios significativamente superior a las de los aceros inoxidables austeníticos 316 y 317. Así, el éxito del grado 2205 llevó al desarrollo de una familia entera de

aceros inoxidable dúplex, con un amplio rango de resistencia a corrosión, dependiente de su aleación [43].

Los aceros inoxidable dúplex en forma de tubo, debido a sus propiedades mecánicas y resistencia a corrosión, se emplean en aplicaciones de extracción y conducción de petróleo y gas. La patente US N° 6749697 B2 (2004), de O. Bergström [59], define un material de elevada resistencia a tracción, buena resistencia a impacto y buena resistencia a corrosión, apropiado para la industria petrolífera. En esta patente se demostró que aumentando los porcentajes de Cr, Mo y N a altos porcentajes se produce un efecto sinérgico en las propiedades mecánicas obtenidas. Ya era sabido que el Cr y el Mo incrementan la solubilidad del N pero, el contenido de N señalado en esta patente, resulta superior al estimado previamente como límite superior. Estos contenidos elevados de N, Cr y Mo dan a la aleación una gran resistencia y, a la vez, una buen conformado en forma de tubos por extrusión [43].

En los años 90 se desarrolló una nueva generación de dúplex aleados con nitrógeno (denominándose como tercera generación). Estas adiciones de nitrógeno tienen gran importancia en los aceros inoxidable dúplex. Contribuye a la mejora de varias propiedades, incluyendo la estabilidad a alta temperatura de la microestructura bifásica del material, en particular en las regiones de soldadura. Los “antiguos” aceros inoxidable, con bajos porcentajes de N generaban granos ferríticos en la ZAT de la soldadura, con frecuentes precipitaciones de fases secundarias, tales como la austenita secundaria (γ_2), fase secundaria formada a partir de la descomposición de la ferrita, y nitruros, que originaban una reducción de la tenacidad y de la resistencia a corrosión de la estructura soldada [44].

Los grados con alto porcentaje de N que mejoraban las propiedades de soldabilidad del acero fueron reconocidos como una alternativa a los aceros inoxidable superausteníticos de alto contenido de Ni y Mo de precio elevadísimo, desarrollados para aplicaciones de alta resistencia frente a la corrosión. Desde entonces, se produjeron desarrollos ingentes de los denominados aceros inoxidable superdúplex (PREN > 40), específicamente

desarrollados para aplicaciones de alta resistencia a la corrosión en ambientes agresivos [44].

A pesar de que estos aceros inoxidable súper dúplex no presentan corrosión en agua de mar a bajas temperaturas, sí que tienen limitaciones a altas temperaturas. Es por ello que se han desarrollado aceros inoxidable dúplex de mayor aleación, denominados hiperdúplex, como son los grados 2707, 2907 ó 3207. Además de elevada resistencia a corrosión, estas aleaciones proporcionan propiedades mecánicas superiores a las exhibidas por los aceros inoxidable súper dúplex [60].

De forma paralela al desarrollo de aceros dúplex de alta aleación, recientemente se ha manifestado un gran interés por las composiciones de baja aleación y reducido coste. El acero inoxidable de la familia lean dúplex más extendido es el 2304 (UNS S32304/EN 1.4362), con un 23% de Cr y un 4% de Ni. Los aceros inoxidable de la familia lean dúplex se han empleado en numerosas aplicaciones arquitectónicas, debido a su elevada resistencia mecánica, buena resistencia frente a la corrosión y bajo coste en comparación con el inoxidable austenítico AISI 316. En estos aceros inoxidable, la reducción del porcentaje de níquel se compensa con un aumento del porcentaje de manganeso y nitrógeno [43].

En la industria automovilística, la empresa Armco Inc. publicó una patente (US Patent N° 4828630) [61] de un acero inoxidable lean dúplex con buena ductilidad, tenacidad, resistencia a corrosión, resistencia mecánica y estabilidad térmica frente a transformaciones martensíticas, debido al alto porcentaje de Mn. Posteriormente, un acero inoxidable dúplex comercial acorde a la patente de Armco (UNS S32001), que contenía esencialmente 20%Cr, 5% Mn, 1,1% Ni y 0,13% N se propuso como parte estructural en un nuevo diseño automovilístico [43].

En resumen, los aceros inoxidable dúplex que se han ido desarrollando a lo largo de las últimas décadas, tienen notables similitudes con los austeníticos y ferríticos, pero con ventajas que los hacen únicos en numerosas aplicaciones. Poseen una resistencia a corrosión bajo tensión superior respecto a la mayoría de aceros inoxidable austeníticos, mayor tenacidad que la mayoría de aceros

inoxidables ferríticos y resistencia mecánica más elevada que la mayoría de aceros inoxidables ferríticos y austeníticos [43].

Además poseen la gran ventaja de estar aleados con bajos porcentajes de níquel, en comparación con las aleaciones inoxidables austeníticas de similar resistencia frente a la corrosión en numerosos ambientes. Esta combinación de alta resistencia y bajo contenido en níquel, hace de los aceros inoxidables dúplex una atractiva alternativa a los austeníticos, especialmente en temporadas en las que el precio del níquel es alto [43].

La Figura 2. 15, extraída del artículo de J. Gagnepain et al. [57], muestra la evolución de los pedidos de diferentes aceros inoxidables dúplex y austeníticos para plantas desalinizadoras entre los años 2000-2007. En ella se puede observar como los pedidos de aceros inoxidables dúplex 2205 y 2304 han ido en aumento conforme los pedidos de AISI 316L van decreciendo en este sector.

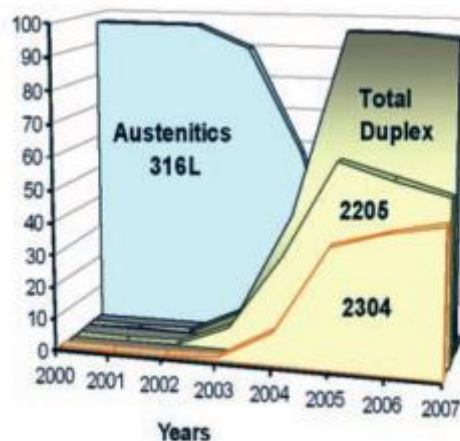


Figura 2. 15. Evolución de los pedidos de aceros inoxidables para plantas desalinizadoras entre los años 2000-2007 [57]

En la actualidad, la familia de aceros inoxidables dúplex representa alrededor del 1% del total del mercado de aceros inoxidables, con una expectativa de crecimiento anual superior al 10% [43].

En la Figura 2. 16, extraída del review sobre DSS de J. Charles [45], se muestra la producción de aceros inoxidables austeníticos por grados en el año

2004, pudiendo observarse la clara preponderancia del acero inoxidable austenítico AISI 304.

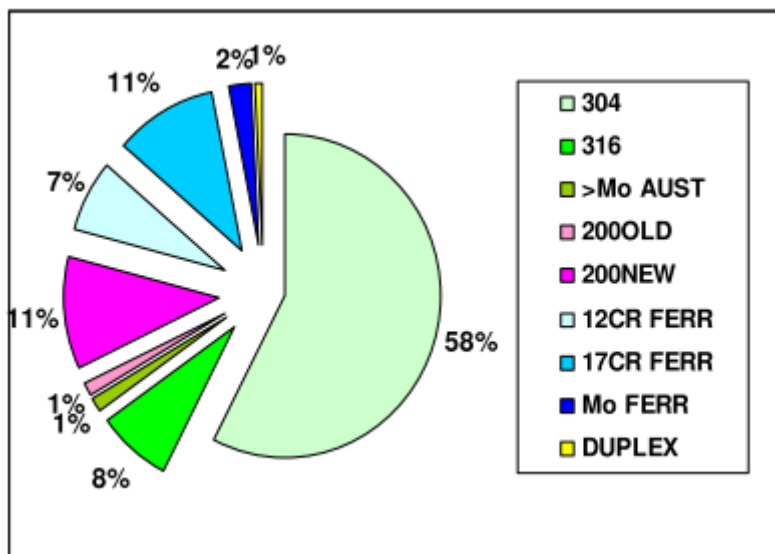


Figura 2. 16. Producción de aceros inoxidables en 2004 por grados [45]

Las formas principales de producción de los aceros inoxidables dúplex y sus principales aplicaciones vienen recogidas en la Figura 2. 17, de J. Charles [45].

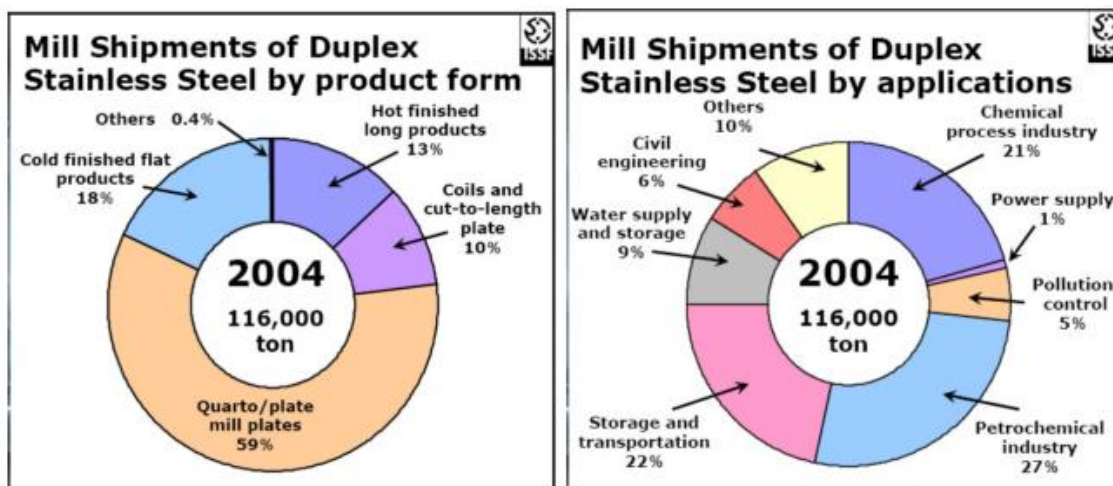


Figura 2. 17. Formas principales de producción de aceros inoxidables dúplex y aplicaciones [45]

2.3. Influencia de los elementos aleantes en las propiedades de los aceros inoxidables dúplex

2.3.1. Aleantes principales

En este apartado, se detallará el papel de los elementos principales de aleación, es decir, el molibdeno, el nitrógeno y, sobre todo, el cromo y el níquel.

No hay que olvidar que las interacciones de dichos elementos de aleación son muy complejas y, para alcanzar una estructura dúplex estable que responda bien al proceso y a la fabricación, se debe tener cuidado en la adición de los mismos. Además del equilibrio de fases austenita y ferrita, hay otro punto importante concerniente a los aceros inoxidables dúplex y su composición química, que es la formación de fases intermetálicas perjudiciales, que se forman a temperaturas elevadas. La importancia de los estrechos márgenes de la composición se ha hecho evidente a medida que la experiencia con estos aceros ha ido aumentando [42].

Los cuatro principales elementos de aleación de los DSS son los siguientes: Cr, Mo, N y Ni. A continuación se describe su influencia tanto en la microestructura como en sus propiedades.

Cromo

El cromo es uno de los elementos que dan al acero su carácter inoxidable, pero no es el único, puesto que otros elementos, molibdeno, nitrógeno, silicio, níquel, manganeso y el cobre también afectan a las propiedades de resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables. Es necesario un porcentaje mínimo cercano al 10,5% de cromo para formar una película pasiva estable, que pueda proteger a un acero contra la corrosión atmosférica. El aumento de contenido de cromo incrementa la resistencia a la corrosión del acero inoxidable así como su resistencia mecánica [42], [43]. Asimismo, un alto porcentaje de cromo mejora la solubilidad del N en la aleación. Estas cualidades hacen que sea deseable mantener el porcentaje de Cr lo más elevado posible.

El cromo es un elemento alfégeno, estabiliza la fase ferrita, de estructura

cúbica centrada en el cuerpo (BCC). Si se incrementa el contenido de cromo, es necesario más contenido de níquel para formar una estructura austenítica o una estructura dúplex (austenítica-ferrítica). Un elevado contenido de cromo promueve también la formación de fases intermetálicas. Como dato comparativo, mencionar que los contenidos de Cr son, como mínimo, de 17% de Cr y 22 % en los aceros inoxidable austeníticos y aceros inoxidable dúplex de segunda generación, respectivamente.

El cromo también aumenta la resistencia a la oxidación a temperaturas elevadas. Aunque algunos otros elementos pueden ayudar al cromo a formar o mantener la película de óxido protector, el cromo por si solo confiere propiedades de resistencia a la corrosión al acero inoxidable [40], [42].

Molibdeno

El molibdeno mejora la resistencia al ataque por cloruros en los aceros inoxidable. Cuando el contenido de cromo del acero es del 18% o superior, las adiciones del molibdeno aumentan la eficacia por un factor de tres, en relación a las de cromo, en la reducción a la susceptibilidad frente a la corrosión por picaduras (*pitting corrosion*) y corrosión por resquicio (*crevice corrosion*), en ambientes con presencia de cloruros [42]. Además, mejora la resistencia a corrosión en ácidos reductores [43].

El molibdeno también es un elemento alfégeno, y aumenta la tendencia de un acero inoxidable a formar fases intermetálicas perjudiciales, como la fase sigma (σ) y la fase chi (χ), compuestos intermetálicos que se forman en los aceros inoxidable tras tratamientos a alta temperatura [42], [62], [63]. Por eso, generalmente se restringe su presencia en porcentajes próximos al 7,5% y 4% en aceros inoxidable austeníticos y en aceros inoxidable dúplex, respectivamente [42].

Varios investigadores han señalado como el molibdeno promueve el proceso de repasivación de la capa de óxido de los aceros inoxidable formando complejos Mo-Cl insolubles, o MoO_4^{2-} , en los puntos activos en los que se forma la picadura. De acuerdo a los estudios de A. Pardo et al. [64], el efecto beneficioso del molibdeno se debe principalmente a la presencia de Mo^{6+} en la capa pasiva, y a la formación de compuestos insolubles de Mo en la

picadura. Esto hace más estable a la capa pasiva frente a la corrosión localizada causada por el ataque de iones Cl^- . A pesar de que el debate continúa sobre el papel exacto del Mo en la resistencia a corrosión por picaduras, está probado que éste tiene un efecto beneficioso en la resistencia a corrosión por picaduras de los aceros inoxidable [65].

Nitrógeno

El nitrógeno aumenta la resistencia a la corrosión por picaduras y resquebrajamiento de los aceros inoxidable dúplex. Promueve la repasivación de la capa protectora del acero inoxidable, aumenta el rango pasivo en el cual la corrosión por picaduras es menos probable, mejora la resistencia a corrosión bajo tensión en algunos medios, y mejora la resistencia a corrosión intergranular del material.

Es un elemento fuertemente gammágeno, formador de austenita, y puede sustituir parcialmente al níquel en los aceros inoxidable austeníticos. En aceros inoxidable dúplex, el nitrógeno se agrega casi hasta su límite de solubilidad, y la cantidad de níquel se ajusta para alcanzar el equilibrio deseado de fases [42]. Un contenido elevado en N mejora la formación de austenita tras el proceso de soldeo, obteniendo buenas propiedades mecánicas en la soldadura [43].

Asimismo, aumenta substancialmente la resistencia mecánica del acero y, de hecho, es el más eficaz de los elementos de endurecimiento por solución sólida. La tenacidad también aumenta con la adición de nitrógeno. La tercera generación de dúplex nació principalmente con la adición de nitrógeno en las aleaciones [42].

F. M. Bayoumi y W. A. Ghanem [66] recogen en su artículo “Effect of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steel in chloride solutions” cómo el nitrógeno en la picadura reacciona con los iones H^+ formando NH_4^+ , aumentando el pH en las paredes de la picadura, disminuyendo su acidez, y retrasando la propagación de la picadura.

El nitrógeno se utiliza en los aceros inoxidable austeníticos y dúplex con contenido elevado de cromo y molibdeno para compensar su tendencia a formar la fase sigma. Éste retrasa la formación de fases intermetálicas,

evitando su precipitación durante el procesamiento y fabricación de las aleaciones dúplex. [42].

La Figura 2. 18 muestra la relación entre las diferentes familias de aceros inoxidables dúplex y su contenido de nitrógeno, y la Figura 2. 19 muestra el efecto de la adición de nitrógeno en la estabilización de la austenita.

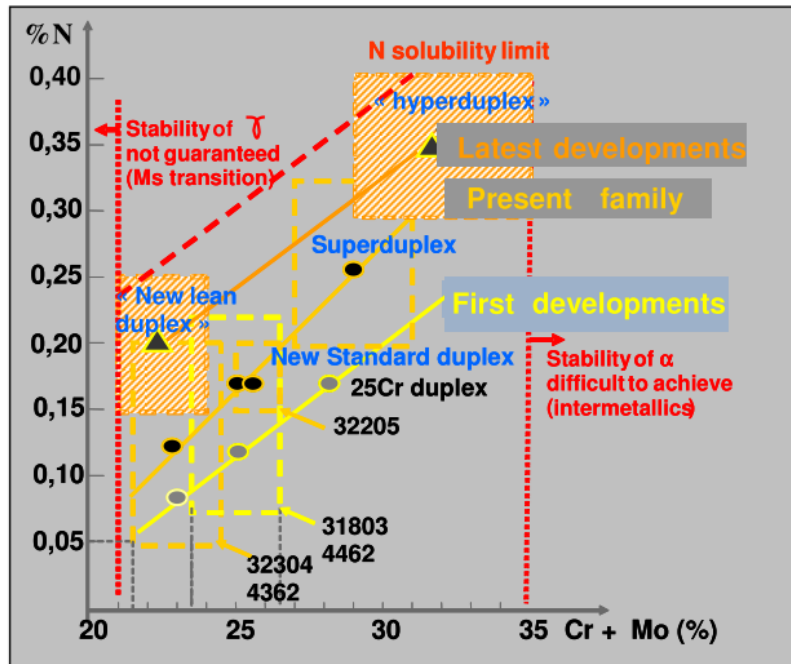


Figura 2. 18. Contenido de nitrógeno en las diferentes familias de aceros inoxidables dúplex [45]

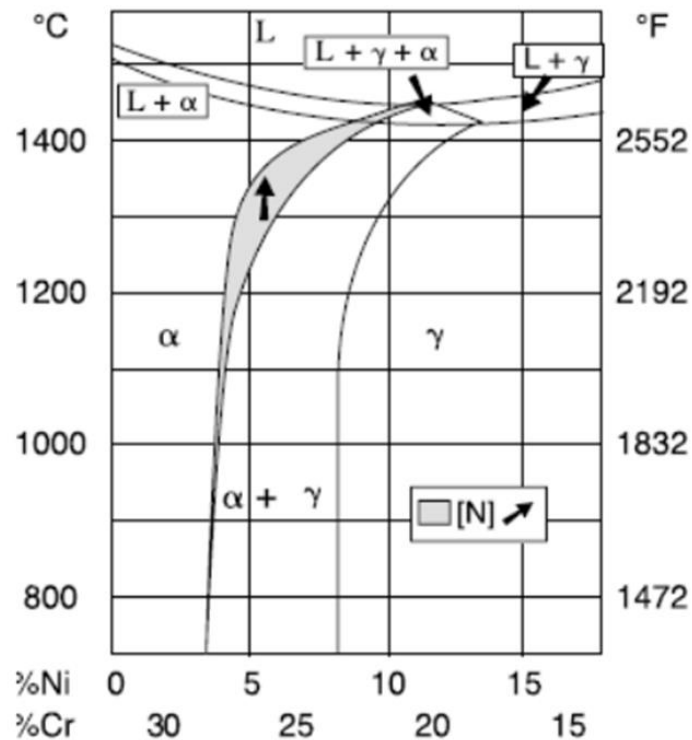


Figura 2. 19. Sección del diagrama ternario Fe-Cr-Ni: Efecto de la adición de nitrógeno en la estabilización de la austenita (desplaza línea de la ferrita a temperaturas superiores) [43]

Níquel

El níquel es un estabilizador de fase austenita, eso quiere decir que la adición de este elemento a una aleación base hierro promueve un cambio en la estructura cristalina de aceros inoxidable de una estructura cúbica centrada en el cuerpo, como presenta la ferrita, a una estructura cúbica centrada en las caras, como es la austenita, FCC. Este efecto se esquematiza en la Figura 2. 20.

Los aceros inoxidables ferríticos o no contienen Ni o está presente en cantidades muy pequeñas. Sin embargo los DSS, contienen una cantidad intermedia de níquel que va desde 4 a 7 %, y los aceros inoxidables austeníticos de la serie 300, contienen como mínimo un 8%. La adición de níquel retrasa la formación de fases intermetálicas perjudiciales en aceros inoxidables austeníticos, pero es menos eficaz que el nitrógeno.

La estructura FCC de la austenita es la responsable de la excelente tenacidad de los aceros inoxidables austeníticos. La presencia de esta fase en cantidades próximas al 50% aumenta de manera considerable la tenacidad de

los dúplex, si se los compara con los inoxidables ferríticos [42].

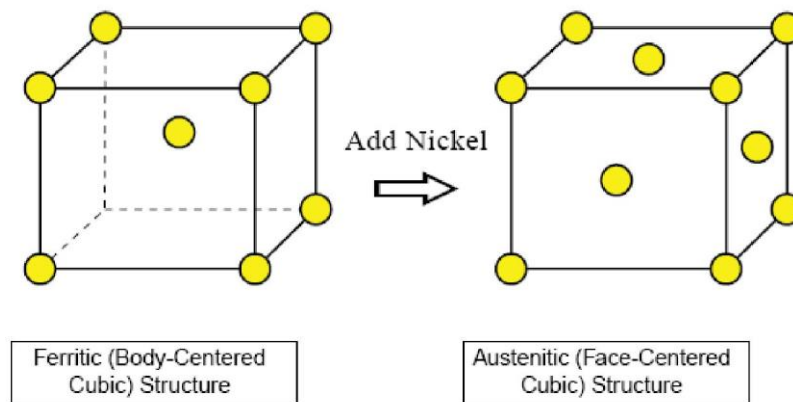


Figura 2. 20. La adición de níquel (al menos un 8%) promueve un cambio de estructura cristalina de BCC a FCC [42]

Al aumentar el contenido en níquel cambia la microestructura de un acero, como se puede observar en la Figura 2. 21, en donde se aprecia la evolución desde la microestructura ferrítica (izquierda), a microestructura dúplex (centro) y, posteriormente, a microestructura austenítica (derecha) con el aumento el porcentaje de níquel en el acero.

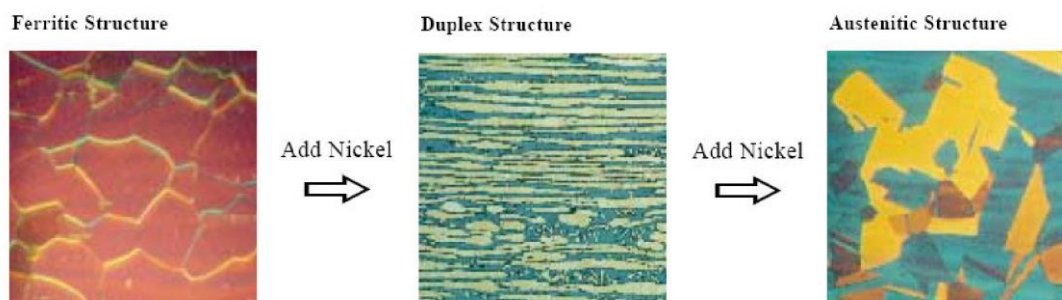


Figura 2. 21. Aumentar el contenido en níquel cambia la microestructura de un acero ferrítico (izquierda) en un acero dúplex (centro) y en un acero austenítico (derecha) [42]

2.3.2. Otros Elementos Aleantes

Aparte de los elementos principales detallados, existen otros elementos de aleación que modifican las propiedades de los aceros inoxidable dúplex, y se comentan a continuación.

Silicio

El silicio es un elemento alfégeno que actúa de manera similar al cromo en la estructura de los DSS, Otorga un efecto beneficioso a los aceros frente a la resistencia a corrosión por picaduras [67].

En su artículo “A study on the applicability of Si in low-Mo duplex stainless steel weld metals to improve the corrosion resistance”, S. Kim et al. [65] analizan cómo la adición de porcentajes entre el 1,5-2% de Si en aceros inoxidable dúplex de bajo contenido en Mo (lean dúplex) soldados mejora su resistencia a corrosión. Ello es debido a la formación de SiO_2 que actúa como una barrera que evita la difusión de iones agresivos.

Además, hay que tener en cuenta que el Si ni contribuye a la formación de fases intermetálicas ricas en molibdeno ni provoca una reducción de la tenacidad a baja temperatura en el material [65].

Manganeso

En los aceros inoxidable dúplex el manganeso, junto con el Ni y el N, estabilizan la fase austenita, permitiendo obtener un balance de fases ferrita-austenita alrededor del 50%. Este elemento contribuye a aumentar la dureza y resistencia del acero, y en los aceros inoxidable lean dúplex se emplea como sustituto del Ni, abaratando la aleación. Hay que señalar, sin embargo, que el Mn no es tan efectivo como el Ni para la pasivación superficial de los aceros inoxidable de forma que, los aceros inoxidable lean dúplex, enriquecidos en manganeso, poseen una resistencia inferior frente a la corrosión que los aceros inoxidable dúplex estándar.

Uno de los propósitos principales en la adición de Mn a los aceros inoxidable dúplex es el aumento de la solubilidad del N, elemento altamente gammágeno, y con una probada influencia positiva en la resistencia a corrosión por picaduras del material [68], [69].

Wolframio

Las adiciones de W estabilizan la fase sigma a altas temperaturas. Los grados con contenidos de W en su aleación, requieren mayores temperaturas de recocido de solubilización. Claramente, tras largos tiempos de tratamiento isotérmico, la cantidad de fase sigma es inferior en un acero inoxidable dúplex con adiciones de W+Mo, si se compara con uno con una cantidad equivalente de Mo. Es decir, la sustitución de Mo por W, disminuye el porcentaje de fase sigma tras tratamientos térmicos prolongados. Este hecho se justifica debido a una menor difusión de los grandes átomos de W en el material [45], [70].

Cobre

Las adiciones de cobre permiten mejorar la resistencia a corrosión en ácidos reductores. Aleado junto al W, permite mejorar la resistencia a corrosión por picaduras [71]. Asimismo, se ha empleado el cobre como aleante para propiedades antibacterianas en aceros inoxidables dúplex [8].

Niobio y Titanio

El niobio y el titanio mejoran la resistencia a todas las formas de corrosión, incluso la corrosión intergranular. Son elementos estabilizadores de los carburos, permitiendo al cromo quedarse en solución [72].

Plata

Y. Sheng-Min et al. [8], [9] han caracterizado un acero inoxidable dúplex 2205 con un 0,2% de plata, demostrando sus propiedades antibacterianas en la aplicación de éste como material para maquinaria de procesamiento de alimentos.

Dado que una de las principales propiedades de los aceros inoxidables dúplex, que los hace de gran interés para múltiples aplicaciones, es su resistencia a corrosión por picaduras, se muestra en el diagrama de la Figura 2. 22 la influencia de cada elemento de aleación en la resistencia a corrosión por picaduras de un acero inoxidable dúplex.

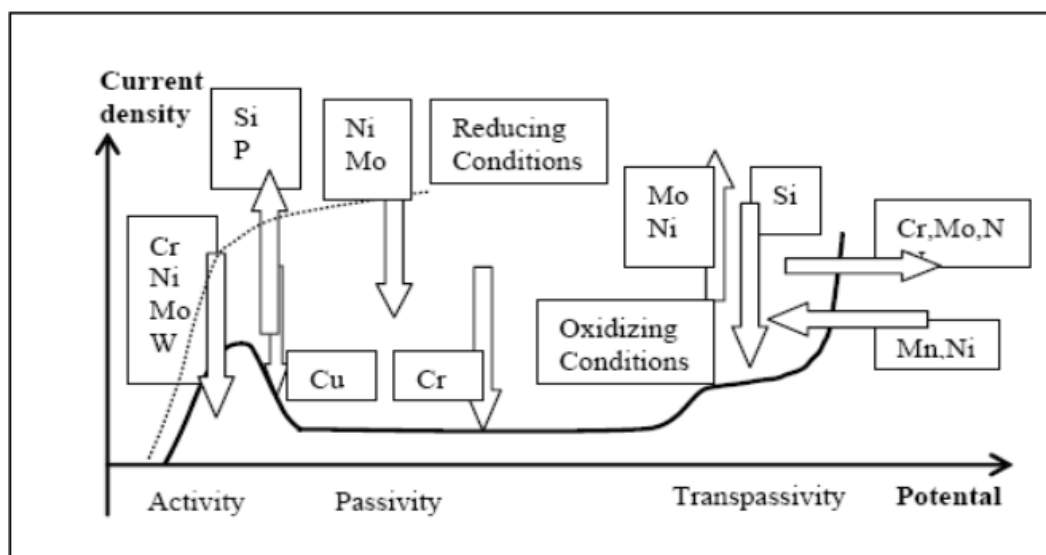


Figura 2. 22. Influencia de los distintos aleantes de un acero inoxidable dúplex en su resistencia a corrosión por picaduras [44]

En la región activa de la curva de la Figura 2. 22, se muestra como adiciones de Cr, Ni, Mo y W tienen efectos favorables disminuyendo el valor de la corriente crítica de pasivación, mientras que el Si y el P presentan un efecto negativo. El Cu presenta un efecto positivo en esta región.

En la región pasiva las adiciones de Ni y Mo presentan un efecto beneficioso en ambientes reductores, mientras que la adición de Cr mejora la formación de la capa pasiva en ambientes oxidantes.

Asimismo, el N, Cr y Mo provocan un aumento del valor del potencial de picadura (región pasiva a transpasiva) aumentando la resistencia a corrosión por picaduras del material.

2.4. Microestructura de los Aceros Inoxidables Dúplex

La composición química de los aceros inoxidables dúplex condiciona qué tipo de procesos de envejecimiento pueden experimentar cuando se someten a un tratamiento térmico, y, por ende, la microestructura obtenida. Los procesos de envejecimiento, generalmente, conllevan un endurecimiento y una fragilización del material en un amplio intervalo de temperaturas y tiempos de exposición, por la precipitación de una serie de fases minoritarias, y la formación de compuestos intermetálicos en los límites de grano fundamentalmente [73].

2.4.1. Ferrita y Austenita

Los aceros inoxidable dúplex (austeno-ferríticos) se caracterizan, desde un punto de vista microestructural, por estar constituidos por una estructura bifásica compuesta por granos de ferrita, denominada α o δ , y austenita, denominada γ , en proporciones variables entre el 30 % y el 70 % respectivamente [73]. Sin embargo, es habitual considerar que los aceros inoxidable dúplex tienen cantidades aproximadamente iguales de ferrita y austenita favoreciéndose ligeramente, en la actualidad, la austenita para mejorar la tenacidad y el procesado del material [42].

La proporción de fases depende principalmente de la composición química de la aleación y de la historia termomecánica del material.

Las excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a corrosión bajo tensión y por picaduras de estos materiales se deben a factores de equilibrio entre composición química y estructura, así como al equilibrio de las fases que lo componen.

Contenidos elevados de ferrita pueden reducir la resistencia del material a la corrosión, ya que puede experimentar transformaciones microestructurales cuando se somete el material a tratamientos térmicos, provocando la aparición de fases no deseadas. La facilidad de transformación de la ferrita se debe a la elevada velocidad de difusión de los elementos aleantes en el empaquetamiento cristalino BCC, del orden de 100 veces mayor que en la fase austenita. Este hecho, unido a que la solubilidad de determinados elementos como cromo, molibdeno, cobre, nitrógeno, carbono y wolframio decrece con la temperatura, provoca que la fase ferrita sea promotora de la formación de fases secundarias. En tal caso, tendrá lugar una disminución de la resistencia a la corrosión del material, afectando a sus propiedades mecánicas [73].

2.4.2. Fases Secundarias e Intermetálicos

Además del equilibrio de fases, existe un segundo problema importante con los aceros inoxidable dúplex: la formación de fases intermetálicas perjudiciales a temperaturas elevadas. Las fases sigma (σ) y chi (χ), por ejemplo, se forman en aceros inoxidable con alto contenido de cromo y de molibdeno,

precipitándose, preferentemente, en el límite de grano α - α o α - γ y creciendo hacia el interior de la fase ferrita [42].

En la Figura 2. 23 se observa un diagrama temperatura-tiempo-transformación que muestra las diferentes fases que pueden aparecer en un acero inoxidable dúplex estándar, cuando es sometido a un tratamiento térmico determinado. En este diagrama se pueden apreciar dos zonas perfectamente diferenciadas:

1. Entre 875 y 1325 K, en donde se favorece la precipitación de austenita secundaria, fase sigma, fase chi, fase R, carburos y nitruros.
2. Entre 575 y 875 K, en donde se favorece la formación de fases G, π , ϵ , y fase alfa prima (α').

En la Figura 2. 24 se presenta la curva temperatura-tiempo-transformación de los precipitados concretos para un acero inoxidable superdúplex 2507 similar al empleado en esta Tesis Doctoral.

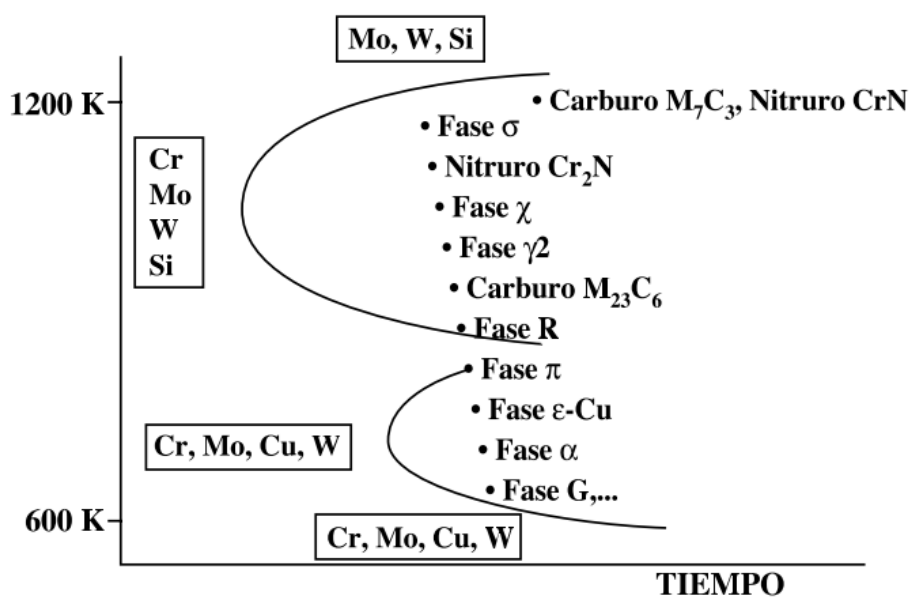


Figura 2. 23. Diagrama Temperatura-Tiempo-Transformación. Posibles precipitados en aceros inoxidables dúplex [73]

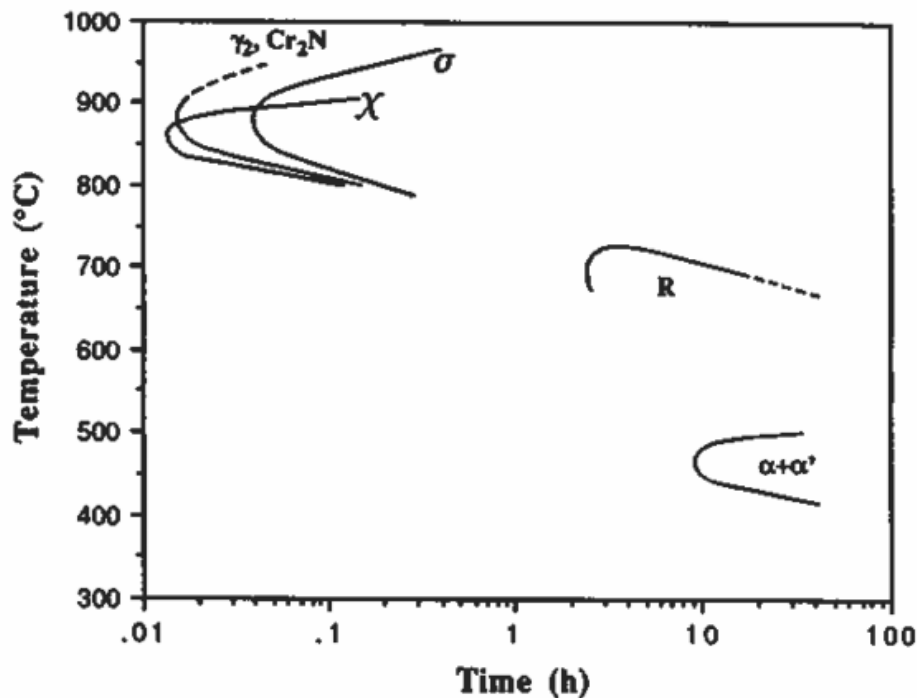


Figura 2. 24. Diagrama Temperatura–Tiempo–Transformación para los precipitados observados en el acero inoxidable súper dúplex 2507 [74]

A continuación se describen con detalle las fases secundarias más importantes:

Fase Sigma (σ)

Es la fase secundaria más importante debido a su elevada proporción respecto al resto de las fases secundarias que pueden formarse y, de ahí, su influencia en las propiedades del material [73].

La fase sigma es un compuesto intermetálico rico en Cr y Mo; se forma en los aceros inoxidables dúplex cuando se exponen a temperaturas entre los 600°C y los 900°C [5], [26], incluso, durante periodos de tiempo cortos. En los aceros inoxidables superdúplex aumenta la susceptibilidad a la formación de esta fase, debido al aumento del porcentaje de Cr y Mo en su composición química, con respecto a los aceros dúplex estándar [74]. La precipitación de esta fase provoca efectos dañinos en las propiedades mecánicas y de resistencia frente a la corrosión del material e, incluso, un porcentaje bajo de fase sigma (inferior al 1%) puede afectar de forma significativa éstas propiedades [5], [22], [75]–[77].

Esta fase secundaria dura y frágil, no magnética y de estructura tetragonal [78], tiende a precipitar o nuclear de forma preferente en los límites de las fases austenita/ferrita y ferrita/ferrita, creciendo o propagándose, posteriormente, hacia la fase ferrita. Presenta diferentes morfologías en función de los tratamientos térmicos aplicados [25], [26]. En la Figura 2. 25 se puede observar la presencia de fase sigma precipitada en la microestructura ferrítico-austenítica de un DSS.

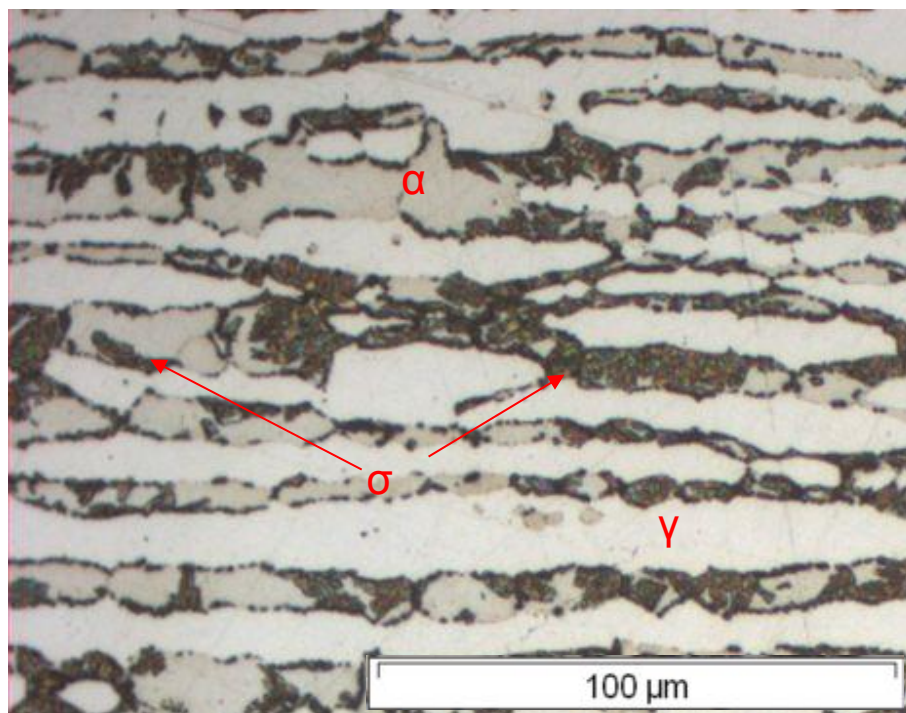
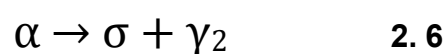


Figura 2. 25. Fase sigma presente en la microestructura de un acero inoxidable dúplex

La precipitación de la fase sigma también está relacionada con la deformación plástica que experimenta el material, por ejemplo durante el proceso de laminación en caliente que se puede realizar a temperaturas entre los 800-900 °C. [73].

La fase sigma se forma a través de la siguiente reacción eutectoide [30], [79], [80]:



En esta reacción, la fase ferrita se transforma en fase sigma y austenita secundaria, de la que se hablará más adelante.

Fase Chi (χ)

La fase intermetálica chi precipita en los aceros inoxidables dúplex en el rango de temperaturas de precipitación de la fase sigma.

Su nucleación, frecuentemente, tiene lugar en la interfase ferrita/austenita y ferrita/ferrita, y propaga hacia la matriz ferrítica. La fase χ , como la fase σ , es frágil y dura, mermando las propiedades mecánicas del material [78]. En los aceros inoxidables dúplex aparece en cantidades muy inferiores a las de la fase sigma [74].

Esta fase es un compuesto intermetálico de estructura cúbica centrada en el cuerpo, con una estequiometría tipo $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ [63], (que puede variar hasta $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_3\text{Ti}_7$ [78]). Ésta fase se diferencia principalmente de la fase sigma por su mayor contenido en molibdeno [32], [63], [78], [81], [82]. Numerosos autores han asociado la precipitación de la fase chi con la posterior precipitación de fase sigma. Esta última se formaría a partir de la fase chi, consumiéndola [5], [78], [80].

El efecto que provoca la fase chi sobre las propiedades del material es difícil de cuantificar, debido a que suele coexistir con la fase σ y su proporción respecto a ésta es muy baja [73]; sin embargo, algunos autores como, M. A. Domínguez-Aguilar et al.[83] indican que, en ambientes con presencia de cloruros, se favorece la formación de picaduras en las zonas con fase chi, debido a que en las zonas colindantes a ésta, la reducción de molibdeno es superior a la que existe en las zonas limítrofes a la fase sigma.

La fase chi se forma a partir de la ferrita, a través de la siguiente reacción [79]:



Carburo tipo M_7C_3

Este tipo de precipitado suele observarse sobre todo en los DSS con elevado contenido en carbono y, por ello, tiene menor impacto en los aceros inoxidables dúplex actuales, con menor contenido en carbono. Habitualmente precipitan en la interfase α/γ , entre 950 y 1050°C. Este precipitado no afecta a las propiedades mecánicas del material, si tiene lugar de una forma dispersa y poco abundante [73].

Carburo tipo $M_{23}C_6$

Precipita en el rango de 450 a 650°C, aproximadamente, con elevadas cinéticas, requiriendo menos de un minuto para formarse a 800°C. Se sitúa, predominantemente, en los límites de grano y, en menor proporción, dentro de los granos de ferrita o austenita [73]. Estos precipitados son considerados por algunos autores como puntos de nucleación de fase σ [73], [84].

Los carburos presentan una menor importancia en los aceros inoxidables superdúplex comparados con los tradicionales, debido a su bajo contenido en carbono. La clásica corrosión intergranular, similar a la de los aceros inoxidables austeníticos, causada por precipitación de carburos y, asociada a una reducción de cromo en los límites de grano, es muy improbable en los modernos aceros inoxidable superdúplex [74].

Nitruros de cromo Cr_2N y CrN

El aumento del uso de nitrógeno como elemento aleante provoca la precipitación de nitruros de cromo del tipo Cr_2N en el intervalo de temperaturas de 700-900 °C en los DSS.

El nitrógeno está implicado en la formación de diferentes fases secundarias, ya que, al aumentar la temperatura, incrementa la solubilidad de éste en la fase ferrita y, al disminuir rápidamente la temperatura de ésta, queda sobresaturada en nitrógeno, lo que provoca la precipitación intergranular de Cr_2N [73].

Los nitruros de cromo nuclean en los límites de fase austenita-ferrita o ferrita-ferrita. Estas partículas precipitan antes que las fases chi y sigma, actuando como puntos de nucleación favorables a la fase chi, en primer lugar, y fase sigma posteriormente [32], [78].

Existen diferentes morfologías de precipitados de Cr_2N , puesto que tanto la morfología como la composición química de los nitruros pueden variar durante su precipitación [85]. N. Sathirachinda et al. [86]. diferencian entre tres tipos de morfologías, punteados, circulares y aciculares sugiriendo la posibilidad de distintas estructuras cristalográficas en los nitruros de cromo precipitados en el material (por ejemplo, CrN cúbico y Cr_2N hexagonal).

Otros autores como J. Y. Maetz et al. [87] describen cómo la morfología de los nitruros de cromo evoluciona de partículas alargadas aisladas a una capa continua a lo largo de la frontera entre fases tras largos periodos de tratamiento térmico

J. O. Nilsson [74] señala que los nitruros del tipo Cr_2N pueden precipitar de forma intragranular, debido a un enfriamiento rápido después de un tratamiento térmico a alta temperatura, a causa de la supersaturación de nitrógeno en la fase ferrita. En ese caso particular, partículas alargadas de Cr_2N precipitan en aquélla. La precipitación de Cr_2N de forma intergranular se produce en tratamiento isotérmico entre los $700\text{-}900^\circ\text{C}$, formándose tanto en las fronteras α/α como α/γ . Mientras el Cr_2N parece ser el nitruro de cromo predominante, el CrN ha sido observado en la ZAT de soldaduras del acero inoxidable dúplex SAF 2205; sin embargo, en este caso no se observaron efectos adversos en las propiedades de tenacidad y resistencia a corrosión del material [74].

Austenita secundaria (γ_2)

Su formación tiene lugar mediante la descomposición de la ferrita inicial en austenita secundaria. A través de este procedimiento de transformación provoca una disminución de hasta un 70 % en el contenido de ferrita inicial. La fase γ_2 puede formarse con relativa facilidad al aplicar al material tratamientos térmicos diversos, ya que los mecanismos de formación pueden ser muy variados. El intervalo de temperaturas en que suele aparecer esta fase es de 650°C a 900°C [73]. Se diferencian hasta tres mecanismos a través de los cuales puede precipitar la austenita secundaria [73], [74].

El principal es la reacción eutéctode en la que la ferrita se descompone en austenita secundaria y fase σ , facilitada por la rápida difusión a través de

las fronteras α/γ . La fase ferrita queda desestabilizada por la formación de la fase sigma, reduciéndose el contenido de Cr y Mo en la ferrita colindante. Se ha comprobado que esta austenita secundaria es pobre en cromo, particularmente cuando precipitan simultáneamente Cr_2N , lo cual explica por qué el ataque por corrosión por picaduras puede ocurrir en estas zonas, incluso cuando el porcentaje de fase sigma precipitado puede considerarse despreciable [74].

Fase alfa prima (α')

Esta fase aparece entre 300-525 °C. Su formación está asociada a la aparición previa de Cr_2N . La descomposición a baja temperatura de la ferrita de un acero inoxidable dúplex, da como resultado su transformación en una fase rica en cromo y demás elementos aleantes presentes en el material, denominada alfa prima (α') y otra fase α , enriquecida en hierro [73].

Fase R

Precipita en los aceros inoxidables dúplex en el rango de 550-700°C. Se trata de un compuesto intermetálico rico en molibdeno con estructura cristalográfica trigonal. Presenta una composición aproximada de 30%Fe, 25%Cr, 6%Ni, 35%Mo y 4%Si. Provoca una reducción de la resistencia a la corrosión por picadura y tenacidad del material [74].

Fase π

Esta fase contribuye, al igual que la fase R, a la reducción de la resistencia a corrosión por picaduras y tenacidad del material. Se ha observado en soldaduras del acero inoxidable dúplex 22Cr-8Ni-3Mo, envejecido isotérmicamente a 600°C. Su composición aproximada es de 28%Fe, 35%Cr, 3%Ni y 34%Mo. Presenta una estructura cristalina cúbica [74].

Fases menos comunes

En los aceros inoxidables dúplex ricos en Cu, se han observado partículas de cobre, aunque algunas veces su detección es algo ambigua, ya que el cobre y la fase austenita presentan ambos una estructura cúbica centrada en las caras y exhiben la relación de Kurdjumov-Sachs [74].

Otra fase inusual en los aceros inoxidable dúplex es la fase ζ , aunque aún se requiere profundizar en su investigación para determinar el efecto que provoca en las propiedades del material [74].

2.4.3. Esquema de formación de fases

Como se ha mencionado, la formación de la fase sigma, que es la fase más perjudicial en cuanto a propiedades mecánicas y de resistencia a corrosión del material por su mayor porcentaje volumétrico respecto a las otras fases, se debe a la reacción eutéctode indicada anteriormente en la reacción 2.6, en la que la ferrita se descompone en fase sigma y austenita secundaria.

Como otros autores señalan [63], esta reacción simplificada se puede ampliar con la formación de otras fases, además de la fase sigma, añadiendo otros factores como la formación de carburos, nitruros y la fase chi.

En el acero UNS S32760 destaca principalmente la descomposición de la ferrita en austenita secundaria, nitruros de cromo (que actúan como nucleantes de las fases ferrita y chi), fase chi (que se forma previamente a la fase sigma) y, finalmente, la fase sigma, asociada a la formación de la fase chi [63].



K. Lee et al. [84] señalan el diagrama de formación de fases para el acero UNS S2205, Figura 2. 26:

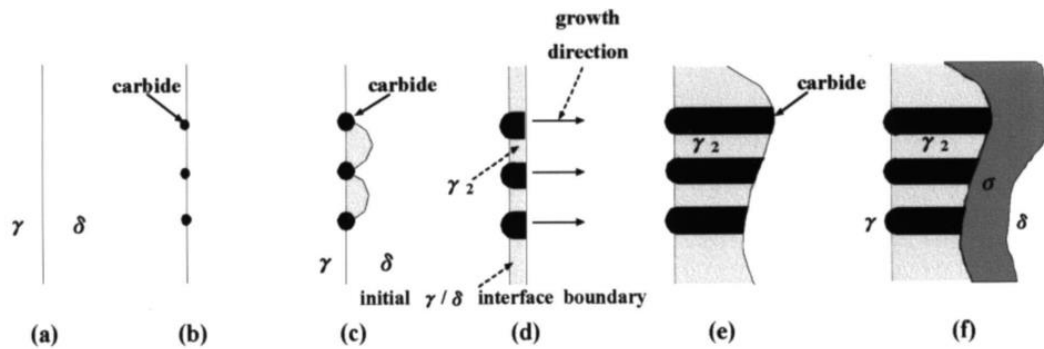


Figura 2. 26. Esquema de formación de fases secundarias en el acero inoxidable dúplex 2205 [84]

En ella se observa cómo los carburos de cromo precipitados intergranularmente en las fronteras ferrita/austenita actúan como nucleantes para la fase sigma, formándose la fase austenita secundaria previamente entre los carburos de cromo.

2.5. Propiedades mecánicas de los aceros inoxidables dúplex

2.5.1. Introducción

En este apartado se recopilan las propiedades mecánicas de los principales aceros inoxidables dúplex y se analiza cómo la aparición de las fases secundarias estudiadas en anteriores capítulos, pueden afectar a estas propiedades.

Los valores de las propiedades mecánicas son una de las cualidades más ventajosas de los DSS. Estos aceros se emplean normalmente cuando se hace necesaria una combinación de propiedades tanto mecánicas como de resistencia a corrosión, frente a ambientes agresivos, por ejemplo en tanques químicos, plantas desalinizadoras, procesos químicos y petroquímicos, tuberías del sector petroquímico y gasístico, etc. Las propiedades mecánicas de estos aceros son excelentes en un rango de temperatura entre los -50°C y 300°C [88].

Las propiedades mecánicas de los aceros inoxidables dúplex son superiores a las de aceros inoxidables ferríticos o austeníticos. En la Tabla 2. 9 se muestra una selección de los principales aceros inoxidables dúplex y sus propiedades mecánicas.

Tabla 2. 9. Propiedades mecánicas de los principales aceros inoxidable dúplex [51]

			Minimum values, according to EN 10088		
			P	H	C
LDX 2101[®]					
Proof strength	R _{p0.2}	MPa	450	480	530
Tensile strength	R _m	MPa	650	680	700
Elongation	A ₅	%	30	30	30/20 ¹
Hardness	HB				
2304					
Proof strength	R _{p0.2}	MPa	400	400	450
Tensile strength	R _m	MPa	630	650	650
Elongation	A ₅	%	25	20	20/20 ¹
Hardness	HB				
EDX 2304^{™*}					
Proof strength	R _{p0.2}	MPa	420 [*]	500 [*]	500 [*]
Tensile strength	R _m	MPa	630 [*]	690 [*]	690 [*]
Elongation	A ₅	%	25 [*]	25 [*]	25 [*]
Hardness	HB		290 [*]	290 [*]	290 [*]
LDX 2404^{®**}					
Proof strength	R _{p0.2}	MPa	480	550	550
Tensile strength	R _m	MPa	680	750	750
Elongation	A ₅	%	25	25	25/20 ¹⁾
Hardness	HB max		290	290	290
2205					
Proof strength	R _{p0.2}	MPa	460	460	500
Tensile strength	R _m	MPa	640	700	700
Elongation	A ₅	%	25	25	20/20 ¹
Hardness	HB				
2507					
Proof strength	R _{p0.2}	MPa	530	530	550
Tensile strength	R _m	MPa	730	750	750
Elongation	A ₅	%	20	20	20/20 ¹
Hardness	HB				

P = hot rolled plate H = hot rolled coil and sheet C = cold rolled coil and sheet

*Mechanical properties according to NORSOK Material Data Specification MDS-D35.

**Mechanical properties according to next revision of EN 10088-2 (to be published end of 2013).

¹Refers to A80 for gauges less than 3 mm. ²HRB (Rockwell B-scale). ³A_{B0}.

Impact toughness.

Minimum values according to EN 10028, transverse direction, J

Table 3

	LDX 2101 ^{®*}	2304	LDX 2404 ^{®**}	2205	2507
20°C	60 (80 ¹)	60	60	60	60
-40°C	27 (50 ¹)	40	40	40	40

*Values from internal standard, AM 611. **Values from internal standard, AM 641. ¹For cold rolled 0.5-6.4 mm and hot rolled 3.0-10.0 mm, according to EAM-0045-01/2012/01.

2.5.2. Influencia de las fases secundarias en las propiedades mecánicas de los aceros inoxidables dúplex

Estas propiedades mecánicas de los DSS pueden verse gravemente mermadas, debido a la precipitación de fases secundarias indeseables, cuando los aceros inoxidables dúplex son sometidos a tratamientos a elevada temperatura, Esto puede provocar una importante reducción de las propiedades mecánicas del material, es especial de su resistencia a impacto [88]. El efecto de estas fases secundarias, tales como la fase chi, sigma y carburos y nitruros de cromo ha sido ampliamente estudiado [15]–[17], [19], [85].

De estos compuestos intermetálicos, la fase sigma es el de importancia más relevante, debido a su mayor porcentaje volumétrico, provocando pérdida de ductilidad y resistencia a impacto en el material, aumentando su dureza, tal como reflejan los estudios de numerosos autores [20]–[22], [24].

G. Fargas et al. [89].estudiaron la influencia de porcentajes de fase sigma elevados, (14-16%) en un acero inoxidable E.N. 1.4462 (2205), observando un fuerte endurecimiento y fragilización del material, con una gran reducción de la resistencia al impacto.

M. Martins y L. C. Casteletti [90]. Llegan a las mismas conclusiones, estudiando porcentajes de fase sigma que van desde el 3% a un 50% en un acero inoxidable superdúplex ASTM A 890/A 890M Gr6A (2507). Los autores señalan que el endurecimiento y pérdida de resistencia a impacto del material no son irreversibles, pues con un tratamiento térmico, por encima de los 1060°C, es posible recuperar las propiedades del material totalmente. Ello es debido a la eliminación total de la fase sigma, recuperando el porcentaje de ferrita inicial del material.

J. O. Nilsson y A. Wilson [5], han observado una substancial pérdida de resistencia a impacto en el acero inoxidable superdúplex SAF 2507 con porcentajes de fase sigma que van del 4% al 25%. En su estudio, el material pasa de un valor de 240 J de resistencia a impacto a tan sólo 27 J con un porcentaje volumétrico de un 4% de fase sigma en la microestructura del material, mientras que para un 25% se reduce a unos 5 J. Esta pérdida se

resistencia a impacto se registra en el material sometido a tratamiento térmico de envejecimiento en horno en el rango de temperaturas de 800-1000°C. Los autores no apreciaron fragilización para tratamientos superiores a los 1000°C o inferiores a los 800°C.

S. Topolska y J. Labanowski [88] han determinado la influencia de porcentajes entre el 4% y el 14% de fase sigma en aceros inoxidables dúplex (2205) y superdúplex (2507), observando una mayor tendencia a la fragilización debida a la fase sigma en el acero superdúplex, empleando para ello ensayos de resistencia a impacto.

El análisis fractográfico en el MEB de las superficies de fractura del acero súperduplex 2507 permite observar el aumento de la fragilidad del material conforme aumenta en porcentaje volumétrico de fase sigma en éste, pasando de roturas dúctiles, por coalescencia de microhuecos, a roturas más frágiles, mixtas, coalescencia de microhuecos y cuasi-clivaje y, para altos porcentajes de fase sigma, roturas completamente frágiles con gran presencia de fisuras secundarias (Figura 2. 27) [88]. Este hecho ha sido también observado en el artículo de M. V. Biezma et al. [37] donde se analiza la fractografía tras ensayo de resistencia a impacto en un acero UNS 32205 (2205) con diferentes porcentajes de fase sigma en su microestructura.

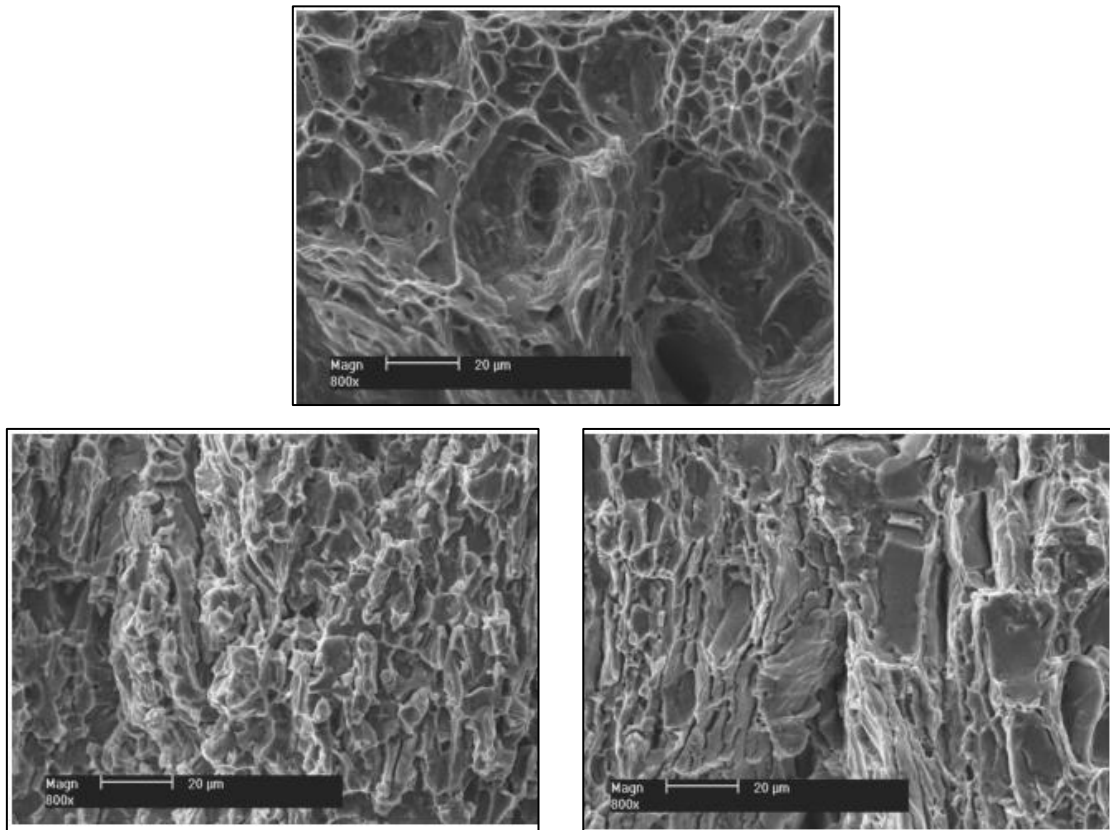


Figura 2. 27. Superficies de fractura de un acero súperduplex observadas al SEM: a) Fractura dúctil por coalescencia de microhuecos; b) Fractura mixta tipo clivaje con presencia de pequeñas áreas con fractura por coalescencia de microhuecos; c) Fractura frágil [88]

La mayoría de la literatura observada se refiere a porcentajes volumétricos medio-altos de fase sigma, desde 3-5% a 20-50%. Los efectos de estos porcentajes de fase sigma sobre las propiedades mecánicas del material han sido ampliamente estudiados, principalmente en chapa de acero inoxidable dúplex. Sin embargo, se ha detectado la necesidad de evaluar cómo porcentajes de fase sigma bajos, como máximo 1% en la microestructura de los DSS, afectan a estas propiedades.

Algunos autores como M. Pohl et al. [25], han estudiado en un acero inoxidable dúplex 1.4462 (2205), la influencia de bajos porcentajes de fase sigma en volumen, 0,5%, 0,7% y 1,3%. En este caso los autores han observado una caída de resistencia al impacto, de los 322 J iniciales del material sin fase sigma a 100J con tan sólo un 0,5% de fase sigma, y una reducción por debajo de los 100J (límite mínimo de resistencia a impacto del material según la norma

DIN EN 10088-3) con un 0,7% de volumen de fase sigma en el material (para muestras tratadas a 850°C).

Estos autores han determinado también un aumento del límite elástico del material con el aumento del porcentaje de fase sigma, en el ensayo de resistencia a tracción. Este aumento está asociado al endurecimiento que experimenta el material, provocado por los precipitados de fase sigma [25].

Sin embargo, la propiedad mecánica más influenciada por el porcentaje de fase sigma es, tal y cómo se ha observado en la literatura existente, la resistencia a impacto del material. Esto lo hace un parámetro de interés a la hora de evaluar la calidad del material mediante ensayos destructivos en relación a la presencia de fase sigma, tal como se indica en la norma ASTM A 923-3.

2.6. Resistencia a la corrosión localizada de los aceros inoxidables

Tal y cómo se ha mencionado en apartados anteriores, una de las principales características de los aceros inoxidables dúplex es su resistencia a la corrosión localizada.

Por definición, la corrosión localizada es un fenómeno que ocurre cuando se produce una significativa disolución anódica en una zona restringida de la superficie del acero, dejando el resto de la superficie protegida por la capa pasiva protectora. Por lo tanto, se ha producido una ruptura local de la capa pasiva que puede llevar finalmente a una perforación del componente metálico [44].

2.6.1. Principales mecanismos de corrosión localizada

Se pueden diferenciar dos mecanismos de corrosión localizada, la corrosión por resquicio (*crevice corrosion*) y la corrosión por picadura (*pitting corrosion*). En ambos, se pueden distinguir dos etapas: una inicial de formación y una etapa de propagación así como se puede producir un mecanismo de repasivación, que restituye la capa protectora del material, terminando el proceso de corrosión. La corrosión localizada puede, en este caso, producirse

de nuevo en una zona idéntica a la dañada inicialmente o en otra zona del material.

Ambos mecanismos, picaduras y corrosión por resquicio, son fenómenos locales y dependientes de diversos factores: potencial, pH, temperatura, gradientes químicos modificados por la disolución anódica y propiedades del acero (composición química, precipitación de fases, etc.).

La Figura 2. 28 ilustra las principales reacciones que gobiernan el mecanismo de corrosión por picaduras. Las picaduras empiezan en una inclusión externa, y la disolución anódica comienza a producirse en el microresquicio de la inclusión, desarrollándose tras la disolución o extracción de la inclusión. De esta forma, se produce un par galvánico y una disminución del pH en el interior de la microcavidad [44].

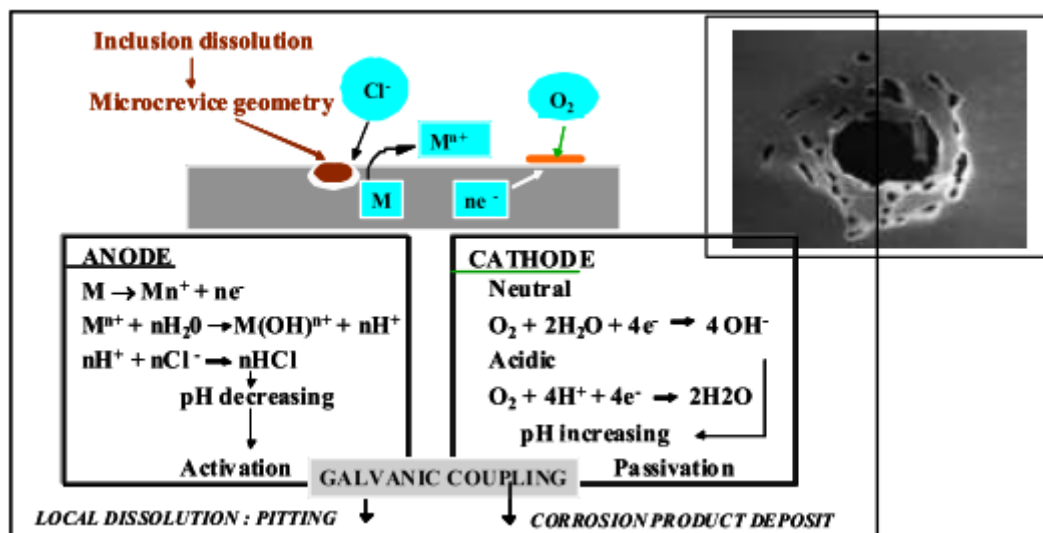


Figura 2. 28. Mecanismos de iniciación y propagación de corrosión por picadura [44]

Por otro lado, la corrosión por resquicio ocurre en zonas confinadas donde existe un hueco entre dos componentes sobrepuestos, tales como bajo una junta, bajo depósitos, como puede ser polvo por ejemplo, en estructuras soldadas con falta de penetración en la soldadura, bajo óxidos superficiales no adheridos, etc.

En esa área local se produce un estancamiento de pequeñas cantidades de electrolito y el oxígeno presente en la zona ocluida se consume rápidamente

por la reacción catódica. Como resultado, sólo existe la reacción anódica en la zona del resquicio y la reacción catódica se produce cerca de esta zona, sobre la superficie metálica, tal como se puede observar en la Figura 2. 29. [44].

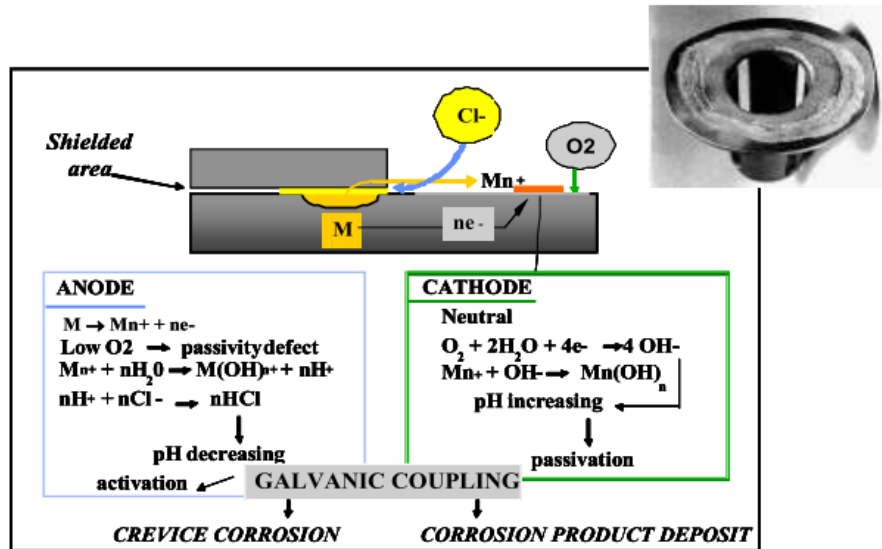


Figura 2. 29. Mecanismos de corrosión por resquicio del acero inoxidable en soluciones con presencia de cloruros [44]

En la Tabla 2. 10 se pueden observar los principales aceros inoxidables dúplex ordenados por familias de acuerdo a su índice de resistencia a corrosión por picaduras ($PRE_{N/W}$), teniendo en cuenta el efecto del N y el W. Éste índice es más elevado, conforme la resistencia a corrosión por picaduras del material es mayor, de forma que los aceros lean dúplex poseen un índice de resistencia a corrosión por picaduras entre 20-30, los estándar dúplex con un 22% de cromo alrededor de 35, los dúplex con un 25% de Cr entre 35-40, los superdúplex mayor de 40 (entre 40-50) y, por último, finalmente los hiperdúplex poseen un $PRE_{N/W}$ superior a 50.

Tal como se mencionó en apartados anteriores, estos índices vienen dados por las siguientes expresiones:

$$PRE_N = \%Cr + 1,3 (\%Mo) + 16 (\%N) \quad 2. 9$$

$$PRE_W = \%Cr + 1,3 (\%Mo + 0,5 (\%W)) + 16 (\%N) \quad 2. 10$$

El PRE_N representa la resistencia a corrosión por picaduras de un acero inoxidable con presencia de N en su composición química y el PRE_W de uno que además lleva adiciones de W.

Tabla 2. 10. Principales aceros inoxidables dúplex ordenados por familias según su índice de resistencia a corrosión por picaduras ($PRE_N - PRE_W$) [91]

UNS No.	EN No.	Designación	Elementos aleantes principales (% en peso)							PRE_N	PRE_W
			Cr	Ni	Mo	N	Cu	W	Other		
Primeros Dúplex											
S32900	1.4460	329	25	5,5	1,7	0,09	-	-	-	32,0	32,0
S31500	1.4124	3RE60	18,5	4,5	2,6	0,07	-	-	-	28,2	28,2
S32404	-	UR50	21	6,5	2,5	0,07	1,5	-	-	30,4	30,4
Grados Contemporáneos											
Lean dúplex; $PRE_{N/W} = 20-30$											
S32001	1.4482	19D	20	1,6		0,13	0,3	-	5 Mn	22,1	22,1
S32101	1.4162	LDX2101	21,5	1,5	0,3	0,22	0,3	-	5 Mn	26,0	26,0
S32202	1.4062	UR2202	22	2	0,3	0,2	0,2	-	-	26,2	26,2
S82011	-	ATI2102	21,5	1,5	0,3	0,22	-	-	2,5Mn	26,0	26,0
S32304	1.4362	2304	22,5	4,8	0,3	0,1	-	-	-	25,1	25,1
-	1.4655	-	23	4,5	0,3	0,1	2	-	-	25,6	25,6
S32003		ATI2003	21,5	3,5	1,8	0,18	-	-	-	30,3	30,3
Estándar dúplex con 22% de Cr; $PRE_{N/W} = 35$											
S82441	1.4462	LDX2404	24	3,6	1,6	0,27	-	-	3 Mn	34,0	34,0
S31803	1.4462	2205	22	5,3	2,8	0,16	-	-	-	34,0	34,0
S32205	1.4462	2205	22,3	5,7	3,2	0,18	-	-	-	35,7	35,7
Dúplex con 25% de Cr; $PRE_{N/W} = 35-40$											
S31200	-	44LN	25	5	2	0,15	-	-	-	34,0	34,0
S31260	-	DP3	25,2	7,2	3,2	0,14	0,5	0,3	-	38,2	38,5
S32506	-	SD40	25	6,5	3,3	0,17	-	-	-	38,6	38,6
S32550	1.4507	255	26	5,5	3	0,17	1,7	-	-	38,6	38,6
S32950	-	7Mo Plus	26,5	4,5	1,5	0,25	-	-	-	35,5	35,5
Superdúplex; $PRE_{N/W} = 40-50$											
S32520	1.4507	2507Cu	25	7	3,5	0,25	1,5	-	-	40,6	40,6
S32750	1.4410	2507	25	7	4	0,27	-	-	-	42,5	42,5
S32760	1.4501	Zeron 100	25,4	6,9	3,8	0,27	0,7	0,7	-	42,3	43,4
S32808	-	DP28W	27,5	7,7	1	0,35	-	2	-	36,4	39,7
S32906	1.4477	SAF2906	29	7	2,3	0,35	-	-	-	42,2	42,2
S39274	-	DP3W	25	7	3,2	0,26	0,5	2	-	39,7	43,0
S39277	-	AF918	25,5	7,3	3,8	0,26	1,7	0,9	-	42,2	43,7
Hiperdúplex; $PRE_{N/W} > 50$											
S32707	-	SAF 2707HD	27	6,5	4,8	0,4	-	-	1 Co	49,2	49,2
S33207	-	SAF 3207HD	32	7	3,5	0,5	-	-	-	51,6	51,6

Dado que la corrosión de un metal es un proceso electroquímico, es necesario aclarar los factores que intervienen en el proceso. A continuación se define el concepto de potencial de picadura de un acero inoxidable y su influencia en los procesos de corrosión.

2.6.2. Potencial de picadura

Al definir los principales mecanismos de corrosión localizada se han establecido como variables fundamentales y necesarias para que se origine y avance la picadura, la presencia de anión agresivo, su efecto de rotura local de la película pasiva y la posterior acidificación local por hidrólisis del interior de la cavidad. Sin embargo, siendo estas circunstancias necesarias, no son suficientes para que la picadura se mantenga activa, es decir, para que siga profundizando. Se requiere además que el material metálico opere a un potencial superior a un cierto valor crítico que se conoce como potencial de picadura (E_p). Por debajo del valor de este potencial, la picadura pierde su actividad. Este potencial depende de varios factores que se analizan a continuación.

- a) El tipo de anión agresivo: La Figura 2. 30 muestra el aumento del valor de densidad de corriente en el trazado de la curva de polarización anódica para el circonio en soluciones ácidas que contienen distintos aniones agresivos, concretamente Cl^- , Br^- , I^- . Se observa que el potencial al que se inicia la picadura, lo que se pone de manifiesto por un aumento en el registro de intensidad, tiene lugar a 0,40V, 0,65V y 0,95V respectivamente [92].

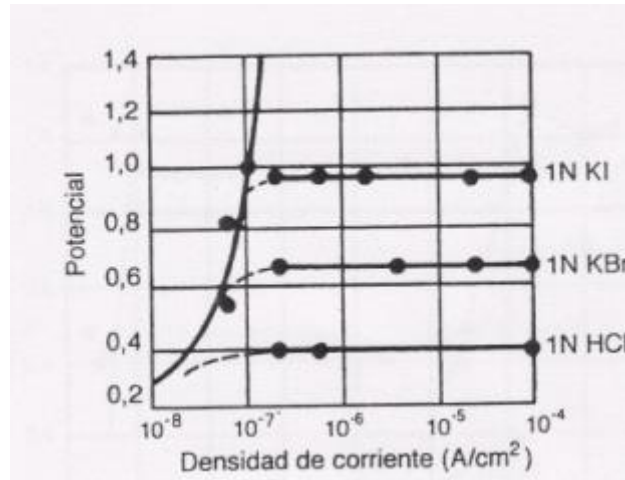


Figura 2. 30. Cambio en el potencial de inicio de picadura en circonio en contacto con soluciones ácidas conteniendo distintos halogenuros [92]

- b) La concentración de anión agresivo: La Figura 2. 31 muestra la influencia de la concentración de cloruros en el valor del potencial de picadura del acero inoxidable. En general, el potencial de picadura disminuye al aumentar la concentración del anión agresivo, en este caso del Cl⁻, como se observa en la Figura 2. 31 para las concentraciones de 0,1% de NaCl, 1,0% de NaCl y 10% de NaCl.

La relación matemática aceptada que relaciona el valor de potencial de picadura (E_p) y la concentración de anión agresivo ($C_{\text{anión}}$) es la siguiente:

$$E_p = A - B \log C_{\text{anión}} \quad 2.11$$

En donde A y B son constantes que dependen de las otras dos variables que influyen en el proceso, el tipo de anión agresivo y como se analiza a continuación, la composición del material expuesto.

Hay que destacar que los valores de E_p de la Figura 2. 30 y Figura 2. 31 cambiarían si la medida se llevara a cabo en presencia de otros aniones, puesto que podrían inhibir o acelerar el avance de la picadura [92].

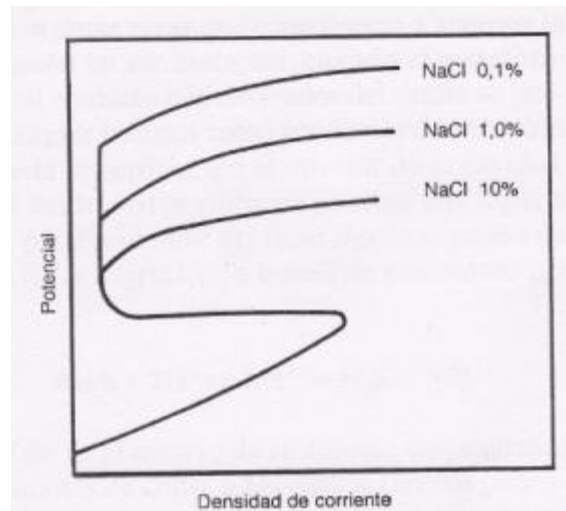


Figura 2. 31. Cambio en el potencial de picadura del acero inoxidable austenítico al modificarse la concentración del anión agresivo (Cl) [92]

c) La composición del material metálico. La composición de la aleación afecta de forma significativa al valor de potencial de picadura. Las aleaciones Fe-Cr, por ejemplo, presentan potenciales de picadura en presencia de cloruros que van de 0,2 a 0,9V, al aumentar la concentración de cromo del 20 al 40% en peso. Como reflexión relacionada con esta afirmación, y teniendo en cuenta que la reacción catódica de reducción de O_2 en soluciones neutras se inicia a 0,81V (potencial a circuito abierto, que se define como aquel potencial que alcanza con el tiempo un material frente a la acción de un electrolito [93]) se puede establecer que el potencial de corrosión de las aleaciones Fe-40%Cr, en soluciones neutras conteniendo cloruros será siempre inferior al de picadura (0,9V) y, por tanto, no tendrán riesgo de ataque por picadura en estos medios.

La adición de 2,4% en peso de Mo a un acero inoxidable austenítico aumenta el potencial de picadura de 0,28V hasta 0,73V. Esto explica que sea el Mo el elemento de aleación por excelencia cuando se pretende utilizar el acero en medios en donde exista este riesgo potencial de ataque. Así el AISI 316 de composición 18%Cr-8%Ni-2,4%Mo es el acero inoxidable austenítico clásico más utilizado en medios conteniendo cloruros. La Figura 2. 32 muestra la variación del E_p en función del contenido en aleantes de un acero inoxidable austenítico, destacando el papel beneficioso del Mo y del Cr [92].

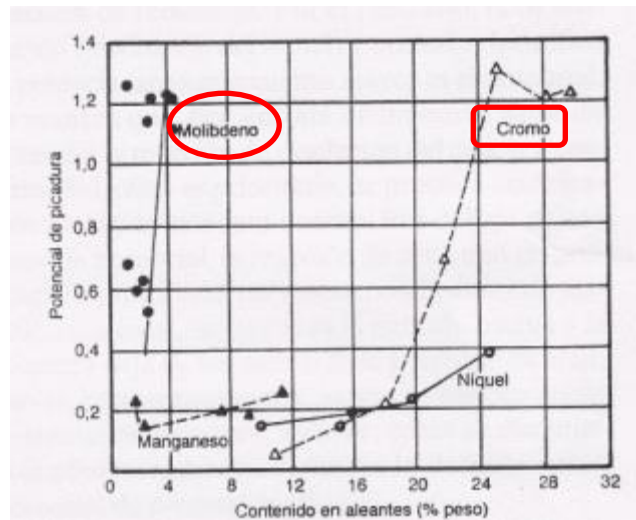


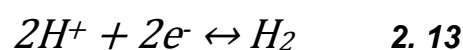
Figura 2. 32. Variación del potencial de picadura del acero inoxidable austenítico en función de los aleantes presentes y de su contenido [92]

- d) El pH, la temperatura y la geometría de la superficie. Otros factores que afectan al potencial de picadura son tanto el pH del medio, que puede condicionar el nivel de acidificación local en la picadura, la temperatura, que influye en la estabilidad de la capa pasiva y en los propios valores de potencial a través de la ley de Nersnt [93] (Ecuación 2.12), y la presencia de irregularidades geométricas en la superficie del material metálico, que pueden propiciar la concentración local de anión agresivo. [92]

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(\gamma_{+n} [Me^{+n}]) \quad 2. 12$$

En la ecuación de Nersnt, E es el potencial, E⁰ es el potencial estándar, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, n es el número de electrones que intervienen en el proceso, F es la constante de Faraday, γ_{+n} es el coeficiente de actividad iónico y [Me⁺ⁿ] es la concentración de la especie metálica en disolución. Esta ecuación pone de manifiesto como la magnitud E (potencial) está influenciada por el coeficiente de actividad iónico (γ_{+n}) de un metal y la concentración de éste en la disolución [93].

Un pH ácido hace cambiar la reacción de electrolización en la vecindad del perímetro de la picadura, donde se localiza el ánodo de la pila de corrosión, produciéndose la reacción de formación de gas H₂:



Esta reacción se produce con mayor intensidad cuanto menor sea el potencial de la pila, pues se trata de una reacción de reducción. Por el contrario, la de oxidación, disolución del metal, y posterior hidrólisis, se potencia cuanto mayor es el potencial, de manera que, por encima de un cierto valor de potencial, la reacción de disolución del catión y posterior hidrólisis, es prioritaria, se produce acidificación local y la picadura avanza. Por debajo de ese valor de potencial, la reacción de consumo de protones prevalece, no se dan condiciones de acidificación local, se regenera la película pasiva y la picadura deja de ser activa. Este potencial de tránsito es, conceptualmente, lo que se conoce como potencial de picadura, aunque muchos autores lo definen como potencial de protección E_r [92].

Cuando el potencial de corrosión de la aleación se sitúa por debajo de E_p (potencial de picadura), en el interior de la cavidad se dan condiciones de neutralidad y, además el potencial de trabajo, se sitúa en la zona de inmunidad, es decir, termodinámicamente no es posible la disolución del metal. De acuerdo con lo anterior, si el material metálico pasivable trabaja en ausencia de anión agresivo, debe operar a un potencial de corrosión situado entre los de pasivación y transpasivación. Si lo hace en presencia de anión agresivo debe hacerlo a un potencial situado entre el de pasivación y el de picadura, tal como se muestra en la Figura 2. 33, puesto que por encima del de picadura, la capa pasiva permanecerá estable en la mayor parte de la superficie, pero en algunas zonas se producirá rotura local de la misma y avance de las picaduras. A esta zona comprendida entre los potenciales de pasivación y picadura se la conoce como zona de seguridad [92].

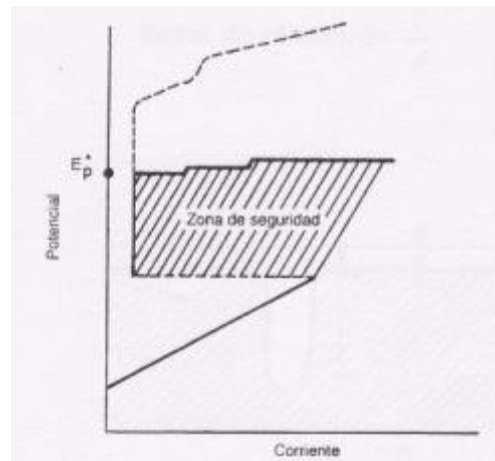


Figura 2. 33. Zona de seguridad limitada por los potenciales de pasivación y picadura en materiales metálicos pasivables en contacto con anión agresivo [92]

Es interesante también observar que, cumpliéndose la condición de que el potencial de corrosión se sitúe por encima del potencial de picadura, el número de picaduras por unidad de superficie suele crecer al disminuir el potencial de trabajo del material, como consecuencia de que la capa pasiva presenta menor espesor a potenciales bajos, y aumenta el riesgo de su rotura local por efecto del anión agresivo.

También debe destacarse que en medios fuertemente ácidos (por ej. ,pH 1), la capa pasiva no suele ser estable, debido a que el potencial de corrosión se sitúa por debajo del de pasivación, como muestra esquemáticamente la Figura 2. 34. En esta figura se representa el diagrama de Evans, donde se recogen los valores de intensidad frente a potencial de corriente, para las reacciones de disolución del metal y de reducción. En el punto de corte de las curvas se obtienen los valores del potencial de corrosión (E_{corr}) y la corriente de corrosión (i_{corr}).

En estas condiciones, lógicamente, se dará ataque generalizado y no ataque local por picadura [92].

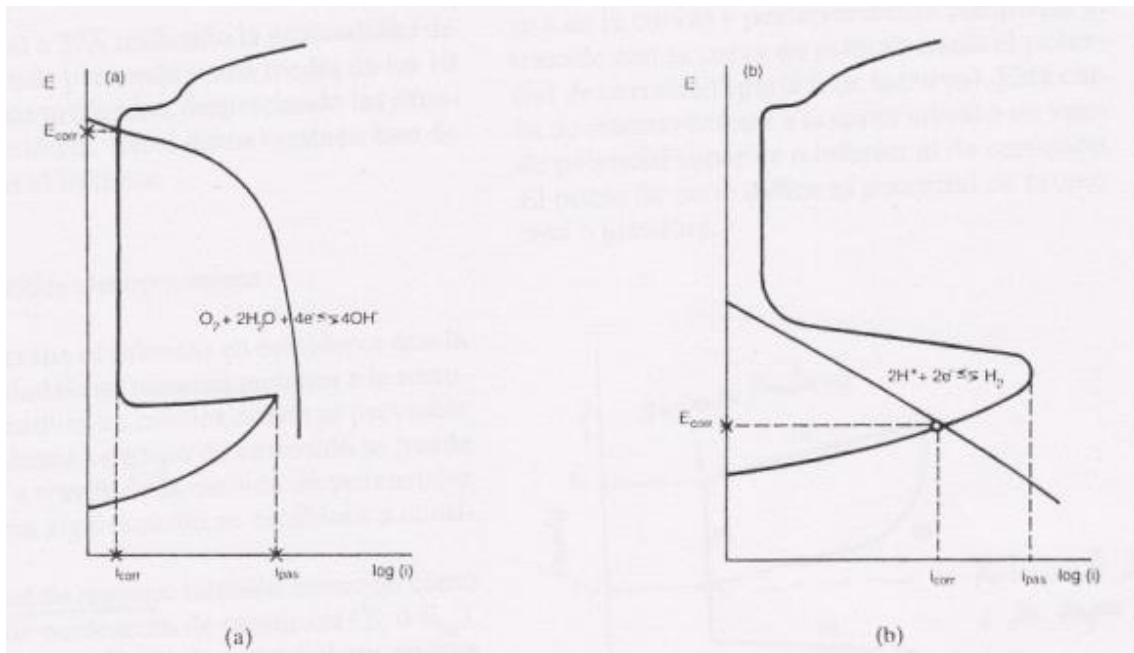


Figura 2. 34. Diagrama de Evans para un material metálico pasivable trabajando en medio neutro o alcalino (a) y en medio ácido (b) [92]

Por otra parte, la presencia de anión agresivo en medios no ácidos, origina un aumento de la densidad de corriente residual de pasivación y, en consecuencia, de la velocidad de corrosión generalizada. Por lo tanto, si el material opera por encima del potencial de picadura se darán simultáneamente fenómenos de corrosión uniforme y local por picadura más severos. Para establecer una relación entre la magnitud de ambos fenómenos, se define el “factor de picadura” como el cociente entre la profundidad de la picadura más profunda “p”, y la pérdida en espesor por corrosión generalizada “d”, definidos en la Figura 2. 35) [92].

$$\text{Factor de picadura} = p / d$$

2. 14

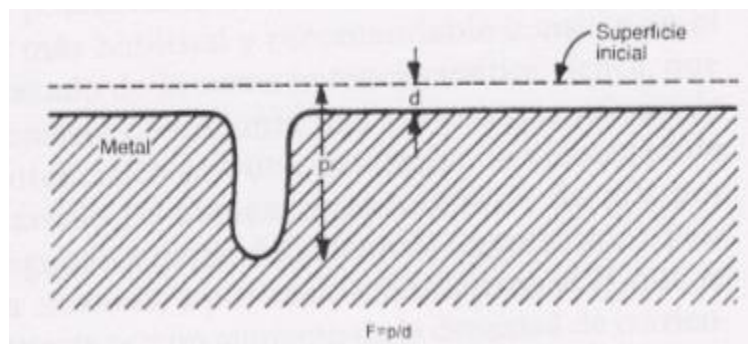


Figura 2. 35. Factor de picadura [92]

2.6.3. Métodos para determinar la resistencia a corrosión por picaduras

2.6.3.1. Determinación de la Temperatura Crítica de Picadura (CPT)

La presencia de fases secundarias en la microestructura de los aceros inoxidables dúplex puede perjudicar su resistencia a corrosión. De esta forma, el valor del PRE nos sirve para darnos una idea de la resistencia a corrosión del material, pero la precipitación de fases secundarias puede provocar que un acero inoxidable dúplex dado presente una resistencia a la corrosión por picaduras muy inferior a la que predice su valor de PRE. Esto nos indica que es necesario emplear métodos que permitan una adecuada caracterización del material.

La mayoría de literatura especializada estudiada, presentan resultados de distintos investigadores que emplean la determinación de la Temperatura Crítica de Picadura (CPT = *Critical Pitting Temperature*) para poder evaluar la resistencia a corrosión por picaduras del material [4], [5], [28], [94]–[96]. Una picadura estable no se produce por debajo del valor de CPT, y la rotura de la capa pasiva observada a altos potenciales anódicos, se debe a una disolución transpasiva [94], [97], [98].

Pero si la temperatura excede el valor de CPT, se pueden producir las picaduras, y los potenciales de picadura decrecen varios cientos de milivoltios por debajo de los requeridos para la zona transpasiva [94].

La norma ASTM G48 indica un método de inmersión de probetas, con el objetivo de determinar la resistencia a corrosión por picaduras en aceros inoxidables. Es fácilmente aplicable y reproducible, tanto a nivel de investigación como de control de calidad en la industria. Existen otros métodos, como el indicado en la norma ASTM G 150 para calcular el valor de CPT mediante técnica electroquímica empleando un potencióstato. En ambos la metodología consiste en sumergir la probeta de acero inoxidable en la disolución adecuada para el material, variando la temperatura hasta que se produzca la picadura, siendo esa temperatura el valor de CPT buscado.

La CPT se puede estimar por la ecuación 2.15 [94]:

$$T (^{\circ}\text{C}) = (2,5x\%Cr) + (7,6x\%Mo) + (31,9x\%N) - 41 \quad \mathbf{2.15}$$

En la Figura 2. 36, obtenida del fabricante de aceros inoxidable dúplex Outokumpu [51], se comparan diversos aceros inoxidable dúplex y austeníticos, considerando sus valores de límite elástico y temperatura crítica de picadura. Es notorio que las propiedades mecánicas de los aceros inoxidable dúplex son muy superiores a los aceros inoxidable austeníticos con similar valor de CPT.

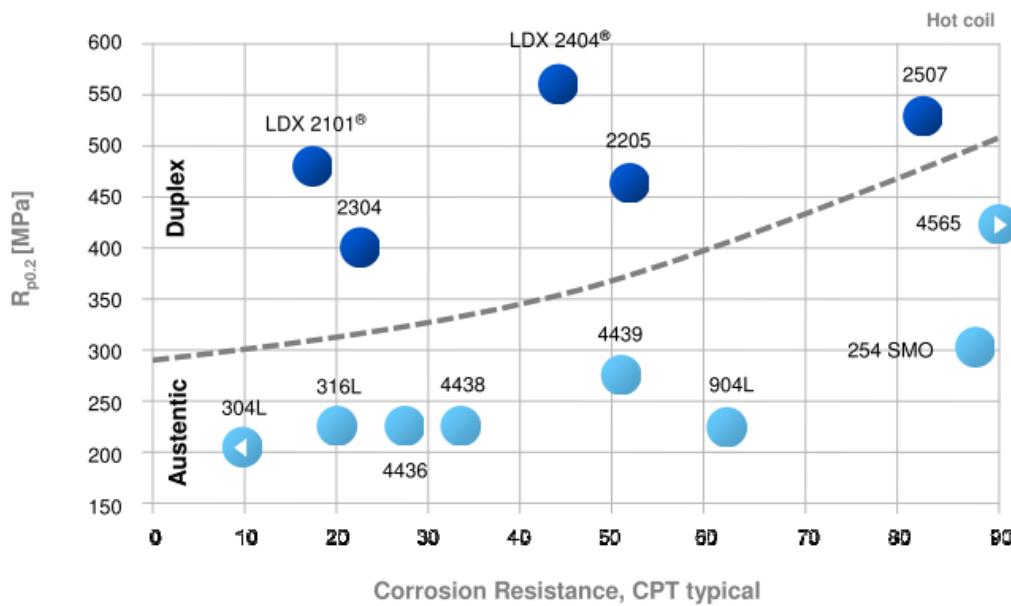


Figura 2. 36. Relación entre el límite elástico y CPT en diversos aceros inoxidable austeníticos y dúplex [51]

2.6.3.2. Métodos electroquímicos

Para evaluar la resistencia a la corrosión por picaduras de un acero inoxidable uno de los métodos electroquímicos que se puede emplear es el de polarización cíclica, descrito en la norma ASTM G 61.

El ensayo consiste en hacer un barrido de potencial desde E_{corr} en la dirección anódica hasta que la corrosión localizada se inicia mediante un gran incremento de corriente. En este punto, el barrido cambia de dirección, y la corriente disminuye hasta que cambia la polaridad. Se obtiene una curva como la que se observaba en la Figura 2.37.

La interpretación de esta curva permite obtener dos valores que cuantifican la resistencia de la aleación a corrosión por picaduras. El primero es el potencial de picadura, E_p , en donde la corriente anódica aumenta significativamente. En general, cuanto más noble es el potencial de picadura, menos susceptible es la aleación para el inicio del ataque localizado. El segundo parámetro es el potencial de repasivación (E_r), potencial al cual el ciclo de histéresis se completa. Cuanto más positivo es el potencial al que se completa el ciclo de histéresis, menor probabilidad existe para que la corrosión localizada se propague. Para la realización de este ensayo es necesario un potencióstato.

Determinación de E_p y E_r

S. Brenner [99] fue el primero en establecer que la susceptibilidad de un material metálico a la corrosión por picadura, en medios donde es previsible que se produzca este tipo de corrosión, se puede establecer a través de la medida de potenciales críticos, cuyo significado se establece a continuación.

- Potencial de picadura: También conocido como potencial de nucleación de picaduras o potencial de ruptura (E_p), que representa el límite de potencial por encima del cual se nuclean las picaduras, es decir, comienza la formación de picaduras.
- Potencial de repasivación: También conocido como potencial de repasivación, E_{pr} o E_r . Por debajo de este valor de potencial, el pH en la cavidad aumenta lo suficiente como para que se produzca la repasivación, o bien, la cavidad se sitúa en condiciones de inmunidad

termodinámica, atendiendo a las propiedades del sistema. En cualquier caso, la picadura dejaría de ser activa. Si el material trabaja a un potencial situado entre E_r y E_p , no se formarán nuevas picaduras, pero progresarán las ya existentes.

La determinación de estos potenciales puede hacerse de varias formas por procedimientos potencioestáticos, pero el más habitual y recomendable, está basado en el trazado de una curva potenciodinámica cíclica, que consiste en imponer una variación continua de potenciales con una determinada velocidad de barrido, *scan rate*. Consiste en realizar un barrido de potenciales a partir del valor del potencial de corrosión, hasta alcanzar, y por tanto caracterizar, el E_p . Éste se detecta por un aumento de la densidad de corriente a pesar de estar situados en la zona de pasivación, tal y cómo se muestra en la Figura 2. 37 (zona *a* de la curva) y, posteriormente, se completa el trazado con la curva de retorno hacia el potencial de corrosión (parte *b* de la curva). Esta curva de retorno cortará a la curva inicial a un valor de potencial superior o inferior al de corrosión. El punto de corte define el potencial de repasivación (E_r) [92].

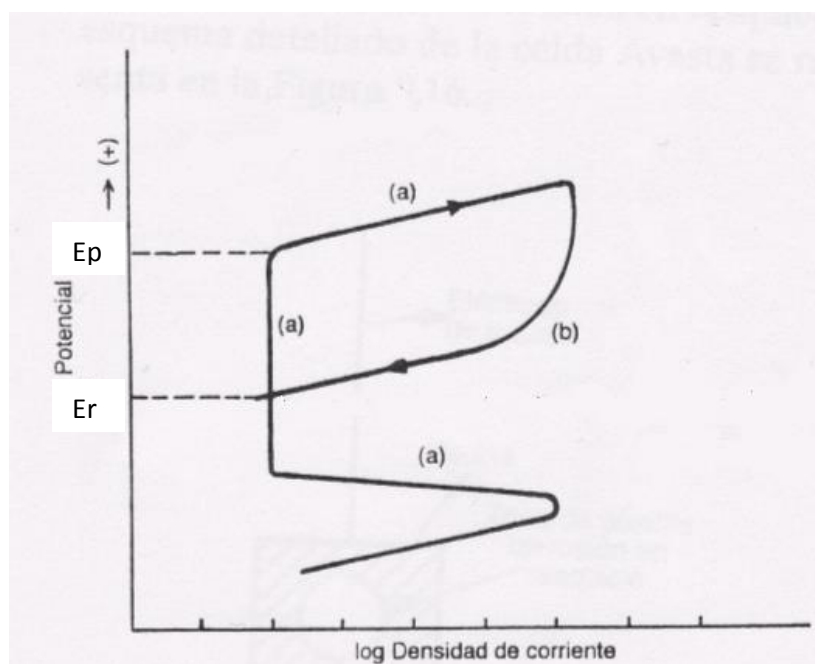


Figura 2. 37. Curva potenciodinámica cíclica para la determinación de E_r y E_p [92]

Cuanto mayor sea la diferencia entre E_p y E_{corr} , mayor será la resistencia a corrosión por picadura del material metálico. En definitiva, será menos probable la aparición de picaduras.

Si el valor de E_r se sitúa por encima del valor de E_{corr} el metal tendrá capacidad para regenerar la capa pasiva ante una posible ruptura local de la misma por efecto del anión agresivo. La repasivación, y por tanto, la pérdida de actividad de las picaduras será tanto más fácil cuanto mayor sea la diferencia entre E_r y E_{corr} .

Si el valor de E_r es inferior al valor de E_{corr} la cavidad no regenerará la capa pasiva y, en consecuencia, las picaduras avanzarán.

Teniendo en cuenta lo anterior se puede concluir que deberán seleccionarse, para reducir el riesgo de corrosión por picadura, materiales con valores de E_r y E_p lo más elevados posible, en relación con el E_{corr} en el medio donde se pretenda que operen, y con una histéresis anódica ($E_r - E_p$) lo más pequeña posible.

El conocimiento de E_r y E_p permite, por tanto, evaluar la susceptibilidad a la corrosión por picaduras de un material metálico determinado, pero es necesario para no correr riesgos, disponer periódicamente de datos sobre el valor del E_{corr} de ese material en el medio donde esté operando. Efectivamente los valores de E_r y E_p pueden ser superiores al valor de E_{corr} , por lo que no se producirá el ataque, ni se formarán nuevas picaduras ni progresarán las ya existentes, si las hubiera pero, si aparece en el medio un oxidante o aumenta la concentración del ya existente cambiaría el trazado de la curva de polarización catódica y aumentaría el E_{corr} , que podría llegar a situarse por encima de E_r e, incluso, llegar a superar el E_p .

Por otra parte, se ha establecido que E_r y E_p dependen de ciertas variables independientemente de la propia aleación como el tipo de anión agresivo, su concentración, la temperatura, etc; de manera que si cambian las condiciones a lo largo del tiempo podrían invertirse los valores de potencial de forma que $E_{corr} > E_p$ o E_r y por tanto formarse picadura o progresar las presentes en la aleación si es que existieran.

Es preciso también tener en cuenta que la velocidad de barrido en el procedimiento potenciodinámico puede influir en el valor obtenido de E_r y/o E_p .

Conviene por último precisar que la posible aparición de resquicios en el montaje experimental para la determinación de E_r y/o E_p como, por ejemplo, la periferia de la ventana establecida en el electrodo de trabajo para dejar una superficie libre determinada, recubriendo el resto con una resina o colocando una pegatina agujereada, enmascara los resultados del ensayo de corrosión por picadura, al aparecer fenómenos simultáneos de corrosión por resquicio [92].

2.6.4. Influencia de las fases secundarias en la resistencia a la corrosión localizada de los aceros inoxidables dúplex

Las fases secundarias que pueden precipitar en los aceros inoxidables dúplex, en especial la fase sigma, si los procesos de fabricación no son adecuadamente controlados, provocan una disminución crítica de la resistencia a la corrosión localizada del material [100], [101]. Esta pérdida de resistencia a corrosión, provocada por la precipitación de fases secundarias, es debida a una pérdida de Cr y Mo en la ferrita circundante a la fase sigma. Este hecho es provocado tanto por la inestabilidad de la ferrita, como al hecho de que el coeficiente de difusión de Cr y Mo en la fase ferrita es mucho mayor que en la fase austenita [28], [31], [81].

M. A. Domínguez-Aguilar y R. C. Newman [83], sostienen en su estudio que la corrosión por picadura en ambientes con presencia de cloruros se favorece en las zonas colindantes a la fase chi (χ), debido a que en esas zonas la disminución del contenido de Mo es mucho mayor que en las zonas colindantes a la fase sigma (σ). Sin embargo, su estudio concluye que las zonas anexas a la fase σ , con disminución de Cr y Mo, son más alargadas y con mayor conexión, debido al mayor porcentaje volumétrico de la fase σ respecto a la fase χ .

La teoría de que las zonas con disminución de Cr y Mo cercanas a la fase σ son las principales responsables de la disminución de la resistencia a corrosión

por picaduras del material, es la más extendida en la literatura científica [5], [102]–[104].

Numerosos autores emplean el concepto de CPT como parámetro para determinar la resistencia a corrosión por picaduras del material y definir cómo afecta la fase sigma a esta cualidad en los aceros inoxidables dúplex [94]. El aumento del porcentaje de fase σ en el material se traduce en una disminución del valor de la CPT, drástica para altos porcentajes de fase sigma [28].

L. F. Garfias-Mesias et al [67] concluyen en su estudio que la CPT del acero inoxidable dúplex UNS S32550 (2205) presenta un máximo de 62°C, mientras que J. O. Nilsson y A. Wilson, A. [5] en su estudio sobre el acero inoxidable superdúplex SAF 2507, obtuvieron una CPT de 80°C. Esta diferencia de 20°C obtenida mediante el método de determinación de la CPT, da una idea de la superior resistencia a corrosión de los inoxidables superdúplex frente a los dúplex.

Los ensayos potenciodinámicos y potencioestáticos son también ampliamente empleados para la determinación de la resistencia a corrosión de los aceros inoxidables dúplex. A. M. Elhoud et al. [4] concluyen en su estudio la importancia del acabado superficial en la resistencia a corrosión por picaduras del acero inoxidable superdúplex UNS S39274 (2507). Observaron que la fase σ disminuye la resistencia a corrosión por picaduras y también la resistencia a corrosión intergranular, llevando pareja una reducción en el potencial de picadura de 600 mV en el material sin envejecimiento en horno, a 112 mV en el material con presencia de fase σ . La corrosión intergranular se da cuando las fronteras de grano son más susceptibles al ataque de la corrosión que los granos, hecho que se produce al precipitar compuestos intermetálicos en las fronteras de grano α - γ y α - α [6].

L. Peguet y A. Gaugain, [76] en su revisión sobre la corrosión localizada de los aceros inoxidables dúplex, advierten que no se debe confundir el potencial de picadura con el potencial en la zona transpasaiva. Cuando el potencial de picadura se identifica en la zona transpasaiva, el tipo de ataque sobre el material debe identificarse claramente para evitar confusiones.

E. Bettini et al. [105], destacan que para bajos porcentajes de fase σ , el acero inoxidable superdúplex 2507, no ha presenta rotura de su capa pasiva en el ensayo potenciodiámico realizado con una disolución 1M de NaCl a temperatura ambiente.

D. Y. Kobayashi, y S. Wolynec [77], han estudiado el proceso de corrosión localizada en varios aceros inoxidables dúplex en una disolución de 3,5% de NaCl en agua, apreciando un ataque selectivo de la fase austenita en contacto con la fase sigma. Analizaron cómo la corrosión localizada se origina en la frontera fase austenita-fase σ , con un posterior desarrollo de la corrosión hacia la austenita, formándose posteriormente un proceso de corrosión selectiva.

La resistencia a corrosión bajo tensión de los aceros inoxidables dúplex también se ve deteriorada por la presencia de fases secundarias indeseadas [6].

Cabe resaltar que se han encontrado numerosos estudios centrados en la influencia de numerosos porcentajes de fase sigma en la resistencia a corrosión por picaduras en los aceros inoxidables dúplex, tras una extensa revisión bibliográfica, pero son pocos los que examinan la influencia de muy bajos porcentajes de fase sigma en esta propiedad del material.

2.7. Fabricación de los aceros inoxidables dúplex

Las propiedades de los aceros inoxidables dúplex pueden verse significativamente mermadas debido a la formación de fases secundarias indeseables (fase sigma, chi, nitruros, carburos, etc.) si los procesos de fabricación o soldadura no son controlados de forma cuidadosa [100], [101], [106], [107].

Es por ello que en este apartado se van a repasar los principales procesos de fabricación de los aceros inoxidables dúplex, señalando aquellos tendentes a la formación de fases secundarias.

Un enfoque para asegurar unas condiciones óptimas tras el proceso de fabricación, es requerir que los productos laminados se ensayen para conocer la ausencia de fases intermetálicas perjudiciales. La norma ASTM A 923-3 utiliza el examen metalográfico, el ensayo de impacto o los ensayos de corrosión para demostrar la ausencia de un nivel perjudicial de fases intermetálicas. Estos ensayos sólo consideran si se ha producido la precipitación perjudicial, verificándose el procedimiento de fabricación para asegurar que no se forman fases intermetálicas perjudiciales durante el procesado. Muchos fabricantes han optado por estos ensayos y otros similares en la cualificación de sus procedimientos de soldadura [53].

Dado que el objetivo de este trabajo de Tesis Doctoral es el estudio de tubos de acero inoxidable súper dúplex sin costura, se ha desarrollado un apartado específico donde se estudia el proceso de fabricación de este producto.

2.7.1. Introducción

La aplicación más común de los DSS es en forma de productos planos (plancha, chapa, banda) obtenidos mediante procesos de laminación. Aproximadamente el 95% de la producción mundial de los aceros dúplex laminados se fabrica según un mismo proceso industrial; en una primera etapa, el acero procedente de colada continua, se lamina en caliente para conseguir importantes reducciones de espesor, pasando, posteriormente a experimentar un tratamiento térmico de recocido, con el fin de recuperar su ductilidad. A continuación se realiza una laminación en frío hasta conseguir el espesor final

requerido. El proceso finaliza con un recocido final, en el que se pretende obtener un acero con unas características adaptadas a su aplicación.

Durante el proceso de conformado, ambas fases (austenita y ferrita) se alinean en la dirección de laminación, formándose una microestructura morfológicamente anisótropa. En consecuencia, es de esperar que las propiedades mecánicas sean fuertemente dependientes de la dirección considerada. Diversos autores apuntan que los valores de las propiedades mecánicas no son coincidentes si se toman probetas con distintas orientaciones, siendo el efecto más pronunciado en los dúplex que en otros aceros producidos por laminación. Además, los resultados evidencian que la resistencia máxima corresponde al sentido perpendicular a la dirección de laminación [89].

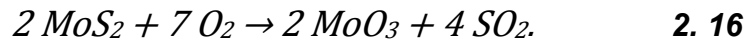
2.7.2. Materias Primas

Tal y como se recoge en el “Handbook os Stainless Steel” [40] del fabricante Outokumpu, las principales materias primas utilizadas en la fabricación de aceros inoxidables dúplex es chatarra de acero reciclada, fundamentalmente de acero inoxidable. Ésta generalmente se emplea en un alto porcentaje, combinándola con un bajo porcentaje de material virgen (procedente de la extracción y tratamiento de minerales) en forma de diversos elementos aleantes. Esta materia prima, proveniente de chatarra, se analiza y clasifica de acuerdo a su composición y contenido de sus aleantes, para asegurarse de usar la menor cantidad de material virgen para obtener la correcta composición química del acero inoxidable producido [40].

Los aleantes que se adicionan a la materia prima provienen de diferentes minerales. El cromo se añade a la colada en forma de ferrocromo (FeCr), compuesto por Cr, Fe, pero también Si y C. Éste se obtiene tras un procesado previo del mineral denominado cromita, un óxido de Fe y Cr.

El níquel se extrae principalmente de dos minerales: la pirita de hierro-cobre y de la garnierita ($\text{Si}_4\text{O}_{13}[\text{Ni}, \text{Mg}]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). La principal fuente de molibdeno es la molibdenita (MoS_3), pulverizándola, atacándola con ácido nítrico y secando el

residuo. La molibdenita se calienta a 700° C formando óxido de molibdeno (VI) tal como se observa en la siguiente reacción:



Se utiliza como aleante de los aceros inoxidable, generalmente en forma de ferromolibdeno [108].

En la Figura 2. 38 se observan los minerales a partir de los cuales se obtienen el cromo, níquel y molibdeno, tres de los principales aleantes de los DSS.



a) Mineral de cromo: Cromita



b) Mineral de Níquel: Garnierita



c) Mineral de Molibdeno: Molibdenita

Figura 2. 38. *Minerales a partir de los cuales se obtiene el cromo, el níquel y el molibdeno, principales aleantes de los aceros inoxidable dúplex [108]*

2.7.3. Acería

El primer paso es el procesado de las materias primas en la acería, en donde se dan cuatro pasos consecutivos:

- Fundición de las materias primas en un horno de arco eléctrico
- Eliminación de C, S y, a veces, también N en un convertidor
- Ajuste de la composición del acero en cuchara
- Fundición de bloques o lingotes

El método de fabricación más convencional es fundir las materias primas en un horno de arco eléctrico, cuyo arco alcanza temperaturas superiores a los 3500°C, manteniendo el metal fundido a temperaturas que pueden ser superiores a los 1800°C.

A continuación, el acero se procesa en un convertidor AOD: *Argon-Oxygen Decarburization* (Descarburación con argón-oxígeno). El principal objetivo de este paso es reducir el contenido de carbono inyectando una mezcla de oxígeno-argón. Tras el tratamiento AOD la mezcla obtenida se vierte en una cuchara de fundición [40].

En la Figura 2. 39 se puede observar el tamaño de un convertidor AOD en una acería.



Figura 2. 39. Convertidor AOD [40]

Un proceso de descarburización alternativo es el VOD: *Vacuum-Oxygen Decarburization* (Descarburación de oxígeno con vacío), el cual permite obtener contenidos muy bajos de carbono y nitrógeno.

Los requerimientos de calidad de la mayoría de los aceros inoxidable imponen un tratamiento metalúrgico secundario en cuchara, ajustando la composición química final del acero.

Por último, el acero líquido se transporta en la cuchara al equipo de colada continua. En el proceso de colada continua el acero líquido se transforma en bloques de tamaño manejable, el cual es identificado para una correcta trazabilidad del material [40]. La Figura 2. 40 muestra el proceso de colada continua en una acería.



Figura 2. 40. *Proceso de colada continua* [40]

A continuación, se ha extraído la mayor parte de los principales pasos del proceso de fabricación de los aceros inoxidable dúplex del documento “Practical guidelines for the fabrication of dúplex stainless steels” [42], de la Asociación Internacional del Molibdeno (IMOA), siendo éste uno de los documentos más completos para obtener información sobre los procesos de fabricación de los DSS.

2.7.4. Conformado en caliente

Los aceros inoxidables dúplex se comportan muy bien durante el conformado en caliente con cargas relativamente bajas hasta unos 1230 °C. Sin embargo, si el conformado se realiza a una temperatura demasiado baja, se acumula deformación en la fase menos dúctil, la fase ferrita, posibilitando su agrietamiento en la región deformada. También existe la posibilidad de precipitación de fase σ u otras fases secundarias, cuando la temperatura de trabajo es demasiado baja.

La mayoría de los fabricantes recomiendan una temperatura máxima de conformado en caliente entre 1100 °C y 1150 °C, debido al efecto de las altas temperaturas en la estabilidad dimensional de la pieza, y al incremento de la tendencia de formación de cascarilla con el aumento de la temperatura. A temperaturas elevadas, el acero inoxidable dúplex pierde dureza, y las piezas fabricadas, como fondos de recipientes o tuberías, se alabean o comban en el horno si no se sujetan. A estas temperaturas el acero también puede volverse demasiado blando para ciertos conformados en caliente.

La Tabla 2. 11 resume los rangos de temperatura recomendados para el conformado en caliente y las temperaturas mínimas de homogenización. No es necesario, aunque es siempre recomendable, iniciar el conformado en caliente a la temperatura más alta del rango. Sin embargo, el acero debiera, con anterioridad, haber alcanzado al menos la temperatura mínima de homogenización. Es conveniente cargar el horno caliente, para evitar el calentamiento lento en el rango de temperaturas que se forma la fase σ [42].

Tras el conformado en caliente, se requiere un tratamiento térmico formado por un recocido de solubilización completo, y un temple rápido para asegurar la ausencia de fases secundarias perjudiciales.

Tabla 2. 11. Rango de temperaturas de conformado en caliente y temperatura mínima de homogenización para aceros inoxidable dúplex (los tipos austeníticos comunes se incluyen con fines comparativos) [42]

Tipo	UNS No.	EN No.	Rango de temperatura de conformado en caliente		Temperatura mínima de homogenización	
			°C	°F	°C	°F
	S32101	1.4162	1100 a 900	2000 a 1650	950	1750
2304	S32304	1.4362	1150 a 950	2100 a 1740	980	1800
2205	S32205	1.4462	1230 a 950	2250 a 1740	1040	1900
2507	S32750	1.4410	1230 a 1025	2250 a 1875	1050	1920
	S32520	1.4507	1230 a 1000	2250 a 1830	1080	1975
	S32760	1.4501	1230 a 1000	2250 a 1830	1100	2010
304	S30400	1.4301	1205 a 925	2200 a 1700	1040	1900
316	S31600	1.4401	1205 a 925	2200 a 1700	1040	1900

Un factor que debe considerarse durante el conformado en caliente del material es que la deformación favorece la formación de fase σ . Experimentos de laboratorio han demostrado que la deformación plástica en el rango de 800-900°C puede reducir el tiempo requerido para formar fase sigma en un orden de magnitud [74].

Una observación importante es que la precipitación de fase σ está influenciada con el ciclo térmico que experimenta el acero. Una temperatura de recocido elevada de solubilización, tiende a incrementar la fracción volumétrica de ferrita, la cual tendrá en consecuencia un porcentaje más diluido de elementos alfégenos. De esta forma se retrasa la formación de fase σ , como se ha demostrado experimentalmente en aceros inoxidable súper dúplex. El tiempo de retardo puede verse incrementado de esta forma en casos extremos a un factor de cinco [74].

La velocidad de enfriamiento del material también es un factor fundamental para evitar la formación de fases secundarias. Investigaciones teóricas y prácticas sobre el acero SAF 2507 han demostrado que la velocidad de enfriamiento crítico para formar un 1% de fase sigma es de 0,4 Ks⁻¹ cuando se utiliza una temperatura de recocido de solubilización de 1060°C [74].

Sin embargo, mientras que la fase sigma se evita enfriando desde una alta temperatura de recocido de solubilización, las condiciones para la precipitación de Cr₂N se volverán más favorables, factor que complica el tratamiento térmico para aceros inoxidables dúplex con alto contenido de nitrógeno [74].

2.7.5. Conformado a temperatura intermedia

En ocasiones es útil calentar un poco una pieza de acero para ayudar en las operaciones de conformado. Sin embargo, el calentamiento prolongado de los aceros inoxidables dúplex por encima de 315 °C puede provocar cierta pérdida de tenacidad a temperatura ambiente, o de resistencia a la corrosión debido a la precipitación de la fase α' . A temperaturas más elevadas, existe el riesgo de precipitación de fases intermetálicas de forma más rápida y perjudicial. Cuando la temperatura de trabajo es superior a 300 °C aproximadamente, el conformado a media temperatura debería ir seguido de un recocido de solubilización completo y un temple rápido [42].

2.7.6. Conformado en frío

Los aceros inoxidables dúplex han demostrado buen comportamiento al conformado en diversos productos. La mayoría de las aplicaciones de los aceros inoxidables dúplex requieren un conformado relativamente simple, como el cilindrado, estampación y conformado de fondos de cabezas de tanques y de recipientes por estampación o laminado. En la mayoría de estas aplicaciones, un problema fundamental es la alta resistencia de los aceros inoxidables dúplex (comparada, por ejemplo, con los aceros inoxidables austeníticos), que requiere una mayor potencia de los equipos de conformado. Una primera estimación es que un DSS responderá al conformado de manera similar a la de un acero inoxidable austenítico de la serie 300 de doble de espesor. Incluso si los equipos tienen la potencia suficiente, es necesario considerar tolerancias para una mayor recuperación elástica, debida a la elevada resistencia de los DSS.

La menor ductilidad de los DSS, en comparación con el acero inoxidable austenítico, también debe tenerse en cuenta. En la mayoría de las especificaciones, los tipos DSS tienen un alargamiento mínimo requerido del 15

al 30 %, en comparación con el 40 % de alargamiento mínimo requerido para muchos tipos de aceros inoxidable austeníticos. Si bien, los alargamientos reales pueden ser algo mayores, la relación sugerida por estos mínimos es apropiada y constituye una buena guía para las operaciones de conformado en frío. Los aceros inoxidable dúplex pueden requerir un recocido intermedio para un conformado severo o complejo debido a su menor ductilidad [42].

2.7.7. Recocido de solubilización

Después del conformado en caliente y, en algunos casos, tras el conformado a media temperatura, es necesario efectuar un recocido de solubilización completo, seguido de un temple rápido para restaurar totalmente las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión de los DSS. La temperatura de la pieza debe ser superior a la mínima de recocido de solubilización y mantenerse el tiempo suficiente para disolver cualquier precipitado intermetálico. Una directriz conservadora es que el tiempo de permanencia a la temperatura de solubilización debería ser comparable al tiempo total que estuvo en el rango de 650–980 °C (rango aproximado de formación de fases secundarias perjudiciales), durante el proceso de conformado en caliente. La pieza debería templarse con agua desde la temperatura de solubilización. La Figura 2. 41 muestra el temple en agua de un acero inoxidable dúplex en forma de tubo [42].

No debe permitirse que pasen varios minutos en el rango de 700–1000 °C, mientras se traslada la pieza a donde se vaya a temprar después de este recocido final. En la Tabla 2. 12 se resumen las temperaturas mínimas de recocido de solubilización para los aceros inoxidable dúplex.

A las temperaturas de recocido de solubilización, los inoxidable dúplex son bastante blandos y es probable que se alabeen o distorsionen si la pieza no se apoya adecuadamente. Éste puede ser un problema importante con los productos tubulares, especialmente con grandes diámetros y espesores delgados. El reformado o enderezado de los productos dúplex alabeados es más difícil que el de los aceros inoxidable austeníticos debido a su mayor resistencia a temperatura ambiente [42].

Es posible que los intentos de minimizar esta deformación, con tiempos de recocido cortos, esto es, calentamiento lento en el rango de temperaturas del recocido, o el uso de temperaturas de recocido menores que las recomendadas, no disuelvan las fases intermetálicas o provoquen la formación de cantidades adicionales de estas fases. Esto reduciría la resistencia a la corrosión y la tenacidad.

No es aconsejable el tratamiento de alivio de tensiones para reducir el efecto de las tensiones generadas durante el conformado o el enderezado. Los aceros inoxidable dúplex tienen inherentemente muy buena resistencia a la corrosión bajo tensión en ambientes con presencia de cloruros, pudiendo sólo mejorarse ligeramente reduciendo el trabajo en frío residual. No hay ninguna temperatura adecuada, por debajo de la de recocido de solubilización, a la que pueda realizarse el alivio de tensiones sin peligro de formación de fases intermetálicas que reducirían la resistencia a la corrosión y la tenacidad del material [42].

Tabla 2. 12. Temperaturas mínimas de recocido de solubilización para aceros inoxidables dúplex [42]

Tipo	UNS No.	Temperatura de recocido mínima	
		°C	°F
EN 1.4362 (2304)	S32304	980	1800
	S32003	1010	1850
	S32001	1040	1900
	S32101	1020	1870
	S32202	980	1800
EN 1.4462 (2205)	S82011	1010	1850
	S32205	1040	1900
	S32506	1020 a 1120	1870 a 2050
255	S32520	1080 a 1120	1975 a 2050
	S32550	1040	1900
EN 1.4410 (2507)	S32750	1025 a 1125	1880 a 2060
	S32760	1100	2010

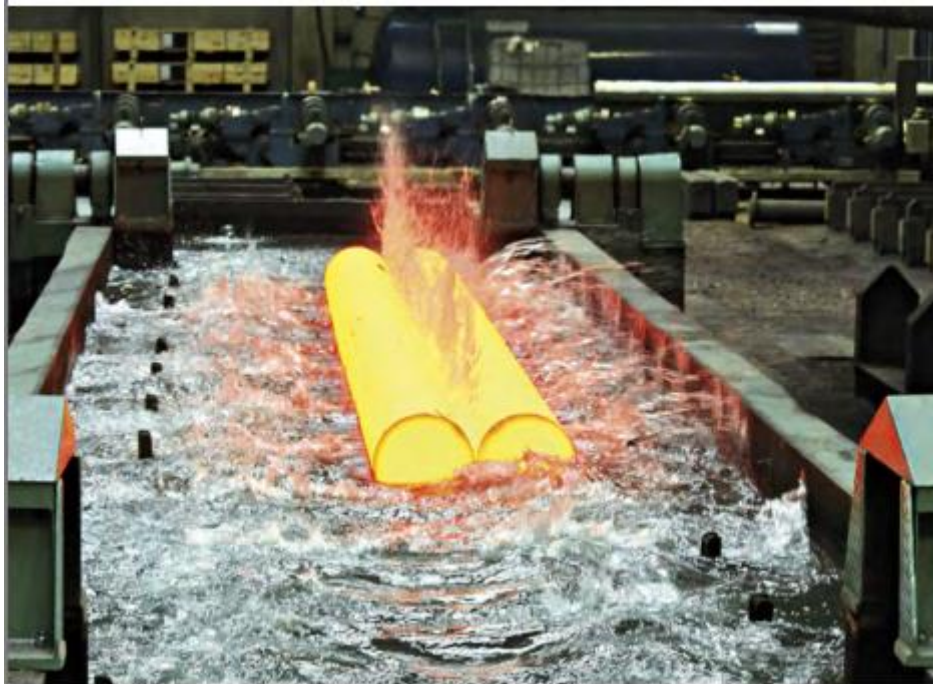


Figura 2. 41. Temple en agua inmediato al tratamiento térmico en los aceros inoxidables dúplex [42]

2.7.8. Consideraciones generales: Importancia del tratamiento térmico

Durante el proceso de fabricación de los aceros inoxidables dúplex, el tratamiento térmico es el que determina, junto con la composición química del acero, las proporciones de las fases austenita y ferrita y, en consecuencia, las propiedades finales de las piezas obtenidas. Este tratamiento térmico consiste fundamentalmente en una solubilización a alta temperatura y un enfriamiento rápido.

Las variables a considerar, son las siguientes:

- la temperatura de solubilización
- la velocidad de enfriamiento
- la atmósfera del horno en el que se hace el tratamiento térmico

Las primeras dos son responsables principales de:

- las proporciones de fases presentes
- la distribución de elementos aleantes en las mismas
- la precipitación de fases indeseadas (debe buscarse un enfriamiento rápido para evitarlas)
- el tamaño de grano (principalmente gobernado por la temperatura de solubilización). [109]

El tercer parámetro, es decir, la atmósfera del horno, será el responsable del estado superficial del material, esto es, del grado de oxidación con el que salga del horno. A su vez, los distintos gases utilizados también influirán en la velocidad de enfriamiento, debido a los distintos coeficientes de conductividad térmica y capacidad calorífica de los gases.

En el trabajo realizado por C. Salles et al. [109], se estudió el proceso de fabricación de tubos de acero inoxidable dúplex para intercambiadores de calor para centrales nucleares tipo CANDU. La fabricación de los tubos se llevó a cabo mediante un método no convencional con un tratamiento térmico empleando mezcla de gases para el enfriamiento.

Se emplearon atmósferas ricas en gas hidrógeno (8 m³/hora de H₂ y 2 m³/hora de N₂) y más empobrecidas en este elemento (2 m³/hora de H₂ y 8 m³/hora de N₂), para el tratamiento de tubos de acero inoxidable dúplex UNS S32205. Se observó que aunque en ambas atmósferas los tubos de acero inoxidable dúplex obtenidos presentaban un aspecto brillante, sin presencia de óxido, aquellos que se habían tratado en la atmósfera empobrecida en H₂ presentaban un aspecto ligeramente más opaco. Además, al ser el H₂ un gas con menor densidad, mayor calor específico y mayor conductividad térmica que el N₂, las velocidades de calentamiento y enfriamiento fueron, tal y cómo era de esperar, sensiblemente mayores para el caso de las atmósferas ricas en H₂ [109].

La norma ASTM A182 “Forged or Rolled Alloy-Steel Pipe Flanges, Forged Fittings, and Valves and Parts for High-Temperature Service” especifica los requerimientos para el tratamiento térmico de los aceros inoxidables dúplex. Se indica la necesidad de realizar un recocido de solubilización a temperaturas

entre 1020 y 1140°C, dependiendo del tipo de material, seguido de un enfriamiento rápido en medio líquido, que permita que el material alcance una temperatura máxima de 260°C.

2.7.9. Fabricación de tubos sin costura de acero inoxidable superdúplex UNS S32760

En este apartado se van a tratar los pasos específicos para la fabricación de tubos sin costura de acero inoxidable superdúplex UNS S32760, que es el material a estudiar en este trabajo de Tesis Doctoral.

El acero superdúplex UNS S32760 se usa en diversos sectores industriales, tales como la industria química, petroquímica u offshore, donde la resistencia a la corrosión y las propiedades mecánicas del material juegan un papel de gran importancia [3], [80], [110], [111].

En la Figura 2. 42 se puede observar un esquema con los pasos de fabricación de tubos de acero inoxidable superdúplex UNS S32760 obtenido de la página web de Tubacex [112], empresa española ubicada en Llodio (Álava), con centros de producción en España, Austria, Estados Unidos, Italia, India y Tailandia.

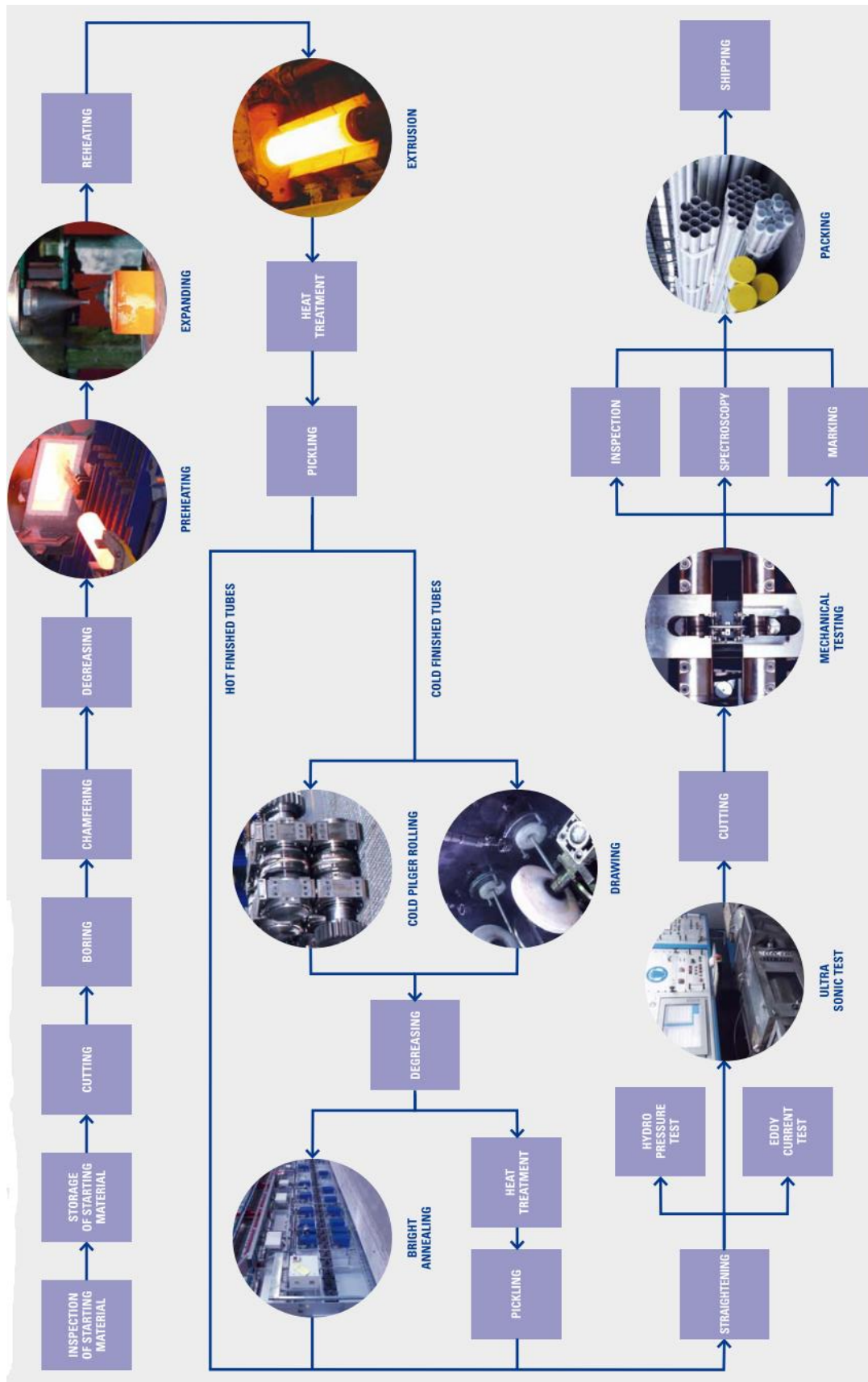


Figura 2. 42. . Esquema de fabricación de tubos de acero inoxidable dúplex sin costura [112]

Este esquema da una idea de lo complejo del proceso de fabricación, en donde además de diferentes procesos de preparación del material, (desengrase, decapado, corte, etc.) destacan los diferentes tratamiento térmicos a los que se ha de someter el material tras el conformado en caliente, (expansión y extrusión) y el conformado en frío (laminado en frío), que deben respetar las temperaturas que se han comentado en los apartados anteriores, con objeto de evitar la formación de fases secundarias indeseables.

Dado que tras la laminación en frío, los tubos sufren un importante endurecimiento por deformación, la acción posterior debe ser un tratamiento térmico, que permita la recuperación y recristalización del material, de forma tal que se restablezca su ductilidad y disminuya su resistencia y dureza para poder continuar con su conformado.

C. Salles et al. [109], han estudiado el desarrollo del tratamiento térmico de tubos sin costura de acero inoxidable dúplex (2205) para intercambiadores de calor de centrales nucleares tipo CANDU. Desarrollan un proceso de hasta tres pasos de laminación, con el fin de obtener los espesores y propiedades deseadas en sus tubos, cada uno de ellos seguido del adecuado tratamiento térmico necesario. La Figura 2. 43 muestra un esquema simplificado del proceso.



Figura 2. 43. Esquema simplificado de fabricación de tubos estudiado por Salles, C., donde las condiciones de cada tratamiento térmico han sido analizadas con detalle para una óptima fabricación de tubos sin costura. [109]

El esquema obtenido de la página web de Tubacex recoge además el control de calidad final del producto. Sobre los tubos sin costura producidos se han de realizar las correspondientes pruebas de presión y controles por métodos no destructivos, ya mediante corrientes inducidas (*Eddy current test*) o mediante ultrasonidos, destinados a garantizar la ausencia de defectos y fases secundarias perjudiciales en el material. Además, se obtienen probetas a partir

del producto final destinadas al control de las propiedades mecánicas, químicas y de resistencia a corrosión del material mediante ensayos destructivos.

En la Figura 2. 44 se esquematizan los principales procesos susceptibles de formación de fases secundarias indeseables, con los controles de calidad finales necesarios para garantizar la ausencia de éstas en el material. Las operaciones de conformado en caliente, como el proceso de extrusión de los tubos, deben llevarse a cabo con un control estricto de la temperatura puesto que, cómo se ha comentado anteriormente, si la temperatura es demasiado baja, se acumula deformación en la fase más débil pero menos dúctil, esto es, fase ferrita, posibilitando su agrietamiento en la región deformada. También puede que precipite gran cantidad de fase sigma si la temperatura de trabajo es demasiado baja. Se recomienda una temperatura de conformado en caliente entre 1000-1230°C para el acero inoxidable superdúplex UNS S32760.

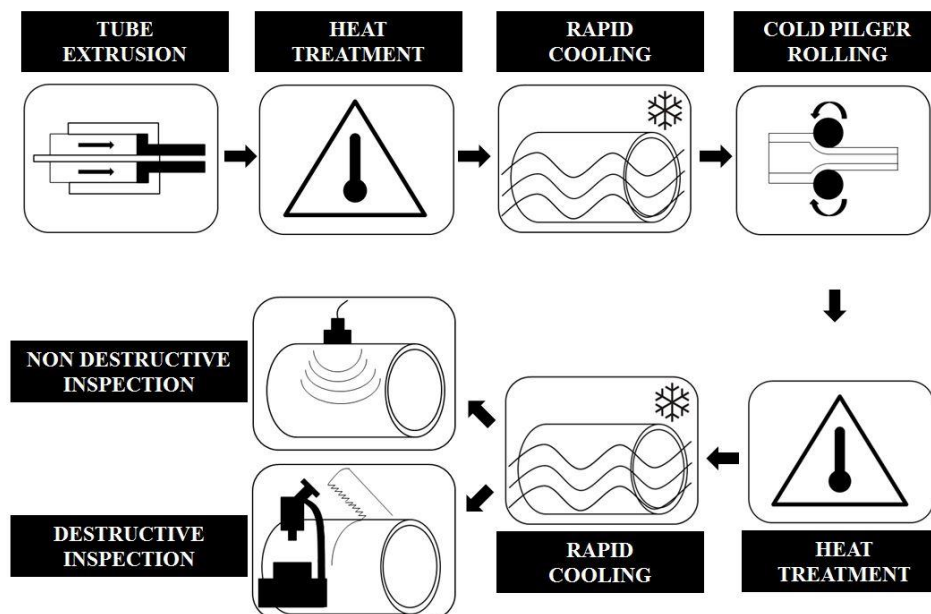


Figura 2. 44. Esquema del proceso de fabricación de tubos sin costura de acero inoxidable superdúplex UNS S32760 con los principales subprocesos susceptibles de formación de fases secundarias [113]

Tras la extrusión es necesario un tratamiento térmico, que conlleva dos etapas:

- recocido de solubilización, en donde la temperatura del tubo debe permanecer por encima de la temperatura mínima de tratamiento (1100°C para el UNS S32760), y mantenerse el tiempo suficiente para disolver cualquier compuesto intermetálico.
- temple rápido, por inmersión o por cortina de agua, para asegurar la ausencia de fases secundarias perjudiciales, y restaurar las propiedades mecánicas y resistencia a corrosión del material.

Después del proceso de laminación en frío (*cold pilger rolling*), es necesario realizar de nuevo un recocido de solubilización, para restablecer las propiedades mecánicas, y permitir la recristalización del material tras el trabajo en frío.

El último paso del proceso de fabricación de los tubos sin costura de los aceros inoxidables superdúplex, implica un control estricto de la microestructura del material, para asegurar la ausencia de fases intermetálicas en éste. Puede llevarse a cabo empleando métodos destructivos, tales como caracterización microestructural empleando microscopía óptica, ensayos de impacto y de resistencia a corrosión; tal como indica la norma ASTM A 923-3), o mediante métodos no destructivos (corrientes inducidas, ultrasonidos, etc). Estos últimos permiten un control rápido y sencillo de la microestructura del material, lo cual es de gran importancia para la industria, pero también es necesaria una detección muy precisa, incluso para porcentajes muy bajos de las fases secundarias perjudiciales presentes en estos aceros [113].

2.8. Soldadura

El desarrollo de nuevos aceros conlleva, inevitablemente, nuevos problemas de fabricación y unión. Este hecho destaca, particularmente, en los procesos de soldado, donde las propiedades del acero inoxidable pueden cambiar radicalmente por un proceso que funde y remodela parte de la microestructura del material. Debido a que la velocidad de enfriamiento determina la cantidad de ferrita que puede transformarse en austenita, este enfriamiento realizado tras exposiciones del material a alta temperatura, tiene gran influencia en el balance microestructural, pues velocidades de enfriamiento rápidas favorecen la retención de la fase ferrita, y es posible obtener proporciones de ferrita superiores a las de equilibrio.

Uno de los beneficios del nitrógeno, que se pudo añadir de forma altamente controlada a los aceros inoxidables dúplex, por procesos ya mencionados, es el efecto sobre la temperatura a la cual la austenita comienza a formar ferrita, incrementándola. De esta forma, incluso con velocidades de enfriamiento rápidas, se puede alcanzar la línea de equilibrio de la austenita.

En las nuevas generaciones de aceros inoxidables dúplex, con mayores contenidos de nitrógeno, este efecto reduce el problema del exceso de ferrita en la ZAT (Zona Afectada Térmicamente). En las últimas dos décadas se han ido introduciendo los denominados aceros inoxidables súper dúplex, con mayores porcentajes de Cr y Mo. Sin embargo, aunque han encontrado aplicaciones, su éxito ha sido limitado. Hoy en día, estos aceros dúplex altamente aleados, con excelente resistencia frente a la corrosión y fabricación mejorada, van ampliando sus aplicaciones [43].

En el review realizado por L. Karlsson, “*Welding duplex stainless steels – A review of current recommendations*” se recogen los principales parámetros del proceso de soldadura, que se han resumido a continuación.

2.8.1. Recomendaciones generales para la soldadura en aceros inoxidables dúplex

De un modo general, en la soldadura de los aceros inoxidables dúplex existe la problemática de que un enfriamiento demasiado rápido puede provocar cantidades excesivas tanto de fase ferrita como de nitruros. Un enfriamiento lento, o una permanencia entre temperaturas en el rango 600-1000°C pueden provocar la formación de fases secundarias indeseables (chi, sigma, etc) y, en particular, en los grados más aleados.

En la práctica, la formación de compuestos intermetálicos raramente es un problema en la familia de los lean dúplex, mientras que los altamente aleados hiperdúplex o superdúplex, requieren un control estricto de los parámetros de soldadura para evitar estos precipitados. Tanto la formación de estas fases, como un excesivo porcentaje de fase ferrita, provocan la reducción de la tenacidad de la soldadura, así como su resistencia a corrosión.

Los parámetros para el control de la microestructura en la soldadura se pueden dividir en dos grandes categorías:

- Métodos para controlar la velocidad de enfriamiento, incluyendo precalentamiento y temperatura de pasadas entre soldaduras, así como el aporte de calor.
- Composición del material fundido, que viene dada por la selección del material base, el material de aporte, el gas de soldeo y la dilución [91].

La Figura 2. 45 muestra una adecuada microestructura de soldadura en la zona de fusión de un acero inoxidable dúplex, libre de fases intermetálicas.

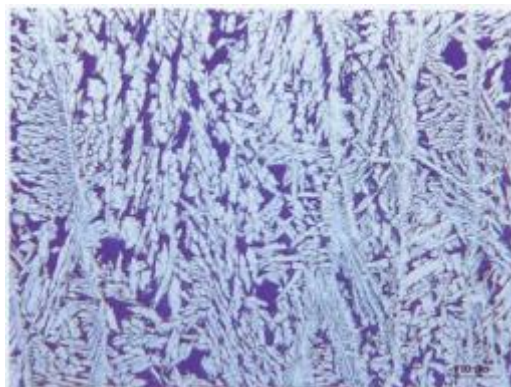


Figura 2. 45. Ejemplo de una microestructura deseable de soldadura en un DSS, libre de fases intermetálicas, nitruros y con un apropiado balance ferrita/austenita [91]

2.8.2. Aporte de energía y temperatura de interpaso

Las temperaturas de interpaso de cordones, y el aporte de calor recomendado se presentan en la Tabla 2. 13.

Tabla 2. 13. Máxima temperatura de interpaso recomendada y aporte de energía para diversos aceros inoxidables dúplex [91]

UNS Nº	EN Nº	Designación	T máx. de interpaso	Energía (kJ/mm)		Comentarios
				Mín.	Máx.	
Primeros grados						
S31500	1.4424	3RE60	250	0,5	2,5	
Grados contemporáneos						
Lean dúplex, PRE_{N/W} = 20-30						
S32101	1.4162	LDX 2101	150/250	0,1/0,5	1,5/2,5	< 1,0 kJ con SAW
S32202	1.4062	UR2202	150	0,5	2	
S82011		ATI 2102	150/250	0,5/1	3	
S32304	1.4362	2304	150/250	0,5	2,5	> 1,5 kJ/mm con SAW, t=16mm
S32003		ATI 2003	150/250	0,5/1,0	2/2,5	
Estándar dúplex con 22% Cr, PRE_{N/W} = 35						
S31803	1.4462	2205	150/250	0,5	2/2,5	> 1 kJ/mm con SAW, t=16mm
S32205	1.4462	2205	150/250	0,4/0,5	2,5/3,5	
Estándar dúplex con 25% Cr, PRE_{N/W} = 35-40						
S32550	1.4507	255	120/150	0,5	1,5/1,8	
Superdúplex, PRE_{N/W} = 40-50						
S32520	1.4507	2507Cu	120/150	0,5	1,5/1,8	
S32750	1.4410	2507	100/150	0,2/0,3	1/1,5	> 0,5 kJ/mm con SAW, t=16mm < 2,5 kJ/mm con SAW, t>12mm
S32760	1.4501	Zeron 100	100/150	0,3/0,5	1,5/1,8	
S32906	1.4477	SAF 2906	100/150	0,2/0,5	1,5	< 2,5 kJ/mm con SAW, t>12mm
Hiperdúplex, PRE_{N/W} > 50						
S32707		SAF2707HD	100	0,2	1,5	< 2 kJ/mm con SAW, t>15mm
S33207		SAF3207HD	100	0,2	1,0	

Las recomendaciones señaladas en la tabla dependen del DSS a soldar, pero varían poco dentro de cada familia. El precalentamiento normalmente no está recomendado. Sin embargo, si la soldadura se realiza a temperaturas inferiores a temperatura ambiente, es recomendable precalentar a 50-80°C para asegurar la ausencia de humedad en las juntas a soldar [91].

2.8.3. Métodos de soldadura

La soldadura de los aceros inoxidables dúplex debe realizarse de modo que se asegure un contenido adecuado de ferrita, y la ausencia de fases secundarias perjudiciales. Esto impone algunas restricciones a la hora de seleccionar el método de soldadura, que dependerá de la configuración de la unión, del acero a soldar y del espesor del material.

En general, cualquier método empleado para aceros inoxidables puede ser empleado para DSS. Sin embargo, los métodos de soldadura con bajo aporte de energía deben emplearse con cautela; la soldadura sin el uso de material de aporte no está recomendada, a no ser que se realice un recocido de solubilización posterior.

En la Tabla 2. 14 se muestran los métodos de soldeo recomendados según el acero inoxidable dúplex que se desee soldar [91].

Tabla 2. 14. Métodos de soldadura recomendados para una selección de DSS [91]

UNS N°	EN N°	Designación	Método de soldeo										Por resistencia		
			MIG/MAG					TIG	SAW	PAW	Autógena	Láser		Híbrida	Haz de electrones
			MMA	Hilo sólido	Hilo con núcleo de fundente										
Primeros Grados															
S31500	1.4424	3RE60	x	x	-	x	-	-	-	-	-	-	-		
Grados Contemporáneos															
Lean dúplex, PRE_{NW} = 20-30															
S32101	1.4162	LDX 2101	x	x	x	x	x	x	(x)	(x)	x	(x)	(x)		
S32202	1.4062	UR2202	x	x	x	x	x	x	(x)	(x)	x	(x)	(x)		
S82011		ATI 2102	(x)	x	(x)	x	x	x	(x)	(x)	x	(x)	-		
S32304	1.4362	2304	x	x	x	x	x	x	(x)	(x)	(x)	(x)	(x)		
S32003		ATI 2003	-	x	-	x	x	x	(x)	(x)	x	(x)	-		
Estándar dúplex con 22% Cr, PRE_{NW} = 35															
S31803	1.4462	2205	x	x	x	x	x	x	(x)	(x)	(x)	(x)	(x)		
S32205	1.4462	2205	x	x	x	x	x	x	(x)	(x)	(x)	(x)	(x)		
Estándar dúplex con 25% Cr, PRE_{NW} = 35-40															
S32550	1.4507	255	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
Superdúplex, PRE_{NW} = 40-50															
S32520	1.4507	2507Cu	x	x	x	x	x	x	(x)	(x)	(x)	(x)	(x)		
S32750	1.4410	2507	x	x	x	x	x	x	(x)	(x)	(x)	(x)	(x)		
S32760	1.4501	Zeron 100	x	x	x	x	x	x	(x)	(x)	(x)	(x)	(x)		
S32906	1.4477	SAF 2906	x	-	x	x	x	(x)	-	-	-	-	-		
Hiperdúplex, PRE_{NW} > 50															
S32707		SAF270 7HD	-	-	-	x	x	-	-	-	-	-	-		
S33207		SAF320 7HD	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-		
x Recomendado (x) Se debe prestar atención, existen opiniones variadas o las recomendaciones dependen del espesor - No recomendado o falta de información															

Atendiendo a dicha información, comentar que:

- TIG: La adición de nitrógeno en el gas son beneficiosas para compensar la pérdida de nitrógeno en la zona de soldadura.
- MIG/MAG: Se recomiendan máquinas de pulsado sinérgico para obtener los mejores resultados.
- Soldadura Autógena: Sólo se recomienda para materiales de bajo espesor con requerimientos de soldadura especiales que requieren posterior recocido de solubilización, o soldeo con nitrógeno como gas de protección. Los espesores máximos de 1,5 mm recomendados para algunos materiales como S32101/1.4162.
- Procesos de alta densidad de energía: Presentan riesgo elevado de pérdida de nitrógeno y alto contenido de ferrita en la soldadura.
- Láser: la soldadura láser con CO₂ permite la formación de mayores porcentajes de austenita en comparación con otro tipo de láseres, como los de fibra óptica. Es preferible realizar un post-tratamiento, PWHT (*Post Weld Heat Treatment*).
- Soldadura por resistencia: Es beneficioso emplear una técnica de doble pulso, recalentando la soldadura para mejorar la formación de austenita en la zona soldada [91].

2.8.4. Consumibles de soldadura

La elección de los consumibles está gobernada por la necesidad de obtener una adecuada resistencia en el material base, alcanzar una tenacidad suficiente y asegurar los requisitos de resistencia a corrosión.

Para obtener una buena resistencia a corrosión, la elección del material de aporte y del gas de protección se realiza con el fin de asegurar que el cordón de soldadura tenga contenidos similares o superiores de los elementos aleantes críticos, como Cr, Mo+W, N y, en algunas aplicaciones, Cu. Además, el material de aporte debe tener un contenido superior de elementos formadores de austenita que el metal base, tales como Ni, para evitar contenidos excesivos de ferrita en el material soldado. Los materiales de

aporte, para los DSS son, por lo tanto, diferentes en composición química, comparados con el correspondiente material base que se desea soldar [91].

Se debe tener en cuenta la necesidad de materiales de aporte con adición de W cuando se desea soldar un DSS con adiciones de este elemento. Ya que el W se añade a los aceros inoxidable dúplex por tres motivos: diferenciar aceros dúplex por razones de patentes y licencias, mejorar la resistencia a corrosión de la misma manera que el Mo, y retrasar la formación de compuestos intermetálicos en los aceros inoxidable dúplex.

Como la expresión del $PREN_W$ (Ecuación 2.5) indica, se pueden usar materiales de aporte con o sin W, siempre y cuando el contenido total de Mo+W sea suficiente para proveer la resistencia a corrosión deseada. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la unión de aceros inoxidable dúplex con diferentes contenidos de W en su composición aumenta el riesgo de formación de compuestos intermetálicos [91].

Las recomendaciones típicas, en cuanto a materiales de aporte, son:

- Primeros dúplex desarrollados (*early grades*): La recomendación estándar es el uso de materiales de aporte tipo 22Cr9Ni3Mo+N.
- Lean dúplex: La mayoría se pueden soldar empleando como materiales de aporte del tipo 22%Cr, con excelentes resultados en cuanto a propiedades mecánicas y de resistencia frente a la corrosión. Sin embargo, los materiales de aporte tipo lean dúplex, como el típico 23Cr7Ni+N, son más eficientes económicamente.
- Estándar dúplex con 22% de Cr: Se emplea comúnmente el material de aporte tipo 22Cr9Ni3Mo+N.
- Estándar dúplex con 25% de Cr: Se emplea comúnmente el material de aporte tipo 25Cr7Ni2Mo+N.
- Superdúplex: Hay un gran número de materiales de aporte disponibles, con o sin W y Cu. Se pueden emplear materiales de aporte como el 29Cr8Ni2Mo+N o el 27Cr9Ni5Mo+N.

- Hiperdúplex: Se emplea el 27Cr9Ni5Mo+N como material de aporte. El alto contenido de N puede dar problemas de porosidad en la soldadura.

Respecto al gas de protección, actualmente se registran dos tendencias:

- Gases con contenido de N: son los más usados hoy en día en soldaduras TIG y mediante plasma. Sin embargo, en soldadura MIG/MAG los gases con contenido de nitrógeno no se recomiendan, por el riesgo de formación de poros en la soldadura.
- Gases multicomponente con adición de He: mejoran la fluidez de la soldadura y permiten mayores velocidades de soldeo [91].

La Tabla 2. 15 resume los gases a emplear según el acero inoxidable dúplex que deseemos soldar. Los gases varían según los grados de DSS, por la necesidad de compensar potenciales pérdidas de nitrógeno, o mejorar la formación de austenita.

Tabla 2. 15. Ejemplos de gases de soldadura recomendados [91]

Gas de Soldadura	Método de soldadura						Soldadura de raíz
	MIG/MAG		TIG	PAW	Láser ^c	Híbrida	
	Hilo Sólido	Hilo con núcleo de fundente					
Ar	-	-	(x)	(x) ^b	x	(x)	x
He	-	-	-	-	x	x	(x)
CO ₂	-	(x)	-	-	-	-	-
Ar + 1-2% O ₂	-	-	-	-	x	-	x
Ar + 2-3% CO ₂	x	-	-	-	(x)	(x)	-
Ar + 16-25% CO ₂	x	-	-	-	(x)	(x)	-
Ar + 1-3% N ₂	(x) ^a	-	x	x ^b	(x)	-	x
Ar + 20-30% He	-	-	-	(x) ^b	x	x	(x)
Ar + 30% He + 1-3% CO ₂	x	-	-	-	(x)	-	-
Ar + 30% He + 2% N ₂	(x) ^a	-	x	x ^b	(x)	x	(x)
Ar + 30% He + 1-2% N ₂ + 1-2%CO ₂	(x) ^a	-	-	-	-	-	-

^a Generalmente no recomendado por riesgo de porosidad

^b Típicamente se usa el mismo gas como plasma y gas de soldadura

^c Depende del tipo de láser y de la potencia de éste

x Recomendado

(x) Se debe prestar atención, existen opiniones variadas o las recomendaciones dependen del espesor

- No recomendado o falta de información

2.8.5. Indicaciones de los principales fabricantes de aceros inoxidables dúplex para soldadura de superdúplex 2507

Para el acero inoxidable superdúplex 2507, el fabricante Sandvik [56] indica en su ficha técnica los parámetros necesarios para una buena soldadura de este material.

Los métodos de soldadura indicados por el fabricante son soldadura por arco manual con electrodos recubiertos, o soldadura por arco con gas. El proceso de soldadura se debe realizar con un aporte de calor de 0,2-1,5 kJ/mm y con una temperatura de interpaso de 150°C máximo. No son necesarios precalentamientos o tratamientos posteriores al soldeo.

El material de aporte debe ser compatible al DSS base, para poder obtener un material soldado con óptimas condiciones mecánicas y de resistencia a corrosión. Para soldadura con arco con gas protector, recomienda usar el material de aporte específico del fabricante Sandvik 25.10.4.L y para la soldadura por arco manual sin aporte de gas el electrodo recubierto Sandvik 25.10.4.LR [56].

Por su parte, el fabricante Outokumpu [51] señala en la ficha técnica de su acero superdúplex 2507 que éste puede soldarse satisfactoriamente por diversos métodos (SMAW, GTAW, PAW, FCW o SAW). Recomiendan un material de aporte propio de Outokumpu, denominado P100 para obtener una adecuada microestructura de la soldadura.

No se recomienda pretratamiento excepto para evitar condensación en las juntas en metales fríos. La temperatura de interpaso no debe exceder los 150°C. Recomienda la soldadura del cordón de raíz empleando argón como gas de soldadura o un gas compuesto por 90%N₂/10%H₂, para una máxima resistencia frente a la corrosión. El proceso de soldadura se debe realizar con un aporte de calor de 0,1-1,5 kJ/mm para SMAW o GTAW, y sobre 2 kJ/mm para SAW [51].

2.9. Detección de fases perjudiciales en DSS mediante ensayos no destructivos

Como se ha mencionado en el apartado anterior, la detección de fases secundarias perjudiciales para el material mediante métodos no destructivos presenta un enorme interés para la industria de fabricación de DSS, que requiere métodos rápidos, sencillos, precisos y repetitivos.

En este apartado se repasarán las principales técnicas de Ensayos No Destructivos (END), haciendo especial hincapié en la técnica empleada para el presente trabajo, la detección de fases secundarias y compuestos intermetálicos mediante ensayos con ultrasonidos.

2.9.1. Principales técnicas de ensayos no destructivos

Los principales END, (NDT, *Non Destructive Testing*) empleados para detectar tanto defectología como presencia de fases perjudiciales en los aceros inoxidables superdúplex son fundamentalmente:

- Radiografía: se usa principalmente para inspección de soldaduras, y verificaciones fuera de línea de otros ensayos no destructivos
- Corrientes Inducidas (*Eddy Current*): se emplean principalmente para detectar discontinuidades superficiales como picaduras, defectos de soldadura e inclusiones.
- Ultrasonidos: se usan para encontrar pliegues, variaciones en el espesor de la pieza, picaduras, fisuras y defectos en la soldadura. [114].

Además de estas aplicaciones, tanto la técnica de corrientes inducidas como la técnica de ultrasonidos permiten detectar variaciones microestructurales en el seno del material, como por ejemplo la formación de fase sigma en los límites de grano austenita-ferrita [115].

La calidad de los productos tubulares de acero inoxidable superdúplex pueden presentar serios problemas que afecten al uso final del producto, a pesar de emplear unas especificaciones de fabricación detalladas, basadas en normativa. El uso de componentes de acero inoxidable superdúplex, que no cumplen los requisitos del cliente, pueden conllevar graves consecuencias. Si

éstos son descubiertos en la cadena de suministro o durante la fabricación implican retrasos severos en la ejecución del proyecto. Sin embargo, una vez en servicio, los fallos pueden ser substancialmente más serios, provocando fallos con impactos medioambientales y de seguridad potenciales así como pérdidas económicas significativas.

Los END se usan para mejorar los programas de control de calidad. La selección de los mismos, adecuándolos para cada caso particular, es fundamental para detectar defectos y cumplir los requerimientos de la normativa sobre estos aceros [114].

A continuación se explican las tres técnicas de END más empleadas en aceros inoxidables superdúplex.

2.9.1.1. Radiografía

El examen mediante la técnica de Rayos-X en aceros inoxidables dúplex se realiza, principalmente, para detección de defectos en uniones soldadas. El examen de las muestras se realiza cuando la muestra ha sido conformada en su forma tubular, se ha soldado y se ha realizado el tratamiento térmico requerido sobre ella. Asimismo, esta herramienta se utiliza como una verificación adicional de los resultados observados mediante los ensayos de corrientes inducidas y ultrasonidos.

2.9.1.2. Corrientes Inducidas

El método de corrientes inducidas es uno de los más empleados como END para productos tubulares metálicos. Su uso es relativamente sencillo, pues funciona en un amplio rango de velocidades de producción, y tiene un coste de operación relativamente bajo [114].

Está basado en crear una corriente eléctrica en un material conductor, inducida por la generación de un campo magnético alterno del equipo de corrientes inducidas (inducción electromagnética). No es necesario que exista contacto directo con la pieza que está siendo inspeccionada, por lo que puede existir un recubrimiento, (pintura), entre la muestra y el equipo.

Es un método de ensayo no destructivo con su alcance de aplicación en las inmediaciones superficiales y sub-superficiales, cercanas a la superficie, de los elementos sometidos a ensayo. Las principales restricciones de la técnica son tanto su capacidad de penetración, limitada aproximadamente a 6 mm, y la dificultad de aplicación en materiales ferromagnéticos. Se aplica sólo a materiales conductores [116].

Los DSS, al contener aproximadamente un 50% de ferrita en su microestructura, de comportamiento magnético, provocan las llamadas variaciones de permeabilidad entre los bordes de grano de la microestructura. Estas variaciones de permeabilidad son un problema, ya que actúan como un escudo, dificultando la penetración del campo magnético en el espesor de la muestra.

La clave para la aplicación exitosa de las corrientes inducidas es suprimir las variaciones de permeabilidad, saturando magnéticamente el material mediante una fuente externa. La saturación se define como el grado de magnetización producido en un material ferromagnético, mediante el cual la permeabilidad incremental ha decrecido sustancialmente. Sin la saturación magnética, las variaciones de permeabilidad aparecen como lo comúnmente llamando “ruido”, enmascarando los resultados [114].

La presencia de fase sigma en los aceros inoxidable dúplex provoca cambios en las propiedades electromagnéticas de éstos. El aumento de fase sigma, no magnética, en el seno del material, se acompaña de un descenso del contenido volumétrico de ferrita, magnética, y tiene como resultado una reducción del comportamiento ferromagnético del material. Debido a esto, técnicas electromagnéticas, como las corrientes inducidas, son un interesante método no destructivo para la detección de las fases secundarias perjudiciales que pueden afectar a estos aceros [117].

C. Camerini et al. [117] han empleado las corrientes inducidas con el objetivo de detectar bajos contenidos de fase sigma en muestras de acero inoxidable superdúplex sometidas a diversos tratamientos térmicos. Han conseguido detectar de forma fiable, contenidos de fase sigma entre 1,2% y 3,4%, estimando asimismo el contenido de ferrita.

P. Normando et al, [118] han empleado las corrientes inducidas para detectar fase sigma en un acero inoxidable dúplex UNS S31803, demostrando que las medidas obtenidas son sensibles a los cambios microestructurales producidos en el material por la precipitación de fase sigma y la reducción del porcentaje de ferrita. Sin embargo, destacan que hay que tener en cuenta que en materiales ferromagnéticos, efectos magnéticos adicionales pueden eclipsar el campo magnético inducido interfiriendo en la medición.

2.9.1.3. Ultrasonidos

Cuando es necesario detectar defectos internos del material o medir espesores, en muchos casos la técnica de inspección por ultrasonidos es la mejor opción [114], [119].

Desde los años 70 hay un notable uso de las ondas sonoras en la inspección no destructiva, tanto para usos industriales (ultrasonidos y ecolocalización) como para usos médicos (ecografía). La mayoría de estas técnicas miden el tiempo de propagación de las ondas dentro del material, calculando la posición de la interfase (defecto, cambio de material o tejido), a partir de la velocidad de propagación de éstas.

El notable auge de las técnicas de análisis no destructivo, por el ahorro de costos asociado, ha impulsado su paulatina introducción en nuevos sectores y en nuevos materiales [120].

Entre los métodos de inspección no destructivos, el ultrasonido ha sido considerado como una alternativa atractiva para la caracterización de las propiedades elásticas, esfuerzos residuales, degradación del material, etc., a partir de la interacción entre onda acústica y material. En esta interacción, la velocidad y la atenuación ultrasónica juegan un papel muy importante. Cuando una onda acústica viaja a través de un material, la microestructura afecta a su propagación, por lo que la onda ultrasónica pierde energía debido a la dispersión de la onda en el límite de grano.

La pérdida de energía es, usualmente, caracterizada por la atenuación del medio. En forma general, la atenuación y velocidad de onda dependen del tamaño de grano y de la forma y distribución de la orientación particular de los

granos, de tal forma que si el medio es estáticamente isotrópico, la velocidad y atenuación son independientes de la dirección en la que son medidas. Sin embargo, la atenuación y velocidad de onda son función de la dirección de propagación si los granos tienen una orientación preferencial o textura, como en el caso de los metales laminados. En materiales que son deformados plásticamente en frío y presentan textura cristalográfica, ligeros cambios de la temperatura en la cual operan los componentes pueden dar lugar a la recristalización de la microestructura, con lo que los efectos de la deformación plástica son eliminados.

Para el uso a largo plazo de componentes con factor de seguridad amplio, existe la necesidad de establecer END que evalúen la degradación del material del que está hecho el componente. Debido a la sensibilidad de las ondas acústicas a la orientación cristalográfica, cambios causados por recristalización de la microestructura pueden ser determinados mediante mediciones de atenuación de la onda ultrasónica. Las mediciones de atenuación ultrasónica proveerán un medio muy útil para monitorizar el envejecimiento y degradación de componentes [121].

La detección de defectos mediante ultrasonidos puede realizarse usando palpadores de contacto que se sitúan directamente sobre la pieza a analizar, o por inmersión de la pieza en un tanque de agua, acoplando un transductor en un sistema de traslación en los ejes xyz, lo cual permite realizar la inspección a altas velocidades. En la Figura 2. 46 y en la Figura 2. 47 se presentan los diagramas esquemáticos de la técnica de pulso-eco de ultrasonidos mediante método de inmersión y mediante contacto directo con palpador respectivamente.

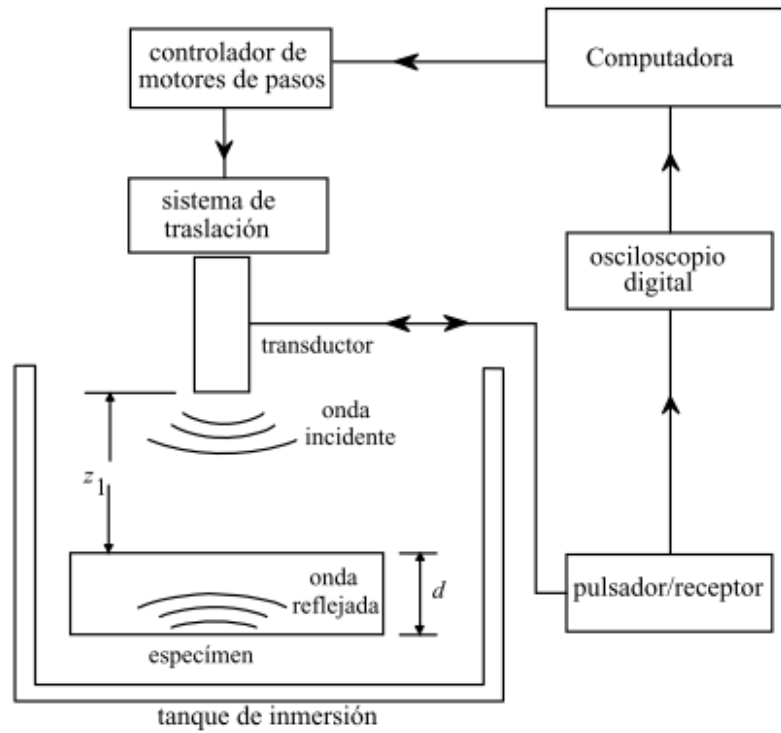


Figura 2. 46. Diagrama esquemático de la técnica de inmersión pulso-eco para las mediciones de atenuación y velocidad ultrasónica [121]

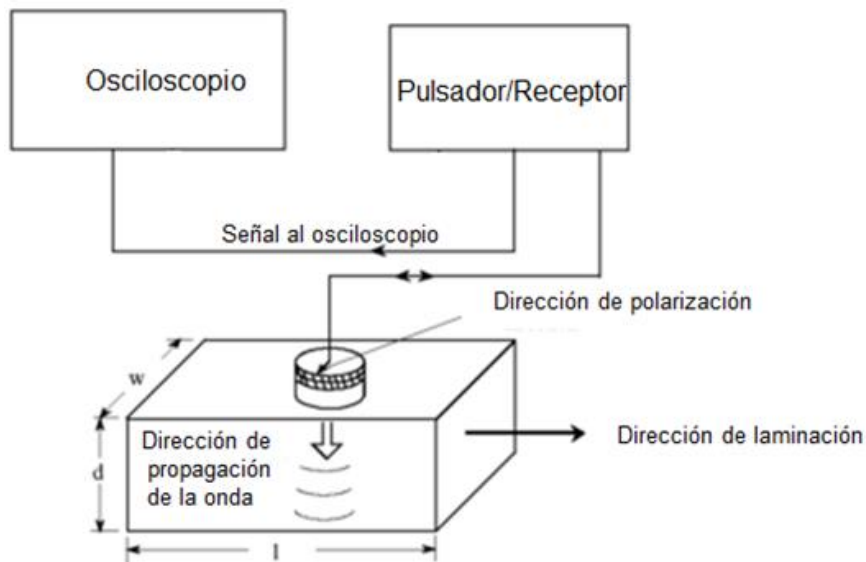


Figura 2. 47. Diagrama esquemático de la técnica de pulso-eco empleando un palpador de contacto para las mediciones de atenuación y velocidad ultrasónica [113], [122]

2.9.1.4. Detección de fase sigma mediante ultrasonidos

Entre los métodos de inspección no destructivos, el ultrasonido ha sido considerado como una alternativa atractiva para la caracterización de las propiedades elásticas, esfuerzos residuales, degradación del material, etc., a partir de la interacción entre onda acústica y material. En esta interacción, la velocidad y la atenuación ultrasónica juegan un papel determinante [115], [121].

Las variables microestructurales, tamaño de grano, texturas, o la presencia de fases secundarias (sigma, chi, etc. en el caso particular de los DSS) en la microestructura del material, producen una atenuación de la señal ultrasónica provocada por su dispersión en la frontera de grano, mientras que la velocidad es afectada principalmente por los cambios en las propiedades elásticas del material [33].

El método no destructivo de ultrasonidos puede permitir un rápido y eficaz control microestructural de los aceros inoxidable dúplex. A continuación se recogen las dos técnicas principales que se han empleado en esta Tesis Doctoral en la caracterización microestructural y detección de fases secundarias perjudiciales en los aceros inoxidable dúplex.

A) Amortiguamiento de Eco-pulsos

Como se ha comentado anteriormente, se define como atenuación o amortiguamiento del medio a la pérdida de energía que se produce debido a la dispersión de una onda acústica en el límite de grano cuando esta viaja a través de un material.

Debido a la sensibilidad de las ondas acústicas al efecto de la orientación cristalográfica, los cambios causados en la microestructura, como puede ser la precipitación de fases secundarias, pueden ser determinados mediante mediciones de atenuación de la onda ultrasónica. De esta forma se obtiene un sistema muy útil para controlar el envejecimiento y degradación de materiales [121].

La formación de fases secundarias en los límites de grano de los DSS, se traduce en una atenuación de las ondas ultrasónicas, debido a la resistencia

que presentan al paso de la señal. De este modo, se puede discernir mediante un método no destructivo la presencia de estas fases perjudiciales.

N. Ortiz et al. y A. Ruiz et al. [123], [124] han estudiado cómo el coeficiente de atenuación de un acero dúplex 2205 decrece al aumentar el tiempo de envejecimiento isotérmico en el material, siendo sensible a la aparición de fase sigma en la microestructura.

B) Birrefringencia acústica

La textura de un material, caracterizada por una orientación de grano preferencial, afecta a la propagación y difusión de las ondas ultrasónicas. Cuando una onda se propaga en un material con comportamiento anisótropo, ésta se ve afectada por el fenómeno llamado “birrefringencia acústica”, descubierto por R. Bergman y R. Shahbender [125].

Debido a que las velocidades de propagación de ondas ultrasónicas en materiales elásticos están directamente relacionadas con sus constantes elásticas, es posible relacionar dichas velocidades con el grado de anisotropía que presente un material. La técnica ultrasónica, usualmente empleada para evaluar el grado de anisotropía, es la de la birrefringencia acústica. Ésta se mide como la diferencia en velocidades de dos ondas de corte, perpendicularmente polarizadas, viajando a través del espesor de la muestra sobre el promedio de ambas.

Una de sus ventajas es que por ser una razón entre velocidades en un mismo espacio recorrido, éste se cancela, de modo que se prescinde de la medición del espesor. En un material isotrópico las velocidades de las ondas de corte son independientes de la dirección de polarización, con lo cual la birrefringencia es cero. El grado de anisotropía, entonces, se cuantifica como el nivel de desvío de cero en el valor de la birrefringencia. En particular, la laminación en frío de una plancha o tubo metálico induce un grado de ortotropía que puede ser revertido por tratamiento térmico de recristalización [126].

La birrefringencia acústica mide y relaciona la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas en dos direcciones perpendiculares del material en estudio.

En la Figura 2. 48 se muestra la microestructura en dirección transversal (a) y longitudinal (b) del tubo sin costura de acero inoxidable superdúplex UNS S32760 objeto de esta Tesis Doctoral. Al ser éste anisótropo debido al proceso de laminación, presentará una diferente velocidad de propagación de las ondas acústicas en dirección transversal y longitudinal.

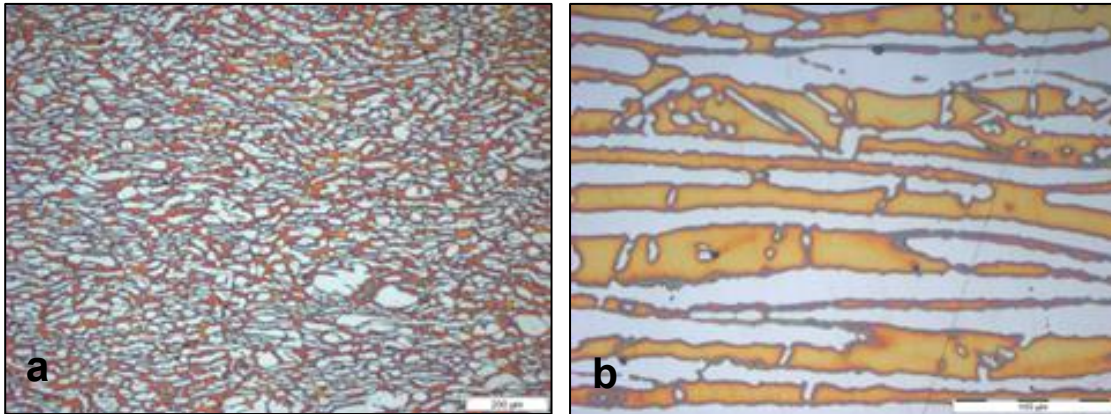


Figura 2. 48. Microestructura de un tubo de acero superdúplex 2507:
a) Sección transversal; b) Sección longitudinal

Mediante este método, L. Carvajal et al. [126] comprobaron experimentalmente que la deformación por laminación en frío provoca una variación de la velocidad de onda y de la birrefringencia, respecto a los valores iniciales, de manera proporcional al grado de deformación aplicado. Así, la birrefringencia permite determinar el grado de deformación en frío y la dureza de los materiales sometidos al estudio.

A. Ruiz, et al. [113], [122], [127] ha demostrado la eficacia del método de birrefringencia acústica a la hora de determinar cambios microestructurales en aceros inoxidables dúplex (2205) y superdúplex (2507).

2.9.1.5. Otros métodos no destructivos

Además de los END mencionados, se han empleado diversas técnicas con el objetivo de detectar defectos en aceros inoxidables dúplex, sin tener que recurrir a destruir el material. Algunos de los que se han estudiado, entre otros motivos, para la detección de fase sigma en el material, son los siguientes:

A) Ruido magnético Barkhausen:

El Ruido Magnético de Barkhausen (RMB), llamado así en honor a Heinrich Barkhausen, que descubrió este fenómeno en 1919 [128], describe el efecto que ocurre siempre que un material ferromagnético es sometido a un campo magnético externo inducido [129]. Al aumentar el campo magnético, se observa un aumento en la inducción magnética, la cual no sucede de forma continua, sino a manera de saltos abruptos y con un aumento leve en la inducción. Estos cambios discontinuos en la inducción se conocen como “saltos de Barkhausen”, producidos por un movimiento abrupto e irreversible de las paredes de dominio magnético, como respuesta al cambio del campo magnético.

El movimiento de las paredes de dominio es el fenómeno que más contribuye en el RMB; sin embargo, también existe la influencia de la rotación discontinua abrupta de la dirección de magnetización en los dominios. Las paredes de dominio se comportan como membranas elásticas cuando son sometidas a campos magnéticos, de tal manera que, bajo la acción de bajos campos, sufren una deformación reversible. Cuando el valor del campo magnético se aumenta, la fuerza sobre la pared de dominio excederá la fuerza restrictiva debido a los puntos de anclaje (discontinuidades del material como dislocaciones, fases precipitadas, vacantes, inclusiones, etc.), y el movimiento de la pared se torna rápido e irreversible, produciendo una discontinuidad en la tasa de cambio de magnetización con el tiempo.

La disminución o aumento del ruido de Barkhausen evidencia las variaciones microestructurales del material. Por ejemplo se sabe que, cuando aumenta la dureza, hay un descenso en la señal de Barkhausen, debido a que los defectos en las disposiciones atómicas, actúan como obstáculos al movimiento de las paredes de dominio, y ésta necesita mucha más energía para sobrepasar el obstáculo, haciendo que caiga la señal de Barkhausen. Este mismo mecanismo explica la caída de la “señal de Barkhausen” con el aumento de las tensiones residuales y los límites de grano.

El RMB se ha propuesto como una técnica de ensayo no destructivo para caracterizar materiales ferromagnéticos debido a que, en investigaciones sobre

el fenómeno, se ha encontrado que es sensible a cambios microestructurales, de tamaño de grano, de dureza y de tensiones residuales, lo que permiten inferir que el RMB es sensible a los cambios provocados por los diferentes tratamientos térmicos [129].

La fase sigma no es ferromagnética, y se forma a partir de la reacción de la ferrita, consumiéndola, de modo que su presencia se puede detectar por medio de métodos magnéticos (teniendo en cuenta que también se pueden formar simultáneamente otras fases no magnéticas, como la fase chi, la austenita secundaria o los nitruros de cromo, de modo que la reducción en la señal magnética no se puede atribuir sólo a la formación de la fase sigma, sino de todas estas fases secundarias). E. Huallpa et al. [128] han estudiado la evolución de la fase sigma en tratamientos térmicos en los cuales diferentes precipitados intermetálicos se pueden formar en el intervalo de temperaturas comprendido entre los 800-900°C, usando el ruido magnético Barkhausen en un acero inoxidable dúplex SAF2205.

B) Ferritoscopio:

Uno de los END de cuantificación de fases más populares es el método magnético, empleando como herramienta un ferritoscopio. Esta técnica está basada en la medida del campo magnético generado por una sonda de corrientes inducidas, colocándola en contacto directo con la superficie del material. Como la ferrita es una fase magnética mientras que la austenita es amagnética, el ferritoscopio mide el porcentaje de ferrita midiendo la respuesta magnética del material. Aunque se trata de un método sencillo y rápido de utilizar, hay que tener en cuenta que es un método muy sensible al acabado de la pieza, por lo que no puede ser utilizado cerca de bordes o esquinas, debido a la distorsión del campo magnético [130].

La precipitación de la fase sigma, la fase chi y la austenita secundaria, a través de la descomposición de la ferrita, hace disminuir la respuesta magnética del material, al igual que pasaba con la técnica del RMB, puesto que la ferrita es una fase magnética, mientras que las demás son paramagnéticas [79].

S.S.M. Tavares et al. [79] han conseguido detectar pequeños porcentajes de fase sigma (0-3%) mediante el uso del ferritoscopio en un acero inoxidable dúplex UNS S31803 envejecido, con y sin deformación previa en frío, aunque advierten que hay que tener en cuenta que las medidas tomadas con el ferritoscopio son sensibles también a otros tipos de cambios microestructurales, como los producidos por deformación plástica.

M. Breda et al. [130].realizan una comparativa entre diferentes métodos de cuantificación de fases en un acero inoxidable dúplex UNS S31803, tanto destructiva, como microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, como no destructiva con ferritoscopio, entre otras, concluyendo que este método proporciona una precisión inferior a las técnicas destructivas.

Capítulo 3.

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Introducción

En este capítulo se define detalladamente el material objeto de estudio, suministrado por una empresa fabricante de tubos de acero inoxidable superdúplex, así como los métodos y equipos empleados para la consecución de los objetivos planteados en esta investigación, que constituye el trabajo de Tesis Doctoral.

3.2. Materiales: Acero inoxidable superdúplex UNS S32760

El material empleado en el estudio es un tubo sin soldadura de acero inoxidable superdúplex UNS S32760. Se ha seleccionado el material en forma de tubo, tal como se ha indicado en el capítulo Justificación y Objetivos, puesto que la mayor parte de las investigaciones realizadas con aceros superdúplex están realizadas con chapa, observándose pocos estudios que presten atención al fenómeno de la precipitación, propagación y distribución de fases secundarias frágiles en material en forma de tubo. Éste es uno de los hitos del presente trabajo de Tesis Doctoral.

Los tubos sin soldadura en acero inoxidable están especialmente indicados para su utilización en actividades industriales que tengan condiciones de servicio caracterizadas por elevadas temperaturas, presión y ambientes agresivos. Los principales sectores de demanda de estos tubos son los sectores energéticos, fundamentalmente petroquímico y gasístico. En la Figura 3.1 se pueden observar varios sectores típicos de aplicación de los aceros inoxidables superdúplex.



Figura 3. 1. Sectores de aplicación de los tubos de acero inoxidable superdúplex [51]

3.2.1. Propiedades del acero inoxidable superdúplex UNS S32760

La composición química del acero inoxidable superdúplex UNS S32760, de acuerdo a las normas ASTM A789/789M: “*Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic/Austenitic Stainless Steel Tubing for General Service*” y ASTM A790/790M: “*Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic/Austenitic Stainless Steel Pipe*”, debe cumplir las especificaciones composicionales marcadas en la Tabla 3. 1. Las especificaciones, en cuanto a composición química del material, enviadas por la empresa fabricante de los tubos se presenta en la Tabla 3. 2. En ambas se recoge el valor PRE correspondiente.

Tabla 3. 1. Composición química (% en peso) del acero UNS S32760 según normas ASTM A789/789M y ASTM A790/790M

UNS S32760	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	W	N	PRE
Min.	--	--	--	--	--	24,0	6,0	3,0	0,50	0,50	0,20	40
Max.	0,05	1,00	1,00	0,030	0,010	26,0	8,0	4,0	1,00	1,00	0,30	--

*PRE = %Cr + 3,3%Mo + 16%N

Tabla 3. 2. Composición química (% en peso) del acero UNS S32760: especificaciones del fabricante

Designación	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	W	N	PRE
UNS S32760	0,015	0,69	0,42	0,024	0,0005	25,6	6,9	3,61	0,66	0,63	0,253	41,6*

*PRE = %Cr + 3,3%Mo + 16%N

Se aprecia que las especificaciones del fabricante cumplen con las indicadas por las normas ASTM A789/789M y ASTM A790/790M.

Los tubos de acero inoxidable superdúplex UNS S32760 empleados en el presente estudio han sido enviados por la empresa fabricante en dos tandas: una el 04/04/2013 y la otra el 26/01/2015. Las dimensiones y características del material suministrado en ambas se detallan a continuación:

Tanda 1: Tubo de acero inoxidable superdúplex UNS S32760 (suministrado el 04/04/2013):

- Largo = 500 mm
- Espesor = 10,97 mm
- Diámetro Externo = 168,28 mm

Este tubo ha sido fabricado mediante un proceso de extrusión en caliente, en el que se obtiene un tubo de 185 mm de diámetro y 11,8 mm de espesor, que se somete, posteriormente, a un tratamiento térmico a 1100 °C seguido de un enfriamiento mediante cortina de agua. El tratamiento y posterior temple se aplica con el objeto de recrystalizar la microestructura y disolver los carburos que se hayan podido formar en el proceso de fabricación, bien sea por deformación o por efecto de los gradientes térmicos a los que se ha visto sometido el material. Así, se restauran y recuperan las propiedades mecánicas.

Tras el tratamiento térmico, se somete el tubo a un proceso de laminación en frío, que permite obtener las dimensiones finales detalladas: 168,28 mm de diámetro externo y 10,97 mm de espesor, aumentando los valores de sus propiedades mecánicas.

Tras la laminación en frío, se somete de nuevo el tubo a tratamiento térmico, a una temperatura de 1100°C, con posterior enfriamiento por cortina de agua, que tiene por objeto la eliminar en parte la acritud provocada por el trabajo en frío y obtener las propiedades mecánicas deseadas.

Tanda 2: Tubo de acero inoxidable superdúplex UNS S32760 (suministrado el 26/01/2015):

- Largo = 1000 mm
- Espesor = 10,97 mm
- Diámetro Externo = 168,28 mm

Este tubo ha sido fabricado mediante un proceso de extrusión en caliente, con tratamiento térmico posterior y laminado en frío idéntico al tubo anterior, obteniendo las mismas dimensiones.

En este caso, el tubo se suministra en estado de acritud, por lo que es necesario someterlo a tratamiento térmico a 1100°C con enfriamiento posterior en agua, para que sus propiedades sean similares al tubo suministrado anteriormente.

En la Figura 3. 2 se muestra el tubo remitido en estado de acritud (Tanda 2) y en la Figura 3. 3 se puede observar un detalle de la sección del tubo.



Figura 3. 2. *Tubo en estado de acritud*



Figura 3. 3. *Sección del tubo*

3.3. Métodos

A continuación se realiza una descripción de la metodología y equipamiento empleados en este trabajo de investigación.

3.3.1. Tratamientos térmicos realizados

Los tubos de acero inoxidable superdúplex UNS S32760 han sido sometidos a varios tratamiento térmicos, en horno Thermolyne (Figura 3. 4).



Figura 3. 4. Horno empleado para los tratamientos térmicos

La temperatura de tratamiento se ha seleccionado atendiendo a la curva TTT (Temperatura–Tiempo–Transformación) de los aceros inoxidables dúplex, que se muestra en la Figura 3. 5. La temperatura de 850°C se ha considerado por diversos autores como temperatura crítica de precipitación de fase sigma en aceros inoxidables dúplex [100], [131], [132].

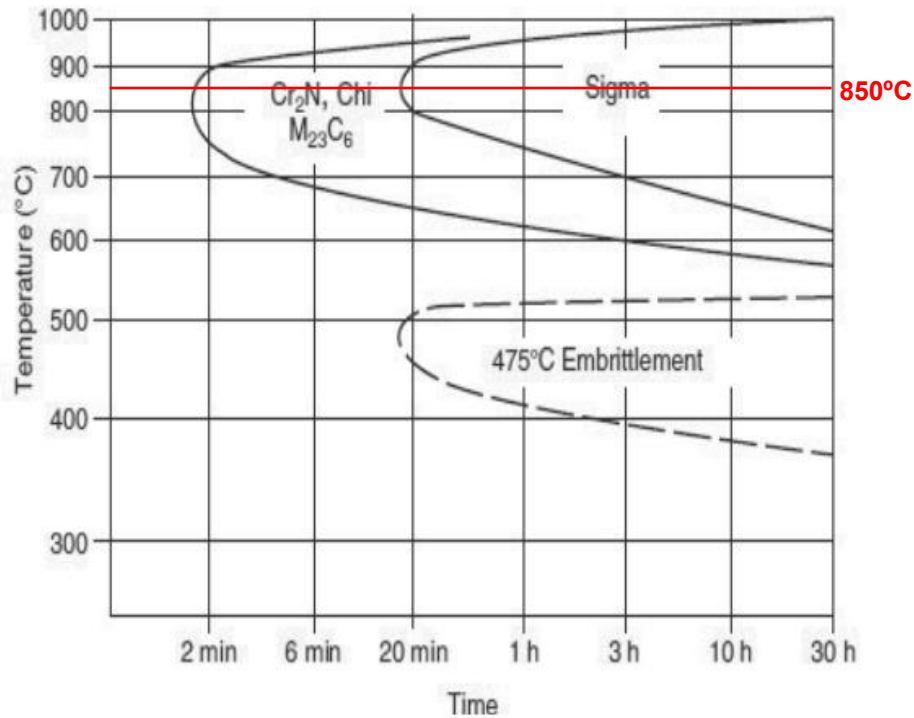


Figura 3. 5. Diagrama esquemático de la curva TTT mostrando la precipitación de la fase sigma en aceros inoxidables dúplex [132]

Antes de comenzar los tratamientos térmicos, se realiza una verificación de la temperatura del horno a 850°C con un termopar comprobando que, cuando el horno alcanza 850°C, el termopar marca y detecta con precisión dicha temperatura.

Para el tratamiento térmico, se introducen en el horno muestras de tubo de 60 mm de longitud de acero inoxidable superdúplex UNS S32760, permaneciendo a 850°C durante diferentes intervalos de tiempo (tratamientos isotérmicos), tras lo cual, se someten rápidamente a un enfriamiento en agua a 23°C, con objeto de provocar la precipitación de diferentes porcentajes de fases secundarias, que se englobarán genéricamente como fase sigma.

La Figura 3. 6 muestra una sección del tubo DSS UNS S32760 de 60 mm de longitud sobre la que se introduce el termopar para el control de temperatura. En la Figura 3. 7 se ofrece un detalle del termopar alojado en la muestra.

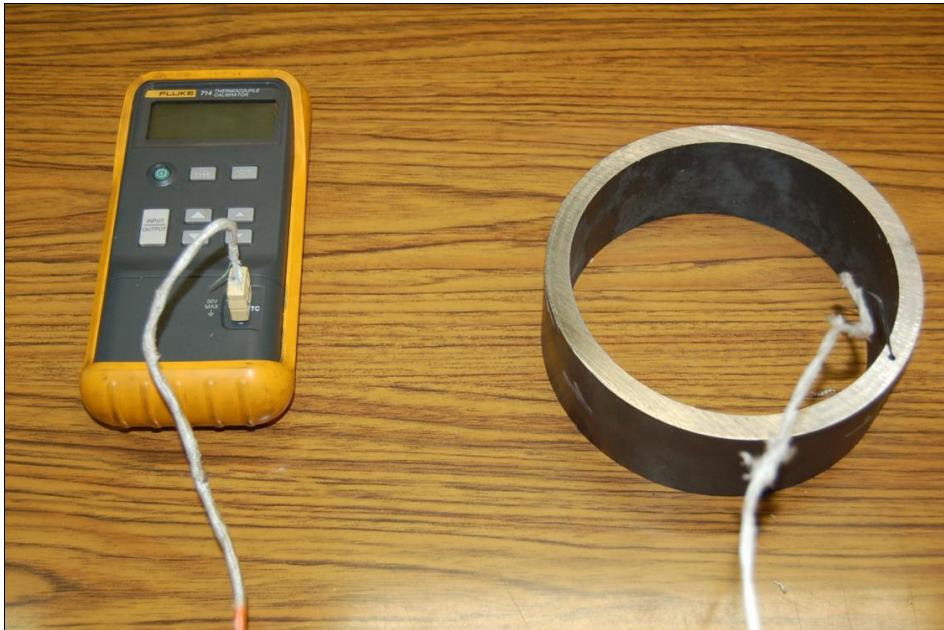


Figura 3. 6. Termopar alojado en agujero mecanizado en muestra de 60 mm de longitud

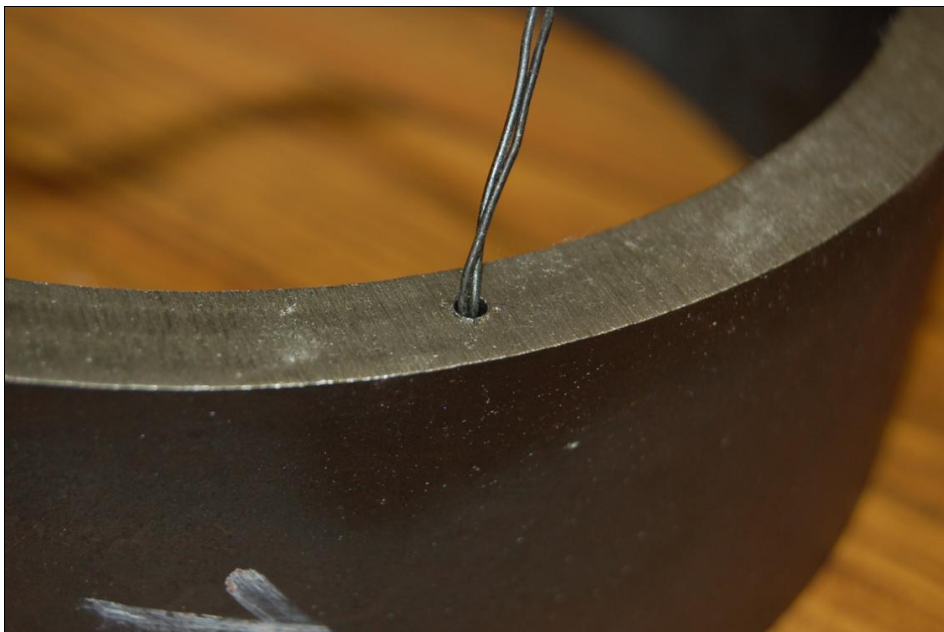


Figura 3. 7. Termopar alojado en agujero mecanizado en muestra de 60 mm de longitud

Tras los tratamientos térmicos realizados, se han obtenido diferentes probetas, que se han referenciado con la M de muestra, seguida del tiempo (en minutos) de tratamiento isotérmico en horno a 850°C, como recoge la Tabla 3. 3.

Tabla 3. 3. Nomenclatura de las probetas obtenidas tras diversos tiempos de tratamiento isotérmico en horno a 850°C

Referencias	Tiempo (min)
ER	0
M12	12
M13	13
M14	14
M15	15
M16	16
M17	17
M21	21
M25	25

ER = Muestra en estado de recepción

3.3.2. Análisis microestructural y cuantificación de fases

Mediante microscopía óptica se ha llevado a cabo la observación de la morfología y distribución de las fases, considerándose únicamente secciones longitudinales al eje del tubo, esto es, en la dirección de laminación.

3.3.2.1. Preparación metalográfica de las probetas

Para la preparación de las probetas, se ha empleado una cortadora Struers Discotom-2 (Figura 3. 8), una empastilladora Struers Prontopress-2 (Figura 3. 9) para embutir los trozos de muestra cortados en resina fenólica y poder pulirlos de forma automática mediante una pulidora Struers Rotopol-31 (Figura 3. 10). La Figura 3. 11 muestra el microscopio óptico utilizado para la evaluación de la microestructura de las muestras.

Los pasos para el proceso de preparación de las muestras en la pulidora se pueden observar en la Tabla 3. 4.

Tabla 3. 4. Proceso de preparación metalográfica

Tipo de lija/paño	Abrasivo	Tiempo (min)	Lubricante	Fuerza (N) por muestra	Acabado
SiC	P 400	30s	Agua	40	Desbaste
MD Piano	Diamantes embutidos en resina (grano 220)	120s	Agua	30	Esmerilado Plano
MD Largo	Diamante (6 μm)	300s	Dp Lubricant Blue	30	6 μm
MD/DP Dac	Diamante(3 μm)	300 s	Dp Lubricant Red	25	3 μm
MD/OP Chem	Diamante (1 μm)	60 s	OPS SUSPENSION	25	1 μm

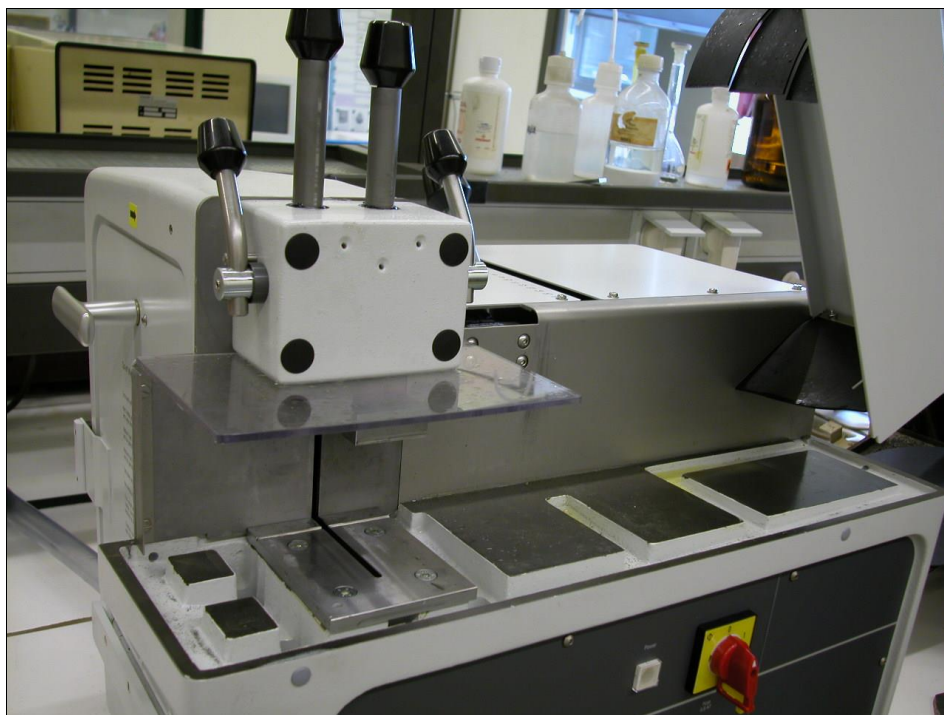


Figura 3. 8. Tronzadora para preparación de muestras



Figura 3. 9. Prensa metalográfica para preparación de muestras



Figura 3. 10. Pulidora para preparación de muestras



Figura 3. 11. Microscopio óptico para análisis de microestructura de las muestras

Con las muestras pulidas hasta conseguir una superficie especular siguiendo los parámetros de la Tabla 3. 4, se procede a su ataque para la posterior observación de las probetas en el microscopio óptico. Para que durante el ataque se revele la microestructura de las muestras a ensayar, mostrando la fase sigma que nos interesa evaluar, se han seleccionado de la literatura científica varios tipos de ataque que se detallan a continuación.

3.3.2.2. Reactivos y condiciones de ataque

Para la cuantificación de fases mediante microscopio óptico, es necesario emplear un ataque que revele diferencialmente austenita, ferrita y fases secundarias precipitadas. Una resolución de fases óptima es un factor decisivo a la hora de cuantificar bajos porcentajes de fase sigma, tales como los que se pretenden estudiar en el presente trabajo.

J. Michalska. y M. Sozanska, [101] recogen un resumen de los principales reactivos empleados para revelar la fase sigma en aceros inoxidables dúplex, resumidos en la Tabla 3. 5.

Tabla 3. 5. Ataques recomendados para revelar la fase σ en los aceros inoxidables dúplex [101]

	Reactivo	Composición química	Comentarios
Ataques Químicos	Gliceregia	5 ml HNO ₃ 10 ml glicerol 15 ml HCl	-Tiempo de ataque: 1-3 min -Temperatura: 20°C -Revela el borde de grano, σ y los carburos
	Grosbeck	4 g KMnO ₄ 4 g NaOH 100ml H ₂ O	-Tiempo de ataque: 1-10 min -Temperatura: 0-90°C -Ataque selectivo para fase sigma y carburos
	Marble	4 g CuSO ₄ 20 ml HCl 20 ml H ₂ O	-Tiempo de ataque: 3-10 s -Temperatura: 20°C -Revela el borde de grano y la fase σ
	Murakami modificado	30 g K ₃ Fe(CN) ₆ 30 g KOH 60 ml H ₂ O	-Tiempo de ataque: 3-5 s -Temperatura: 20°C -Revela la ferrita y la fase σ
	Vilella	5 ml HCl, 1 g ácido pícrico 100 ml de metanol (95%) o etanol (95%)	-Revela la ferrita, la fase σ y los carburos
Ataques Electrolíticos		20% NaOH 80% H ₂ O	-1-10 V dc (acero inox.), 5-120 s, revela la ferrita y la fase σ
		10 N KOH	-1,5-3 V dc (Pt), 3 s -2-5 V dc (acero inox.), 5-60 s revela la ferrita y la fase σ
		Sat. NH ₄ OH	-1,5 V dc (Pt), 10-60 s, revela los carburos -6 V dc (Pt), después de 40 s, revela la fase σ
		10g Pb(CH ₃ COO) ₂ 100 ml H ₂ O	-6 V dc (Pt), 0,5 s cubriendo la superficie con Pb ₂ O, la asutenita se revela azul pálido y la fase σ azul oscuro
		10% H ₂ C ₂ O ₄ 90% H ₂ O	-6 V dc (Pt), revela: fase σ (6 s), carburos (15-30 s), borde de grano (45-60 s) -3-6 V dc (acero inox.) 30-90 s revela el borde de grano y la fase σ
		Sat. H ₂ C ₂ O ₄	-2,5-3 V dc (Pt), 15 s, ataque selectivo para la fase σ y los carburos
		10 ml HCl 90 ml etanol	-1,5V dc (Pt), 15 s, revela la fase sigma
		10 ml HCl 45 ml de ácido láctico 45 ml metanol	-6 V dc (Pt), < 5 s, ataca la austenita, fase sigma y carburos

Hay que tener en consideración que estos reactivos pueden revelar las fases de forma más o menos eficaz, según el tipo de acero inoxidable dúplex con el que trabajemos, por lo que es importante escoger el reactivo adecuado de acuerdo a nuestro material.

En el artículo de G. Argandoña et al. [32], se emplearon diferentes reactivos para la definición de la fase sigma en un inoxidable dúplex 2205, destacando los resultados señalados en la Tabla 3. 6.

Tabla 3. 6. Pruebas de ataques y resultados obtenidos para revelar fases secundarias en el acero inoxidable dúplex 2205 [32]

Ataque	Observaciones
Gliceregia	Revela los límites de grano, fase σ y nitruros
Grosbeck	Ataque selectivo que revela fase σ y nitruros
Marble	No se obtuvo ningún resultado satisfactorio
Murakami (modificado)	Revela la fase ferrita y la fase σ
Vilella	No se obtuvo ningún resultado satisfactorio
Electroquímico con NaOH	Revela la ferrita y la fase σ . Los nitruros son visibles pero no vivamente revelados
Electroquímico con HCl/Etanol	No se obtuvo ningún resultado satisfactorio

Puesto que este estudio trabaja con el acero inoxidable superdúplex UNS S32760, se han seleccionado de la literatura los tipos y reactivos de ataque más empleados para revelar la fase sigma, y que se detallan a continuación:

Ataque Electrolítico:

- 100 ml de agua destilada y 40 g de hidróxido sódico, 5-60 s, 1-3 V DC y cátodo de Pt.

Observaciones: La fase sigma queda coloreada, la ferrita se vuelve amarillo-marrón y la austenita no se revela. Este ataque electrolítico es ampliamente empleado en bibliografía para la detección de fase sigma [20], [101], [133], [134] y para aceros altamente aleados y fundiciones.


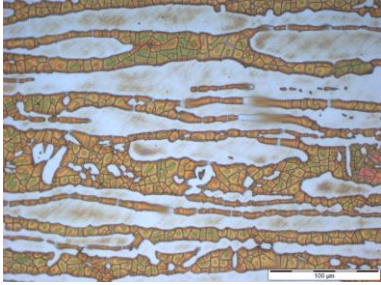

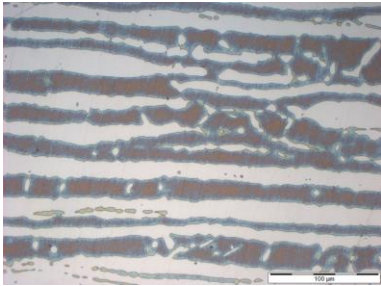
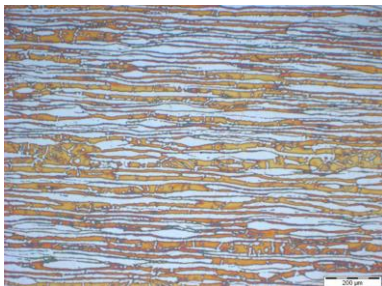
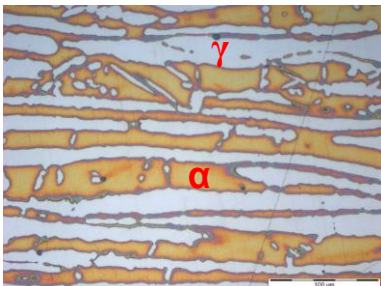



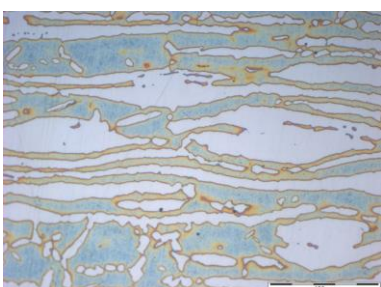
Ataque Químico:

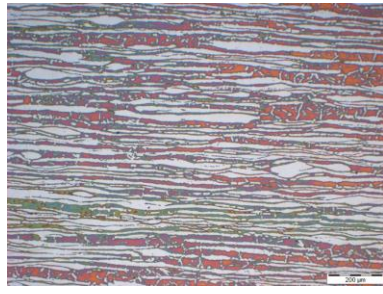
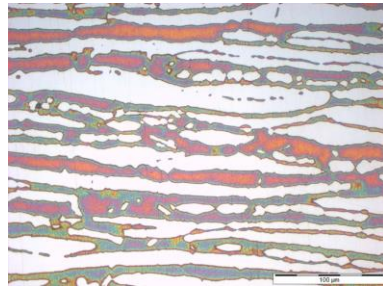
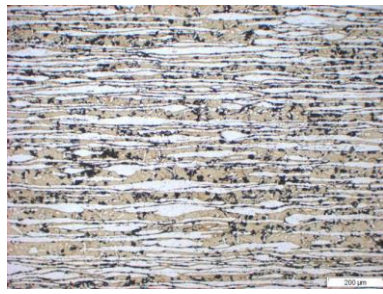
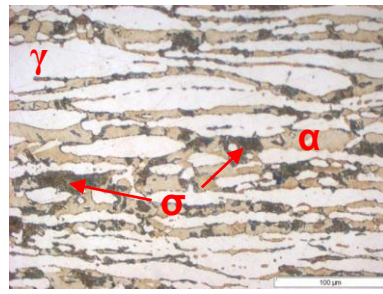
- Murakami Modificado: 60 ml de agua destilada, 30 g de hidróxido potásico y 30 g de ferricianuro potásico. Inmersión durante 20 - 40 s. Se calienta si es necesario y se emplea recién preparado.

Observaciones: Empleado para detectar presencia de fase sigma. En primer lugar colorea la fase sigma (oscuro), con el tiempo colorea la ferrita (tonos claros, entre amarillo-marrón) y, un ataque más prolongado muestra también los carburos [101], [133].

Para la selección del ataque más adecuado, se han realizado diversas pruebas, que se detallan y recopilan en la Tabla 3. 7.

Tabla 3. 7. Pruebas de ataque metalográfico realizadas

Ataque electroquímico: Electrolito = NaOH (20% en peso) en agua destilada (80% en peso)					
Prueba	t (s)	V (V)	Micrografía 100x	Micrografía 400x	Observaciones
1	15	5			Sobreatacada
2	10	2			Falta t o V (fronteras no del todo definidas)
3	10	3			Ataque correcto
4	10	1			Sin atacar
5	15	2			Falta t o V (fronteras no del todo definidas)

6	15	3			Sobreatacada
			<p>Ataque Químico: Disolución = Murakami Modificado: Agua Destilada (60 ml) + Hidróxido Potásico (30 g) + Ferricianuro Potásico (30 g)</p>		
Prueba	t (s)	T (°C)	Micrografía 100x	Micrografía 400x	Observaciones
1'	20	23			Ataque correcto

Tras la batería de ataques realizados, se ha seleccionado el ataque químico como óptimo para estas muestras. La principal razón es que provoca una muy buena definición de los límites entre fases, hecho imprescindible para cuantificar bajos porcentajes de fase sigma en el material. Éste es uno de los objetivos primordiales de esta investigación, ya que no existen trabajos previos que hayan obtenido esa identificación de porcentajes bajos y muy bajos de fase sigma.

La Tabla 3. 8 recoge los límites en los porcentajes de fase σ que han sido definidos en el presente trabajo de investigación.

Tabla 3. 8. Designación de límites de fase sigma definidos en el presente trabajo de investigación

Designación	% Fase Sigma
Muy Bajos	$\leq 0,5$
Bajos	0,5 – 1
Medios	1 - 5
Altos	> 5

Tras el estudio de ataques realizado, y la selección del ataque Murakami modificado como el más adecuado, se ha procedido al ataque de las probetas que, pulidas adecuadamente, se sumergen en la disolución recién preparada durante 20 segundos, sin calentamiento previo. Se ha de tener en cuenta que el reactivo de ataque no debe reutilizarse, empleándose fresco para cada ataque, para una correcta definición de las fases.

En la Figura 3. 12 se puede observar la micrografía de una probeta de superdúplex UNS S32760, atacada con el reactivo Murakami Modificado, donde queda patente la definición de las tres fases presentes (ferrita, austenita y fase sigma). Tal y cómo se ha mencionado anteriormente, la fase sigma queda coloreada con un tono oscuro, la ferrita adquiere una tonalidad amarillo-marrón, y la austenita se caracteriza por el color blanco.

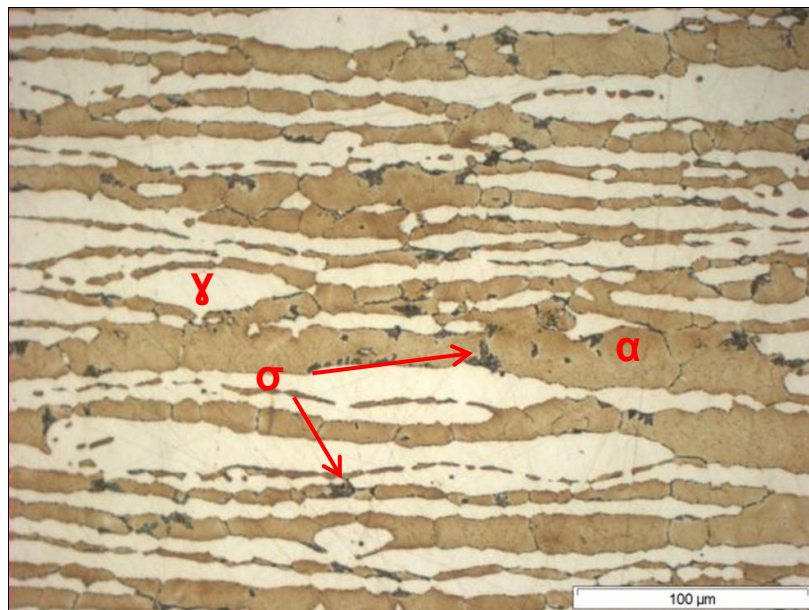


Figura 3. 12. Probeta tras ataque químico con el reactivo Murakami modificado

Además del ataque químico para la cuantificación de fases, se han seleccionado diversos ataques que presentan otros objetivos:

Ataque para medida de dureza mediante nanoindentación

Debido a que el ataque químico seleccionado para el análisis metalográfico proporciona una rugosidad elevada de la fase sigma para determinar su dureza por nanoindentación, se probó el ataque por electropulido empleado por Ohmura, T. et al. [135], ya que proporciona una mayor planitud de cada una de las fases, requerimiento importante para este ensayo. El ataque realizado se detalla a continuación:

- 8% de ácido perclórico
- 10% de 2-Butoxietanol (*Butyl cellosolve*)
- 60% de etanol
- 22% H₂O
- Temperatura = 273K (0°C)
- Voltaje = 40V
- Tiempo = 1 min

Los resultados obtenidos proporcionan la fase austenita blanca brillante, la fase ferrita blanca mate, de aspecto sucio, y la fase sigma oscura, detallado en las micrografías de la Figura 3. 13. La Figura 3. 13 A) muestra una probeta atacada donde se observa la fase sigma en una tonalidad gris-negra. En la Figura 3. 13 B), ya se aprecia más claramente la diferenciación entre la fase ferrita y la austenita, esta última con un tono de blanco más brillante.

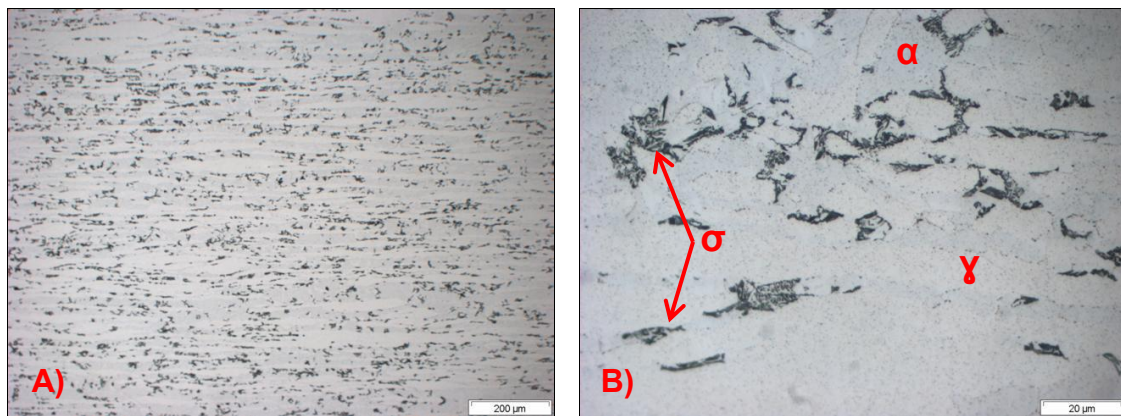


Figura 3. 13. . A) Micrografía con el ataque seleccionado para nanoindentación a x100
B) Micrografía con el ataque seleccionado para nanoindentación a x1000

Ataque para distinguir la austenita secundaria

La austenita secundaria se puede distinguir mediante análisis en Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), empleando el detector de electrones secundarios (*SE: Secondary Electrons Detector*). Para ello, se prepara la muestra con un ataque electrolítico especial, que permite distinguir entre ferrita, austenita y austenita secundaria. Este ataque, empleado se ha tomado de la bibliografía, tras los resultados excelentes obtenidos en la investigación de A.J. Ramírez [136]:

- 50% de agua destilada
- 50% HNO₃
- Voltaje = 1,2 V
- Tiempo = 20 s

La fase austenita queda beige claro, la fase ferrita beige oscuro y la fase sigma blanca. Las imágenes obtenidas para análisis en microscopio óptico no son muy nítidas quedando un ataque muy sucio, como se observa en las micrografías de la Figura 3. 14.

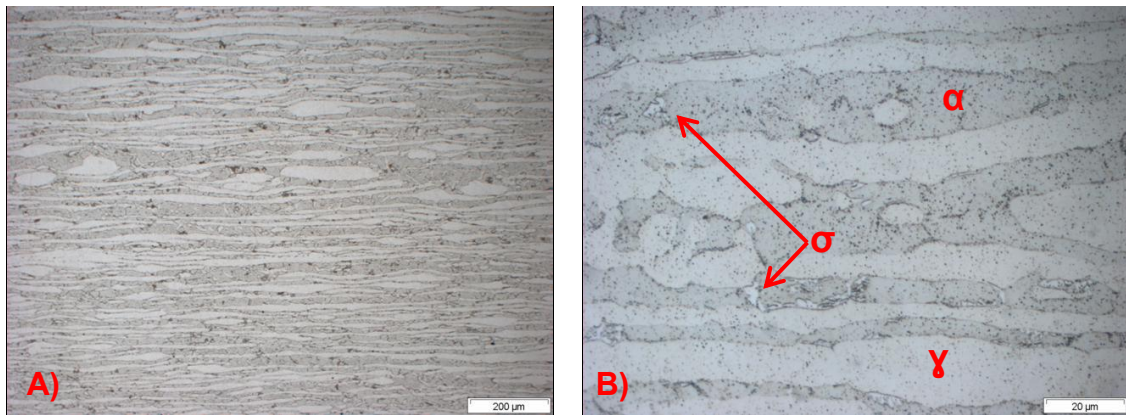


Figura 3. 14. A) Ataque electrolítico con HNO₃. 100x
B) Ataque electrolítico con HNO₃. 1000x

Sin embargo, en las micrografías de la Figura 3. 15 se aprecia cómo en el MEB empleando electrones secundarios, la austenita secundaria queda claramente revelada, como una interfase que crece de la fase ferrita, entre ferrita y austenita primaria.

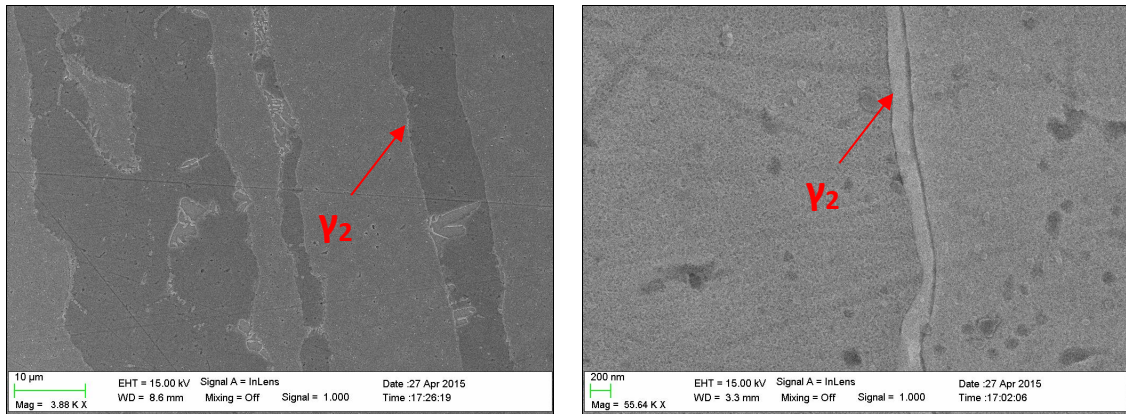


Figura 3. 15. A) Análisis en MEB mediante electrones secundarios: ataque con HNO_3
 B) Análisis en MEB mediante electrones secundarios: ataque con HNO_3

Ataque para distinguir otras fases secundarias (nitruros, carburos, fase chi y fase sigma)

Para distinguir las fases secundarias de interés para este trabajo de Tesis Doctoral, se emplea el MEB mediante el detector de electrones retrodispersados (*BSE: Back-Scattered Electrons Detector*). Para ello es muy importante no emplear ningún ataque sobre la muestra, puesto que lo único que hacen es dificultar y enmascarar el análisis [5]. La evaluación de estas fases se realiza con la muestra pulida tal y como se ha detallado previamente.

Todos los reactivos y tipos de ataque empleados en este trabajo de investigación, para análisis microestructural se han resumido en el flujograma de la Figura 3. 16.

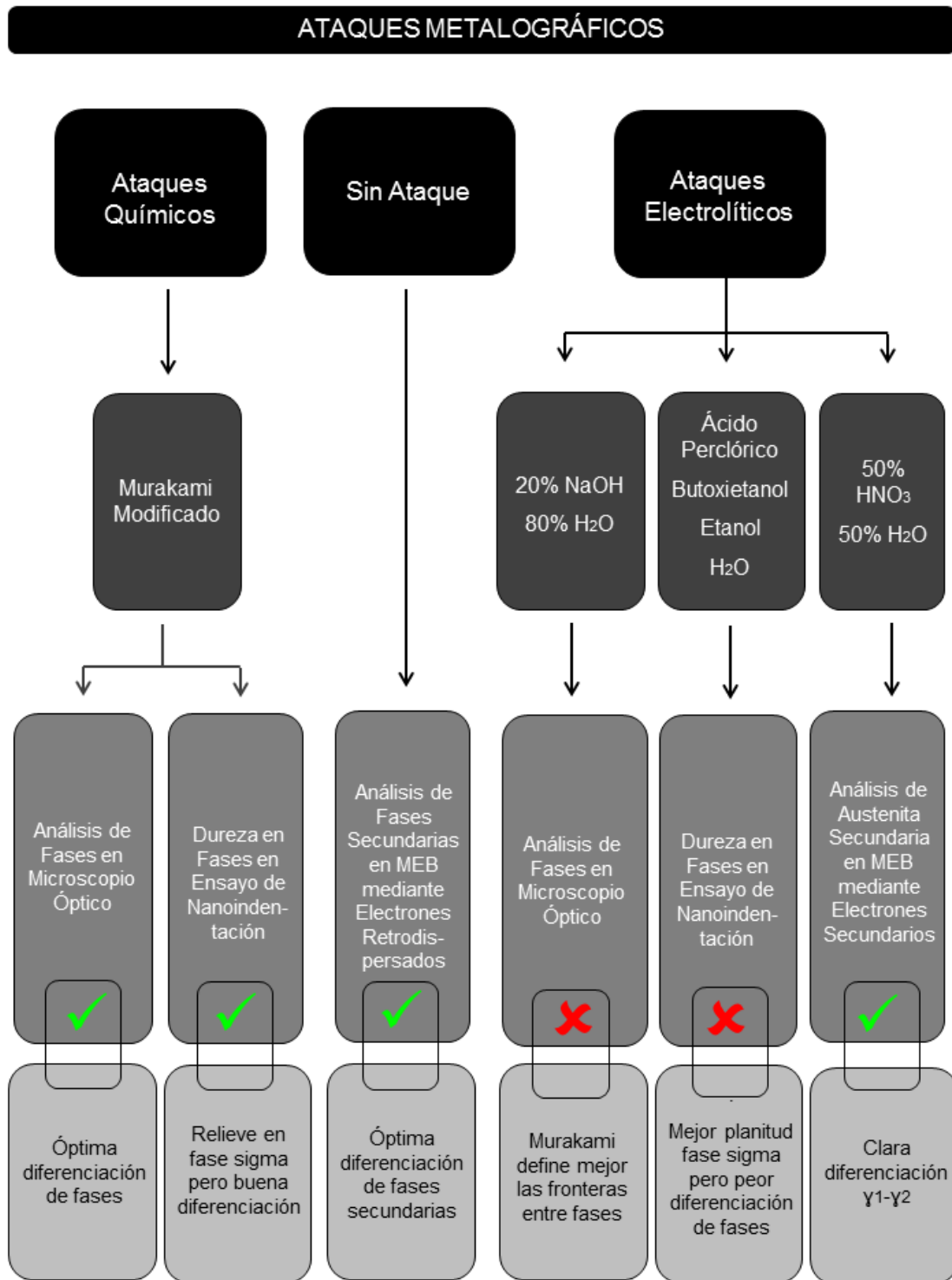


Figura 3. 16. Flujograma resumen de los ataques empleados

✓ : Ataques seleccionados

✗ : Ataques finalmente desechados

3.3.2.3. Análisis de Fases

El análisis de fases de cada muestra se ha realizado empleando el programa Analysis, de la empresa Olympus [137]. Para medir el porcentaje de fases se procede a capturar una imagen adquirida desde el microscopio óptico con la cámara ColorView, cuyo software de control está integrado en el análisis. Posteriormente, se transforma la imagen a 8 bits para poder observarla en blanco y negro, segmentar el rango de la gama de grises e identificar cada segmento con una fase de la microestructura del acero. Por último, el programa cuantifica el porcentaje de cada fase presente.

En la Figura 3. 17 A) se puede observar una micrografía de un DSS con presencia de fase sigma tomada en microscopio óptico y en la Figura 3. 17 B) se muestra esta misma micrografía transformada a blanco y negro por el procedimiento indicado para su posterior análisis.

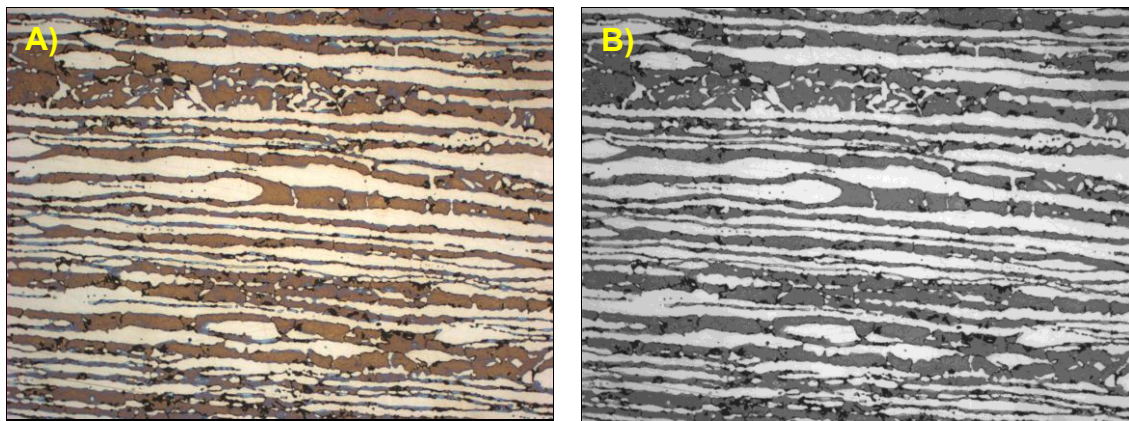


Figura 3. 17. A) Imagen tomada en microscopio óptico para su cuantificación
B) Imagen en blanco y negro

De la Figura 3. 18 a la Figura 3. 20 se muestra cómo se realiza la cuantificación de fases a partir de la imagen en blanco y negro. En la Figura 3. 18 se ha seleccionado la ferrita para su cuantificación, asignándole el color azul, en la Figura 3. 19 y en la Figura 3. 20 se puede observar el mismo proceso para las fases austenita (rosa) y fase sigma (verde).

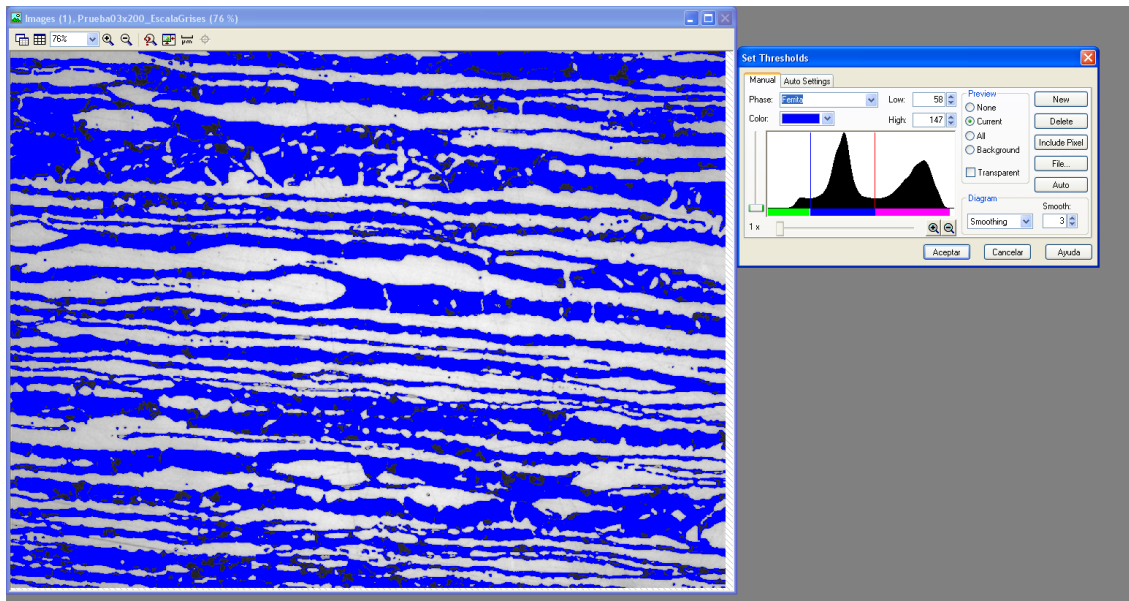


Figura 3. 18. Cuantificación de fase ferrita

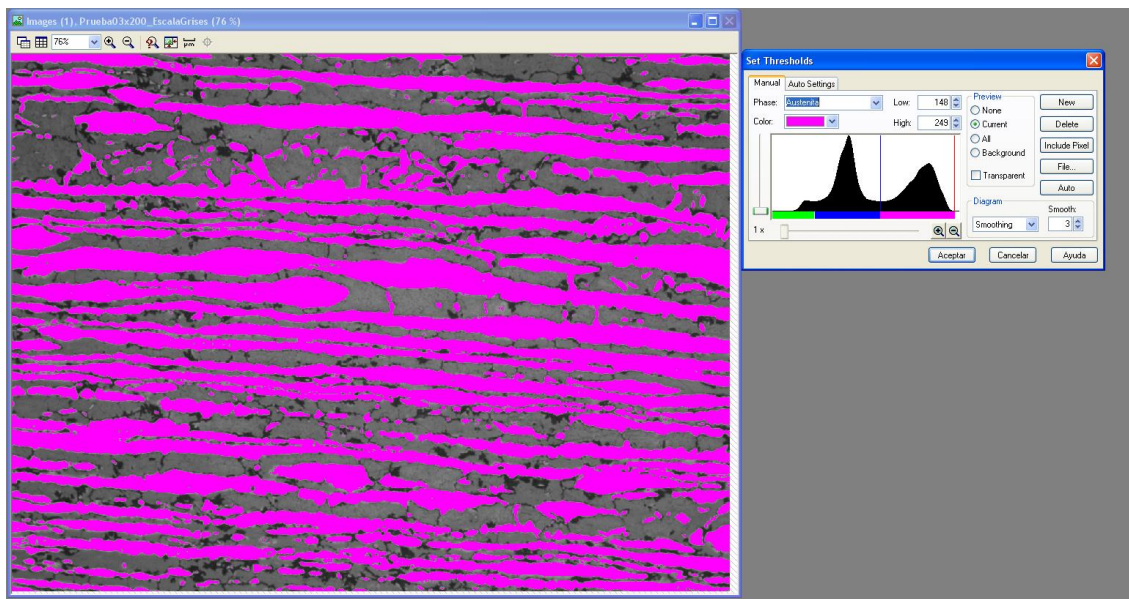


Figura 3. 19. Cuantificación de fase austenita

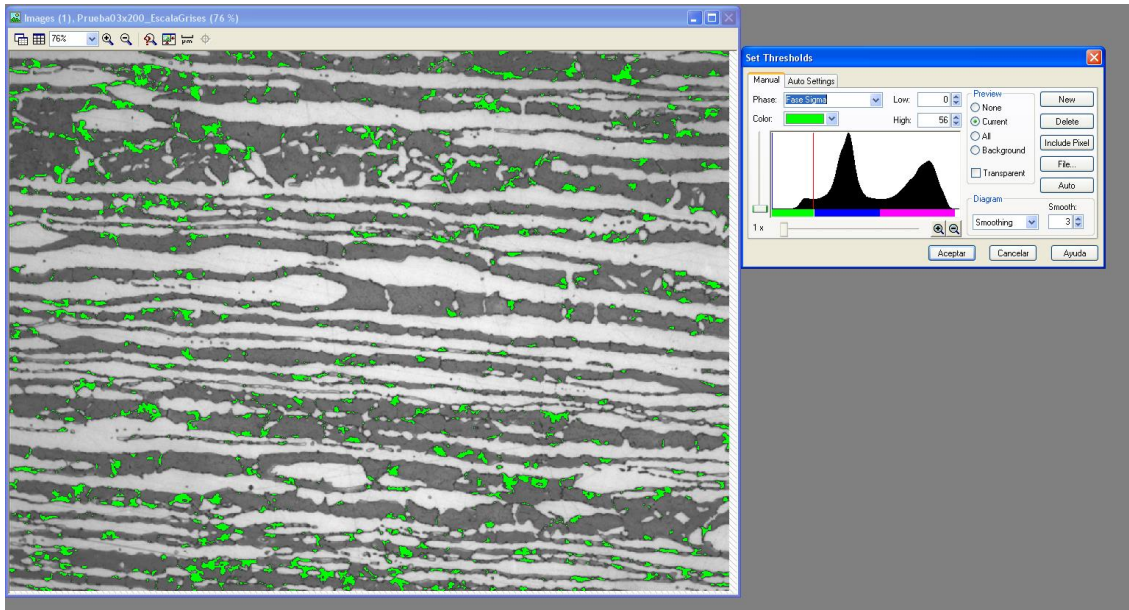


Figura 3. 20. Cuantificación de fase sigma

Además del análisis metalográfico de las muestras tratadas térmicamente y la cuantificación de fases, se ha empleado el microscopio óptico para otro tipo de evaluaciones, como el análisis de las picaduras obtenidas en las probetas de ensayos de corrosión.

3.3.3. Determinación de la macrodureza

Tanto las probetas de acero inoxidable superdúplex 2507 tratadas en horno, como una muestra sin tratamiento que se tomará como referencia, se caracterizan mediante un ensayo de dureza Rockwell, con el objetivo de determinar la influencia de la presencia de fase sigma, en el valor de la dureza del material. El método empleado es el de dureza Rockwell C, siguiendo las indicaciones de la norma UNE-EN ISO 6508-1:2007, utilizando como indentador un cono de diamante de 120°, aplicando una precarga de 98,07 N y una carga de 1471N. De esta forma se evalúa la influencia del aumento del porcentaje de fase sigma en la dureza del acero inoxidable superdúplex UNS S32760.

Para el ensayo se ha empleado un durómetro Rockwell (Figura 3. 21).



Figura 3. 21. Imagen del durómetro Rockwell rb2 Centaur

3.3.4. Determinación de la microdureza

El ensayo de microdureza es muy útil para caracterizar las distintas fases o compuestos que aparecen en la microestructura. El campo de aplicación es idéntico al asignado a los ensayos de dureza Brinell, Rockwell o Vickers: materiales metálicos de durezas diversas.

Para la determinación de la microdureza de las fases presentes en el material se ha empleado un microdurómetro Vickers marca ZWICK 3212 (Figura 3. 22). El método empleado es el HV 0,01, empleando como indentador una pirámide de diamante de 136°, siguiendo las indicaciones de la norma UNE-EN ISO 6507-1:2006, “Ensayo de Dureza Vickers”.

La determinación de la microdureza se realiza midiéndose la dureza Vickers con una carga de 10 g sobre una superficie pulida (hasta 1 μm) y atacada previamente. La medición de las huellas se lleva a cabo con la ayuda del microscopio óptico integrado en el equipo y del programa para una mayor precisión de las medidas.

Este ensayo se diferencia de los empleados normalmente en la magnitud de la superficie afectada por el ensayo. Los ensayos de dureza Brinell, Vickers, Rockwell o Shore afectan usualmente a la superficie ocupada por varios granos o compuestos. En contraposición, el ensayo de microdureza puede afectar sólo a un grano monofásico, o una de las fases a estudiar en nuestro caso. Si la huella ha afectado a uno o varios granos o fases, es una cuestión que queda despejada en el proceso de medición de la huella y comprobación de su ubicación. De esta forma se han podido caracterizar por su dureza las fases austenita y ferrita de las muestras de acero superduplex UNS S32760. Debido al pequeño tamaño de la fase sigma, sólo se ha podido establecer la dureza de esta fase mediante este ensayo en la muestra de mayor porcentaje de fase sigma.

El ensayo se inicia, localizando con el objetivo del microscopio la zona donde se desea aplicar la carga y medir la microdureza. Una vez seleccionada esta zona, se sustituye el objetivo por una pieza que sostiene el penetrador, coincidiendo el eje de la pirámide del mismo con el eje óptico del microscopio.

La carga se aplica durante un tiempo dado (10 segundos), eliminándose a continuación, y sustituyendo de nuevo el penetrador por el objetivo micrométrico para poder medir las diagonales de la huella piramidal marcada sobre el material.



Figura 3. 22. Imagen del equipo de microdureza Vickers ZWICK 3212

3.3.5. Ensayo de nanodureza

Siguiendo las indicaciones de la norma “UNE-EN ISO 14577: Materiales metálicos. Ensayo de penetración monitorizado para la determinación de la dureza y otros parámetros de los materiales”, se han realizado varias indentaciones sobre las fases ferrita, austenita y sigma de cada una de las probetas. El ensayo se realiza tras una preparación meticulosa, consistente en corte de la muestra en dirección longitudinal, empastillado, pulido (hasta 1 μm) y ataque químico, con el objeto de para diferenciar las fases existentes.

El objetivo del ensayo es evaluar la evolución de la dureza de las fases austenita, ferrita y fase sigma conforme aumenta el porcentaje de fase sigma precipitada en un acero inoxidable superdúplex UNS S32760.

La nanoindentación forma parte de las técnicas llamadas de indentación instrumentada o indentación sensible a la profundidad, que tienen como objetivo la caracterización mecánica de las superficies.

El método empleado es el de Oliver y Pharr [138], basado en el uso de un indentador Berkovich. Éste tiene una pirámide en diamante de base triangular y semiángulo de $65,35^\circ$ (posee la misma relación área proyectada sobre altura que un Vickers). Aplica cargas máximas de 4mN, 5mN y 10 mN según un esquema que va de 0-Lmax en 5 segundos. Mantiene la carga durante 2 segundos y a continuación retira la carga de Lmax- 0 en 5 segundos.

En este tipo de técnicas, se aplica de manera controlada una carga a un diamante tallado en forma piramidal, y de dimensiones controladas, de manera que éste penetra en la superficie una determinada distancia. Cuando el diamante se retira completamente, también de manera controlada, en la superficie queda una huella, cuyas dimensiones dependen, principalmente, de la dureza del material y, en menor medida, de la recuperación elástica de la superficie. Este es el principio en los ensayos de dureza y microdureza tradicionales. La diferencia radica en las cargas aplicadas, siendo en el caso de la nanodureza muy inferiores a los ensayos de indentación tradicionales.

En los ensayos tradicionales, donde las cargas van desde la decena de gramos (cientos de mN) hasta varios kilos (decenas de N), la dureza se establece mediante una medida de las dimensiones de la huella, con ayuda de un

microscopio óptico. Dada las cargas aplicadas, las huellas de los indentadores son muy profundas y marcadas, y la posible recuperación elástica es mínima con respecto a la deformación plástica, por lo que no se tiene en cuenta. Tampoco se considera el posible error introducido al medir con el microscopio. Sin embargo, a medida que la carga se reduce, las huellas que se dejan sobre la superficie son del orden de la resolución de un microscopio óptico clásico, siendo además la deformación elástica importante con respecto a la plástica. En la indentación instrumentada, la carga y el desplazamiento están continuamente monitorizados, con lo cual en el proceso de carga-descarga, se traza una curva cuya forma depende de las propiedades mecánicas del material. A partir de esta curva se extraen numerosos parámetros, entre los que se encuentran la dureza y el módulo de elasticidad del material. En la nanoindentación tanto las cargas como los desplazamientos son tan leves que la resolución necesaria es del orden de nN para las cargas y subnanométrico para los desplazamientos.

El equipo empleado ha sido un HYSITRON TRIBOINDENTER 950 (Figura 3.23), propiedad del centro tecnológico AIN [139]. Dispone de dos módulos de carga, que montan indentadores de tipo Berkovich que aplican cargas desde los 30nN hasta los 10 mN y desde los 150 mN hasta los 10 N respectivamente. Estos módulos permiten también caracterizar superficies mediante ensayos de rayado (*scratch tests*). Además, usan la misma cabeza indentadora que el Microscopio de Sonda de Barrido (*SPM: Scanning Probe Microscope*) de forma que, de manera rápida y precisa, se pueden obtener imágenes en 3D de la zona rayada o indentada.

Como aplicaciones principales destacan la caracterización de propiedades mecánicas de la superficie de materiales y de *thin films* (películas delgadas: capas de espesores nanométricos), siendo los principales parámetros a caracterizar la dureza, el módulo de elasticidad, la adhesión y tenacidad de recubrimientos.

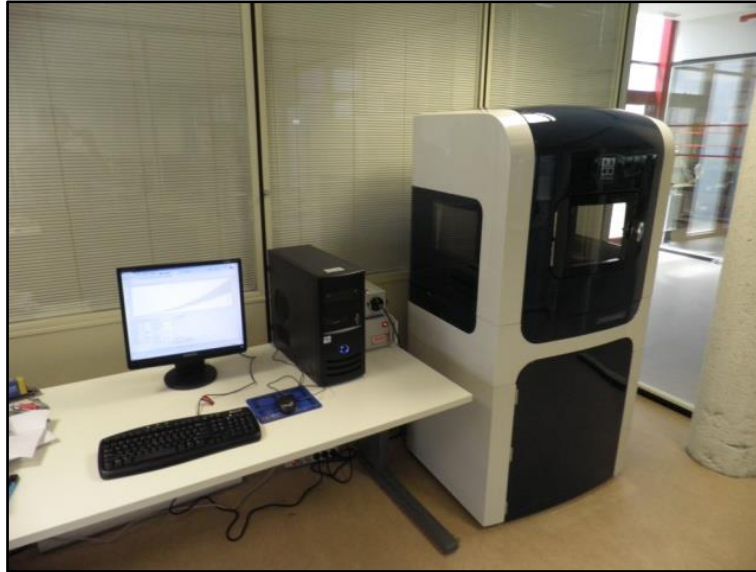


Figura 3. 23. Equipo para nanoindentación HYSITRON TRIBOINDENTER 950

Las características principales del equipo se resumen a continuación:

- Cabeza estándar:
 - Nanoindentación con cargas desde 30 nN hasta 10 mN.
 - Sonda (*Scratch*) : máx. 15 μm
 - Imagen SPM
- Cabeza 3D Omniprobe:
 - Indentaciones de 150 mN a 10 N.
 - Cabezal (*Scratch*) multidireccional (X e Y) de hasta 150 mm, siendo la carga lateral máxima de 5 N.
 - Imágenes SPM: $Z_{\text{máx}} = 80 \mu\text{m}$
- Medidas de fricción y desgaste a escala nanométrica.
- Posicionamiento de las indentaciones con resolución de 500 nm (*stage*) y 10 nm (SPM).
- Resolución de la penetración < 1nm.

3.3.6. Resistencia al impacto

Siguiendo las indicaciones de la norma UNE-EN ISO 148-1:2011, “Ensayo de Flexión por Choque con Péndulo Charpy”, se ha realizado un ensayo de resistencia a flexión sobre tres probetas de dimensiones 7,5x10x55 mm, con entalla tipo KV₂ 300/7,5, mecanizadas del tubo UNS S32760, material objeto de estudio en esta investigación, tal como muestra la Figura 3. 24.

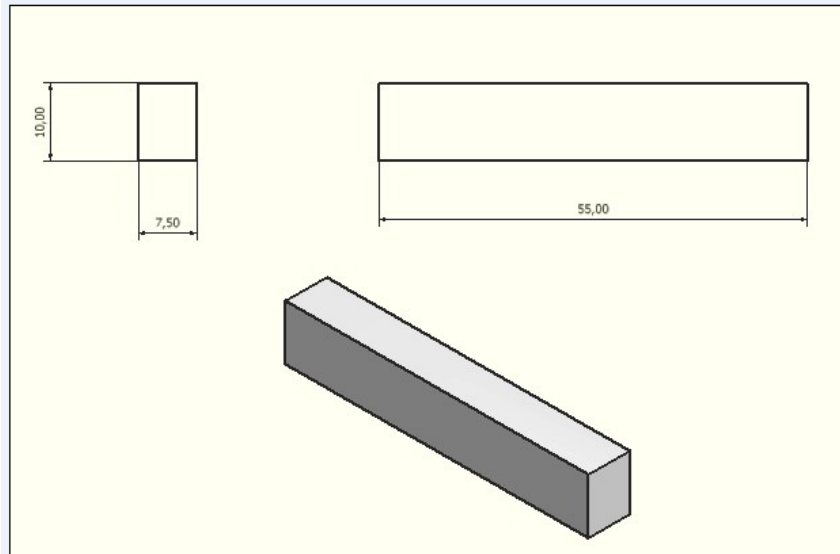


Figura 3. 24. Plano de la probeta para ensayo de resiliencia

Se ha empleado para el ensayo un péndulo AMSLER modelo RKP-300 (Figura 3. 25).

Las muestras de acero inoxidable superdúplex tratadas en horno así como una muestra sin tratamiento térmico en laboratorio, en estado de recepción, y que se tomará como referencia, se caracterizan mediante ensayo de resiliencia, con el objetivo de determinar la influencia de bajos porcentajes de fase sigma sobre la resistencia al impacto del material.



Figura 3. 25. Imagen del péndulo Charpy empleado para el ensayo

3.3.7. Estudio de las fases mediante Microscopio Electrónico de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento que permite la observación y caracterización de materiales, proporcionando información morfológica del material analizado. Permite producir distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar diversas propiedades del material. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos superficiales de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabaja, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las propiedades principales del MEB son su elevada resolución (aproximadamente 50 nm), la gran profundidad de campo, que permite otorgar apariencia tridimensional a las imágenes así como la sencilla preparación de las muestras, que en muchas ocasiones es nula.

El MEB puede estar equipado con diversos detectores, tales como:

- Detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (*Secondary Electron Image*).
- Detector de electrones retrodispersados, que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de superficies BEI (*Backscattered*

Electron Image).

- Detector de energía dispersa EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*), que permite captar los rayos X generados por la muestra, y realizar análisis composicional y de distribución de elementos en superficies de la muestra (*mapping*).

El equipo empleado para el análisis de la superficie de las muestras en el trabajo realizado en esta Tesis Doctoral, es un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL, JSM 5900LV, con microsonda de rayos X, método EDS, para análisis cualitativo y semicuantitativo, que se puede observar en la Figura 3. 26.

El MEB se ha empleado para analizar las fases presentes en la microestructura del material, con objeto de caracterizarlas, mediante un análisis composicional de cada fase utilizando la sonda de Rayos X y con la técnica EDS.



Figura 3. 26. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

Además del MEB, para las imágenes en donde es necesaria obtener una alta resolución, como el caso de las superficies de rotura provocadas en el ensayo de impacto, se ha empleado un microscopio electrónico de barrido de emisión

de campo (FE-SEM: *Field Emission - Scanning Electron Microscope*). El FE-SEM utilizado de la marca Carl Zeiss, modelo UltraPlus, que se presenta en la Figura 3. 27, permite obtener un spot del haz de electrones más pequeño, consiguiendo así una mayor resolución que la de un MEB convencional.

La forma de trabajar es similar a la de un MEB, barriendo con un haz de electrones la superficie de la muestra que deseamos analizar, obteniendo distinta información según los detectores empleados.

Para el análisis de la superficie de rotura se han utilizado los detectores de electrones secundarios, pues permiten obtener imágenes topográficas de la muestra, y el detector de electrones secundarios dentro de lente, (*in lens*). Éstos están optimizados para trabajar a alta resolución y bajo potencial de aceleración (electrones secundarios de baja energía), permitiendo obtener imágenes con mayor resolución.



Figura 3. 27. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM)

3.3.8. Análisis de las fases mediante Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente aplicada para la caracterización de materiales cristalinos. Ha sido tradicionalmente usada para análisis cualitativo, cuantitativo de fases y para la determinación de la estructura cristalina. En años recientes sus aplicaciones han sido extendidas a la determinación de imperfecciones en la estructura y medidas de stress residual. [140]

La difracción de rayos X (XRD en sus siglas en inglés, *X-Ray Diffraction*) aprovecha la capacidad que poseen las estructuras cristalinas de difractar la luz que incide sobre ellas, siempre y cuando esta luz sea de longitud de onda comparable a la distancia interatómica de la red cristalina. Los patrones de difracción que se producen contienen información sobre la distribución de los átomos dentro del cristal.

Para los análisis realizados en la presente Tesis Doctoral se ha empleado el equipo XRD BRUKER D8 DISCOVER, propiedad de la Asociación de la Industria Navarra (AIN) [139]. El equipo empleado se muestra en la Figura 3.28.

Las principales características del equipo son:

- Tubos de Rayos X: Cr, Co y Cu con haz lineal o puntual.
- Goniómetro: Θ - Θ (permite acceder a altos ángulos de Bragg)
- Cabezales: fijo, motorizado X,Y,Z y cuna de Euler.

Sus principales aplicaciones se dan en: Difracción de polvos o policristales (Bragg-Brentano), incidencia rasante (GID), texturas de policristales, estudio de fases cristalinas y evaluación de microtensiones en cristales o capas.



Figura 3. 28. Equipo XRD BRUKER D8 DISCOVER empleado en los análisis de difracción de Rayos X

Las condiciones del ensayo han sido: Fuente de Cr ($\lambda K\alpha_1=2.2897 \text{ \AA}$) funcionando a 40 kV de tensión y 40 mA de corriente en el filamento. El modo de trabajo ha sido Bragg-Brentano, barriendo ángulos entre 40° y 90° , en pasos de 0.02 y 5 segundos por paso. Tanto fuente como detector han estado a 290mm del centro del círculo goniométrico.

Se ha utilizado una rendija de divergencia a 1mm de apertura, soller de 2.5 y rendija de anti-scattering a 5 mm de apertura. El detector utilizado es un Lynx Eye abierto a 3,575 mm y trabajando en modo 1D.

La parte de la señal correspondiente a la radiación $K\beta$ se ha eliminado con un filtro de Vanadio justo antes de la entrada de la señal en el detector.

3.3.9. Determinación de la resistencia a la corrosión por picaduras

Con el presente análisis se pretende estudiar la influencia de la fase sigma en la resistencia a la corrosión localizada del acero superdúplex UNS S32760. Se realizarán dos tipos de ensayos, tanto de inmersión como ensayo electroquímico, con objeto de evaluar la resistencia a corrosión por picaduras del material tras los tratamientos realizados, debido a la importancia de la resistencia a la corrosión localizada en estos materiales atendiendo sus campos de aplicación.

Los ensayos realizados se basan en las normas ASTM G48: “Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion resistance of Stainless Steels and Related Alloys by use of Ferric Chloride Solution” y ASTM G61-86 “Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys”.

Ambos métodos se detallarán a continuación.

3.3.9.1. Método de Inmersión (ASTM G48)

El ensayo de inmersión para la determinación de resistencia a la corrosión por picaduras, se ha realizado según norma ASTM G48: “Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion resistance of Stainless Steels and Related Alloys by use of Ferric Chloride Solution”.

El objetivo del ensayo es determinar la Temperatura Crítica de Picadura (CPT = *Critical Pitting Temperature*) del material, que se define como la mínima temperatura a la que se produce corrosión por picaduras de, al menos, 25 μm en la superficie de la muestra (ignorando corrosión en aristas de la probeta).

El método de ensayo recoge el procedimiento para la determinación de la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables, tanto por picaduras como por resquicio, cuando éstos están expuestos a ambientes oxidantes. De los distintos métodos recogidos en la norma se ha seguido el Método E, cálculo de la CPT en aceros inoxidables.

El ensayo se ha ajustado al siguiente protocolo:

- Se vierten 600 ml de cloruro férrico acidificado en el recipiente de ensayo. (Se disuelven 68,72 g de cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), en 600 ml de agua destilada (Tipo IV) y se añaden 16 ml de ácido clorhídrico (HCl)). De esta forma, se obtiene una disolución que contiene alrededor del 6% de FeCl_3 en peso y de un 1% de HCl, consiguiendo una disolución con pH controlado a las diferentes temperaturas de ensayo.

Se cubre el recipiente con un cristal de reloj y se introduce el recipiente en un baño de agua a temperatura constante, dejando que alcance la temperatura de equilibrio a la que se desea realizar el ensayo. Se verifica la temperatura antes de ensayo.

- Se coloca la probeta (probeta rectangular mecanizada en sentido longitudinal del tubo a las dimensiones: 50x25x5 mm, pulida hasta P600 y con las aristas redondeados mediante pulido) en un portaprobetas de cristal (según norma), y se sumerge en la disolución de ensayo después de comprobar que ésta ha alcanzado la temperatura deseada. La probeta a ensayar viene representada en la Figura 3. 29.

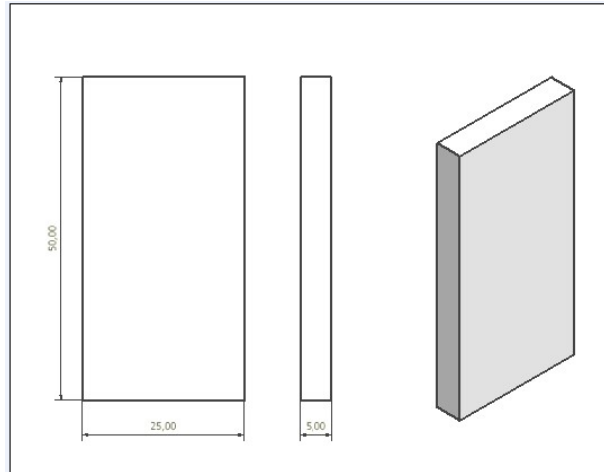


Figura 3. 29. Dimensiones de la probeta para el ensayo ASTM G48

En la Figura 3. 30 A) y B) se presenta el baño térmico empleado para el ensayo y el portaprobetas de cristal indicado según norma, respectivamente.



Figura 3. 30. A) Baño térmico empleado para el ensayo
B) Portaprobetas para ensayo según norma ASTM G48

- El ensayo se ha realizado con incrementos de temperatura de 5°C seleccionando, como temperatura mínima, la temperatura ambiente de laboratorio (23°C) y, como máxima, 85°C. Las probetas se han ensayado de una en una, no de forma simultánea.
- Se ha mantenido la muestra durante 24 horas a la temperatura de ensayo ($\pm 1^\circ\text{C}$).
- Tras 24 horas, se ha extraído la muestra del recipiente de ensayo, se ha lavado con agua y con un cepillo de púas de nylon con el fin de eliminar los posibles productos de corrosión, se ha sumergido en acetona y se ha secado.
- Se ha considerado que existe corrosión por picaduras si el ataque localizado tiene una profundidad igual o mayor a 25 μm . Se ha asumido que las picaduras tienen forma de semiesfera, de forma que la profundidad de éstas se ha deducido midiendo el radio de las picaduras observadas, tal y cómo se simplifica en el artículo de M. Hoseinpoor [95].

La Figura 3. 31 muestra el esquema empleado por M. Hoseinpoor de simplificación de la profundidad de picadura.

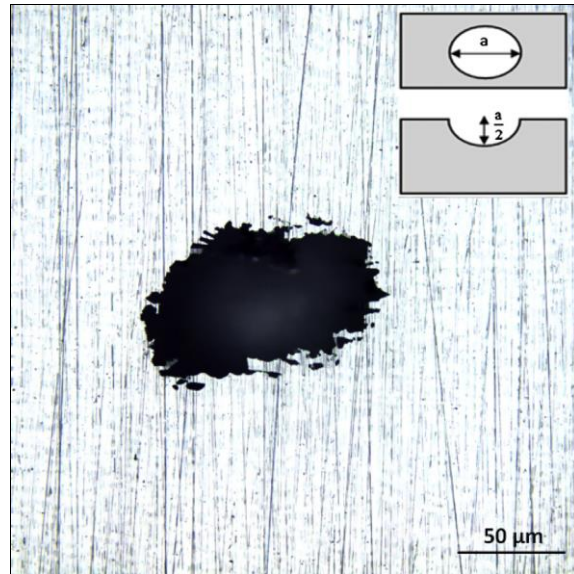


Figura 3. 31. Esquema de simplificación de la profundidad de picadura [95]

- Si se han observado picaduras iguales o mayores de 25 μm (microscopio óptico a 200 aumentos), se ha bajado 5°C la temperatura del baño y, empleando una probeta nueva y solución fresca, se ha repetido el ensayo.
- Si se han observado picaduras de menor tamaño (o no se han observado) se ha subido la temperatura del baño 10°C y, empleando una probeta nueva y solución fresca, se ha repetido el ensayo.
- Una vez que se ha detectado la CPT, se han realizado tres ensayos tanto a dicha temperatura como a una temperatura de 5°C inferior a la CPT, de modo que se asegure la repetitividad y validez del ensayo.

3.3.9.2. Método Electroquímico (ASTM G61-86)

El ensayo de determinación de resistencia a las picaduras mediante método electroquímico, se ha realiza según norma ASTM G61-86: “Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt Based Alloys”.

Este método indica un procedimiento para la obtención de la curva de polarización cíclica potenciodinámica, cuya finalidad es la determinación de la susceptibilidad a la corrosión localizada, por picadura o por resquicio, en aleaciones base hierro, níquel o cobalto en un ambiente con presencia de cloruros.

El inicio de la corrosión localizada en este método de ensayo viene señalado por el potencial al cual la corriente anódica presenta un brusco incremento. Cuanto más noble es éste potencial, menos susceptible es la aleación a la corrosión localizada.

En general, una vez iniciada, la corrosión localizada se puede propagar a potenciales más electropositivos que los del final de la curva de histéresis. Cuanto más electropositivo es el potencial al cual se complete la curva de histéresis menos probable es que se forme corrosión localizada.

En la Figura 3. 32 se muestra un ejemplo de una curva potenciodinámica obtenida en un ensayo de corrosión electroquímico sobre un SDSS 2507 en estado de recepción [33] (sin fase sigma en su microestructura). En ella podemos distinguir 3 tramos:

- Tramo I: A potenciales $< E_r$, no se forman picaduras, y si existen picaduras en el material, estas no progresan
- Tramo II: A potenciales entre E_r y E_p , las picaduras existentes progresan, pero no se forman nuevas picaduras
- Tramo III: A potenciales superiores a E_p , se forman nuevas picaduras en el material. En este tramo, si el potencial E_p alcanza los 1,2V (potencial de evolución del O_2), no se puede asegurar que el aumento de

intensidad observado se deba a la formación de picaduras, sino que se puede deber a la descomposición de O_2 a partir del agua. [92]

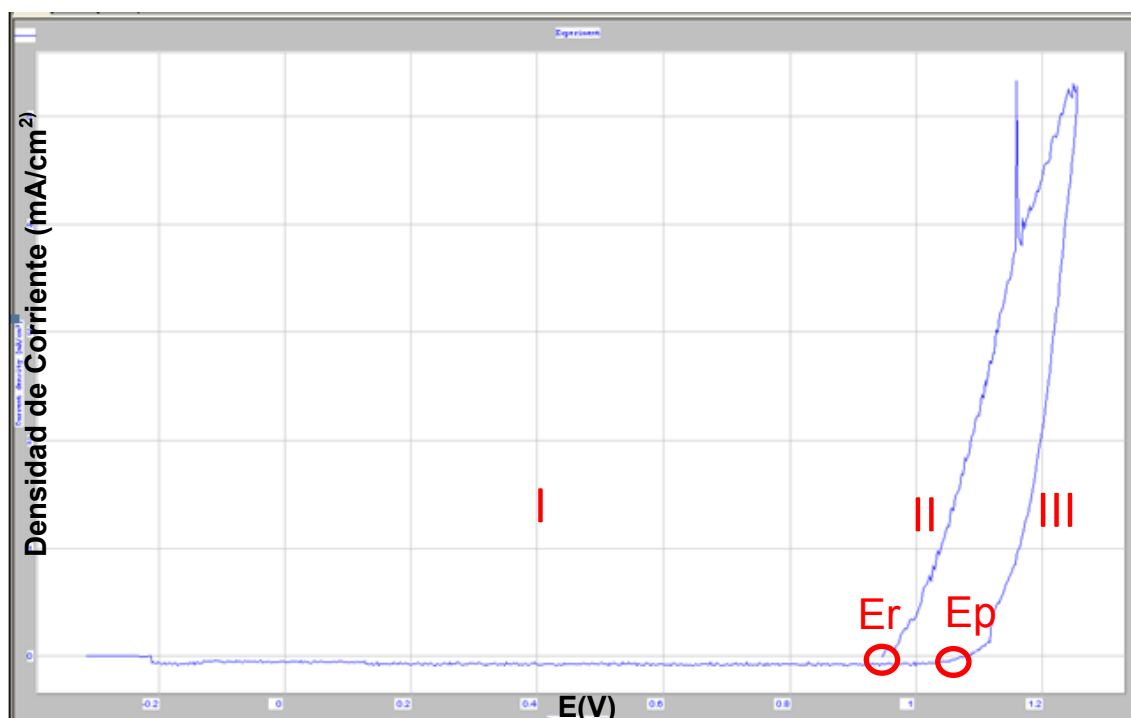


Figura 3. 32. Ejemplo de curva potenciodinámica obtenida en ensayo de corrosión electroquímica (Muestra de SDSS 2507 sin fase sigma)

Comparando esta curva con la obtenida en una muestra con un 7,7% de fase sigma, como la que se muestra en la Figura 3. 33 [33], se puede observar como el potencial de repasivación (E_r) obtenido, coincide con el potencial de corrosión inicial (potencial a circuito abierto). Esto indica que no existe la zona pasiva (Tramo I) que se observaba en la Figura 3. 32, y la muestra en este caso no es capaz de regenerar la capa pasiva en presencia de picaduras.

Asimismo, la muestra con 7,7% de fase sigma presenta un valor de E_p inferior al obtenido en la muestra en estado de recepción, indicando su menor resistencia a la corrosión localizada al presentar un potencial de picadura menor.

En conclusiones generales, cuanto más positivos sean los valores de E_r y E_p , y más cerca se encuentren el uno del otro, menos susceptible será el material a la corrosión localizada.

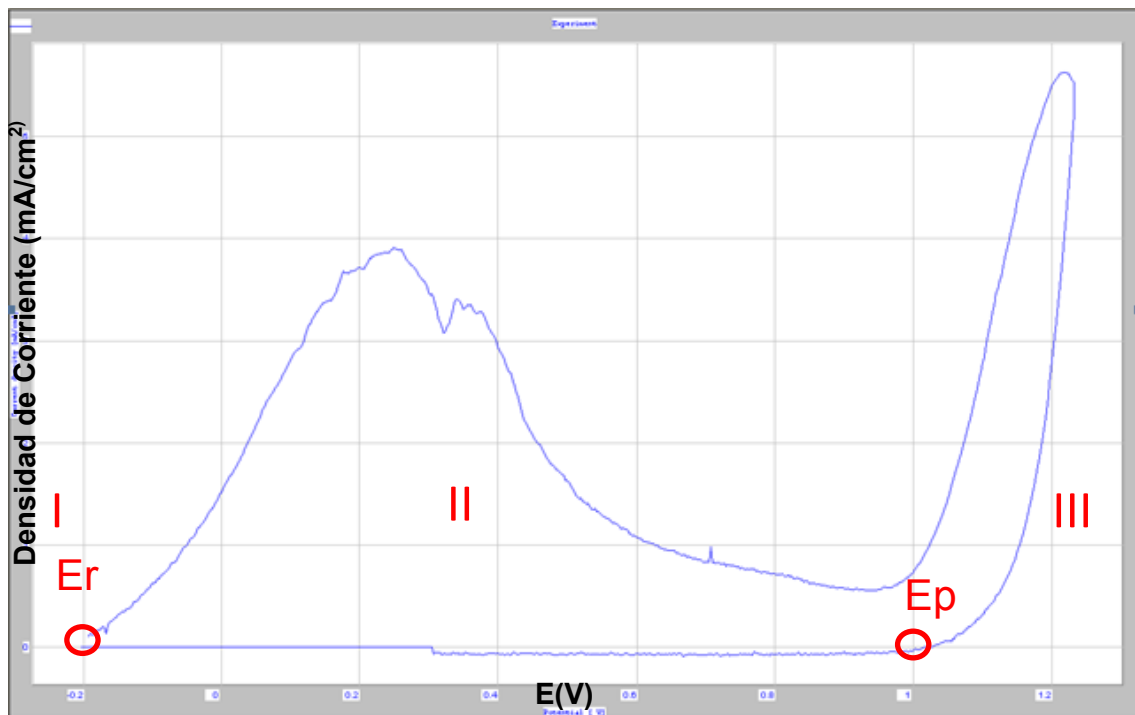


Figura 3. 33. Ejemplo de curva potenciodinámica obtenida en ensayo de corrosión electroquímico (Muestra de SDSS 2507 con 7,7% fase sigma)

Las probetas para el ensayo de corrosión electroquímico se mecanizan empleando fresadora con refrigeración por agua, con objeto de obtener una superficie plana, realizando un proceso de pulido posterior según los pasos indicados en la Tabla 3. 9.

Tabla 3. 9. Pasos para pulido de las muestras antes de ensayo electroquímico de determinación de resistencia a corrosión por picaduras

Tipo de lija	Abrasivo	Lubricante
SiC	P 180	Agua
SiC	P 280	Agua
SiC	P 400	Agua
SiC	P 600	Agua

En la Figura 3. 34 se puede observar una de las probetas empleadas para el ensayo de corrosión electroquímico, tras el proceso de rectificado y posterior pulido. Se han señalado en la superficie las zonas de la muestra donde se han realizado los ensayos.

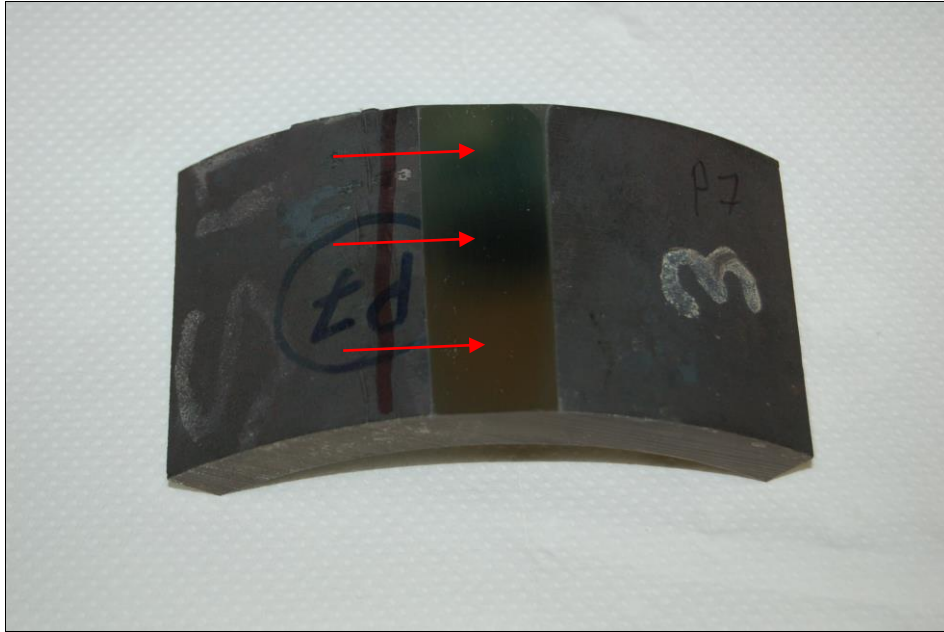


Figura 3. 34. Probeta mecanizada y pulida, preparada para ensayo de corrosión por método electroquímico

El equipo para realización del ensayo de corrosión por picaduras consta de los siguientes elementos:

- Potenciostato / galvanostato Voltalab PGZ 361. Es un equipo de voltametría que permite realizar ensayos de corrosión generalizada, corrosión por picaduras y ensayos de corrosión mediante impedancias, (Figura 3. 35).
- Celda electroquímica (Figura 3. 36) compuesta por:
 - Tubo de metacrilato (de diámetro interno 26 mm)
 - Tapón de caucho con 2 perforaciones (tapón negro)
 - Electrodo de referencia de calomelanos
 - Electrodo auxiliar de grafito
 - Electrodo de trabajo (muestra a ensayar)
 - Pegatina colocada sobre electrodo de trabajo, dejando área expuesta de 1 cm²

Para el montaje de la celda se coloca la pegatina con un agujero circular de 1 cm² sobre el electrodo de trabajo (muestra mecanizada con objeto de obtener una superficie plana y pulida hasta P600). De esta forma, sólo queda 1 cm² del área de la muestra expuesta.

Posteriormente se pega el tubo de metacrilato a la muestra (encima de la pegatina), mediante un adhesivo epoxy bicomponente de acción rápida (Araldit rápido), y se deja secar durante 10 minutos.

Se añade la disolución de NaCl al 5% y se coloca el tapón de caucho con los electrodos de referencia y auxiliar. La distancia entre los electrodos auxiliar y de referencia y la muestra a ensayar es, aproximadamente, de 1 mm, para un adecuado paso de la corriente entre electrodos y muestra a través del electrolito conductor.

En la Figura 3. 37 se puede observar el montaje de la celda electroquímica preparada para el ensayo.



Figura 3. 35. Equipo Voltalab PGZ 301

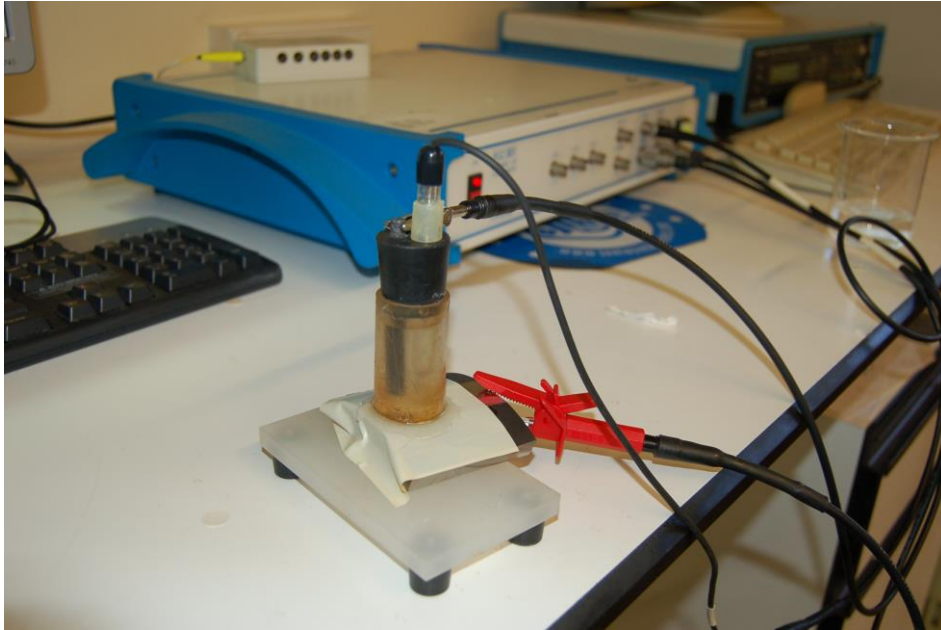


Figura 3. 36. Montaje de la celda electroquímica



Figura 3. 37. Detalle del montaje de la celda electroquímica

Tanto la preparación de las muestras como el ensayo posterior, se han realizado siguiendo las indicaciones de la norma ASTM G61-86:

- a) Se ha estabilizado el potencial del material a circuito abierto durante una hora antes de ensayo.
- b) A continuación ha dado comienzo el ensayo, desde el potencial a circuito abierto (*OCP Free*), realizando un barrido de potenciales a una

velocidad de 0,16 mV/s, tal y como recomienda la norma ASTM G61. El ensayo ha comenzado con un barrido de potencial en la dirección catódica, hasta que se ha observado un brusco incremento de la corriente.

- c) Cuando la intensidad de corriente alcanza el valor de 5mA, se invierte la dirección del barrido, continuándose hasta que se cierra la curva de histéresis, o hasta alcanzar el potencial de corrosión (potencial a circuito abierto).

3.3.10. Análisis de Picaduras mediante Lupa-Microscopio

Para determinar que los resultados del ensayo de corrosión corresponden con la formación de picaduras en la superficie del material, se han estudiado sus superficies tras dichos ensayos mediante la Lupa-Microscopio Multi Zoom de la marca Nikon, que se puede observar en la Figura 3. 38.

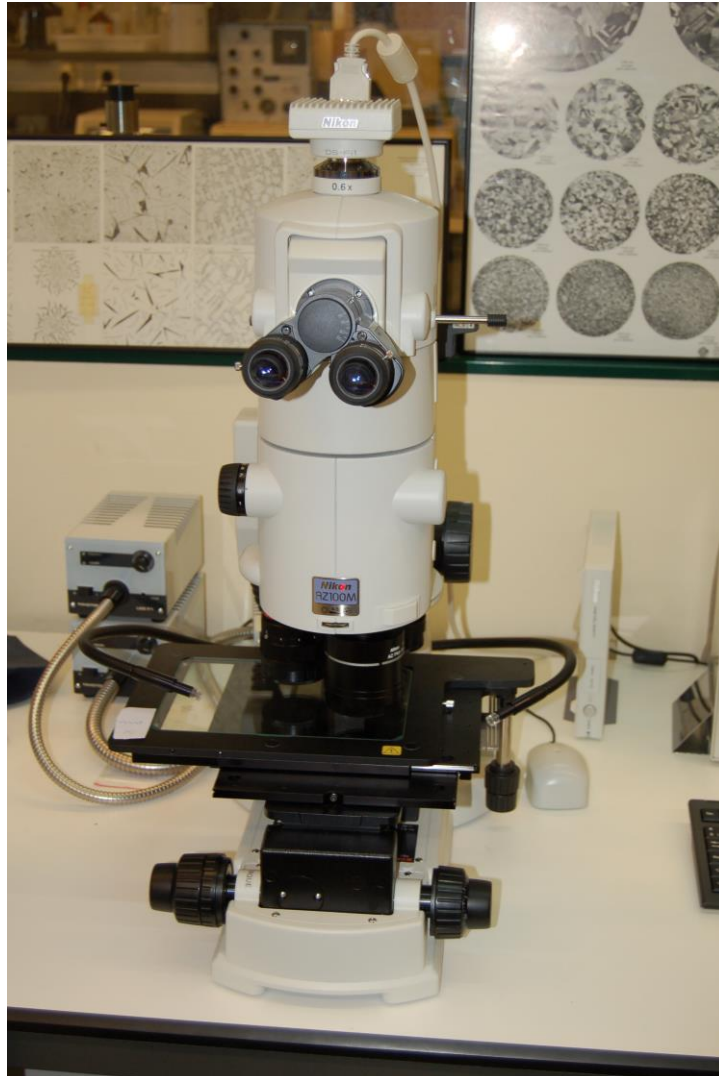


Figura 3. 38. Lupa-Microscopio para caracterización de las picaduras

3.3.11. Cuantificación de fases por métodos no destructivos: Ultrasonidos

3.3.11.1. Técnica de Ecopulsos

Esta técnica se ha empleado en una fase previa de este trabajo de Tesis Doctoral, sobre chapas de acero inoxidable superdúplex y con el objeto de detectar y cuantificar el porcentaje de fase sigma presente.

Para ello se ha utilizado un equipo de exploración de ensayos no destructivos, modelo USLT2000 de Krautkramer, con el que se han capturado los ecos ultrasónicos de las probetas objeto de estudio. Este equipo de captura ultrasónica está instalado en un PC portátil, que permite la representación de exploraciones en el monitor del PC, con una velocidad de actualización elevada. De esta forma, se obtiene la envolvente de los ecos procedentes de las probetas con distintos porcentajes de fase sigma.

Las muestras se han sometido a la técnica de pulso-eco, con un equipo de ultrasonidos para analizar si existen diferencias en las morfologías de los distintos eco-pulsos, con el objeto de observar atenuación del eco-pulso, conforme el porcentaje de fase sigma aumenta, dificultando su propagación por el seno del material [33].

El sensor utilizado para las medidas ha sido el MSEB 4E de la casa Krautkramer, que es un palpador de contacto de incidencia normal y doble cristal (emisor y receptor) que trabaja a una frecuencia de 4 MHz. Se ha seleccionado el modo de operación emisor-receptor (técnica pulso-eco). Para la captura de eco-pulsos en las distintas probetas se ha utilizado la técnica de contacto de forma manual colocando el palpador directamente sobre la superficie de las mismas. Tras realizar el ajuste la velocidad del sonido en el material se ha obtenido un valor de 5976 m/s. Una imagen del palpador junto con sus dimensiones en mm se puede ver en la Figura 3. 39.



Figura 3. 39. Palpador ultrasónico MSEB 4E

Para mejorar el acoplamiento entre medios es necesario aplicar en la interfase sensor-material un producto acoplante para salvar la capa de aire existente. En este caso se ha usado el gel ZG-F de la casa Krautkramer. Como pieza patrón se ha usado una probeta en estado de recepción como referencia de porcentaje de fase sigma nulo. De forma que, en la pantalla del USLT2000, aparezca el eco de fondo de la probeta coincidiendo en el punto de profundidad (espesor) de la misma.

Tras el calibrado, las capturas se han realizado de la siguiente manera: de forma aleatoria se ha situado manualmente el sensor sobre las distintas probetas presionando fuertemente y, tras esperar que la señal se estabilice en la pantalla del equipo de captura, se ha almacenado la medida. Para cada probeta se han tomado un total de 20 medidas que se han promediado posteriormente. Para cada medida se ha levantado el sensor y se ha vuelto a situar sobre las probetas.

La atenuación de las ondas se ha determinado por comparación gráfica de los eco-pulsos obtenidos. Los eco-pulsos pueden perder energía debido a la dispersión de la onda en la frontera de grano ferrita-austenita-fase sigma. Ésta pérdida de energía usualmente se caracteriza por la atenuación del medio. [33] Asimismo, la técnica de amortiguación de eco-pulsos se ha empleado en una segunda etapa para la determinación de los porcentajes de fase sigma obtenido en el tubo de acero inoxidable superdúplex UNS S32760 objeto de estudio de esta tesis doctoral.

Para ello se utilizó un equipo de ultrasonidos marca KRAUTKRAMER modelo USD-10, que se muestra en la Figura 3. 40.



Figura 3. 40. Equipo de ultrasonidos KRAUTKRAMER modelo USD-10

El sensor utilizado para las medidas es el MB 4F de Krautkramer que es un palpador de contacto de incidencia normal y doble cristal (emisor y receptor) que trabaja a una frecuencia de 4 MHz. Como acoplante se ha empleado agua. Se ha seleccionado el modo de operación emisor-receptor (técnica pulso-eco) para la captura de eco-pulsos en las distintas probetas, utilizando la técnica de contacto de forma manual colocando el palpador directamente sobre la superficie de las mismas. Antes de comenzar se calibra el equipo con el espesor conocido de las probetas y se realiza el ajuste de la velocidad del sonido en el material, siendo de 5880 m/s. En la Figura 3. 41 se puede observar cómo se coloca el palpador sobre la superficie de una de las muestras para realizar el análisis mediante ultrasonidos.

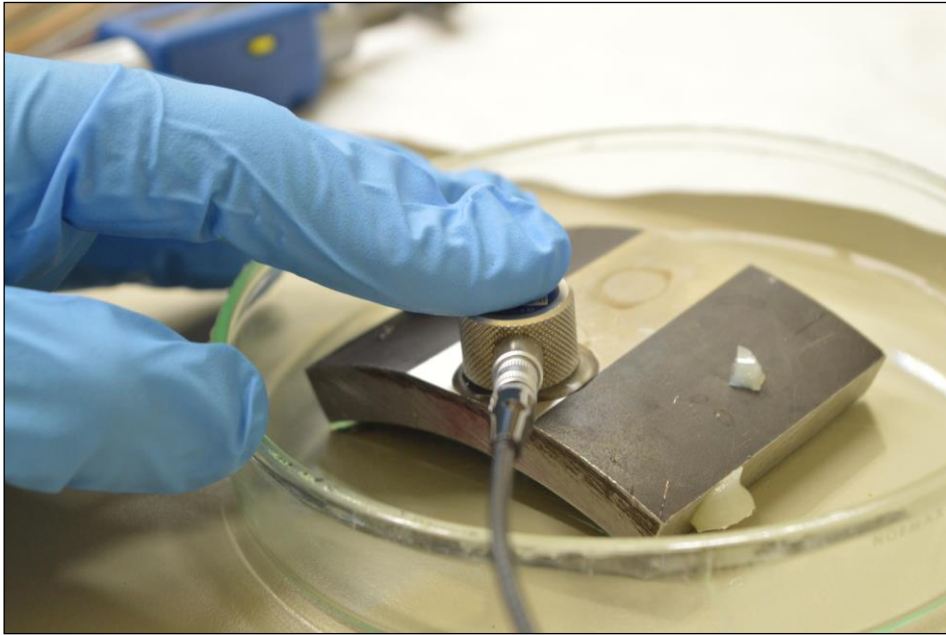


Figura 3. 41. *Palpador en contacto con acero inoxidable dúplex por medio de agua como producto acoplante*

En este caso, la atenuación de las ondas ultrasónicas se ha cuantificado empleando la ecuación de atenuación del material [141], [142]:

$$A = A_0 e^{(-\alpha l)} \quad 3. 1.$$

En donde:

- A y A_0 son las amplitudes final e inicial, respectivamente, de una onda que atraviesa un material de longitud “ l ”
- α es el coeficiente de atenuación, que caracteriza acústicamente el material.

3.3.11.2. Técnica de Birrefringencia Acústica

Esta técnica también se ha empleado para la detección y cuantificación de fase sigma en el acero inoxidable superdúplex 2507 en forma de tubo objeto de estudio (UNS S32760). En este caso, se aprovecha la anisotropía del material laminado, pues provoca que las ondas ultrasónicas se propaguen a distinta velocidad en la dirección longitudinal y transversal del mismo.

La anisotropía del material se mide como la diferencia en velocidades de dos ondas de corte perpendicularmente polarizadas viajando a través del espesor de la muestra sobre el promedio de ambas. En un material isotrópico, las velocidades de las ondas de corte serían independientes de la dirección de polarización, con lo cual la birrefringencia sería cero [122], [126].

La fase sigma, que se forma en los límites de grano de las fases ferrita y austenita, reduce la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas. Este fenómeno se ha aprovechado para la detección y cuantificación de fase sigma en las probetas con diferentes porcentajes de fase sigma.

En la Figura 3. 42 se muestra un esquema del montaje realizado para la detección de fase sigma, empleando la técnica de birrefringencia acústica. Se utilizó un transductor de onda de corte de incidencia normal de 5 MHz y 6 mm de diámetro, colocado sobre la superficie de las probetas, excitándolo mediante un equipo de ultrasonido Panametrics modelo 5073PR. La señal ultrasónica se ha digitalizado con un osciloscopio LeCroy HDO4034.

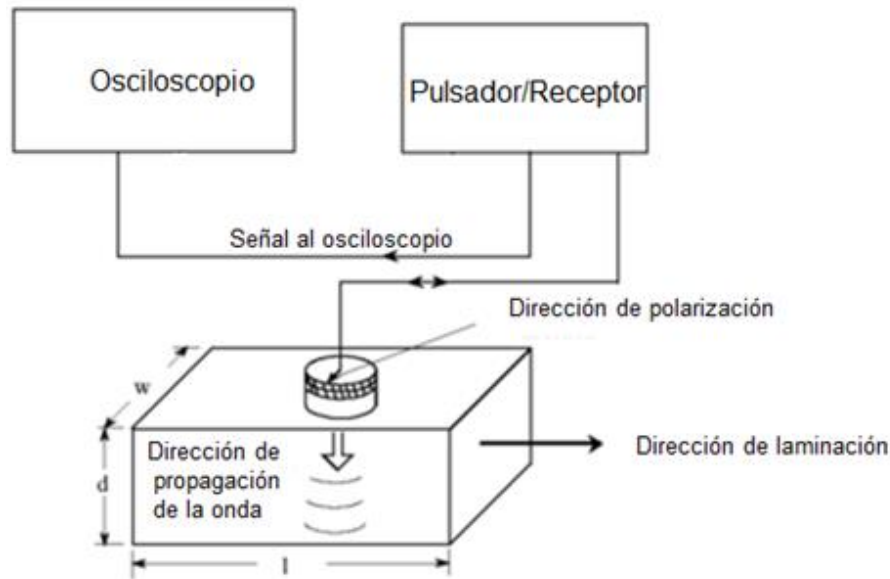


Figura 3. 42. Esquema del montaje en laboratorio para detección y cuantificación de fase sigma en muestras de acero superdúplex UNS S32760 mediante birrefringencia acústica

La velocidad de la onda de corte se midió en su modo rápido (c_f) propagándose en la dirección del espesor de la muestra (d) con polarización en la dirección de laminación (l), y en el modo lento (c_s) propagándose en la dirección del espesor de la muestra (d) con polarización en la dirección perpendicular a la dirección de laminación (w).

El tiempo de vuelo entre dos ecopulsos consecutivos (rebotes), se midió en cada muestra y tres posiciones diferentes. Para un control preciso de estos tiempos de vuelo, se ha tomado como punto de referencia el correspondiente cero positivo en el primer (P1) y segundo (P2) rebote en cada muestra (Figura 3. 43).

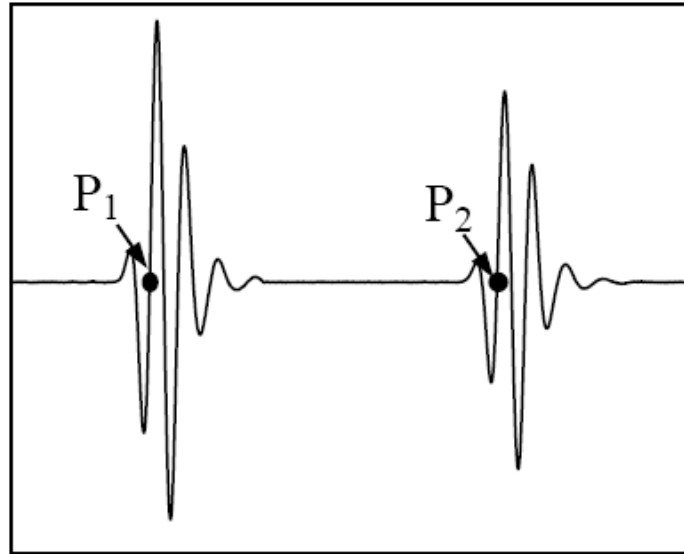


Figura 3. 43. Medición de tiempo de vuelo entre eco-pulsos consecutivos

La velocidad de la onda de corte se ha calculado de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$C_{p,q} = \frac{2d}{\Delta t} \quad 3.2$$

siendo c , la velocidad de la onda de corte, (el subíndice p indica la dirección de propagación y el subíndice q indica la dirección de polarización), d es el espesor de las probetas y Δt es el tiempo entre dos ecopulsos consecutivos.

La diferencia normalizada entre estas velocidades se denomina birrefringencia acústica (B) y es una indicación de la textura cristalográfica del material. Se calcula a partir de la ecuación siguiente:

$$B = \frac{(C_{d,l} - C_{d,w})}{C_a} \quad 3.3$$

Donde C_a es la velocidad media de la onda de corte

$$C_a = \frac{1}{2} (C_{d,l} + C_{d,w}) \quad 3.4$$

De acuerdo a las medidas iniciales tomadas sobre la muestra de acero inoxidable superdúplex UNS S32760 sin fase sigma en su microestructura (muestra en estado de recepción), el valor de c_f es $\approx 4,0$ % mayor que c_s . La

desviación estándar de las mediciones de la velocidad de las ondas de corte fue de unos 4 m/s (0,12 %), insignificante en comparación con el 4% de diferencia entre los modos rápido y lento de la velocidad de la onda de corte. Esta diferencia de velocidades, entre el modo rápido y lento de la onda de corte indica, sin necesidad de realizar un ensayo destructivo, que se ha desarrollado una textura cristalográfica en los granos de ambas fases del material (ferrita y austenita), y durante el proceso de laminación de los tubos.

3.3.12. Metodología General

En este estudio se ha tratado térmicamente tubo de acero inoxidable dúplex UNS S32760 de 11 mm de espesor a 850° C durante diferentes intervalos de tiempo. El objetivo de estos tratamientos ha sido provocar la precipitación de bajas proporciones de fase sigma. Tras los tratamientos térmicos realizados, se cuantifica la fracción de fase sigma precipitada mediante análisis de imagen en microscopio óptico.

Se pretende evaluar la influencia de muy bajos/bajos porcentajes de fase sigma (<0,5% y entre 0,5-1%, respectivamente) en las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión localizada del material. Asimismo, se han obtenido muestras con altos porcentajes de fase sigma (>5%) para establecer una comparativa con las anteriores. Cada muestra tratada en horno, y una muestra en estado de recepción, se caracteriza con los siguientes ensayos:

-Detección y cuantificación de fases secundarias en el material

- Métodos Destructivos
 - Caracterización microestructural y cuantificación de fases secundarias mediante análisis metalográfico en microscopio óptico.
 - Análisis de fases en Microscopio Electrónico de Barrido para caracterizar las fases de la microestructura del material
 - Análisis de fases por difracción de Rayos-X
- Métodos No Destructivos
 - Detección y cuantificación de fase sigma mediante ensayos no destructivos. Ultrasonidos: Técnica de birrefringencia acústica

-Caracterización de propiedades mecánicas del material

- Dureza Rockwell C: Para determinar cómo afecta la fase sigma en la dureza del material.
- Microdureza de fases ferrita y austenita: Para determinar la evolución de la dureza de las fases con los tratamientos térmicos realizados.
- Nanodureza de fases ferrita, austenita y sigma. Para determinar la evolución de la dureza de las fases con los tratamientos térmicos realizados.
- Resistencia a impacto. Para determinar cómo afecta la fase sigma a la resistencia a impacto del material.
- Análisis fractográfico en FE-SEM tras ensayo de resiliencia.

-Caracterización de resistencia a corrosión del material

- Ensayo de corrosión por métodos electroquímicos para determinación de resistencia a la corrosión localizada y capacidad de repasivación del material.
- Ensayo de inmersión, para determinación de la Temperatura Crítica de Picadura.
- Análisis de existencia de picaduras mediante el empleo de lupa y microscopio óptico.

Esta metodología general de trabajo describe se ha resumido en el diagrama de flujo de la Figura 3. 44.

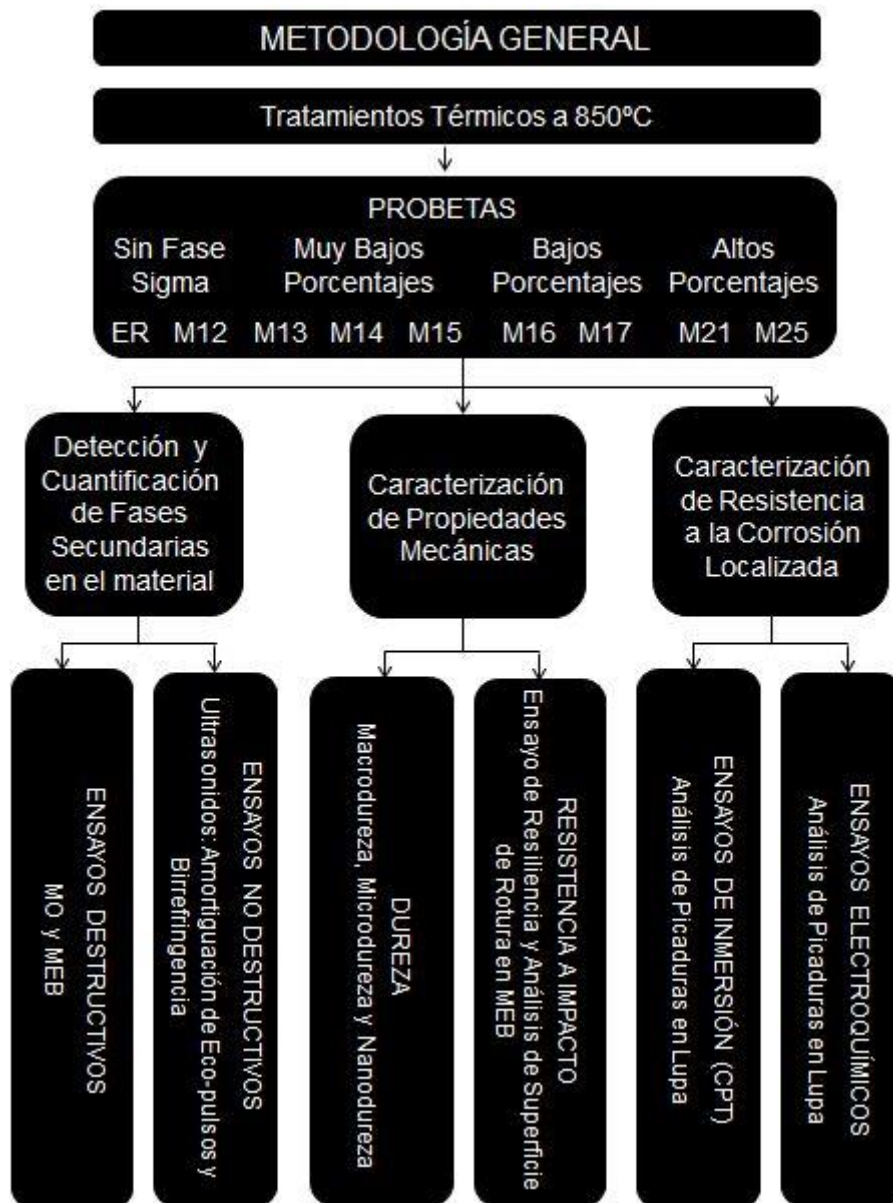


Figura 3. 44. Diagrama de flujo resumen de la metodología general de trabajo seguida en esta Tesis Doctoral

El análisis de los resultados obtenidos en los ensayos mencionados anteriormente permitirá obtener conclusiones sobre la influencia de bajos porcentajes de fase sigma que puedan formarse en los tratamientos térmicos del material, tanto en las propiedades mecánicas como de resistencia a la corrosión localizada del UNS S32760.

Capítulo 4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Introducción

En este capítulo se recopilan y discuten los resultados obtenidos en los ensayos realizados sobre el material de objeto de estudio, el acero inoxidable superdúplex UNS S32760 en forma de tubo sin costura.

Se recoge la detección, análisis y cuantificación de fases presentes en la microestructura del acero reseñado, tras diversos tratamientos térmicos y en estado de recepción, empleando tanto métodos destructivos como no destructivos. Al mismo tiempo, se ha polarizado de forma especial la atención a conocer la influencia de muy bajos ($< 0,5\%$) /bajos ($0,5 - 1\%$) y elevados ($5 - 20\%$) porcentajes de fase sigma, σ , en las propiedades mecánicas y de resistencia a corrosión por picaduras del acero inoxidable superdúplex objeto de estudio.

Tras los tratamientos térmicos se ha procedido a la detección, cuantificación y caracterización de las fases secundarias precipitadas en el material. Para ello se han empleado métodos destructivos (análisis de fases en Microscopio Óptico (MO) y caracterización en Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)) y no destructivos (Ultrasonidos).

Tras cuantificar los porcentajes de fase sigma obtenidos (considerando de forma genérica fase sigma como el total de fases secundarias precipitadas), y clasificando las muestras en “Muy Bajos” porcentajes de fase sigma, “Bajos” porcentajes de fase sigma y “Altos” porcentajes de fase sigma, se ha procedido a la caracterización de propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión localizada de las muestras, con el objetivo de determinar la influencia de diversos porcentajes de fase sigma en estas propiedades.

En el análisis de dureza de las muestras se han realizado varios ensayos con el objetivo de determinar la macrodureza de las muestras, la microdureza de las fases que las constituyen y la nanodureza de estas fases.

Para el análisis de resistencia a impacto, se ha realizado un ensayo de flexión por choque con péndulo Charpy, evaluando tanto la energía de impacto obtenida como las características de la superficie de rotura en el MEB.

La resistencia a la corrosión localizada del material se ha evaluado por medio de dos métodos. El primero, un ensayo de inmersión con objeto de determinar la Temperatura Crítica de Picadura (CPT) del material, y el segundo, un ensayo de corrosión electroquímico (ensayo potenciodinámico cíclico) que además de la información sobre el potencial de picadura del material ofrece información sobre el comportamiento de la capa pasiva del material tras la picadura.

En la Figura 4. 1 se presenta un diagrama de flujo resumen de los diferentes análisis realizados en la presente Tesis Doctoral, sobre los que se van a discutir los resultados obtenidos en este capítulo.

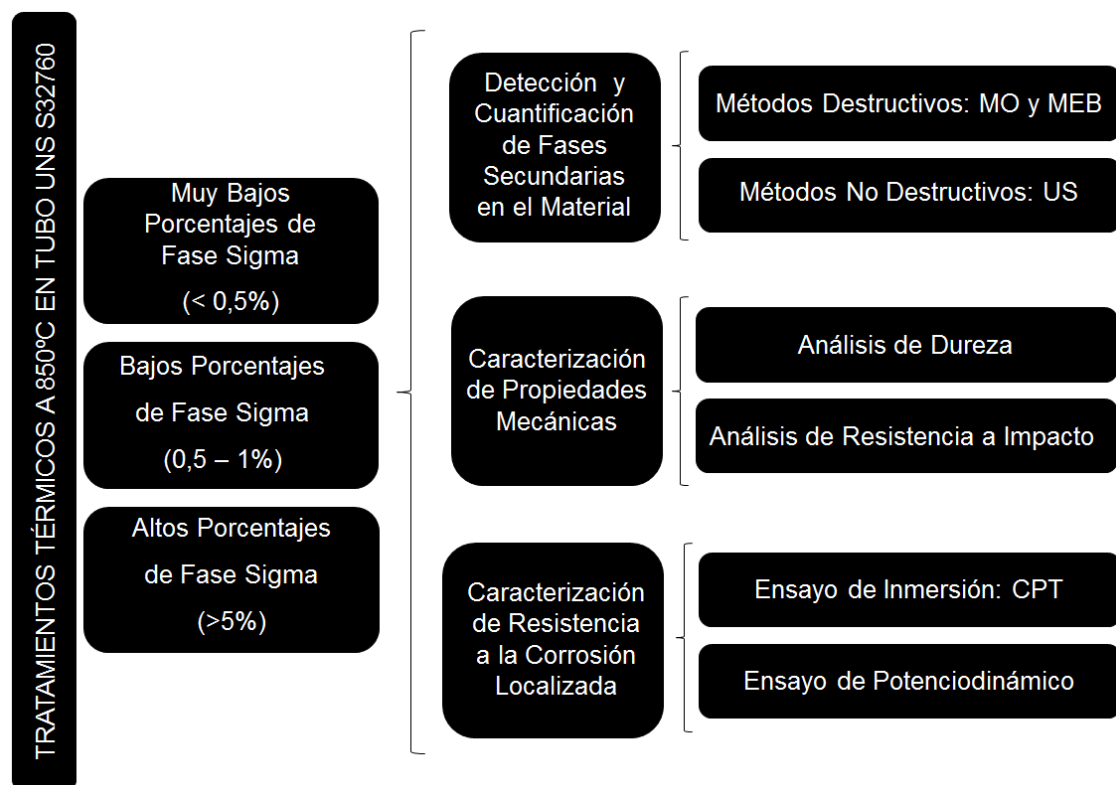


Figura 4. 1. Diagrama de flujo resumen del trabajo realizado

4.2. Tratamientos térmicos

4.2.1. Pruebas preliminares

Se han realizado varias pruebas preliminares con el propósito de determinar el tiempo de tratamiento térmico necesario para favorecer la precipitación de bajas cantidades de fase sigma en el material, dado que uno de los principales objetivos de esta Tesis Doctoral es el estudio del efecto de porcentajes comprendidos entre 0 y 1% de fase sigma en las propiedades del SDSS UNS S32760.

Estos ensayos se realizaron en porciones de tubo, de 20mm de longitud. Se realizó una perforación mediante un taladro en el centro de la sección, en donde se ubica un termopar, que ayuda a controlar la temperatura real en la muestra, tal como se observa en la Figura 4. 2.

Mediante las medidas tomadas con el termopar se pretende recoger el dato de tiempo exacto que está la muestra en el rango de formación de fases secundarias frágiles (alrededor de los 600 – 900°C) [5], [26].

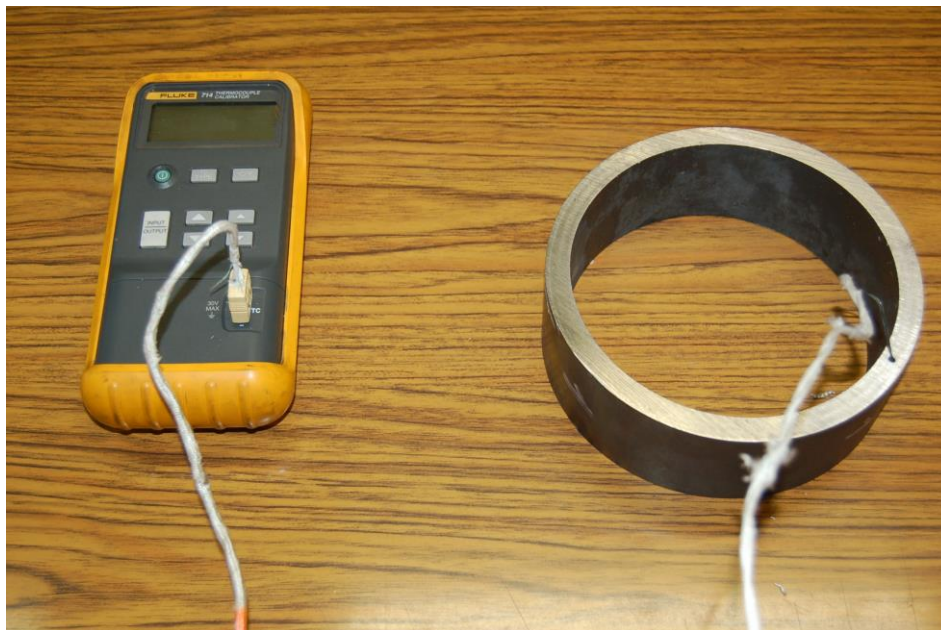


Figura 4. 2. Muestra con termopar colocado en el núcleo de la sección

Se ha decidido seguir esta metodología puesto que, tras analizar la literatura científica vinculada a la precipitación de fase sigma empleando tratamientos isotérmicos, se ha observado que no se indica claramente cómo se realizan los tratamientos térmicos [84], [106], [143]–[145]. Generalmente se especifica que se aplica un tratamiento isotérmico a una temperatura dada, pero no se define e identifica con claridad si se refiere a la temperatura de la superficie de la muestra, a la del núcleo de ésta o, simplemente, la temperatura marcada por el horno.

El poder conocer con exactitud la temperatura del núcleo de la muestra y del horno, correspondiente a la superficie de la muestra, proporciona un mayor conocimiento de la evolución de la muestra durante el tratamiento, y permite, por ende, obtener los datos necesarios para la reproducibilidad del ensayo, por ejemplo, si se emplean hornos de distinta capacidad.

Se llevaron a cabo 3 pruebas preliminares, realizando tratamientos isotérmicos a 850°C durante 5,5, 10 y 15 minutos, cuantificando posteriormente los porcentajes de fase sigma obtenidos mediante análisis de fases en microscopio óptico, tal y como se detalla a continuación.

El tratamiento térmico realizado sobre todas las muestras consta de 3 etapas:

- Calentamiento en horno hasta 850°C
- Mantenimiento a temperatura máxima (850°C) un tiempo determinado
- Enfriamiento por temple en agua a 23°C sin agitación

Prueba 1: Calentamiento en horno a 850°C durante 5,5 minutos

Cuando el horno alcanza la temperatura de 850°C, se abre la puerta de éste y se introduce la muestra. Esto provoca un descenso de la temperatura del horno hasta los 760°C. Tras 4 minutos y 40 segundos, el horno recupera los 850°C iniciales.

Al meter la muestra en el horno, el termopar marca una temperatura de 180°C en el núcleo de la muestra. Tras los 5 minutos y 30 segundos de tratamiento, el termopar marca 800°C en esta zona. Se extrae la muestra del horno y se provoca un enfriamiento rápido en un recipiente de agua a temperatura ambiente.

La Figura 4. 3 muestra la variación de temperaturas desde que se introduce la muestra en el horno hasta que se extrae, y se da por finalizada la etapa de calentamiento. La línea rosa representa la variación de temperatura en el horno, mientras que la línea azul representa la temperatura que marca el termopar en el núcleo de la muestra.

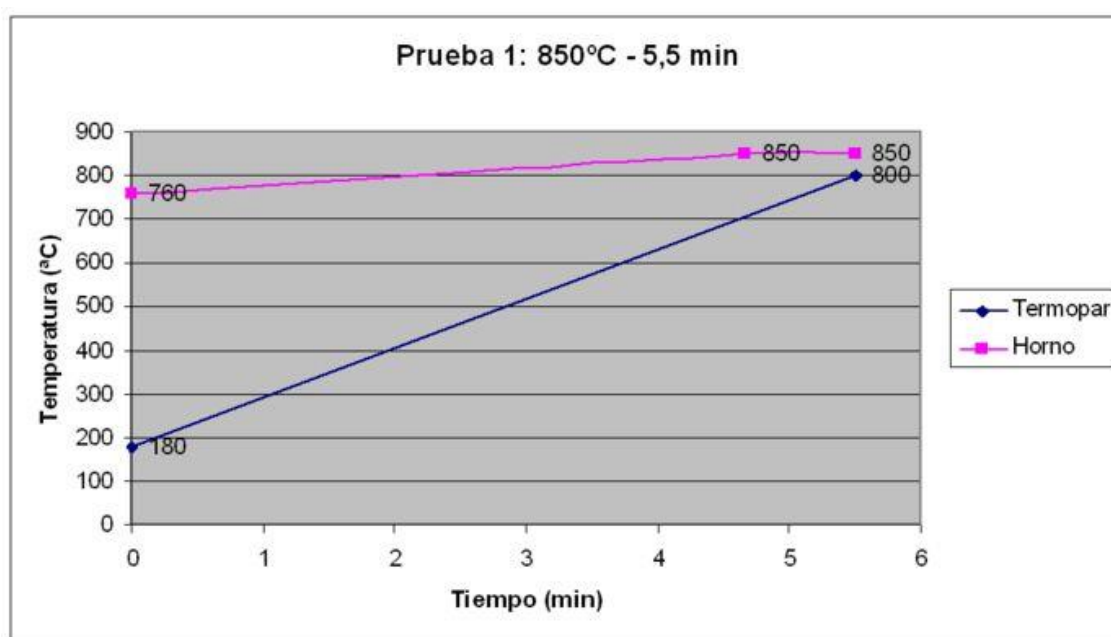


Figura 4. 3. Temperaturas recogidas en el termopar (núcleo de la muestra) y en el horno durante la etapa de calentamiento del tratamiento térmico

Prueba 2: Calentamiento en horno a 850°C durante 10 minutos

Cuando el horno alcanza la temperatura de 850°C, se abre la puerta de éste y se introduce la muestra. Esto provoca un descenso de la temperatura del horno hasta los 801°C. Tras 5 minutos y 3 segundos, el horno recupera los 850°C iniciales.

Al introducir la muestra en el horno, el termopar marca una temperatura de 150°C en su núcleo; tras los 10 minutos de tratamiento, el termopar marca 837°C en esta zona. Se extrae la muestra del horno y se temple mediante un enfriamiento rápido en un recipiente de agua a temperatura ambiente.

La Figura 4. 4 muestra la variación de temperaturas del termopar y horno durante la etapa de calentamiento del tratamiento térmico, desde la introducción de la muestra en el horno hasta su extracción para temple.

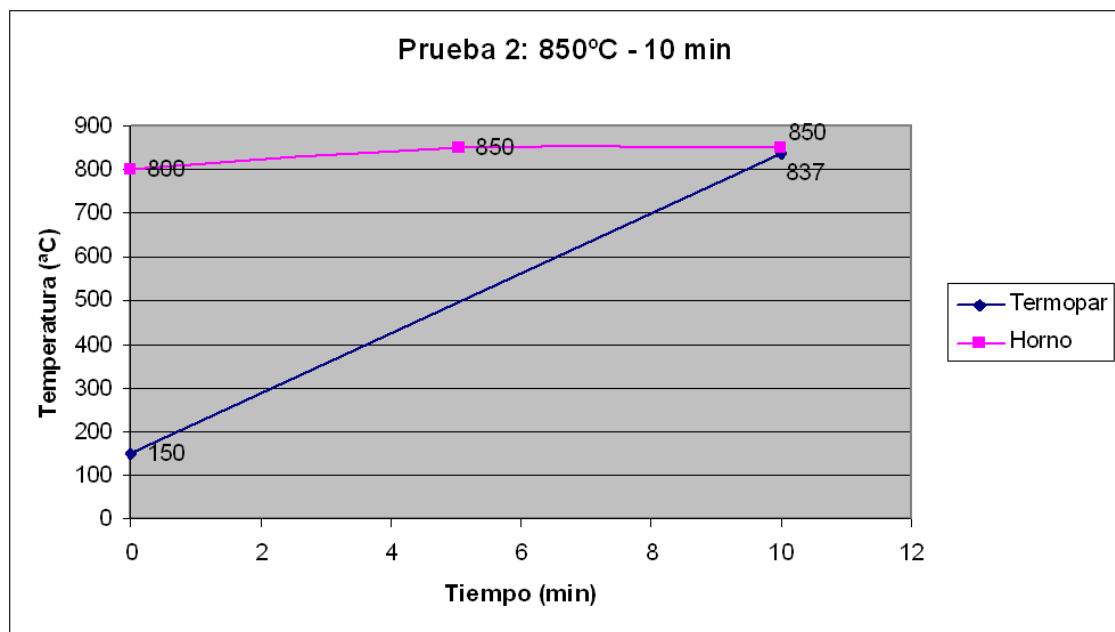


Figura 4. 4. Temperaturas recogidas en el termopar (núcleo de la muestra) y en el horno durante la etapa de calentamiento del tratamiento térmico

Prueba 3: Calentamiento en horno a 850°C durante 15 minutos

En esta prueba se decide recoger una mayor cantidad de valores de temperatura registrados por horno y termopar, con el objetivo de poder obtener las curvas de calentamiento más completas, tal y cómo se hará a partir de ahora como protocolo para todos los tratamientos térmicos siguientes.

Cuando el horno alcanza la temperatura de 850°C, se abre la puerta de éste y se introduce la muestra. Esto provoca un descenso de la temperatura del horno hasta los 780°C. Tras 5 minutos y 10 segundos, el horno recupera los 850°C iniciales.

Al introducir la muestra en el horno, el termopar marca una temperatura de 170°C en el núcleo de la muestra pero tras los 15 minutos de tratamiento, el termopar detecta 828°C. Se extrae la muestra del horno y se temple.

La Figura 4. 5 muestra la variación de temperaturas del termopar y el horno, desde que se introduce la muestra en el horno hasta que se extrae para aplicar el tratamiento de enfriamiento por temple.

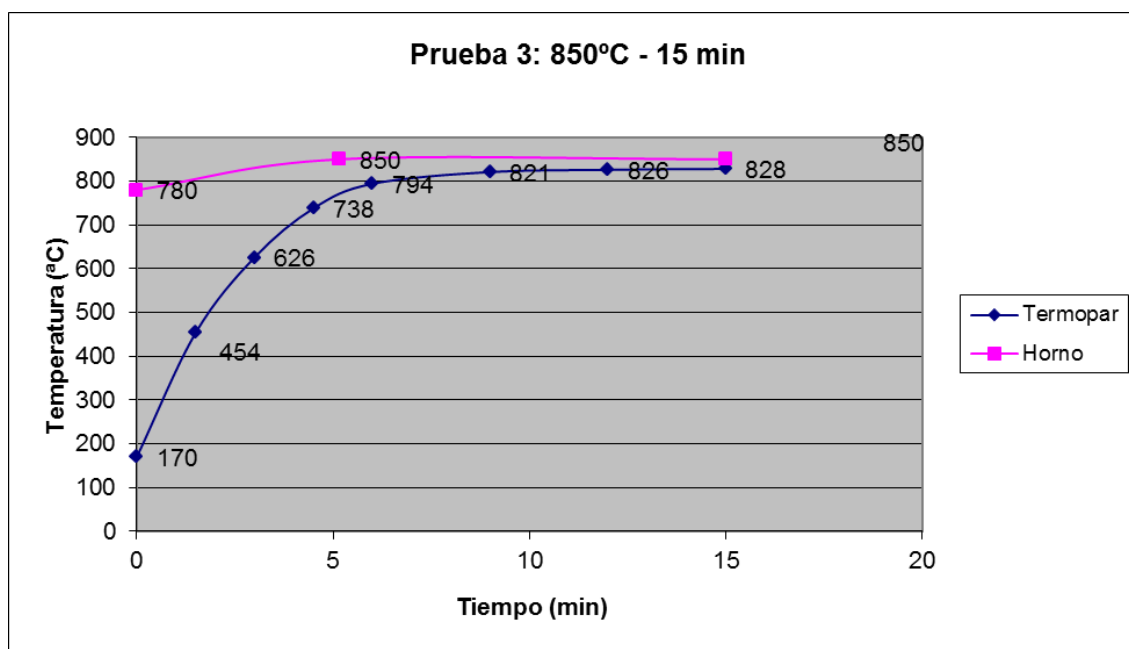
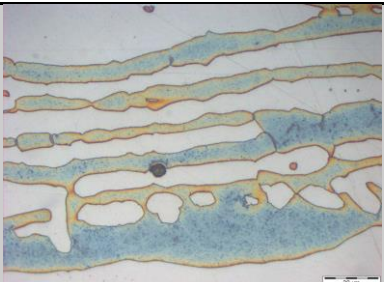
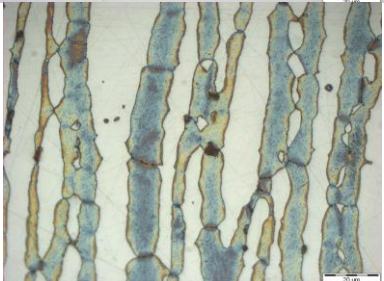



Figura 4. 5. Temperaturas recogidas en el termopar (núcleo de la muestra) y en el horno durante la etapa de calentamiento del tratamiento térmico

Una vez realizadas las pruebas preliminares, se realiza un análisis microestructura en el microscopio óptico, con el fin de conocer, identificar y cuantificar los porcentajes de fase sigma obtenidos en tales tratamientos. Todo ello queda recogido en la Tabla 4. 1.

Tabla 4. 1. Pruebas preliminares y resultados obtenidos

Prueba	Tiempo de tratamiento a 850°C (min)	Fase Sigma (%)	Microestructura
1	5,5	0	
2	10	0,5	
3	15	3,1	

El objetivo de estos ensayos sobre muestras de prueba fue controlar los tiempos necesarios para obtener bajos porcentajes de fase sigma. Una vez fijados los tiempos, aproximadamente entre los 10 y 15 minutos, se procede a repetir los ensayos con muestras de tubo de mayor longitud. A partir de estos tubos se obtendrán las probetas necesarias para los diferentes ensayos a realizar tras el tratamiento.

Sin embargo, tras realizar el primer tratamiento sobre una muestra de tubo de

longitud 60 mm, y manteniéndola 15 minutos a 850°C, se constató que la cantidad de fase sigma formada fue mucho menor al 3% esperado por los tratamientos preliminares previos realizados sobre tubo de 20 mm, en concreto, alrededor de 0,2%.

Esta disparidad pudiera deberse a que el tiempo total de estancia en horno no es el adecuado para comparar el tratamiento. Al tratarse de una muestra de mayor tamaño (triplica la longitud respecto a la de las pruebas), tarda más tiempo en homogeneizar su temperatura que la muestra de 20 mm de longitud.

Los ensayos realizados han demostrado que, para muestras de mayor tamaño, no se puede reproducir el tratamiento controlando solamente el tiempo de horno, y de ahí, la importancia del control de la temperatura del tubo mediante un termopar para controlar la temperatura real de la muestra.

4.2.2. Tratamientos térmicos

Tras las pruebas previas realizadas, en este apartado se procede a recoger los resultados de los tratamientos térmicos en el horno a temperatura máxima de 850°C realizados sobre secciones de tubo de 60 mm de longitud. Al igual que en los casos anteriores, se ha realizado una perforación con un taladro en el centro de la sección, en donde se ubica un termopar, mediante el que se ha controlado la temperatura real del horno.

Las muestras obtenidas se referencian por su tiempo de estancia en horno. Se han realizado tratamientos desde los 12 a los 17 minutos en horno a 850°C, para obtener muestras con muy bajos / bajos porcentajes de fase sigma (0-0,5% / 0,5-1%), y dos tratamientos a 21 y 25 minutos, para obtener muestras de alto porcentaje de fase sigma (5-25%). Tras cada tratamiento, se procedía a la cuantificación de fase sigma mediante análisis microestructural empleando el microscopio óptico.

De esta forma, tal y como se explicaba en el apartado de materiales y métodos, tras los tratamientos térmicos realizados se obtendrán las muestras de 60 mm de tubo UNS S32760 referenciadas como muestra la Tabla 4. 2:

Tabla 4. 2. Nomenclatura de las probetas obtenidas tras diversos tiempos de tratamiento isotérmico en horno a 850°C seguido de temple

Referencias	Tiempo (min)
ER	0
M12	12
M13	13
M14	14
M15	15
M16	16
M17	17
M21	21
M25	25

ER = Muestra en estado de recepción

Los tratamientos térmicos realizados se detallan a continuación.

Muestra 12

Tras 12 minutos en horno a 850°C, se estudió la evolución de las temperaturas, tanto en el horno como en el termopar insertado en la muestra. La Figura 4. 6 recoge dicha información.

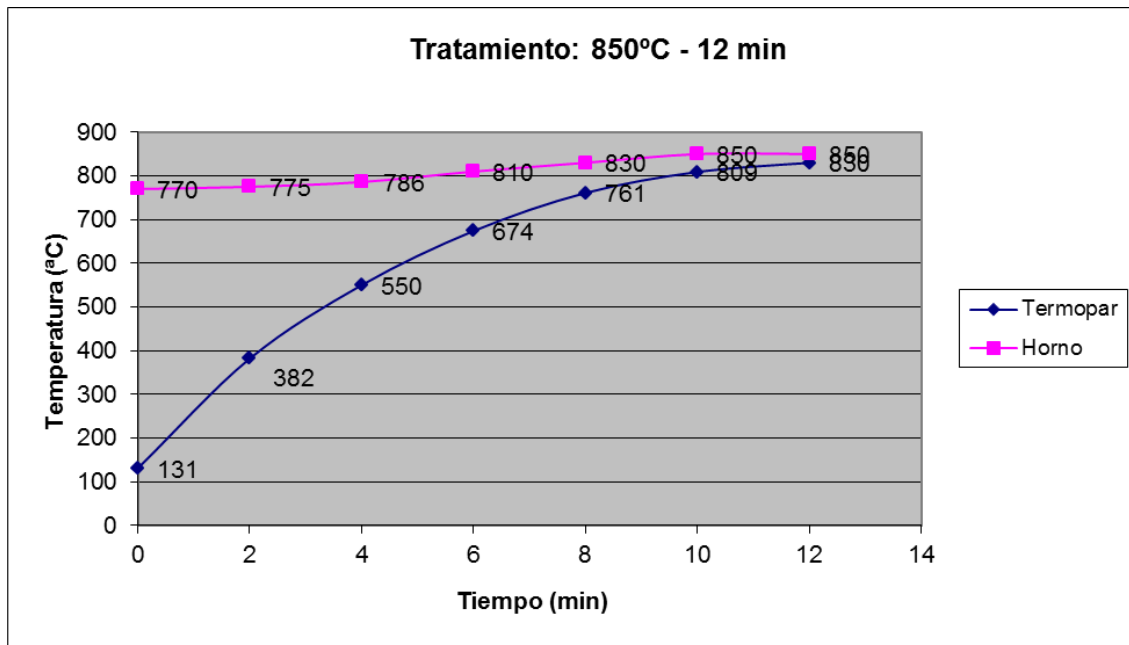


Figura 4. 6. Temperaturas recogidas en el termopar (núcleo de la muestra) y en el horno durante la etapa de calentamiento del tratamiento térmico

Como se puede observar la temperatura en la muestra, recogida en la línea azul que representa el termopar, evoluciona hasta alcanzar los 830°C, mientras que el horno (y la superficie de la muestra por lo tanto) alcanza los 850°C a los 10 minutos.

Muestra 13

Tras 13 minutos en horno a 850°C, se presenta en la Figura 4. 7 el gráfico de temperaturas recogido en el horno y en el termopar. En este caso la temperatura final recogida por el termopar es la misma que en la observada en la Muestra 12, sin embargo, el intervalo de tiempo en el que la muestra se mantiene en el rango de temperaturas de precipitación de fase sigma (600-850°C) es mayor.

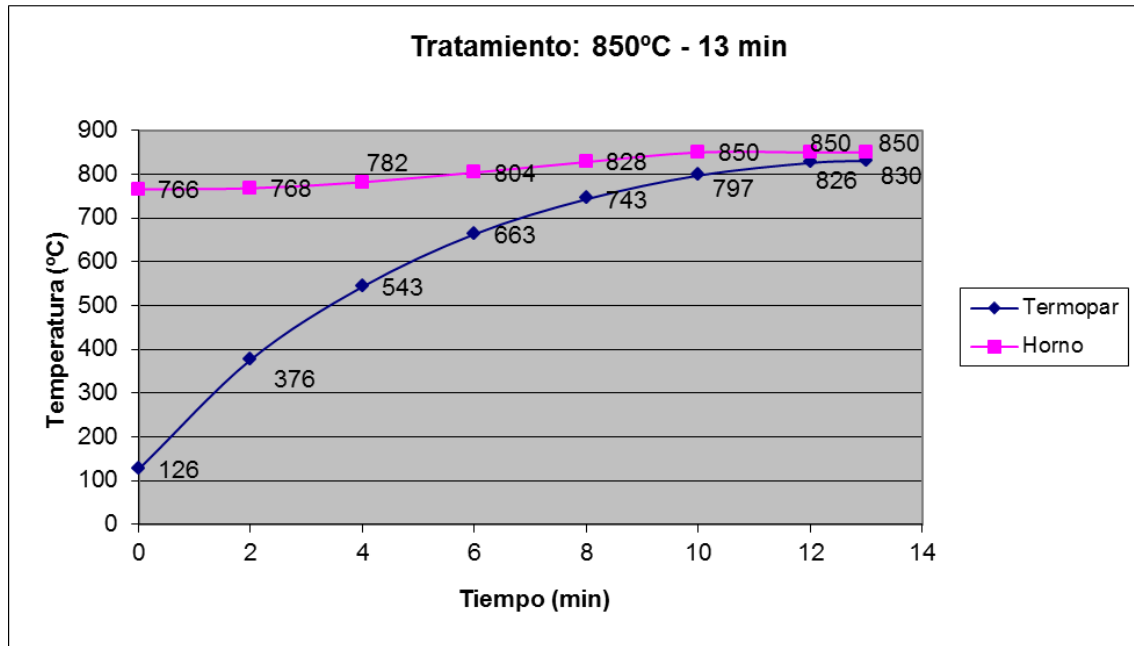


Figura 4. 7. Temperaturas recogidas en el termopar (núcleo de la muestra) y en el horno durante la etapa de calentamiento del tratamiento térmico

Muestra 14

Tras 14 minutos en horno a 850°C, se estudió la evolución de las temperaturas, tanto en el horno como en el termopar insertado en la muestra, recogidas en los gráficos de la Figura 4. 8. En este caso, la temperatura final del termopar alcanza los 837°C.

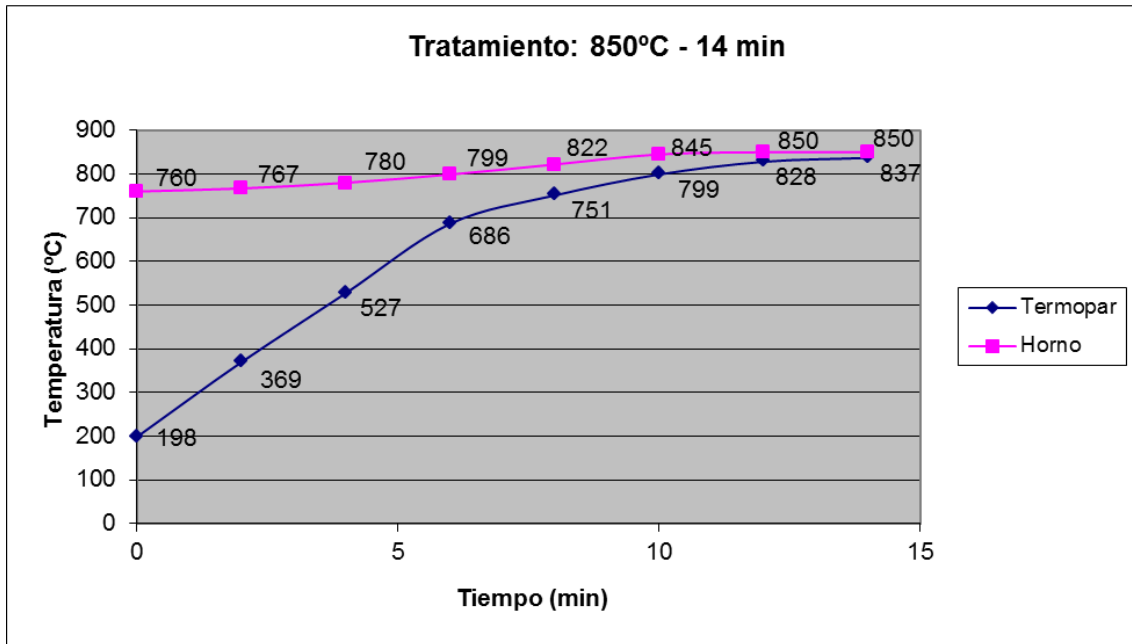


Figura 4. 8. Temperaturas recogidas en el termopar (núcleo de la muestra) y en el horno durante la etapa de calentamiento del tratamiento térmico

Muestra 15

Tras 15 minutos en horno a 850°C, la Figura 4. 9 presenta el gráfico de temperaturas recogido en el horno y en el termopar insertado en la muestra.

La temperatura final recogida por el termopar es la misma que en la observada en la Muestra 14, sin embargo, el intervalo de tiempo en el que la muestra se mantiene en el rango de temperaturas de precipitación de fase sigma (600-850°C) es mayor.

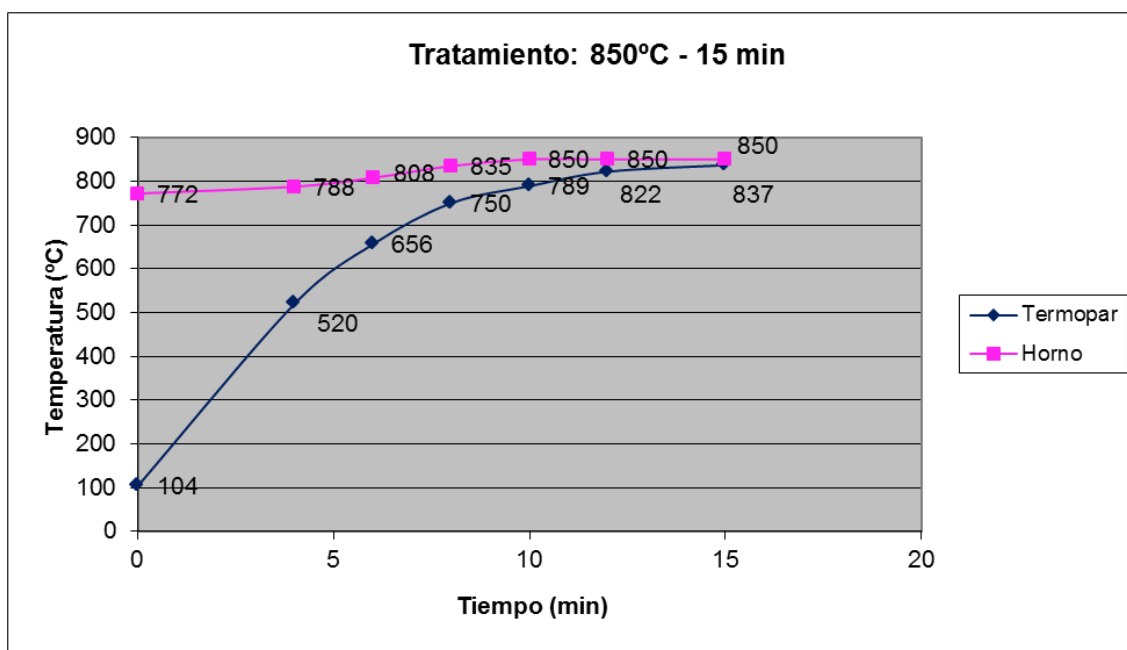


Figura 4. 9. Temperaturas recogidas en el termopar (núcleo de la muestra) y en el horno durante la etapa de calentamiento del tratamiento térmico

Muestra 16

La Figura 4. 10 muestra el gráfico de temperaturas recogido en el horno y en el termopar insertado en la muestra, tras 16 minutos de tratamiento isotérmico en horno a 850°C. La temperatura final recogida por el termopar se aproxima mucho a los 850°C del horno, alcanzando los 841°C.

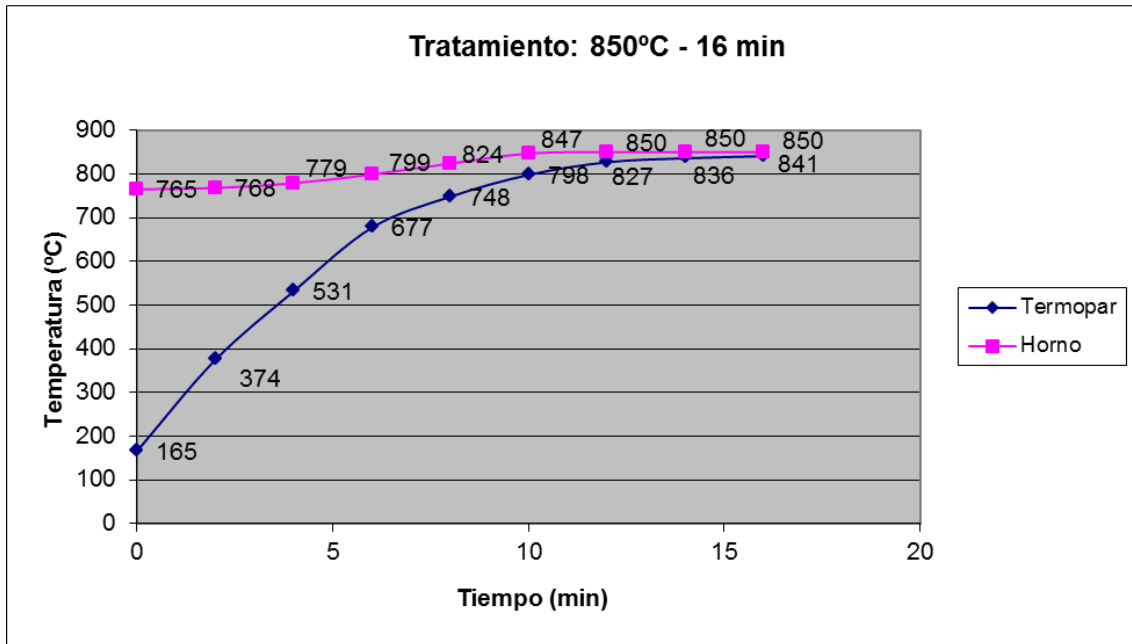


Figura 4. 10. Temperaturas recogidas en el termopar (núcleo de la muestra) y en el horno durante la etapa de calentamiento del tratamiento térmico

Muestra 17

Tras 17 minutos en horno a 850°C, se estudió la evolución de las temperaturas, tanto en el horno como en el termopar insertado en la muestra. En la Figura 4. 11 se presenta el gráfico de temperaturas recogido. En él se puede ver cómo tras los 17 minutos de tratamiento isotérmico a 850°C, la muestra M17 alcanza los 843°C.

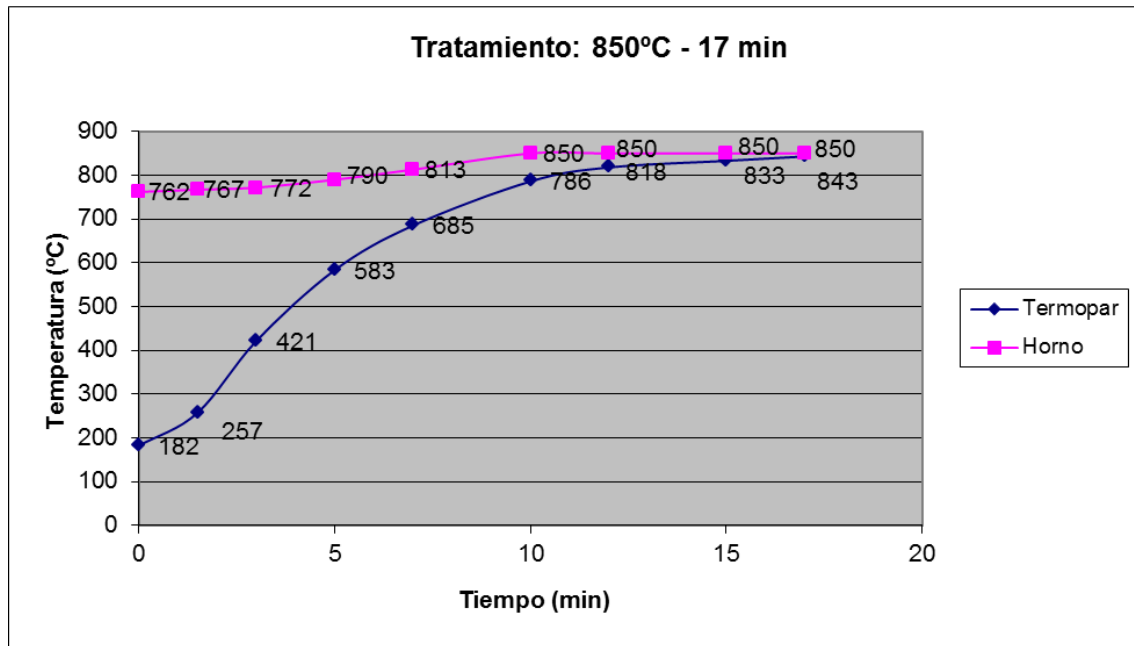


Figura 4. 11. Temperaturas recogidas en el termopar (núcleo de la muestra) y en el horno durante la etapa de calentamiento del tratamiento térmico

Muestra 21

Tras 21 minutos en horno a 850°C, se estudió la evolución de las temperaturas, tanto en el horno como en el termopar insertado en la muestra. La Figura 4. 12 muestra el gráfico de temperaturas recogidos en el horno y en el termopar. Aunque tras los 21 minutos de tratamiento isotérmico a 850°C el termopar no refleja todavía la temperatura del horno, la temperatura en la muestra presenta un valor muy aproximado, de 845°C.

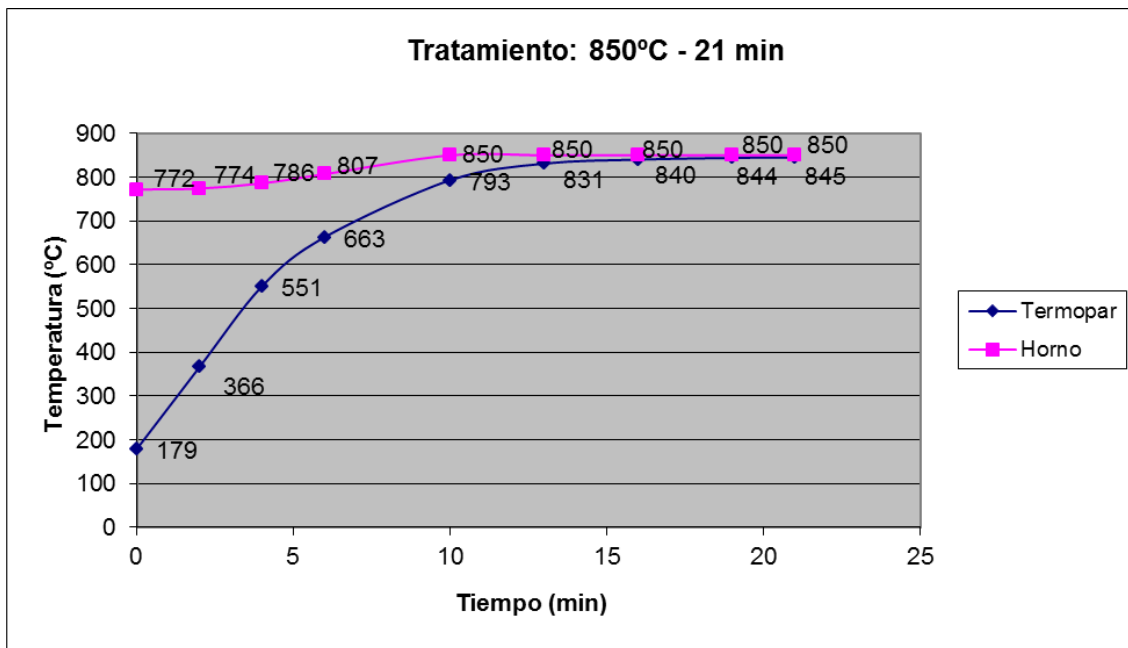


Figura 4. 12. Temperaturas recogidas en el termopar (núcleo de la muestra) y en el horno durante la etapa de calentamiento del tratamiento térmico

Muestra 25

Tras 25 minutos en horno a 850°C, se estudió la evolución de las temperaturas, tanto en el horno como en el termopar insertado en la muestra. La Figura 4. 13 muestra el gráfico de temperaturas que recoge estos datos. En ella se puede ver cómo tras los 25 minutos de tratamiento isotérmico a 850°C, la muestra por fin ha alcanzado la temperatura del horno, siendo el único caso donde el termopar h llegado a los 850°C, idéntica temperatura que el horno.

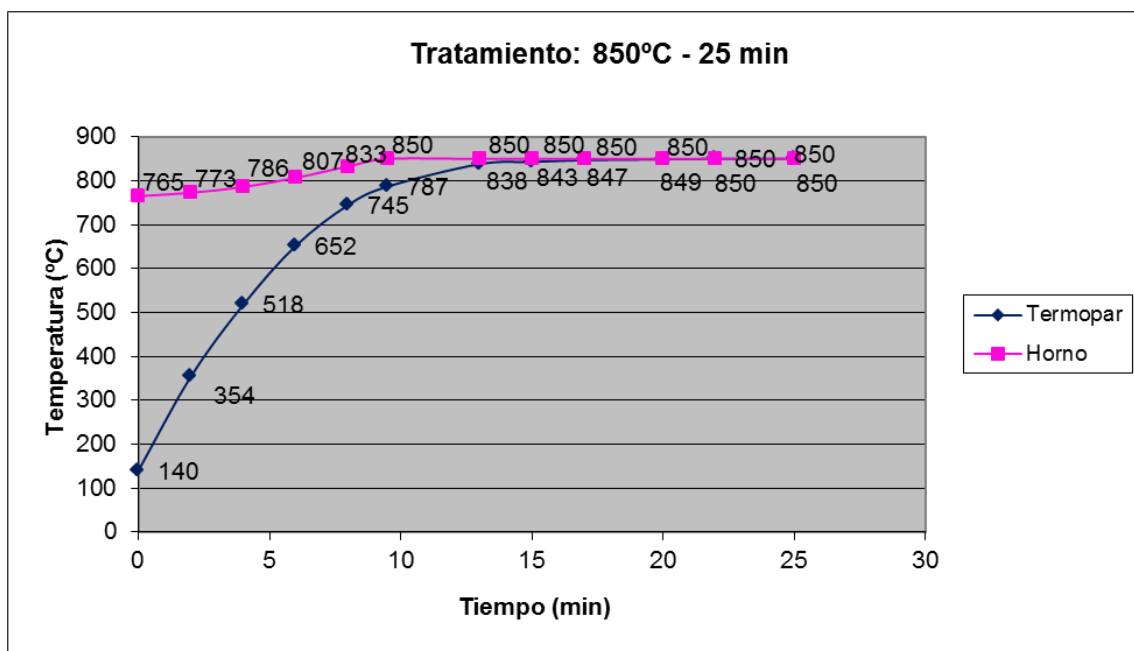


Figura 4. 13. Temperaturas recogidas en el termopar (núcleo de la muestra) y en el horno durante la etapa de calentamiento del tratamiento térmico

Como se puede observar por los datos recogidos en los gráficos de temperatura, en algunos casos la temperatura de inicio recogida en la muestra por el termopar presenta gran variabilidad (ej: M14: 198°C y M15: 104°C). Asimismo, puede llamar la atención que en algunos casos la temperatura final alcanzada en el termopar alojado en la muestra sea la misma (ej: 830°C en M12 y en M13), habiendo entre ambos tratamientos de calentamiento isotérmico 1 minuto de diferencia. Esto se debe a que el proceso manual de introducción de la muestra en el horno a 850°C ha presentado ciertas desviaciones de tratamiento a tratamiento. Abrir el horno, introducir la muestra con el termopar alojado y cerrar el horno es un proceso manual que implica estas pequeñas variaciones en cada tratamiento.

Sin embargo, a pesar de estas desviaciones en la temperatura inicial y final observadas, tal como se muestra en la Tabla 4. 3, el intervalo de permanencia de cada muestra en el rango de precipitación de fase sigma es característico para cada muestra. De esta forma, recogiendo adecuadamente los datos de cada tratamiento, podemos obtener la información necesaria para poder reproducir los ensayos incluso cambiando el horno empleado.

Esta información no se ha visto recogida en otros trabajos, y se ha considerado de interés plasmarla en este capítulo, tanto para una mejor comprensión del tratamiento realizado, como para permitir reproducir los resultados obtenidos.

La Tabla 4. 3 recoge los tiempos que ha estado cada muestra durante el tratamiento isotérmico, tanto a la temperatura máxima de 850°C, como el que ha permanecido cada una de ellas en el intervalo de formación de fase sigma, esto es, 600 – 850°C [5], [26].

Tabla 4. 3. *Relación entre tiempo en horno y tiempo en el rango de formación de fase sigma para las muestras ensayadas*

Muestra	Tiempo de tratamiento en horno a 850°C (min)	Tiempo de tratamiento en el rango de precipitación de fase sigma (600 – 850°C)
M12	12	7 min 12 s
M13	13	8 min 3 s
M14	14	9 min 5 s
M15	15	9 min 49 s
M16	16	11 min 3 s
M17	17	11 min 52 s
M21	21	16 min 50 s
M25	25	19 min 47 s

En la Figura 4. 14 se muestra la comparativa entre estos tiempos en un gráfico de columnas. En él se puede apreciar que aunque las temperaturas iniciales y finales hayan tenido ciertas oscilaciones durante los ensayos, el tiempo de permanencia en el rango de precipitación de fase sigma sigue un comportamiento lineal entre muestras, mostrando que el ensayo no se ha visto afectado por esas desviaciones sufridas.

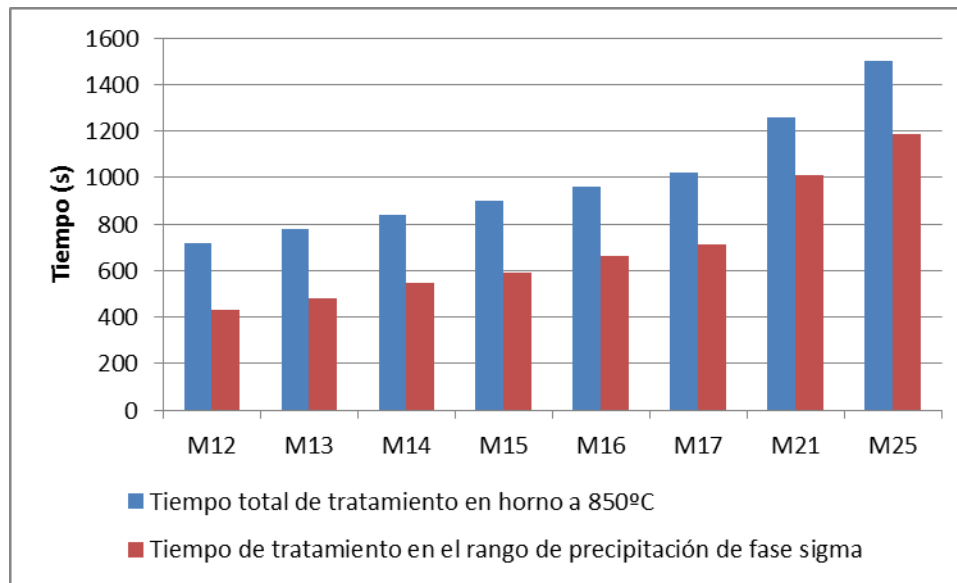


Figura 4. 14. Comparativa entre tiempo total de tratamiento isotérmico a 850°C y tiempo en el rango de precipitación de fase sigma en las muestras ensayadas

Una vez realizados los tratamientos térmicos a diferentes tiempos sobre las muestras de tubo de acero inoxidable superdúplex sin soldadura UNS S32760, y con el fin de inducir la nucleación y propagación de fase sigma en su microestructura, se pasó a caracterizar las fases existentes mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, tal y como se detalla en el siguiente apartado.

4.3. Análisis microestructural y cuantificación de fases

Tras la preparación de las muestras, siguiendo el protocolo metalográfico tal y cómo se ha detallado en el capítulo de Materiales y Métodos, se ha procedido a realizar el análisis microestructural de las probetas.

4.3.1. Estudio de las fases presentes mediante Microscopio Óptico

Las fases secundarias precipitadas tras los tratamientos térmicos no pueden distinguirse entre sí mediante su análisis en microscopio óptico, de modo que, todos los precipitados, han sido considerados genéricamente como fase σ para su cuantificación, tal y cómo documentan otros autores en la bibliografía analizada [5], [79], [118].

En la Tabla 4. 4 se presentan los porcentajes de fases medidos en MO, relacionándolos con el tiempo de tratamiento en horno y tiempo de estancia en el rango de precipitación de fase sigma.

Es necesario indicar que, tal y cómo señalan en trabajos previos Calliari et al. [29], la detección y cuantificación mediante análisis de fases en MEB es más precisa que la realizada en MO. Sin embargo, en esta Tesis Doctoral, la cuantificación de fases se ha realizado mediante MO, por ser éste el sistema más común de control de calidad, a nivel industrial, en la fabricación y manufactura de aceros inoxidables dúplex.

Tabla 4. 4. Relación entre tratamientos térmicos realizados y porcentaje volumétrico de cada fase cuantificado en microscopio óptico

Muestra	t _{Horno} (min)	t _{Precipitación} (min)	% Austenita	% Ferrita	% Fase Sigma
M0	0	0	43,00	57,00	0,00
M12	12	7 min 12 s	44,02	55,98	0,00
M13	13	8 min 3 s	43,84	56,10	0,06
M14	14	9 min 5 s	43,26	56,60	0,14
M15	15	9 min 49 s	43,36	56,42	0,22
M16	16	11 min 3 s	43,71	55,78	0,52
M17	17	11 min 52 s	47,47	51,34	1,19
M21	21	16 min 50 s	44,91	49,91	5,18
M25	25	19 min 47 s	41,23	40,15	18,62

t_{Horno} = tiempo de permanencia de la muestra en el horno a la temperatura de 850°C (minutos)

t_{Precipitación} = tiempo de permanencia de la muestra en el rango de precipitación de la fase sigma (600 – 850°C)

De la Figura 4. 15 a la Figura 4. 23 se presentan las micrografías obtenidas en el acero inoxidable superdúplex 2507 estudiado, tras los distintos tratamientos realizados. La fase ferrita aparece en tonos claros (amarillo-marrones), la fase austenita se observa en color blanco y la fase sigma aparece en colores oscuros (negro), tras ataque con reactivo Murakami modificado. Como se puede observar, hasta los 13 minutos de tratamiento isotérmico a 850°C no existen precipitados de fase sigma en el material. El límite superior se ha fijado en los 25 minutos de tratamiento, con un 18,6% de fase sigma precipitado.



Figura 4. 15. ER: Muestra en estado de recepción (0% de fase sigma)

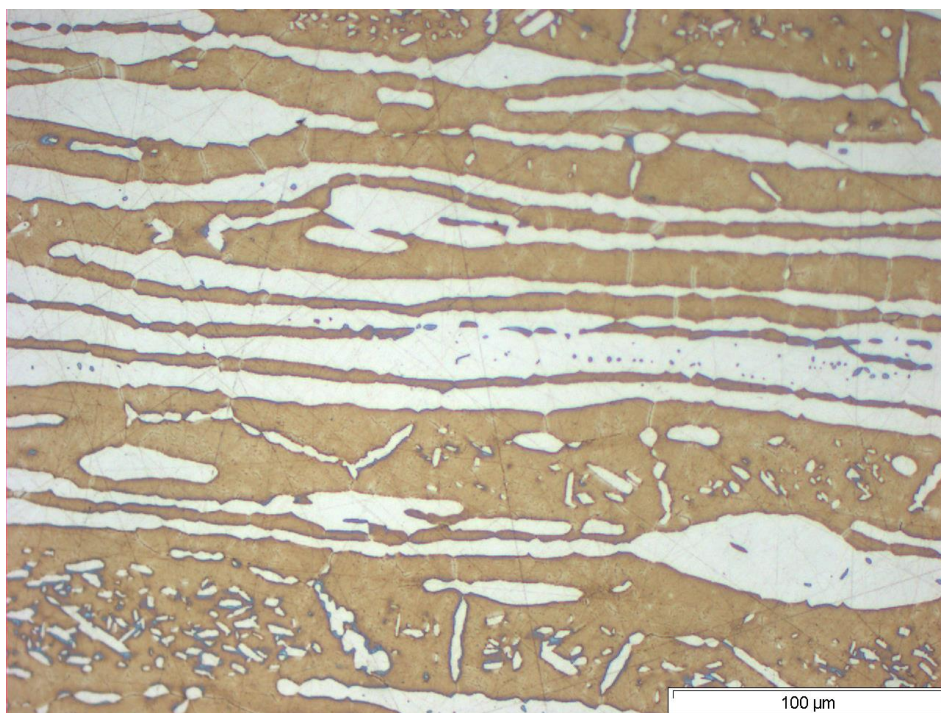


Figura 4. 16. M12: 850°C-12 min y temple en agua (0% fase sigma)

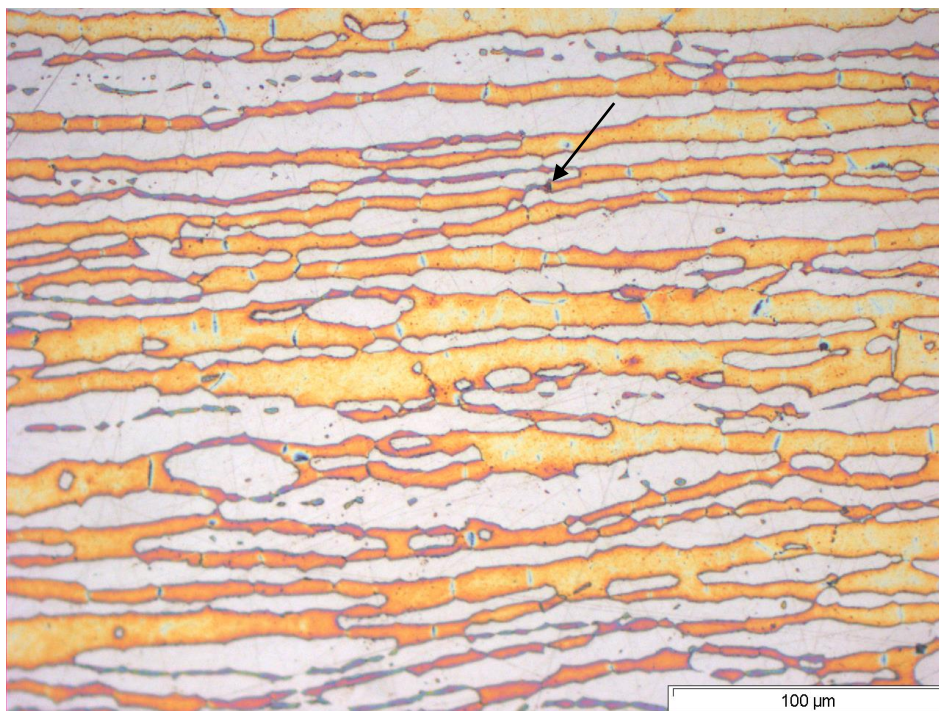


Figura 4. 17. M13: 850°C-13 min y temple en agua (0,06% fase sigma)



Figura 4. 18. M14: 850°C-14 min y temple en agua (0,14% fase sigma)



Figura 4. 19. M15: 850°C-15 min y temple en agua (0,22% fase sigma)

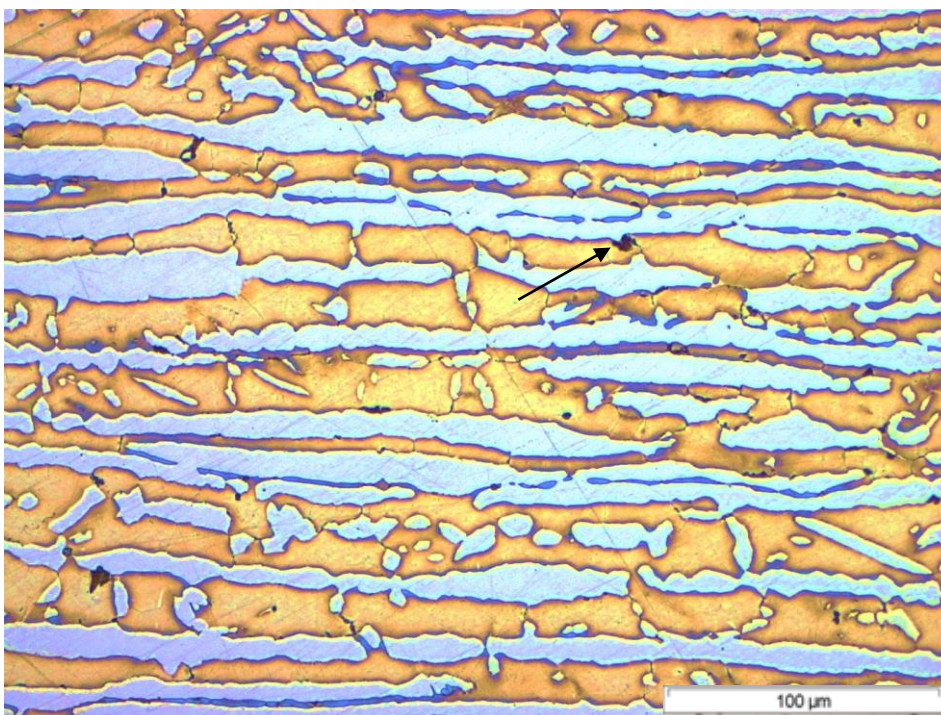


Figura 4. 20. M16: 850°C-16 min y temple en agua (0,54% fase sigma)

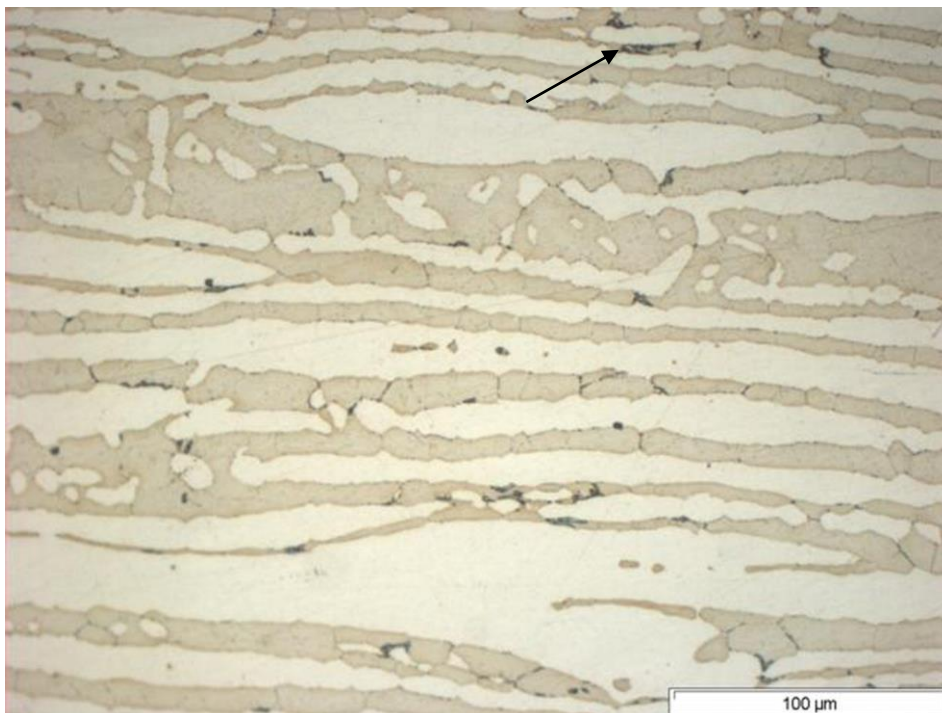


Figura 4. 21. M17: 850°C-17 min y temple en agua (1,19% fase sigma)



Figura 4. 22. M21: 850°C-21 min y temple en agua (5,19% fase sigma)



Figura 4. 23. M25: 850°C-25 min y temple en agua (18,62% fase sigma)

En la Figura 4. 24 se puede apreciar la variación de las fases presentes en la microestructura del acero inoxidable superdúplex 2507, con el tiempo de los tratamientos isotérmicos aplicados.

En ella se aprecian 3 etapas claramente diferenciadas:

- I) Primera etapa: Entre los 0 y los 13 minutos de tratamiento a 850°C seguido de temple en agua no se observa presencia de fase sigma en el material
- II) Segunda etapa: Para rangos muy bajos/bajos de fase sigma, entre los 13 y los 17 minutos de tratamiento, se observa un ligero decrecimiento de la fase ferrita y un ligero aumento de la fase sigma, mientras que la fase austenita se mantiene constante. A los 17 minutos se aprecia un descenso más acusado de la fase ferrita y un aumento de la fase austenita. Éste no se puede achacar a la precipitación de fase sigma, que es de un 1% (mientras que la disminución de ferrita/aumento de austenita es de un 4%), sino a que la zona de tubo analizada presentaba un mayor porcentaje de austenita. En esta etapa, la fase sigma comienza a nuclear en el límite de grano α/γ (principalmente) y α/α , detallado en estudios previos [16], [26], [101]. La formación de la fase sigma partir de la descomposición de la ferrita crea zonas empobrecidas y enriquecidas en Cr y Mo, creando un desequilibrio entre la estructura cristalográfica de estos dominios. Esto genera gran cantidad de dislocaciones inmovilizadas [63], [146], [147].
- III) Tercera etapa: Para altos porcentajes de fase sigma (5%-20%), se observa una clara disminución de la ferrita que va acorde con un aumento de la fase sigma. Este decrecimiento en porcentaje volumétrico de la fase ferrita debido a la precipitación de compuestos intermetálicos en la matriz del material ha sido reportado previamente por numerosos autores [76], [100], [148]. En la fase austenita, sin embargo, se observan valores similares a los iniciales.

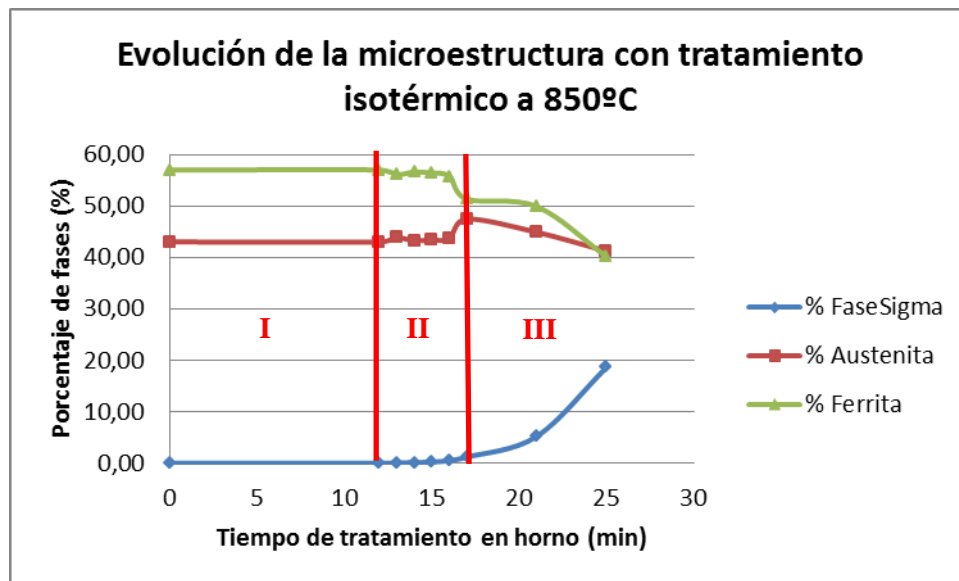


Figura 4. 24. Evolución de las fases presentes en la microestructura del acero inoxidable superdúplex 2507 con el tiempo de tratamiento en horno a 850°C

En la Figura 4. 25 se puede observar la zona II de la Figura 4. 24 ampliada, en donde se produce la precipitación de muy bajos/bajos (0-0,5/0,5-1%) porcentajes de fase sigma en el material. Con estos porcentajes de fase sigma tan bajos, cabe resaltar que apenas se aprecia la correlación entre el aumento de la fase sigma y la disminución de la fase ferrita.

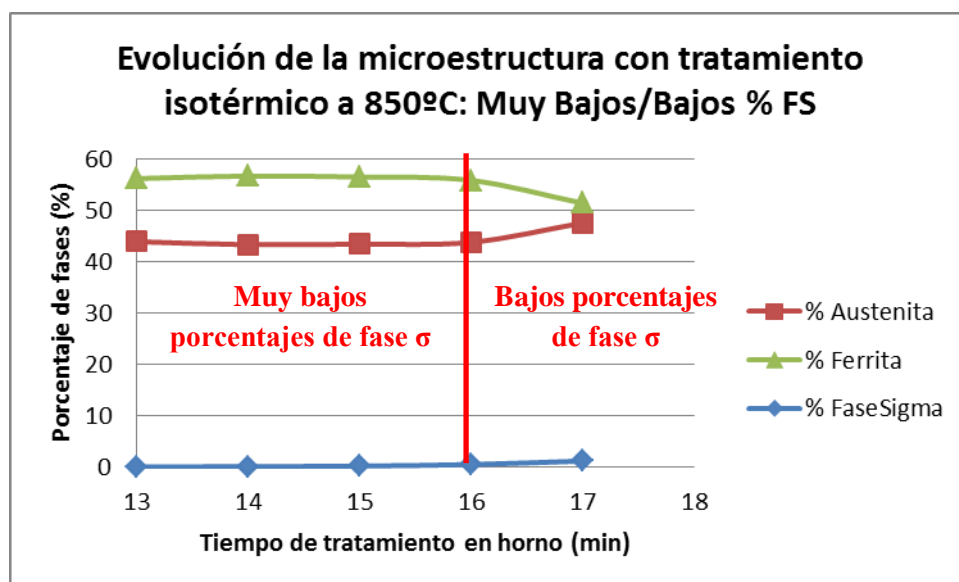


Figura 4. 25. Variación microestructural de la muestra con el tiempo de tratamiento: Detalle ampliado de la zona de muy bajo/bajo porcentaje de fase sigma de la Figura 4.24.

La Figura 4. 26 muestra asimismo la zona III (altos porcentajes de fase sigma) de la Figura 4. 24 ampliada. En esta figura sí se aprecia claramente el aumento de la fase sigma de forma exponencial, conforme decrece la ferrita, puesto que la fase sigma crece hacia esta fase, consumiéndola [25], [71], [101].

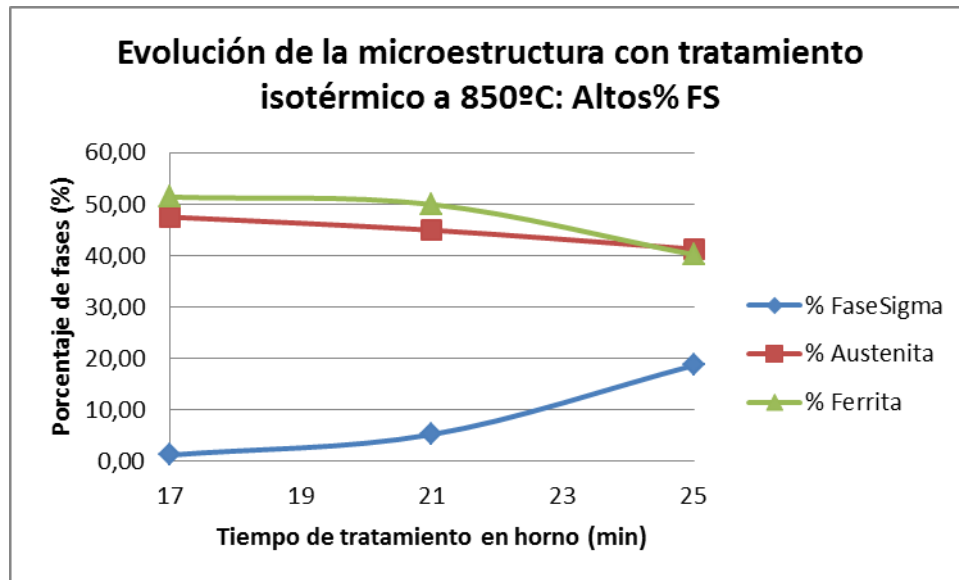


Figura 4. 26. Variación microestructural de la muestra con el tiempo de tratamiento: Detalle ampliado de la zona de alto porcentaje de fase sigma (5 – 20%) de la Figura 4.24

Tras el análisis pormenorizado de la Figura 4. 24 se concluye claramente que el porcentaje volumétrico de la fase ferrita disminuye con el tiempo de tratamiento isotérmico realizado a la temperatura de 850°C, en concreto un 17%, desde la muestra en estado de recepción hasta los 25 minutos de tratamiento. Esta disminución es debida a la formación y aumento de la fase sigma, puesto que el material en recepción no posee dicha fase pero, después de 25 minutos a la temperatura de 850°C, se cuantifica un 19% de fase sigma en la microestructura de la muestra M25. Sin embargo, la fase austenita se mantiene en unos rangos de porcentajes volumétricos en la microestructura que oscilan entre un 43%, valor inicial, y un 41%, tras el tiempo máximo de tratamiento isotérmico (25 minutos) lo que implica una variación de 2%, pudiendo considerar que se mantiene estable durante todo el tratamiento.

Si se observan con detalle las Figura 4. 15 a la Figura 4. 23, la presencia de fase sigma aumenta conforme lo hace el tiempo de tratamiento isotérmico.

Nuclea en los límites de grano α/γ y α/α , zonas de mayor inestabilidad energética. A partir de 21 minutos, se aprecia que crece y propaga, posteriormente, hacia el interior de los granos ferríticos, consumiendo esta fase. Estas mismas observaciones han sido realizadas por numerosos autores [16], [25], [26], [71], [101]. La Figura 4. 27 es una selección de la muestra con 1,19% (A) de fase sigma, donde se puede observar como esta nuclea en los límites de grano α/α y α/γ y la muestra con 18,62% de fase sigma (B), donde se puede observar cómo crece y se propaga hacia el interior de la ferrita, tal como se ha detallado.

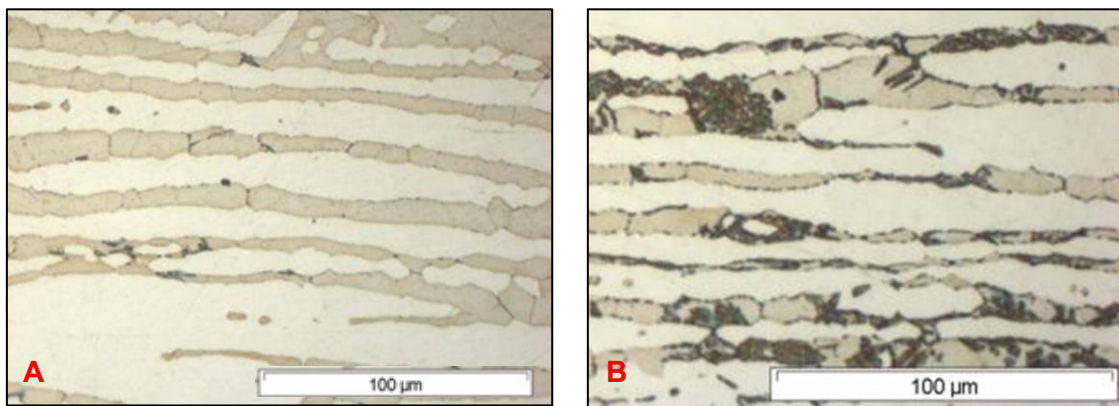


Figura 4. 27. Fase sigma en etapa de nucleación en límites de grano α/α y α/γ (A) y en etapa de propagación hacia el interior de la ferrita (B)

Z. Stradomski y D. Dyja [149] han señalado en un estudio previo que la fase sigma, tras la etapa de nucleación en límites de grano, tiende a crecer hacia la ferrita y también hacia la austenita. En este trabajo no se ha observado el crecimiento de la fase sigma en la austenita, sino solamente en la ferrita, tal y como se detalla en la figura anterior. La afirmación observada en estos autores no se corresponde con lo observado en el trabajo de esta Tesis Doctoral, ni en numerosos estudios previos, que como se ha comentado, indican que la fase sigma tiende a crecer y propagarse solamente hacia la ferrita, como se ha señalado anteriormente.

La cinética de formación de fase sigma en el acero SDSS UNS S32760 estudiado, viene recogida en la Figura 4. 28. Dada la tendencia polinómica de esta evolución de formación de este compuesto intermetálico, se ha hecho una aproximación, recogida en la Figura 4. 29.

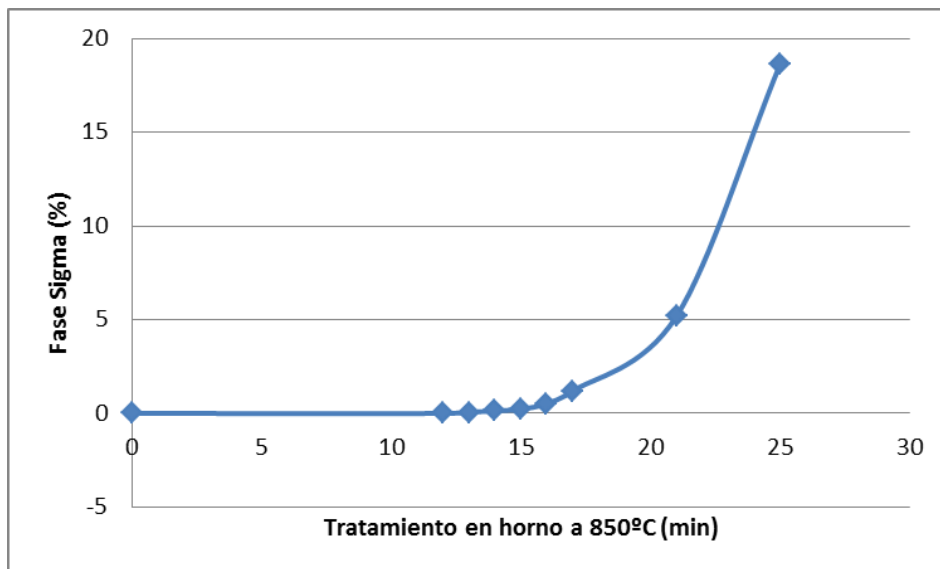


Figura 4. 28. Cinética de formación de fase sigma

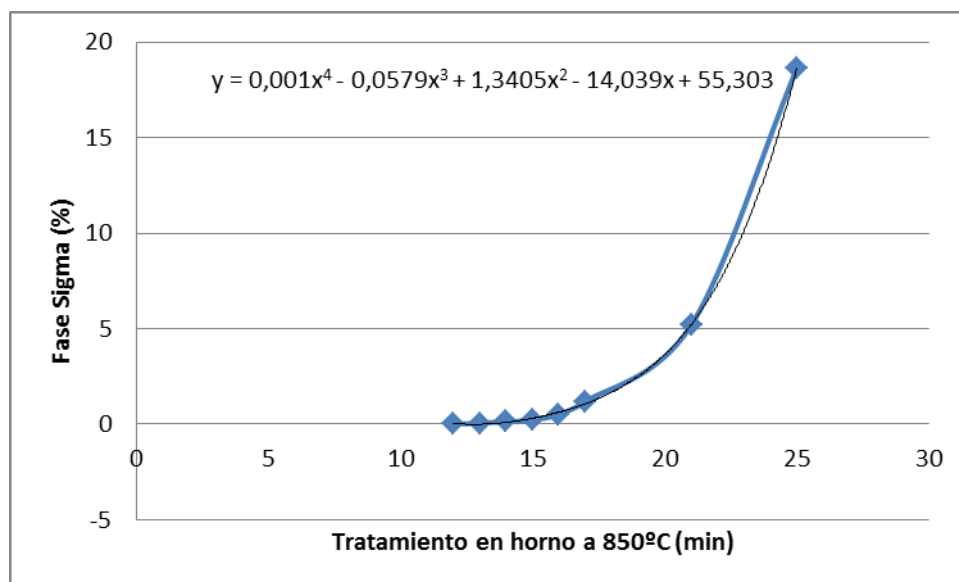


Figura 4. 29. Cinética de formación de fase sigma, Aproximación a ecuación polinómica de grado 4

Esta cinética de formación de fase sigma se ha aproximado mediante una función polinómica de grado 4, recogida en la ecuación 4.1.

$$y = 0,001x^4 - 0,0579x^3 + 1,3405x^2 - 14,039x + 55,303 \quad 4.1.$$

En esta ecuación, válida para el intervalo entre los 12 min y los 25 min estudiados, la variable y representa el porcentaje volumétrico de fase sigma, mientras que la variable x representa en tiempo de tratamiento en horno en minutos.

La ecuación obtenida aproxima, de forma eficaz, los porcentajes de fase sigma presentes en la microestructura de la muestra estudiada en los tratamientos isotérmicos a 850°C, y con tiempos de permanencia entre los 12 y los 25 minutos, que corresponden, a 0% y 18,62% de fase sigma, respectivamente.

Gracias al control de los tratamientos térmicos, al estudio de ataques realizado para revelar la microestructura de forma adecuada y a la aproximación ajustada de la cinética de formación de fase sigma mediante la ecuación 4.1, se pueden replicar los ensayos realizados u obtener diferentes porcentajes de fase sigma en estas muestras. De esta forma, se pueden usar como patrón para diferentes objetivos por parte de los fabricantes de tubos sin costura de SDSS, principalmente para definir contenidos máximos de fase sigma en su detección por métodos no destructivos o destructivos.

4.3.2. Estudio de las fases mediante Microscopio Electrónico de Barrido

Se analizaron todas las muestras sin ningún ataque químico, mediante la herramienta de MEB, ya que el uso de reactivos químicos, para la observación, cuantificación y análisis composicional en microscopía electrónica no es recomendable, en la mayoría de los casos. Éstos perturban, interfieren, disuelven o se combinan con alguna fase, agregado o compuesto de la microestructura, pudiendo, en general, conducir a errores en la interpretación [5], [32]. Una excepción es, por ejemplo, el ataque electrolítico realizado para observar la austenita secundaria en el MEB, ataque compuesto por una disolución de HNO_3 al 50% empleando un voltaje de 1,2 V durante 20 segundos.

Para la identificación de las fases secundarias, consideradas genéricamente como “fase sigma, σ ” en el análisis con MO, se ha requerido el empleo del detector de electrones retrodispersados (*BackScattered Electrons*: BSE). Esto se debe a la capacidad de éste de diferenciar las fases, atendiendo al valor del número atómico promedio de los elementos que las componen, así como poseer una resolución compatible para poder establecer relaciones estequiométricas entre los elementos químicos detectados [32].

De la Figura 4. 30 a la Figura 4. 48 se recogen las micrografías adquiridas con el empleo del MEB y en las diferentes muestras analizadas.

Las micrografías tomadas en el MEB usando electrones retrodispersados muestran cuatro tipos de fases secundarias precipitadas en la microestructura del material: fase sigma, fase chi, nitruros de cromo y carburos de cromo.

Como después se presentará cuando se analicen con detalle los microanálisis de Rayos X mediante Energías Dispersivas, EDX, la fase chi aparece con una apariencia blanca brillante en las imágenes obtenidas mediante electrones retrodispersados. Esto es debido a su mayor cantidad de molibdeno. La fase sigma, con un mayor contenido de cromo y menos molibdeno respecto a la fase chi, presenta un color gris claro. Finalmente, los nitruros de cromo y los carburos de cromo se observan como puntos negros. Los primeros precipitan de forma intergranular, en los límites de grano α - α y α - γ , junto con las fases χ y

σ , mientras que los carburos precipitan, fundamentalmente, en el interior de la fase ferrita. Las fases ferrita y austenita presentan una tonalidad gris; ésta última un poco más clara.

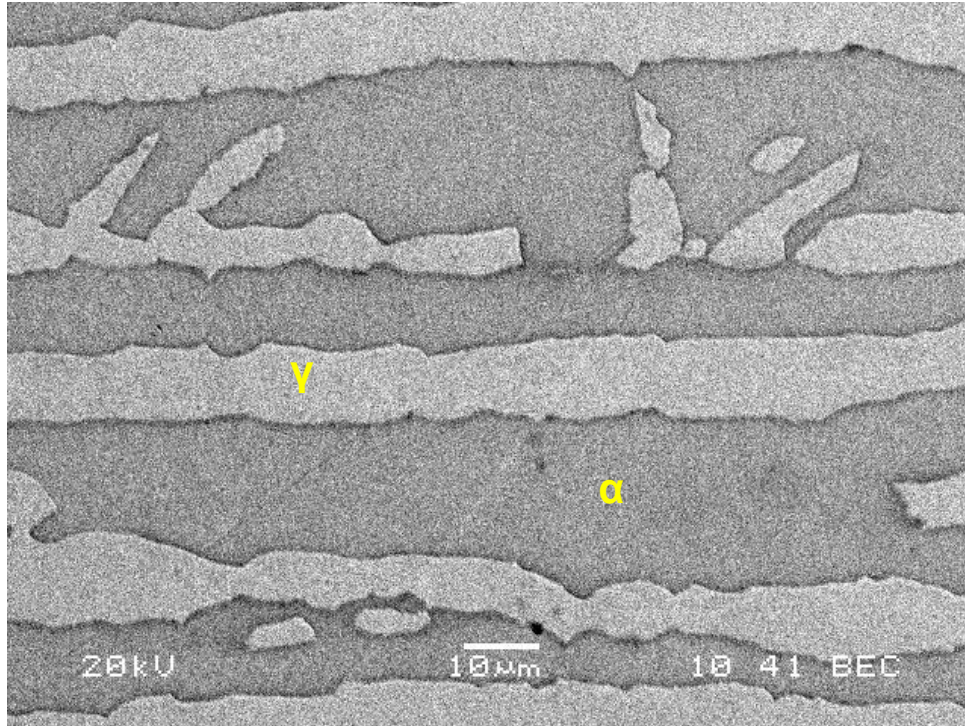


Figura 4. 30. ER: Muestra en estado de recepción (0% fase sigma)

La probeta ER presenta la microestructura del tubo de acero inoxidable superdúplex en estado de recepción, sin presencia de fases secundarias precipitadas. Se observa la presencia de microinclusiones no metálicas de forma circular, tipo óxido. En la Figura 4. 31 se presenta una micrografía de detalle de una de las inclusiones observadas, y en la Figura 4. 32 el espectro obtenido mediante análisis EDS de la inclusión.

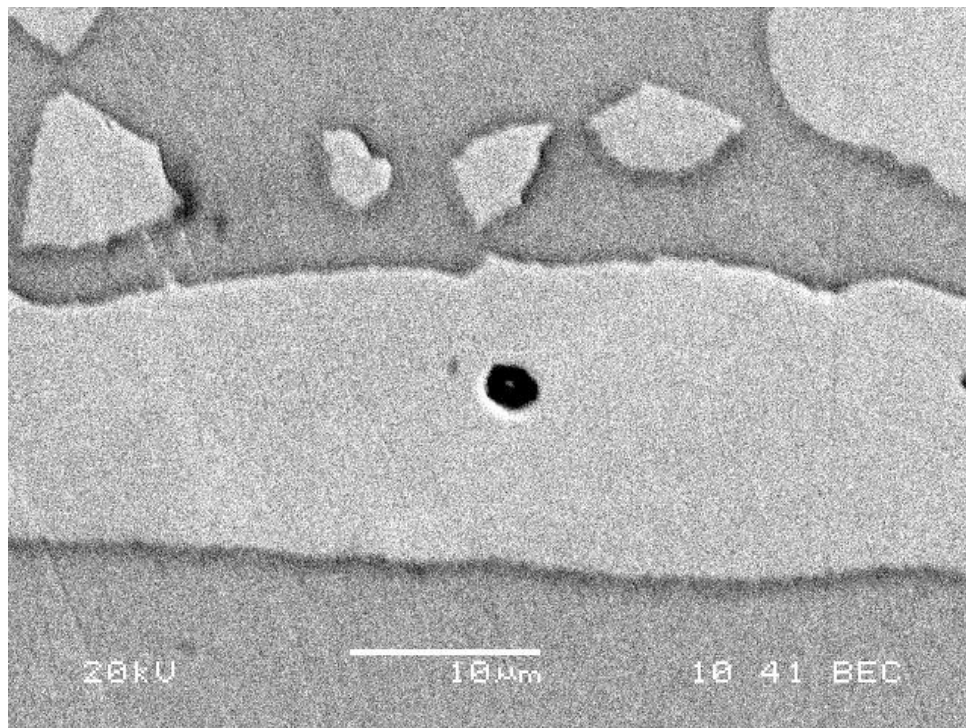


Figura 4. 31. Inclusión no metálica observada en el material en estado de recepción (0% fase sigma)

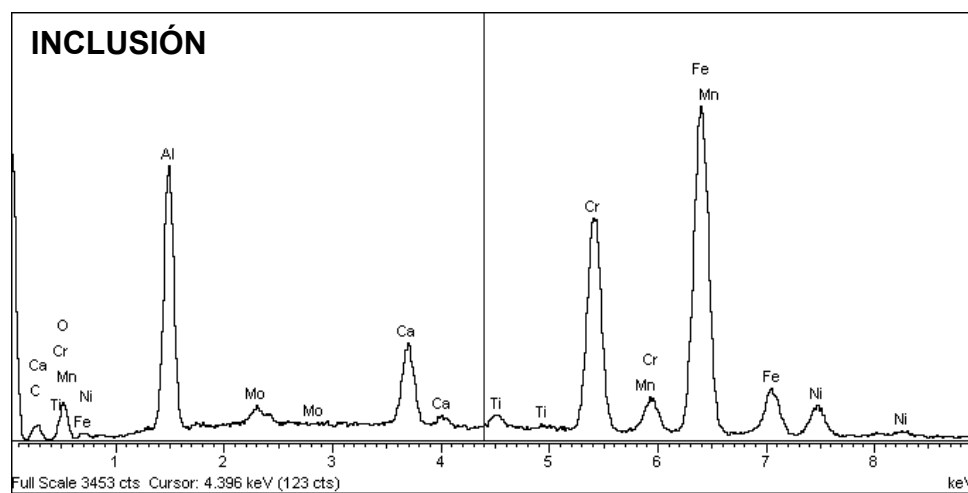


Figura 4. 32. Espectro de la inclusión observada obtenido mediante EDX en la muestra ER

Tal y como revela el espectro, la inclusión analizada corresponde con un óxido de aluminio y calcio. Los picos de hierro y cromo observados corresponden al metal base, y el aluminio, el calcio y el oxígeno a la inclusión analizada.

En la Figura 4. 33 y en la Figura 4. 34 se muestran las micrográficas correspondientes a la muestra M12

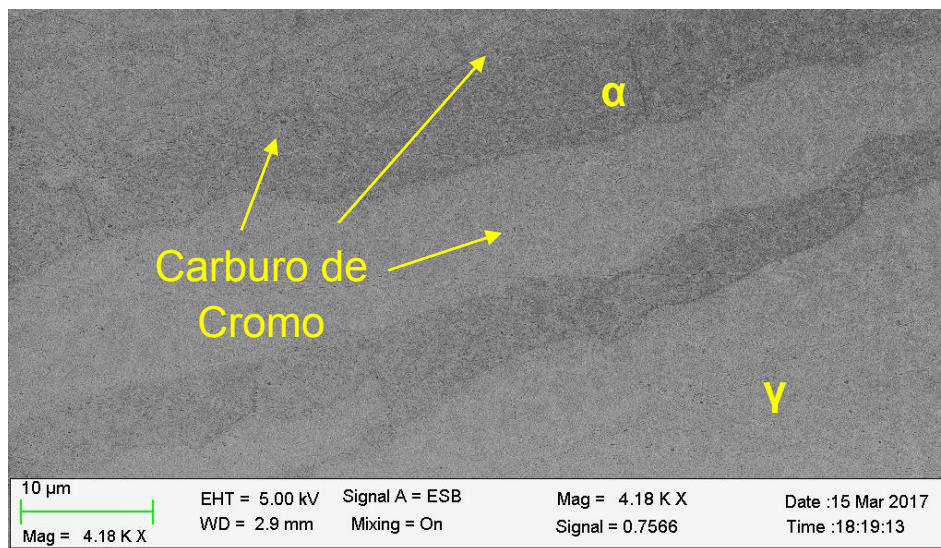


Figura 4. 33. M12: 12 min a 850°C y temple en agua (0% fase sigma)

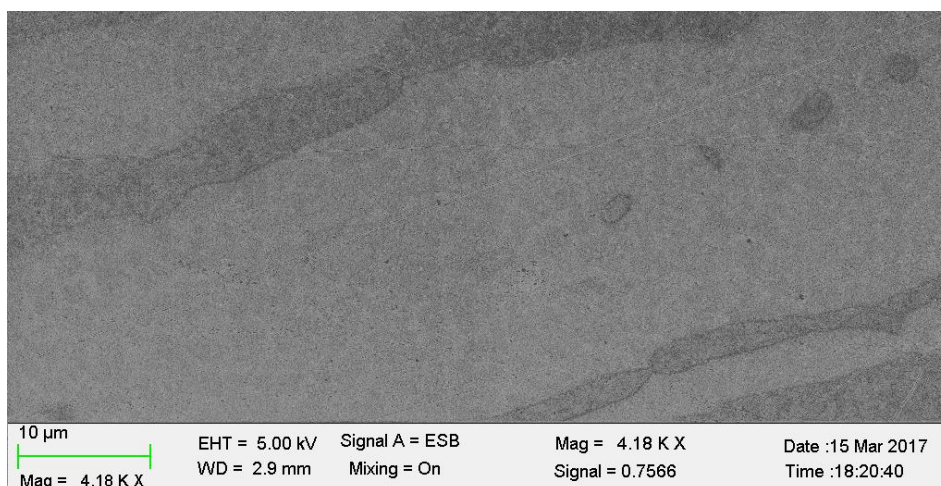


Figura 4. 34. M12: 12 min a 850°C y temple en agua (0% fase sigma)

Tras 12 minutos de tratamiento térmico a 850°C, se observa presencia de carburos de cromo precipitados en la fase ferrita, y en menor proporción en la fase austenita. Sin embargo, no se observa presencia de fase σ o fase χ en el material. Los autores estudiados en bibliografía consideran secundario el efecto de los carburos en comparación con el efecto de los nitruros, la fase χ y sobre todo la fase σ en las propiedades mecánicas y de resistencia a corrosión del material [45], [63], [74]. Por ello, en este apartado se ha orientado el estudio al análisis de las fases secundarias más perjudiciales: nitruros, fase χ y especialmente fase σ .

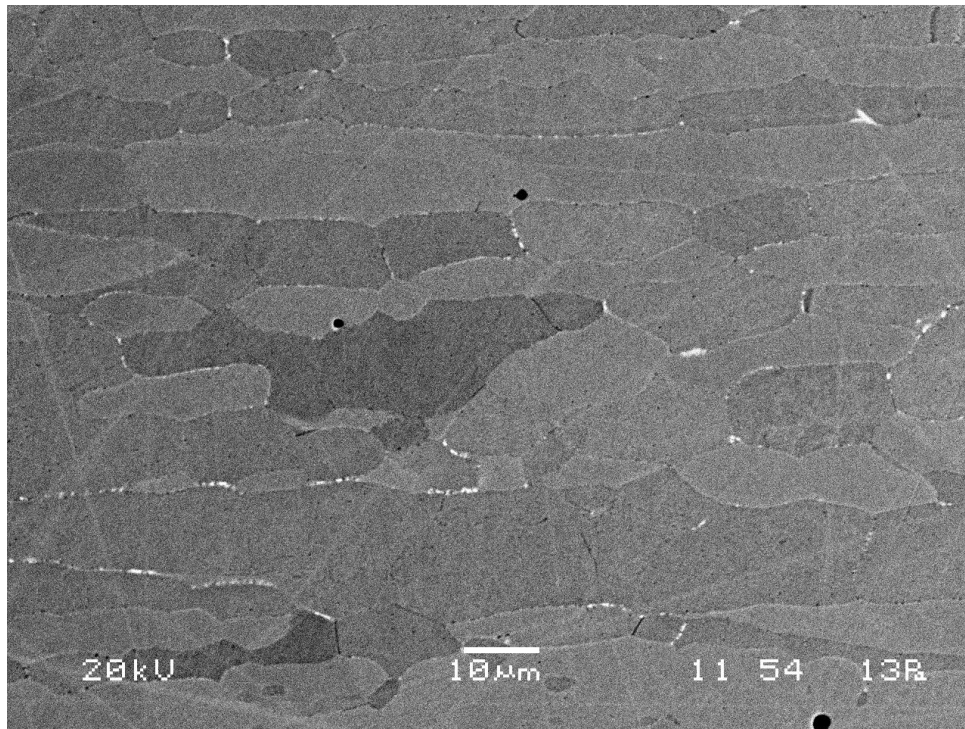


Figura 4. 35. M13: 13 min a 850°C y temple en agua (0,06% fase sigma)

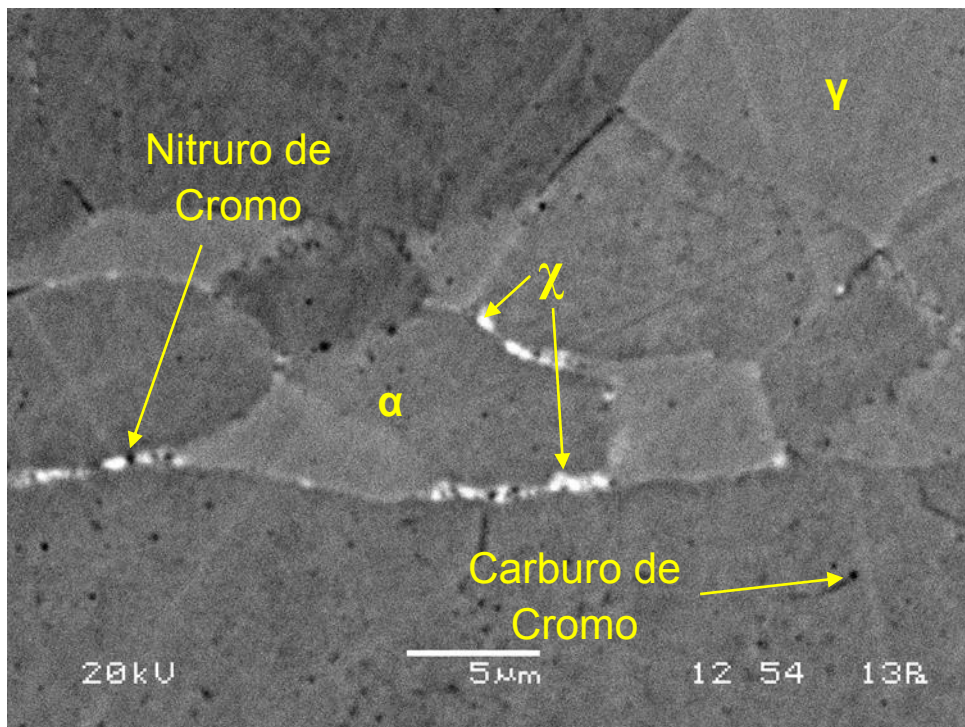


Figura 4. 36. M13: 13 min a 850°C y temple en agua (0,06% fase sigma)

Tras 13 minutos de tratamiento comienza a observarse la formación de fase χ con presencia también de nitruros de cromo en el borde de grano α - α y α - γ (Figura 4. 35 y Figura 4. 36). Las micrografías tomadas mediante MEB en esta muestra se observa un color blanco brillante, típico de la fase χ , sin observarse el gris claro asociado a la fase σ . En el análisis mediante microsonda de rayos X revela que, comparando las fases χ de menor y mayor tamaño, las de mayor tamaño presentan contenido inferior de molibdeno. Éste está alrededor del 5,5%, dos puntos porcentuales menos que en las fases de menor tamaño que rondan el 7,2%. Estos datos indican que la fase σ está comenzando a formarse en las zonas de fase χ de mayor tamaño. Aunque en esta muestra se había cuantificado un 0,06% de fase σ tras el análisis en microscopio óptico, donde las fases secundarias se clasifican de forma genérica como fase σ debido a la incapacidad de distinguirlas entre sí, el análisis en MEB ha servido para clarificar que en realidad no hay fase sigma en la muestra, sino fase χ , carburos y nitruros de cromo.

En la Figura 4. 37 y en la Figura 4. 38 se puede observar la microestructura presente en la muestra M14, sometida a tratamiento térmico de 850°C durante 14 minutos seguido de temple en agua. En esta muestra ya se comienza a observar la presencia de fase σ , junto al resto de fases secundarias precipitadas, es decir, fase χ , nitruros y carburos de cromo. Hay que remarcar en este punto que la principal fase a estudio de esta Tesis Doctoral, la fase σ , se ha comenzado a observar en las muestras de tubo sin costura de SDSS UNS S32760 tras 14 minutos de tratamiento isotérmico a 850°C seguido de temple en agua.

A partir de los 14 minutos de tratamiento isotérmico a 850°C y hasta los 25 minutos (tiempo máximo de tratamiento estudiado) se observa la coexistencia de tres fases secundarias en los límites de grano α - α y α - γ , que el análisis con microsonda de rayos X, corresponden a Cr_2N , fase χ y fase σ . Las micrografías correspondientes a estas muestras se presentan de la Figura 4. 37 a la Figura 4. 48.

En la Figura 4. 37 y en la Figura 4. 38 se presentan las micrografías de la muestra M14, sometida a tratamiento isotérmico en horno a 850°C durante 14 minutos seguido de temple en agua.

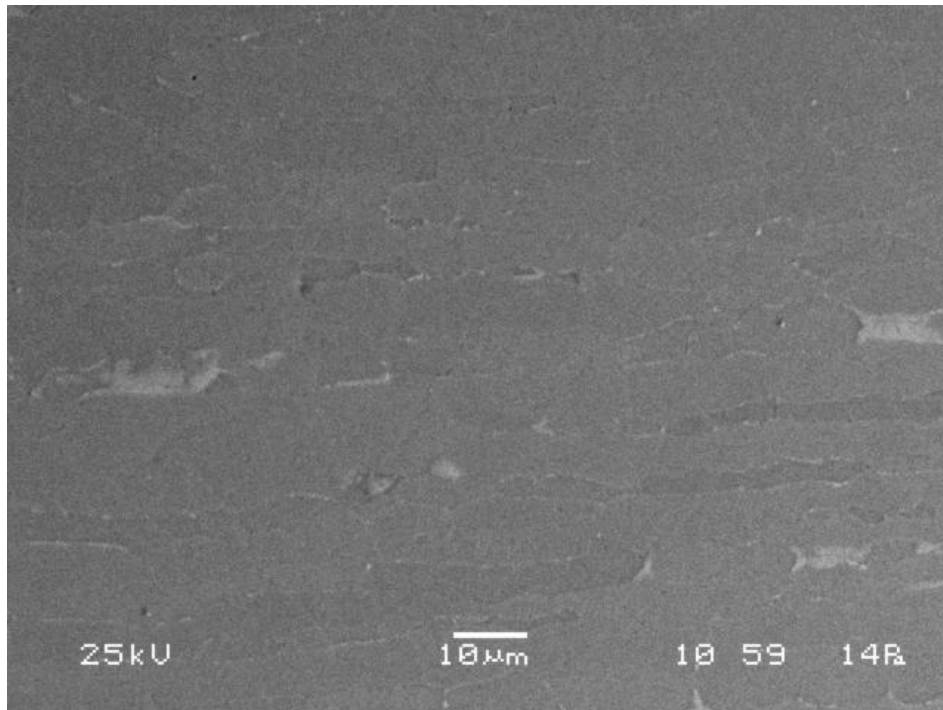


Figura 4. 37. M14: 14 min a 850°C y temple en agua (0,14% fase sigma)

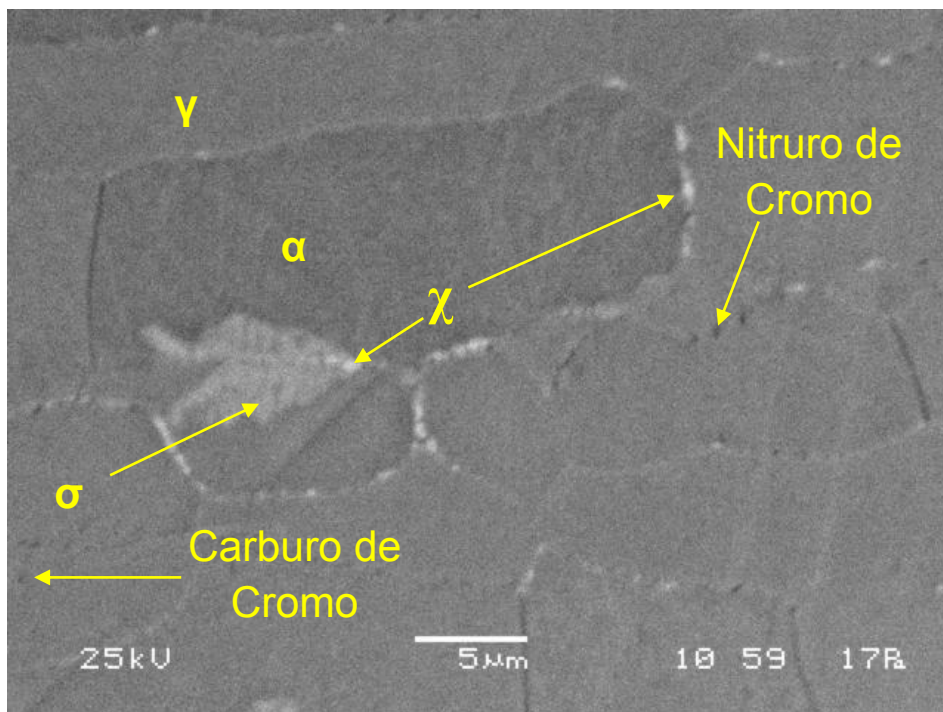


Figura 4. 38. M14: 14 min a 850°C y temple en agua (0,14% fase sigma)

En la Figura 4. 39 y en la Figura 4. 40 se presentan las micrografías de la muestra M15, sometida a tratamiento isotérmico en horno a 850°C durante 15 minutos seguido de temple en agua. Las muestras M13, M14 y M15 se han definido como de porcentajes muy bajos de fase σ ($< 0,5\%$).

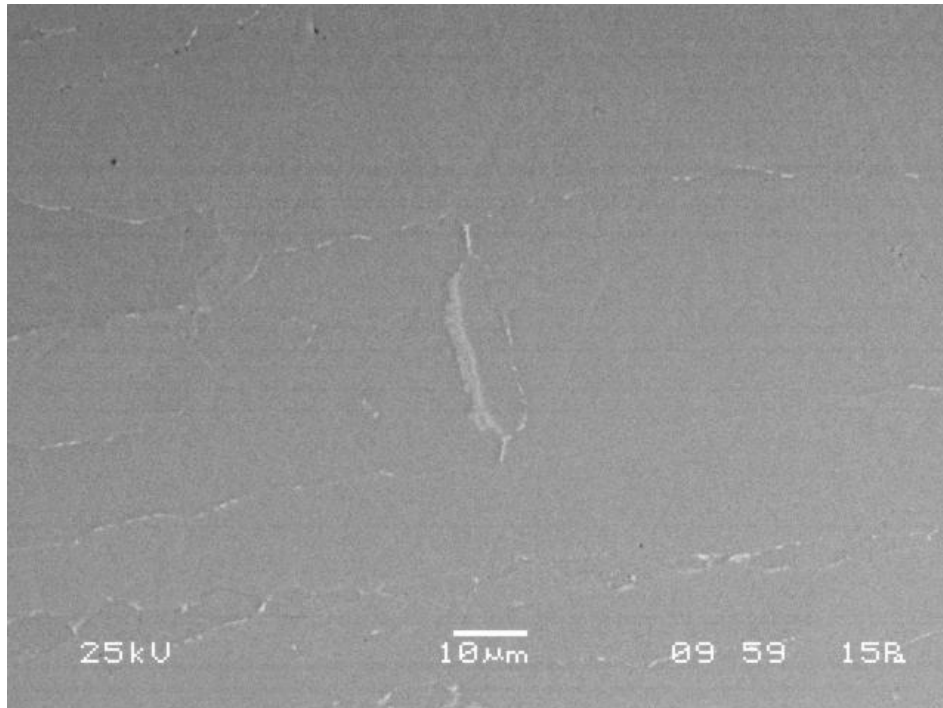


Figura 4. 39. M15: 15 min a 850°C y temple en agua (0,22% fase sigma)

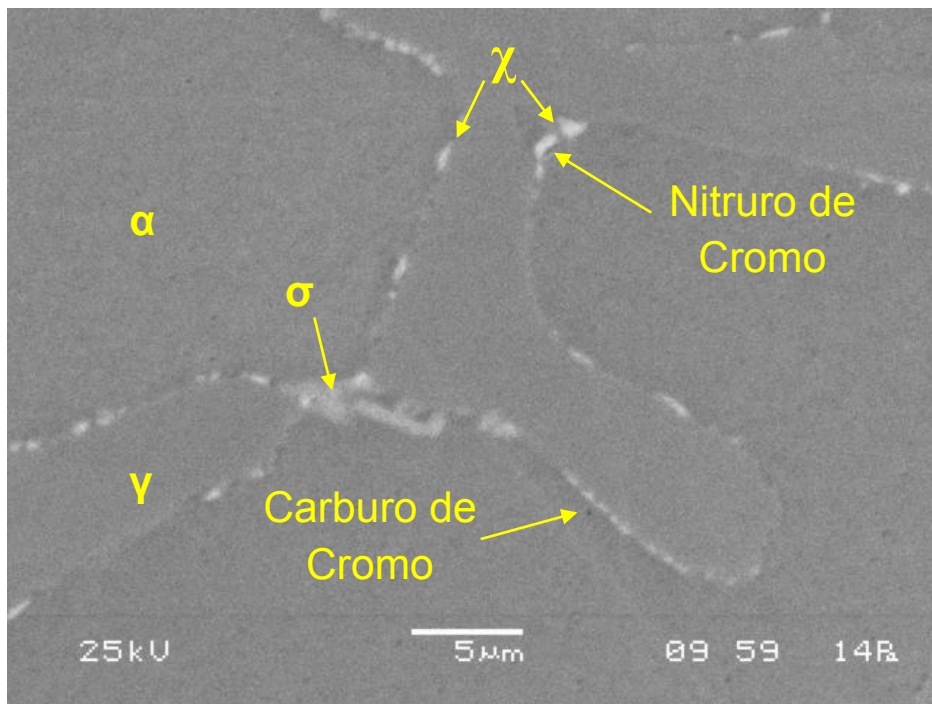


Figura 4. 40. M15: 15 min a 850°C y temple en agua (0,22% fase sigma)

En la Figura 4. 41 y en la Figura 4. 42 se presentan las micrografías de la muestra M16, sometida a tratamiento isotérmico en horno a 850°C durante 16 minutos seguido de temple en agua.

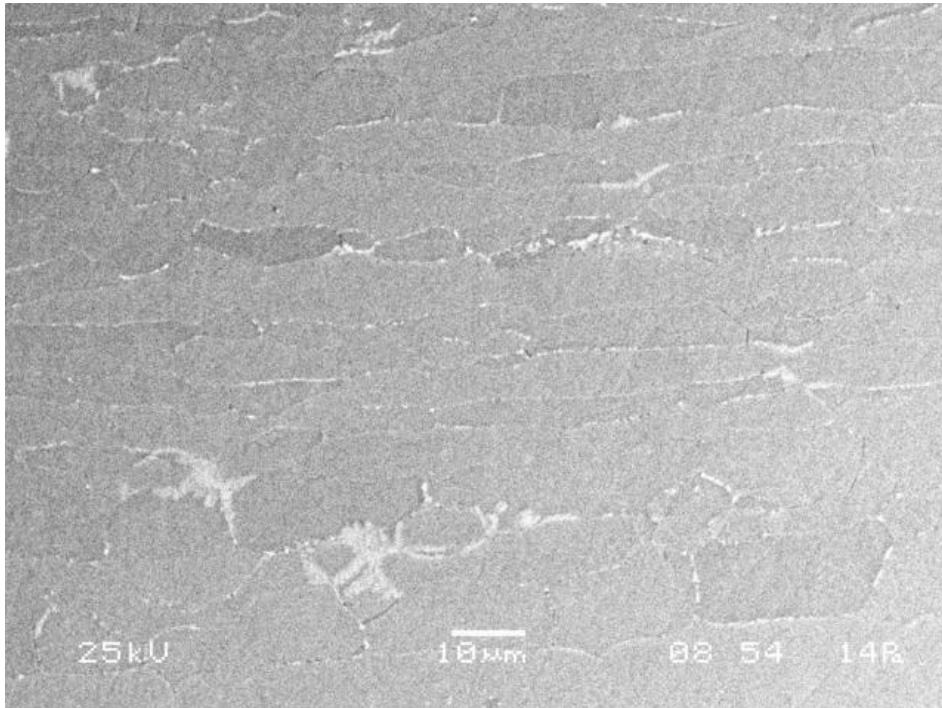


Figura 4. 41. M16: 16 min a 850°C y temple en agua (0,52% fase sigma)

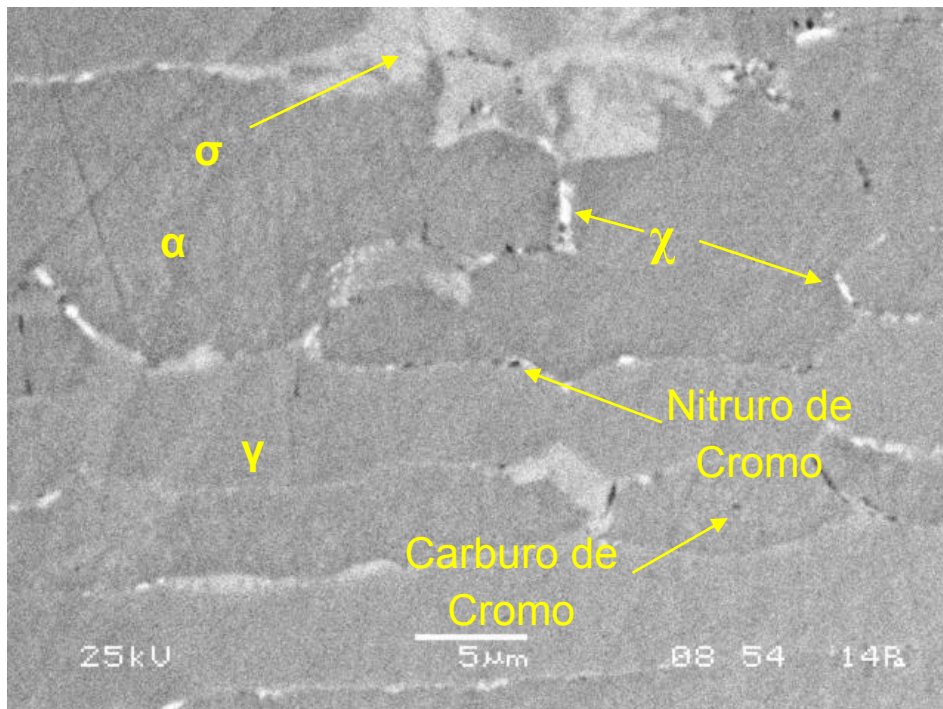


Figura 4. 42. M16: 16 min a 850°C y temple en agua (0,52% fase sigma)

En la Figura 4. 43 y en la Figura 4. 44 se presentan las micrografías de la muestra M17, sometida a tratamiento isotérmico en horno a 850°C durante 17 minutos seguido de temple en agua. La muestra M16 y M17 se han definido como de porcentajes bajos de fase σ (0,5 - 1%).

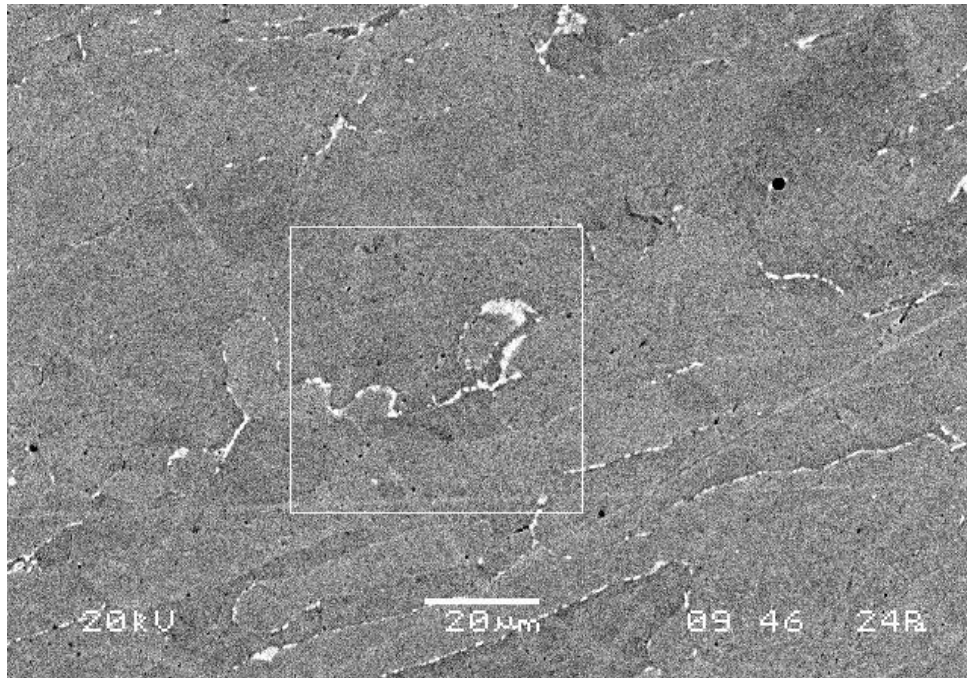


Figura 4. 43. M17: 17 min a 850°C y temple en agua (1,19% fase sigma)

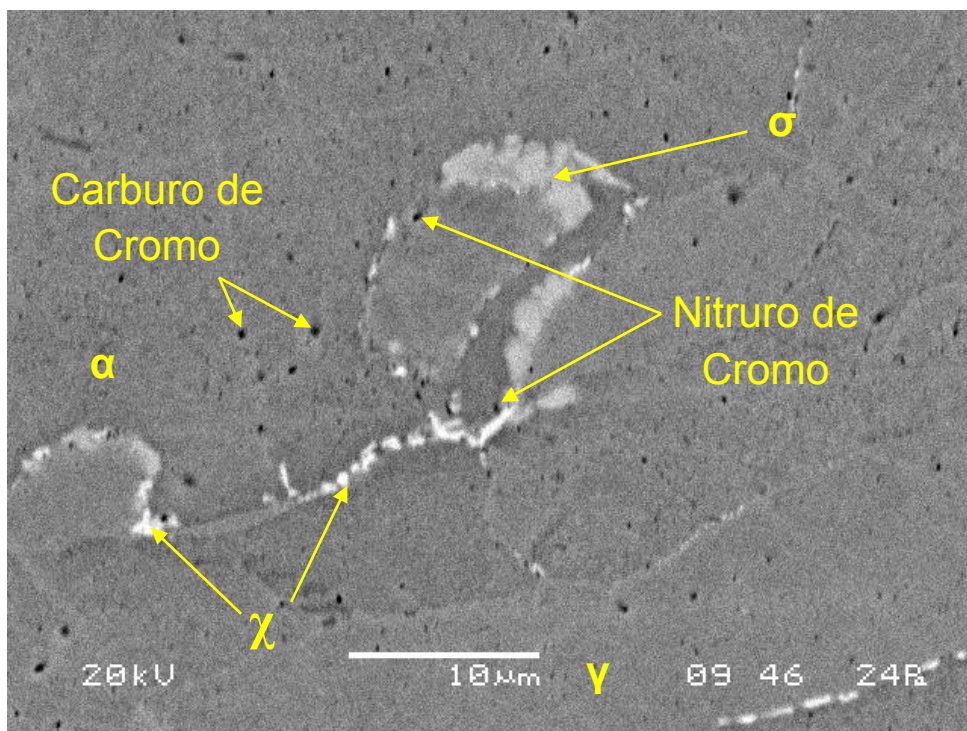


Figura 4. 44. M17: 17 min a 850°C y temple en agua (1,19% fase sigma)

En la Figura 4. 45 y en la Figura 4. 46 se presentan las micrografías de la muestra M21, sometida a tratamiento isotérmico en horno a 850°C durante 21 minutos seguido de temple en agua.

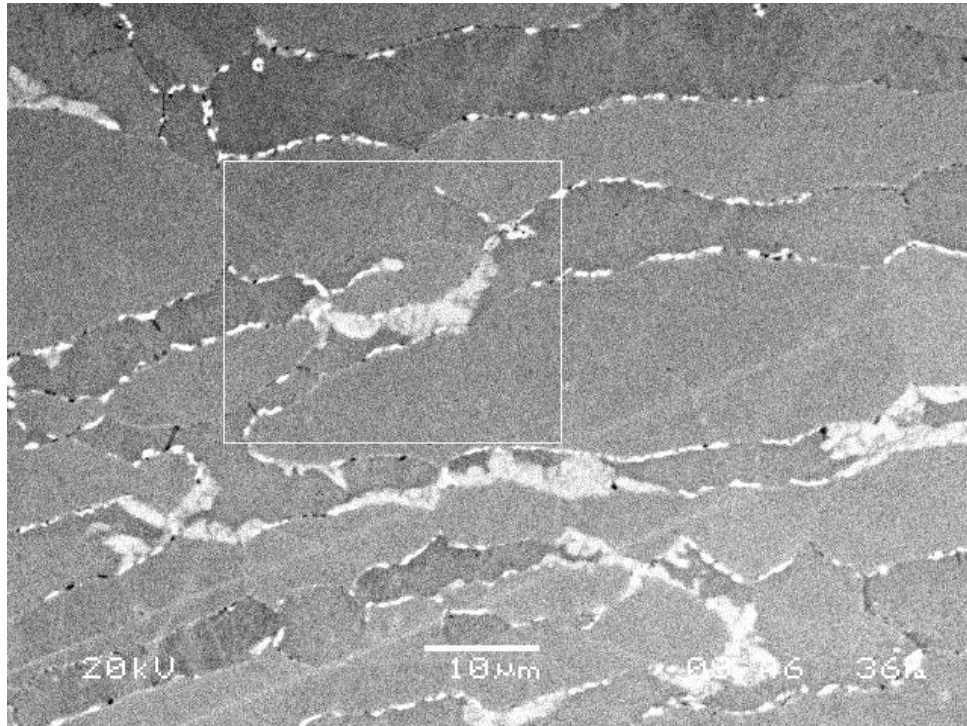


Figura 4. 45. M21: 21 min a 850°C y temple en agua (5,18% fase sigma)

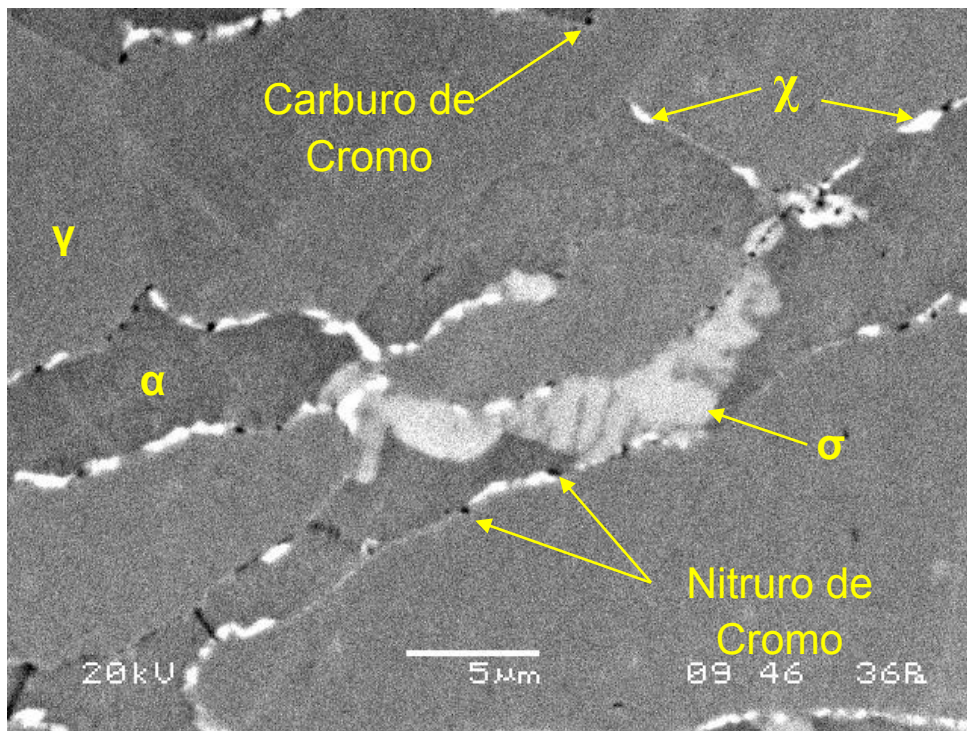


Figura 4. 46. M21: 21 min a 850°C y temple en agua (5,18% fase sigma)

En la Figura 4. 47 y en la Figura 4. 48 se presentan las micrografías de la muestra M25, sometida a tratamiento isotérmico en horno a 850°C durante 25 minutos seguido de temple en agua. La muestra M21 y M25 se han definido como de porcentajes altos de fase σ ($> 0,5\%$).

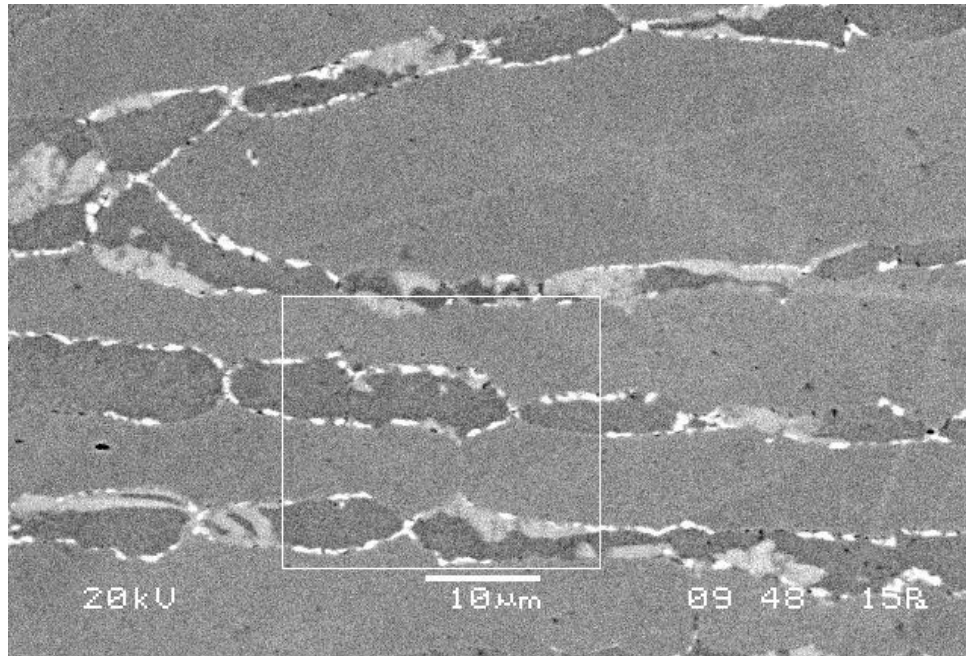


Figura 4. 47. M25: 25 min a 850°C y temple en agua (18,62% fase sigma)

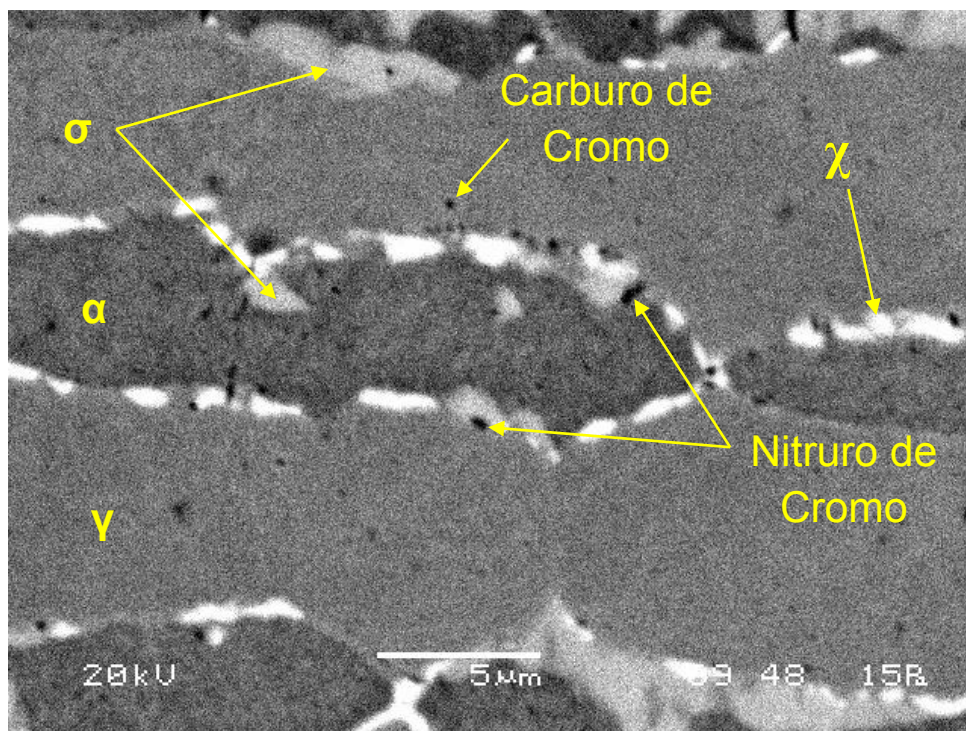


Figura 4. 48. M25: 25 min a 850°C y temple en agua (18,62% fase sigma)

En las muestras de muy bajo porcentaje de fase σ se observa como ésta comienza a nuclear en las fronteras α/α y α/γ . En las muestras de bajo porcentaje de fase sigma se observa cómo la fase σ aumenta su tamaño, observándose mayores formaciones de este compuesto intermetálico en los límites de grano α/α y α/γ . Sin embargo, en las muestras M21 y M25, de altos porcentajes de fase σ , se observa como ésta crece y se propaga hacia la fase ferrita, consumiéndola.

La Tabla 4. 5 recopila la evolución de la composición química de las fases austenita y ferrita, inherentes al acero inoxidable superdúplex, mientras que en la Tabla 4. 6 se muestra la evolución de las fases secundarias que van precipitando en los bordes de grano, durante los diferentes tratamientos térmicos realizados y detallados anteriormente.

Tabla 4. 5. Análisis en EDX mostrando la evolución de la composición química de las fases ferrita y austenita en el tubo de SDSS UNS S32760 tras los tratamientos térmicos aplicados (% en peso)

Trat. térmico a 850°C [min]	Fases	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	W
ER	α	0,42	27,26	0,68	60,88	5,70	4,23	0,83
	γ	0,38	24,97	0,62	62,28	8,54	2,64	0,58
12	α	0,46	27,52	0,56	60,36	5,83	3,98	0,80
	γ	0,40	24,86	0,65	61,47	8,50	2,72	0,67
13	α	0,49	27,68	0,69	60,17	5,88	4,24	0,83
	γ	0,43	24,79	0,63	61,97	8,58	2,88	0,72
14	α	1,02	27,07	0,61	60,56	5,54	3,94	0,22
	γ	0,88	25,38	0,61	61,81	8,28	1,78	0,11
15	α	0,42	27,33	0,68	60,85	6,01	3,83	0,88
	γ	0,35	25,08	0,76	62,06	8,36	2,96	0,36
16	α	0,87	27,83	0,75	60,05	5,33	3,91	0,21
	γ	0,84	26,87	0,74	61,50	8,22	1,66	0,15
17	α	0,38	28,07	0,81	60,69	5,67	4,13	0,25
	γ	0,37	25,40	0,44	62,12	8,34	3,02	0,31
21	α	0,46	27,24	0,28	61,53	5,99	3,84	0,66
	γ	0,35	25,46	0,40	62,27	8,70	2,83	0,00
25	α	0,32	28,21	0,74	61,17	4,99	4,11	0,45
	γ	0,27	24,78	0,85	62,59	8,44	2,76	0,32

En la Figura 4.49 se muestra la evolución del contenido de cromo y molibdeno en la fase ferrita, al ser dos de los elementos más relevantes en la formación de fases secundarias. Como se puede observar, la variación de estos elementos en la fase ferrita no se puede considerar relevante, manteniéndose el porcentaje en peso de ambos prácticamente constante. En todos los casos se analizaron en SEM, mediante EDX en el interior del grano ferrítico, evitando zonas colindantes a las fases secundarias, con el objetivo de considerar sólo la fase ferrita.

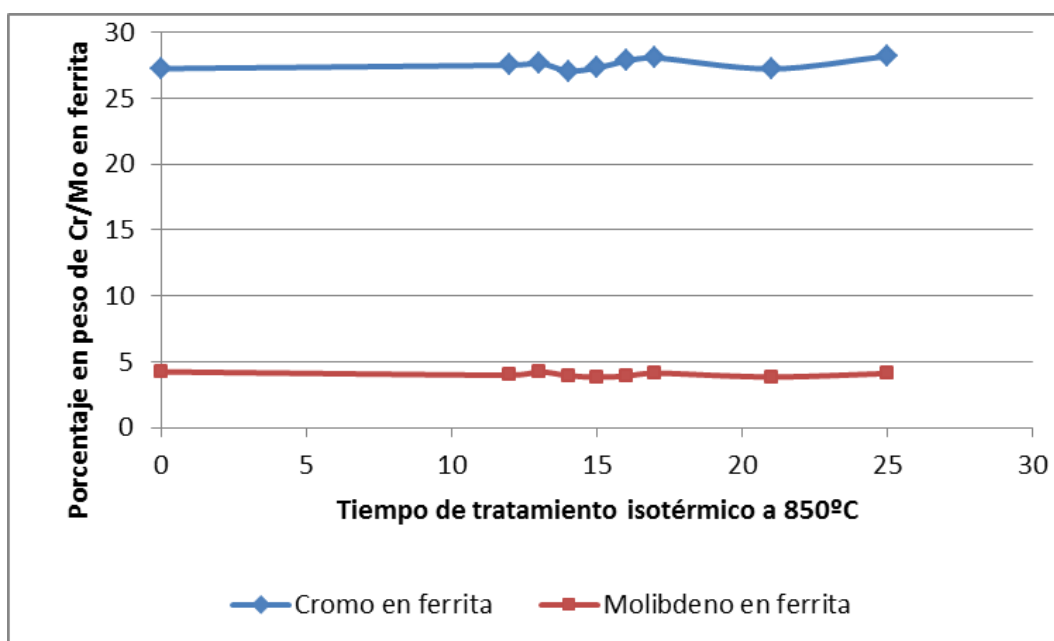


Figura 4. 49. Evolución del porcentaje de cromo en la ferrita con el tiempo de tratamiento isotérmico a 850°C

A continuación se presenta la Tabla 4.6 con la evolución de la composición química de las fases secundarias con los tratamientos térmicos realizados.

Tabla 4. 6. Análisis en EDX mostrando la evolución de la composición química de las fases secundarias precipitadas (fase σ , fase χ y nitruros) en el tubo de SDSS UNS S32760 tras los tratamientos térmicos aplicados (% en peso)

Trat. Térmico a 850°C [min]	Fases	Si	Cr	Fe	Ni	Mo	W
13	χ^*	0,51	28,80	57,48	5,76	5,50	1,16
	χ	0,53	28,97	56,04	5,09	7,24	1,43
	Cr_2N	0,52	30,11	59,07	6,23	3,99	0,75
14	σ	0,94	28,53	58,73	5,24	3,14	0,31
	χ	1,10	28,09	56,26	4,98	7,51	0,50
	Cr_2N	0,96	30,24	60,30	5,26	2,40	0,19
15	σ	0,41	28,40	59,74	5,70	4,83	0,94
	χ	0,45	28,20	57,55	5,10	7,44	1,25
	Cr_2N	0,42	30,19	58,92	5,23	4,56	0,68
16	σ	1,07	28,84	57,84	5,30	3,34	0,31
	χ	1,06	28,40	57,84	4,84	7,69	0,43
	Cr_2N	0,83	30,17	60,82	4,99	2,32	0,18
17	σ	0,40	28,51	59,05	5,48	5,41	1,15
	χ	0,44	27,65	56,72	5,16	8,30	1,73
	Cr_2N	0,28	30,50	58,60	6,72	3,48	0,43
21	σ	0,46	28,72	59,44	5,64	4,85	0,88
	χ	0,47	27,12	56,38	5,45	8,88	1,71
	Cr_2N	0,23	36,01	52,83	5,64	4,39	0,90
25	σ	0,36	30,73	56,52	4,72	6,59	0,56
	χ	0,14	27,01	54,42	4,81	11,12	1,91
	Cr_2N	0,00	33,42	57,65	5,11	3,21	0,00

*Análisis de la fase χ correspondiente a zonas blancas brillantes de mayor tamaño en la muestra M13, con menor contenido de Cr que las zonas blancas brillantes de menor tamaño

Fase chi (χ) y fase sigma (σ)

Las micrografías tomadas indican que la nucleación y propagación de la fase σ está asociada a la precipitación previa de la fase χ , hipótesis sugerida por muchos autores en diferentes estudios [5], [78], [80]. La fase sigma, considerada como la más perjudicial para las propiedades mecánicas y de resistencia a corrosión del material, debido a su mayor porcentaje volumétrico en comparación con el resto de fases, nuclea preferencialmente en los límites de grano α/γ y α/α , creciendo, posteriormente hacia el interior de la ferrita. Esto se debe a la riqueza de Cr y Mo en la fase ferrita en comparación con la austenita [25], [26], [101], así como a una mayor velocidad de difusión de estos elementos en la fase ferrita que en la austenita [16], [29], [63], [77]. M. Rodríguez et al. [73] señalan que la facilidad de transformación de la ferrita se

debe a la alta velocidad de difusión de los elementos aleantes en el empaquetamiento cristalino BCC, del orden de 100 veces mayor que en la austenita.

La Figura 4. 50 muestra la evolución del porcentaje de cromo en la fase σ y del molibdeno en la fase χ . Se observa un ligero ascenso del porcentaje de cromo en la fase σ para altos porcentajes de ésta (aumento del 2,2% de Cr de la muestra M14 donde se observaba por primera vez la fase sigma, a la muestra M25, con mayor porcentaje de esta fase). El aumento del contenido de molibdeno en la fase χ con el tiempo de permanencia en horno es más significativo, con un incremento del 3,9% de Mo de la muestra M13 donde se observaba por primera vez la fase χ , a la muestra M25.

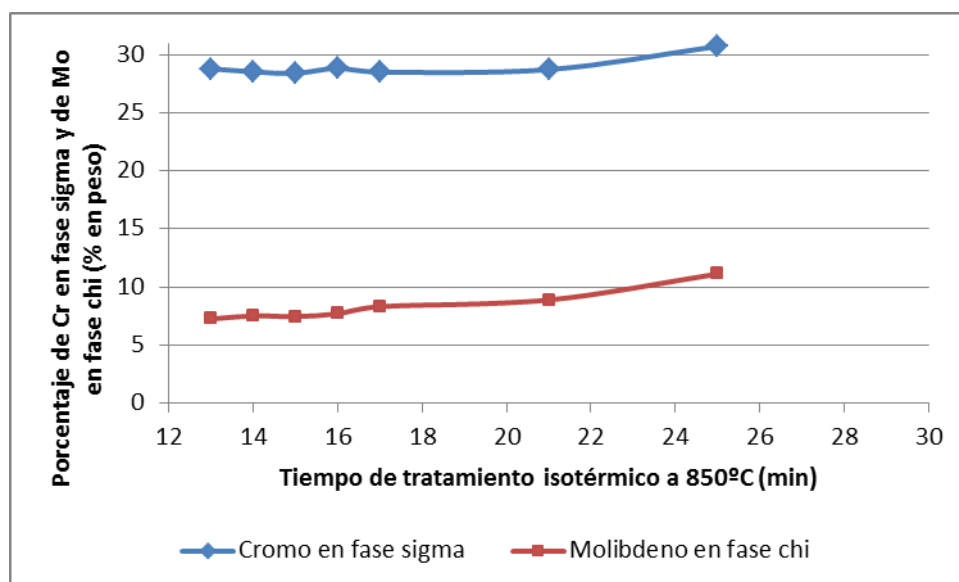


Figura 4. 50. Evolución del porcentaje de cromo en la fase σ , y del molibdeno en la fase χ con el tiempo de tratamiento isotérmico a 850°C

Las principales diferencias de composición química entre la fase σ y la fase χ se observan, de forma gráfica, en el espectro comparativo de ambas fases presentado en la Figura 4. 51, donde el análisis con microsonda de rayos X revela picos más altos de molibdeno y wolframio en la fase χ (amarillo), y un ligero aumento de porcentaje de cromo en la fase sigma (rojo), resultados también observados en otros estudios [81], [82].

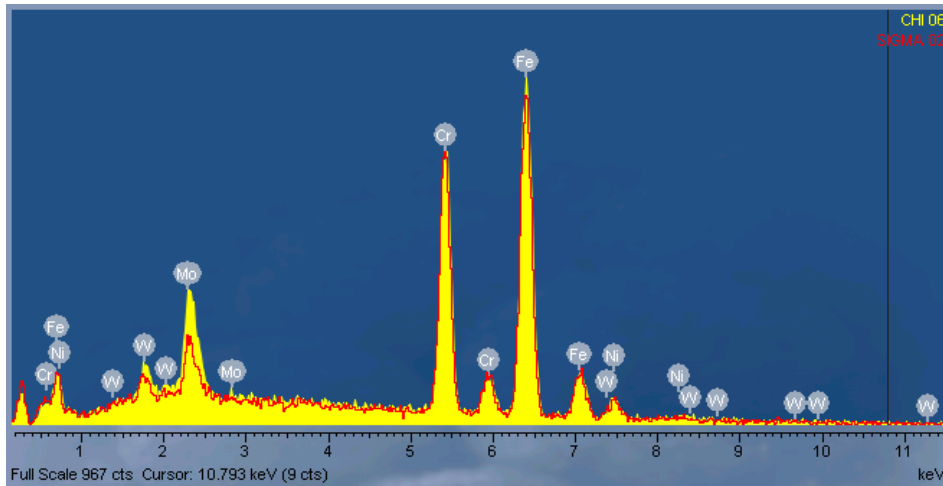


Figura 4. 51. Comparativa entre espectros de fase σ (rojo) y la fase χ (amarillo)

Tras el estudio de la evolución del porcentaje de cromo y molibdeno en la fase ferrita y en las fases σ y χ , no se ha podido establecer una correlación entre el aumento del porcentaje de estos elementos en las fases secundarias, y el descenso de los mismos en la fase ferrita, analizada en el interior del grano. Esto se debe a que la difusión de estos elementos de la ferrita a las fases secundarias, afecta de forma localizada a las zonas colindantes de los compuestos intermetálicos precipitados, sin observarse pérdida de cromo y molibdeno en zonas de la ferrita lejanas al borde de grano.

El diagrama esquemático de la Figura 4. 52 muestra la difusión de Cr y Mo de las zonas colindantes a los precipitados ricos en estos elementos generados. Esto provoca la formación de una zona con reducción de Cr y Mo alrededor de los nitruros de cromo, la fase χ y la fase σ .

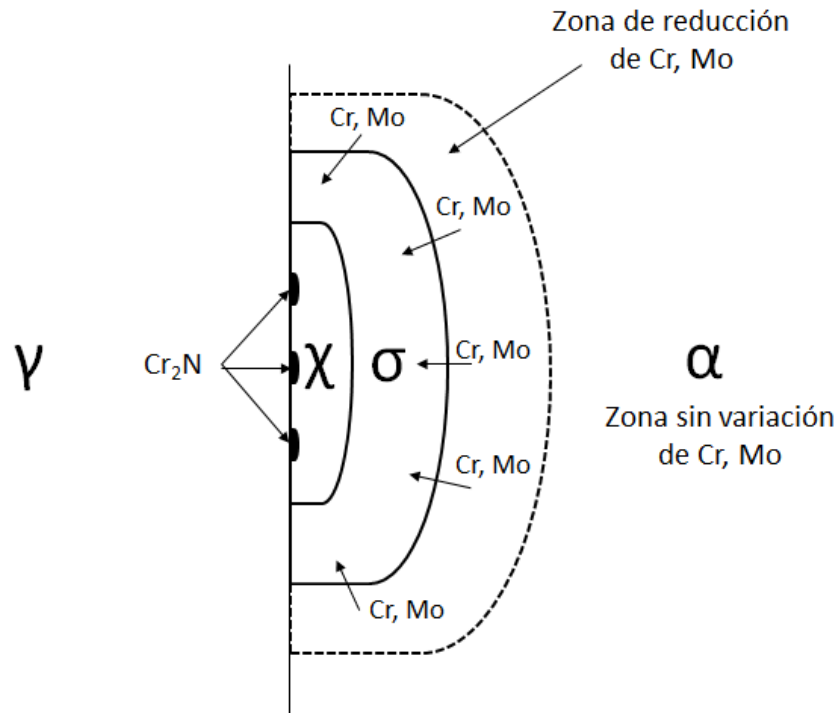


Figura 4. 52. Diagrama esquemático donde se muestra el mecanismo de difusión de Cr y Mo hacia las fases secundarias precipitadas

Austenita secundaria (γ_2)

Es conocido que la precipitación de la fase σ se debe a la reacción eutectoide[30], [79], [80]:



Esta austenita secundaria (γ_2) es una austenita con reducción en el porcentaje de cromo y molibdeno en comparación con la austenita primaria (γ) [76], [100], [150]. Durante la formación de la fase σ , el cromo y el molibdeno difunden de la fase ferrita a ésta, provocando una generación de áreas localizadas, con merma de cromo y molibdeno alrededor de la fase σ . Estas zonas, con una menor concentración de cromo y molibdeno, se vuelven inestables, transformándose en austenita secundaria [31].

Para la diferenciación metalográfica entre austenita (γ) y austenita secundaria (γ_2), en las muestras tratadas en este trabajo de Tesis Doctoral, se ha realizado un ataque electrolítico específico, que permite la diferenciación de la austenita

secundaria mediante MEB, empleando electrones secundarios, tal y como se muestra en la Figura 4. 53 (SEM) y Figura 4. 54 (F-SEM).

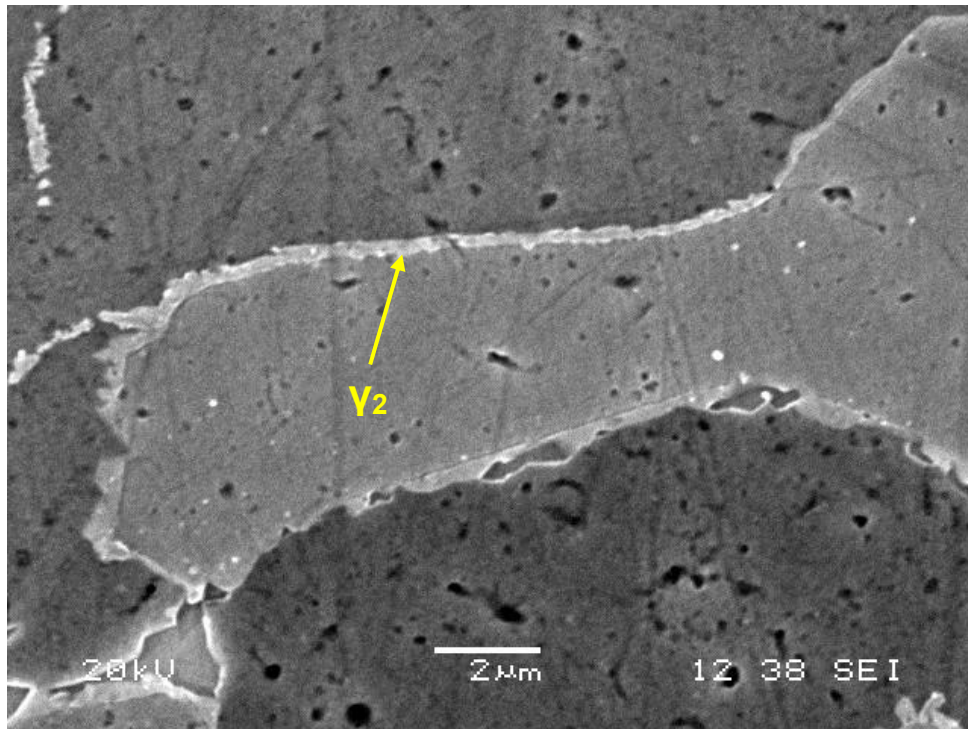


Figura 4. 53. Austenita secundaria, en muestra M21 con 5,2% de fase sigma

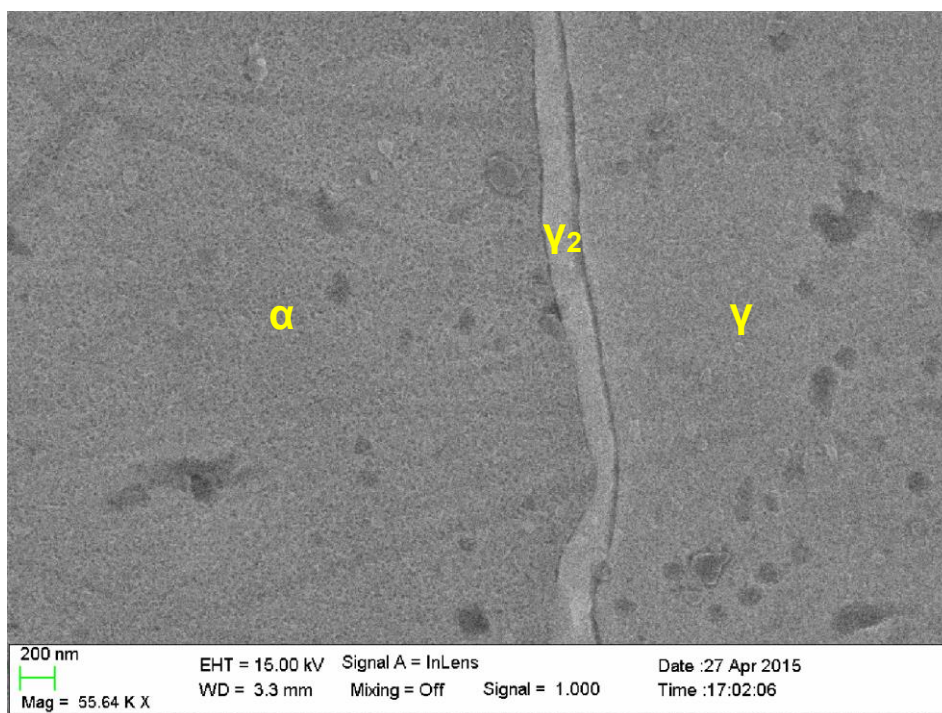


Figura 4. 54. Detalle de austenita secundaria en muestra M21 con 5,2% de fase sigma

La diferenciación observada tras el ataque se debe al menor contenido de cromo y molibdeno en la fase γ_2 en comparación con la fase γ [82], tal y cómo se recoge en la Tabla 4. 7. J. O. Nilsson, y A. Wilson, [5] postularon que, la principal diferencia entre ambas fases, provenía del reducido contenido de cromo de la fase γ_2 en relación a la fase γ , obteniendo valores en el rango del 21-23% para la fase γ_2 y del 24-25% para la fase γ , muy similares a los obtenidos en este estudio.

Tabla 4. 7. Microanálisis EDX mostrando las diferencias en composición química entre la austenita secundaria y primaria, en la muestra M21, sometida a envejecimiento en horno durante 21 minutos a 850°C y posterior temple en agua

Muestra	Fases	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	W
M21	γ	0,35	25,46	0,40	62,27	8,70	2,83	0,00
	γ_2	0,97	22,90	0,99	62,76	8,42	2,53	1,44

Nitruros de cromo (Cr_2N)

Para la diferenciación de las pequeñas partículas negras que se observan en las muestras sometidas a envejecimiento a 850°C y posterior temple en agua (Figura 4. 48), se ha empleado también el SEM y la microsonda de rayos X.

Como muestran los espectros de las Figura 4. 55 y la Figura 4. 56, la principal diferencia entre las partículas precipitadas intergranularmente, (negras y ligeramente alargadas), e intragranularmente fundamentalmente en la fase ferrita, (también negras, pero de morfología circular) es el contenido de carbono. El análisis realizado identifica a éstas últimas como carburos de cromo. En las partículas negras alargadas, precipitadas intergranularmente, apenas se aprecia el pico de carbono, indicando que se trata de nitruros de cromo.

La morfología de estos compuestos intermetálicos, alargada en los nitruros de cromo, y circular en los carburos de cromo, ha sido definida como signo de distinción entre ambos precipitados por varios autores [78], [87].

El análisis en SEM realizado, no permite analizar el nitrógeno en estas partículas, debido a las limitaciones de la técnica, pero se puede concluir que

estas partículas coinciden en forma, tamaño y color con nitruros, como los analizados en trabajos previos [82], [134], [136].

Puesto que, como se ha mencionado anteriormente, el efecto de los carburos de cromo es secundario en los aceros inoxidable superdúplex, se ha centrado el estudio en el análisis de los nitruros en los diferentes tratamiento térmicos realizados.

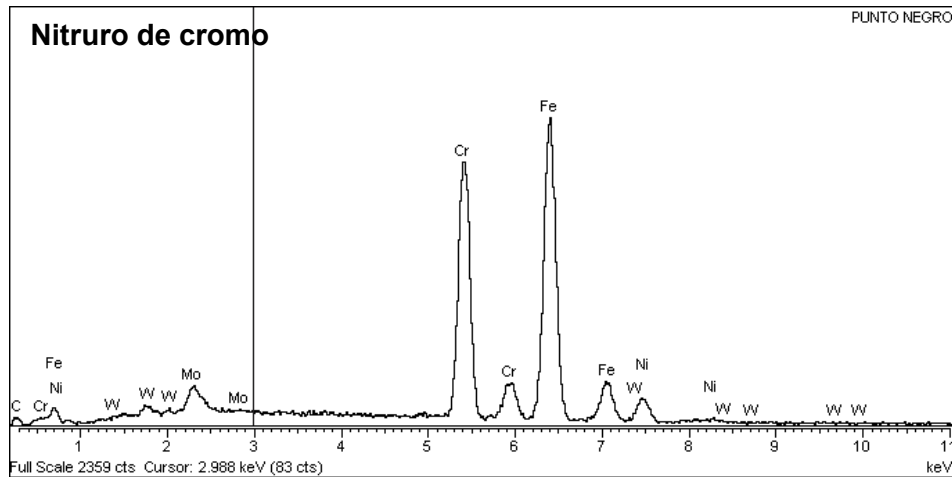


Figura 4. 55. Espectro correspondiente a una partícula negra alargada (nitruro) precipitada intergranularmente en el límite ferrita/austenita

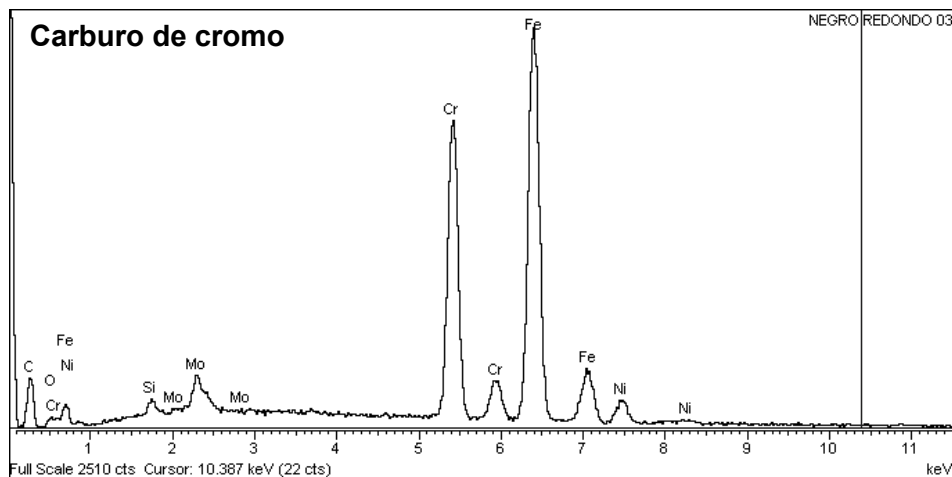


Figura 4. 56. Espectro correspondiente a una partícula negra (carburo) precipitada intragranularmente en la ferrita

El análisis químico de los nitruros obtenido mediante la técnica de EDX, muestra un mayor contenido de cromo en estas partículas que la observada en las fases χ y σ . Sin embargo, el porcentaje analizado no se corresponde con los altos porcentajes obtenidos por otros autores [5], [82], [85], en torno al 70-80%, debido a las limitaciones del equipo empleado para el análisis de este tipo de nanopartículas. Para el análisis químico de nitruros, A. J. Ramírez et al. [136] recomiendan emplear un TEM.

Como se ha observado en el análisis en SEM, los nitruros de cromo nuclean en las fronteras α/α y α/γ . Estas partículas precipitan antes que las fases χ y σ , actuando como sitio de nucleación favorable para las nuevas fases intermetálicas [78].

Aunque como se ha comentado anteriormente, los nitruros de cromo analizados presentan una morfología alargada, pueden existir diferentes morfologías de nitruros de cromo precipitados en la microestructura. Como N. Sathirachinda et al. [85] han analizado previamente, la morfología y composición de los nitruros puede cambiar durante el proceso de precipitación. Este autor diferencia tres morfologías diferentes de nitruros de cromo: punteados, circulares y aciculares, sugiriendo la posibilidad de diferentes estructuras cristalográficas en estos precipitados en el material, como por ejemplo, CrN con estructura cúbica y Cr₂N con estructura hexagonal [86].

J. Y. Maetz et al. [87], describen en un estudio considerando elevados tiempos de tratamiento térmico, cómo la morfología de los nitruros evoluciona desde partículas alargadas, a capas continuas, a lo largo de las interfases α/α y α/γ .

En la Tabla 4. 8, se resumen los tiempos de tratamiento isotérmico en horno y las fases secundarias precipitadas en cada uno de ellos.

Tabla 4. 8. Tabla resumen de las fases secundarias observadas en cada tratamiento térmico aplicado

Muestra	t _{Horno} (min)	t _{Precipitación} (min)	Carburos de Cromo	Nitruros de Cromo	Fase χ	Fase σ
ER	0	0	No	No	No	No
M12	12	7 min 12 s	Sí	No	No	No
M13	13	8 min 3 s	Sí	Sí	Sí	No*
M14	14	9 min 5	Sí	Sí	Sí	Sí
M15	15	9 min 49 s	Sí	Sí	Sí	Sí
M16	16	11 min 3 s	Sí	Sí	Sí	Sí
M17	17	11 min 52 s	Sí	Sí	Sí	Sí
M21	21	16 min 50 s	Sí	Sí	Sí	Sí
M25	25	19 min 47 s	Sí	Sí	Sí	Sí

*Se observa fase χ con diferentes porcentajes de Mo

Como se puede observar, en el estudio metalográfico realizado se han podido estimar los tiempos mínimos para la formación de fase σ en los tubos de SDSS UNS S32760 analizados, cuantificar los diferentes porcentajes de fase sigma precipitados y caracterizar las fases secundarias que precipitan en el material, datos de relevancia para la posterior evaluación de la influencia de la fase σ en las propiedades del SDSS a estudio.

La formación de las fases χ y σ a tiempos bajos de tratamiento (7-8 min) indica la importancia de controlar adecuadamente los procesos de fabricación en los SDSS para evitar cualquier porcentaje de precipitación de estas perjudiciales fases secundarias.

4.3.3. Propuesta de formación de fases en el SDSS UNS S32760

Tras el estudio minucioso de las fases detectadas, su ubicación y morfología, en este apartado se proponen las siguientes etapas en la formación de las fases secundarias, plasmadas en la Figura 4. 57. Este esquema hace referencia al acero inoxidable superdúplex UNS S32760 en un tratamiento isotérmico a 850°C, basado en el modelo propuesto por L. M. Kwang et al [84].

La formación de fases comienza con la precipitación de los nitruros, (Cr_2N) en los límites entre las fases α/γ y α/α (etapa 2), que actúan como nucleantes para el resto de fases. Se puede observar cómo la austenita secundaria comienza a aparecer con la formación de nitruros creciendo hacia la ferrita, y consumiendo parte de ésta (etapas 3 y 4). En la etapa 5, los nitruros van creciendo, adoptando su forma alargada.

Sobre los nitruros se formaría la fase χ , sin consumirlos (etapa 6), y sobre ésta se formaría la fase σ (etapa 7), consumiéndola a lo largo del tratamiento isotérmico (etapa 8), como se muestra en el siguiente esquema.

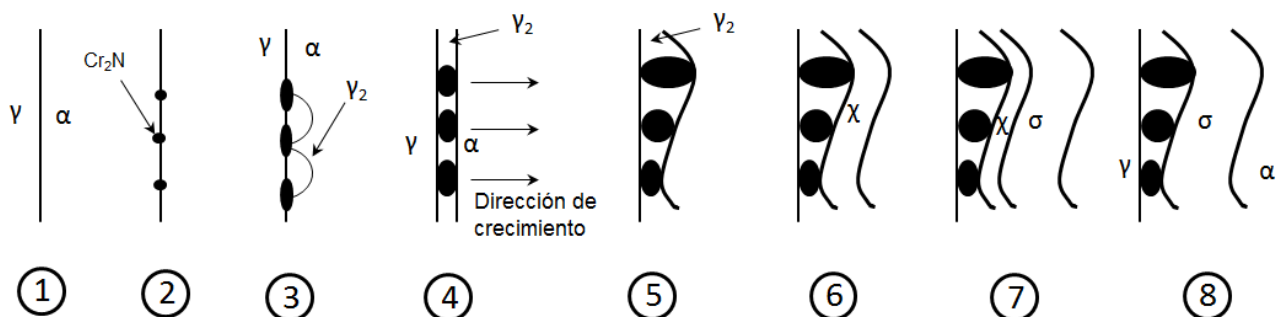


Figura 4. 57. Esquema de formación de fases secundarias propuesto en el acero inoxidable súperduplex UNS S32760

El esquema de formación de fases propuesto va acorde al esquema Temperatura-Tiempo Transformación propuesto por J. Nilsson y A. Wilson, para el acero inoxidable superdúplex SAF 2507, Figura 4. 58.

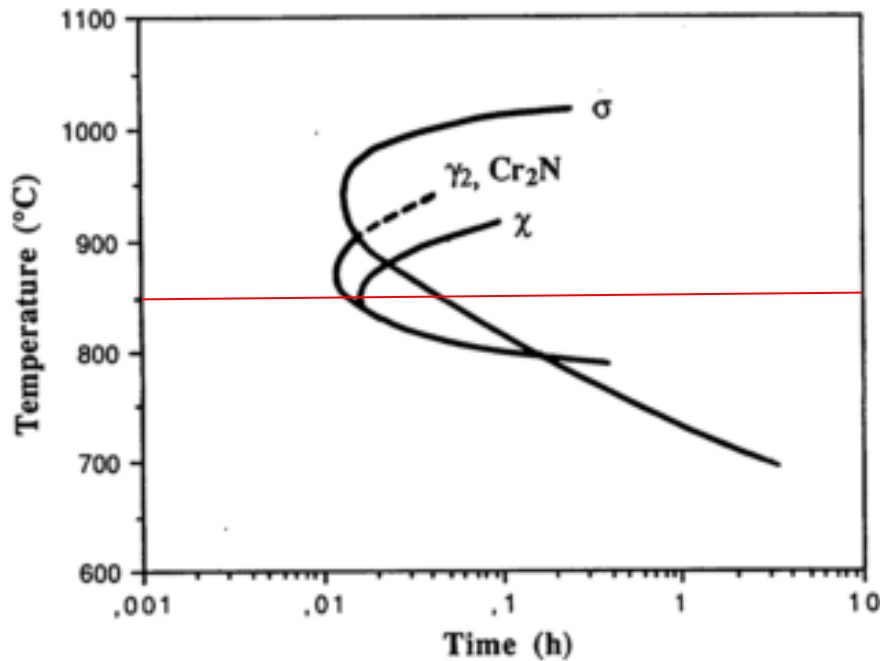


Figura 4. 58. Diagrama TTT para el SDSS SAF 2507 sometido a recocido de solubilización a 1060°C (las curvas representan el primer signo de visibilidad de cada fase en análisis en MEB) [5]

4.3.4. Estudio de las muestras mediante difracción de Rayos X

En este apartado se ha empleado la técnica de difracción de Rayos X como método de detección de fase sigma en las muestras a estudio. La capacidad de esta técnica para la determinación de la estructura cristalina de las fases se ha empleado para confirmar que la fase analizada mediante MO y SEM es efectivamente fase σ .

La Figura 4. 59 muestra el difractograma donde se pueden observar los picos de difracción de Rayos-X correspondientes a las fases ferrita, austenita y sigma. El resto de fases secundarias (fase chi, nitruros de cromo y carburos de cromo), se encuentran en porcentajes demasiado bajos como para ser detectados mediante esta técnica.

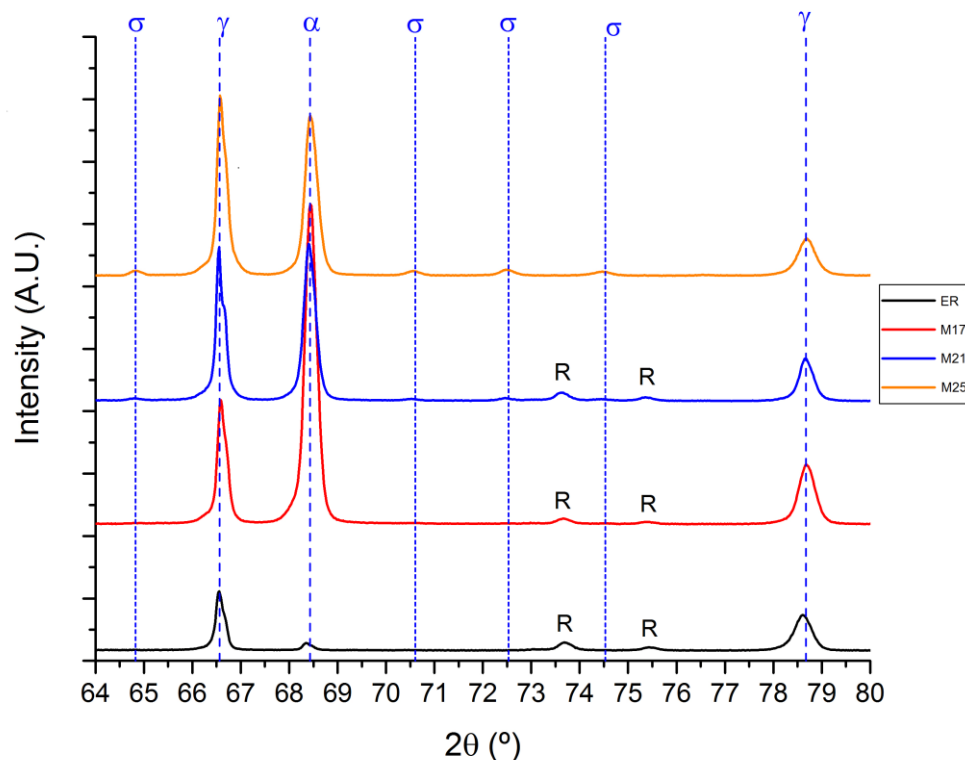


Figura 4. 59. Difractograma de Rayos-X donde se pueden observar los picos correspondientes a las fases: ferrita, austenita y sigma de las muestras: ER (negro), M17 (rojo), M21 (azul) y M25 (naranja)

Los resultados obtenidos indican que se ha podido detectar la presencia de fase sigma en las muestras M21 y M25, es decir las muestras con alto contenido de fase σ (5,18% y 18,62%). En la muestra de 1, 19% de fase σ no se observan los picos correspondientes a esta fase, lo que indica que la cantidad de fase σ precipitada no es suficiente para poder detectarla mediante esta técnica. Es decir, la técnica de difracción de Rayos-X empleada ha servido para la detección de fase σ en porcentajes altos, a partir del 5,18%. Para las muestras de porcentajes muy bajos (< 0,5%) y bajos (0,5 – 1%), la técnica no es capaz de detectar la presencia de las fases secundarias precipitadas.

4.3.5. Tabla resumen de las técnicas de análisis microestructural empleadas

En la Tabla 4. 9 se resumen las capacidades de las diferentes técnicas empleadas en este apartado de análisis microestructural, en cuanto a detección de fase sigma y distinción entre fases secundarias precipitadas.

Tabla 4. 9. Tabla resumen de técnicas empleadas y su resolución en la detección de fase σ

Técnica	Detección de fase σ			Distinción entre Fases Secundarias
	% Muy Bajos (<0,5%)	% Bajos (0,5 – 1%)	% Altos (>5%)	
MO	✓	✓	✓	✗
MEB				
BE	✓	✓	✓	✓
SE	✓	✓	✓	✗
Difracción R-X	✗	✗	✓	✗

✓ : Señala la técnica que ha permitido detectar los porcentajes de fase σ indicados y/o ha permitido distinguir entre fases secundarias precipitadas

✗ : Señala la técnica que no ha permitido detectar los porcentajes de fase σ indicados y/o no ha permitido distinguir entre fases secundarias precipitadas

Como se puede observar en el resumen de técnicas empleadas, el empleo del MEB mediante en el modo de electrones retrodispersados permite detectar y cuantificar todo tipo de porcentajes de fase σ , además de distinguir ésta de las otras fases secundarias precipitadas, por lo que sería la técnica de mayor interés. El Microscopio Óptico, que se ha empleado en la cuantificación de fase σ por ser una técnica de uso a nivel industrial, no permite la distinción entre fases secundarias, al igual que el Microscopio Electrónico de Barrido en el modo de electrones secundarios. La técnica de Difracción de Rayos X, por su parte, sólo ha podido emplearse en la detección de altos porcentajes de fase σ .

4.4. Análisis de la influencia de la fase σ en las propiedades mecánicas del material

Las fases secundarias precipitadas en el material, y en especial la fase sigma, tienen efectos muy perjudiciales sobre la ductilidad y la tenacidad del acero [89], [151]. En este apartado se han seleccionado los análisis de la propiedad de dureza del material y de la resistencia al impacto, como factores para determinar cómo la fase σ influye en las propiedades mecánicas del SDSS UNS S32760 objeto de estudio en este trabajo de Tesis Doctoral. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

4.4.1. Análisis de la dureza

Se ha estudiado la evolución de la dureza en el material, considerando el efecto de los diferentes tratamientos térmicos aplicados, en tanto y cuanto, han influido en la precipitación de diferentes porcentajes de fase sigma en la microestructura. El análisis se ha realizado a diferentes niveles: evolución de la macrodureza en cada muestra, así como de la microdureza y nanodureza en las fases ferrita, austenita y fase σ . Al igual que en análisis anteriores, las fases secundarias analizadas en los ensayos de microdureza y nanodureza han sido consideradas globalmente como fase σ , sin distinguir entre fases σ o χ , ni considerar el efecto de los carburos o nitruros en estos análisis, debido a la imposibilidad de distinguir estas fases sin emplear el análisis en MEB mediante electrones retrodispersados.

Macro dureza

Los datos de los valores medios de dureza Rockwell C tras cinco indentaciones, obtenidos sobre cada muestra se presentan en la Tabla 4. 10.

Tabla 4. 10. Evolución de la dureza del acero inoxidable superdúplex UNS S32760 con el porcentaje de fase sigma precipitado en su microestructura

Referencia	% Fase Sigma	Dureza HRC
ER	0	21,9 ± 0,5
M13	0,06	22,9 ± 0,6
M14	0,14	22,9 ± 0,6
M15	0,22	23,3 ± 0,4
M16	0,52	24,1 ± 0,2
M17	1,19	24,9 ± 0,4
M21	5,18	25,5 ± 1,0
M25	18,62	29,7 ± 0,5

Como se puede observar en la Tabla 4. 10, la precipitación de fase sigma, compuesto intermetálico caracterizado por su dureza y fragilidad [29], [77], [152], provoca un aumento de dureza en el material, de hasta un 36%, si se compara el material de recepción con la muestra M25, de 18,62% de fase sigma en su microestructura.

Estos resultados se han representado de forma gráfica en la Figura 4. 60, donde se puede apreciar el aumento de la dureza con el porcentaje de fase σ .

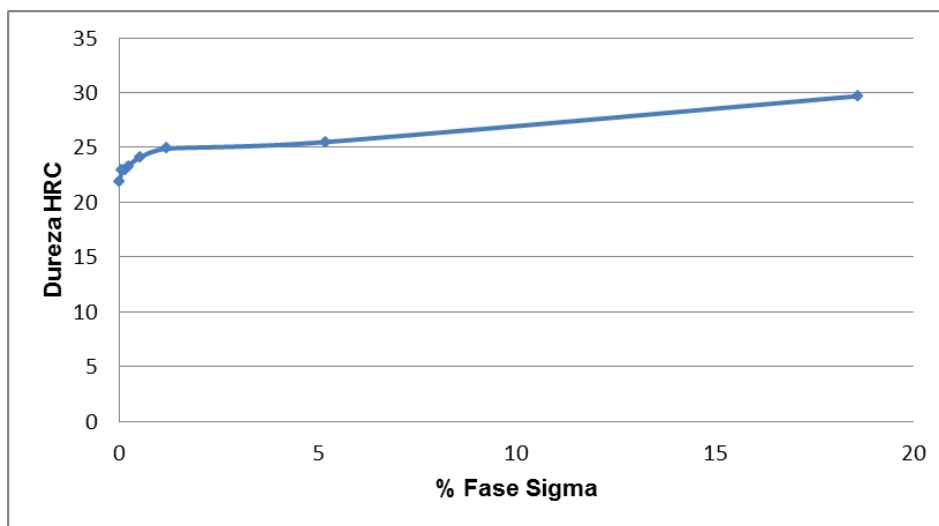


Figura 4. 60. Relación entre la dureza Rockwell C y el porcentaje de fase σ en un acero inoxidable dúplex UNS S32760

La Figura 4. 61 muestra una ampliación de la zona de muy bajo/bajo porcentaje de fase σ (hasta 1,19%), en donde se puede observar que el ligero aumento en la dureza del material observado para porcentajes muy bajos de fase σ (entre el 0% y el 0,52%), no es significativo, (de 22 HRC a 24 HRC).

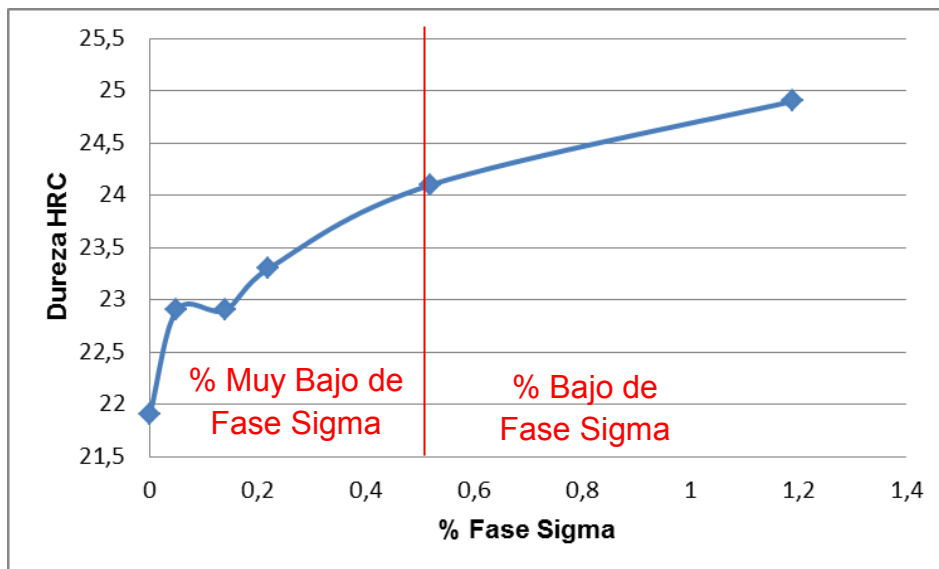


Figura 4. 61. Relación entre el porcentaje de fase sigma y la dureza Rockwell C en un acero inoxidable dúplex UNS S32760: Zona de muy bajo/bajo porcentaje de fase sigma

Para porcentajes más elevados de fase sigma, del 1,19% al 18,62%, sí se observa un aumento más claro de la dureza en el material (de 25HRC a 30HRC). La evolución de la dureza obtenida, presenta un aspecto muy similar al obtenido en su estudio por N. Medina et al. [152], quienes detallaron la evolución de la dureza Rockwell C en un SDSS SAF 2507 tras tratamientos isotérmicos a 875°C.

Tal como otros autores han señalado en estudios previos [31], [134], los resultados obtenidos indican que el análisis de la dureza del material no es un apropiado indicador de la presencia de fases secundarias perjudiciales. El análisis realizado demuestra que, porcentajes de fase σ muy bajos/bajos no afectan a la dureza del material de forma significativa. Para porcentajes elevados, que en este estudio se han clasificado como aquellos del 5 al 20%, la dureza del material sí aumenta de forma significativa, hecho también observado en otros estudios [27], [90], [143].

El hecho de que la fase σ sea un compuesto intermetálico de alta dureza, provoca este aumento de la dureza en el material para presencia de porcentajes elevados de esta fase. Sin embargo, cuando existen porcentajes muy bajos/bajos (0 – 1%) la dureza del material no se ve significativamente afectada, lo cual indica que esta propiedad no es un parámetro fiable para la detección ni determinación del efecto de porcentajes bajos de fase σ en el material.

Microdureza

Se ha realizado el análisis de los valores de microdureza Vickers de las fases ferrita, austenita y sigma, con objeto de evaluar su evolución con el aumento del porcentaje de fase sigma en el material.

La técnica empleada permite la indentación de ambas fases, tal como se muestra en la Figura 4. 67 y Figura 4. 68, pero la fase σ sólo ha podido analizarse en la muestra con mayor porcentaje de fase σ (M25). Esto se debe a que la técnica está limitada por el tamaño de la huella del indentador y, en las muestras analizadas, sólo la muestra M25 tiene un porcentaje de fase σ suficiente como para que la huella no afecte a otras fases, hecho que podría falsear los datos obtenidos.

La Tabla 4. 11 muestra la evolución de la microdureza Vickers en las dos fases analizadas en cada muestra, ferrita y austenita, y de la fase σ analizada en la muestra M25, mostrando los valores medios obtenidos tras cinco indentaciones.

Tabla 4. 11. Evolución de la microdureza de las fases austenita y ferrita en el acero inoxidable superdúplex UNS S32760 con el porcentaje de fase sigma precipitado en su microestructura

Referencia	% Fase Sigma	Dureza Austenita (HV 0,01)	Dureza Ferrita (HV 0,01)	Dureza Fase σ (HV 0,01)
ER	0	124	112	--
M13	0,06	155	155	--
M14	0,14	169	164	--
M15	0,22	168	189	--
M16	0,52	163	155	--
M17	1,19	154	140	--
M21	5,18	146	116	--
M25	18,62	136	118	300

Como se puede observar, la dureza de la fase σ es claramente superior a la de las fases ferrita y austenita, superando en más del doble al valor de éstas (Ej: M25: fase σ : 300 HV0,01; ferrita: 136 HV0,01 y austenita: 118 HV0,01).

En las Figura 4. 62 a Figura 4. 65 se muestra la evolución de la dureza en las fases austenita y ferrita con el tiempo de tratamiento, o lo que es equivalente, con el porcentaje de fase sigma precipitado.

Los valores obtenidos en ambas fases ferrita y austenita son muy similares. Hasta los 15 minutos de tratamiento isotérmico a 850°C (0,22% de fase sigma) se observa que los valores de la dureza de las fases ferrita y austenita van incrementando. La evolución de dureza en estos tiempos de tratamiento se puede explicar por la precipitación de carburos de cromo intragranulares, que provocan un ligero aumento de la dureza de estas fases, con un mayor endurecimiento de la ferrita, que llega a un pico de dureza de 189 HV 0,01 a los 15 minutos de tratamiento. En esta primera fase, donde se han formado muy bajos porcentajes de fase sigma, la precipitación de carburos intragranulares es el fenómeno principal que gobierna el aumento de dureza de ambas fases.

Conforme va aumentando el porcentaje de fase sigma en la muestra, la migración de Cr y Mo a esta fase provoca una reducción de la dureza de las fases austenita y ferrita. Desde los 16 minutos de tratamiento (0,52% de fase sigma) a los 25 minutos (18,62% de fase sigma), se observa cómo se reduce la dureza de la austenita y ferrita en las muestras, concretamente un 19 y 38 % respectivamente. Esta reducción de dureza es más significativa en la fase

ferrita, en la cual la velocidad de difusión del Cr y Mo, debido a su estructura cristalina BCC, es mayor, hecho analizado por numerosos autores [16], [29], [62], [63], [80]. De esta forma, se provoca una difusión más rápida de estos elementos químicos conforme aumenta el porcentaje de fase sigma en la microestructura de acero inoxidable superdúplex UNS S32760. En esta segunda fase, por lo tanto, la formación de fase sigma en los límites de grano α/α y α/γ es el factor que gobierna la reducción de la dureza en la austenita y ferrita, siendo la reducción de dureza mayor en esta última.

Por otro lado, en la Figura 4. 66 se puede observar un diagrama de barras comparativo de las tres fases analizadas en la muestra M25 (18,62% de fase sigma). En el diagrama se observa que el valor de la dureza de la fase sigma supera por un factor de 2 a las durezas de las fases austenita y ferrita, demostrando que es un compuesto de elevada dureza, hecho que va acorde con el aumento de dureza macrográfico observado en el apartado anterior. F. Elsabbagh et al. [80] y M. Martin y L. Castelleti [90] obtuvieron valores de dureza en la fase σ , en el rango 600 y 700 HV, y alrededor de 600 HV, respectivamente. Esta diferencia con los valores obtenidos mediante microindentación en este trabajo se debe a las limitaciones de la técnica, ya que la huella de indentación realizada sobre la fase sigma podría abarcar también otras fases, como la ferrita, disminuyendo la dureza total obtenida.

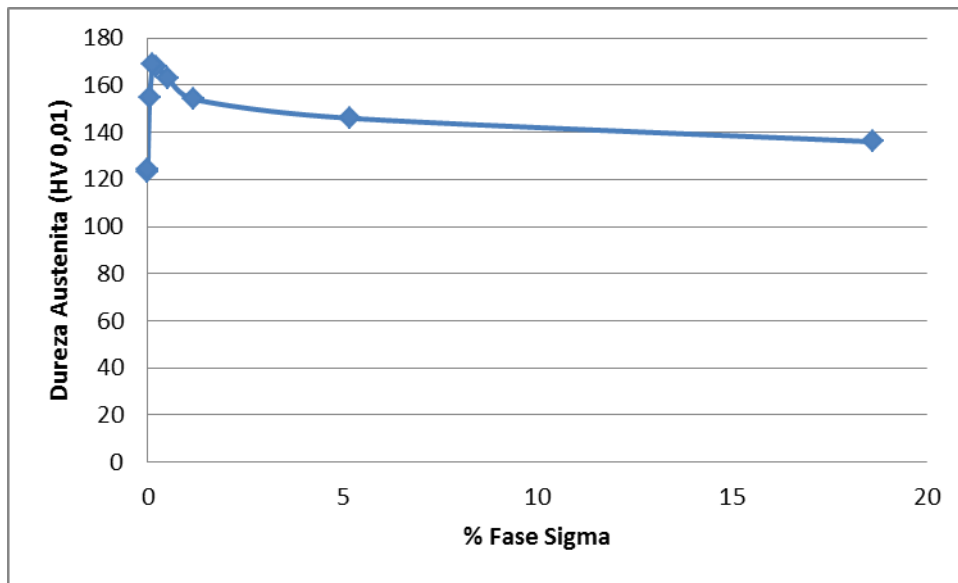


Figura 4. 62. Relación entre el porcentaje de fase σ y la microdureza Vickers de la fase austenita en un acero inoxidable dúplex UNS S32760

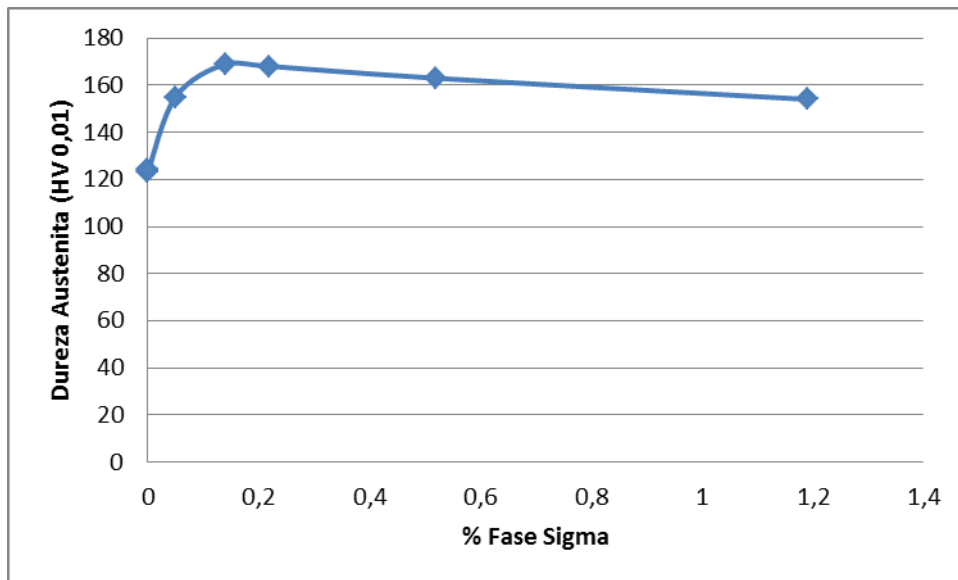


Figura 4. 63. Relación entre el porcentaje de fase σ y la microdureza Vickers de la fase austenita en un acero inoxidable dúplex UNS S32760: Ampliación de la zona de muy bajos/bajos porcentajes de fase σ

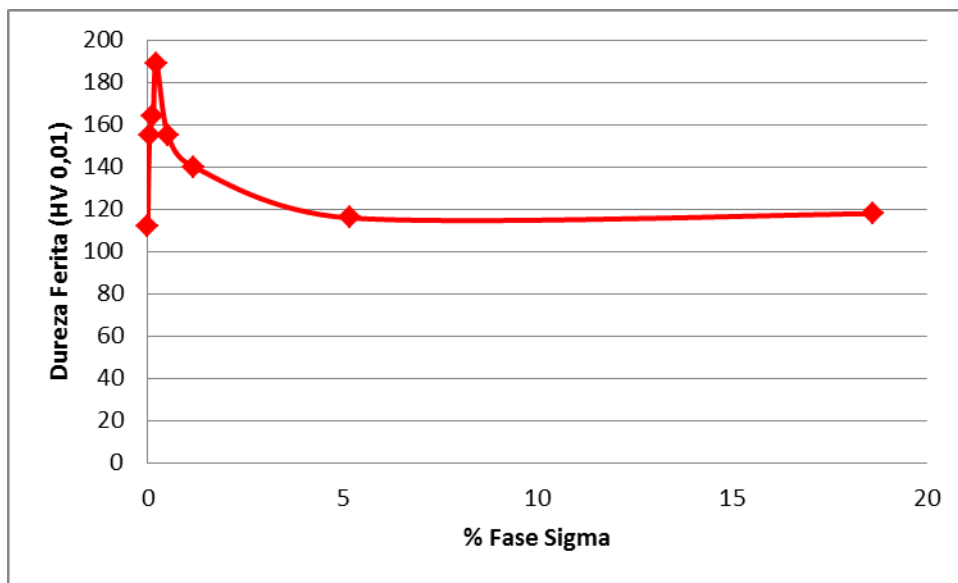


Figura 4. 64. Relación entre el porcentaje de fase σ y la microdureza Vickers de la fase ferrita en un acero inoxidable dúplex UNS S32760

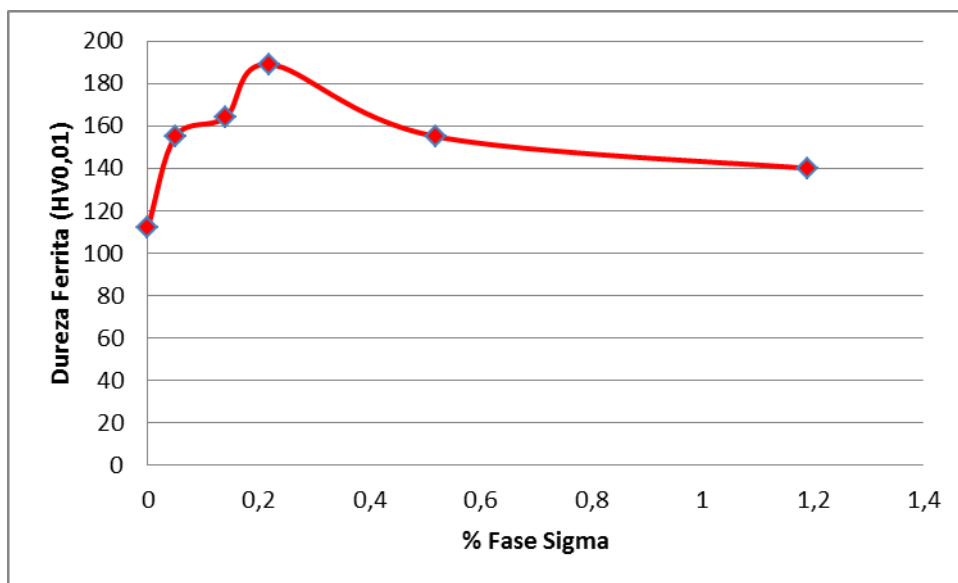


Figura 4. 65. Relación entre el porcentaje de fase σ y la microdureza Vickers de la fase ferrita en un acero inoxidable dúplex UNS S32760: Ampliación de la zona de muy bajos/bajos porcentajes de fase σ

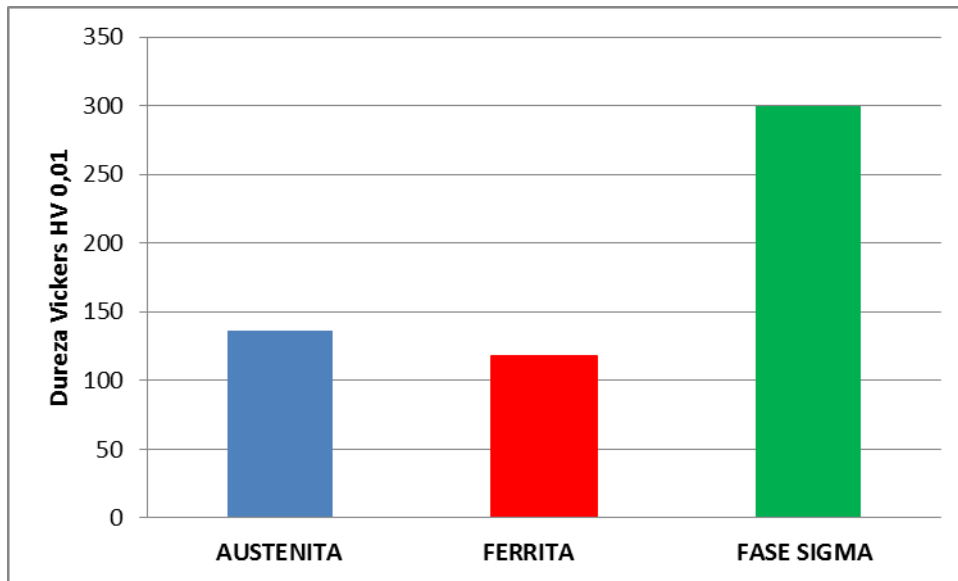


Figura 4. 66. Diagrama de barras comparando la microdureza Vickers de las fases observadas en la muestra M25 (18,62% de fase σ)

En la Figura 4. 67 se pueden observar algunas de las indentaciones realizadas sobre las fases ferrita (gris) y austenita (blanca). La Figura 4. 68 muestra indentaciones realizadas en la austenita (blanca) y en la fase sigma (marrón).

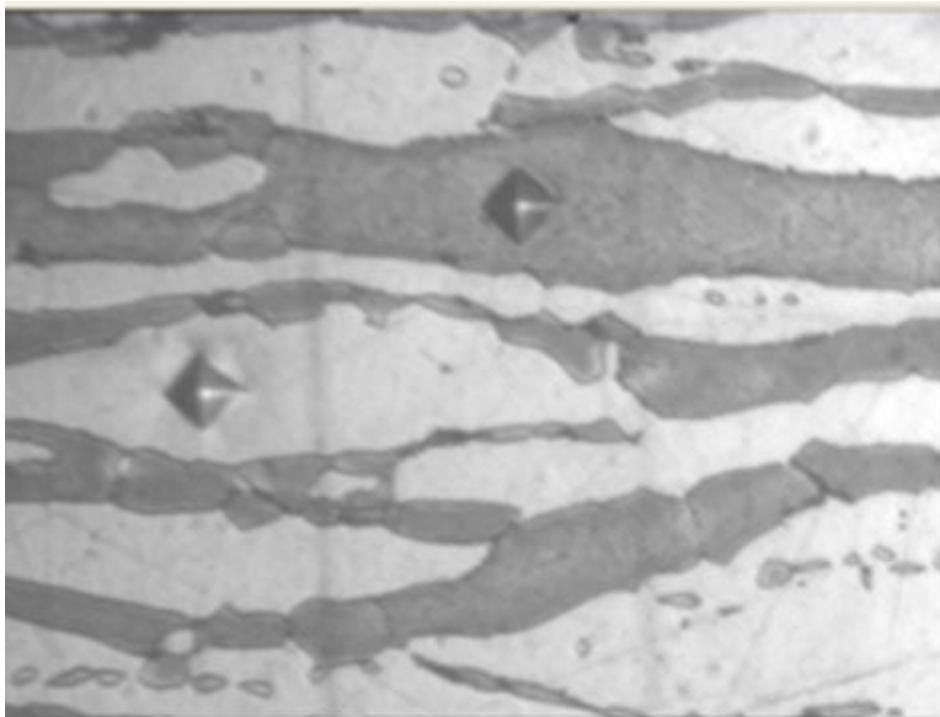


Figura 4. 67. Indentaciones realizadas en fase ferrita y austenita en muestra M16

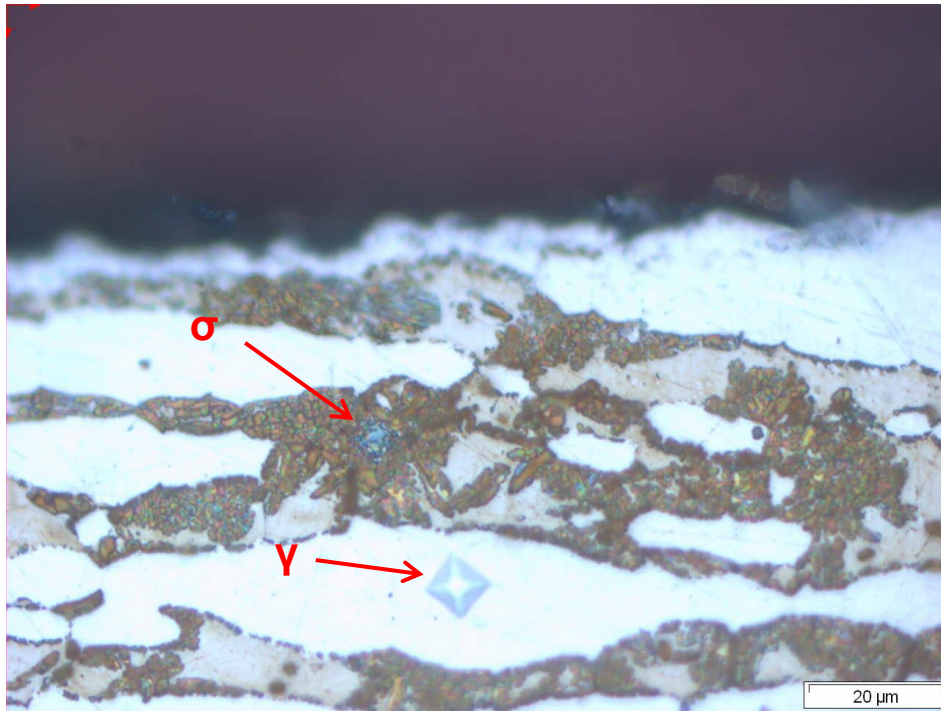


Figura 4. 68. Indentaciones en fase σ y en fase austenita en la muestra M25

Cabe destacar que el análisis de microdureza no ha resultado ser una técnica muy fiable, observando pérdida de repetitividad si se modifica la carga del ensayo. Esto se debe a que las huellas del microindentador presentan un gran tamaño, respecto a las fases objeto de estudio. Es por ello que, aunque los resultados obtenidos pueden servir de referencia de la evolución de durezas en las fases, deben tomarse con la debida precaución.

Para una mayor precisión en el proceso de indentación, se optó por el proceso de nanoindentación, donde las huellas del indentador, debido a su tamaño nanométrico, se adaptan mejor a las fases a estudio. Esta técnica, desarrollada para medir las propiedades mecánicas de materiales a escala nanométrica, también es aplicable para la identificación de fases en aleaciones metálicas. En el siguiente apartado se muestran resultados obtenidos mediante la técnica de nanoindentación.

Nanodureza

El objetivo del ensayo es evaluar la evolución de la dureza de las fases austenita, ferrita y fase sigma, conforme aumenta el tiempo de tratamiento isotérmico a 850°C y, por lo tanto, el porcentaje de fase sigma precipitada en la microestructura, en un acero inoxidable superdúplex UNS S32760. El uso de la nanoindentación para la caracterización mecánica de las muestras con diferentes porcentajes de fase σ obtenidas presenta gran relevancia, en particular teniendo en cuenta la falta de datos existente en literatura.

Se han seleccionado cuatro muestras representativas sobre las que realizar los ensayos de nanoindentación, cubriendo porcentajes altos (M21 y M25) y bajos (M17) porcentajes de fase sigma. La Tabla 4. 12 recoge las muestras seleccionadas:

Tabla 4. 12. Muestras seleccionadas para ensayos de nanoindentación

Referencia	tiempo (min)	Austenita (%)	Ferrita (%)	Fase Sigma (%)
ER	0	43,0 ± 1,8	57,0 ± 1,8	0 ± 0,0
M17	17	47,5 ± 3,1	51,3 ± 3,1	1,2 ± 0,2
M21	21	44,9 ± 2,9	49,9 ± 3,2	5,2 ± 0,8
M25	25	41,2 ± 3,9	40,2 ± 2,9	18,6 ± 1,8

Los resultados de los valores medios tras cinco indentaciones obtenidos en el ensayo de nanoindentación sobre las fases ferrita y austenita se resumen en la Tabla 4. 13, mientras que en la Figura 4. 69 y en la Figura 4. 70, se muestran las imágenes obtenidas mediante SPM.

Tabla 4. 13. Ensayos con carga máxima de 5 mN

Referencia	%FS	Dureza Media Austenita (GPa)	Dureza Media Ferrita (GPa)
ER	0	6,31	6,17
M17	1,19	8,42	6,81
M21	5,18	6,21	6,45
M25	18,62	6,81	6,98

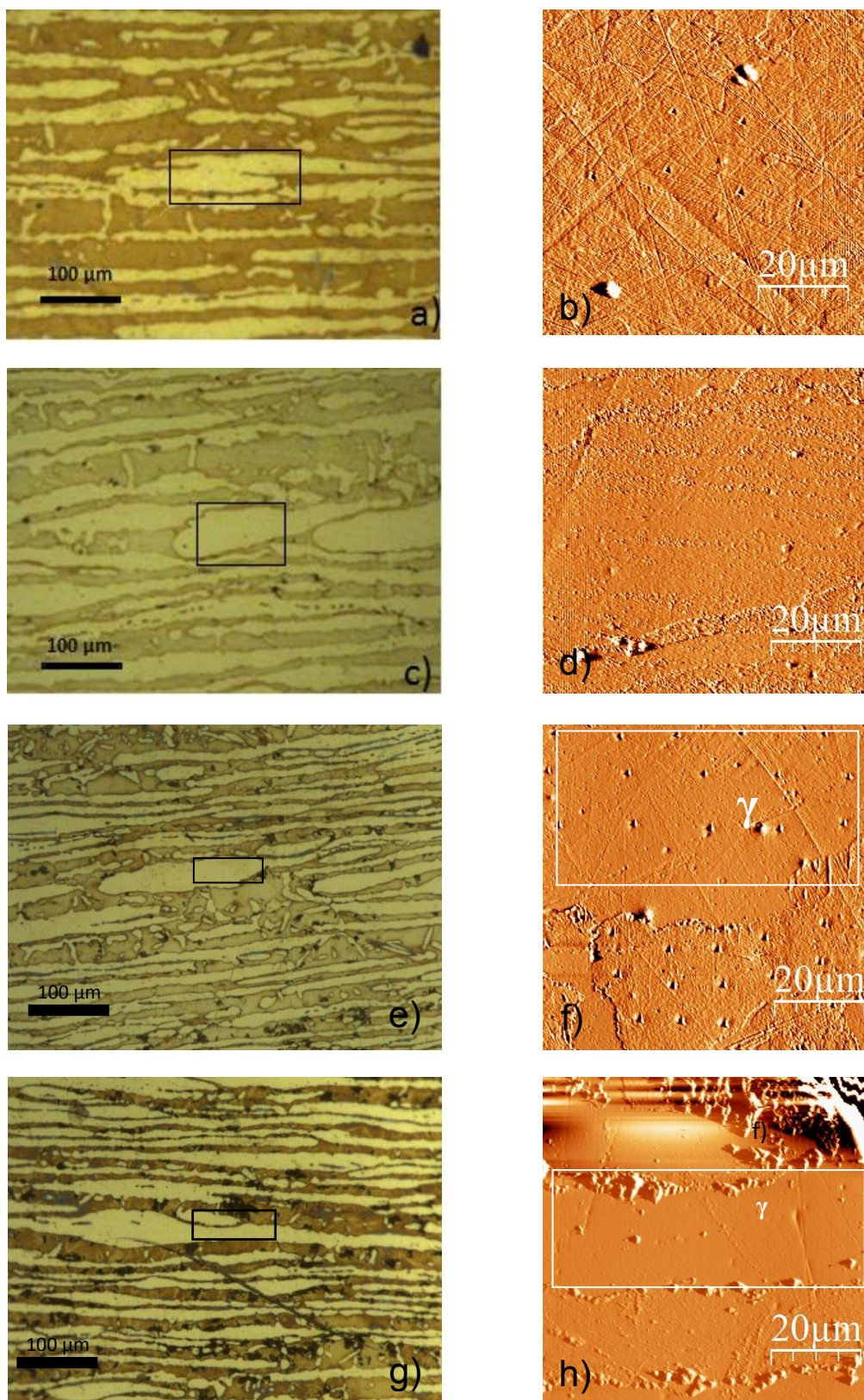


Figura 4. 69. Nanoindentaciones realizadas en fase austenita sobre muestras: a-b) ST, c-d) M17, e-f) M21 y g-h) M25. Imagen en MO (izquierda); imagen en SPM (derecha)

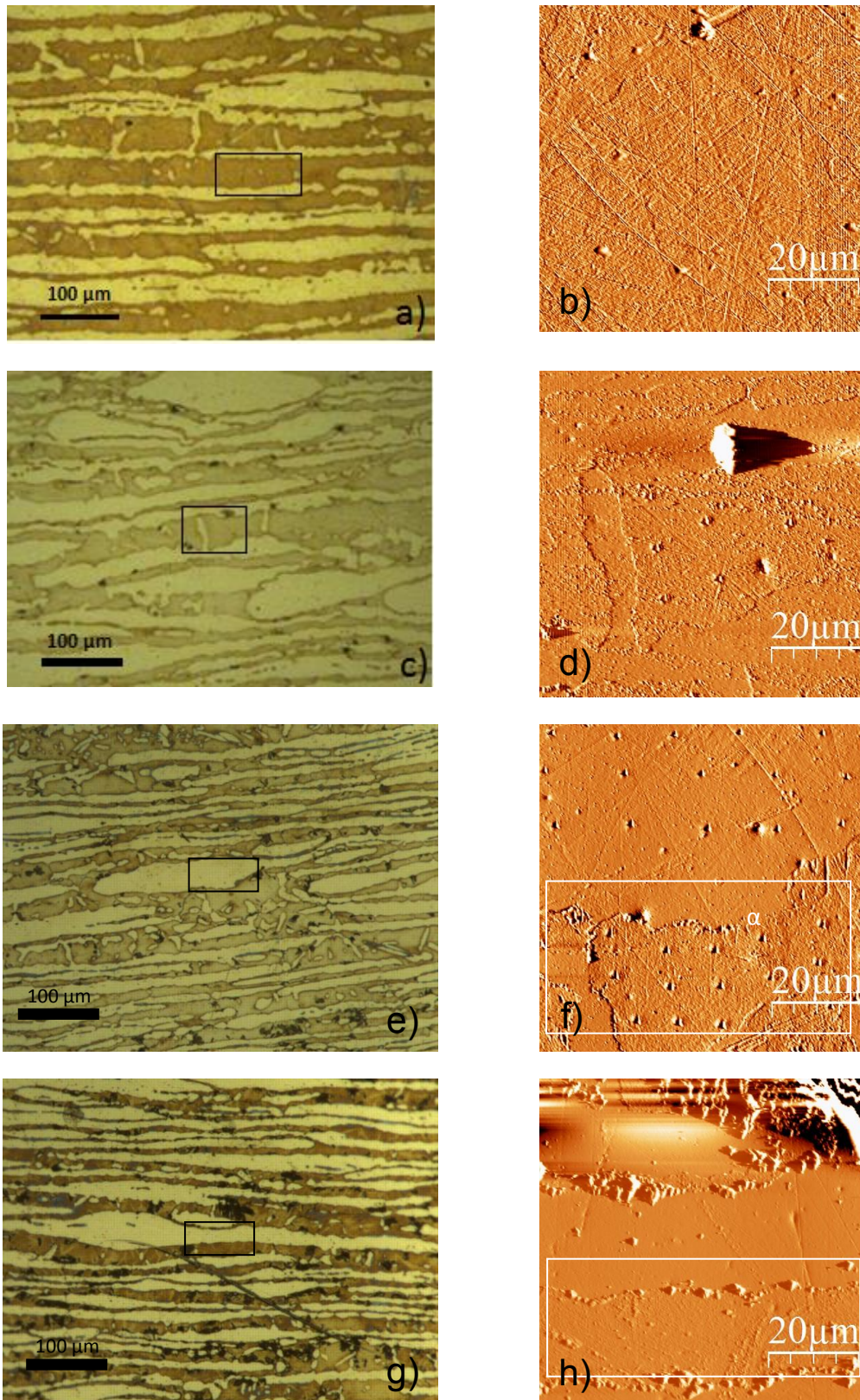


Figura 4. 70. Nanoindentaciones realizadas en fase ferrita sobre muestras: a-b) ST, c-d) M17, e-f) M21 y g-h) M25. Imagen en MO (izquierda); imagen en SPM (derecha)

Como se puede apreciar en ambas figuras, las fases secundarias presentes en el borde de grano, consideradas en el análisis como fase sigma, presentan cierto relieve sobre la muestra, sin ser completamente planas. Esto se atribuye a su extrema dureza y fragilidad que, durante el pulido, provoca que se fracture y desprenda en trozos, sin quedar plana, así como a su mayor resistencia frente al ataque químico.

La Figura 4. 71 muestra la evolución de la nanodureza en las fases ferrita y austenita conforme aumenta el tiempo de tratamiento isotérmico a 850°C y aumenta el porcentaje de fase sigma en las muestras.

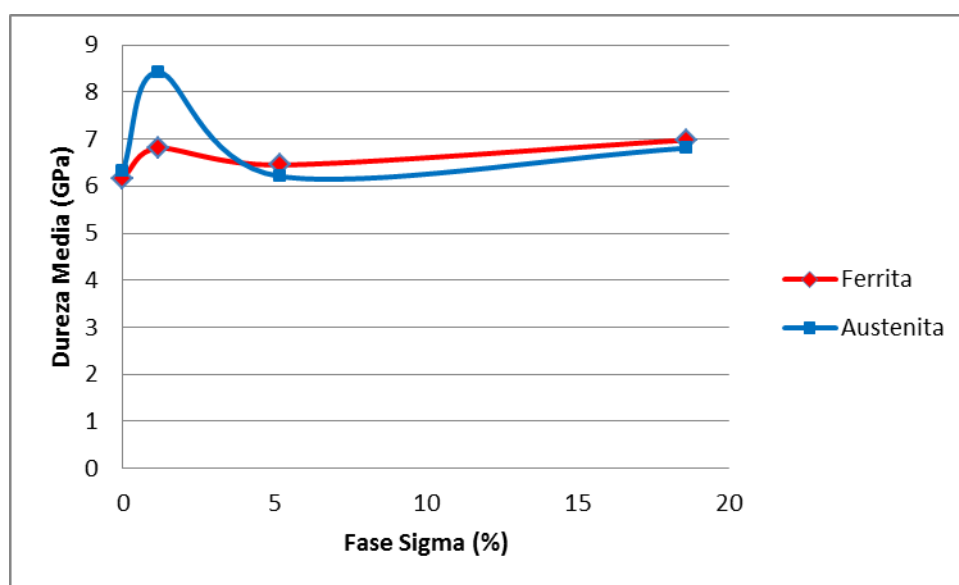


Figura 4. 71. Evolución de la nanodureza de las fases austenita y ferrita con el aumento de la fase sigma

Los datos obtenidos no muestran un patrón claro. Al igual que en el ensayo de microdureza, la dureza aumenta en ambas fases cuando el porcentaje de fase sigma es bajo (1,19%) hecho que, al igual que en la interpretación de la microdureza, pudiera ser debido a la precipitación de carburos de forma intragranular; ahora bien, en este caso, el aumento de dureza observado es mayor en la fase austenita.

Posteriormente, se produce un descenso en la dureza, conforme aumenta el porcentaje de fase sigma en la muestra, lo que podría deberse a la migración de Cr y Mo hacia las fases secundarias precipitadas. Por último, se observa un ligero aumento de la dureza en ferrita y austenita para altos porcentajes de fase sigma en la muestra M25 (18,62% de fase sigma).

Los resultados obtenidos arrojan, de forma generalizada, un valor similar de dureza en las fases austenita y ferrita, y están en discrepancia con los estudios realizados por otros autores, que destacan la mayor dureza de la fase ferrita [153]–[156]. Sin embargo, X. Wang et al. [157] demostraron que la nanodureza de ambas fases es altamente dependiente del historial térmico y procesado del material, observando una dureza muy similar de ambas fases en fundición de acero superdúplex 2507 y una mayor dureza de la fase austenita en el mismo acero forjado en caliente. S. Schwarm et al. [158] han observado asimismo valores muy similares de nanoindentación sobre las fases ferrita y austenita en su estudio de los DSS CF-3 y CF-8, de alrededor de 5 GPa, ligeramente superiores en la ferrita.

En la Figura 4. 72 se puede observar el análisis realizado en la fase σ sobre la muestra M25, donde se han realizado varias nanoindentaciones con el objetivo de analizar con mayor profundidad los resultados obtenidos.

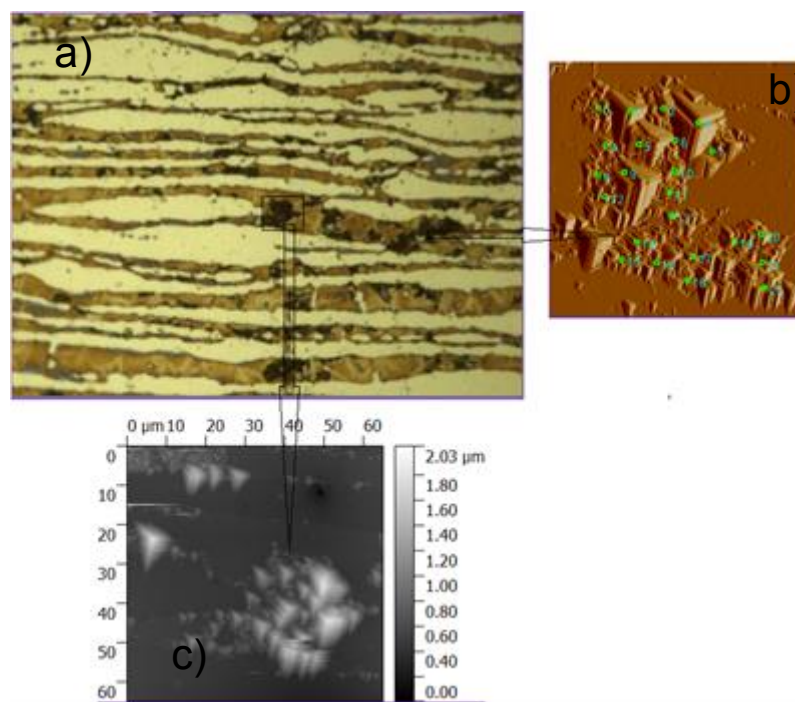


Figura 4. 72. a) Imagen en microscopio óptico de muestra M25; b) Área específica con fase sigma donde se han adquirido las medidas de nanodureza; c) Imagen SPM mostrando la topografía de la fase sigma

Se seleccionó la muestra M25 para tratar de determinar la dureza de la fase sigma, debido a que ésta muestra es la que mayor porcentaje de esta fase

posee. Fueron empleadas cargas de 4 mN y de 10 mN, carga mínima y máxima que aplica el equipo, obteniéndose los resultados recogidos en la Tabla 4. 14 y en la Tabla 4.15.

Tabla 4. 14. Ensayo de nanodureza en fase sigma sobre muestra M25 con carga de 4 mN

Ref. (%FS)	Carga	Medidas	H (GPa)
M25 (18,62%)	4 mN	0	4,76
		1	3,40
		2	2,05
		3	12,88
		4	7,85
Media			6,19
Desviación			4,32

Tabla 4. 15. Ensayo de nanodureza en fase sigma sobre muestra M25 con carga de 10 mN

Ref. (%FS)	Carga	Medidas	H (GPa)
M25 (18,62)	10 mN	0	5,14
		1	10,88
		2	7,49
		3	7,65
		4	6,33
		5	6,36
		6	7,09
		7	9,62
Media			7,57
Desviación			1,86

Los valores medios obtenidos con ambas cargas son muy inferiores a lo que correspondería en la dureza de la fase σ . Esto se cree que es debido a la dificultad de obtener la huella en esta fase. Ésta presenta tras el pulido y ataque realizado una geometría complicada, sobresaliendo a modo de montañas, efecto que puede provocar que el indentador se desplace durante la indentación, obteniendo valores distorsionados.

Los valores señalados en rojo en las tablas serían los valores más acordes a la fase sigma, pero el ensayo realizado no ha podido obtener una buena repetitividad. Es reseñable que apenas hay datos en la literatura científica de estudios de determinación de la nanodureza de la fase sigma; no obstante, algunos autores como T. Ohmura et al. [135] han reportado valores de

nanodureza en torno a los 17 GPa en la fase sigma en un acero inoxidable austenítico AISI 316, que contrastan claramente con los valores obtenidos en la matriz austenítica (3,2 – 4,5 GPa)

De todo ello, se puede extraer como principal conclusión a este análisis de los valores de nanodureza de las fases ferrita y austenita que, aunque alguno de ellos están en el mismo orden de magnitud del observado por otros autores (5-6 GPa), éstos no han mostrado una pauta que pueda ayudar a interpretar la evolución en las muestras ensayadas. Asimismo, en el análisis de la fase σ , aunque se han obtenido algunos valores aislados de elevada dureza que se corresponderían con la naturaleza de esta fase, no se ha conseguido una adecuada repetibilidad. Esto se debe principalmente a la alta rugosidad de ésta fase tras la preparación, lo cual no permite una adecuada indentación en su superficie.

4.4.2. Análisis de la resistencia a impacto

En este apartado se va a analizar la evolución de la resistencia a impacto del acero SDSS UNS S32760 con el aumento del porcentaje volumétrico de fase σ en su microestructura.

La Tabla 4. 16 resume los resultados de resistencia a impacto en función del porcentaje de fase sigma existente en la microestructura de las probetas de resiliencia mecanizadas del tubo UNS S32760.

Como se puede observar, el material en estado de recepción (ER), presenta un valor de resistencia a impacto de 4322 kJ/m² (432,2 J/cm²).

Tabla 4. 16. Resistencia a impacto (kJ/m²) del acero inoxidable superdúplex UNS S32760 en función del porcentaje de fase sigma precipitado en los tratamientos isotérmicos a 850°C

Referencia	% Fase Sigma	Resistencia a Impacto (kJ/m ²)
ER	0	4322
M13	0,06	1691
M14	0,14	1635
M15	0,22	1522
M16	0,52	1415
M17	1,19	1388
M21	5,18	276
M25	18,62	163

Trabajo previos [31], [89], [100] señalan que la resistencia a impacto del material es muy sensible al porcentaje de fase sigma. En varios estudios se ha podido observar cómo la resistencia a impacto del material se reduce drásticamente conforme el porcentaje de fase sigma precipitado aumenta. En los ensayos realizados en esta Tesis Doctoral se ha comprobado cómo esta tendencia se cumple, incluso para porcentajes muy bajos de fase sigma.

Se han observado valores de 1691 kJ/m² con porcentajes de tan sólo el 0,06% de fase sigma. Es decir, por debajo del 0,1% de fase σ , la resistencia a impacto del material experimenta una reducción del 61%. Esto nos indica que la propiedad de resistencia a impacto es efectivamente, una de las pruebas más fiables, debido a su elevada sensibilidad, para la detectar la presencia de fase sigma en el material.

En trabajos previos ya se ha recopilado la gran influencia de la fase sigma en la resistencia a impacto de los aceros inoxidable dúplex. J. Nilsson y A. Wilson [5] señalaban que, un acero inoxidable superdúplex SAF 2507 (UNS S32750), con aproximadamente un 1% de fase sigma, podía experimentar una disminución de los valores de resiliencia en 50% respecto al material sin fase sigma presente en la microestructura. Asimismo, estos autores, observaron una reducción de 35% de resistencia a impacto para porcentajes muy bajos de fase sigma ($< 0,2\%$), en relación al material en estado de suministro (sin fase sigma).

Otros autores han registrado pérdidas de resistencia a impacto más severas a consecuencia de la precipitación de bajos porcentajes de fase sigma. T. Borvik et al. [134] señalan que una cantidad del 0,5% de fase σ es suficiente para provocar una pérdida de resistencia a impacto del 50%, lo cual la considera crítica. Asimismo, porcentajes del 1-2% de fase σ en la microestructura provocan una rotura, predominantemente, frágil. M. Pohl et al. [159] registraron una reducción superior al 60% en la resistencia a impacto en un DSS del tipo 2205, cuando éste presentaba un 0,5 % de fase sigma precipitado en el material.

Por su parte, M. Martins y L. Casteletti [90] recogen en su estudio realizado sobre el SDSS ASTM A 890/A 890M Gr6A que, un 3% de fase σ en el material, reduce su resistencia a impacto en un 10% , respecto al material exento de fase sigma en la microestructura.

Los resultados obtenidos en el presente estudio han mostrado una amplia reducción de resistencia a impacto con muy bajos porcentajes de fase sigma, y tienen gran similitud con los obtenidos por J. Nilsson et al. [21] en su estudio sobre el acero inoxidable superdúplex 29Cr-6Ni-2Mo-0,38N, con reducciones similares para porcentajes del 0,1% de fracción volumétrica de fase sigma precipitada en el material.

Dichos autores declaran que existe un límite mínimo de resistencia a impacto de 27 J, que se emplea como tolerancia mínima en la mayoría de especificaciones de los DSS. En su trabajo, J. Nilsson y A. Wilson [5] indican cómo éste límite en un acero SAF 2507 similar al estudiado en esta Tesis

Doctoral se da en el 4% de fase σ , resultados acordes a los obtenidos en este estudio, donde la muestra con porcentaje de 5,18% de fase σ ha ofrecido un resultado de 17 J de resistencia a impacto. En la Figura 4. 73 se presenta la relación entre los valores de la resistencia a impacto y el porcentaje de fase σ precipitado en el SDSS UNS S32760. Se el límite de 27 J señalado como tolerancia mínima exigida a los DSS, para un porcentaje exacto de volumétrico de fase σ precipitada del 5%.

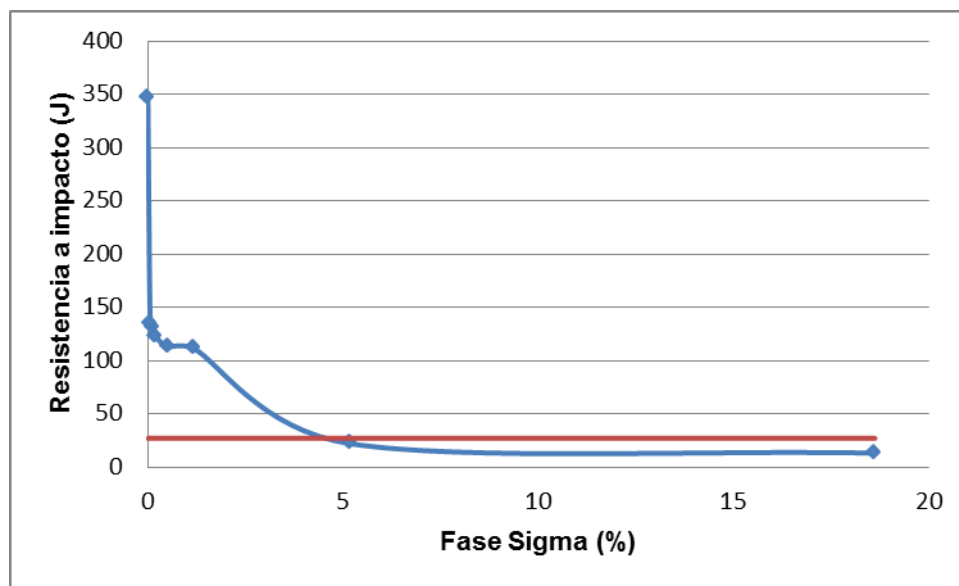


Figura 4. 73. Resistencia a impacto en relación al porcentaje de fase σ precipitado en el SDSS UNS S32760

S. Topolska y J. Labanowski [88] han demostrado que los aceros SDSS son más susceptibles a fragilizarse que los DSS, presentando tal y cómo se ha observado en los ensayos realizados en la presente Tesis Doctoral, grandes reducciones de resistencia a impacto para muy bajos porcentajes de fase sigma, hecho realmente notorio y de gran trascendencia para numerosas aplicaciones industriales.

En las macrografías de la Figura 4. 74 se presentan varias probetas, con diferentes porcentajes de fase σ , sobre las que se ha realizado el ensayo de impacto. En ellas se puede observar cómo la rotura que se produce en el material pasa de una rotura de tipo dúctil, con una clara deformación del material en el impacto, a una rotura de tipo frágil cuando el porcentaje de fase sigma es alto.

Se da una rotura de tipo dúctil en la muestra en estado de recepción (0% de fase σ), mientras que en la rotura obtenida en la muestra M15 (0,22% de fase σ), ya se va apreciando una pérdida de ductilidad, con menor deformación de la probeta. En las muestras con alto porcentaje de fase σ (M21 y M25) la rotura pasa a ser completamente frágil, sin que se observe deformación del material en las macrografías.



a) ST (0% Fase σ): Fractura dúctil



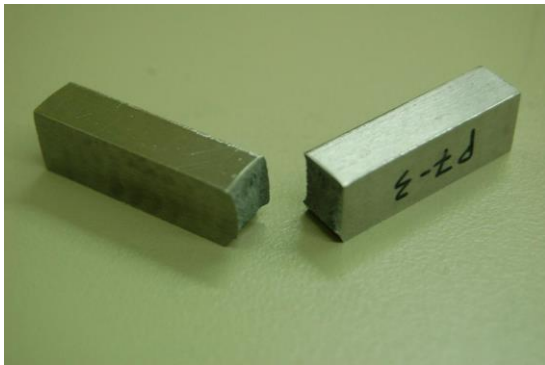
b) ST (0% Fase σ): Fractura dúctil



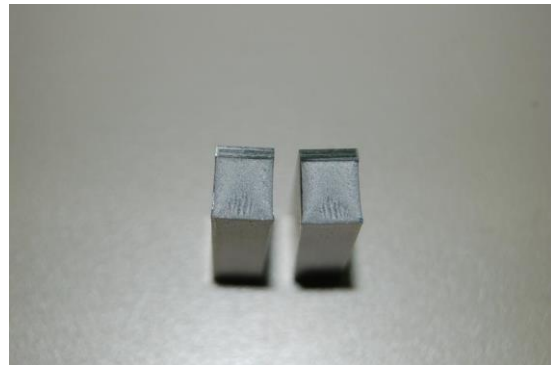
c) M15 (0,22% Fase σ): Fractura dúctil



d) M15 (0,22% Fase σ): Fractura dúctil



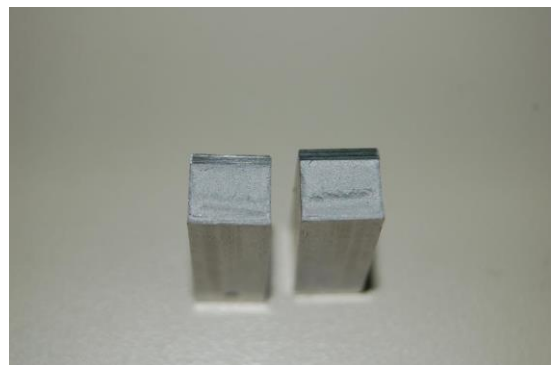
e) M21 (5,18% Fase σ): Fractura frágil



f) M21 (5,18% Fase σ): Fractura frágil



g) M25 (18,62% Fase σ): Fractura frágil



h) M25 (18,62% Fase σ): Fractura frágil

Figura 4. 74. Macrografías de la superficie de rotura en muestras: a-b) ST; c-d) M15; e-f) M21; g-h) M25

De la Figura 4. 75 a la Figura 4. 90 se presentan las micrografías obtenidas en F-SEM de las diferentes superficies de rotura de todas las probetas ensayadas.

Tanto en la muestra sin fase σ , ER, como en las muestras con muy bajos porcentajes (M13, M14 y M15) y bajos porcentajes de ésta (M16 y M17) se observa un tipo de rotura predominantemente dúctil. La principal diferencia entre las muestras con muy bajos/bajos porcentajes de fase σ radica en la presencia de grietas secundarias en la superficie de fractura. Conforme aumenta en porcentaje de fase σ , se observa mayor cantidad y tamaño de éstas.

Las micrografías evidencian, asimismo, una gran diferencia morfológica entre los microhuecos formados en la muestra ER, con 0% de fase σ , y las muestras con porcentajes muy bajos (<0,5%) y bajos (0,5-1%) de fase σ .

Las **muestras con muy bajos porcentajes de fase sigma** (M13, M14 y M15) presentan una rotura de tipo dúctil, por coalescencia de microhuecos (de menor tamaño que en la muestra en estado de recepción) y con pequeñas zonas aisladas con semiclivaje y presencia de fisuras secundarias.

Las **muestras con porcentajes bajos de fase sigma** (M16 y M17, con 0,52% y 1,19% de fase sigma respectivamente) presentan una rotura mixta, con semiclivaje y coalescencia de microhuecos, además de presencia de fisuras secundarias.

Estos matices ya han sido reportadas por otros autores en estudios previos [134]. Las diferencias de la morfología de la superficie de rotura van acordes con los resultados obtenidos, donde se aprecia una enorme reducción de resistencia a impacto entre la muestra en estado de suministro, 4322 kJ/m², y las muestras con muy bajos/bajos porcentajes de fase sigma, que presentan valores similares de resistencia a impacto entre ellas (de 1691 a 1388 kJ/m²).

Los resultados obtenidos en las muestras hasta un 1,19% de fase σ , se asemejan a los obtenidos en el trabajo realizado previo a esta Tesis Doctoral, en donde los autores, M. V. Biezma et al. [37] observaban roturas dúctiles en probetas de hasta 1,9% de fase σ , y frágiles, en probetas de 14,5 a 31,1%. En éstas últimas se observaron clivajes combinados con regiones con

coalescencia de microhuecos, es decir, roturas mixtas. En este caso el material analizado era un acero inoxidable dúplex 2205 en formato de chapa laminada en frío.

En las **muestras con alto porcentaje de fase σ** , M21 y M25, con 5,18% y 18,62% respectivamente, el tipo de rotura cambia completamente, evidenciando en casi la totalidad de la superficie facetas de clivaje y abundantes vías de propagación de grietas intergranulares, acordes también con los resultados de resistencia a impacto tan bajos obtenidos, 276 kJ/m² y 163 kJ/m² respectivamente. Se observan también pequeñas áreas aisladas con presencia de coalescencia de microhuecos en ambas muestras.

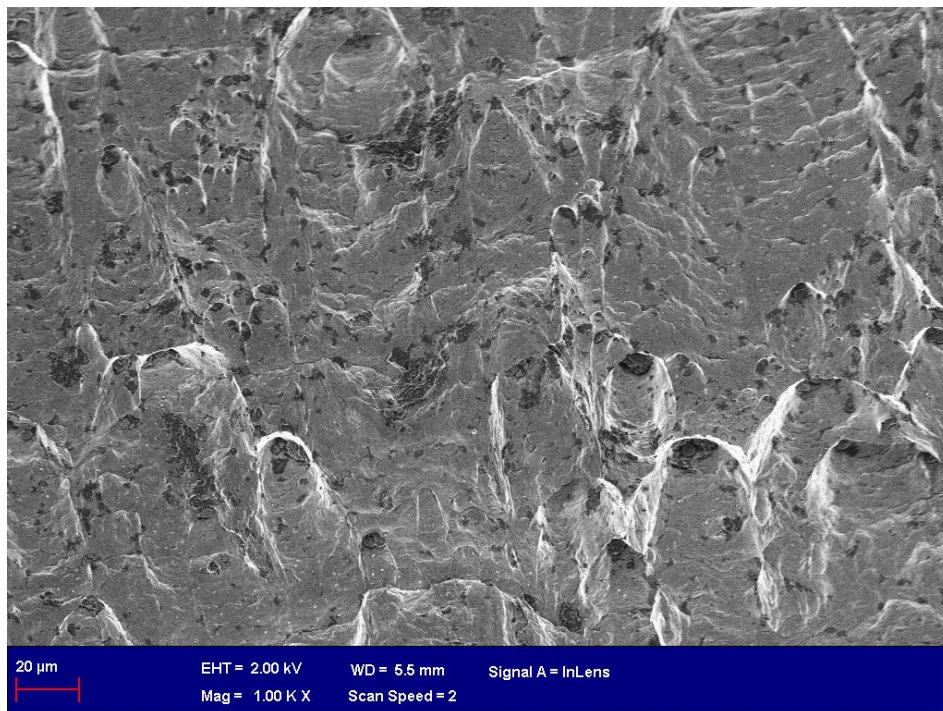


Figura 4. 75. Superficie de rotura formada por coalescencia de microhuecos en muestra ER (0% fase σ)

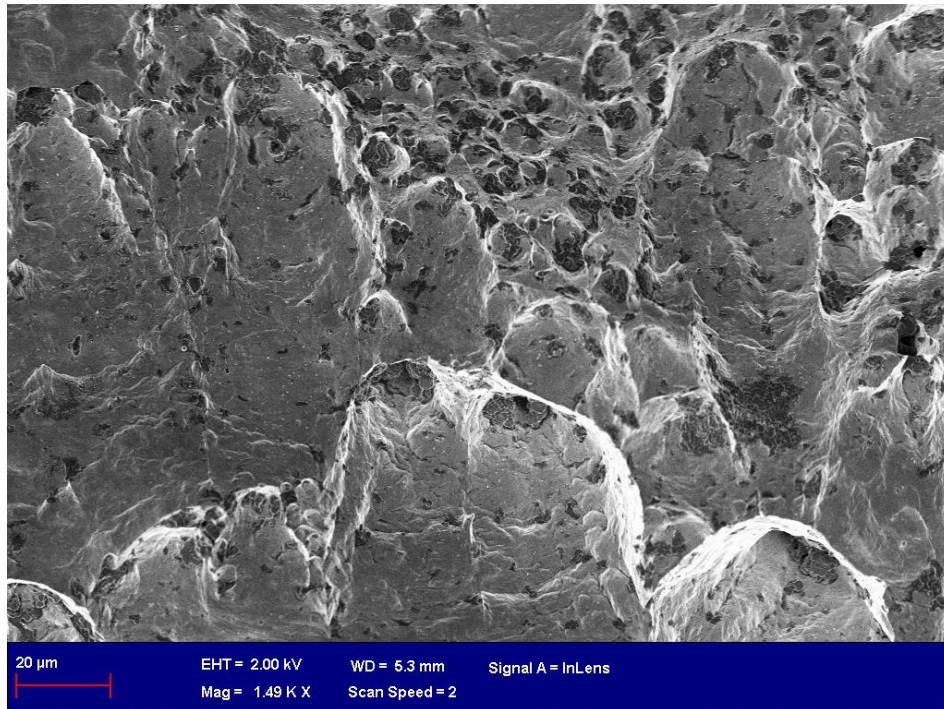


Figura 4. 76. Superficie de rotura por coalescencia de microhuecos en muestra ER (0% fase σ)

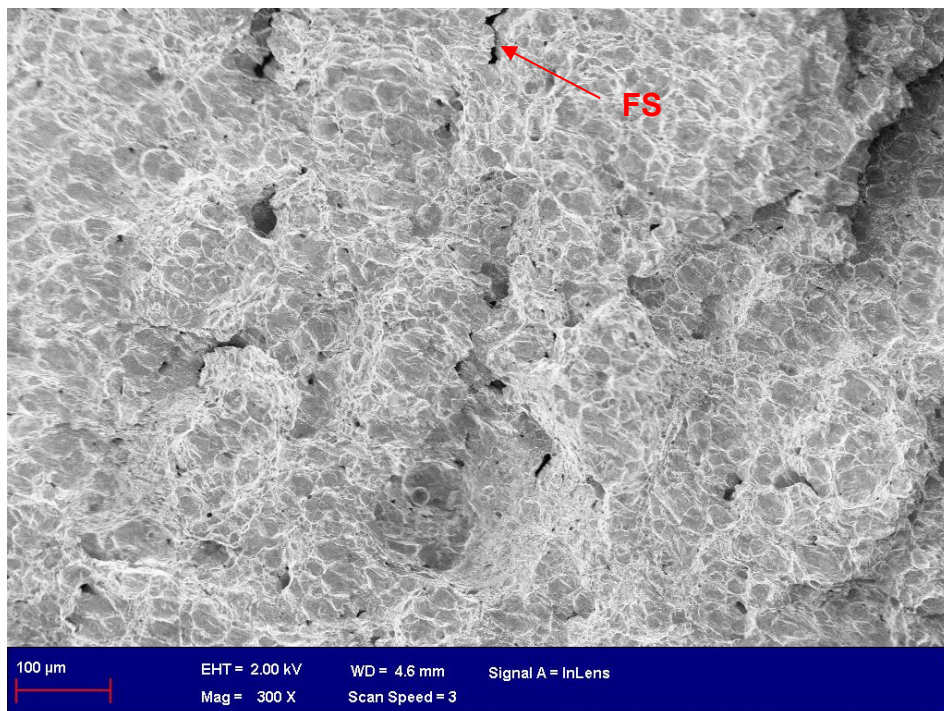


Figura 4. 77. Superficie de rotura formada por coalescencia de microhuecos en muestra M13 (0,06% fase σ). Presencia de pequeñas fisuras secundarias (FS) y ligero semiclivaje (SC) en zonas aisladas cercanas a éstas

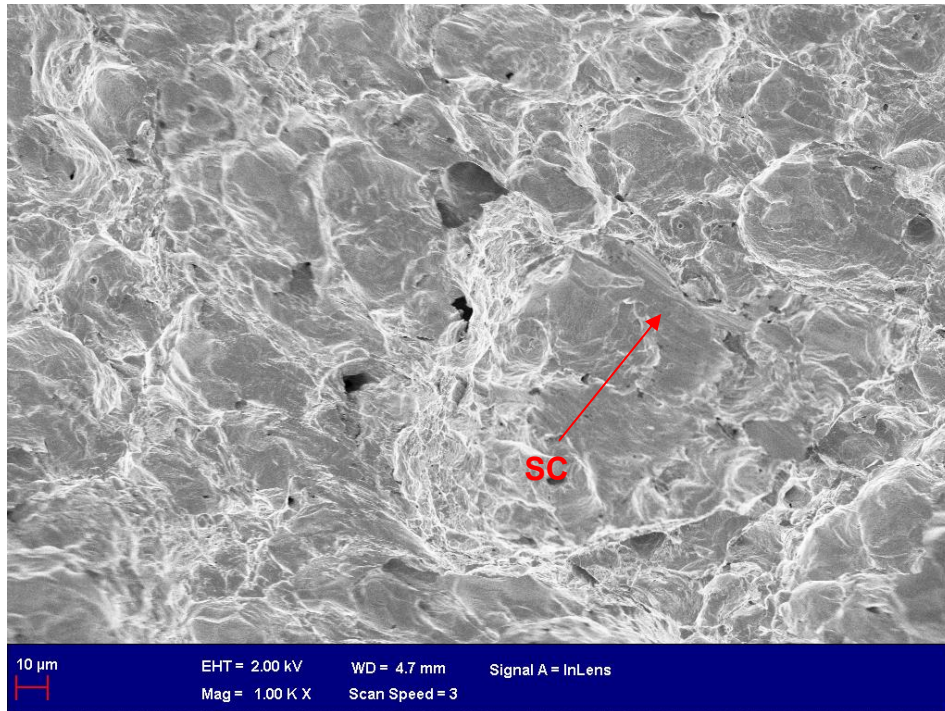


Figura 4. 78. Detalle de la superficie de rotura formada por coalescencia de microhuecos en muestra M13 (0,06% fase σ). Presencia de pequeñas fisuras secundarias (FS) y ligero semiclivaje (SC) en zonas aisladas cercanas a éstas

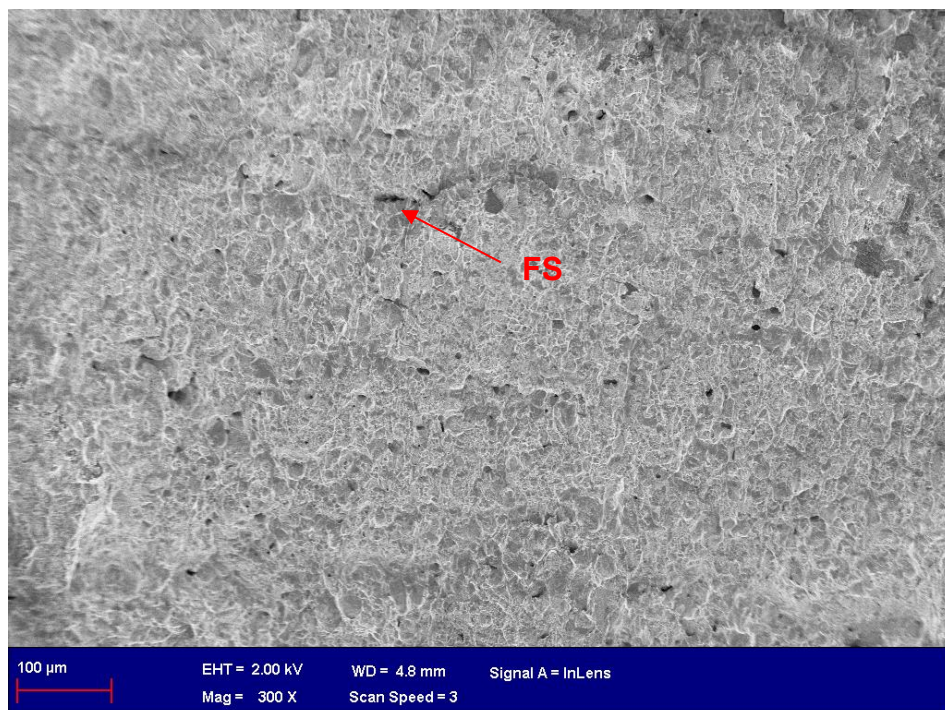


Figura 4. 79. Superficie de rotura formada por coalescencia de microhuecos en muestra M14 (0,14% Fase σ). Presencia de pequeñas fisuras secundarias y ligero semiclivaje en zonas aisladas cercanas a éstas

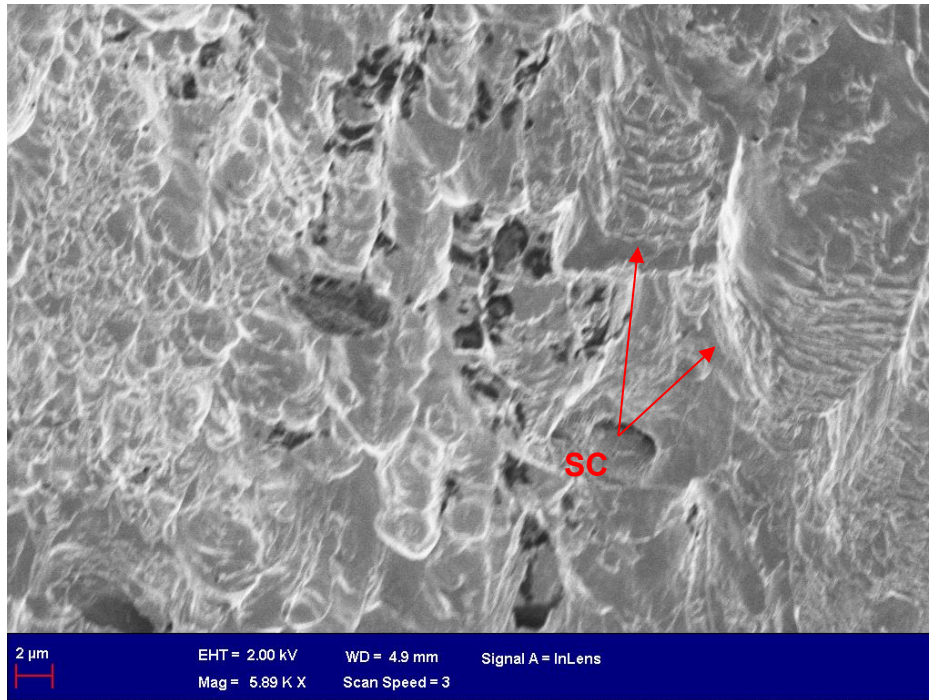


Figura 4. 80. Detalle de la superficie de rotura formada por coalescencia de microhuecos en muestra M14 (0,14% Fase σ). Presencia de pequeñas fisuras secundarias y ligero semiclivaje en zonas aisladas cercanas a éstas

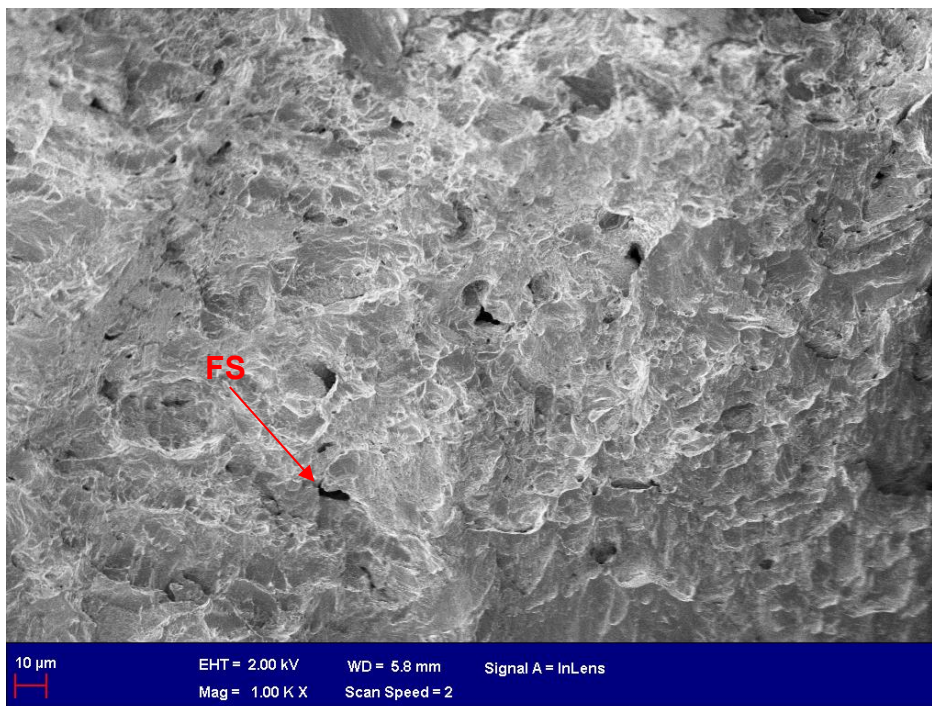


Figura 4. 81. Superficie de rotura formada por coalescencia de microhuecos en muestra M15 (0,22% Fase σ). Presencia de pequeñas fisuras secundarias y ligero semiclivaje en zonas aisladas cercanas a éstas

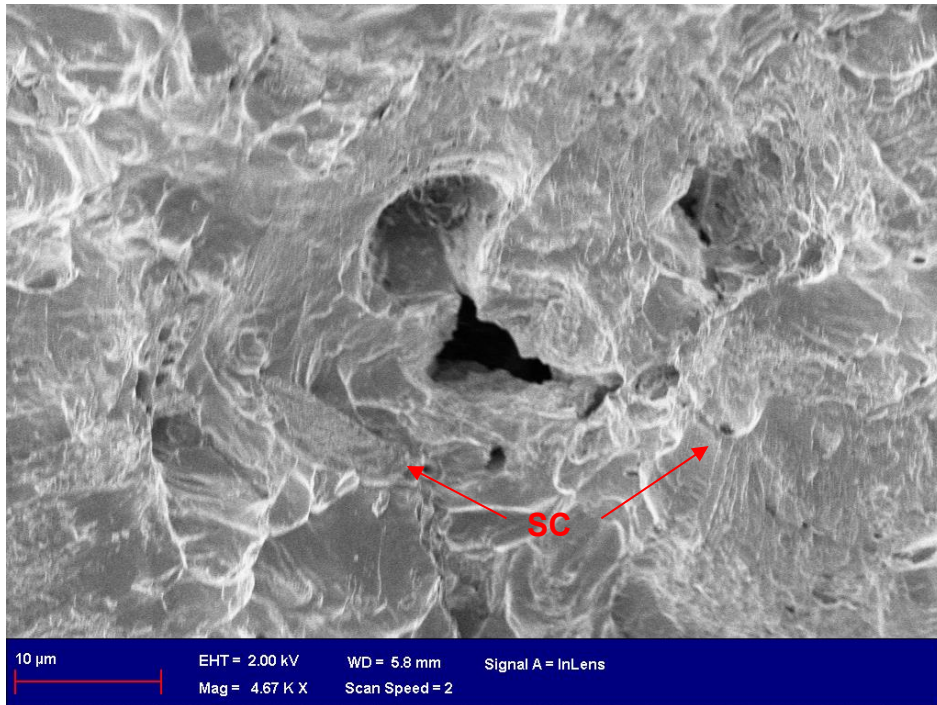


Figura 4. 82. Detalle de superficie de rotura formada por coalescencia de microhuecos en muestra M15 (0,22% Fase σ). Presencia de pequeñas fisuras secundarias y ligero semiclivaje en zonas aisladas cercanas a éstas

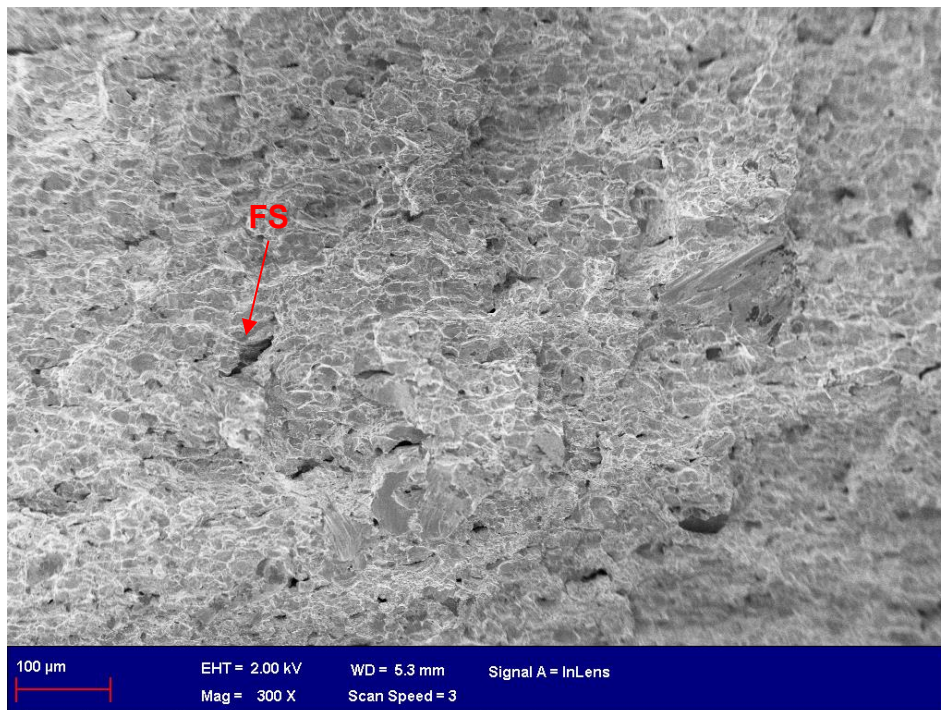


Figura 4. 83. Superficie de rotura mixta, formada por coalescencia de microhuecos y semiclivaje en muestra M16 (0,52% Fase σ). Mayor presencia de fisuras secundarias y de más tamaño

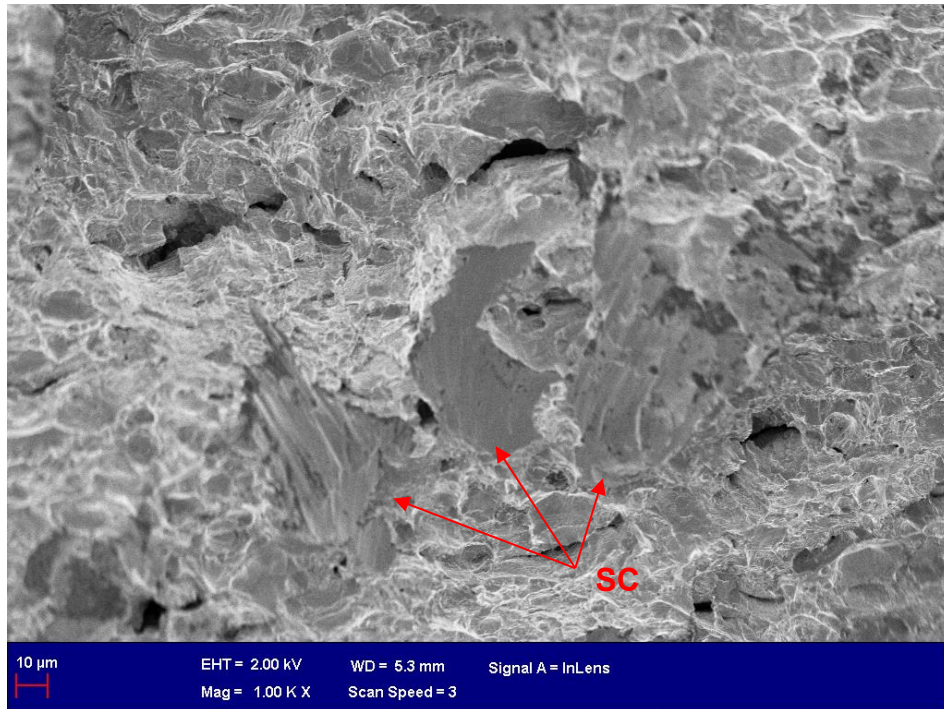


Figura 4. 84. Detalle de la superficie de rotura mixta, formada por coalescencia de microhuecos y semiclivaje en muestra M16 (0,52% Fase σ). Mayor presencia de fisuras secundarias y de más tamaño

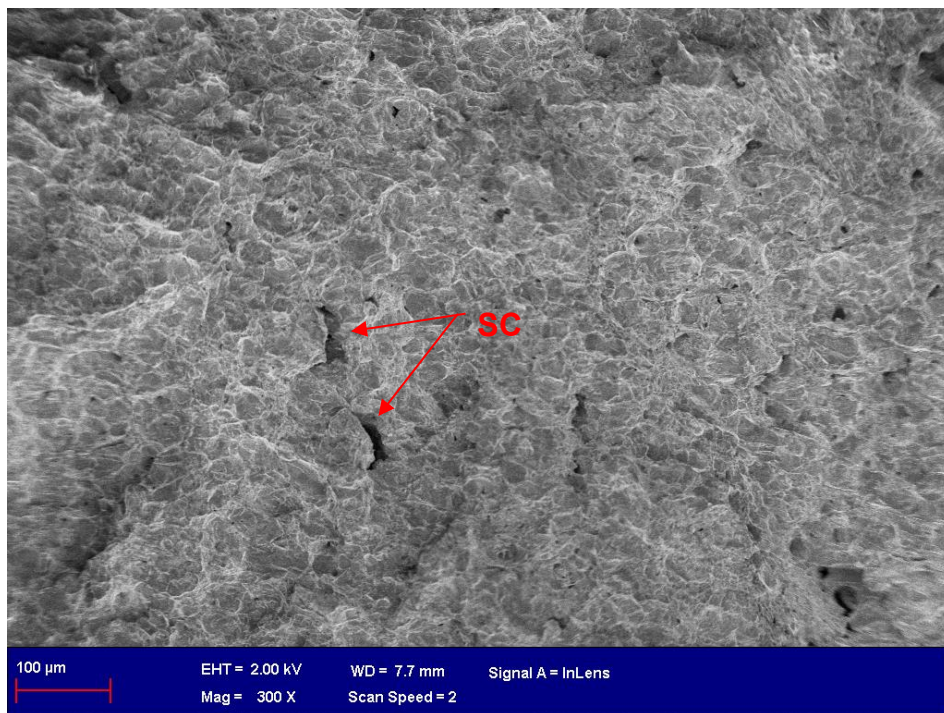


Figura 4. 85. Superficie de rotura mixta, formada por coalescencia de microhuecos y semiclivaje en muestra M17 (1,19% Fase σ). Mayor presencia de fisuras secundarias y de más tamaño

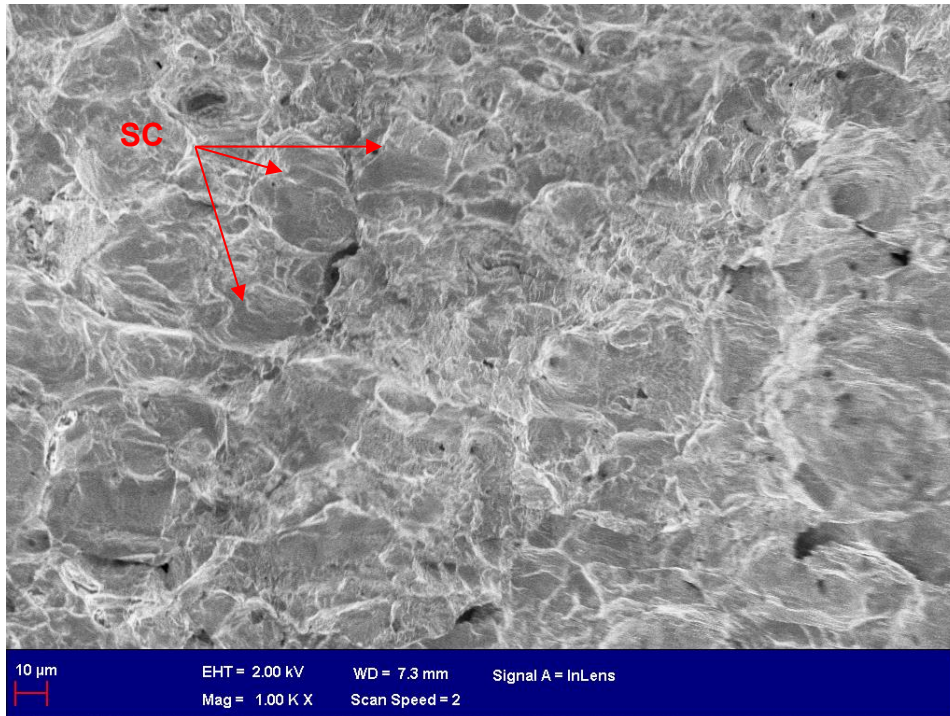


Figura 4. 86. Detalle de la superficie de rotura mixta, formada por coalescencia de microhuecos y semiclivaje en muestra M17 (1,19% Fase σ). Mayor presencia de fisuras secundarias y de más tamaño

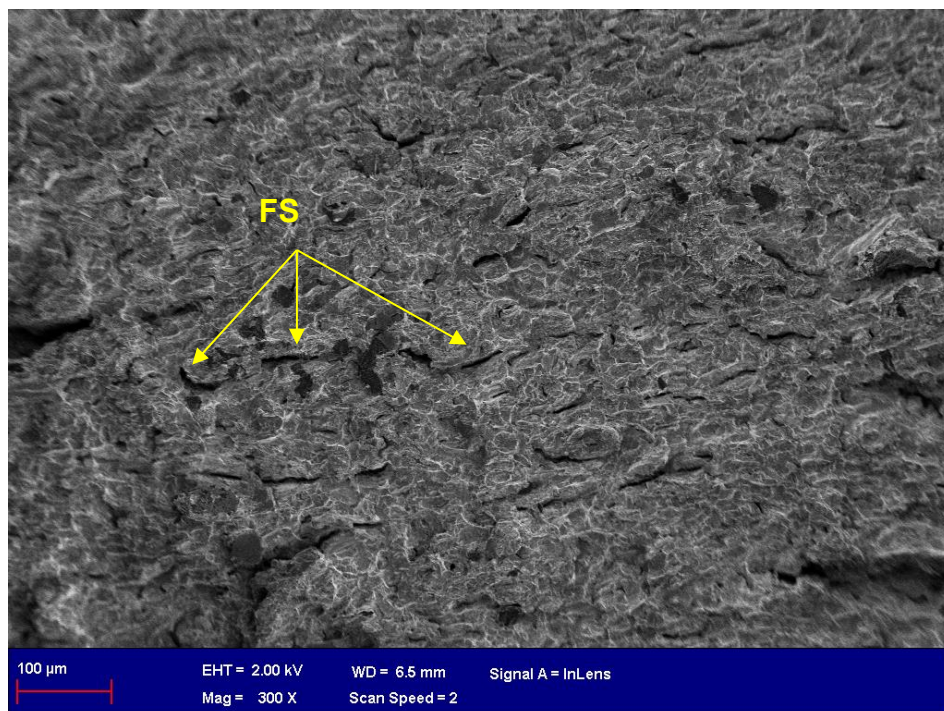


Figura 4. 87. Superficie de rotura frágil tipo clivaje con ligera presencia de rotura intergranular y zonas aisladas formadas por coalescencia de microhuecos en muestra M21 (5,18% Fase σ). Gran presencia de fisuras secundarias

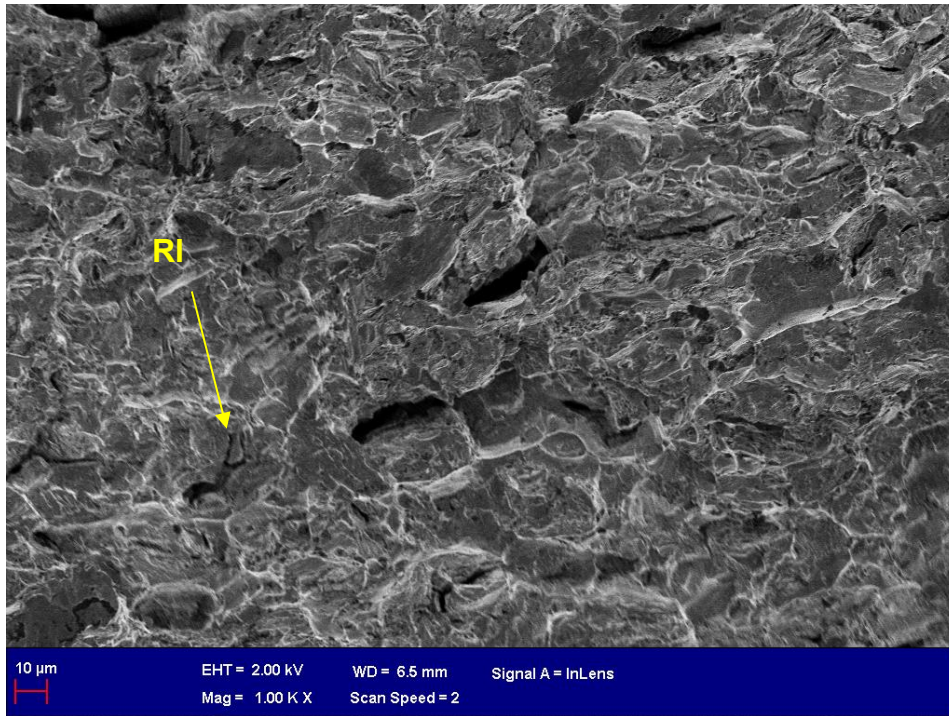


Figura 4. 88. Detalle de superficie de rotura frágil tipo clivaje con ligera presencia de rotura intergranular (RI) y zonas aisladas formadas por coalescencia de microhuecos en muestra M21 (5,18% Fase σ). Gran presencia de fisuras secundarias

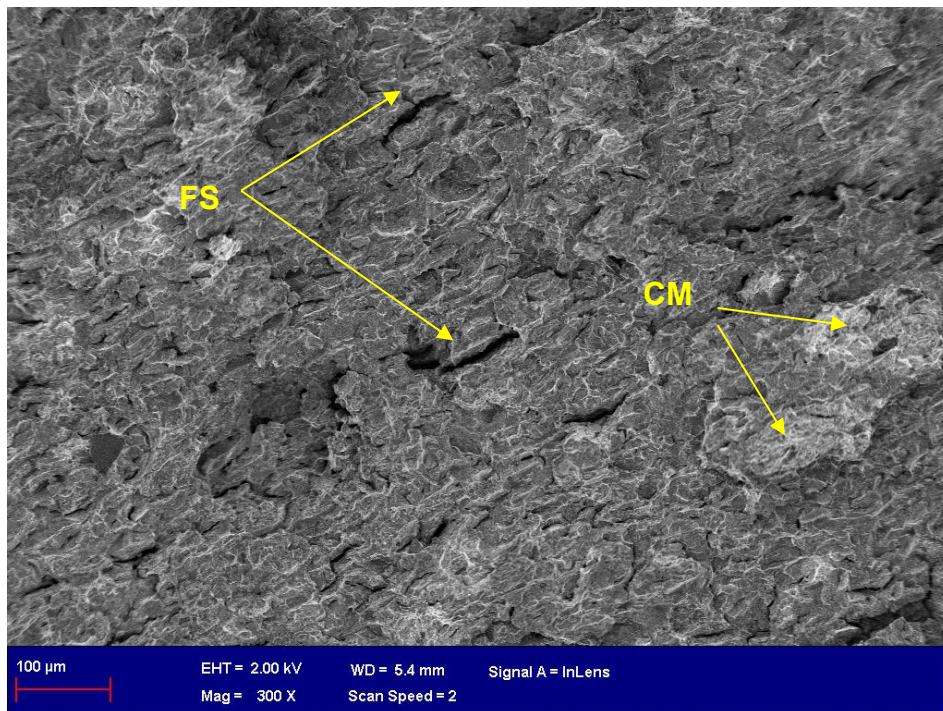


Figura 4. 89. Superficie de rotura frágil tipo clivaje con ligera presencia de rotura intergranular (RI) y zonas aisladas formadas por coalescencia de microhuecos (CM) en muestra M25 (18,62% Fase σ). Gran presencia de fisuras secundarias

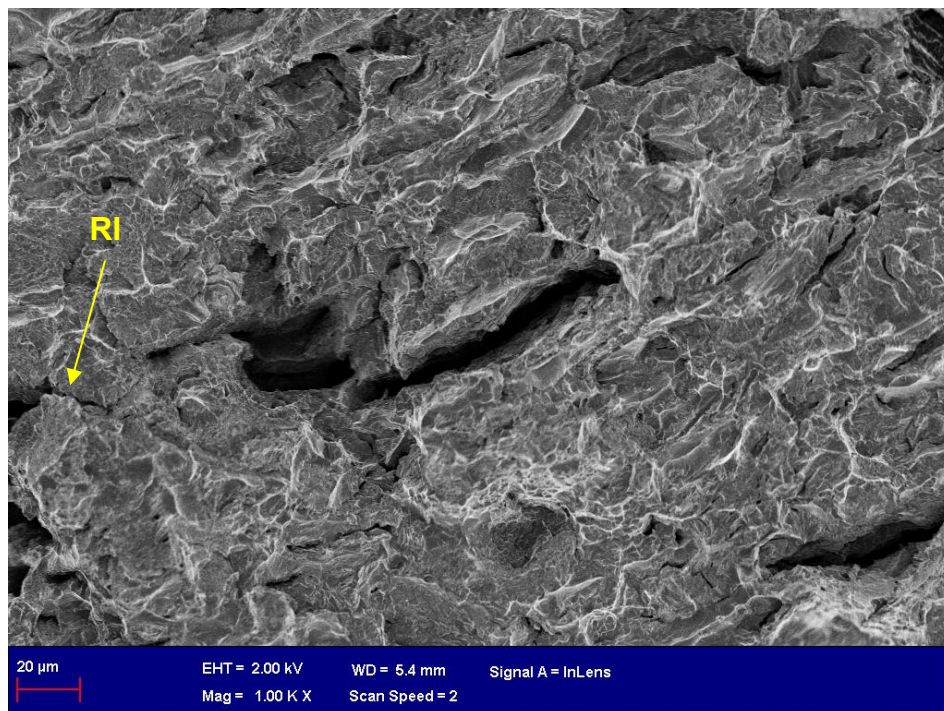


Figura 4. 90. Superficie de rotura frágil tipo clivaje con ligera presencia de rotura intergranular (RI) y zonas aisladas formadas por coalescencia de microhuecos en muestra M25 (18,62% Fase σ). Gran presencia de fisuras secundarias

La Tabla 4.17 resume los datos obtenidos en el ensayo.

Tabla 4. 17. Tabla resumen con los tipos de fractura observados en las muestras ensayadas

Muestras	Ref.	% Fase σ	Tipo de Rotura
Estado de Recepción	ER	0	Coalescencia de microhuecos
Muy Bajo % de Fase Sigma	M13	0,06	Coalescencia de microhuecos + zonas aisladas con semiclivaje cercanas a fisuras secundarias
	M14	0,14	Coalescencia de microhuecos + zonas aisladas con semiclivaje cercanas a fisuras secundarias
	M15	0,22	Coalescencia de microhuecos + zonas aisladas con semiclivaje cercanas a fisuras secundarias
Bajo % de Fase Sigma	M16	0,52	Fractura mixta: Coalescencia de microhuecos + semiclivaje
	M17	1,19	Fractura Mixta: Coalescencia de microhuecos + semiclivaje
Alto % de Fase Sigma	M21	5,18	Clivaje + ligera presencia de rotura intergranular
	M25	18,62	Clivaje + ligera presencia de rotura intergranular

4.4.3. Tabla resumen de ensayos mecánicos

Los resultados obtenidos en el apartado 4.4 sobre la influencia de la fase σ en las propiedades mecánicas del acero SDSS UNS S32760 señalan que la resistencia a impacto es un excelente indicador del efecto nocivo que ejerce la fase σ en el acero considerado. Esta propiedad ha demostrado presentar una gran sensibilidad a la precipitación de fase sigma en los DSS, pudiendo detectar incluso porcentajes del 0,06%.

Sin embargo, la dureza del material no se ve muy influenciada por la presencia de esta fase secundaria, sólo observándose un claro aumento en su valor en el caso de porcentajes elevados de fase σ precipitada.

Estos datos se recogen en la Tabla 4. 18, que resume la capacidad de caracterización de la fase sigma de los ensayos mecánicos realizados.

Tabla 4. 18. Tabla resumen con la resolución de diferentes ensayos mecánicos para la caracterización de fase sigma en el material.

Propiedad a determinar mediante Ensayos Mecánicos	Muestras		
	Muy Bajos % de Fase σ	Bajos % de Fase σ	Altos % de Fase σ
Macro dureza	✗	✗	✓
Dureza	Micro dureza	✗	✗
	Nanodureza	✗	✗
Resistencia a impacto	✓	✓	✓

✓ : Indica que el ensayo realizado ha sido capaz de detectar la influencia de la fase sigma en la propiedad a determinar del material

✗ : Indica que el ensayo realizado no ha sido capaz de detectar la influencia de la fase sigma en la propiedad a determinar del material

Los ensayos realizados han recogido cómo la propiedad de dureza del material, a escala macro en el ensayo Rockwell C, sólo es capaz de detectar la presencia de fase sigma en el material para altos porcentajes de ésta. Mediante el ensayo de microdureza Vickers HV 0,01 se ha conseguido caracterizar la dureza de la fase sigma sólo cuando ésta está presente en altos porcentajes en el material, pero el tamaño de la huella obtenida es demasiado grande, y no se puede asegurar que sólo esté afectando a la fase sigma a estudio. Para solventar este problema se ha intentado emplear la técnica de nanoindentación mediante el método de Oliver y Pharr usando un indentador Berkovich. Esta técnica, debido al reducido tamaño de la huella del indentador, debería permitir caracterizar de forma más exacta la dureza de la fase sigma, sin embargo, no se ha encontrado el método de preparación adecuado para la obtención de unos resultados repetitivos y coherentes.

El ensayo de resiliencia para determinación de la resistencia a impacto del material, sin embargo, ha resultado tener una adecuada sensibilidad para caracterizar el efecto incluso de porcentajes muy bajos de fase sigma, como el caso de la muestra con un 0,06% de ésta fase analizada.

4.5. Análisis de la influencia de la fase sigma en la resistencia a la corrosión por picaduras del material

Las fases secundarias precipitadas en los aceros inoxidables dúplex y austeníticos y, en especial la fase sigma, tienen efectos muy perjudiciales sobre la resistencia a corrosión por picaduras del material [22], [75], [160], [161]. En este apartado se han seleccionado los ensayos de Temperatura Crítica de Picadura, (CPT: *Critical Pitting Temperature*), mediante ensayos de inmersión, y de determinación del potencial de picadura (E_p), mediante ensayos electroquímicos, con el objetivo de determinar cómo la fase σ influye en la resistencia a corrosión por picaduras del acero SDSS UNS S32760 objeto de estudio.

En el año 2014 se publicaron en el Congreso de Eurocorr [162] los primeros resultados de esta Tesis Doctoral, relacionados con la influencia de la fase σ en la resistencia a corrosión por picaduras del acero SDSS UNS S32760. Este trabajo, publicado con anterioridad, se ha completado en esta Tesis Doctoral ampliando el rango de muestras con bajos porcentajes de fase sigma, aportación trascendente al existir pocos estudios reportados en la literatura científica. Los resultados más relevantes obtenidos así como un análisis pormenorizado de los mismos se presentan a continuación.

4.5.1. Método de inmersión para determinar la Temperatura Crítica de Picadura (CPT)

La determinación de la CPT es un método muy común usado por numerosos autores para la determinación de la resistencia a corrosión por picaduras del material [4], [28], [94], [163].

En la Tabla 4. 19 se observan los resultados obtenidos tras el empleo de este ensayo sobre las diferentes muestras del acero SDSS UNS S32760 estudiado, y haciendo mención a los porcentajes volumétricos de fase σ precipitados en la microestructura.

Tabla 4. 19. Relación entre fase sigma precipitada y Temperatura Crítica de Picadura, CPT, en el acero SDSS UNS S32760

Muestra	% Fase Sigma	CPT (°C)
ER	0	80
M13	0,06	70
M14	0,14	50
M15	0,22	40
M16	0,52	40
M17	1,19	40
M21	5,18	< 22
M25	18,62	< 22

El valor mínimo de temperatura del ensayo ha sido la temperatura ambiente del laboratorio (22°C). Las muestras con alto porcentaje de fase σ (tanto la muestra M21 con un 5,18% de fase σ como la muestra M25 con un 18,62%) han presentado picaduras a la temperatura de laboratorio, por lo que se marca el valor de CPT inferior a 22°C.

En la Figura 4. 91 se recogen los datos de la Tabla 4. 19, señalando con una línea roja el límite de la temperatura ambiente que delimita el ensayo. En la Figura 4. 92 se presentan los datos obtenidos para el rango de muy bajos/bajos porcentajes de fase σ (del 0% al 1,19%), destacándose que entre los porcentajes de 0,22% y 1,19% de fase σ la CPT se mantiene constante, a 40°C, mientras que para porcentajes menores la CPT iba cayendo gradualmente desde los 80°C de la muestra ER a los 50°C de la muestra M14.

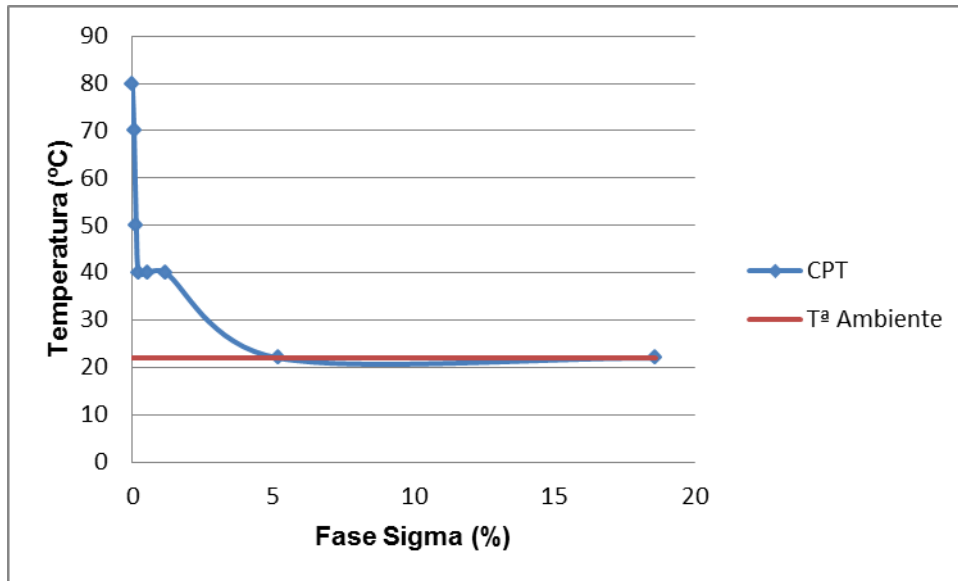


Figura 4. 91. Temperatura Crítica de Picadura en función del porcentaje de fase σ

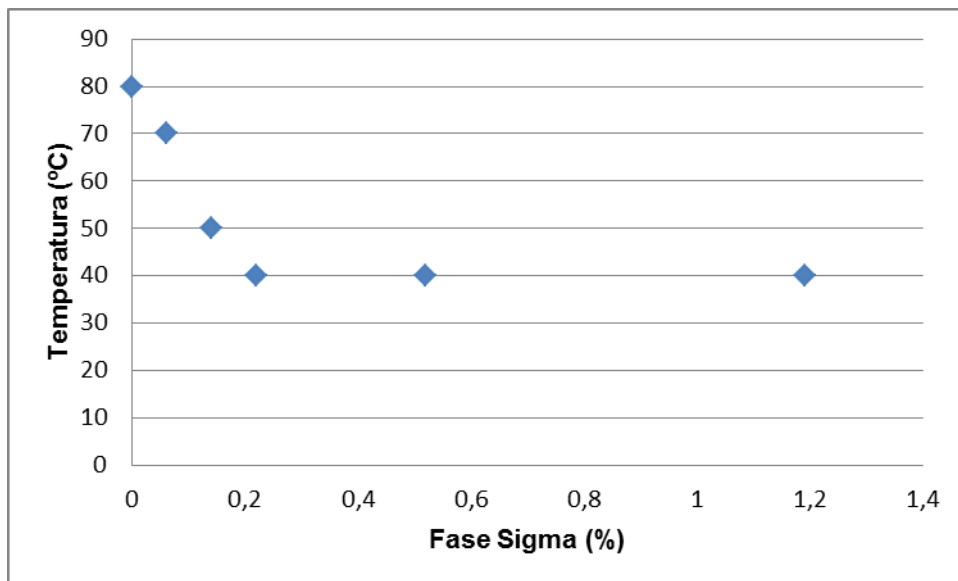
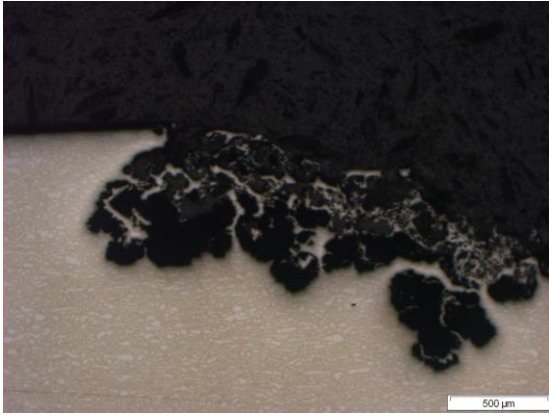
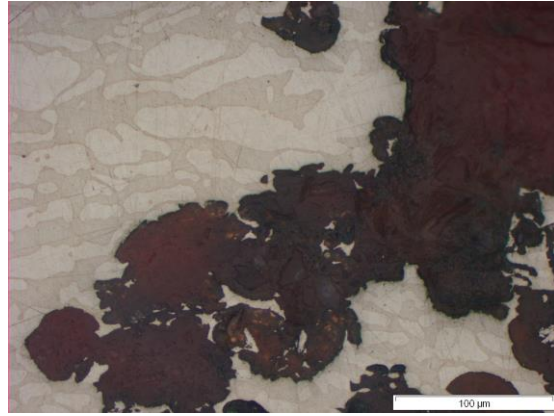


Figura 4. 92. Temperatura Crítica de Picadura en función del porcentaje de fase σ : Rango de bajos porcentajes de fase σ

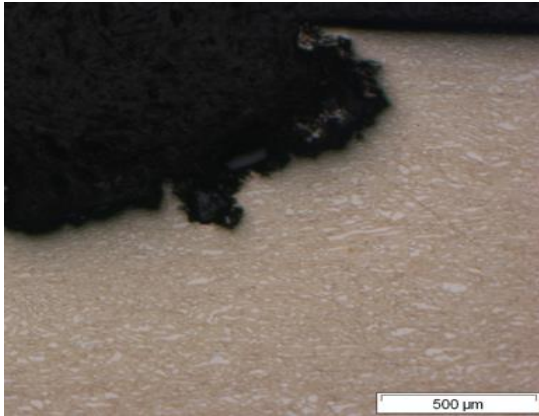
A continuación, en la Figura 4. 93 se pueden observar las micrográficas de los cortes en las secciones transversales realizados sobre las picaduras de formadas en cada muestra.



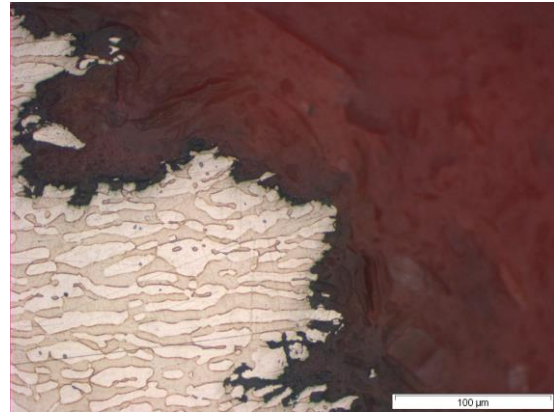
a) Picadura en ST (0% fase σ)



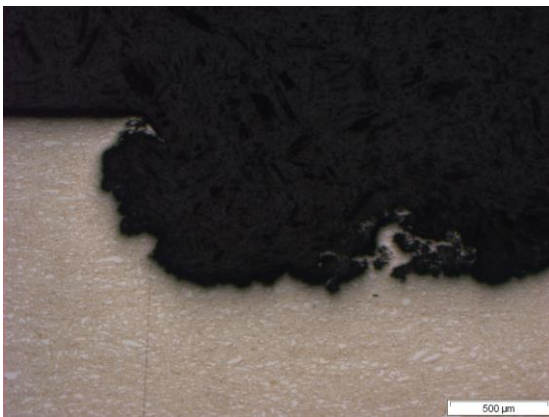
b) Picadura en ST (0% fase σ)



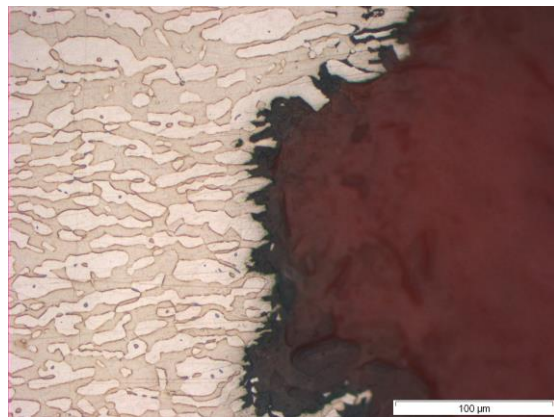
c) Picadura en M13 (0,06% fase σ)



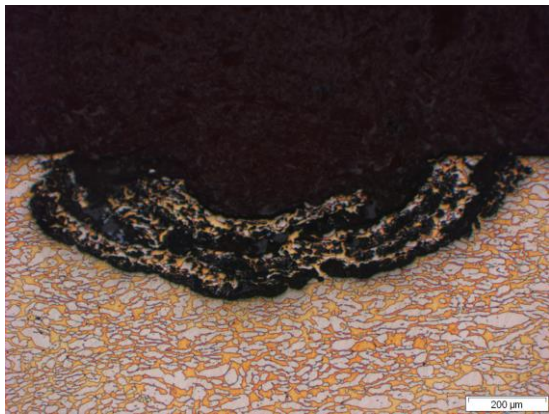
d) Picadura en M13 (0,06% fase σ)



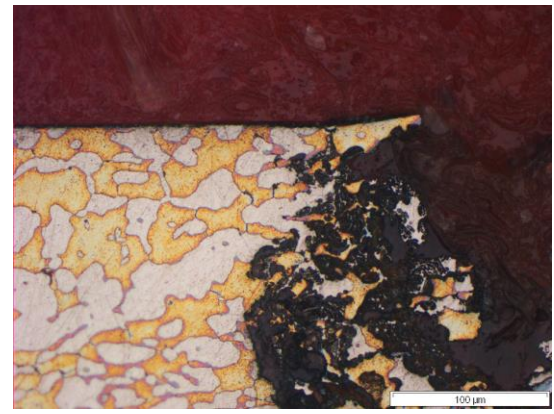
e) Picadura en M14 (0,14% fase σ)



f) Picadura en M14 (0,14% fase σ)



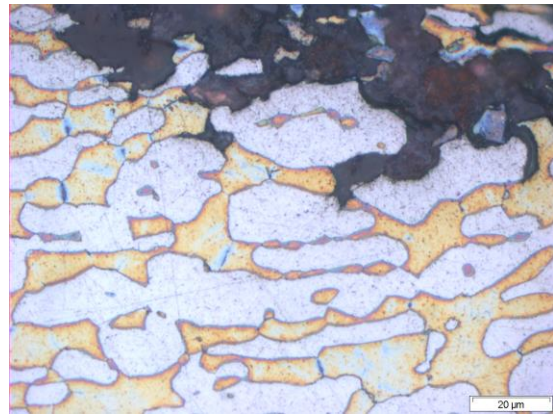
g) Picadura en M15 (0,22% fase σ)



h) Picadura en M15 (0,22% fase σ)



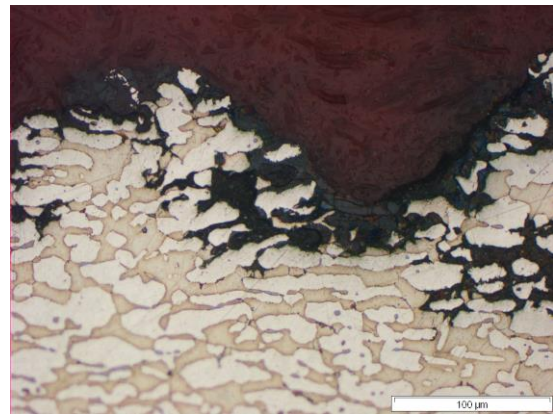
i) Picadura en M16 (0,52% fase σ)



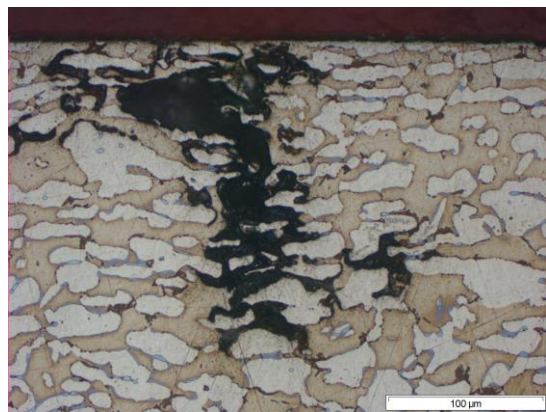
j) Picadura en M16 (0,52% fase σ)



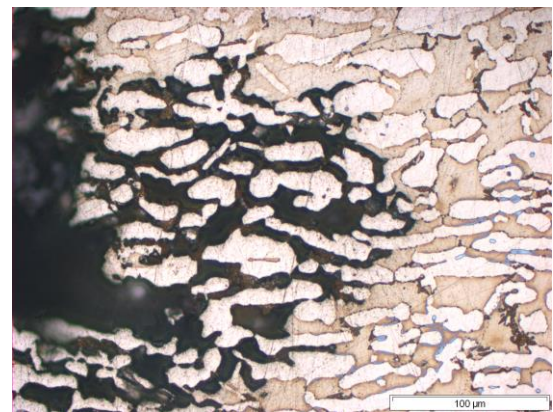
k) Picadura en M17 (1,19% fase σ)



l) Picadura en M17 (1,19% fase σ)



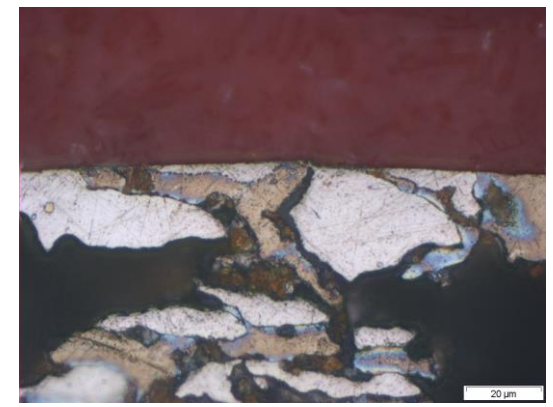
m) Picadura en M21 (5,18% fase σ)



n) Picadura en M21 (5,18% fase σ)



o) Picadura en M25 (18,62% fase σ)



p) Picadura en M25 (18,62% fase σ)

Figura 4. 93. Análisis metalográfico de las picaduras tras ensayo CPT

Como se puede observar en las micrografías a) y b) de la Figura 4. 93 en la muestra en estado de recepción, no se observa un ataque selectivo en ninguna de las fases en el avance de la picadura. Sin embargo, al aumentar el porcentaje de la fase sigma en la microestructura, se puede observar cómo el avance de la picadura progresa preferencialmente a través de la fase ferrita.

En las micrografías c) y d) correspondientes a la muestra M13 (0,06% fase σ); y las micrografías e) y f) correspondientes a la muestra M14 (0,14% fase σ), se observa que la corrosión tiende a comenzar su avance a través de la fase ferrita. Este hecho se muestra más claramente en las micrografías g-l), correspondientes a las muestras M15 (0,22% fase σ), M16 (0,52% fase σ) y M17 (1,19% fase σ), en donde la progresión de la corrosión se da claramente a lo largo de la fase ferrita. En las muestras con alto porcentaje de fase σ en a microestructura, M21 y M 25, con 5,18% y 18,62% respectivamente, el ataque selectivo sobre la fase ferrita es total, observándose islotes de austenita sin atacar rodeados de una fase ferrita totalmente consumida por el avance de la picadura (micrografías m-p).

Esta predominancia del avance de la picadura en la fase ferrita había sido observada en estudios previos [63], [67]. B. Deng et al. [31] concluyeron tras su estudio sobre el efecto de los ciclos térmicos sobre un acero DSS UNS S31803 (2205), que las picaduras nuclean de forma preferencial en la austenita en muestras sometidas a envejecimiento térmico a temperaturas inferiores a 600°C, mientras que en las muestras sometidas a ciclos térmicos superiores a 600°C, rango de precipitación de la fase σ , la corrosión por picaduras se iniciaba en la ferrita, alrededor de los precipitados formados.

Por otro lado, M. Hoseinpoor et al. [163] demostraron mediante el análisis de la CPT que las picaduras en un DSS 2205 no sometido a envejecimiento en horno (sin fases secundarias precipitadas) tienen tendencia a formarse en la fase austenita, debido a la menor resistencia a la corrosión por ataque localizado de esta fase en comparación con la ferrita.

Sin embargo, la presencia de fases secundarias cambia esta apreciación previa de M. Hoseinpoor. La formación de la fase sigma genera zonas con reducción de cromo y molibdeno en la ferrita, más rica que la austenita en estos

elementos. Estas zonas presentan menor resistencia a la corrosión, siendo más sensibles al ataque químico, tal y cómo han señalado previamente otros autores [28]. La picadura comienza a avanzar por estas zonas, consumiendo la fase ferrita, de forma más rápida y acentuada conforme se incrementa el porcentaje de fase σ en la microestructura del acero, tal como se ha demostrado en este estudio.

Cabe destacar que los resultados de CPT obtenidos, demuestran la alta sensibilidad de este ensayo a la presencia de fase σ en la microestructura del material. La muestra en estado de recepción, ER, ha presentado un valor de CPT de 80°C, coincidente con el obtenido por J. Nilsson y A. Wilson [5]. en estudios previos realizados con chapa de acero SDSS SAF 2507.

En la muestra M13, con un 0,06% de fase σ , ya se ha observado una disminución de la CPT de 10°C respecto a la muestra ER, mientras que, en la muestra M14, con un 0,14%, el valor de CPT ha sido de 50°C, es decir, una reducción severa de 30°C respecto al valor del material sin fase σ . Estos valores representan una reducción en la CPT del 12,5% en la muestra M13 y del 37,5% en la muestra M14. Entre el 0,22% y el 1,19% de fase σ , se observa que el valor de CPT no varía, manteniéndose en 40°C, lo que supone una reducción del 50% del valor obtenido en la CPT en el acero SDSS UNS S32760 en estado de recepción, ER. Las micrográficas de la sección transversal a la picadura en estas muestras revelan una progresión clara de la corrosión a través de la fase ferrita.

Para altos porcentajes de fase σ , de 5,18% a 18,62%, el valor de CPT disminuye bruscamente por debajo de la temperatura ambiente (22°C), demostrando claramente lo perjudicial de la presencia de elevados porcentajes de esta fase en los aceros SDSS en su resistencia a corrosión por picaduras. En estudios previos [5], [20], [28], [96] ya se había detectado la llamada sensibilización o “sensitización” de los aceros DSS, con la precipitación de fases secundarias, provocando una reducción de la CPT.

La Tabla 4. 20 recoge un resumen de los ensayos realizados y las observaciones recogidas sobre el avance de la picadura en cada una de las muestras.

Tabla 4. 20. Tabla resumen de los ensayos CPT realizados

Muestras (%fase σ)		CPT (°C)	Observaciones
Estado de recepción	ER (0%)	80	En la progresión de la picadura no se observa un ataque selectivo sobre austenita o ferrita
Muy bajos % de fase sigma (<0,5%)	M13 (0,06)	70	Se reduce el valor de CPT en un 12,5%; el avance de la picadura tiende a producirse a través de la ferrita (sólo ligeramente perceptible)
	M14 (0,14)	50	Se reduce el valor de CPT en un 37,5%; el avance de la picadura tiende a producirse a través de la ferrita (sólo ligeramente perceptible)
	M15 (0,22)	40	Se reduce el valor de CPT en un 50%; avance claro de la picadura a través de la ferrita
Bajos % de fase sigma (0,5-1%)	M16 (0,52)	40	Se mantiene la reducción del valor de CPT en un 50%; avance claro de la picadura a través de la ferrita
	M17 (1,19)	40	Se mantiene la reducción del valor de CPT en un 50%; avance claro de la picadura a través de la ferrita
Altos % de fase sigma (>5%)	M21 (5,18)	<22	Reducción catastrófica del valor de CPT; ataque selectivo de la fase ferrita
	M25 (18,62)	<22	Reducción catastrófica del valor de CPT; ataque selectivo de la fase ferrita

Los resultados obtenidos con la disolución a estudio (FeCl_3+HCl) han demostrado que el método empleado es una excelente herramienta para la determinación de la fase σ en el SDSS UNS S32760 incluso para muy bajos porcentajes de ésta. Para una correcta ejecución de los ensayos, han de tenerse especial cuidado en cuenta las diversas variables que afectan a la CPT, estudiadas por diversos autores, como son la concentración de la disolución empleada [94] o la rugosidad de la probeta a estudio [4], puesto que un cambio en las condiciones del ensayo puede dar lugar a resultados que pueden inducir a error en la interpretación.

4.5.2. Método electroquímico

La norma ASTM G-61 describe un método dentro del ámbito de la corrosión electroquímica basado en la polarización potenciodinámica cíclica. Éste método nos da información sobre el potencial de picadura del material, así como del comportamiento de la capa pasiva, mediante el potencial de repasivación.

Los factores principales que afectan a la corrosión por picaduras de un material son la temperatura, variable analizada en el apartado anterior con la determinación de la CPT, la concentración de iones agresivos en el electrolito, y el pH. Los tubos de acero inoxidable superdúplex se emplean comúnmente en la industria química y petroquímica, con y sin costura, teniendo que resistir ambientes muy agresivos [43], [44].

En este apartado se ha seleccionado el pH como variable para analizar el comportamiento del material objeto de estudio, con diferentes porcentajes de fase σ . Se ha decidido tomar como referencia el grado de acidificación del medio, empleando de referencia una solución de agua destilada con un 5% de NaCl. Para la modificación del pH de la solución se han realizado adiciones de ácido clorhídrico (HCl), por tratarse de un ácido no oxidante. Los agentes oxidantes en un ambiente con presencia de cloruros, son extremadamente dañinos, pudiendo provocar corrosión localizada [98]. Sin embargo su acción también puede provocar la formación de películas de óxido protectoras en la superficie del metal, de forma que se establece una lucha entre la capacidad oxidante del ácido y sus propiedades ácidas. Para evitar estas reacciones

complejas se ha empleado un ácido no oxidante.

Las disoluciones empleadas en este estudio han sido las siguientes:

A) Disolución pH = 6,05

95 g H₂O destilada, 5 g NaCl, sin adición de HCl

B) Disolución pH = 4,04

95 ml H₂O destilada, 5 g NaCl, con adición de HCl (37%)

C) Disolución pH = 1,00

95 ml H₂O destilada, 5 g NaCl, con adición de HCl (37%)

En la Tabla 4. 21 se recogen los resultados de potencial de picadura (Ep) y potencial de repasivación (Er) en función del porcentaje de fase σ en la microestructura de las muestras estudiadas, obtenidos en el ensayo con disolución a pH = 6.

Tabla 4. 21. Valores de potencial de picadura (Ep) y potencial de repasivación (Er) en función del porcentaje de fase σ precipitado en el SDSS UNS S32760 en una disolución con NaCl al 5% (pH=6)

Referencia	Fase σ (%)	Er (V)	Ep (V)
ER	0	0,914	1,033
M13	0,06	0,922	1,024
M14	0,14	0,924	1,023
M15	0,22	0,940	1,059
M16	0,52	0,959	1,062
M17	1,19	0,912	1,037
M21	5,18	0,937	1,034
M25	18,62	-0,169	0,961

En la Figura 4. 94 se recoge una comparativa de las curvas potenciodinámicas cíclicas obtenidas en el ensayo de corrosión electroquímica con pH = 6. En la Figura 4. 95 se recogen estas mismas curvas con los datos de intensidad en escala logarítmica, que permite distinguir las curvas de forma más clara en el intervalo entre el comienzo del ensayo y el potencial de picadura.

En la Figura 4. 96 se muestran las micrografías obtenidas mediante lupa-microscopio de la superficie de las probetas con diferentes porcentajes de fase σ sometidas a ensayo con la disolución a pH = 6.

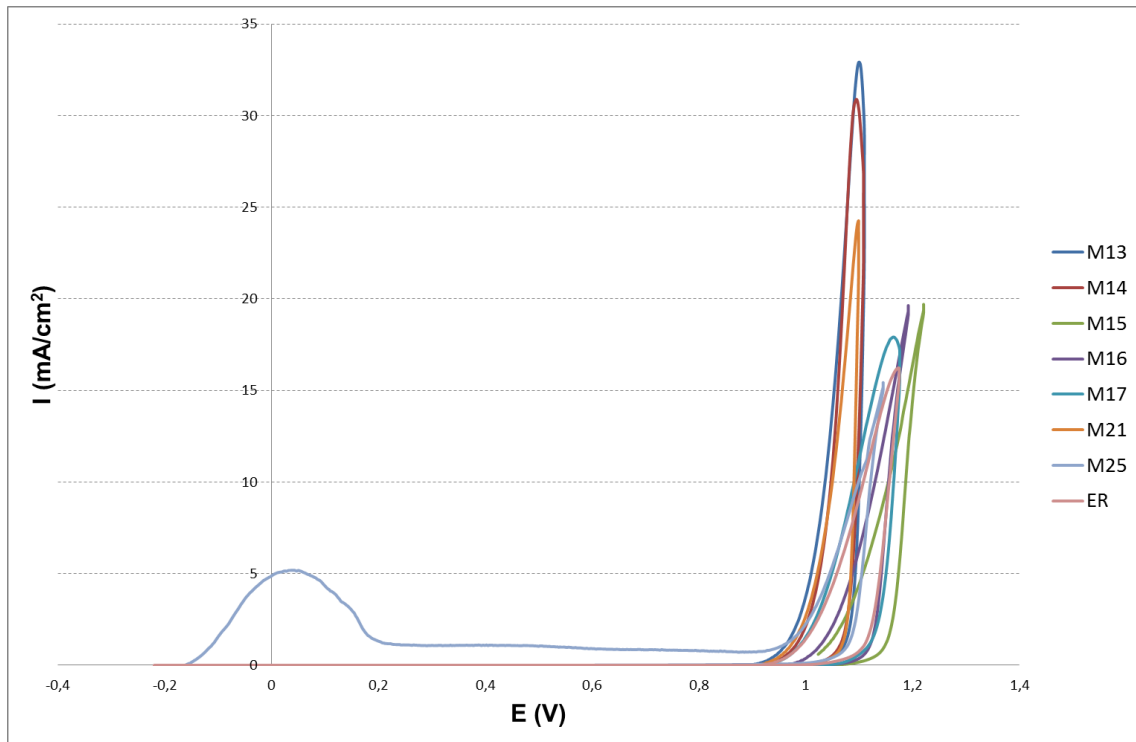


Figura 4. 94. Curvas potenciodinámicas cíclicas obtenidas sobre las muestras a estudio en disolución de 5% de NaCl en agua destilada (pH=6)

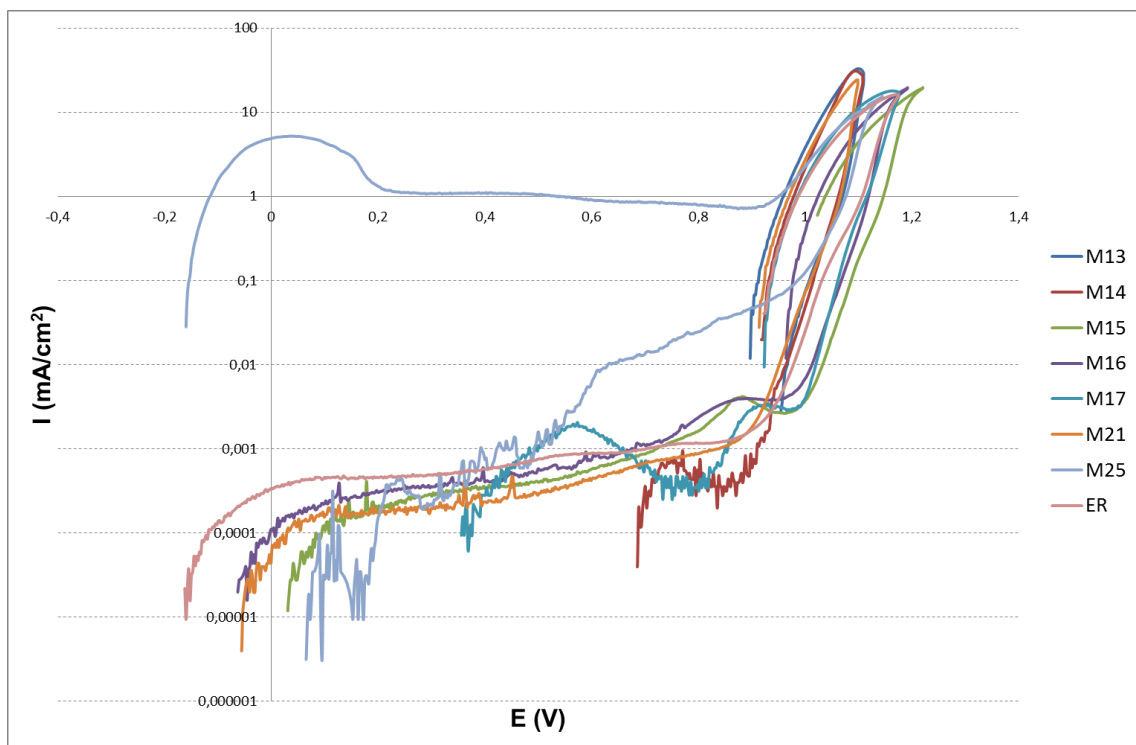
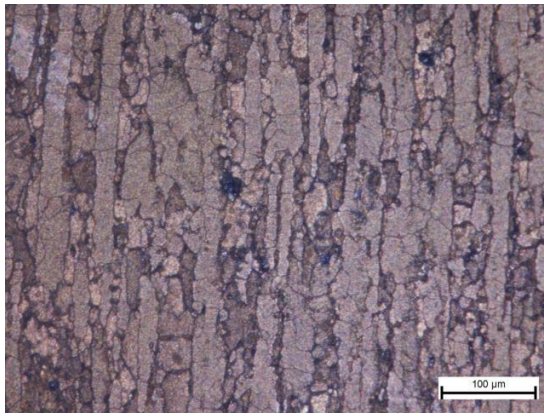
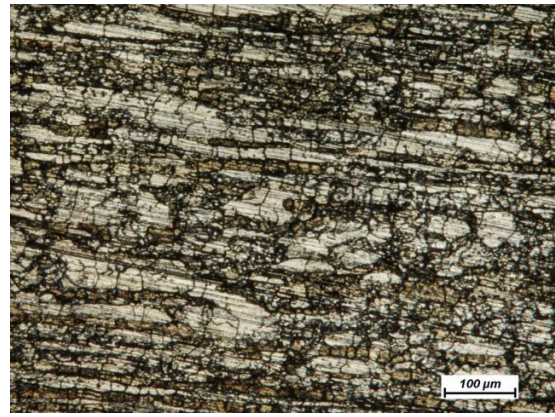


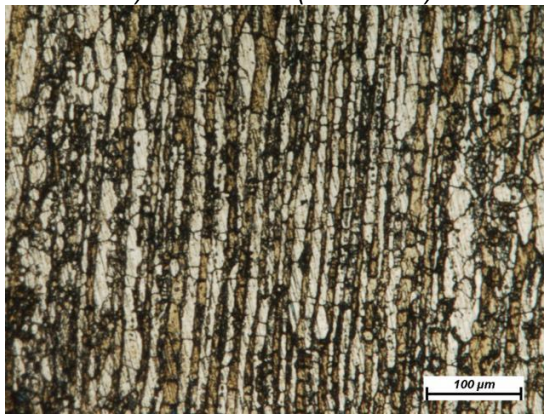
Figura 4. 95. Curvas potenciodinámicas cíclicas obtenidas sobre las muestras a estudio en disolución de 5% de NaCl en agua destilada (pH=6).



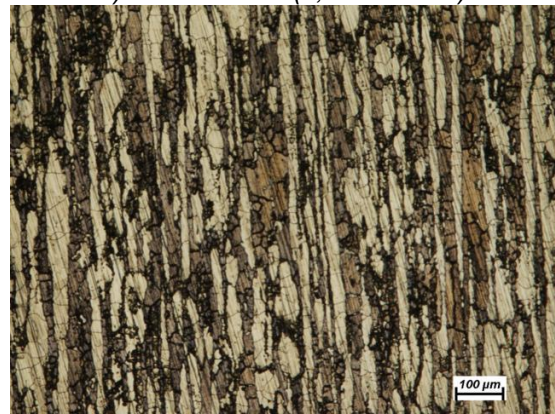
a) Muestra ST (0% fase σ)



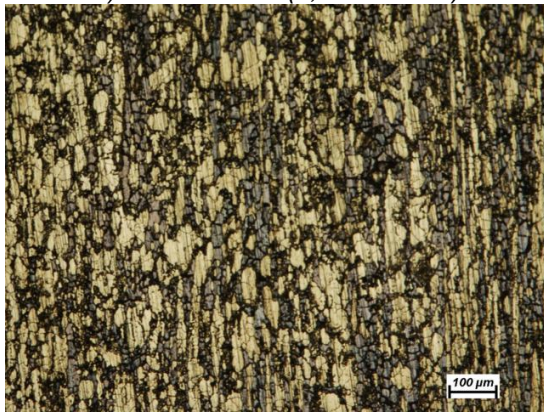
b) Muestra M13 (0,06% fase σ)



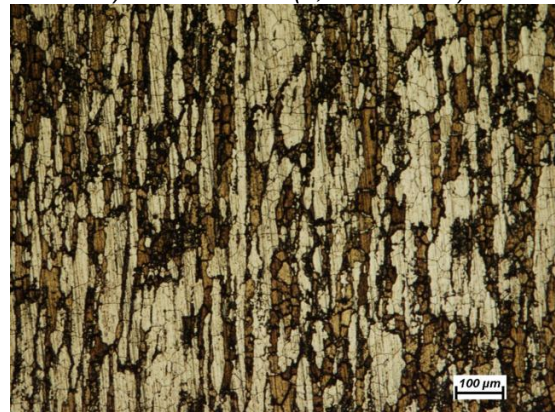
c) Muestra M14 (0,14% fase σ)



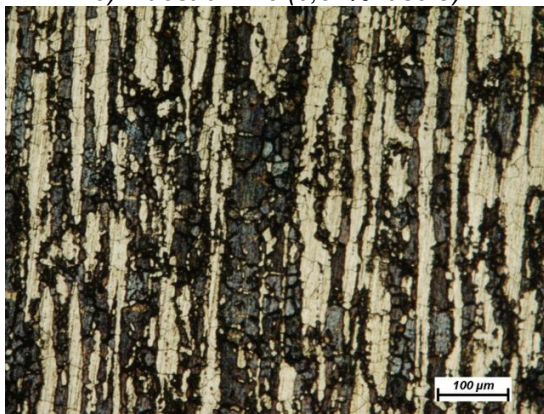
d) Muestra M15 (0,22% fase σ)



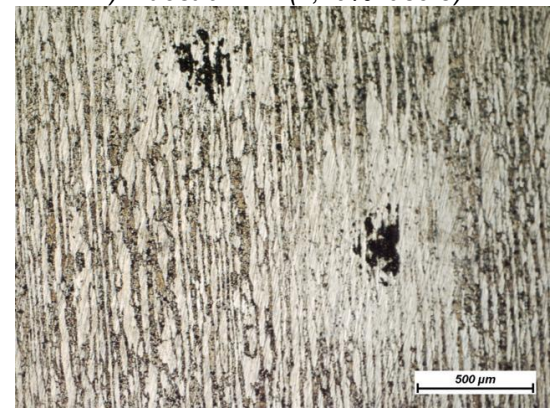
e) Muestra M16 (0,52% fase σ)



f) Muestra M17 (1,19% fase σ)



g) Muestra M21 (5,18% fase σ)

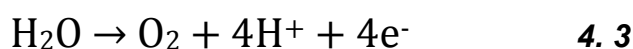


h) Muestra M25 (18,62% fase σ)

Figura 4. 96. Micrografías de la superficie de las distintas muestras tras ensayo a pH = 6

Como muestran los datos de la Tabla 4. 21 los valores de E_p se sitúan en la región de transpasivación. Este dato indica que el aumento de la intensidad observado no se debe necesariamente a la formación de una picadura en el material, sino que puede estar relacionado con la reacción de oxidación del agua característica de estos elevados potenciales (es decir, la liberación de oxígeno puede estar enmascarando resultados), u otros fenómenos [7], [76], [164], [165]. La formación de oxígeno que se da en la zona transpasiva puede incrementar la densidad de corriente total, generando burbujas de oxígeno en la superficie de la probeta a estudio, rompiendo la capa pasiva [166].

Esta generación de oxígeno viene dada por la reacción:



Por ello, además del análisis de la curva potenciodinámica es necesario evaluar también la superficie de las muestras mediante análisis en microscopio óptico, con el objetivo de detectar la presencia de picaduras.

En la Figura 4. 96, micrografías a-g (correspondientes a las muestras ER a M21, desde 0% a 5,18% de fase σ) se puede observar cómo se ha producido un ataque selectivo sobre la fase ferrita, más pronunciado en la muestra con un 5,18% de fase σ , pero no se desarrollan picaduras en el material. Sin embargo, en la muestra M25 (micrografía h), con un 18,62% de fase σ , se observan picaduras de unos 200 μm de diámetro. Estas picaduras se inician en la fase ferrita, aumentando de tamaño y avanzando posteriormente también por la fase austenita.

En la curva potenciodinámica cíclica correspondiente a esta muestra M25 se observa un E_p ligeramente inferior al del resto de muestras (0,961 V), pero también un bajísimo potencial de repasivación (-0,169V), indicando que la capa pasiva del material no es capaz de regenerarse tras la aparición de las picaduras. Asimismo, se observa un aumento de la intensidad de corriente a bajos potenciales durante la inversión del barrido de potencial en la muestra, hecho que se ha interpretado como una reactivación de las picaduras, que coincidiría con el aumento de intensidad que se observa. Este fenómeno probablemente se deba a que el elevado porcentaje de fase σ en el material provoca que se formen nuevas picaduras dentro de la propia picadura ya

existente, reactivándose el proceso de formación de picadura a un potencial notablemente más bajo que el E_p observado en un principio.

El análisis combinado de las curvas potenciodinámicas cíclicas y el análisis superficial del material mediante microscopio óptico ayuda a concluir que el material no presenta picaduras a valores iguales o inferiores al 5,18% de fase σ en la microestructura. Sólo a partir de muy alto porcentaje de fase σ (18,62%) se ha observado la presencia de picaduras. En este caso, el potencial de repasivación (E_r) es muy bajo, indicando que la capa pasiva no será capaz de regenerarse, y por lo tanto las picaduras podrían progresar en el material hasta producir un fallo catastrófico (como perforar el tubo de SDSS UNS S32760). Asimismo, se ha visto cómo se producen reactivaciones de las picaduras en el material, a potenciales inferiores al E_p observado inicialmente.

En la Tabla 4. 22 se recogen los resultados de potencial de picadura (E_p) y potencial de repasivación (E_r) en función del porcentaje de fase σ en la microestructura de las muestras estudiadas, obtenidos en el ensayo con disolución a pH = 4.

Tabla 4. 22. Valores de potencial de picadura (E_p) y potencial de repasivación (E_r) en función del porcentaje de fase σ precipitado en el SDSS UNS S32760 a estudio en una disolución con 5%NaCl en agua destilada, con adición de HCl y pH = 4

Referencia	Fase σ (%)	E_r (V)	E_p (V)
ER	0	0,967	1,077
M13	0,06	0,959	1,079
M14	0,14	0,960	1,090
M15	0,22	0,959	1,078
M16	0,52	0,951	1,044
M17	1,19	0,965	1,073
M21	5,18	0,960	1,075
M25	18,62	-0,132	0,767

En la Figura 4. 97 se recoge una comparativa de las curvas potenciodinámicas cíclicas obtenidas en el ensayo de corrosión electroquímica con pH = 4. En la Figura 4. 98 se recogen estas mismas curvas con los datos de intensidad en escala logarítmica, que permite distinguir las curvas de forma más clara en el intervalo entre el comienzo del ensayo y el potencial de picadura.

En la Figura 4. 99 se muestran las microfotografías obtenidas mediante lupa-microscopio de la superficie de las probetas con diferentes porcentajes de fase σ sometidas a ensayo con la disolución a pH = 4.

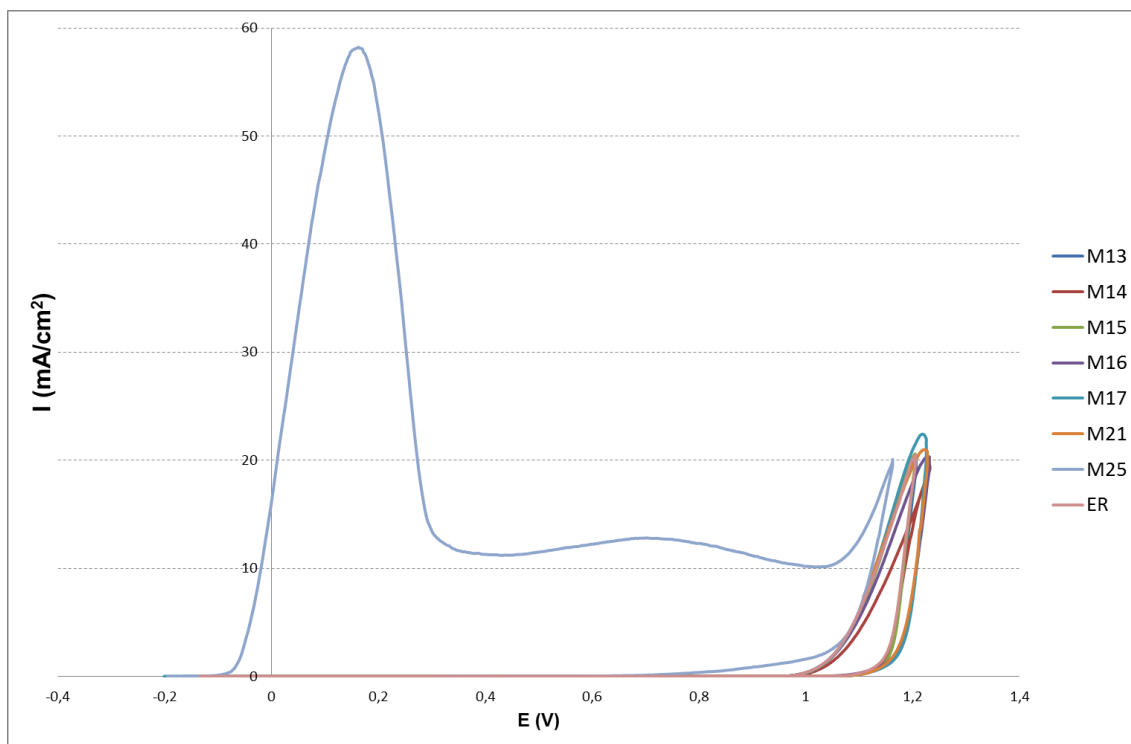


Figura 4. 97. Curvas potenciodinámicas cíclicas obtenidas sobre las muestras a estudio en disolución de 5% de NaCl en agua destilada (con adición de HCl hasta pH=4)

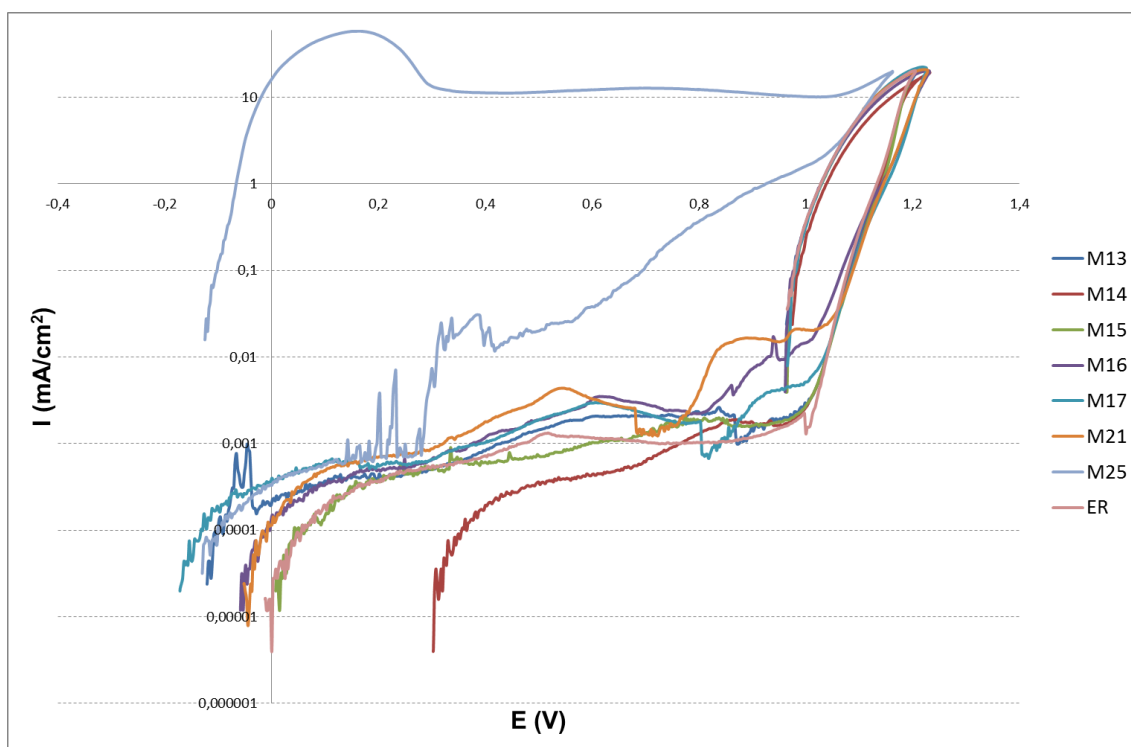


Figura 4. 98. Curvas potenciodinámicas cíclicas obtenidas sobre las muestras a estudio en disolución de 5% de NaCl en agua destilada (con adición de HCl hasta pH=4)

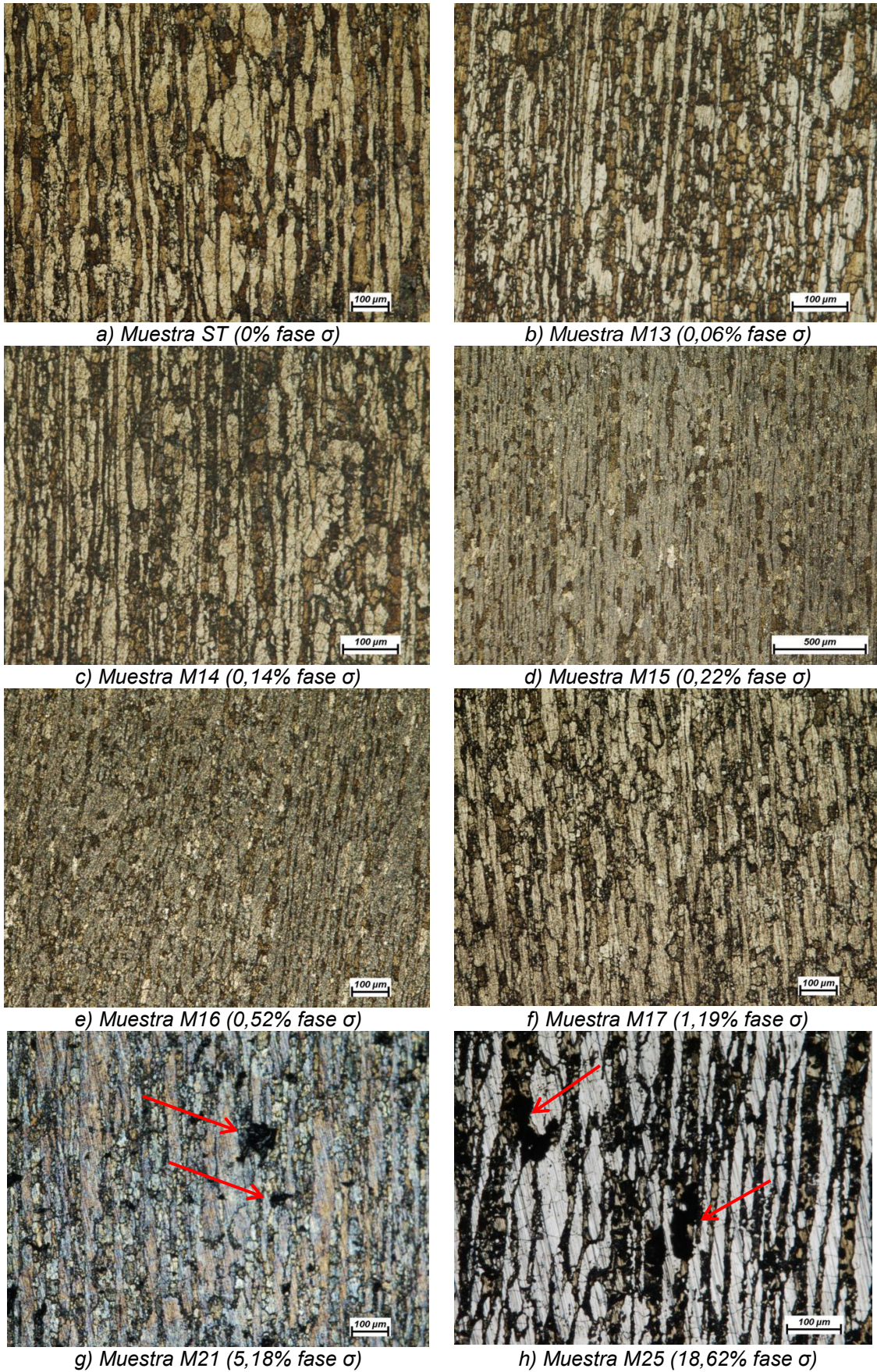


Figura 4. 99. Micrografías de la superficie de las distintas muestras tras ensayo a pH 4

En la Tabla 4. 22 se muestra cómo en el ensayo realizado con la disolución a $\text{pH} = 4$, tanto los valores de E_p como los de E_r se sitúan también en la región de transpasivación.

La Figura 4. 99 muestra como en las micrografías a-f (correspondientes a las muestras ER a M17, desde 0% a 1,19% de fase σ) se produce un ataque selectivo sobre la fase ferrita, pero sin desarrollarse picaduras en el material. Sin embargo, en la micrografía g (muestra M21, con un 5,18% de fase σ), se observan picaduras de unas 80 μm de diámetro en la fase ferrita, y en la micrografía h (muestra M25, con un 18,62% de fase σ), se observan picaduras de unas 100 μm de diámetro, también ubicadas en la fase ferrita.

La curva potenciodinámica cíclica correspondiente a la muestra M21 muestra un valor de E_p alto (1,075 V). Aun así, se observa como en el material sí se forman picaduras en la fase ferrita, lo cual indica que la reducción del pH de 6 a $\text{pH} 4$ hace susceptible a la muestra con un 5,18% de fase σ a la corrosión por picaduras, hecho que no sucedía a $\text{pH} 6$. Sin embargo el E_r se mantiene en valores altos (0,960 V). Esta proximidad entre E_p y E_r indica que la capa pasiva es capaz de regenerarse rápidamente tras ser deteriorada [167], protegiendo al material, incluso con estos elevados porcentajes de fase σ .

En la muestra M25 (18,62% de fase σ) destaca una importante caída del valor del E_p (0,767 V, por debajo de los 0,8 V considerados como críticos para la aparición de picaduras [92]) y un bajísimo potencial de repasivación (-0,132V), indicando que la capa pasiva del material no es capaz de regenerarse tras la aparición de las picaduras. Tal y como se observaba en la muestra M25 a $\text{pH} 6$, también se observa un aumento de la intensidad de corriente a bajos potenciales durante la inversión del barrido de potencial en este caso a $\text{pH} 4$, hecho que se ha interpretado como una reactivación de las picaduras. Estas picaduras se dan a gran escala en la fase ferrita del material.

El análisis combinado de las curvas potenciodinámicas cíclicas y el análisis superficial del material mediante microscopio óptico nos ayuda a concluir que el material no presenta picaduras para valores iguales o inferiores al 1,19% de fase σ . Sólo en valores de alto porcentaje de fase σ (5,19% a 18,62%) se ha observado la presencia de picaduras. Para la muestra M21, con 5,19% de fase

σ , el potencial de repasivación (E_r) obtenido presenta un valor alto, indicando que el material es capaz de regenerar su capa pasiva, a pesar del alto porcentaje de fase σ presente. Sin embargo, para la muestra M25, con un 18,62% de fase σ , el potencial de repasivación presenta valores muy bajos, lo cual indica que la capa pasiva no será capaz de regenerarse tras la formación de picaduras, por lo que éstas podrían progresar en el material hasta producir un fallo catastrófico (en este caso perforar el tubo de SDSS UNS S32760). Asimismo, se ha visto cómo se producen reactivaciones de las picaduras en el material, a potenciales inferiores al E_p observado inicialmente en la muestra M25.

En la Tabla 4. 23 se recogen los resultados de potencial de picadura (E_p) y potencial de repasivación (E_r) en función del porcentaje de fase σ en la microestructura de las muestras estudiadas, obtenidos en el ensayo con disolución a pH = 1.

Tabla 4. 23. Valores de potencial de picadura (E_p) y potencial de repasivación (E_r) en función del porcentaje de fase σ precipitado en el SDSS UNS S32760 a estudio en una disolución con 5%NaCl en agua destilada (con adición de HCl hasta pH=1)

Referencia	Fase σ (%)	E_r (V)	E_p (V)
ER	0	0,964	0,950
M13	0,06	0,971	0,954
M14	0,14	0,964	0,953
M15	0,22	0,976	0,952
M16	0,52	0,963	0,935
M17	1,19	0,967	0,932
M21	5,18	0,978	0,964
M25	18,62	-0,093	0,926

En la Figura 4. 100 se recoge una comparativa de las curvas potenciodinámicas cíclicas obtenidas en el ensayo de corrosión electroquímica con pH 1. En la Figura 4. 101 se recogen estas mismas curvas con los datos de intensidad en escala logarítmica, que permite distinguir las curvas de forma más clara en el intervalo entre el comienzo del ensayo y el potencial de picadura.

En la Figura 4. 102 se muestran las micrografías obtenidas mediante lupa-microscopio de la superficie de las probetas con diferentes porcentajes de fase σ sometidas a ensayo con la disolución a pH = 1.

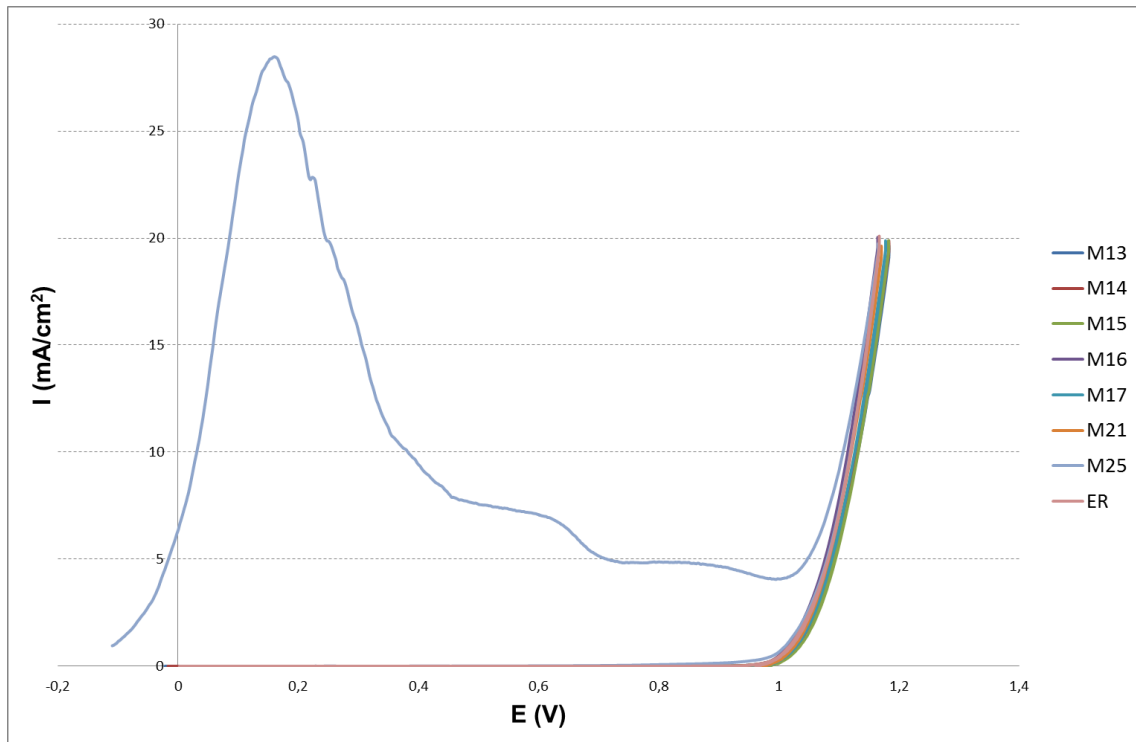


Figura 4. 100. Curvas potenciodinámicas cíclicas obtenidas sobre las muestras a estudio en disolución de 5% de NaCl en agua destilada (con adición de HCl hasta pH=1)

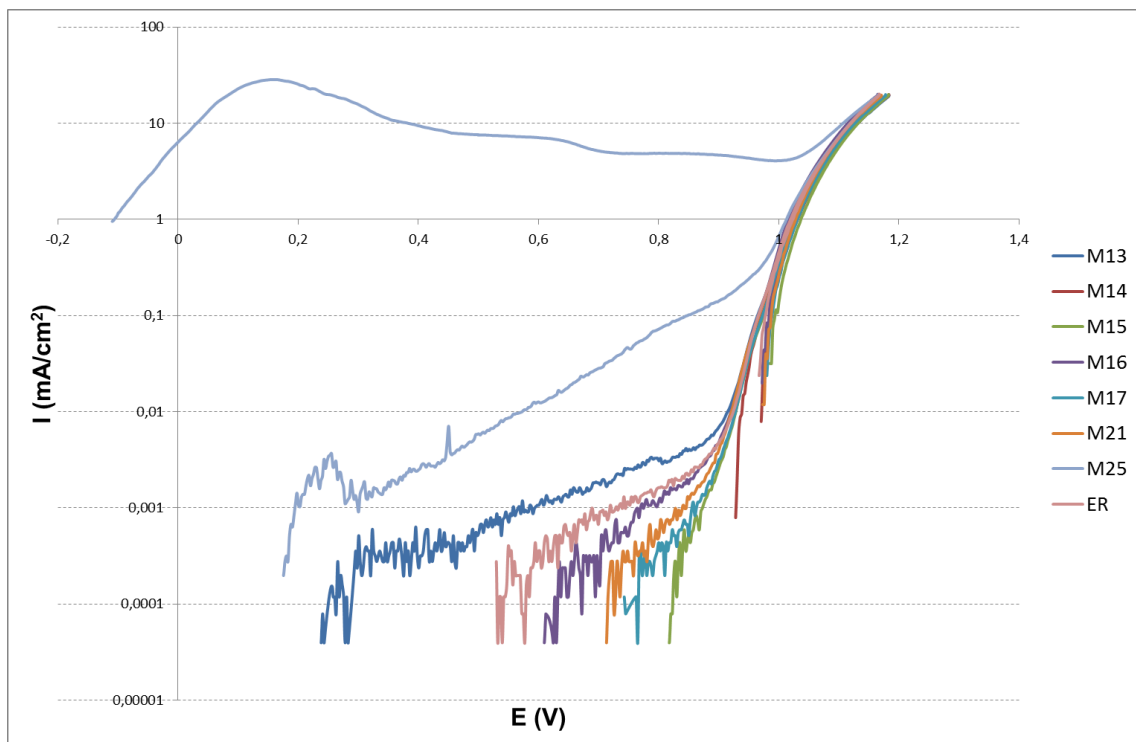


Figura 4. 101. Curvas potenciodinámicas cíclicas obtenidas sobre las muestras a estudio en disolución de 5% de NaCl en agua destilada (con adición de HCl hasta pH=1)

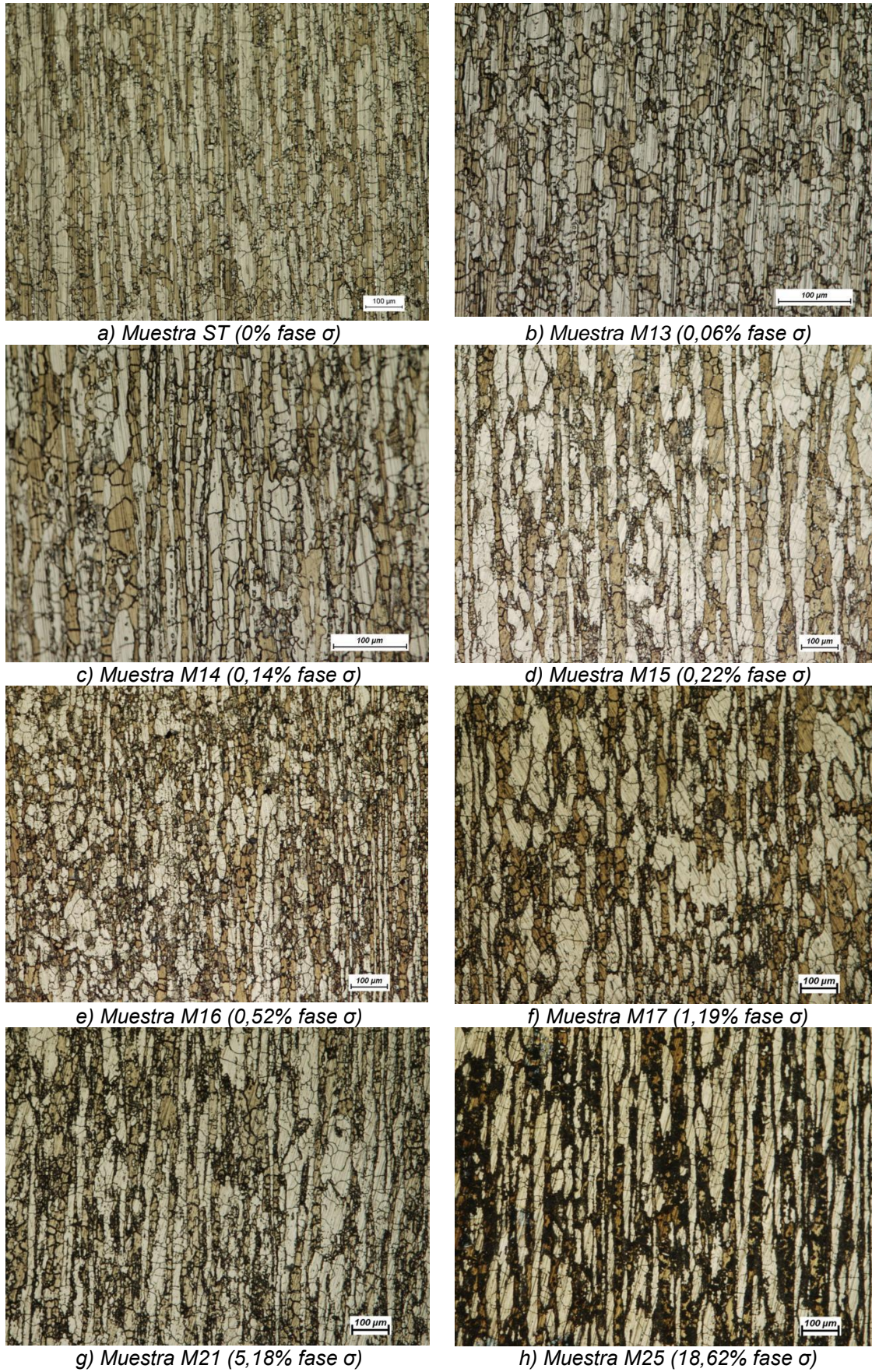


Figura 4. 102. Micrografías de la superficie de las distintas muestras tras ensayo a pH=1

En la Tabla 4. 23 se muestra cómo en el ensayo realizado con la disolución a $\text{pH} = 1$, los valores de E_p obtenidos son inferiores a los valores de E_r . Esto indica que se ha producido un cambio en el tipo de corrosión, generándose un fenómeno de corrosión generalizada en la superficie del material. En la Figura 4. 102, las micrografías a-h muestran cómo el fenómeno afecta de forma selectiva a la fase ferrita en todas las muestras, disolviéndose en mayor medida conforme aumenta el porcentaje de fase σ en la microestructura del material. La muestra M25, con mayor porcentaje de fase σ (18,62%), presenta picaduras interconectadas en la fase ferrita, disolviéndola prácticamente en su totalidad.

Las curvas potenciodinámicas cíclicas de todas las muestras presentan un comportamiento similar, propio de un efecto de corrosión generalizada, excepto en la muestra M25 (18,62% de fase σ), que presenta una tendencia de corrosión selectiva sobre la fase ferrita, formando finalmente multitud de picaduras que progresan en esta fase. Esta muestra presenta un E_p alto (0,926V) similar al resto de muestras, pero una vez más el E_r presenta un valor anormalmente bajo (-0,093V), indicando la imposibilidad de regeneración de la capa pasiva. Además se observa al igual que en los ensayos con $\text{pH}=4$ y $\text{pH}=6$, un aumento de la intensidad de corriente a bajos potenciales durante la inversión del barrido de potencial en la curva potenciodinámica, que se ha interpretado como una reactivación de las picaduras en la muestra M25.

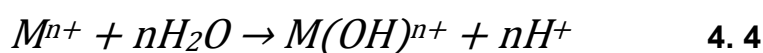
El análisis combinado de las curvas potenciodinámicas cíclicas y el análisis superficial del material mediante la lupa-microscopio óptico nos ayuda a concluir que el material a $\text{pH}=1$ en la solución con 5% de NaCl tiende a presentar un mecanismo de corrosión generalizada, atacando de forma selectiva a la fase ferrita.

Sólo en valores de muy alto porcentaje de fase σ (18,62%) se ha observado la presencia de picaduras. En esta muestra la tendencia a la corrosión generalizada en la fase ferrita termina desarrollando picaduras a lo largo de toda esta fase, consumiendo prácticamente la totalidad de la ferrita de la superficie ensayada. En este caso, la capa pasiva no es capaz de regenerarse, observándose valores muy bajos del potencial de repasivación, lo cual indica

que las picaduras podrían progresar en el material hasta producir un fallo catastrófico. Asimismo, en la muestra M25 (18,62%), se ha visto cómo se producen reactivaciones de las picaduras en el material, a potenciales inferiores al E_p observado inicialmente.

El hecho de que el mecanismo de corrosión observado en los ensayos a $pH=1$, sea la corrosión generalizada, se justifica detallándolo a continuación:

En la formación de picaduras, el interior de éstas presenta un pH inferior al exterior debido a las reacciones que ocurren en el fondo de las mismas, que actúan como regiones anódicas, representadas en la reacción 4. 4 [44], y a la ausencia de una reacción catódica local. Este ambiente ácido, con presencia de cloruros generado en las picaduras, es agresivo para la mayoría de metales y tiende a hacer que la picadura crezca [98].



J. Park y H. Bohni [168], monitorizaron cambios en el pH de picaduras en aceros inoxidable empleando microsensores, observando valores de pH en el interior de las picaduras, entre 2 y 4 para picaduras metaestables y aproximadamente de 2 para picaduras estables. M. Nishimoto et al. [169] registraron una disminución del valor del pH de 3 a 2 en el interior de una corrosión por resquicio, así como un incremento de la concentración de ion cloruro de 0,01 a 0,18M.

El hecho de que en las muestras sometidas a ensayo electroquímico a $pH=1$ se produzca un fenómeno de corrosión generalizada se debe a que, al estar trabajando a este pH tan bajo, éste ya es inferior al que se generaría en el interior de una picadura, por lo que el mecanismo de corrosión tiende a una corrosión generalizada del material, y no a la formación de picaduras.

Como conclusión general, se destaca que la fase ferrita presenta una mayor tendencia a la disolución o corrosión selectiva en todos los pH estudiados, comportándose como zona anódica, siendo región preferencial de ataque. Esta tendencia se relaciona una vez más con la pérdida de Cr y Mo en la fase ferrita debido a la formación de la fase σ . La fase σ precipita provocando una disminución del porcentaje de estos elementos en las zonas colindantes, reduciendo su resistencia a la corrosión localizada, teoría expuesta por numerosos autores en trabajos previos [4], [75], [82], [170]. En esta teoría se presume que las partículas de fase σ y otras fases secundarias se comportan como cátodos. De esta forma, se tiende a la disolución de las zonas que pierden los elementos que confieren la propiedad de inoxidable a los aceros inoxidables, y que se comportan como ánodos, constituyéndose un proceso de corrosión galvánica [167].

Como resumen general se destaca que el acero SDSS UNS S32760 en contacto con la disolución de NaCl al 5% en agua destilada, con distintas adiciones de HCl para modificar su pH, ha presentado los siguientes comportamientos:

- A pH=6 los ensayos realizados muestran una tendencia del material a la corrosión localizada por picaduras, pero sólo para altos porcentajes de fase σ (18,62%), con tendencia a su aparición en la fase ferrita.
- A pH=4 los ensayos muestran la tendencia a la formación de picaduras a partir de porcentajes fase σ menores (5,18%), con tendencia a su formación en la fase ferrita.
- A pH=1 el mecanismo de corrosión cambia, con una tendencia en todas las muestras a la corrosión generalizada. Esta es una corrosión selectiva sobre la fase ferrita que, para porcentajes de fase σ muy elevados (18,62%), tiene tendencia a formar picaduras por toda la fase ferrita, prácticamente consumiéndola, sin permitir la regeneración de la capa pasiva.

La Tabla 4. 24 recoge el resumen de resultados obtenidos.

Tabla 4. 24. Resumen de resultados obtenidos en los ensayos de corrosión electroquímicos

Muestras (%fase σ)		Tipo de corrosión observada		
		pH=6	pH=4	pH=1
Estado de recepción	ER (0%)	X	X	X
Muy bajos % de fase sigma (<0,5%)	M13 (0,06)	X	X	X
	M14 (0,14)	X	X	X
	M15 (0,22)	X	X	X
Bajos % de fase sigma (0,5-1%)	M16 (0,52)	X	X	X
	M17 (1,19)	X	X	X
Altos % de fase sigma (>5%)	M21 (5,18)	X	CL	X
	M25 (18,62)	CL	CL	CS

X: Sólo se observan indicios de corrosión superficial

CL: Corrosión Localizada (Picaduras)

CS: Corrosión Selectiva de la fase ferrita

Los resultados obtenidos en los que no se aprecia presencia de picaduras pero sí una corrosión selectiva de la fase ferrita en las muestras irían acordes a los observados por E. Bettini et al. [105], que observaron cómo en un acero SDSS 2507 con presencia de nanopartículas de nitruros dispersos en la fase ferrita y bajos porcentajes de fase σ , no se generaba presencia de picaduras. En los resultados obtenidos el potencial de picadura se situaba en la región transpasiva, sobre los 1,2 V, observándose la disolución de la fase ferrita.

Asimismo, los resultados de reducción del potencial de picadura y repasivación para altos porcentajes de fase σ van acorde a los obtenidos por otros autores [167].

Los resultados obtenidos muestran similitudes a los observados anteriormente en el trabajo realizado en la fase previa a esta Tesis Doctoral, realizado sobre chapa de acero SDSS UNS S32750 [33]. En los ensayos realizados a pH=6 las muestras con elevado porcentaje de fase σ presentaban el mismo problema de repasivación que el observado en la muestra con alto porcentaje de fase σ (18,62%) en este estudio. Se observó asimismo un aumento de la intensidad de corriente a bajos potenciales durante la inversión del barrido de potencial, debido a la reactivación de picaduras. Sin embargo, en el trabajo presentado

en el congreso Eurocorr 2014 [162], realizado con la misma muestra de tubo UNS S32760 y a pH=6, se observó también este comportamiento en la muestra M21 (de 5,18% de fase σ). Esto se achaca a la diferencia de preparación de la muestra. Mientras que en estas muestras el tubo se ha rectificado con refrigeración y pulido para hacer el ensayo, en las muestras que fueron ensayadas previamente para el congreso Eurocorr 2014, el tubo presentaba un pulido superficial, sobre la propia cascarilla del tubo, empleando un equipo portátil y dejando la forma redondeada del tubo. Este proceso provocaba un acabado menos homogéneo, que podía favorecer la aparición de picaduras. Al favorecerse el inicio de la picadura, el progreso de ésta es inevitable, debido la cantidad de fase σ en dicha muestra M21. Los resultados obtenidos con estos ensayos han permitido poner de manifiesto la gran importancia de un adecuado acabado en las muestras, tal y cómo han estudiado diversos autores [4], [171], para no obtener resultados distorsionados.

4.5.3. Tabla resumen de ensayos de corrosión localizada

Tras el análisis de resultados realizado, se presenta la Tabla 4. 25, tabla resumen de ensayos con la sensibilidad que han presentado a la influencia de diferentes porcentajes de fase σ en la resistencia frente a la corrosión localizada en el SDSS UNS S32760 a estudio.

Tabla 4. 25. Sensibilidad de los ensayos realizados a la influencia de distintos porcentajes de fase sigma en la resistencia a la corrosión localizada del SDSS UNS S32760 a estudio

Muestras (%fase σ)		Ensayo	
		ASTM G48 Ensayo de inmersión variando temperatura (CPT)	ASTM G61 Ensayo electroquímico variando pH
Estado de recepción	ER (0)	✓	✗
Muy bajos % de fase sigma (<0,5%)	M13 (0,06)	✓	✗
	M14 (0,14)	✓	✗
	M15 (0,22)	✓	✗
Bajos % de fase sigma (0,5-1%)	M16 (0,52)	✓	✗
	M17 (1,19)	✓	✗
Altos % de fase sigma (>5%)	M21 (5,18)	✓	✓
	M25 (18,62)	✓	✓

✓ : Indica que el ensayo realizado ha sido capaz de definir un valor de la variable de estudio (T o pH) en el que se ha producido la corrosión localizada en la muestra

✗ : Indica que el ensayo realizado no ha sido capaz de definir un valor de la variable de estudio (T o pH) en el que se ha producido la corrosión localizada en la muestra

Como se puede deducir de los ensayos realizados, el ensayo de determinación de la CPT según norma ASTM G48 presenta una mayor sensibilidad a la detección de fase sigma en el material que el ensayo de corrosión electroquímica realizado según norma ASTM G61. Con este último sólo se ha podido analizar la influencia del pH en la resistencia a corrosión localizada del material en las muestras con alto porcentaje de fase σ . Asimismo, de los resultados obtenidos, se deduce que la variable temperatura presenta una mayor influencia en la corrosión localizada del material que la variable pH.

4.6. Detección y cuantificación de fase σ mediante métodos no destructivos: empleo de ultrasonidos

En este apartado se recogen los resultados obtenidos en la cuantificación de fase sigma mediante ensayos no destructivos con ultrasonidos. Para ello se han empleado dos métodos:

- Técnica de ecopulsos: técnica basada en el amortiguamiento de la onda ultrasónica debido a la precipitación de fases secundarias en el borde de grano del material.
- Técnica de birrefringencia acústica: técnica ultrasónica, usualmente empleada para evaluar el grado de anisotropía de un material, que se mide como la diferencia en velocidades de dos ondas de corte perpendicularmente polarizadas, viajando a través del espesor de la muestra sobre el promedio de ambas. En un material laminado en frío, como el caso del tubo de SDSS a analizar, existen dos direcciones ortogonales, en donde la velocidad de onda será diferente, y se reducirá conforme el porcentaje de fase sigma precipite en el material, dificultando la propagación de la onda.

En la fase previa al presente trabajo de Tesis Doctoral, en el año 2012, el autor G. Argandoña, presentó el artículo “Formación y detección de fase sigma en un acero inoxidable dúplex 2507” en el XII Congreso Nacional/Iberoamericano de Materiales [33]. En este artículo se trabajó con chapa de acero inoxidable superdúplex UNS S32750, sobre la que se habían realizado diversos tratamientos térmicos para precipitar porcentajes elevados de fase σ , en concreto, entre 7,7% y 27%. Se detectaron los distintos porcentajes de fase σ mediante el método no destructivo de ultrasonidos, empleando la técnica de ecopulsos. Para ello se determinó la velocidad de la onda ultrasónica en los diferentes materiales y se comparó la atenuación de las ondas en el material. El estudio concluyó que, aunque era necesario profundizar en el protocolo de esta técnica, es suficientemente sensible para detectar la precipitación de fase σ cuando está presente en porcentajes elevados en la microestructura del acero, en concreto en porcentajes comprendidos entre 17% - 27%.

Tras este estudio previo realizado en chapa, en esta segunda fase de la Tesis Doctoral, en la que se trabaja sobre tubo de acero inoxidable superdúplex UNS S32760 se ha decidido trabajar empleando dos técnicas de detección de fases secundarias por ultrasonidos. En primer lugar se ha trabajado en la detección de fase sigma mediante la misma técnica empleada en el trabajo de la fase previa, la técnica de ecopulsos.

Este trabajo se ha complementado con el uso de una segunda técnica, la birrefringencia acústica, para lo que se contactó con el doctor Alberto Ruiz, de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, México [172], uno de los mayores especialistas a nivel mundial en la caracterización microestructural de materiales mediante ultrasonidos.

En el análisis del material por ultrasonidos, tal y cómo se hizo en el análisis de fases secundarias en microscopio óptico, las fases secundarias precipitadas se han considerado como fase σ , simplificación realizada por otros autores anteriormente [118]. Los resultados obtenidos mediante ambas técnicas sobre el acero inoxidable superdúplex UNS S32760 en forma de tubo analizado se presentan a continuación.

4.6.1. Técnica de ecopulsos

Se ha realizado el análisis de todas las muestras en las que se ha observado precipitación de fase sigma, comparándolas con la muestra en estado de recepción (0% de fase sigma).

Dado que en anteriores trabajo propios [33] y de otros autores [173], la relación entre la reducción de la velocidad de la onda ultrasónica y la formación de fase sigma ha dado resultados no muy prometedores, en este estudio se decidió emplear el coeficiente de atenuación del material (α) como parámetro de evaluación.

Se procedió a la medición de la atenuación de la señal ultrasónica midiendo el punto más alto del pico de señal obtenido y comparándolo con los rebotes del ecopulso, aproximando las gráficas obtenidas a la ecuación de atenuamiento[141], [142]:

$$A = A_0 e^{-\alpha l} \quad 4.5$$

Donde:

- A y A_0 son las amplitudes final e inicial, respectivamente, de una onda que atraviesa un material de longitud " l "
- α es el coeficiente de atenuación, que caracteriza acústicamente el material.

Los resultados obtenidos se plasman a continuación para cada una de las probetas, mostrando el ecopulso obtenido en la pantalla del dispositivo de ultrasonidos y la relación entre la amplitud de los picos ultrasónicos y el espesor de las muestras, relación a partir de la cual se obtiene el coeficiente de atenuación (α) en cada una de las probetas, estableciendo una comparativa entre ellas. Todos estos resultados se presentan de la Figura 4. 103 a la Figura 4. 118.

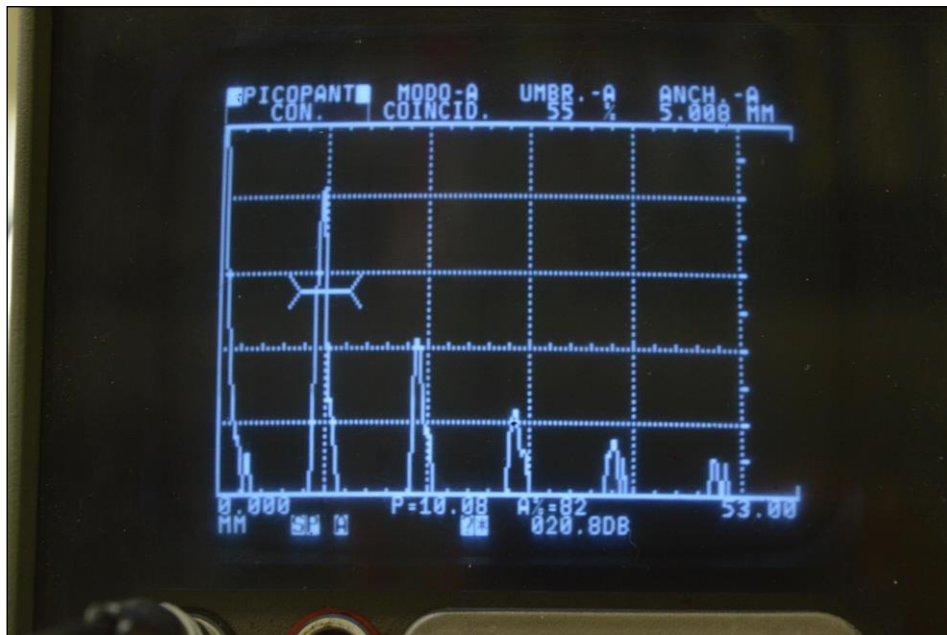


Figura 4. 103. Ecopulsos registrados en la muestra ER

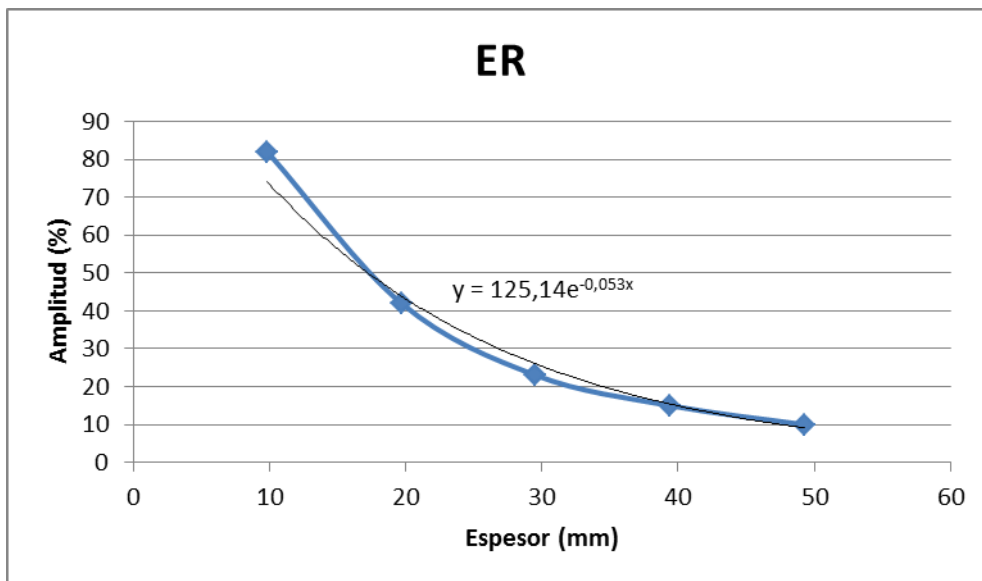


Figura 4. 104. Gráfica de atenuación en muestra M0 (0% de fase sigma)

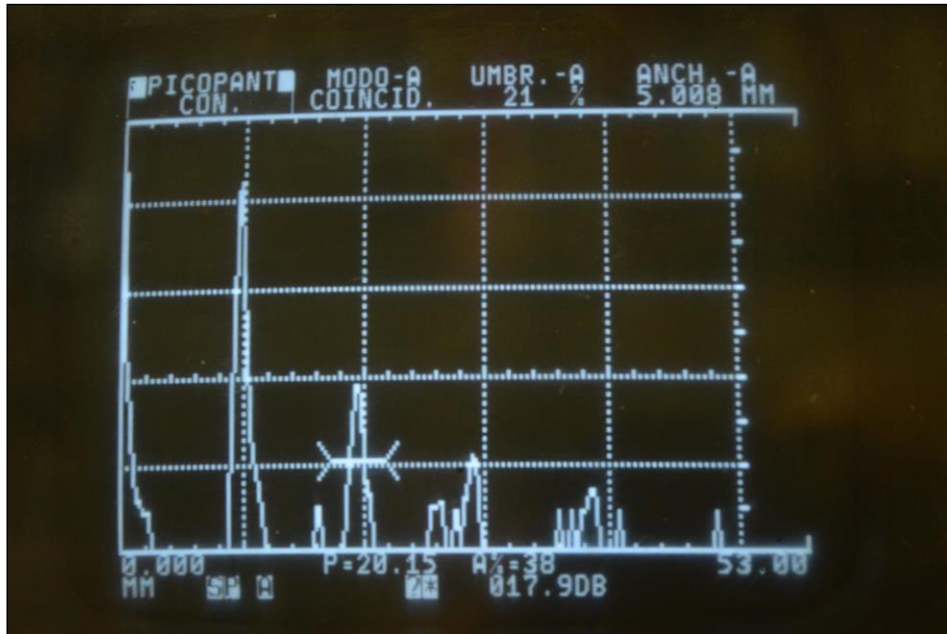


Figura 4. 105. Ecopulsos registrados en la muestra M13

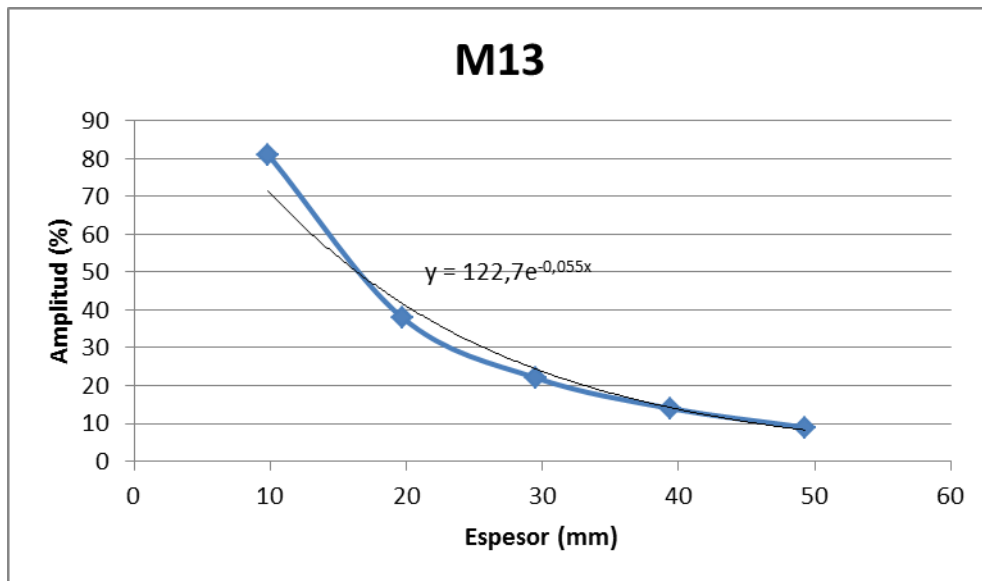


Figura 4. 106. Gráfica de atenuación en muestra M13 (0,06% de fase sigma)

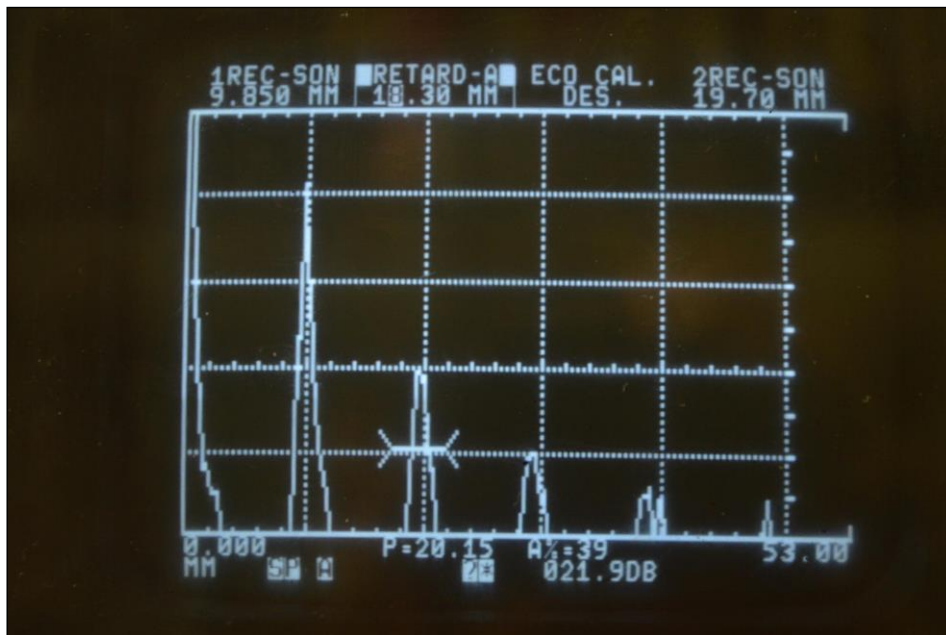


Figura 4. 107. Ecopulsos registrados en la muestra M14

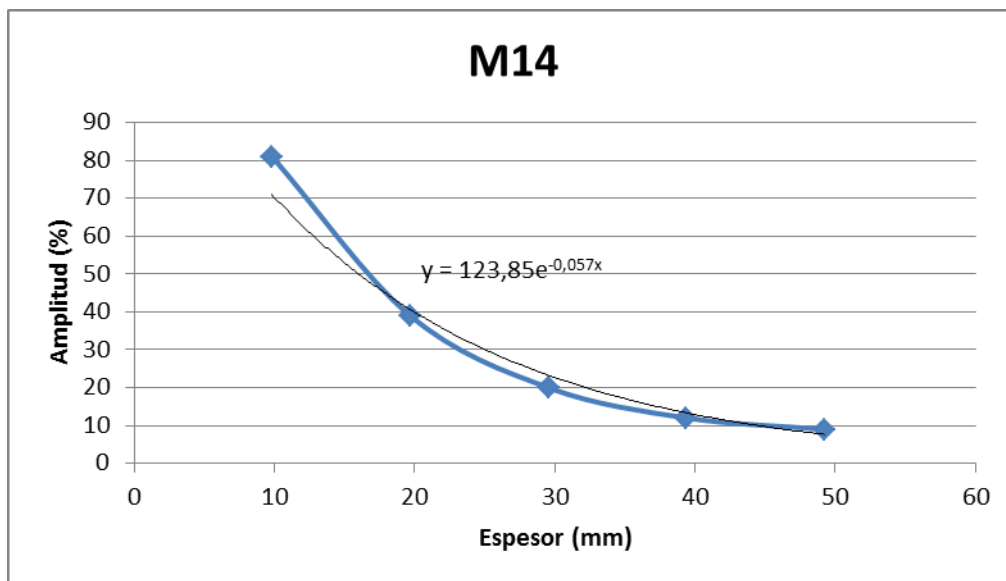


Figura 4. 108. Gráfica de atenuación en muestra M14 (0,14% de fase sigma)

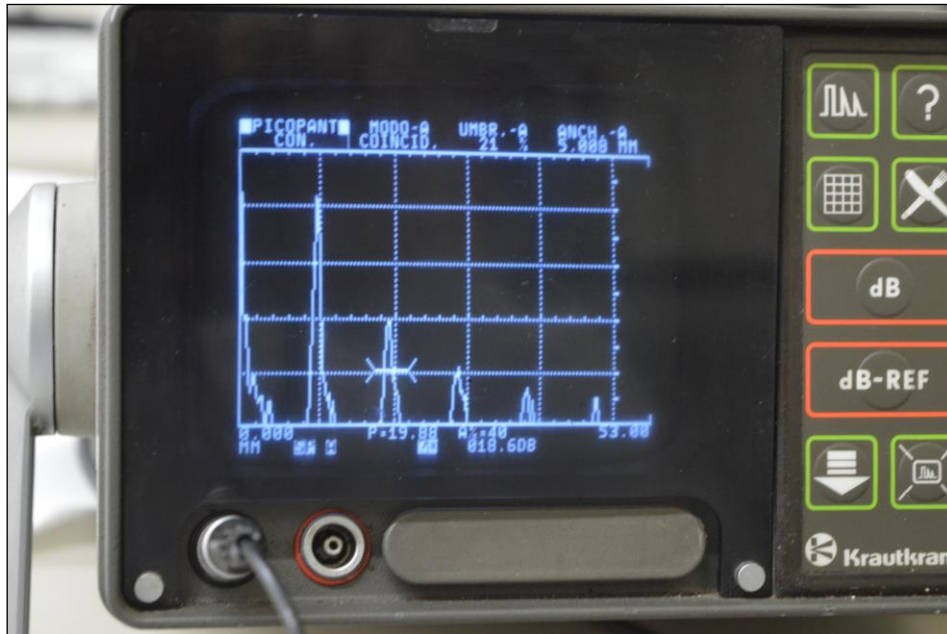


Figura 4. 109. Ecopulsos registrados en la muestra M15

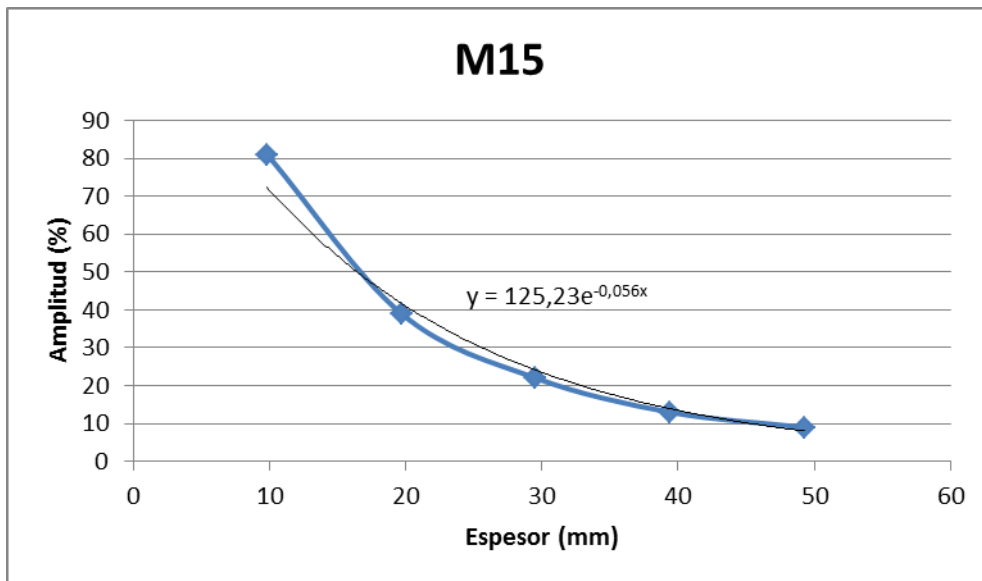


Figura 4. 110. Gráfica de atenuación en muestra M15 (0,22% de fase sigma)

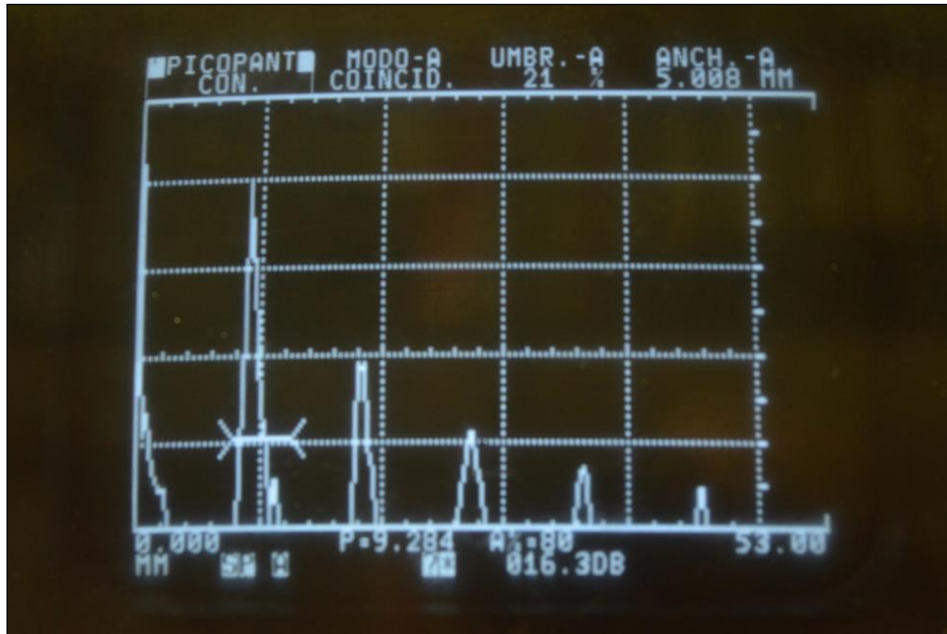


Figura 4. 111. Ecopulsos registrados en la muestra M16

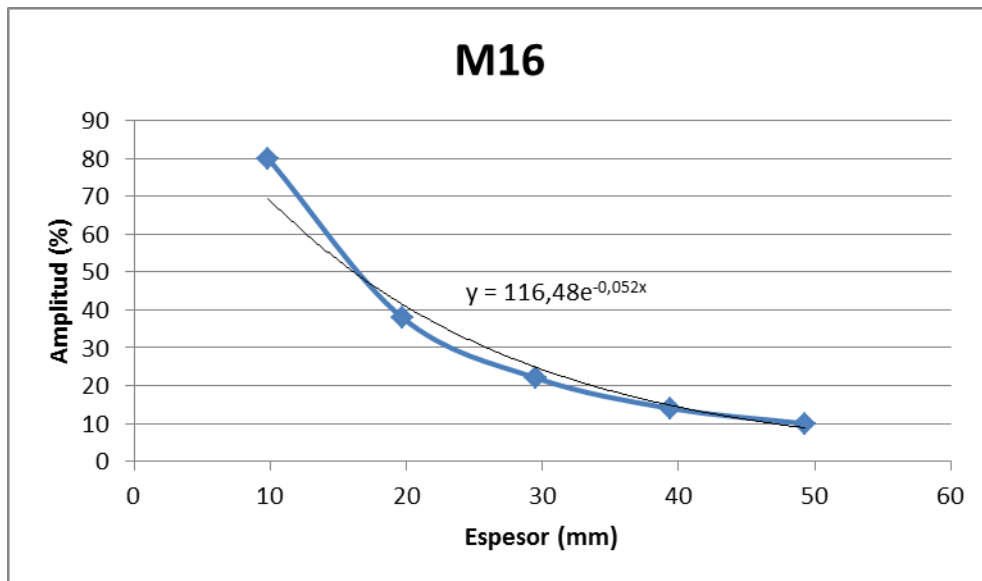


Figura 4. 112. Gráfica de atenuación en muestra M16 (0,52% de fase sigma)



Figura 4. 113. Ecopulsos registrados en la muestra M17

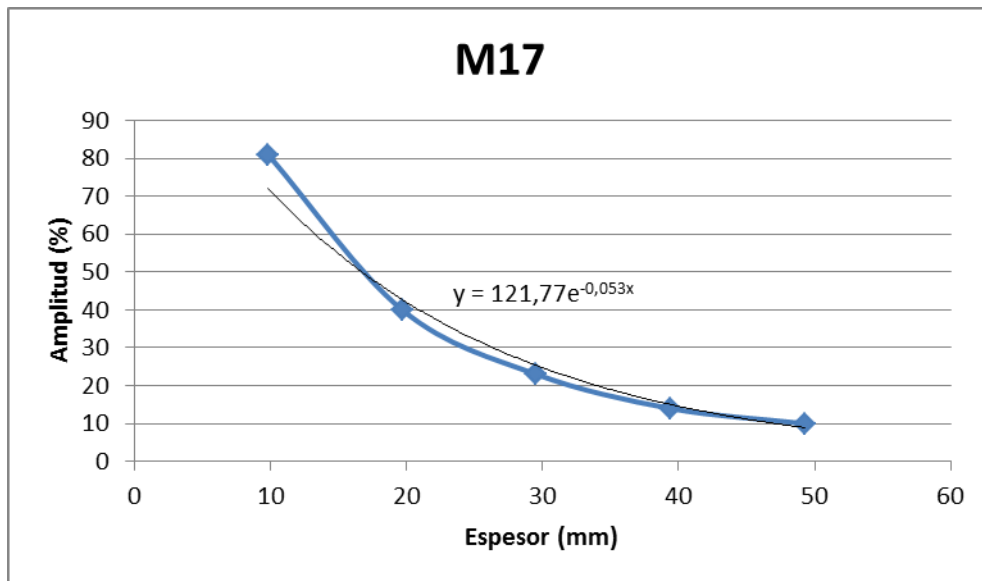


Figura 4. 114. Gráfica de atenuación en muestra M17 (1,19% de fase sigma)



Figura 4. 115. Ecopulsos registrados en la muestra M21

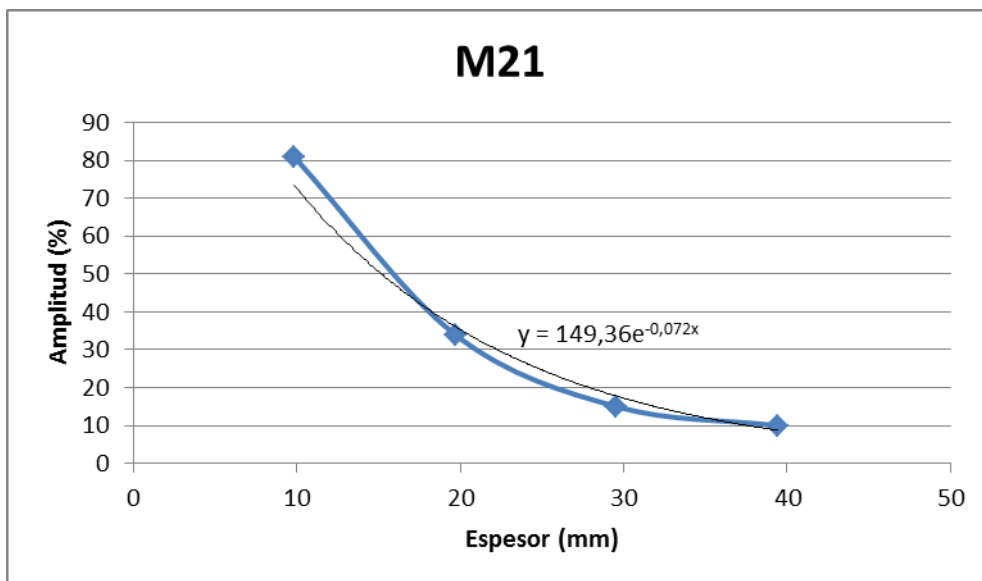


Figura 4. 116. Gráfica de atenuación en muestra M21 (5,18% de fase sigma)



Figura 4. 117. Ecopulsos registrados en la muestra M25

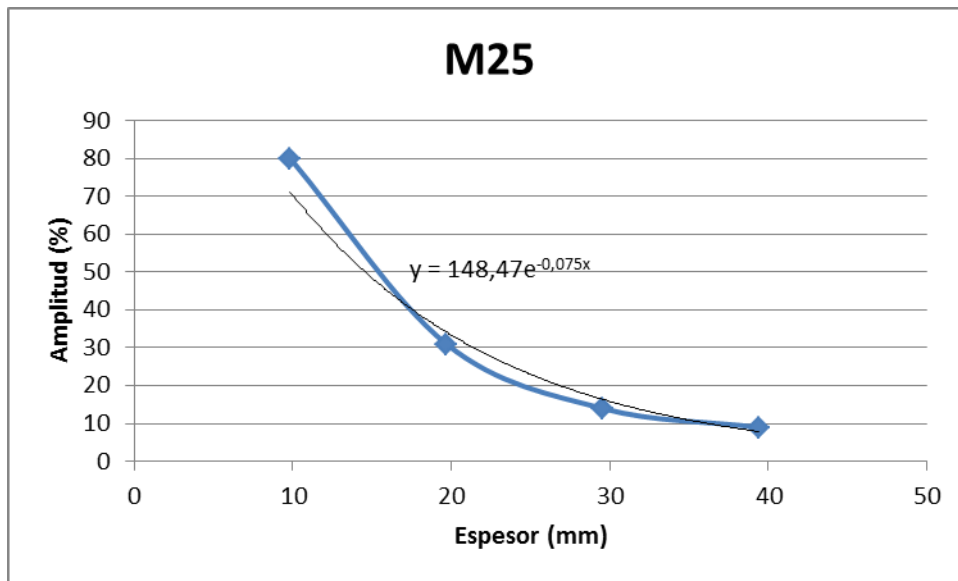


Figura 4. 118. Gráfica de atenuación en muestra M25 (18,62% de fase sigma)

La Tabla 4. 26 recoge un resumen de los ensayos realizados. En ella se pueden observar las distintas atenuaciones de onda registradas sobre cada muestra.

Tabla 4. 26. Porcentaje de fase σ de las muestras analizadas mediante ultrasonidos

Referencias	Fase Sigma (%)	Coefficiente de Atenuación de la onda (α)
ER	0	0,053
M13	0,06	0,055
M14	0,14	0,057
M15	0,22	0,056
M16	0,52	0,052
M17	1,19	0,053
M21	5,18	0,072
M25	18,62	0,075

El análisis de los resultados obtenidos permite concluir que el coeficiente de atenuación de las muestras M0 a M17 es prácticamente el mismo. Con ello se deduce que, con porcentajes de fase sigma entre el 0 y el 1,19%, la técnica empleada no es capaz de distinguir cambios en la microestructura del material.

Para porcentajes altos, a partir del 5,18%, sí se observa una importante atenuación, obteniéndose un valor de α un 41% superior al obtenido en la muestra ER. Esto nos indica que con porcentajes superiores al 5% de fase sigma, la técnica nos permite detectar la presencia de esta fase.

Para una 18,62%, el coeficiente de atenuación es prácticamente el mismo, con lo que se deduce una saturación de la señal, de forma que, a altos porcentajes la técnica permite detectar la fase sigma, aunque no cuantificarla.

4.6.2. Técnica de birrefringencia acústica

Se han seleccionado para el ensayo varias muestras de muy bajos (<0,5%) bajos (0,5-1%) y altos (>5%) porcentajes de fase σ , comparándolas con la muestra en estado de recepción (0% de fase sigma). Las muestras seleccionadas se presentan en la Tabla 4. 27:

Tabla 4. 27. Porcentaje de fase σ en las muestras seleccionadas para su análisis mediante la técnica de birrefringencia acústica

Referencias	Fase Sigma (%)
M0	0
M15	0,22
M17	1,19
M21	5,18
M25	18,62

En las muestras analizadas se ha medido la velocidad de la onda de corte, recogida en la ecuación 4.6 y el índice de birrefringencia (ecuación 4.7), estableciendo una comparativa entre las cinco muestras.

El fenómeno de birrefringencia viene dado por la refracción de la onda ultrasónica propagada en una dirección, que se descompone en dos modos de distinta velocidad, de diferencia muy sutil, y mutuamente ortogonales [127].

La velocidad de la onda de corte viene determinada por la siguiente ecuación:

$$c_{p,q} = \frac{2d}{\Delta t} \quad 4.6$$

Donde:

- c es la velocidad de la onda de corte, el subíndice p indica la velocidad de propagación y el subíndice q indica la dirección de polarización,
- d es el espesor de la muestra
- Δt es la diferencia en tiempo entre dos ecopulsos consecutivos.

La diferencia normalizada entre velocidades es la llamada birrefringencia acústica (B).

$$B = \frac{c_{d,l} - c_{d,w}}{c_a} \quad 4.7$$

En donde:

- C_a es la velocidad media de la onda de corte.
- $C_{d,l}$ es la velocidad de la onda de corte propagada a través del espesor (d) de la muestra, polarizada en la dirección (l) de laminación. Esta velocidad se define también como modo rápido de la velocidad de la onda de corte (C_f).
- $C_{d,w}$ es la velocidad de la onda de corte propagada a través del espesor (d) de la muestra, polarizada en la dirección (w) transversal a la de laminación. Esta velocidad se define también como modo lento de la velocidad de la onda de corte (C_s).

Los resultados iniciales de la velocidad de la onda de corte en el tubo de acero inoxidable superdúplex UNS S32760 sin tratar, estado de recepción, muestran que éste exhibe un cierto grado de textura, indicado por la diferencia en velocidad registrada entre las dos ondas refractadas resultantes del fenómeno de la birrefringencia.

En la Figura 4. 119 se puede observar la diferencia microestructural entre sección transversal y sección longitudinal del tubo UNS S32760 en estado de suministro, que origina el fenómeno de birrefringencia acústica.

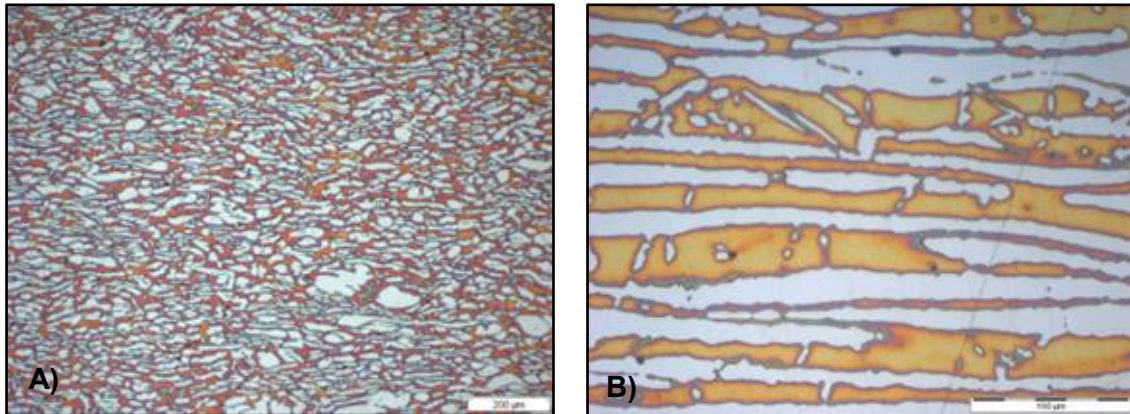


Figura 4. 119. A) Sección transversal (perpendicular a dirección de extrusión y laminación) y B) sección longitudinal (dirección de extrusión y laminación) del tubo superdúplex UNS S32760 en estado de suministro

Cada modo de velocidad depende de la dirección de polarización del transductor, por ejemplo, se genera un modo rápido de velocidad (c_f) en la dirección de laminación que es, aproximadamente, un 4% mayor que la velocidad del modo lento (c_s), generada cuando el transductor se polariza en la dirección transversal a la dirección de laminación.

La desviación estándar medida en la velocidad de la onda de corte fue de unos 4 m/s, que es significativamente menor a la diferencia entre las velocidades de los dos modos en que se descompone la onda de corte (130 m/s).

La diferencia en velocidad entre el modo rápido y lento de la velocidad de corte, sugiere que se desarrolló una textura en los granos de ambas fases durante el proceso de fabricación del material, extrusión y laminado en frío.

La Figura 4. 120 muestra los resultados obtenidos en la medición de las velocidades de las ondas de corte conforme aumenta el porcentaje de fase sigma en los tratamientos realizados en horno a 850°C.

Se puede observar cómo la velocidad del modo rápido, polarizada en la dirección de laminación, decrece con el porcentaje de fase sigma, mientras que el modo lento permanece prácticamente estable. Este efecto ya había sido observado en estudios previos [122].

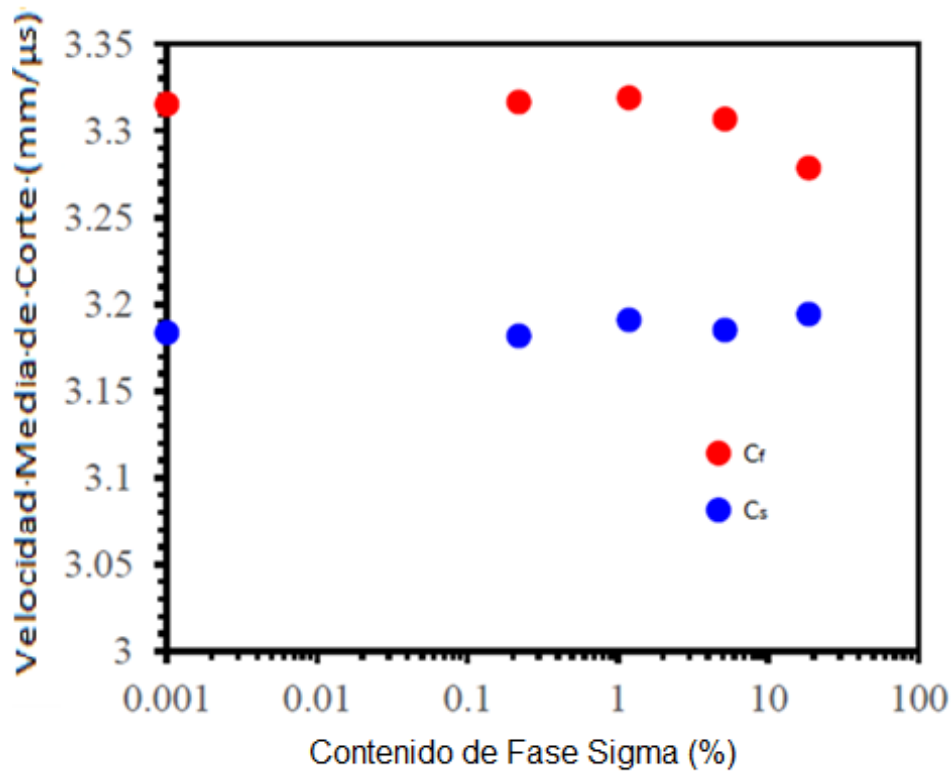


Figura 4. 120. Valores de la velocidad de las ondas de corte en modo rápido (C_f) y en modo lento (C_s) con el porcentaje volumétrico de fase sigma en el material

El decrecimiento de velocidad del modo rápido es claro tras la precipitación del 1,19% de fase sigma en el material. Los cambios observados son ligeros, pero el efecto debido a la precipitación de fases secundarias se revela más claramente empleando el índice de birrefringencia (B), mostrado en la Figura 4. 121.

Presenta un gran interés el hecho de que el índice de birrefringencia comienza a variar conforme se comienza a observar fase σ en la microestructura del material, pues se aprecia variación entre la muestra sin fase σ y la muestra con un 0,22% de dicha fase. Posteriormente el índice de birrefringencia decrece conforme el contenido de fase σ aumenta, tal como muestra la Figura 4. 121.

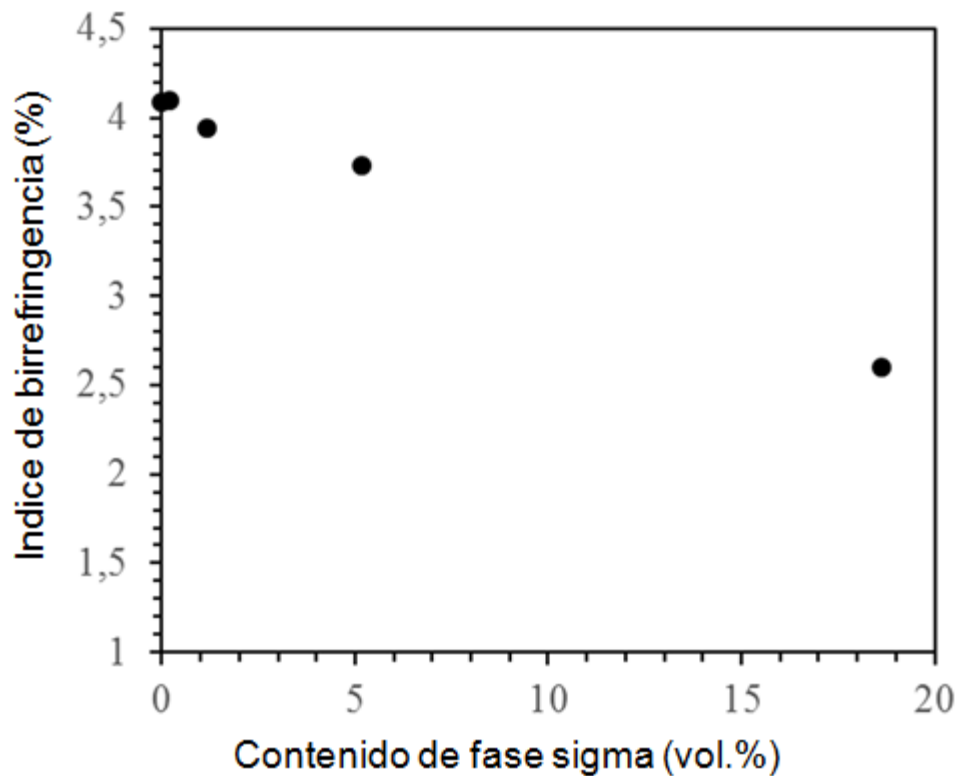


Figura 4. 121. Variación del índice de birrefringencia con el porcentaje volumétrico de fase sigma en el material

Los resultados obtenidos demuestran que el índice de birrefringencia es capaz de detectar cambios en la textura de aceros inoxidables superdúplex causados por la transformación gradual de la fase ferrita en austenita secundaria y fase σ . Como puede deducirse de la Figura 4. 121 la textura inicial del material en estado de suministro cambia conforme precipita fase sigma en el material y, posteriormente, decrece, observándose una notable reducción cuando el contenido de fase sigma alcanza el 18,62%.

Estos resultados coinciden con aquellos obtenidos por A. Ruiz et al. [127], quienes propusieron que la reducción observada en el modo rápido de la velocidad de la onda de corte estaba relacionada con los cambios experimentados por la fase ferrita que, gradualmente reduce la textura inducida por el proceso de fabricación del acero. C. Souza et al. [174] también relacionaron esta reducción del índice de birrefringencia con la disminución de la textura de la ferrita causada por la transformación de la ferrita en fase sigma y austenita secundaria.

Por su parte, L. Carvajal et al. [126] observaron cómo al aumentar el grado de deformación en frío de un acero inoxidable dúplex 2205, el valor de la velocidad de corte en modo rápido, polarizada en paralelo a la dirección de deformación, aumentaba. Este hecho iría acorde a los resultados observados de disminución de la velocidad de onda de corte en modo rápido conforme la ferrita se descompone en la reacción eutéctica reduciendo la textura del material.

Los resultados obtenidos mediante la medición del índice de birrefringencia indican claramente que la textura de las muestras sometidas a tratamiento térmico en horno a 850°C está disminuyendo. Este dato muestra el potencial de la medida del índice de birrefringencia para la detección no destructiva de fases secundarias precipitadas en aceros inoxidables dúplex por un proceso de fabricación inadecuado.

4.6.3. Tabla resumen de END (US) empleados para la detección y cuantificación de fase sigma en el SDSS a estudio

En la Tabla 4. 28 se recogen las dos técnicas de END (US) empleadas con el objeto de detectar los diferentes porcentajes volumétricos de fase sigma precipitados en las muestras de tubo de SDSS UNS S32760 a estudio.

Tabla 4. 28. Tabla resumen de los ensayos no destructivos (ultrasonidos) realizados y capacidad de las técnicas empleadas para la detección de diferentes porcentajes de fase σ en las muestras de SDSS UNS S32760

Muestras (%fase σ)		END (US)	
		Amortiguamiento de Eco-pulsos	Birrefringencia acústica
Estado de recepción	ER (0)	✘	✓
Muy bajos % de fase sigma (<0,5%)	M13 (0,06)	✘	--
	M14 (0,14)	✘	--
	M15 (0,22)	✘	✓
Bajos % de fase sigma (0,5-1%)	M16 (0,52)	✘	--
	M17 (1,19)	✘	✓
Altos % de fase sigma (>5%)	M21 (5,18)	✓	✓
	M25 (18,62)	✓	✓

✘ : La técnica no ha sido capaz de detectar esos porcentajes volumétricos de fase σ en el material

✓ : La técnica ha sido capaz de detectar esos porcentajes volumétricos de fase σ en el material

--: Ensayos no realizados sobre esas muestras

Como se puede observar, la técnica de amortiguamiento de ecopulsos empleada sólo ha sido capaz de detectar altos porcentajes de fase σ . Sin embargo, la técnica de birrefringencia acústica ha permitido detectar y establecer una cuantificación de fase σ en las muestras con muy bajos, bajos y

altos porcentajes de fase σ analizadas. De esta forma, ha demostrado ser una técnica eficaz para la detección de fase σ en productos laminados de DSS.

4.7. Tabla resumen de resultados

En la Tabla 4. 29 se resumen todos los resultados obtenidos en este capítulo de resultados y discusión, señalando la capacidad de cada una de las técnicas empleadas para la detección de diferentes porcentajes de fase sigma o de su influencia en las propiedades mecánicas y de resistencia a corrosión del SDSS UNS S32760.

Tabla 4. 29. Tabla resumen de resultados obtenidos en relación a los diferentes porcentajes de fase sigma precipitados

Propiedades/Técnicas empleadas		Muy Bajos % de Fase σ (<0,5%)	Bajos % de Fase σ (0,5-1%)	Altos % de Fase σ (>5%)
Detección y Cuantificación de Fases (métodos destructivos)	MO	✓	✓	✓
	MEB	✓	✓	✓
	DX	✗	✗	✓
Propiedades Mecánicas	Dureza	✗	✗	✓
	Resiliencia	✓	✓	✓
Corrosión Localizada	CPT (ASTM G48)	✓	✓	✓
	Electroquímica (ASTM G61, variando pH)	✗	✗	✓
Detección y Cuantificación de Fases (métodos no destructivos: US)	Amortiguamiento Eco-pulsos	✗	✗	✓
	Birrefringencia ecústica	✓	✓	✓

✓ : Ensayos mediante los que se han podido detectar los porcentajes volumétricos de fase σ correspondientes (o su influencia en las propiedades de material)

✗ : Ensayos mediante los que no se han podido detectar los porcentajes volumétricos de fase σ correspondientes (o su influencia en las propiedades de material)

Capítulo 5.

CONCLUSIONES

En la presente Tesis Doctoral se ha estudiado la influencia de bajos porcentajes de fase σ ($\leq 1\%$) en las propiedades mecánicas y en la resistencia a la corrosión localizada en tubos sin costura de acero inoxidable superdúplex UNS S32760. Asimismo, se ha establecido una correlación entre la cuantificación de fases mediante el empleo de ensayos destructivos y no destructivos empleando la técnica de ultrasonidos.

Por todo ello, y a modo de colofón de este trabajo, en este último capítulo se presentan las principales conclusiones, tanto parciales como generales, obtenidas con el fin de profundizar en el conocimiento del acero inoxidable superdúplex UNS S32760.

5.1. Conclusiones Parciales

I) Cinética de formación de fase sigma: Se ha conseguido modelizar la cinética de formación de fase sigma en los tubos de acero inoxidable superdúplex sin soldadura UNS S32760 estudiados mediante la ecuación polinómica 5.1.

$$y = 0,001x^4 - 0,0579x^3 + 1,3405x^2 - 14,039x + 55,303 \quad 5.1$$

Donde x representa en tiempo de tratamiento en minutos e y representa el porcentaje de fase sigma precipitado. (La ecuación es válida entre los 12 y los 25 minutos de tratamiento, es decir, entre el 0% y el 18,62% de fase sigma).

El control de temperaturas de los tratamientos térmicos realizados ha permitido replicar las muestras con diferentes porcentajes de fase sigma obtenidas, pudiendo fabricar “patrones” con diferentes porcentajes de ésta fase.

II) Detección, cuantificación y caracterización de fases secundarias mediante ensayos destructivos: El protocolo de ataque, en el cual se ha empleado el reactivo Murakami modificado para observación de muestras en microscopio óptico, ofrece un buen contraste entre fases, permitiendo una adecuada cuantificación incluso para muy bajos porcentajes de fase sigma ($<0,5\%$) precipitados en el material. Los análisis en microscopio electrónico de

barrido empleando la técnica EDX han demostrado ser una herramienta útil y eficaz de caracterización de las diferentes fases secundarias precipitadas pudiendo diferenciar entre fase χ , fase σ , nitruros y carburos de cromo.

Se ha propuesto un mecanismo de formación de fases secundarias en el acero inoxidable superdúplex estudiado, basado en el análisis metalográfico realizado empleando la microscopía óptica y la microscopía electrónica de barrido.

El esquema de la Figura 5.1 detalla dicho mecanismo. Inicialmente la estructura del material está formada por las fases ferrita y austenita (etapa 1), formadas por granos de diferente tamaño atendiendo a la historia térmica y mecánica del material. La formación de fases comienza con la precipitación de los nitruros de cromo, (Cr_2N) en los límites entre las fases ferrita/austenita y ferrita/ferrita (etapa 2). Éstos actúan como puntos de nucleación para el resto de fases. La austenita secundaria comienza a aparecer con la formación de nitruros de cromo creciendo hacia la ferrita, consumiendo parte de ésta (etapas 3 y 4). En la etapa 5, los nitruros de cromo van creciendo, adoptando forma alargada. Dado que el cromo es un elemento alfégeno, lo nitruros crecen hacia la fase ferrita, captando el cromo de ésta fase.

Sobre los nitruros de cromo se formaría la fase χ , sin consumirlos (etapa 6) y, sobre ésta se formaría la fase σ (etapa 7), propagándose y consumiendo la fase χ a lo largo del tratamiento (etapa 8).

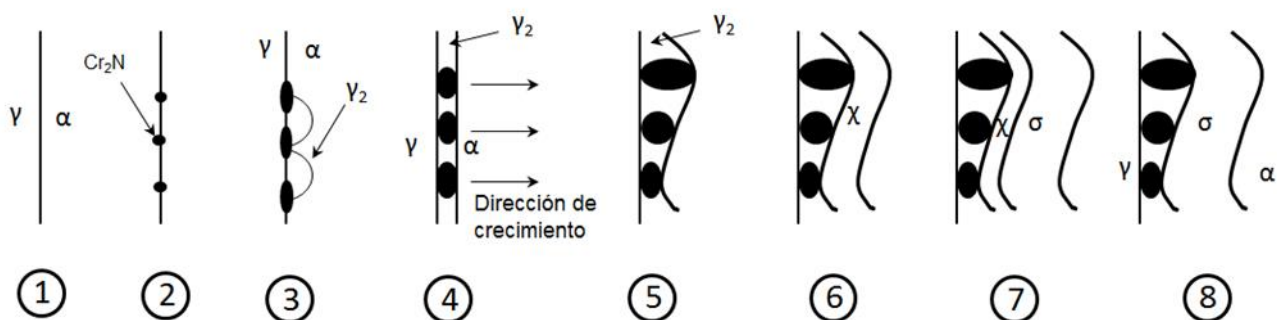


Figura 5. 1. Esquema de formación de fases secundarias propuesto en el acero inoxidable superdúplex UNS S32760

Se destaca principalmente que, mediante el estudio realizado, se han podido estimar los tiempos mínimos necesarios para la formación de fase σ en los tubos de SDSS UNS S32760 analizados, cuantificar los diferentes porcentajes

de fase sigma precipitada así como caracterizar las fases secundarias precipitadas y observadas en el desarrollo de este trabajo para los tratamientos térmicos aplicados.

La formación de las fases χ y σ a tiempos bajos de tratamiento (7-8 min) indica la importancia de controlar adecuadamente los procesos de fabricación en los aceros inoxidables dúplex, con el fin de evitar cualquier porcentaje de precipitación de estas fases secundarias perjudiciales.

III) Influencia de la fase sigma en las propiedades mecánicas: Mediante los ensayos realizados se ha observado cómo la propiedad de dureza del material, a escala macro en el ensayo Rockwell C, sólo se ve influida por la presencia de fase sigma en el material para altos porcentajes de ésta (>5%).

Mediante el ensayo de microdureza Vickers HV 0,01 se ha conseguido caracterizar la dureza de las fases austenita y ferrita, y de la fase sigma sólo cuando ésta está presente en altos porcentajes (muestra de 18,6% de fase sigma) en el material. Sin embargo, el tamaño de la huella obtenida por éste método es demasiado grande, y no se puede asegurar que sólo esté afectando a la fase sigma objeto de estudio.

Para solventar este problema, se ha empleado la técnica de nanoindentación, mediante el método de Oliver y Pharr usando un indentador Berkovich. Esta técnica, y debido al tamaño reducido de la huella del indentador, debiera permitir caracterizar, de forma más exacta y precisa, la dureza de la fase sigma; sin embargo, tras numerosos ensayos no se ha encontrado el método de preparación adecuado para la obtención de unos resultados repetitivos y coherentes. Este hecho se cree que es debido principalmente a la preparación de las muestras, donde la fase sigma debido a su excesiva dureza y fragilidad, forma relieves en la probeta, impidiendo un adecuado asentamiento del indentador.

En la determinación de la resistencia a impacto del material empleando el ensayo de resiliencia, sin embargo, se ha observado una adecuada sensibilidad para caracterizar incluso el efecto de porcentajes muy bajos de fase sigma (muestra con 0,06% de fase sigma). De aquí que este trabajo de Tesis Doctoral lo propone como un ensayo destructivo válido para la

detección de este compuesto intermetálico en el acero SDSS UNS S32760.

Se ha observado un cambio en el tipo de rotura de las muestras que pasa por coalescencia por microhuecos en la muestra en estado de recepción, coalescencia por microhuecos y zonas aisladas con semiclivaje en las muestras con muy bajo porcentaje de fase sigma (<0,5%), fractura mixta formada por coalescencia de microhuecos y semiclivaje en muestras con bajos porcentajes de fase sigma (0,5 – 1%) y finalmente clivaje y ligera presencia de rotura intergranular en las muestras con altos porcentajes de fase sigma (>5%). En todas las muestras con presencia de fase sigma se ha detectado la formación de fisuras secundarias. Se destaca la observación de una reducción de la resistencia a impacto del 61% en la muestra con sólo un 0,06% de fase sigma presente en su microestructura.

IV) Influencia de la fase sigma en la resistencia a la corrosión localizada:

Los ensayos realizados han determinado una gran influencia de la temperatura en la resistencia a la corrosión localizada del material sometido a envejecimiento y con diferentes porcentajes de fase sigma. El ensayo de determinación de la Temperatura Crítica de Picadura (CPT: Critical Pitting Temperature) según norma ASTM G48, ha permitido determinar la influencia incluso de muy bajos porcentajes de fase sigma (< 0,5%) en la resistencia a la corrosión localizada del material. Se ha obtenido una reducción de 10°C en la CPT del material con tan sólo un 0,06% de fase sigma en su microestructura.

En el ensayo se ha observado un ataque por picaduras preferencial sobre la fase ferrita del material, debido a la pérdida de cromo y molibdeno en esta fase, creando zonas susceptibles a la corrosión localizada en ella.

Al igual que el ensayo de resiliencia, este trabajo de Tesis Doctoral propone la determinación de la CPT siguiendo las instrucciones de la norma ASTM G48, como un ensayo destructivo válido para la detección de fase sigma en el acero SDSS UNS S32760.

Se ha observado sin embargo una menor influencia del pH en la resistencia a la corrosión localizada del material que la observada con la temperatura. En el ensayo de corrosión electroquímica, según norma ASTM G61, sólo se han observado picaduras en las muestras con altos porcentajes de fase sigma

(>5%). En todas las muestras el mecanismo y la tipología de corrosión cambia con el pH, pasando de un mecanismo de corrosión localizada (pH 6 y pH 4) a un mecanismo de corrosión generalizada (pH 1). Esta corrosión generalizada en toda la superficie progresa de forma más rápida en la fase ferrita, debido a la presencia en ésta de zonas con pérdida de Cr y Mo, colindantes a la fase sigma precipitada, que actúan como ánodos provocando un proceso de corrosión galvánica donde la fase sigma actúa como cátodo.

V) Detección y cuantificación de fase sigma mediante END (US): Se han empleado dos técnicas para la detección y cuantificación de fase σ en las muestras de acero inoxidable superdúplex UNS S32760 con diferentes porcentajes volumétricos de fase σ : amortiguamiento de eco-pulsos y birrefringencia acústica.

La técnica de amortiguamiento de eco-pulsos, ha sido capaz de detectar la fase σ en las muestras con altos porcentajes de este precipitado, pero no ha tenido la capacidad de cuantificarlos. Se ha observado una saturación de la señal, obteniéndose el mismo coeficiente de atenuación (α) para las muestras con 5,18% y 18,62% de fase sigma.

La técnica de birrefringencia acústica, sin embargo, sí ha sido capaz de detectar y cuantificar la fase σ en muestras de muy bajos (0,22%), bajos (1,19%) y altos porcentajes (5,18% y 18,62%) de fase σ . Este es un hecho muy destacable, puesto que esta técnica presenta ciertas ventajas frente a otros END usados en la industria, para la detección de fases secundarias precipitadas en el material, como pueden ser las corrientes inducidas. El END de ultrasonidos mediante la birrefringencia acústica permite analizar el espesor completo de la muestra, mientras que con las corrientes inducidas, el magnetismo propio de los aceros inoxidables dúplex, hace que sólo se permita un análisis superficial y subsuperficial, abarcando sólo parte del espesor de la muestra.

Asimismo, la técnica de END de ultrasonidos mediante birrefringencia acústica, permite analizar bordes y piezas con geometrías complejas, zonas que presentan cierta problemática en su análisis mediante corrientes inducidas. La inspección por ultrasonidos puede adaptarse al proceso de fabricación

mediante ensayos de inmersión, permitiendo así un rápido y eficiente control de calidad de la microestructura en los aceros SDSS laminados.

5.2. Conclusiones Generales

Como conclusiones generales se destaca que en este trabajo de Tesis Doctoral se han obtenido muestras con porcentajes de fase sigma muy bajos, que han permitido analizar su influencia en las propiedades mecánicas y de resistencia a corrosión del SDSS UNS S32760 objeto de estudio. Este hecho presenta una especial relevancia a nivel industrial, en donde los requerimientos de fabricación exigen que la formación de fases secundarias sea prácticamente nula en el producto final.

Se han obtenido muestras con muy bajos (<0,5%), bajos (0,5-1%) y altos (>5%) porcentajes de fase sigma, mediante tratamientos térmicos seleccionados y controlados en las tres etapas del ciclo térmico, esto es, calentamiento, tiempo a la temperatura máxima de 850 °C y enfriamiento. Este amplio abanico de porcentajes de fase sigma obtenidos contrasta con la mayoría de estudios observados, en donde se han analizado, fundamentalmente, la formación de altos porcentajes de fase sigma y su influencia en propiedades mecánicas y resistencia a corrosión en los SDSS.

El control de temperaturas del tratamiento térmico realizado permite la reproducibilidad de los ensayos, pudiendo obtener patrones del tubo de SDSS analizado con diferentes porcentajes de fase sigma, apoyado por el estudio de la cinética de formación de esta fase realizado. En ningún estudio de la literatura científica analizado se ha observado un análisis pormenorizado del tratamiento térmico, hecho por el cual se han detallado tanto las temperaturas del horno como de la propia muestra, así como el tiempo de permanencia en el rango de temperaturas de formación de fase sigma.

Los ensayos, para determinar la influencia de distintos porcentajes de fase sigma en las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión localizada del material, han demostrado que, incluso muy bajos porcentajes de fase sigma (0,06%), pueden afectar a estas propiedades de forma notable. Esta observación pone en relieve la necesidad de técnicas rápidas, precisas y

fiables para la detección de la fase sigma, incluso en muy bajos porcentajes, para asegurar la ausencia prácticamente en su totalidad de este compuesto intermetálico en la microestructura del acero inoxidable superdúplex USN S32760.

Para la detección y cuantificación de estos porcentajes de fase sigma tan bajos, se ha establecido una correlación entre ensayos destructivos y no destructivos, empleando la técnica de ultrasonidos de birrefringencia acústica. De esta forma se ha demostrado que el uso de esta técnica permite la detección y cuantificación de muy bajos porcentajes de fase sigma, hecho de relevancia en la industria de fabricación de DSS. Esta técnica se podría integrar en una etapa de control de calidad del producto en el proceso integral de fabricación de los DSS, permitiendo de un modo rápido y eficaz la detección de muy bajos porcentajes de fase sigma.

5.3. Líneas de Trabajo Futuro

Analizando estas conclusiones extraídas de la presente Tesis Doctoral, se señalan como de interés las siguientes líneas de trabajo futuro:

- Análisis de la influencia de porcentajes medios (entre 1 – 5%) de fase sigma en la resistencia a corrosión localizada y propiedades mecánicas del SDSS UNS S32760 en forma de tubo sin costura. Esta línea complementaría el presente estudio, ya que se ha centrado el trabajo en muy bajos/bajos porcentajes de fase sigma, comparándolos con la influencia de altos porcentajes de fase sigma en las propiedades del material.
- Detección de muy bajos porcentajes de fase sigma (<0,5%) por medio de END US, mediante birrefringencia acústica, cambiando el sistema de contacto con palpador a un sistema de inmersión, de modo que sería más sencillo implementar en la industria este método de control.

Capítulo 6.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. Dupouiron and J. P. Audouard, “Duplex stainless steels: A high mechanical properties steel family,” *Scand. J. Metall.*, vol. 25, pp. 95–102, 1996.
- [2] M. Liljas, “80 Years With Duplex Steels , a Historic Review and Prospects for the Future,” *6th Eur. Stainl. Steel Conf.*, pp. 535–560, 2008.
- [3] J. L. Garin, R. L. Mannheim, and M. A. Camus, “Formación de fase sigma en uniones soldadas de acero inoxidable súper dúplex fundido,” *Rev. Metal.*, vol. 47, no. 4, pp. 293–306, 2011.
- [4] A. M. Elhoud, N. C. Renton, and W. F. Deans, “The effect of manufacturing variables on the corrosion resistance of a super duplex stainless steel,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 52, no. 5, pp. 451–461, Jun. 2010.
- [5] J. O. Nilsson and A. Wilson, “Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 7, pp. 545–554, 1993.
- [6] P. Paulraj and R. Garg, “Effect of Intermetallic Phases on Corrosion Behavior and Mechanical Properties of Duplex Stainless Steel and Super-Duplex Stainless Steel,” *Adv. Sci. Technol. Res. J.*, vol. 9, no. 27, pp. 87–105, 2015.
- [7] S. M. Alvarez, a. Bautista, and F. Velasco, “Corrosion behaviour of corrugated lean duplex stainless steels in simulated concrete pore solutions,” *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 5, pp. 1748–1755, May 2011.
- [8] S.-M. Yang, Y.-C. Chen, C.-H. Chen, W.-P. Huang, and D.-Y. Lin, “Microstructural characterization of $\delta/\gamma/\sigma/\gamma_2/\chi$ phases in silver-doped 2205 duplex stainless steel under 800°C aging,” *J. Alloys Compd.*, vol. 633, pp. 48–53, 2015.
- [9] S.-M. Yang, Y.-C. Chen, Y.-T. Pan, and D.-Y. Lin, “Effect of silver on microstructure and antibacterial property of 2205 duplex stainless steel,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 63, pp. 376–383, 2016.
- [10] S. Baldo, K. Brunelli, I. Calliari, M. Dabalà, L. Nodari, and M. Zanellato, “Characterization of a lean duplex stainless steel,” <http://www.stainless-steel-world.net>.

- [11] C. P. Cutler, G. E. Coates, D. C. Jenkinson, and U. Kingdom, "Nickel in Stainless Steels," *Consultant*, pp. 421–480.
- [12] "UNESID Unión de Empresas Siderúrgicas, www.unesid.org," (*visitada el 25/02/2016*).
- [13] E. Briz, "Evaluación del comportamiento frente a la corrosión bajo tensión de armaduras de acero inoxidable dúplex 2205 y lean dúplex 2001 en solución simulada de poros de hormigón con cloruros," 2016.
- [14] H. Y. Chang, H. B. Park, Y. S. Kim, S. K. Ahn, K. T. Kim, and Y. Y. Jang, "Compatibility Evaluation for Application of Lean Duplex Stainless Steels to Seawater Systems in Nuclear Power Plants," *Mater. Sci. Forum*, vol. 654–656, pp. 382–385, Jun. 2010.
- [15] C. S. Huang and C. C. Shih, "Effects of nitrogen and high temperature aging on σ phase precipitation of duplex stainless steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 402, no. 1–2, pp. 66–75, 2005.
- [16] H. Sieurin and R. Sandström, "Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 444, no. 1–2, pp. 271–276, Jan. 2007.
- [17] T. H. Chen and J. R. Yang, "Effects of solution treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 311, no. 1–2, pp. 28–41, 2001.
- [18] N. Sathirachinda, R. Pettersson, S. Wessman, and J. Pan, "Study of nobility of chromium nitrides in isothermally aged duplex stainless steels by using SKPFM and SEM/EDS," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 1, pp. 179–186, 2010.
- [19] J. E. May, C. A. C. De Souza, P. A. D. P. Nascente, P. Soares, C. M. Lepienski, and S. E. Kuri, "Effect of thermal aging conditions on the corrosion properties and hardness of a duplex stainless steel," *Mater. Res.*, vol. 13, no. 4, pp. 431–436, 2010.
- [20] A. M. Do Nascimento, M. C. F. Ierardi, A. Y. Kina, and S. S. M. Tavares, "Pitting corrosion resistance of cast duplex stainless steels in 3.5%NaCl solution," *Mater. Charact.*, vol. 59, no. 12, pp. 1736–1740, Dec. 2008.
- [21] J. Nilsson, P. Kangas, T. Karlsson, and A. Wilson, "Mechanical Properties, Microstructural Stability and Kinetics Superduplex Stainless Steel," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 31, no. January, pp. 35–45, 2000.
- [22] N. Lopez, M. Vid, and M. Puiggali, "Influence of sigma phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels," *Corros. Sci.*, vol. 41, no. 8, pp. 1615–1631, 1999.

- [23] L. Saenz, L. Plaza, A. Ocando, and L. Grippi, "Estudio de la fragilización del acero inoxidable dúplex SAF 2205 envejecido," *Rev. Ing. UC*, vol. 14, no. 3, pp. 68–76, 2007.
- [24] G. Fargas, A. Mestra, M. Anglada, and A. Mateo, "Influencia de la fase sigma en la resistencia al desgaste de los aceros inoxidables dúplex," *An. Mecánica la Fract.*, vol. 1, no. 26, pp. 160–165, 2009.
- [25] M. Pohl, O. Storz, and T. Glogowski, "Effect of sigma-phase morphology on the properties of duplex stainless steels," *Microsc. Microanal.*, vol. 11, no. S02, pp. 230–231, Aug. 2005.
- [26] K. H. Lo, C. T. Kwok, and W. K. Chan, "Characterisation of duplex stainless steel subjected to long-term annealing in the sigma phase formation temperature range by the DLEPR test," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 11, pp. 3697–3703, Nov. 2011.
- [27] J. L. Garin, R. L. Mannheim, and M. A. Camus, "Estudio sobre la disolución de fase sigma en un acero duplex s31803," *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.*, vol. 30, no. 1, pp. 46–53, 2010.
- [28] N. Ebrahimi, M. Momeni, M. H. Moayed, and a. Davoodi, "Correlation between critical pitting temperature and degree of sensitisation on alloy 2205 duplex stainless steel," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 637–644, Feb. 2011.
- [29] I. Calliari, K. Brunelli, M. Dabalà, and E. Ramous, "Measuring Secondary Phases in Duplex Stainless Steels," *J. Miner. Met. Mater. Soc.*, vol. 61, no. 1, pp. 80–83, 2009.
- [30] H. S. Cho and K. Lee, "Effect of cold working and isothermal aging on the precipitation of sigma phase in 2205 duplex stainless steel," *Mater. Charact.*, vol. 75, pp. 29–34, Jan. 2013.
- [31] B. Deng, Z. Wang, Y. Jiang, T. Sun, J. Xu, and J. Li, "Effect of thermal cycles on the corrosion and mechanical properties of UNS S31803 duplex stainless steel," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 12, pp. 2969–2975, Dec. 2009.
- [32] G. Argandoña, M. V. Biezma, C. Berlanga, A. Ruiz, H. Lopez, I. Lopez, and N. Llorca-Isern, "Contribución para el estudio del control óptimo de la aparición de fases secundarias frágiles en aceros inoxidables dúplex," in *XIV Congreso Nacional de Tratamientos Térmicos y de Superficie*, 2015, pp. 149–156.
- [33] G. Argandona, A. Ruiz, M. V. Biezma, and C. Berlanga, "Formación y detección de fase sigma en un acero inoxidable dúplex 2507," in *XII Congreso Nacional/Iberoamericano de Materiales*, 2012, pp. 1–4.
- [34] "CEMITEC, <http://www.cemitec.com>," (visitada el 10/01/2017).

- [35] “UPNA, <http://www.unavarra.es>,” (visitada el 16/01/2017).
- [36] G. Argandona, “Análisis del comportamiento frente a la corrosión de un acero dúplex SAF 2507 sometido a envejecimiento a 850°C,” 2012.
- [37] M. V. Biezma, C. Berlanga, and G. Argandona, “Relationship between microstructure and fracture types in a UNS S32205 duplex stainless steel,” *Mater. Res.*, vol. 16, no. 5, pp. 965–969, 2013.
- [38] G. Di Caprio, “*Los aceros inoxidable*,” Grupinox. Barcelona (España): Ebrisa S.A., 1999.
- [39] International Stainless Steel Forum (ISSF), “La solución ferrítica.” pp. 1–67, 2007.
- [40] Outokumpu, *Handbook of Stainless Steel*. Avesta (Suecia): Outokumpu Oyj, 2013.
- [41] R. Cortes, J. Villanueva, E. Ponce, M. Rojas, and E. Rojas, “Estudio de la soldabilidad y corrosión del acero inoxidable AISI 904L con los agentes utilizados en la lixiviación del cobre,” *Rev. Fac. Ing. U.T.A., Chile*, vol. 12, no. 2, pp. 43–56, 2004.
- [42] IMO A (International Molybdenum Association), “Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels,” *International Molybdenum Association*, 2014.
- [43] I. Alvarez-armas, “Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys,” *Recent Patents Mech. Eng.*, vol. 1, pp. 51–57, 2008.
- [44] J. Charles and P. Chemelle, “The history of duplex developments, nowadays DSS properties and duplex market future trends,” in *8th Duplex Stainless Steels Conference*, 2010, no. October, pp. 13–15.
- [45] J. Charles, “Duplex stainless steels, a review after DSS’07 held in grado,” *Rev. Metall.*, vol. 105, no. 3, pp. 155–171, 2008.
- [46] “London Metal Exchange, <http://www.lme.com>, London Metal Exchange,” (visitada el 10/11/2016).
- [47] “International Molybdenum Association, <http://www.imoa.info>,” (visitada el 10/12/2016).
- [48] Naciones Unidas, “Acontecimientos recientes en los mercados de productos básicos: tendencias y desafíos,” in *Conferencia de las Naciones Unidas sobre Comercio y Desarrollo*, 2010, pp. 1–17.
- [49] “Acerinox, <https://acerinox.com>, Informe anual 2007” (visitada el 9/1/2017).

- [50] “InfoMine: Mining Markets and Investment, <http://www.infomine.com>,” (visitada el 10/06/2016).
- [51] “Outokumpu, www.outokumpu.com,” (visitada el 05/11/2016).
- [52] M. Liljas, “80 years with duplex steels, a historic review and prospects for the future,” in *6th European Stainless Steel Conference*, 2008, pp. 535–560.
- [53] IMOA (International Molybdeum Association), *Practical Guidelines for the Fabrication of High Performance Austenitic Stainless Steels*. 2010.
- [54] S.-H. Jeon, S.-T. Kim, I.-S. Lee, J.-S. Kim, K.-T. Kim, and Y.-S. Park, “Effects of Cu on the precipitation of intermetallic compounds and the intergranular corrosion of hyper duplex stainless steels,” *Corros. Sci.*, vol. 66, pp. 217–224, 2013.
- [55] S.-H. Jeon, S.-T. Kim, I.-S. Lee, J.-S. Kim, K.-T. Kim, and Y.-S. Park, “Effects of W substitution on the precipitation of secondary phases and the associated pitting corrosion in hyper duplex stainless steels,” *J. Alloys Compd.*, vol. 544, pp. 166–172, Dec. 2012.
- [56] “Sandvik, www.home.sandvik.com,” (visitada el 05/11/2016).
- [57] J. Gagnepain, A. Industeel, and L. Creusot, “duplex stainless steels: success story and growth perspectives *,” in *Stainless Steel World*, 2008, pp. 31–36.
- [58] D. S. Bergstrom, J. J. Dunn, J. F. Grubb, and W. A. Pratt, “US20036551420B1,” 2003.
- [59] O. Bergström, P. Kangas, M. Klockars, and G. Chai, “US20046749697B2,” 2004.
- [60] G. Chai, J. Tokaruk, and J. Eidhagen, “Hyper duplex stainless steel for deep subsea applications,” *Stainl. Steel World*, pp. 27–33, 2009.
- [61] J. A. Daniels, J. A. Douthett, and J. G. Tack, “US4828630,” 1989.
- [62] M. P. Rodríguez, J. F. Almagro, J. Botella, and P. Valerga, “Cinéticas de transformación de fases a 850°C de aceros inoxidable dúplex clásicos (2205 y 2507) y de uno nuevo de bajo contenido en níquel y alto en manganeso (DBNi),” no. c.
- [63] K. Chan and S. Tjong, “Effect of Secondary Phase Precipitation on the Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steels,” *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 7, pp. 5268–5304, Jul. 2014.

- [64] A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, and E. Matykina, "Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels - combining effects of Mn and Mo additions," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 6, pp. 1796–1806, 2008.
- [65] S. J. Kim, J. Kil, and S. Park, "A study on the applicability of Si in low-Mo duplex stainless steel weld metals to improve the corrosion resistance," *Scr. Mater.*, vol. 96, pp. 33–36, 2015.
- [66] F. M. Bayoumi and W. a Ghanem, "Effect of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steel in chloride solutions," *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 26, pp. 3311–3314, 2005.
- [67] L. F. Garfias-Mesias, J. M. Sykes, and C. D. S. Tuck, "The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr duplex stainless steel in chloride solutions," *Corros. Sci.*, vol. 38, no. 8, pp. 1319–1330, 1996.
- [68] Z. Brytan, J. Niagaj, and T. Reiman, "Corrosion studies using potentiodynamic and EIS electrochemical techniques of welded lean duplex stainless steel UNS S82441," *Appl. Surf. Sci.*, pp. 1–9, 2015.
- [69] W. Fredriksson, K. Edström, and C. O. a Olsson, "XPS analysis of manganese in stainless steel passive films on 1.4432 and the lean duplex 1.4162," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 7, pp. 2505–2510, 2010.
- [70] E. Angelini, B. De Benedetti, and F. Rosalbino, "Microstructural evolution and localized corrosion resistance of an aged superduplex stainless steel," *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 6, pp. 1351–1367, 2004.
- [71] F. Tehovnik, B. Arzensek, B. Arh, D. Skobir, B. Pirnar, and B. Zuzek, "Microstructure evolution in SAF 2507 super duplex stainless steel," *Mater. Technol.*, vol. 45, no. 4, pp. 339–345, 2011.
- [72] P. Amadou, "Fragilización de aceros duplex," 2007.
- [73] M. P. Rodríguez, J. F. Almagro, J. Botella, and P. Valerga, "Cinéticas de transformación de fases a 850 °C de aceros inoxidable dúplex clásicos (2205 y 2507) y de uno nuevo de bajo contenido en níquel y alto en manganeso (DBNi)," *Cerámica y Vidr.*, vol. 43, no. 2, pp. 237–242, 2004.
- [74] J.-O. Nilsson, "Super duplex stainless steels," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 8, pp. 685–700, 1992.
- [75] H. M. Ezuber, A. El-Houd, and F. El-Shawesh, "Effects of sigma phase precipitation on seawater pitting of duplex stainless steel," *Desalination*, vol. 207, no. 1–3, pp. 268–275, Mar. 2007.

- [76] L. Peguet and A. Gaugain, "Localized corrosion resistance of duplex stainless steels: methodology and properties; a review paper," *Rev. Métallurgie*, vol. 108, no. 4, pp. 231–243, Dec. 2011.
- [77] D. Yuko Kobayashi and S. Wolyneć, "Evaluation of the low corrosion resistant phase formed during the sigma phase precipitation in duplex stainless steels," *Mater. Res.*, vol. 2, no. 4, pp. 239–247, 1999.
- [78] N. Llorca-Isern, H. Lopez, I. Lopez, and M. V. Biezma, "Identificación of sigma and chi phases in duplex stainless steels," *Mater. Charact.*, vol. 12, no. 2, pp. 20–29, 2016.
- [79] S. S. M. Tavares, J. M. Pardal, J. L. Guerreiro, A. M. Gomes, and M. R. da Silva, "Magnetic detection of sigma phase in duplex stainless steel UNS S31803," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 17, pp. L29–L33, 2010.
- [80] F. M. Elsabbagh, R. M. Hamouda, and M. a. Taha, "On microstructure and microhardness of isothermally aged UNS S32760 and the effect on toughness and corrosion behavior," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 23, no. 1, pp. 275–284, 2013.
- [81] I. Calliari, P. Bassani, K. Brunelli, M. Breda, and E. Ramous, "Effect of continuous cooling on secondary phase precipitation in the super duplex stainless steel ZERON-100," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 22, no. 12, pp. 3860–3866, Sep. 2013.
- [82] J. Ramírez-Salgado, M. a. Domínguez-Aguilar, B. Castro-Domínguez, P. Hernández-Hernández, and R. C. Newman, "Detection of secondary phases in duplex stainless steel by magnetic force microscopy and scanning Kelvin probe force microscopy," *Mater. Charact.*, vol. 86, pp. 250–262, Dec. 2013.
- [83] M. A. Domínguez-Aguilar and R. C. Newman, "Detection of deleterious phases in duplex stainless steel by weak galvanostatic polarization in halide solutions," *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 9, pp. 2577–2591, Sep. 2006.
- [84] K. M. Lee, H. S. Cho, and D. C. Choi, "Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of ferrite/ austenite interface boundary and growth of austenite," *J. Alloys Compd.*, vol. 285, pp. 156–161, 1999.
- [85] N. Sathirachinda, R. Pettersson, S. Wessman, and J. Pan, "Study of nobility of chromium nitrides in isothermally aged duplex stainless steels by using SKPFM and SEM/EDS," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 1, pp. 179–186, 2010.
- [86] N. Sathirachinda, R. Pettersson, S. Wessman, U. Kivisäkk, and J. Pan, "Scanning Kelvin probe force microscopy study of chromium nitrides in

- 2507 super duplex stainless steel - Implications and limitations,” *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 4, pp. 1792–1798, 2011.
- [87] J. Y. Maetz, T. Douillard, S. Cazottes, C. Verdu, and X. Kléber, “M23C6 carbides and Cr₂N nitrides in aged duplex stainless steel: A SEM, TEM and FIB tomography investigation,” *Micron*, vol. 84, pp. 43–53, 2016.
- [88] S. Topolska and J. Labanowski, “Effect of microstructure on impact toughness of duplex and superduplex stainless steels,” *J. Achiev. Mater. Manuf. Engineering*, vol. 36, no. 2, pp. 143–149, 2009.
- [89] G. Fargas, M. Anglada, and A. Mateo, “Influencia de las fases intermetálicas en la conformación de los aceros inoxidable dúplex,” in *VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos*, 2002, pp. 77–86.
- [90] M. Martins and L. C. Casteletti, “Heat treatment temperature influence on ASTM A890 GR 6A super duplex stainless steel microstructure,” *Mater. Charact.*, vol. 55, no. 3, pp. 225–233, Sep. 2005.
- [91] L. Karlsson, “Welding duplex stainless steels - A review of current recommendations,” *Weld. world*, vol. 56, no. 5, pp. 65–76, 2012.
- [92] E. Otero Huerta, *Corrosión y degradación de materiales*. Madrid (España): Síntesis, 2001.
- [93] J. M. Guilermany, M. Torrel, S. Dosta, and J. R. Miguel, “Caracterización de las propiedades de resistencia a la oxidación y desgaste de recubrimientos de proyección térmica de alta velocidad para la protección de incineradoras de residuos sólidos urbanos,” *Rev. Metal.*, vol. 44, no. 4, pp. 317–325, 2008.
- [94] C. Dong, H. Luo, K. Xiao, T. Sun, Q. Liu, and X. Li, “Effect of temperature and Cl⁻ concentration on pitting of 2205 duplex stainless steel,” *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.*, vol. 26, no. 4, pp. 641–647, Jul. 2011.
- [95] M. Hoseinpoor, M. Momeni, M. H. Moayed, and a. Davoodi, “EIS assessment of critical pitting temperature of 2205 duplex stainless steel in acidified ferric chloride solution,” *Corros. Sci.*, vol. 80, pp. 197–204, Mar. 2014.
- [96] O. Smuk, H. Hänninen, and J. Liimatainen, “Mechanical and corrosion properties of P/M-HIP super duplex stainless steel after different industrial heat treatments as used for large components,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 5, pp. 641–644, May 2004.
- [97] P. C. Pistorius and G. T. Burstein, “Metastable pitting corrosion of stainless steel and the transition to stability,” *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, vol. 341, pp. 531–559, 1992.

- [98] G. S. Frankel, "Pitting corrosion of metals a review of the critical factors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 6, pp. 2186–2198, 1998.
- [99] S. Brennert and G. Eklund, "On the mechanism of pitting corrosion of stainless steels in chloride solutions. Initiation.," *Scand. J. Metall.*, vol. 5, no. 1, pp. 16–20, 1976.
- [100] P. Ferro, F. Bonollo, and G. Timelli, "Sigma phase precipitation modelling in a UNS S32760 superduplex stainless steel," *La Metal. Ital.*, vol. 104, no. 5, pp. 7–12, 2012.
- [101] J. Michalska and M. Sozańska, "Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel," *Mater. Charact.*, vol. 56, no. 4–5, pp. 355–362, Jun. 2006.
- [102] N. Lopez, M. Cid, and M. Puiggali, "Influence of sigma phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels," pp. 504–520.
- [103] J. K. Shin, H. J. Jang, K. W. Cho, and C. J. Park, "Effects of Sigma and Chi Phases on the Localized Corrosion Resistance of SR50A Super Austenitic Stainless Steel," vol. 9312, no. April, pp. 364–371, 2013.
- [104] Z. Cvijović and G. Radenković, "Microstructure and pitting corrosion resistance of annealed duplex stainless steel," *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 12, pp. 3887–3906, Dec. 2006.
- [105] E. Bettini, U. Kivisäkk, C. Leygraf, and J. Pan, "Study of corrosion behavior of a 2507 super duplex stainless steel: Influence of quenched-in and isothermal nitrides," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 61–80, 2014.
- [106] F. M. Elsabbagh, R. M. Hamouda, and M. A. Taha, "On microstructure and microhardness of isothermally aged UNS S32760 and the effect on toughness and corrosion behavior," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 23, no. 1, pp. 275–284, 2013.
- [107] A. Pramanik, G. Littlefair, and A. K. Basak, "Weldability of duplex stainless steel," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 30, no. 9, pp. 1053–1068, 2015.
- [108] P. Cunat, "Alloying elements in stainless steel and other chromium-containing alloys," *International Chromium Development Association*, pp. 1–24, 2004.
- [109] C. Salles, D. Delfino, and M. Marchena, "Desarrollo del tratamiento térmico de tubos sin costurade acero inoxidable dúplex para intercambiadores de calor de centrales nucleares tipo Candu," *Asoc. Argentina Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 28–38, 2015.

- [110] V. a. Hosseini, M. A. Valiente Bermejo, J. Gårdstam, K. Hurtig, and L. Karlsson, "Influence of multiple thermal cycles on microstructure of heat-affected zone in TIG-welded super duplex stainless steel," *Weld. World*, vol. 60, no. 2, pp. 233–245, 2016.
- [111] S.-T. Kim, S.-H. Jang, I.-S. Lee, and Y.-S. Park, "Effects of solution heat-treatment and nitrogen in shielding gas on the resistance to pitting corrosion of hyper duplex stainless steel welds," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 5, pp. 1939–1947, May 2011.
- [112] "Tubacex, www.tubacex.es," (*visitada el 04/01/2017*).
- [113] G. Argandona, M. V. Biezma, J. M. Berrueta, C. Berlanga, and A. Ruiz, "Detection of secondary phases in UNS S32760 superduplex stainless steel by destructive and non-destructive techniques," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 25, no. 12, pp. 1–11, 2016.
- [114] K. Doughten, D. Bauer, M. Rakos, and P. Domenico, "Non-destructive testing of duplex stainless steel," in *Stainless Steel World Americas Conference & Expo*, 2012, pp. 1–16.
- [115] C. Rodriguez, M. V. Biezma, and M. Fernandez, "Characterization of sigma phase in duplex stainless steel using non destructive ultrasonic techniques," *Mater. Test.*, vol. 55, no. 6, pp. 448–454, 2013.
- [116] "TecniMetal, S.A., www.tecnimetalsa.es," (*visitada el 03/01/2017*).
- [117] C. Camerini, R. Sacramento, M. C. Areiza, a. Rocha, R. Santos, J. M. Rebello, and G. Pereira, "Eddy current techniques for super duplex stainless steel characterization," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 388, pp. 96–100, 2015.
- [118] P. G. Normando, E. P. Moura, J. a. Souza, S. S. M. Tavares, and L. R. Padovese, "Ultrasound, eddy current and magnetic Barkhausen noise as tools for sigma phase detection on a UNS S31803 duplex stainless steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 12, pp. 2886–2891, May 2010.
- [119] C. Rodriguez, M. Fernández, J. Domíngue, and M. V. Biezma, "Detection of defects in metallic specimens supported by ultrasound propagation simulations," *Mater. Test.*, vol. 56, no. 5, pp. 386–392, 2014.
- [120] J. Lluma, A. Roca, J. Jorba, N. Lorca-Isern, and J. Sola-Saracibar, "Efecto del procesado del material sobre la velocidad de las ondas y sus consecuencias en la inspección por ultrasonidos," in *12º Congreso Nacional de Ensayos No Destructivos*, 2011, pp. 131–140.
- [121] N. Ortiz, A. Ruiz, A. Sánchez, and H. Carreón, "Determinacion de cambios microestructurales de un acero duplex 2205 mediante

- mediaciones de atenuación ultrasonica,” in *Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales*, 2007, vol. 4, pp. 257–262.
- [122] A. Ruiz, N. Ortiz, H. Carreón, and C. Rubio, “Utilization of ultrasonic measurements for determining the variations in microstructure of thermally degraded 2205 duplex stainless steel,” *J. Nondestruct. Eval.*, vol. 28, no. 3–4, pp. 131–139, Sep. 2009.
- [123] H. C. and A. S. A. Ruiz, N. Ortiz, “Ultrasonic attenuation measurements in thermally degraded 2205 duplex stainless steel,” in *AIP Conference Proceedings*, 2009, pp. 1246–1251.
- [124] a. Ruiz, N. Ortiz, a. Medina, J.-Y. Kim, and L. J. Jacobs, “Application of ultrasonic methods for early detection of thermal damage in 2205 duplex stainless steel,” *NDT E Int.*, vol. 54, pp. 19–26, Mar. 2013.
- [125] R. H. Bergman and R. a. Shahbender, “Effect of statically applied stresses on the velocity of propagation of ultrasonic waves,” *J. Appl. Phys.*, vol. 29, no. 12, pp. 1736–1738, 1958.
- [126] L. Carvajal, C. Navarro, and A. Monsalve, “Seguimiento de la deformación por laminado en frío y de la recristalización mediante birrefringencia y módulo de poisson determinados por ultrasonido.” in *Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales 16^o (CONAMET/SAM)*, 2006, pp. 1–8.
- [127] A. Ruiz, N. Ortiz, H. Carreón, A. Sánchez, and A. Bedolla, “Analysis of shear wave acoustic velocity in 2205 stainless steel,” in *AIP Conference Proceedings*, 2008, vol. 27, pp. 1170–1175.
- [128] E. A. Huallpa, E. F. De Monlevade, J. Capó Sánchez, M. A. Campos, L. Padovese, H. Goldenstein, E. A. Huallpa, E. F. De Monlevade, J. Capó Sánchez, M. A. Campos, L. Padovese, and H. Goldenstein, “Use of Magnetic Barkhausen Noise (MBN) to Follow Up the Formation of Sigma Phase in Saf2205 (UNS S31803) Duplex Stainless Steel,” *Mater. Res.*, vol. 2205, 2016.
- [129] C. P. Serna, R. Medina, and L. R. Padovese, “Influencia del temple y revenido del acero inoxidable martensítico AISI-SAE 420 en las señales de ruido magnético de Barkhausen,” *Rev. Colomb. Mater.*, vol. 7, pp. 94–103, 2016.
- [130] M. Breda, J. Basoni, F. Toldo, C. Bastianello, S. A. O. Vidal, and I. Calliari, “Comparative analysis on phase quantification methods in duplex stainless steels weldments,” *La Metal. Ital.*, vol. 4, pp. 3–7, 2015.
- [131] J. R. Saithala, S. Mahajanam, H. S. Ubhi, and J. Atkinson, “Environmental assisted cracking behavior of sigmatized super duplex stainless steel in oilfield production brine,” *Corrosion*, vol. 69, no. 3, pp. 276–285, 2013.

- [132] M. Rosso, I. Peter, and D. Suani, "About heat treatment and properties of Duplex Stainless Steels," *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, vol. 59, no. 1, pp. 26–36, 2013.
- [133] G. Petzow, *Metallographic Etching*. Ohio (Estados Unidos): ASM International, 1999.
- [134] T. Børvik, H. Lange, L. a. Marken, M. Langseth, O. S. Hopperstad, M. Aursand, and G. Rørvik, "Pipe fittings in duplex stainless steel with deviation in quality caused by sigma phase precipitation," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 26, pp. 6945–6955, Oct. 2010.
- [135] T. Ohmura, K. Tsuzaki, K. Sawada, and K. Kimura, "Inhomogeneous nano-mechanical properties in the multi-phase microstructure long-term aged type 316 stainless steel.pdf," *J. Mater. Res.*, vol. 21, no. 5, pp. 1229–1236, 2006.
- [136] A. J. Ramirez, J. C. Lippold, and S. D. Brandi, "The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 34, no. 8, pp. 1575–1597, 2003.
- [137] "Olympus, <https://www.olympus.es>," (*visitada el 01/04/2017*).
- [138] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583, 1992.
- [139] "AIN, www.ain.es," (*visitada el 01/04/2017*).
- [140] S. P. Casagrande and R. C. Blanco, "Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas," *Rev. la Fac. Ciencias la UNI REVCUNI*, vol. 2, no. 1, pp. 1–5, 2004.
- [141] R. A. Kline, "Quantitative NDE of advanced composites using ultrasonic velocity measurements," *ASME. J. Eng. Mater. Technol.*, vol. 112, no. 2, pp. 218–222, 1990.
- [142] J. Ilarregui, "Caracterización mediante técnicas de ultrasonido de un laminado de fibra de vidrio," 2009.
- [143] S. K. Ghosh and S. Mondal, "High temperature ageing behaviour of a duplex stainless steel," *Mater. Charact.*, vol. 59, no. 12, pp. 1776–1783, Dec. 2008.
- [144] H. Hwang and Y. Park, "Effects of heat treatment on the phase ratio and corrosion resistance of duplex stainless steel," *Mater. Trans.*, vol. 50, no. 6, pp. 1548–1552, 2009.

- [145] A. R. Akisanya, U. Obi, and N. C. Renton, "Effect of ageing on phase evolution and mechanical properties of a high tungsten super-duplex stainless steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 535, pp. 281–289, 2012.
- [146] S. Li, Y. Wang, and X. Wang, "Effects of ferrite content on the mechanical properties of thermal aged duplex stainless steels," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 625, pp. 186–193, 2015.
- [147] T. R. Parayil and P. R. Howell, "Decomposition of deformed ferrite in a duplex stainless steel," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 2, no. November, pp. 1131–1139, 1986.
- [148] Y. L. Fang, Z. Y. Liu, W. Y. Xue, H. M. Song, and L. Z. Jiang, "Precipitation of secondary phases in lean duplex stainless steel 2101 during isothermal ageing," *ISIJ Int.*, vol. 50, no. 2, pp. 286–293, 2010.
- [149] Z. Stradomski and D. Dyja, "Sigma phase precipitation in duplex phase stainless steels," in *4th Youth Symposium on Experimental Solid Mechanics*, 2009, pp. 17–18.
- [150] C. T. T. Farias, Y. T. B. Santos, D. H. S. Zanini, R. E. Coelho, E. F. S. Filho, and I. C. Silva, "Influence of deleterious phases in super-duplex steel SAF 2507 in the ultrasonic lamb waves propagation," in *11th European Conference on Non-Destructive testing (ECNDT 2014)*, 2014, no. Ecdnt, pp. 6–10.
- [151] M. Martins and L. Casteletti, "Effect of Heat Treatment on the Mechanical Properties of ASTM A 890 Gr6A Super Duplex Stainless Steel," *J. ASTM Int.*, vol. 2, no. 1, p. 13037, 2005.
- [152] N. Medina, E. Rodríguez, and J. Stella, "Caracterización microestructural de la precipitación y disolución de la fase sigma en el acero SAF 2507," *Rev. la Fac. Ing. U. C. V.*, vol. 26, no. 4, pp. 45–53, 2011.
- [153] K. R. Gadelrab, G. Li, M. Chiesa, and T. Souier, "Local characterization of austenite and ferrite phases in duplex stainless steel using MFM and nanoindentation," *J. Mater. Res.*, vol. 27, no. 12, pp. 1573–1579, 2012.
- [154] M. El Mehtedi, S. Spigarelli, P. Ricci, C. Paternoster, and E. Quadri, "Caratterizzazione meccanica delle fasi dell'acciaio duplex 2205 mediante nanoindentazione," *Metall. Ital.*, vol. 102, no. 9, pp. 11–16, 2010.
- [155] L. Q. Guo, M. C. Lin, L. J. Qiao, and A. a. Volinsky, "Ferrite and austenite phase identification in duplex stainless steel using SPM techniques," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 287, pp. 499–501, 2013.
- [156] Z.-X. Wang, F. Xue, W.-H. Guo, H.-J. Shi, G.-D. Zhang, and G. Shu, "Investigation of thermal aging damage mechanism of the cast duplex

- stainless steel,” *Nucl. Eng. Des.*, vol. 240, no. 10, pp. 2538–2543, Oct. 2010.
- [157] X. Wang, X. Yang, Z. Guo, Y. Zhou, and H. Song, “Nanoindentation Characterization of Mechanical Properties of Ferrite and Austenite in Duplex Stainless Steel,” *Adv. Mater. Process.*, vol. 26–28, pp. 1165–1171, 2007.
- [158] S. C. Schwarm, R. P. Kolli, E. Aydogan, S. Mburu, and S. Ankem, “Characterization of phase properties and deformation in ferritic-austenitic duplex stainless steels by nanoindentation and finite element method,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 680, pp. 359–367, 2017.
- [159] M. Pohl, O. Storz, and T. Glogowski, “ σ -phase morphologies and their effect on mechanical properties of duplex stainless steels,” *Int. J. Mater. Res.*, vol. 99, no. 10, pp. 1163–1170, 2008.
- [160] I. N. Bastos, S. S. M. Tavares, F. Dalard, and R. P. Nogueira, “Effect of microstructure on corrosion behavior of superduplex stainless steel at critical environment conditions,” *Scr. Mater.*, vol. 57, no. 10, pp. 913–916, 2007.
- [161] J. Kim, S. Kim, I. Lee, S. Jang, Y. Park, K. Kim, and Y. Kim, “Mechanism of localized corrosion and phase transformation of tube-to-tube sheet welds of hyper duplex stainless steel in acidified chloride environments,” *Mater. Trans.*, vol. 53, no. 12, pp. 2166–2174, 2012.
- [162] G. Argandona, M. V. Biezma, C. Berlanga, and P. Linhardt, “Study of the influence of different percentages of sigma phase in the resistance to pitting corrosion of a duplex stainless steel,” in *Eurocorr 2014 European Corrosion Congress*, 2014, pp. 1–9.
- [163] M. Hoseinpoor, M. Momeni, M. H. Moayed, and a. Davoodi, “EIS assessment of critical pitting temperature of 2205 duplex stainless steel in acidified ferric chloride solution,” *Corros. Sci.*, vol. 80, pp. 197–204, 2014.
- [164] C. P. Ossa, N. Alonso-Falleiros, and A.-P. Tschiptschin, “Estudio de la resistencia a la corrosión de aceros inoxidable austeníticos usados en implantes quirúrgicos,” *Sci. Tech.*, no. 23, pp. 29–33, 2003.
- [165] C. P. Ossa, “Resistencia a la corrosión de aceros inoxidable austeníticos con alto contenido de nitrógeno recubiertos con hidroxiapatita por aspersión por plasma,” *Scinetia Tech.*, no. 34, pp. 501–506, 2007.
- [166] D. Dos Santos, D. Andrade, and R. Magnabosco, “Critical Pitting Temperature (CPT) determination from potentiodynamic polarization tests of a duplex stainless steel,” in *EUROCORR 2016, European Corrosion Congress*, 2016, pp. 1–9.

- [167] L. Gil, P. Ordaz, E. Bolivar, and C. Aponte, "Resistencia a la corrosión de aceros inoxidables super duplex tratados térmicamente," in *11th Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology*, 2013, pp. 1–10.
- [168] J. O. Park and H. Böhni, "Local pH Measurements during Pitting Corrosion at MnS Inclusions on Stainless Steel," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 3, no. 9, p. 416, 1999.
- [169] M. Nishimoto, J. Ogawa, I. Muto, Y. Sugawara, and N. Hara, "Simultaneous visualization of pH and Cl⁻ distributions inside the crevice of stainless steel," *Corros. Sci.*, vol. 106, pp. 298–302, 2016.
- [170] N. Lopez, M. Cid, M. Puiggali, I. Azkarate, and A. Pelayo, "Application of double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and duplex stainless steels," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 229, pp. 123–128, 1997.
- [171] V. Vignal, H. Krawiec, and S. Le Manchet, "Influence of Surface preparation and microstructure on the passivity and corrosion behaviour of duplex stainless steels," *J. Solid State Electrochemistry*, vol. 18, pp. 2947–2954, 2014.
- [172] "Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo, www.umich.mx," (visitada el 01/04/2017).
- [173] M. Prohaska, M. Panzenboeck, H. Anderl, and W. Kordasch, "Influence of chemical composition and microstructural parameters on speed of sound of various materials used for high - pressure applications," no. April, pp. 16–20, 2012.
- [174] C. M. Souza, H. F. G. Abreu, S. S. M. Tavares, and J. M. a Rebello, "The sigma phase formation in annealed UNS S31803 duplex stainless steel: Texture aspects," *Mater. Charact.*, vol. 59, no. 9, pp. 1301–1306, 2008.

ANEXO I

En este anexo se recogen los artículos extraídos del trabajo realizado en la presente Tesis Doctoral, los cuales se resumen a continuación:

1. G. Argandona, A. Ruiz, M. V. Biezma, C. Rodríguez y C. Berlanga, “Formación y detección de fase sigma en un acero inoxidable dúplex 2507,” in XII Congreso Nacional/Iberoamericano de Materiales, 2012, pp. 1–4.

Datos de interés del congreso:

ISBN: 978-84-695-3316-1

2. M. V. Biezma, C. Berlanga, y G. Argandona, “Relationship between microstructure and fracture types in a UNS S32205 duplex stainless steel,” *Mater. Res.*, vol. 16, no. 5, pp. 965–969, 2013.

Datos de interés de la revista:

ISSN: 1516-1439 (versión impresa); ISSN: 1980-5373 (versión online); Índice de Impacto: 0,424; Cuartil: Q3

3. G. Argandona, M. V. Biezma, C. Berlanga, y P. Linhardt, “Study of the influence of different percentages of sigma phase in the resistance to pitting corrosion of a duplex stainless steel,” in Eurocorr 2014 European Corrosion Congress, 2014, pp. 1–9.

Datos de interés del congreso:

ISBN: 978-3-89746-159-8

4. G. Argandoña, M. V. Biezma, C. Berlanga, A. Ruiz, H. Lopez, I. Lopez, y N. Llorca-Isern, “Contribución para el estudio del control óptimo de la aparición de fases secundarias frágiles en aceros inoxidables dúplex,” in XIV Congreso Nacional de Tratamientos Térmicos y de Superficie, 2015, pp. 149–156.

Datos de interés del congreso:

ISBN: 978-84-608-2190-8

5. G. Argandona, M. V. Biezma, J. M. Berrueta, C. Berlanga, y A. Ruiz, “Detection of secondary phases in UNS S32760 superduplex stainless steel by destructive and non-destructive techniques,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 25, no. 12, pp. 1–11, 2016

Datos de interés de la revista:

ISSN: 1516-1439 (versión impresa); ISSN: 1544-1024 (versión online); Índice de Impacto: 1,094; Cuartil: Q2



XII Congreso Nacional de Materiales IBEROMAT XII

FORMACIÓN Y DETECCIÓN DE FASE SIGMA EN UN ACERO INOXIDABLE DUPLEX 2507

G. Argandoñas¹, A. Ruiz², M. V. Biezma³, C. Rodríguez³, C. Berlanga⁴

¹ Fundación Cetena (CEMITEC), Polígono Mocholí, Plaza Cein nº 4, 31110 Noain,
gargandona@cemitec.com

²NDE Group, Institute of Metallurgical Researches, UMSNH, Mexico

³Escuela Técnica Superior de Náutica, Universidad de Cantabria, Germán Gamazo, 1, 39004
Santander

⁴Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y Telecomunicaciones, Universidad Pública de
Navarra, Calle Arrosadía, s/n, 31006 Pamplona

Resumen: Los aceros inoxidable dúplex tienen tendencia a formar fase sigma a temperaturas elevadas (600-950°C), provocando una degradación de sus propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión, en particular por picadura. Aunque se han realizado muchos estudios sometiendo a estos aceros a ciclos térmicos con tiempos de permanencia largos a la temperatura máxima, existen muy pocos estudios que contemplen en el ciclo térmico tiempos cortos de permanencia, situación que puede darse tanto en procesos de conformado como en determinados puntos críticos de la zona afectada térmicamente de la soldadura. En este trabajo se ha tratado térmicamente una chapa de acero inoxidable dúplex 2507 a 850°C durante 3, 6, 9 y 12 minutos, con el objetivo de inducir la precipitación de diferentes fracciones de fase fragilizante sigma. Ésta se ha identificado y cuantificado, mediante microscopía óptica, demostrando su influencia en la resistencia a la corrosión por picaduras de estos aceros. Hay que resaltar que la principal aportación de este trabajo ha sido la utilización de la técnica de ultrasonidos para realizar una detección no destructiva de la fase sigma. El análisis de los resultados han permitido concluir que la formación de fase sigma se inicia a los 3 minutos; para los tiempos de 9 y 12 minutos la presencia de fase sigma es tan elevada en la microestructura del acero dúplex, que la técnica de ultrasonidos es capaz de detectar y, por lo tanto, constituye una herramienta realmente útil para revelar su presencia in situ en cualquier proceso industrial, con la repercusión práctica que ello conlleva.

Palabras clave: acero inoxidable dúplex, fase sigma, corrosión localizada, ultrasonidos.

Relationship between Microstructure and Fracture Types in a UNS S32205 Duplex Stainless Steel

Maria Victoria Biezma^a, Carlos Berlanga^b, Gorka Argandona^{c,}*

*^aDepartment of Earth, Materials Science and Engineering, University of Cantabria – UC,
Dique de Gamazo, 1, 39004 Santander, Spain*

*^bDepartment of Mechanical, Energetic and Materials Engineering,
University Public of Navarra – UPNA, C/ Arrosadía s/n, 31006 Pamplona, Spain*

*^cCentro Multidisciplinar de Innovación y Tecnología de Navarra – CEMITEC,
Fundación Cetena, Polígono Mocholí, Plaza CEIN, nº 4, CP 31110 Noain, Navarra, Spain*

Received: August 27, 2012; Revised: January 29, 2013

Duplex stainless steels are susceptible to the formation of sigma phase at high temperature which could potentially be responsible for catastrophic service failure of components. Thermal treatments were applied to duplex stainless steels in order to promote the precipitation of different fractions of sigma phase into a ferrite-austenite microstructure. Quantitative image analysis was employed to characterize the microstructure and Charpy impact tests were used in order to evaluate the mechanical degradation caused by sigma phase presence. The fracture morphology of the Charpy test specimens were thoroughly observed in SEM, looking for a correlation between the microstructure and the fracture types in UNS S32205 duplex stainless steel. The main conclusion is the strong embrittlement effect of sigma phase since it is possible to observe a transition from transgranular fracture to intergranular fracture as increases the percentage of sigma phase. Thus, the mixed modes of fracture are predominant in the present study with high dependence on sigma phase percentages obtained by different thermal treatments.

Keywords: *duplex stainless steel, sigma phase, microstructure, fractography*



STUDY OF THE INFLUENCE OF DIFFERENT PERCENTAGES OF SIGMA PHASE IN THE RESISTANCE TO PITTING CORROSION OF A DUPLEX STAINLESS STEEL

Gorka Argandona, Cemitec, Noain/España
M. Victoria Biezma, Universidad de Cantabria, Santander/España
Carlos Berlanga, Universidad Pública de Navarra, Pamplona/España
Paul Linhardt, Vienna University of Technology, Vienna/Austria

Summary

Duplex stainless steels are increasingly used in various industrial sectors such as the petrochemical and offshore, due to its excellent mechanical and corrosion resistance. [1, 2]

Due to the presence of high alloy content, the duplex stainless steels tend to form numerous phases and intermetallic compounds, being the sigma phase one of the most relevant, whose range of nucleation and growth is found at high temperatures (600 - 900 ° C). This phase is very harmful since it decreases critically the localized corrosion resistance. [3, 4]

So far, there have been numerous studies focused on analyzing the influence of elevated percentages of sigma phase with the localized corrosion resistance of duplex stainless steels, but few studies that have examined in detail how the presence of low percentages of sigma phase affects that property. [5]

In this work, it has been thermally treated seamless tubes super duplex UNS S32760 to induce the formation of different percentages of such sigma phase (0 - 20%). Samples with and without sigma phase have been tested using electrochemical and immersion techniques in order to evaluate the localized corrosion resistance. Thus, the objective has been to relate the influence of different percentages of sigma phase with resistance to pitting corrosion in the super duplex UNS S32760.



Contribución para el estudio del control óptimo de la aparición de fases secundarias frágiles en aceros inoxidables dúplex

G. Argandoña ⁽¹⁾, M.V. Biezma ⁽²⁾, C. Berlanga ⁽³⁾, A. Ruiz ⁽⁴⁾, H. López ⁽⁵⁾, I. López ⁽⁵⁾, N. Llorca-Isern ⁽⁵⁾

Resumen

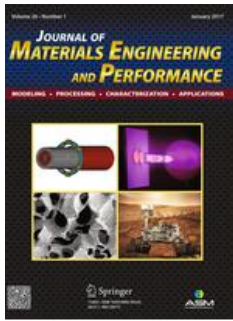
El objetivo del presente trabajo consiste en estudiar en profundidad el mecanismo de formación de las fases secundarias frágiles en aceros inoxidables dúplex 2205 (UNS S32205) y superdúplex 2507 (UNS S32760), tales como la fase sigma, la fase chi, así como nitruros y carburos. Para ello se ha realizado una serie de tratamientos térmicos, en el rango de temperaturas entre 800 y 850°C y tiempos que han oscilado entre 1 min y 10h, con posterior temple en agua, que han permitido conocer en profundidad la secuencia de formación de dichas fases. La contribución es muy notoria, pues, se ha desarrollado en dos etapas muy bien diferenciadas; en una primera etapa se ha determinado el conjunto de técnicas de caracterización más adecuadas para poder determinar y cuantificar cada una de las fases presentes en la microestructura del material, habiéndose obtenido los mejores resultados con la microscopia electrónica de barrido en modo de electrones retrodispersados (SEM-BSE). En la segunda etapa se ha empleado la técnica ensayos por ultrasonidos de contacto, resultando ser una excelente herramienta para cuantificar las fases secundarias frágiles presentes en estos tipos de aceros sometidos a los diferentes tratamientos térmicos.

Palabras clave: acero inoxidable dúplex, tratamientos térmicos, fase sigma, fase chi, caracterización metalográfica, ultrasonidos.

Abstract

The main aim of the present work is to study in deep the mechanism involved in the nucleation of secondary brittle phases in duplex 2205 (UNS S32205) and superduplex 2507 (UNS S32760) stainless steels such as sigma-phase, chi-phase as well as nitrides and carbides. In order to study their growth a set of thermal treatments at temperature range from 800 to 850°C during the timeframe ranging from 1 min to 10h and water quenched were carried out. The evaluation and quantification of the brittle phases has been done using scanning electron microscopy in backscattered electron mode (SEM-BSE), as non-destructive technique by ultrasound respectively.

Key words: duplex stainless steel, thermal treatments, sigma-phase, chi-phase, metallographic characterization, ultrasounds.



Journal of Materials Engineering and Performance

JMEPEG
DOI: 10.1007/s11665-016-2395-7

©ASM International
1059-9495/\$19.00



Detection of Secondary Phases in UNS S32760 Superduplex Stainless Steel by Destructive and Non-destructive Techniques

G. Argandona, M.V. Biezma, J.M. Berrueta, C. Berlanga, and A. Ruiz

(Submitted February 18, 2016; in revised form September 30, 2016)

Duplex stainless steels (DSS), with a microstructure of an approximately equal mixture of ferrite (α) and austenite (γ) phases, are susceptible to the formation of undesirable phases if manufacturing processes are not carefully controlled. In particular, sigma phase (σ) is a Cr- and Mo-rich intermetallic phase, formed generally when DSS are by the temperature range from 600 to 900 °C, even for very short time periods. The precipitation of this phase induces detrimental effects in mechanical and corrosion resistance properties in the material, and even a low volume percentage of σ phase can significantly affect these properties. The current paper presents the effect of thermal treatments on UNS S32760 superduplex stainless steel seamless tubes, applied in order to promote the precipitation of different σ phase percentages in a ferrite/austenite microstructure. The detection and quantification of the σ phase using non-destructive ultrasounds testing has been one of the most relevant events of this study that contributes to improving the correlation of the results obtained using destructive and non-destructive techniques for the quantification of undesirable phases in superduplex seamless tubes during the manufacturing process.

Keywords birefringence, duplex stainless steel, seamless tube manufacturing, sigma phase, ultrasounds