



EVALUACIÓN DE LA DILATOMETRÍA Y LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DEL ACERO INOXIDABLE SUPERDÚPLEX SAF 2507

DIMITRY V. BUBNOFF

Universidad Federal Fluminense
Departamento de Ingeniería Metalúrgica e Ciencia de los Materiales
RJ, Brasil

(Recibido 11 de marzo de 2021, para publicación 15 de septiembre de 2022)

Resumen – Durante la aplicación de tratamientos térmicos en aceros inoxidable puede ocurrir la precipitación de fases indeseables, que ocasionan la reducción de la resistencia a la corrosión debido a la formación de regiones pobres en Cr e Mo, y también alteraciones significativas de propiedades mecánicas. La reducción de la resistencia a la corrosión y la fragilización causada por pequeñas fracciones volumétricas de la fase sigma en la microestructura son ampliamente discutidas en la literatura, sin embargo, es posible notar una gran variación en los resultados, lo que muestra, que es fundamental estudiar la transformación de la fase sigma, con el objetivo de prever alteraciones microestructurales después de determinados históricos térmicos y como consecuencia a la resistencia a la corrosión. El trabajo trato la formación de la fase sigma de 2 formas independientes: ensayos dilatométricos y ensayos de corrosión. En este estudio se constató que las transformaciones de fases ocurren predominantemente en el intervalo de temperatura entre 800°C y 900°C, donde se observó la precipitación de fase sigma en el acero SAF 2507.

Palabras clave – Acero inoxidable superduplex, dilatometría, resistencia a la corrosión.

1. INTRODUCCIÓN

Los parámetros utilizados en los tratamientos térmicos tienen una gran importancia en la formación de aleaciones AID/AISD, debido a que sus propiedades son fuertemente influenciadas por transformaciones micro estructurales originadas durante los ciclos térmicos [1-2]. Particularmente entre 700°C e 900°C puede formarse la fase sigma, por ter mecanismos diferentes: como producto de la descomposición eutectoide de la ferrita original (generando también austenita secundaria), a través de la nucleación y crecimiento de la ferrita original, y a partir de la austenita presente después del consumo total de ferrita [3].

Durante el procesamiento (tratamientos térmicos, soldadura, conformación en caliente) o en uso (envejecimiento isotérmico) puede haber precipitación de fases intermetálicas indeseables como las fases chi (X), alfa-línea (α') y sigma (σ), además de carbonetos y nitratos, como consecuencia de la inestabilidad microestructural de esos aceros [4-6]. La precipitación de la fase (σ) es de gran interés para los aceros inoxidable austeníticos, ferríticos y dúplex, porque a ella se asocian los efectos que causan tanto la reducción de las propiedades mecánicas cuanto la disminución de la resistencia a la corrosión del acero [7-8]. La evaluación de los parámetros en los tratamientos térmicos y la comprensión de las condiciones que provocan la formación de la fase sigma, es de suma importancia para mejorar las propiedades del acero y optimizar su utilización.

2. METODOLOGÍA

La dilatometría es la técnica en la cual las variaciones de las dimensiones de una muestra son medidas en función de la temperatura, mientras esta es sometida a una programación controlada.

La expansión térmica de una sustancia es generalmente medida por la variación de tamaño en una determinada dirección en función de la temperatura, este método es experimentalmente más simple de aplicar

que determinar la variación de volumen de una muestra de material. Este procedimiento también posibilita la determinación del grado de anisotropía del material de la muestra analizada.

La variación de longitud de la muestra es proporcional a la longitud inicial, siendo usualmente expresa como $(L_T - L_0) / L_0$, donde L_T es la longitud de la muestra a la temperatura T y L_0 es la longitud a un valor de temperatura de referencia, generalmente 25°C . La diferencia de temperaturas $(L_T - L_0)$ es frecuentemente abreviada como ΔL . El coeficiente de expansión térmica α , para un valor temperatura dado, es la derivada de $\Delta L / L_0$ por la temperatura.

La unidad y la magnitud de este parámetro se expresa como $\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}$, o más comúnmente 10^{-6}C^{-1} . La expansión volumétrica puede ser expresa de forma similar sustituyendo la longitud por el volumen V .

Todos los experimentos realizados en este trabajo fueron efectuados para valores de temperatura entre 700°C y 900°C , con una tasa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y con una tasa de enfriamiento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$.

El objetivo principal para la realización de los ensayos dilatométricos a muestras sometidas a diferentes temperaturas máximas, es detectar la formación de la fase sigma entre los límites típicos de esta fase, a través de una posible variación de longitud del cuerpo de prueba.

Para realizar los ensayos de dilatometría fue usado un equipo de la marca NETZSCH-Gerätebau GmbH Dilatometer TMA-standart del Laboratorio de Ingeniería Industrial Metalúrgica da EEIMVR/UFF, con la finalidad de determinar las temperaturas de inicio y fin de la transformación $\alpha \rightarrow \gamma$ durante el enfriamiento, así como de observar las microestructuras resultantes. Los cuerpos de prueba (8 unidades) tenían 3 mm de ancho y 22 mm de largo y fueron calentados hasta llegar a la temperatura máxima de 900°C , siendo que la temperatura, el tiempo de permanencia y las tasas de enfriamiento fueron establecidos durante los ensayos.

Los ensayos de polarización anódica potenciodinámica fueron realizados con el Potenciostato-Galvanostato Solartron, un electrodo de referencia de Ag/AgCl , un contra electrodo de platina, a temperatura ambiente en solución acuosa de 3,0% NaCl con una velocidad de barradura de 5 nV/s , potencial inicial de $-0,2 \text{ V}$ y potencial final de $+1,2 \text{ V}$ (norma ASTM G48-03).

Las medidas electroquímicas fueron realizadas con una celda electroquímica convencional de compartimiento único, construida en el Laboratorio de Electroquímica y Corrosión de la FEG/UNESP.

Las ramas catódicas y anódica fueron obtenidas en conjunto, iniciando la barradura de potencial en $-0,30 \text{ V}$ debajo del potencial obtenido en circuito abierto (E_{OC}) hasta un valor de potencial superior al de la ruptura de la camada pasiva.

De esta forma fue posible obtener informaciones importantes como: la velocidad de corrosión, tendencia del material a pasivarse y el intervalo de potencial que el material permanece pasivo.

3. RESULTADOS

3.1. Ensayos dilatométricos

Analizando los dilatogramas presentados en las Figuras 1 a 4 es posible observar un comportamiento lineal durante el calentamiento de todas las muestras hasta la temperatura de aproximadamente 700°C , a partir de la cual las curvas mostraron una tasa de variación de longitud más elevada. Este hecho podría indicar la transformación de fase en la interfase austenita/ferrita con el surgimiento de la fase sigma. Es posible observar también que, para temperaturas más altas (Figuras 3 e 4) la tasa de variación de longitud también es alta, indicando una formación de la fase sigma elevada.

La expansión y la contracción están relacionadas tanto al coeficiente de expansión térmica del material, cuanto con la variación de volumen debido a la transformación de la estructura cristalina del acero, lo que en ciertas circunstancias puede significar un cambio de fase.

El comportamiento de la curva de la Fig. 1, no demuestra ninguna variación significativa, lo que indica que probablemente no hubo cambio de fase.

Analizando el comportamiento de las curvas (Figuras 2–4) a partir de la temperatura de 700°C obsérvanse alteraciones en la dilatación del material (una pequeña variación de la inclinación de la curva), lo que puede significar el posible comienzo de las alteraciones micro estructurales (zona I).

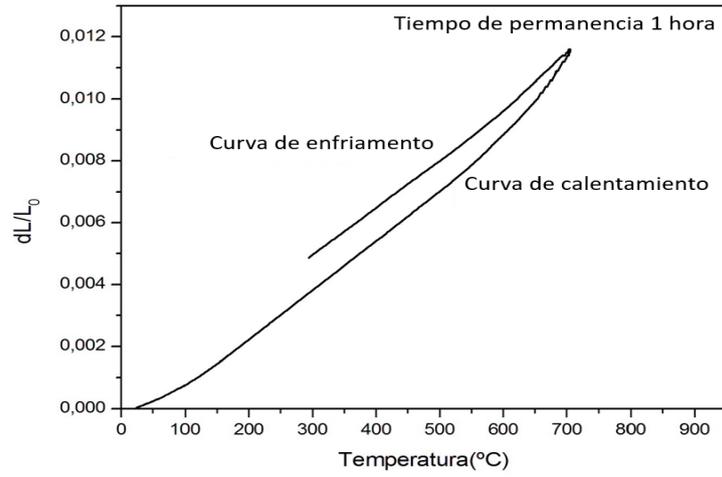


Fig. 1. Variación de la longitud en función de la temperatura para una muestra calentada hasta 700°C.

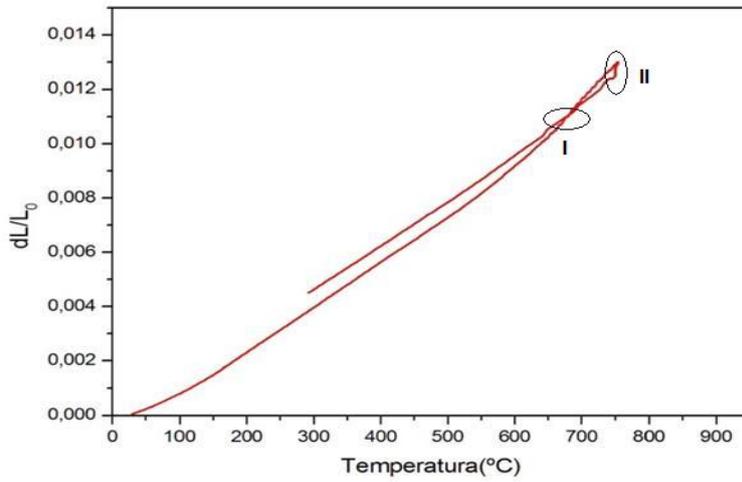


Fig. 21. Variación de longitud en función de la temperatura para una muestra calentada hasta 750°C.

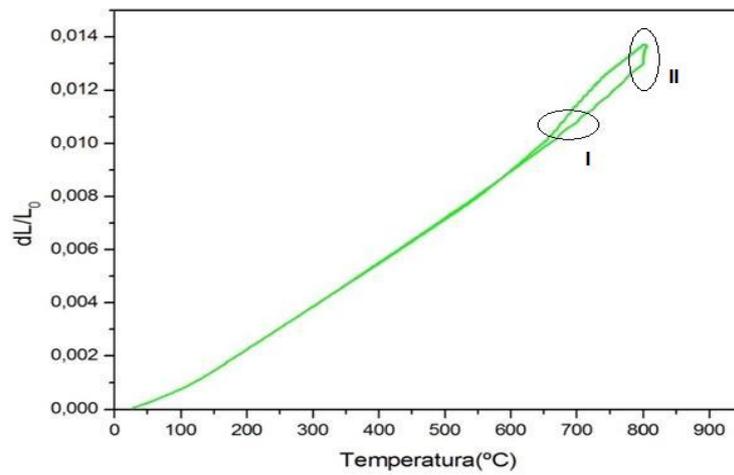


Fig. 32. Variación de longitud en función de la temperatura para una muestra calentada hasta 800°C.

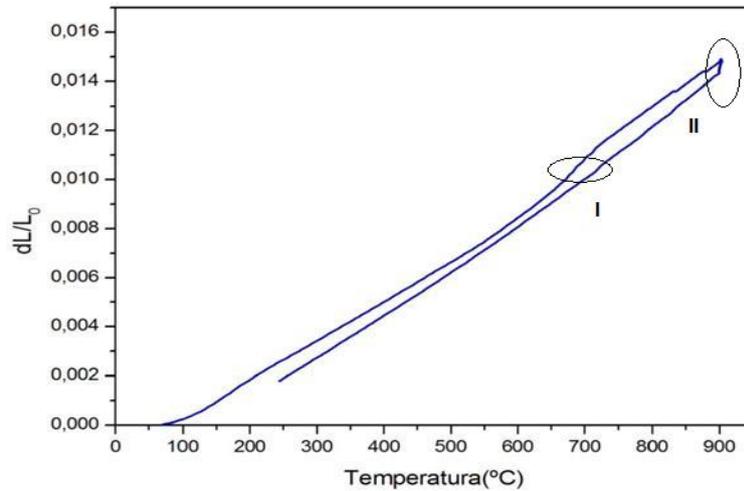


Fig. 4. Variación de longitud en función de la temperatura para una muestra calentada hasta 900°C.

El segundo factor importante para el análisis de las curvas es la zona II, que representa una temperatura determinada para cada uno de los cuatro cuerpos de prueba, siendo que los mismos fueron mantenidos en su temperatura durante una hora. En la zona II las variaciones de microestructura son más evidentes – una mayor inclinación de la curva, indicando un cambio de fase a 800°C.

Finalmente, pueden observarse las curvas de enfriamiento – todas estas curvas son diferentes, confirmando que durante los tratamientos isotérmicos de 700°C, 750°C, 800°C y 900°C las transformaciones de ferrita para la fase sigma ocurrieron en proporciones diferentes, como era esperado.

La Fig. 5 permite observar detalles de la región con la tasa de variación de longitud del cuerpo de prueba más elevada para cada una de las temperaturas empleadas en el experimento. Los gráficos muestran que: a) para todos los casos, en 700°C, hubo una pequeña variación de volumen e, b) la transformación principal ocurre durante los tratamientos isotérmicos indicando una fuerte formación de la fase sigma.

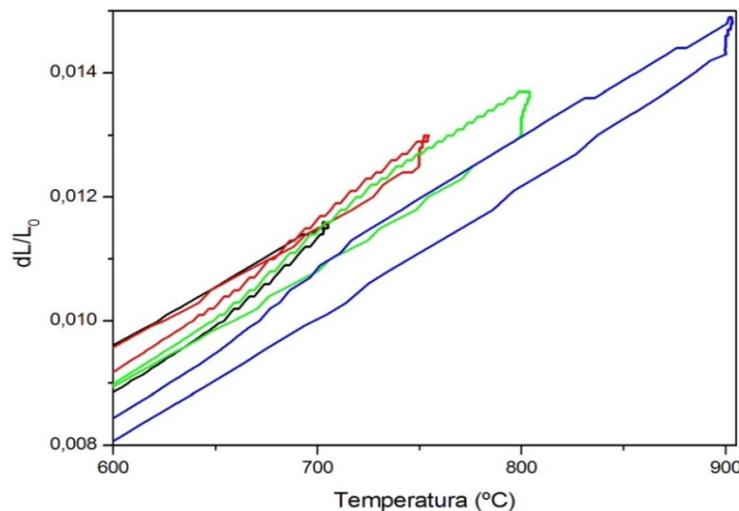


Fig. 53. Detalle de la variación de longitud de los cuerpos de prueba en función de la temperatura para valores de temperatura entre 700°C y 900°C.

La técnica de dilatometría es designada para registrar cualquier modificación estructural que puedan ocurrir en materiales sólidos, durante un ciclo térmico, y en conjunto con la metalografía cuantitativa de las estructuras transformadas determinar el inicio y fin de las transformaciones de los aceros.

3.2. Ensayo en Circuito Abierto (OCP)

El potencial de inmersión puede ser influenciado por varias razones, desde la más simple como el tiempo de pulimento de la pieza y granulometría de lija, o las causas más importantes como periodo de tiempo entre el pulimento y el inicio del experimento, y especialmente la concentración de Cr (o óxido) y la distribución de ese elemento en la superficie – por estos motivos, analizando las curvas de OCP, es posible determinar que debe darse mucha atención al análisis del comportamiento de estas curvas, sin perjudicar los valores numéricos.

La Fig. 6 muestra las curvas de OCP, para varios tratamientos térmicos de acero dúplex, en solución de NaCl 3,0%, pH 6,0, obtenidas durante 15 horas de ensayos. La velocidad de barradura fue de 5 mV/seg.

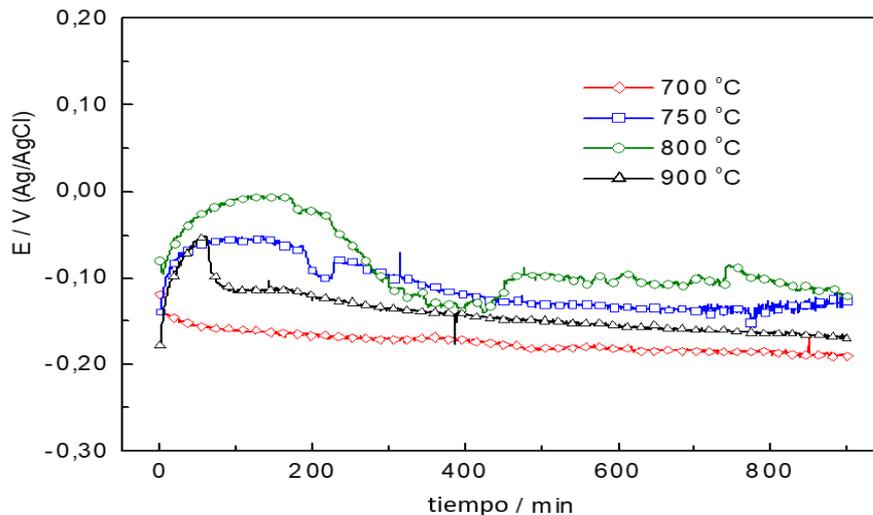


Fig. 6. Curvas de OCP para diferentes tratamientos térmicos, en solución de NaCl 3,0 %, pH 6,0.

Puede ser observada una tendencia en las muestras de 750°C y 800°C de formación de una camada pasiva, que es revelada a través del aumento de potencial (más pasivo). Después de aproximadamente 5 horas es posible observar una disminución del potencial, indicando la quiebra de la camada pasiva y el potencial tiende a estabilizarse en aproximadamente -0,12 V. La curva obtenida para la muestra calentada hasta 900°C muestra un aumento de potencial en los primeros 50 minutos y en seguida, una disminución de este parámetro hasta alcanzar -0,16 V. La muestra de 700°C revela una disminución de potencial que comienza a estabilizarse a -0,19 V. A pesar de tener comportamientos distintos en las curvas de cada tratamiento térmico, los valores de potencial en circuito abierto, después de 15h, no varían más de 0,07 V. La pequeña diferencia de potencial observada para esos materiales puede estar relacionada a la presencia de fases ricas en Cr, elemento que resulta del tratamiento térmico aplicado, lo que puede promover la formación de micro pilas por la diferencia de potencial en relación con la matriz. La muestra de 800°C (con el más alto porcentaje de fase sigma en la microestructura) presenta bastantes oscilaciones, que sirven como señal de que la muestra está siendo corroída activamente y con una dificultad de pasivarse.

3.3 Ensayo de Voltametría Cíclica (CV)

En la barradura anódica, en el sentido del potencial positivo, para la muestra de 750°C en la Fig. 7 se observan dos picos de oxidación. El primer pico de potencial negativo -0,1 V puede ser asociado con oxidación de Fe(II), el segundo con potencial positivo, +0,2 V, puede ser relacionado a la oxidación de Fe(II) a Fe(III). En el intervalo de +0,2 V - +1,2 V se encuentra una región pasiva, vinculada a la estabilidad de

camada protectora. Después de 1,2 V la corriente comenzó a aumentar, lo que indica que el aumento de potencial rompería la camada protectora, provocando la disolución del material, por este motivo se inició la barradura inversa (catódica) representada por la curva de regreso. Se puede concluir que el valor +1,2 V es el límite de potencial para la muestra de 750°C.

Observando la barradura negativa (inversa) se puede ver que no hay picos, que fueron observados durante la barradura anódica, porque la curva está pasando por el área donde la superficie fue pasivada. Sin embargo, en -0,18 V se observa un pico que indica un proceso de reducción – este hecho se debe a que durante la barradura positiva el área entre -0,1 V y +0,2 V fue transformada. En otras palabras, como el proceso de oxidación es irreversible – no hay como reducir todo lo que fue oxidado durante la barradura anódica, por eso el área de oxidación, entre los picos de -0,1 V y +0,2 V, es mucho más grande que el área de pico en la barradura catódica. Las curvas de las muestras tratadas a 700°C, 800°C y 900°C presentan una región pasiva durante la barradura anódica. Después de la ruptura de la camada pasiva y la inversión del sentido de la barradura se observa una corriente de reoxidación, con picos en el intervalo de potencial de +0,1 V - +0,2 V, relacionados a la oxidación del metal, exactamente como citado anteriormente en la muestra de 750°C, sin embargo, este proceso se vuelve mucho más evidente en las muestras tratadas a 800°C y 900°C. Para estas muestras las magnitudes de las corrientes son mucho más grandes, lo que indica que la repasivación, después de la ruptura de la camada protectora y la inversión de la barradura no ocurre. El aumento de la corriente de barradura catódica resulta de la reactividad del metal e de un aumento del área activa, cuando la camada pasiva es rota.

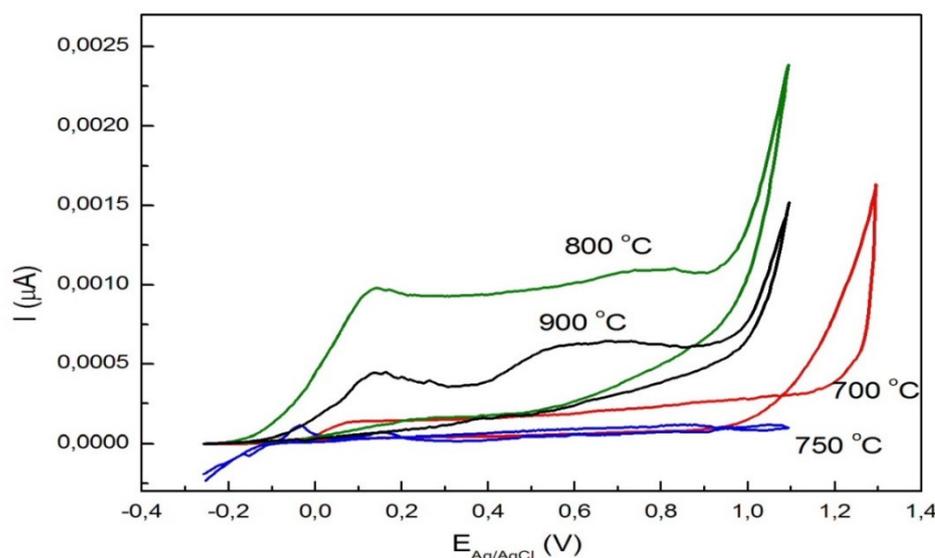


Fig. 7. Curvas de Voltametría Cíclica, sobreposición de dilatometría, velocidad de barradura 5mV/s.

Los valores más bajos de corriente significan mejor resistencia contra la corrosión, así se puede observar en la Fig. 7 que las muestras dilatómetricas de 800°C y 900°C con sus valores, 0,001 A y 0,0004 A, respectivamente, están en una situación extramente desfavorable comparando con las muestras de 700°C y 750°C, donde la corriente es muy baja.

3.4 Ensayo de Tafel

En el análisis de curvas de polarización potenciodinámica (curvas de Tafel) deben ser obtenidos los valores de densidad de corriente (j_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de pasivación (j_{pas}) y potencial de ruptura de la camada pasiva (E_{rup}). Estos parámetros permiten evaluar la resistencia a la corrosión, además de proveer informaciones sobre el comportamiento (activo, pasivo o pseudo-pasivo)

y del mecanismo que controla el proceso de corrosión de diferentes materiales en un medio específico.

Las regiones horizontales de las curvas de Tafel corresponden al proceso de oxidación, y las regiones verticales son de las áreas de pasivación. En la región pasiva la curva de corriente $I(A)$ tiene una tendencia de ser constante, lo que está relacionado con el crecimiento de la camada de óxido protector.

La Fig. 8 muestra las curvas de Tafel para las muestras de acero dúplex sometidas a diferentes tratamientos térmicos (ensayos de dilatación) a 700°C , 750°C , 800°C y 900°C , respectivamente, en solución de NaCl 3,0 %, pH 6,0, obtenidas a una velocidad de barrido de potencial de $0,33 \text{ mV/s}$ (20 mV/min).

Como el aumento de la corriente $I(A)$ expresa la caída de resistencia a la corrosión, queda evidente que, entre los cuerpos de prueba sometidos a los ensayos de dilatación, las muestras más protegidas son tratadas a 700°C y 750°C , porque presentan el valor de densidad de corriente más bajo. Este resultado está relacionado con la microestructura del acero después de los ensayos de dilatación, donde se observa una pequeña formación de la fase sigma.

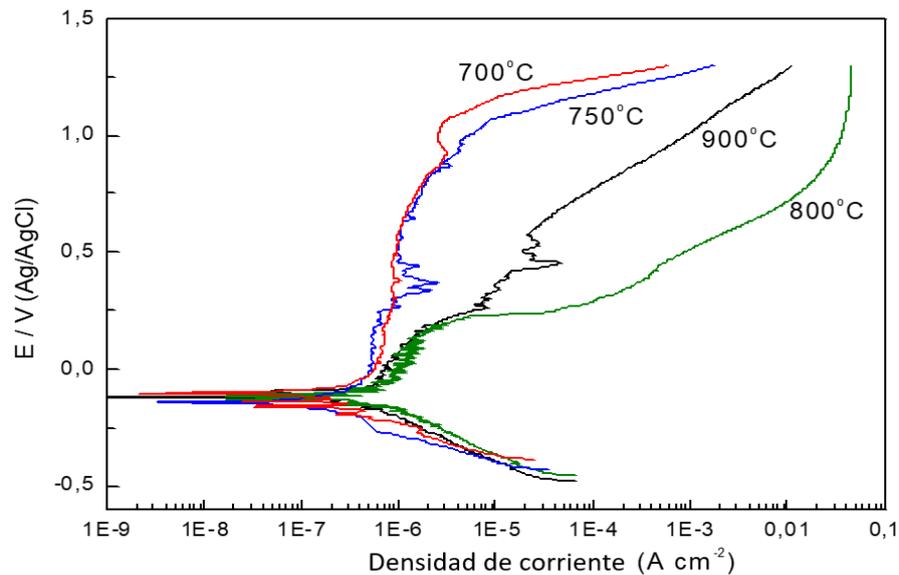


Fig. 8. Curvas de Tafel sobreposición de dilatación, velocidad de barrido 5 mV/s .

Como el aumento de corriente $I(A)$ expresa la caída de la resistencia a la corrosión, queda evidente que, entre los cuerpos de prueba dilatométricos, las muestras más protegidas son las de 700°C y 750°C , porque presentan el valor de corriente más bajo, el resultado es lógico y esperado.

También es posible observar que las muestras tratadas a 700°C y 750°C poseen una amplia región pasiva de $-0,1 \text{ V}$ hasta $+1,1 \text{ V}$, 1 V más alto que los valores a los que ocurre la ruptura de la camada pasiva. Mientras que, en las muestras tratadas a 800°C y 900°C poseen una región pasiva mucho menor, de $-0,1 \text{ V}$ hasta $+0,2 \text{ V}$. En valores de potencial superiores a estos ocurre ruptura de la camada pasiva y se inicia la disolución del metal. La extensión de la región de pasividad es definida por el volumen de fase sigma en la microestructura, que disminuye la región de protección y por consecuencia, la resistencia a la corrosión.

En la Tabla 1 son presentados los parámetros de corrosión obtenidos a partir de las curvas de Tafel: potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (j_{corr}), densidad de corriente de pasivación (j_{pas}) obtenido en $0,15 \text{ V}$ y potencial de ruptura (E_{rup}).

Tabla 1. Parámetros de corrosión E_{corr} , j_{corr} , j_{pas} y E_{rup} , obtenidos para el acero superduplex SAF 2507 después de diferentes tratamientos térmicos.

	E_{corr} (V)	j_{corr} (A cm ⁻²)	j_{pas} (A cm ⁻²)	E_{rup} (V)
	(E = 0,15 V)			
700 °C	-0,110	1,2 x 10 ⁻⁷	7,1 x 10 ⁻⁷	+1,09
750 °C	-0,141	1,2 x 10 ⁻⁷	5,3 x 10 ⁻⁷	+1,05
800 °C	-0,123	5,6 x 10 ⁻⁷	1,8 x 10 ⁻⁶	+0,16
900 °C	-0,122	3,0 x 10 ⁻⁷	1,5 x 10 ⁻⁶	+0,21

Las oscilaciones que pueden ser observadas en todas las figuras son una señal de la ruptura de la camada pasiva y la inmediata repasivación, o reconstrucción de esta camada, exactamente lo que ocurre en los casos de corrosión localizada.

4 CONCLUSIONES

La resistencia a la corrosión de UNS S32750/SAF 2507 es función directa del volumen de sigma en su estructura, cuanto mayor sea la fracción volumétrica de sigma, menor será la resistencia a la corrosión del material.

Los resultados obtenidos a través de los ensayos electroquímicos que fueron asociados a la cantidad de sigma presente en la microestructura y fueron relacionados con los valores encontrados de densidad de corriente.

Los ensayos dilatométricos permitieron observar la cinemática de las transformaciones de fases, concluyendo que esas transformaciones ocurren predominantemente en el intervalo de temperatura entre 800°C y 900°C.

Los parámetros de tratamiento térmico afectaron (en pequeña escala) el comportamiento del material en relación a la resistencia a la corrosión, demostrando la dificultad de pasivar la muestra tratada a 800°C, debido a la morfología de la fase sigma.

REFERENCIAS

- [1] Kenichiro, E., Timothy, L., Burnett, D., Engelberg, L., "X-ray tomographic observation of environmental assisted cracking in heat-treated lean duplex stainless steel", *Corrosion Science*, 184, 109363 (2021)
- [2] *Practical Guidelines for the fabrication of duplex steel*. Third edition, ISBN 978-1-907470-09-7, London UK, (2015)
- [3] Bubnoff, D.V., "Estudo das transformações de fase em aço superduplex UNS 32750/SAF 2507. Tópicos abordados: soldagem, corrosão, caminho microestrutural e simulação", Tesis Doctoral, Universidade Federal Fluminense UFF, Rio de Janeiro (2015)
- [4] Manlang, Ch. *et al.*, "Comparative studies on microstructure evolution and corrosion resistance of 304 and a newly developed high Mn and N austenitic stainless steel welded joints", *Corrosion Science*, 183, 109338 (2021)
- [5] Wang, Y., Sun, H., Li, N., Xiong, Y., Jing, H., "Effect of Sigma Phase Precipitation on the Pitting Corrosion Mechanism of Duplex Stainless Steels", *International Journal of Electrochemical Science*, 13, 9868-9887 (2018)
- [6] HaiTao, Y., SenSen, X., Yong, Y., Sai, Y., MouCheng, L., "Electrochemical Corrosion Behavior of 2205 Duplex Stainless Steel Welds in Chloride Solutions", *International Journal of Electrochemical Science*, 14, 1423-1433 (2019)

- [7] Jiakun, S., Xiaolei, L., Yangting, S., Yiming, J., Jin, L., “A Study on the Pitting Initiation of Duplex Stainless Steel (DSS 2205) Welded Joints Using SEM–EDS, SKPFM and Electrochemistry Methods”, *International Journal of Electrochemical Science*, 13, 11607 – 11619 (2018)
- [8] Batista, H.J., “Avaliação da microestrutura e da resistência à corrosão na soldagem multipasse do aço inoxidável superduplex UNS S32760 pelo processo MIG/MAG”, Tesis Doctoral, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza (2012)

DILATOMETRY AND CORROSION RESISTANCE EVALUATION OF SUPERDUPLEX STAINLESS STEEL UNS 32750

Abstract – During heat treatment in the stainless steels can occur precipitation of undesirable phases, which cause the reduction of corrosion resistance due to formation of regions depleted particularly of Cr and Mo, as well as significant changes in mechanical properties. The reduction of corrosion resistance and embrittlement caused by small volume fraction of sigma phase in the microstructure are widely discussed in the literature, note however that there is great variability of results, thus, it becomes essential to study the sigma phase formation, aiming to predict the microstructural changes after certain thermal history and as a consequence the corrosion resistance. This work approached the matter of sigma phase formation of 2 independent ways: dilatometric trials and corrosion tests. In this study it was found that, the phase transformations occur predominantly in the temperature range between 800°C and 900°C, where the sigma phase precipitation was observed in the steel UNS 32750.

Keywords – Superduplex Stainless Steel, Dilatometry, Corrosion Resistance.