

**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MATERIALES



Profesor Patrocinante:

**Dr. David Rojas J.**  
**Dr. Manuel Melendrez**

Ingeniero supervisor

**Dr. Jesús Ramírez Briceño**

Informe de Memoria de Título para optar al título de:  
**Ingeniera Civil de Materiales**

Estudio de la Fragilización 475°C de un Nuevo Acero Súper Dúplex Modificado con Niobio: Caracterización, Evolución de Microestructura, Propiedades Mecánicas y de Corrosión.

Concepción, marzo 2024

Lukas Enrique Salamanca Muñoz

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería Materiales

Profesor Patrocinante:  
Dr. David Rojas J.

# Estudio de la Fragilización 475°C de un Nuevo Acero Súper Dúplex Modificado con Niobio: Caracterización, Evolución de Microestructura, Propiedades Mecánicas y de Corrosión.

Lukas Enrique Salamanca Muñoz

Informe de Memoria de Título  
para optar al Título de Ingeniera Civil de Materiales

Ingeniera Civil de Materiales

Marzo 2024

## Resumen:

Los aceros inoxidable súper dúplex, también llamados austenítico-ferríticos, poseen una estructura bifásica con cantidades equitativas de austenita y ferrita, proporcionando resistencia a la corrosión y sólido desempeño mecánico. Ampliamente utilizados en industrias como la petrolera y petroquímica, así como en aplicaciones marinas, estos materiales son susceptibles a la fragilización térmica cuando se exponen a temperaturas entre 200°C y 500°C durante períodos prolongados. Por lo tanto, Es crucial controlar la temperatura y el tiempo durante el tratamiento térmico, ya que la falta de precisión puede dar lugar a la formación de fases no deseadas, afectando negativamente las propiedades del material.

Por esta razón, se llevó a cabo un estudio para fabricar un acero inoxidable super dúplex, incorporando Niobio como estabilizador microestructural, con el propósito de analizar el comportamiento mecánico y la resistencia a la corrosión después envejecer el acero a 475°C. La producción del material se realizó en un horno de inducción al vacío a 1400°C. Tras obtener el acero, se sometió a un proceso termomecánico de laminación a 1200°C y a un tratamiento térmico de solubilización a 1100°C durante una hora para lograr una homogeneización completa. Posteriormente, se llevó a cabo un envejecimiento isotérmico a 475°C durante dos intervalos de tiempo (T1: 1 hora y T2: 24 horas) con el objetivo de estudiar la formación de fases intermetálicas. Después del envejecimiento, se caracterizó el material mediante microscopía óptica, electrónica de barrido y difracción de rayos X, encontrando fases intermetálicas (fase sigma y carburos de cromo) y segregación en ambos tiempos de tratamiento. Los aceros tratados térmicamente mostraron una fase dual ferrita-austenita con presencia de carburos de cromo y fase sigma. La resistencia a la corrosión se evaluó mediante técnicas electroquímicas (curvas de polarización, EIS y DLEPR), revelando una reducción en la resistencia en las muestras con tratamiento isotérmico, evidenciada por mayores densidades de corriente y falta de protección del material. Confirmándose una disminución en la resistencia al medio y un aumento en la sensibilización del acero, con porcentajes del 3,79% en T1 y 41,10% en T2. Finalmente en las pruebas mecánicas, se observó una reducción en la elongación y un aumento marcado en la dureza en las muestras con tratamiento isotérmico, provocando fragilidad debido a la formación de fases secundarias precipitadas.

## **Agradecimientos:**

Con profundo agradecimiento, me dispongo a expresar mi reconocimiento a aquellos que desempeñaron un papel fundamental en el alcance de este hito significativo en mi trayectoria académica.

En primera instancia, expreso mi gratitud a Dios, la fuente de sabiduría y fortaleza, por dirigir mis pasos y proporcionar la inspiración necesaria para concluir esta fase de mi formación como Ingeniero Civil de Materiales.

Mi sincero reconocimiento se extiende al Dr. David Rojas y al Dr. Jesús Ramírez, cuya dedicación y orientación fueron fundamentales en la realización de mi tesis. Su invaluable conocimiento y respaldo generaron el impulso esencial para superar desafíos y alcanzar este logro significativo. Además, agradezco el apoyo financiero proporcionado para el desarrollo de este proyecto, proveniente del proyecto FONDECYT 1221600 "Kinetic study of Sigma and Chi phase in a new super duplex Stainless Steel: Experimental and computational modeling approach". Este respaldo económico ha sido crucial para llevar a cabo las investigaciones y contribuir al avance de la ciencia en este campo específico.

Por último, expresar mi gratitud a mi familia, amigos y a todos aquellos que, de diversas maneras, han contribuido en mi formación y desarrollo durante estos años. Con aprecio y humildad, concluyo este capítulo en mi vida.

*Porque Jehová da la sabiduría, y de su boca viene el conocimiento y la inteligencia.*

*Proverbios 2:6*

# Tabla de contenido

Lista de Tablas:.....	6
Lista de figuras: .....	7
Abreviaciones: .....	9
Capítulo 1. Introducción.....	10
<b>1.1. Introducción General</b> .....	10
Capítulo 2. Estado del arte .....	11
<b>2.1 Acero inoxidable:</b> .....	11
<b>2.2 Familia de los aceros inoxidables:</b> .....	12
<b>2.3 Metalurgia del Acero inoxidable Super Dúplex:</b> .....	15
<b>2.4 Precipitación de fases secundarias:</b> .....	19
<b>2.5 Propiedades mecánicas de SDSS.</b> .....	23
<b>2.6 Comportamiento del SDSS frente a la corrosión.</b> .....	26
<b>2.7 Fragilización a 475°C:</b> .....	31
<b>Hipótesis:</b> .....	34
<b>Objetivos:</b> .....	34
Capítulo 3. Procedimiento experimental. ....	35
<b>3.1 Diseño de aleación:</b> .....	35
<b>3.2 Producción de aleación:</b> .....	36
<b>3.3 Análisis químico y microestructural:</b> .....	41
<b>3.4 Comportamiento electroquímico:</b> .....	44
<b>3.5 Comportamiento mecánico:</b> .....	46
Capítulo 4. Resultado y discusiones:.....	48
<b>4.1 Caracterización química y microestructural:</b> .....	48
<b>4.2 Caracterización electroquímica:</b> .....	64
<b>4.3 Caracterización mecánica:</b> .....	75
Capítulo 5. Conclusiones: .....	80
Referencias: 82	

## Lista de Tablas:

Tabla 1: Comparación de composición química de diferentes aceros inoxidable. ....	14
Tabla 2: Elementos promotores de ferrita y austenita [25]. ....	19
Tabla 3: Límite mínimo de propiedades mecánicas en norma ASTM. ....	24
Tabla 4: Propiedades mecánicas del SDSS Sandvik SAF2507 [48]. ....	25
Tabla 5: Formulaciones para la determinación del PREN [22]. ....	29
Tabla 6: Parámetros para simulación termodinámica. ....	35
Tabla 7: Composición química de objetivo de fundición. ....	36
Tabla 8: El balance de masa usado para la fundición. ....	36
Tabla 9: Envejecimiento isotérmico. ....	40
Tabla 10: Composición química de aleación objetivo. ....	48
Tabla 11: Composición química de aleación obtenida. ....	49
Tabla 12: Análisis químicos puntuales en T0. ....	52
Tabla 13: Análisis químicos puntuales en T1. ....	55
Tabla 14: Análisis químicos puntuales en T2. ....	59
Tabla 15: Potenciales característicos determinados de las curvas de polarización cíclica. ....	67
Tabla 16: Parámetros obtenidos de las curvas ajustadas para los resultados de EIS. ....	70
Tabla 17: Porcentaje de sensibilización del acero inoxidable super dúplex, con envejecimiento a 475°C. ....	73
Tabla 18: Parámetros de ensayo de tracción. ....	76
Tabla 19: Parámetros de ensayo de macro dureza. ....	78

## Lista de figuras:

Figura 1: Fase sigma en una metalografía de acero inoxidable super dúplex [28].	20
Figura 2: Diagrama de precipitación isotérmico para aceros inox. super dúplex [15].	23
Figura 3: Comparación del límite elástico entre acero inox. dúplex y austenítico [47].	25
Figura 4: Simulación de película pasiva y el sustrato: a) sin influencia de agentes con Cloruro y b) con influencia de agentes con Cloruro [42].	28
Figura 5: Propagación de la picadura en acero inoxidable [43].	28
Figura 6: Comparación del valor PREN con la resistencia frente al picado de aleaciones inoxidables [16].	30
Figura 7: Esquema de la corrosión intergranular en el acero inoxidable [44].	31
Figura 8: Representación esquemática de la brecha de miscibilidad entre el sistema Fe-Cr [63].	32
Figura 9: Ferroaleaciones precalentadas dentro del molde para ser fundida.	36
Figura 10: Lingotera metálica.	37
Figura 11: Horno de inducción con atmosfera controlada (inyección de argón) a 1400°C.	37
Figura 12: Aleación solidificada dentro de la lingotera metálica.	38
Figura 13: Horno mufla de Nabertherm.	38
Figura 14: Laminadora Dimat.	39
Figura 15: Temple de piezas laminadas.	39
Figura 16: Piezas después de laminadas en calientes listas para T.T. de solubilización.	39
Figura 17: Piezas templadas en agua.	40
Figura 18: Muestra metalográfica	
Figura 19: Prensa de montaje	
metalográfico	41
Figura 20 - Microscopio Óptico Leica DMi8 M	42
Figura 21: SEM.	42
Figura 22: Potenciostato VersaStat 3.	44
Figura 23: Máquina de tracción Instron.	46
Figura 24: Probeta cilíndrica	47
Figura 25: Equipo Roell ZHR.	
Figura 26: Penetrador de punta de diamante.	47
Figura 27: Imagen de microscopía óptica sin ataque químico del acero inox. super dúplex en condición inicial.	50
Figura 28: Metalografía T0 de acero inox. super dúplex. con ataque químico.	51
Figura 29: Imagen SEM T0.	52
Figura 30: Análisis puntual T0.	52
Figura 31: Mapeo SEM-EDS en T0.	53
Figura 32: Metalografía T1 de acero inox. super dúplex. con ataque químico.	54
Figura 33: Imagen SEM T1.	55
Figura 34: Análisis puntual de T1	55
Figura 35: Mapeo SEM-EDS en T1.	56
Figura 36: Metalografía T2 de acero inox. super dúplex. con ataque químico.	57
Figura 37: Imagen SEM en T2.	58
Figura 38: Análisis puntual de T2	58
Figura 39: Mapeo SEM-EDS en T2	60
Figura 40: Patrones de difracción de rayos X para la aleación en tiempos T0, T1 Y T2.	61

Figura 41: Evolución del OCP del acero inox. super dúplex con diferentes tiempo de T.T.	65
Figura 42: Curvas de Polarización potenciodinámica a T0, T1, T2. ....	65
Figura 43: Diagramas de Espectroscopia de Impedancia electroquímica de acero inox. super dúplex a 475°C. a) Nyquist, b) Bode Modulo de Z, c) Bode ángulo y d) circuito de Randles. ....	68
Figura 44: DL-EPR de Acero inox. super dúplex. ....	71
Figura 45: Microestructura de sensibilización por DL-EPR. a) T1 y b) T2. ....	73
Figura 46: Incremento de densidad de corriente máxima en el acero 2507, reflejando un aumento en su sensibilización con la prolongación del tiempo [55]. ....	74
Figura 47: Ensayo de tracción de T0, T1 y T2. ....	75
Figura 48: resistencia máxima y limite elástico del acero SAF 2507 expuesto a diferentes intervalos de tiempo a 475°C [60]. ....	77
Figura 49: Variación de la energía de impacto con el tiempo de envejecimiento a 475 °C de acero comercial [60]. ....	77
Figura 50: Macro dureza de acero comercial SAF 2507 a 475°C en diferentes intervalos de tiempo [59]. ....	79

## Abreviaciones:

FCC: estructura cubica de centrada en las caras.

BCC: estructura cubica centrada en el cuerpo.

Cr: Cromo.

S: Azufre.

Ni: Níquel.

Mo: Molibdeno.

Mn: Manganeseo.

Si: Silicio.

N: Nitrógeno.

Nb: Niobio.

Cu: Cobre.

OM: Microscopia Óptica

DRX: Difracción de rayos X

EIS: Espectroscopia de impedancia electroquímica

DLEPR: Doble potencial de reactivación electroquímica.

SEM: El Microscopio electrónico de barrido.

EDS: La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva.

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

$\delta$ : Ferrita

$\gamma$ : Austenita

$\sigma$ : Fase sigma

$\chi$ : Fase Chi

M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>: Carburos de Cromo

# Capítulo 1. Introducción

---

## 1.1. Introducción General

La búsqueda de un metal resistente a la corrosión ha sido una preocupación de larga data, impulsando investigaciones a nivel global para descubrir alternativas a materiales tradicionales, como el acero al carbono. Este último, al ser una combinación de hierro y carbono, se ve afectado por la corrosión al formar óxido de hierro en su superficie al reaccionar con el oxígeno ambiental, limitando su aplicabilidad en condiciones agresivas [1]. En respuesta a este desafío, surgieron los aceros inoxidable a principios del siglo XX. Estos aceros, compuestos con al menos un 10.5% de cromo, desarrollan una fina película de óxido de cromo en su superficie, impermeable, insoluble y regenerativa. Esta película actúa como una barrera protectora, ofreciendo una notable resistencia a la corrosión en entornos agresivos, marcando una diferencia significativa respecto a otras aleaciones existentes [1]. Dentro de la familia de los aceros inoxidable tenemos a los aceros inoxidable súper dúplex. Estos aceros poseen una estructura microscópica bifásica, compuestos por cantidades casi iguales de austenita y ferrita, que contribuyen a una gran resistencia a la corrosión y altas resistencias mecánicas, debido a su destacado contenido de cromo, molibdeno y níquel o nitrógeno, por ende, tienen una aplicación muy variada en industrias de celulosa, minera, petroquímicas y marino [3].

Siguiendo esta problemática, se efectuó el estudio de un nuevo acero inoxidable super dúplex modificado con Niobio, teniendo en cuenta que la influencia de la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico de la fabricación de estos aceros es fundamental para obtener la resistencia a la corrosión localizada requerida. Por lo tanto, una temperatura y tiempo no controlado conducirá a la precipitación de fases no deseadas, lo que reducirá sustancialmente las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión [3]. Por ende, en la investigación, se estudió en detalle tales precipitaciones a formar como fase sigma y carburos, realizando tratamiento térmico isotérmico a 475°C en dos periodos de residencia dentro de 24 horas.

# Capítulo 2. Estado del arte

---

## 2.1 Acero inoxidable:

El acero inoxidable fue inventado a principios del siglo XX, diferenciándose de las otras aleaciones por sus elementos aleantes, aunque todos los tipos de acero comparten la característica fundamental de tener como componente principal el hierro, al cual se le incorpora una cantidad mínima de carbono. Sin embargo, los primeros trabajos sobre el sistema Fe-Cr provenían de hacía ya un siglo antes, en lo que se descubrió que con una cantidad mínima de un 11% o 10.5% de Cr agregado al acero común, le cambiaba el aspecto a uno brillante destacando altamente una resistencia a la suciedad como a la oxidación. Esta resistencia a la oxidación, denominada resistencia a la corrosión es lo que hace al acero inoxidable diferente de otros tipos de acero [2].

La razón principal para la existencia del acero inoxidable es su resistencia a la corrosión siendo el cromo el principal elemento aleado, conteniendo por lo menos 10.5%. El cromo, en su estado elemental, posee una alta reactividad; no obstante, las aleaciones que incorporan cromo experimentan un proceso de pasivación, lo que resulta en una sobresaliente resistencia a diversos entornos corrosivos [4]. La evolución de los aceros inoxidables comienza con el descubrimiento de los aceros inoxidables grados martensíticos y ferríticos, los cuales rápidamente dieron paso al desarrollo de los aceros austeníticos y los aceros dúplex. La principal característica de estas aleaciones es su capacidad de producir una fina película en su superficie, la cual se encuentra compuesta por óxidos ricos en Cr, y otros elementos, según la composición del acero. Esta capa es estable en ambientes corrosivos, protegiendo la matriz del acero del deterioro debido a la corrosión, ya que genera un efecto de barrera, evitando el contacto directo de los iones agresivos con la superficie del metal. En general, se caracterizan por su excelente resistencia en un gran espectro de ambientes agresivos, además de sus buenas propiedades mecánicas en un amplio rango de temperaturas [5].

## **2.2 Familia de los aceros inoxidable:**

La familia de los aceros inoxidable se va clasificando según la composición química que tengan como también en la microestructura presente en la aleación. De esta manera es posible encontrar cuatro principales familias, las cuales se presentan a continuación:

### **1) Acero Inoxidable Ferrítico:**

El acero inoxidable ferrítico es una aleación de acero con contenido de cromo que puede oscilar entre el 10,50 y el 30,00% y en niveles menores estará el contenido de carbono (entre 0.08% y 0.3%). Los aceros ferríticos se describen por su estructura cristalina, la cual adopta una disposición cúbica centrada en el cuerpo. En otras palabras, la configuración cristalina de estos aceros se caracteriza por una celda unitaria cúbica que aloja un átomo en su centro. Esta organización es característica del hierro alfa y es el factor determinante que confiere a los aceros ferríticos sus propiedades magnéticas [6].

Se denominan aleaciones monofásicas porque contienen principalmente solo microestructura ferrítica desde la temperatura ambiente hasta el punto de fusión y no pueden endurecerse mediante tratamiento térmico y enfriamiento. Están clasificados con designaciones de la serie AISI 400 [7]. Su demanda a nivel industrial es reducida. En general, sus aplicaciones se han limitado a partes y componentes no críticos, ya que su uso está limitado a secciones relativamente delgadas debido a la falta de tenacidad en las soldaduras, como también una resistencia relativamente baja a las altas temperaturas [7].

### **2) Aceros Inoxidable Austenítico:**

Los aceros inoxidable austeníticos son aleaciones con un contenido de cromo que oscila entre 16% al 26% y generalmente de níquel que oscila entre el 6% y el 22%, además el carbono se encuentra controlado al límite más bajo posible [8]. La microestructura predominante en estos aceros se compone mayoritariamente de granos de austenita. La inclusión de níquel en estas aleaciones cumple un papel crucial al estabilizar la fase austenítica, dado que, en ausencia de este elemento, la introducción exclusiva de cromo conllevaría a la formación de una microestructura ferrítica a temperatura ambiente [8]. Los aceros inoxidable austeníticos tienen una muy buena resistencia a la corrosión y tienen

excelentes propiedades criogénicas como también buena resistencia a altas temperaturas (dependiendo de su composición). Poseen una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) microestructura que no es magnética y se pueden soldar fácilmente [9]. Se consigue la formación de la estructura cristalina de austenita a través de la adición adecuada de elementos que estabilizan la austenita, como el níquel, el manganeso y el nitrógeno. Estos aceros son notables por su excepcional tenacidad, ductilidad y son particularmente apropiados para operaciones difíciles de formado en frío, además de resistentes a la oxidación a elevadas temperaturas (310°C a 1100°C) [9].

Los aceros inoxidable austeníticos se dividen en series identificadas como AISI 200 y 300. Los grados pertenecientes a la serie 300 son aleaciones de cromo-níquel. Esta categoría de aceros se caracteriza por presentar un elevado porcentaje de níquel y una concentración que puede alcanzar hasta un 2% de manganeso. También puede incluir molibdeno, cobre, silicio, aluminio, titanio y niobio para diferentes propósitos. En ocasiones, se agrega azufre o selenio para facilitar su mecanizado. Los de la serie 200 se presenta una menor concentración de níquel y el rango de contenido de manganeso varía de 5% a 20%. Además, la introducción de nitrógeno se traduce en un aumento significativo de la resistencia mecánica de estos materiales [10].

### **3) Acero Inoxidable Martensítico:**

Los aceros inoxidable martensíticos fueron de los primero inoxidable en ser fabricado, identificándose por la serie AISI 400. Los aceros inoxidable martensíticos son similares a los aceros ferríticos en que se basan en cromo (10.5% hasta 18%). Pero, tienen niveles de carbono hasta el 1.2% [11]. En ocasiones, se clasifican como aceros martensíticos inoxidable con un bajo y alto contenido de carbono. Las cantidades muy elevadas de carbono les permiten endurecerse mediante temple y revenido de manera similar a los aceros al carbono y de baja aleación. En estos aceros se busca un equilibrio entre el porcentaje de carbono y el porcentaje de cromo, de manera que, al alcanzar la temperatura crítica, el acero se transforma en austenita y al enfriarse se obtiene martensita. Estos aceros se caracterizan por tener una resistencia a la corrosión moderada, pero son duros, fuertes y ligeramente frágiles. Además, son magnéticos y pueden ser evaluados de forma no destructiva mediante el método de inspección de partículas magnéticas. [12].

Como lo indica su denominación, la microestructura principal de estos aceros es de martensita, Entre sus aptitudes destacan que son endurecibles por tratamiento térmico, lo cual permite que tengan buena resistencia mecánica y dureza. Esta aleación es utilizada en diversa aplicación como por ejemplo herramientas de corte, bloques de calibre, cubiertos, rodamientos de bolas, moldes, álabes de turbina o elementos quirúrgicos [13].

#### 4) Acero Inoxidable Dúplex.

Uno de los primeros registros de los aceros dúplex data del siglo XX, los aceros inoxidable dúplex son una fusión de dos de las principales categorías de aleaciones mencionadas previamente. Están compuestos por una microestructura que combina ferrita y austenita, y el propósito típico es lograr una mezcla equitativa de ambas, aunque en las aleaciones comerciales, la proporción suele ser de alrededor del 40% de ferrita y el 60% de austenita en general [14]. En los aceros inoxidable dúplex, el carbono se mantiene a niveles muy bajos ( $C < 0,03\%$ ), el contenido de cromo varía de 18 a 26%, también pueden contener Mo (hasta 4.50%), junto con una serie de estabilizadores de la austenita como son el níquel (o el nitrógeno), que varía de 3,50 a 8,00% con el objetivo de conseguir un constante equilibrio entre las fases austeníticas y ferríticas [15].

Hoy los aceros modernos de dúplex están divididos en 3 grupos: Dúplex ligeros (como LDX2101), Dúplex estándar (como 2205, este es el acero de trabajo pesado contribuyendo al 80% del dúplex usado), Súper Dúplex (2507). No obstante, los aceros súper dúplex, como 2507, son excelentes para su implementación en entornos corrosivos extremos, como aplicaciones marinas o en alta mar. Los usos y aplicaciones de los aceros dúplex son variados siendo usados en equipo de petróleo y gas, tecnología en aplicaciones de mar, plantas de desalinización de agua salada, industrias químicas especialmente en aplicaciones de cloruros, tanques de carga como también en sistemas de tubería en tanques químicos [16].

*Tabla 1: Comparación de composición química de diferentes aceros inoxidable.*

Acero	Tipo	C	Cr	Ni	Mo	Otros
410	martensítico	0.12	12.00	-	-	-
420	martensítico	0.20	13.00			
430	ferrítico	0.05	16.00			
441	ferrítico	0.02	18.00			Ti+Nb
301	austenítico	0.10	17.00	7.00		

<b>304</b>	austenítico	0.04	18.00	8.00		
<b>305</b>	austenítico	0.04	18.00	12.50		
<b>316</b>	austenítico	0.04	17.00	10.00	2.12	
<b>2205</b>	dúplex	0.02	22.00	5.70	3.1	N=0.17
<b>2507</b>	dúplex	0.03	24.00	6.0	3.0	Mn=1.2 N=0.2

## 2.3 Metalurgia del Acero inoxidable Super Dúplex:

La estructura microscópica prevista en las aleaciones de grado super dúplex guarda una similitud significativa con la que se encuentra en los aceros inoxidables dúplex convencionales. No obstante, la combinación y la incorporación de una cantidad sustancial de elementos aleantes agrega una capa de complejidad al análisis de las aleaciones de esta naturaleza. Esto se debe a las alteraciones en las zonas de estabilidad como consecuencia de la presencia de nuevas fases intermetálicas [17]. Principalmente, dichas modificaciones afectan la cinética de la precipitación de fases durante las etapas de solidificación y tratamientos térmicos [17]. Por lo tanto, en los siguientes párrafos, se examinarán aspectos metalúrgicos fundamentales respecto a los elementos que afectan al acero inoxidable super dúplex.

### 1) El Carbono:

Las superaleaciones inoxidables están sujetas a una restricción rigurosa en cuanto al contenido de carbono, limitándolo al 0.02%. Esta limitación se fundamenta en la posibilidad de que una mayor presencia de carbono dé lugar a la formación de una red de precipitados, lo que, a su vez, induciría la sensibilización de la aleación frente a la corrosión localizada. Este fenómeno se deriva de la generación de regiones empobrecidas en cromo (Cr), que es el componente primordial para la resistencia a la corrosión. Si la composición excede el intervalo preestablecido, es imperativo introducir elementos con una afinidad superior al Cr para neutralizar el exceso de carbono. Adicionalmente, el carbono cumple una función como estabilizador de la fase austenítica, de ahí que su proporción deba mantenerse en equilibrio con los elementos que estabilizan la fase ferrítica [16].

## **2) El Cromo:**

El cromo, con un contenido superior al 10,5% en peso, desempeña un papel crucial en la fabricación de aceros inoxidable super dúplex. Este elemento, perteneciente a los metales de transición, se destaca por su dureza y fragilidad. El cromo es fundamental como componente de aleación al generar una fina capa de óxidos ricos en cromo en la superficie del metal, ya sea por exposición al ambiente o por inmersión en soluciones oxidantes, como en los tratamientos de pasivación química con ácido nítrico. Esta capa pasiva es la responsable de otorgar a las aleaciones inoxidables su resistencia a la corrosión y a la oxidación a altas temperaturas. No obstante, es necesario controlar de manera precisa la cantidad de cromo incorporada, dado que este es uno de los principales constituyentes de las fases intermetálicas, que pueden afectar negativamente las propiedades de resistencia a la corrosión.[19].

## **3) El Molibdeno:**

El molibdeno es un elemento que destaca por su alta temperatura de fusión (2623°C) y su bajo coeficiente de expansión térmica. Su resistencia a la corrosión es notable, ya que mantiene su estabilidad a temperatura ambiente y hasta 400°C. El molibdeno desempeña un papel crucial como aleante en los aceros inoxidables de última generación. La resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables se ve significativamente mejorada por el molibdeno, especialmente en ambientes hostiles caracterizados por altos niveles de cloruros, ácido sulfhídrico, ácidos minerales y entornos marinos. Además, mejora la resistencia de la capa protectora. También acelera el proceso de repasivación. Asimismo, se ha demostrado que reduce significativamente la corriente crítica durante la disolución activa en la superficie metálica. Igualmente, de sus efectos en la resistencia a la corrosión, el molibdeno mejora las propiedades mecánicas, potenciando la resistencia a la corrosión del cromo, particularmente en ambientes húmedos, con presencia de cloro o sal. La inclusión de molibdeno en los aceros inoxidables prolonga la vida útil de las estructuras y reduce los costos de mantenimiento relacionados con corrosión, fisuras y otras deficiencias [20].

#### **4) El Níquel:**

En las aleaciones inoxidables dúplex, se regula cuidadosamente el contenido de níquel (Ni). El níquel es uno de los elementos de mayor influencia en la formación de fases ya que su efecto debe contrarrestar al poder estabilizador de la ferrita del Cr y Mo y su función es mantener un equilibrio del 50% entre ellas, con el propósito de mejorar la resistencia a la corrosión, aunque se deben tener en cuenta las consideraciones relacionadas con los costos asociados. Cuando el nivel de níquel supera un punto óptimo, se produce un incremento en el porcentaje de fase austenítica, lo que conlleva a una saturación excesiva de cromo (Cr) y molibdeno (Mo) en la ferrita. Esto propicia la generación de fases intermetálicas, particularmente la fase sigma, lo que disminuye tanto la resistencia a la corrosión como las propiedades mecánicas de la aleación de acero inoxidable super dúplex. Finalmente hay que decir que el níquel desempeña un papel crucial en la mejora de la resistencia a la corrosión, la resistencia a la tracción y la tenacidad de estos aceros, lo que los hace aptos para diversas aplicaciones que requieren estas características [21].

#### **5) El Manganeso:**

El manganeso desempeña un papel esencial al equilibrar los efectos negativos que el azufre y el oxígeno pueden tener en los procesos de fabricación. En presencia de oxígeno, actúa como agente desoxidante, evitando la liberación de gases durante la solidificación del acero, lo que previene la formación de porosidades y defectos en la producción. Por otro lado, en presencia de azufre, permite el laminado y forjado a altas temperaturas, ya que el azufre en el acero forma sulfuros de hierro, los cuales al fundirse, debilitan el trabajo en caliente. El manganeso suele añadirse en proporciones cercanas al 2%. Aunque no estabiliza la austenita tan eficazmente como el níquel, se disuelve en la matriz, mejorando las propiedades mecánicas mediante un endurecimiento por solución sólida [7]. Sin embargo, en ocasiones, se encuentra en forma de inclusiones no metálicas (MnS), las cuales afectan negativamente la resistencia a la corrosión. Es relevante destacar que el manganeso también influye en la velocidad crítica de enfriamiento del acero, aumenta la susceptibilidad al sobrecalentamiento y contribuye a la fragilización durante el proceso de revenido.

## **6) El Silicio:**

El silicio mejora la resistencia a la oxidación tanto a altas temperaturas como en entornos oxidantes a temperaturas más bajas. Además, posee la capacidad de eliminar agentes oxidantes, complementando la acción del manganeso y previniendo la formación de porosidades y defectos. Este elemento ayuda a estabilizar la fase ferrita y desempeña un papel dual como agente desoxidante y endurecedor en aleaciones de acero. Cuando se agrega a aceros con bajo contenido de carbono, reduce la fragilidad y mejora la permeabilidad magnética. El silicio se emplea mayormente en conjunción con otros elementos de aleación, como manganeso, cromo y vanadio, con el propósito de preservar la estabilidad de los compuestos carburos [23]. El silicio es un componente valioso en la mejora de la resistencia a la oxidación y en la formación de microestructuras ferríticas en aleaciones de acero, siendo frecuentemente empleado junto a otros elementos de aleación para asegurar la estabilidad de microestructural.

## **7) El Niobio:**

El Niobio es un metal de transición con notables propiedades de resistencia a la corrosión, maleabilidad y dureza a altas temperaturas. Además, exhibe características paramagnéticas siendo un super conductor eléctrico. Su principal función en el acero radica en disminuir la fracción volumétrica de equilibrio y la cinética de formación de los carburos, absorbiendo el exceso de carbono en la aleación, previniendo la formación de estos en la matriz del material. Este elemento, junto con el Cromo y el Molibdeno, estabiliza la fase ferrítica, lo que influye directamente en el equilibrio de fases de la aleación. Este elemento se distribuye mayormente en la matriz ferrítica, contribuyendo al endurecimiento por precipitación [25]. La aplicación de los aceros modificados con Nb se extiende a diversas industrias, como la química, aeroespacial y automotriz. Su uso principal se centra en la fabricación de acero, mejorando su resistencia a altas temperaturas y la corrosión. Sobre todo, en aleaciones de acero especiales, como en tuberías de gas, donde incluso pequeñas cantidades de niobio, generalmente no superiores al 0.1%, aumentan significativamente la resistencia del acero.

Tabla 2: Elementos promotores de ferrita y austenita [25].

<b>ELEMENTOS PROMOTORES DE FERRITA</b>	<b>ELEMENTOS PROMOTORES DE AUSTENITA</b>
Cromo	Níquel
Molibdeno	Manganeso
Silicio	Carbono
Niobio	Nitrógeno

## 2.4 Precipitación de fases secundarias:

Debido al alto contenido de elementos de aleación, durante los tratamientos térmicos se puede producir una variedad de fases que pueden ser perjudiciales para la tenacidad del material, así como proporcionar sitios preferenciales para la corrosión localizada. A continuación, se describen de forma general los principales precipitados encontrados en el SDSS y sus efectos sobre la corrosión y las propiedades mecánicas:

### Fase Sigma ( $\sigma$ ):

La fase sigma es un compuesto intermetálico (Fe-Cr-Mo) en aceros inoxidable dúplex, con estructura tetragonal. Se caracteriza por concentraciones elevadas de cromo, molibdeno, silicio y wolframio, y bajos niveles de níquel y manganeso. Esta fase disminuye significativamente la resistencia a la corrosión en las aleaciones donde se forma, ya que su crecimiento agota los elementos esenciales en la matriz [26].

La fase sigma es perjudicial, causando fragilidad y reducción de la resistencia a la corrosión en los aceros donde se forma. Se origina a temperaturas entre 400°C y 1000°C por la descomposición de la ferrita y segregación de elementos aleantes. La formación de la fase sigma se ve influida por la composición de la aleación, acelerándose con elementos como el molibdeno y el niobio, mientras que el níquel aumenta la temperatura donde es termodinámicamente estable [27]. Incluso una pequeña cantidad de fase sigma reduce significativamente la tenacidad de la matriz, ya que es altamente frágil. En la imagen siguiente se muestra la fase sigma en un acero inoxidable super dúplex [28].

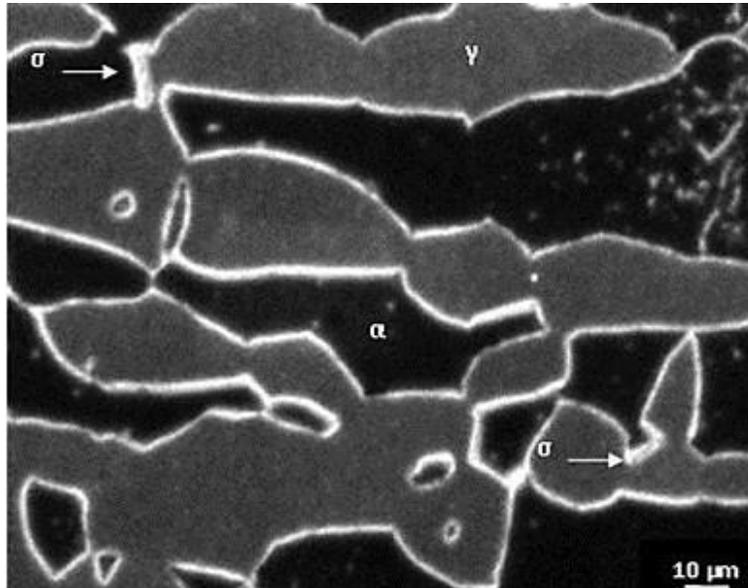


Figura 1: Fase sigma en una metalografía de acero inoxidable super dúplex [28].

### Fase Chi ( $\chi$ ):

La fase chi ( $\chi$ ) emerge en aleaciones con cantidades significativas de molibdeno en altas temperaturas. Su formación se produce en un rango de temperaturas entre 700°C y 900°C y se manifiesta en tiempos relativamente cortos. Es considerada una fase metaestable, ya que actúa como un precursor para la formación de la fase sigma, descomponiéndose completamente en esta última después de períodos prolongados de exposición. La fase Chi puede asumir una estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo y a menudo se observa en aleaciones que son propensas a la formación de la fase sigma [29]. La fase chi tiende a nuclearse inicialmente en los límites de grano antes de extenderse intergranularmente, comparte similitudes en composición con la fase Sigma y se caracteriza por su dureza y fragilidad. La presencia de la fase Chi conlleva efectos negativos tanto en las propiedades mecánicas como en la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables super dúplex. Esto se debe al agotamiento del molibdeno en la película pasiva. Además, la fase chi es inherentemente frágil y, por tanto, impacta negativamente en la tenacidad del material, aunque la presencia de níquel puede mejorar la ductilidad y tenacidad de la fase Chi [29].

## **Carburos:**

Los carburos de cromo más frecuentes en los aceros inoxidables dúplex super (SDSS) son el  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , que posee una estructura cúbica, y el  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , con una estructura ortorrómbica. Estas fases se generan a temperaturas por debajo de los  $1050^\circ\text{C}$ . Tienen la capacidad de reforzar la matriz del material y pueden inducir sensibilización durante procesos de soldadura, ya que agotan el cromo presente en la matriz, lo que promueve la corrosión localizada. Sin embargo, en los SDSS modernos, el contenido de carbono (C) se encuentra restringido a niveles inferiores al 0,03% lo que limita la presencia de carburos en la microestructura [30]. Para atrapar cualquier exceso de carbono que pudiera permanecer en solución sólida, el niobio y el vanadio se han empleado de manera efectiva para estabilizar el acero inoxidable. No obstante, es crucial analizar la posibilidad de que se produzca corrosión localizada debido a las diferencias en los potenciales entre las diversas fases coexistentes. A continuación, se detallarán los carburos de cromo más frecuentes en los aceros super dúplex.

- **$\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ :**

La formación de este carburo es extremadamente rápida, requiriendo menos de un minuto para su desarrollo a elevadas temperaturas. Principalmente se ubica en los límites de grano, aunque se encuentra en menor medida dentro de los granos de ferrita o austenita [31]. Estos precipitados se consideran como los sitios primarios de nucleación para la fase sigma ( $\sigma$ ).

- **$\text{Cr}_7\text{C}_3$ :**

El  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  puede formarse en aceros inoxidables dúplex bajo ciertas condiciones de temperatura y composición química. Su formación conlleva efectos perjudiciales para las propiedades de estos aceros. Esta fase puede tornar la matriz del material menos tenaz y fomentar la corrosión localizada. Además, agota el cromo disponible en la matriz, disminuyendo la cantidad de cromo que podría ser usado para generar la capa pasiva que protege el acero de la corrosión [32]. Como consecuencia, incrementa la susceptibilidad del acero a la corrosión en determinados entornos.

### **Nitruros:**

En los aceros inoxidable dúplex, es común la formación de nitruros de cromo, específicamente como el  $\text{Cr}_2\text{N}$  con estructura hexagonal y el  $\text{CrN}$  con estructura cúbica. Este proceso se desarrolla en un rango de temperaturas que va desde los  $700^\circ\text{C}$  hasta los  $1000^\circ\text{C}$ . La precipitación de estos nitruros, que son ricos en cromo, agota la región circundante de la matriz del material, lo que incrementa la susceptibilidad de los aceros a la corrosión intergranular. Además, se ha sugerido que la precipitación de nitruros puede reducir la resistencia a la fractura de las aleaciones. Por ende, resulta fundamental investigar la posibilidad de corrosión localizada debido a las diferencias de potencial que surgen entre las diversas fases presentes. Es relevante destacar que estos nitruros se forman de manera más efectiva cuando hay un aumento en la cantidad de nitrógeno presente en la aleación. Esto ocurre particularmente cuando se enfría rápidamente desde altas temperaturas de solubilización, lo que lleva a una sobresaturación de nitrógeno en la ferrita [33]. La precipitación de estos nitruros ocurre preferentemente en los límites de grano.

### **Austenita secundaria( $\gamma^2$ ):**

La austenita secundaria es una fase que surge en aceros super dúplex en respuesta a procesos de tratamiento térmico o exposición a altas temperaturas. Aunque no es el resultado deseado en aceros super dúplex, a veces se produce debido a condiciones de procesamiento inapropiadas o a la exposición a elevadas temperaturas [34]. Esta formación es consecuencia de la descomposición de la fase inicial de ferrita en austenita, lo que puede reducir significativamente la presencia de ferrita en un 70%.

La presencia de austenita secundaria puede tener un impacto negativo en las propiedades del acero super dúplex. Esta fase exhibe una menor resistencia a la corrosión en comparación con la austenita primaria y puede contribuir a la disminución de la resistencia a la corrosión en ambientes corrosivos. Además, su existencia puede influir en las características mecánicas del acero y llevar a una reducción de la tenacidad del material [35]. Por lo tanto, generalmente se busca minimizar la formación de austenita secundaria y preservar una mayor proporción de austenita primaria en la microestructura de los aceros super dúplex.

A continuación, en la Figura 2 se presenta el diagrama de precipitaciones isotérmicas de los aceros inoxidable super dúplex más ampliamente empleados a nivel industrial. Este diagrama muestra los precipitados que surgirían cuando el material se expone a altas temperaturas durante periodos prolongados, lo que afectaría negativamente su resistencia corrosiva y mecánica, reduciendo así su uso principal.

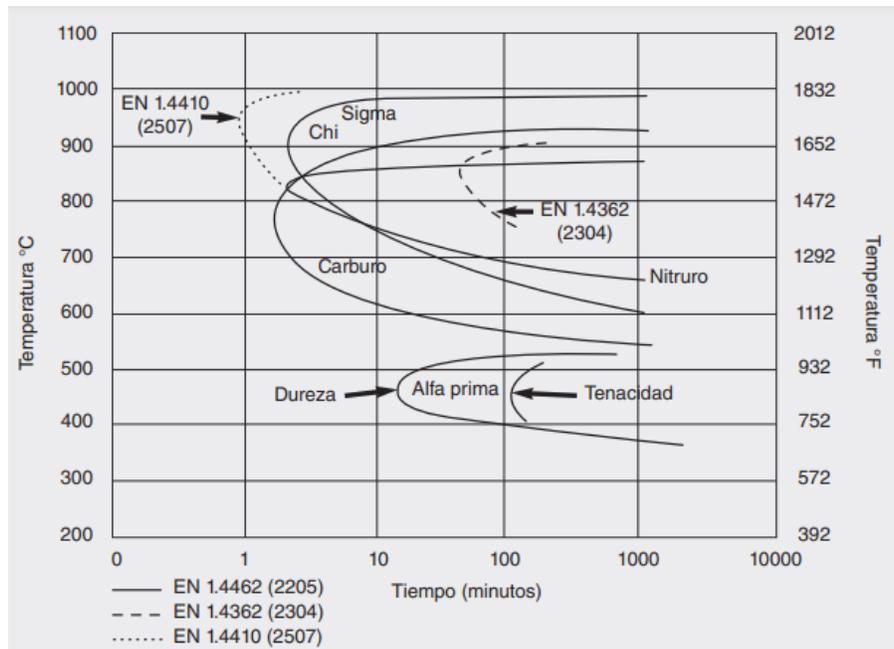


Figura 2: Diagrama de precipitación isotérmico para aceros inox. super dúplex [15].

## 2.5 Propiedades mecánicas de SDSS.

Los aceros inoxidable dúplex son conocidos por su destacada resistencia mecánica. Esta notable resistencia se basa en la mezcla de las propiedades que aporta la microestructura bifásica de austenita y ferrita. Por un lado, la resistencia mecánica que aporta la fase ferrítica y, por otro lado, la tenacidad proporcionada por la fase austenítica hace que el acero inoxidable dúplex sea apto para variadas aplicaciones [36]. Estos aceros dúplex poseen propiedades mecánicas excepcionales. Por ejemplo, su límite elástico a temperatura ambiente en el estado de recocido de solubilización es más de dos veces superior al de los aceros inoxidable austeníticos convencionales sin contenido de nitrógeno [36]. Esta característica proporciona a los ingenieros de diseño la capacidad de reducir el espesor de los componentes

en diversas aplicaciones. La Tabla 3 compara los límites elásticos típicos de varios aceros inoxidables dúplex con los aceros inoxidables austeníticos. Cabe mencionar que debido al riesgo de fragilización de la fase ferrítica a 475 °C (885 °F), los aceros inoxidables dúplex no deben emplearse en servicios que operen a temperaturas superiores a los límites establecidos por los códigos de diseño de recipientes a presión correspondientes, especialmente en periodos prolongados.

Los aceros inoxidables dúplex forjados exhiben propiedades mecánicas altamente anisotrópicas, lo que significa que varían según la sollicitación mecánica. A pesar de que la estructura de solidificación de los aceros inoxidables dúplex es típicamente isotrópica, su procesamiento posterior a través del laminado o forjado, seguido de un recocido que mantiene ambas fases, influye en la orientación del producto final. En términos de resistencia, esta es superior en la dirección perpendicular a la del laminado. En cuanto a la tenacidad al impacto, esta se maximiza cuando la entalla se dispone perpendicularmente a la dirección de laminación [37]. La Tabla 3 indica las propiedades mecánicas de los tipos dúplex convencionales, mientras que la Figura 3 contrasta los límites elásticos de los aceros inoxidables austeníticos con los aceros inoxidables super dúplex, destacándose el hecho de que los aceros inoxidables super dúplex exhiben límites elásticos significativamente superiores a los aceros inoxidables austeníticos.

*Tabla 3: Límite mínimo de propiedades mecánicas en norma ASTM.*

<b>tipo</b>	<b>UNS No.</b>	<b>Límite elástico 0.2% Mpa</b>	<b>Carga de fractura Mpa</b>	<b>Alargamiento en 2" %</b>
<b>2304</b>	S323004	400	600	25
<b>2205</b>	S322205	450	655	25
<b>2507</b>	S32750	550	705	15

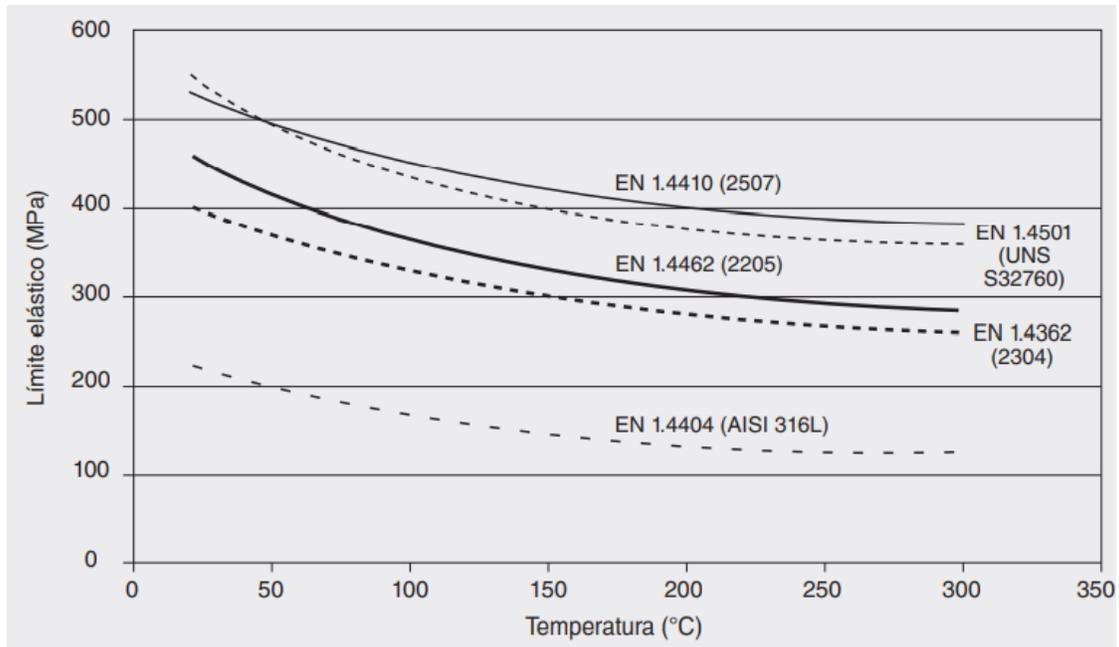


Figura 3: Comparación del límite elástico entre acero inox. dúplex y austenítico [47].

Por último, cabe destacar que el acero inoxidable super dúplex SAF2507 se distingue por sus notables propiedades mecánicas a una temperatura de 20°C. La Tabla 4 ofrece un desglose detallado del límite elástico, resistencia máxima a la tracción, alargamiento porcentual y dureza HRc, fundamentado en los datos suministrados por Sandvik.

Tabla 4: Propiedades mecánicas del SDSS Sandvik SAF2507 [48].

Material	Resistencia a la fluencia (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento (%)	HRc
2507 SDSS	$\geq 550$	760 - 930	$\geq 25$	$\leq 28$

## **2.6 Comportamiento del SDSS frente a la corrosión.**

Los aceros inoxidable dúplex son conocidos por su resistencia a la corrosión en una amplia gama de entornos, superando en ocasiones a los aceros inoxidable austeníticos convencionales [39]. Esta capacidad se atribuye a su elevado contenido de cromo, que los hace especialmente eficaces en la presencia de ácidos fuertes y su excelente combinación de molibdeno y níquel que les brinda una sólida defensa contra ambientes ligeramente reductores. Además, su contenido significativo de cromo, molibdeno y nitrógeno proporciona una excelente resistencia a la corrosión por picaduras y a la corrosión intergranular desencadenada por la presencia de iones cloruro [39]. La estructura dúplex que poseen se convierte en una ventaja invaluable en situaciones con potencial de agrietamiento por corrosión bajo tensiones originado por los iones cloruro. En particular, cuando la microestructura contiene al menos un 25–30% de ferrita, los aceros inoxidable dúplex superan significativamente a sus contrapartes austeníticas, como el AISI 304 o el AISI 316, en términos de resistencia a la corrosión bajo tensiones causada por cloruros. No obstante, es importante destacar que la ferrita, aunque beneficiosamente resistente en términos de corrosión bajo tensiones por cloruros, es susceptible a la fragilización por hidrógeno. Por lo tanto, en ambientes o aplicaciones propensas a la absorción de hidrógeno y, en consecuencia, a la fragilización por hidrógeno, los aceros inoxidable dúplex pueden no ser la elección más adecuada [40].

Los aceros dúplex exhiben una versatilidad impresionante en cuanto a su capacidad de defensa contra la corrosión. Este atributo se fundamenta en la alta concentración de cromo, que confiere una resistencia sobresaliente en una amplia variedad de entornos, abarcando tanto la corrosión por picaduras como la corrosión bajo tensión. Además, la fortaleza mecánica de estos aceros contribuye significativamente a su capacidad de resistir la corrosión en condiciones de tensión. Una característica destacable es la baja susceptibilidad a la corrosión intergranular, en gran parte gracias a su bajo contenido de carbono, lo que evita que esta forma de corrosión sea una preocupación mayor [41]. Sin embargo, es crucial tener en cuenta que la resistencia a la corrosión puede variar en las uniones soldadas, siendo ligeramente menor que en el material base.

Los aceros inoxidable dúplex superan la prueba en una amplia gama de aplicaciones industriales donde la resistencia a la corrosión es fundamental. A pesar de su rendimiento ejemplar, no son inmunes a los ataques localizados en entornos altamente corrosivos, especialmente cuando se presentan cloruros y bromuros. Por lo tanto, es esencial comprender y considerar el fenómeno de la corrosión localizada en estos contextos.

- **Corrosión por picaduras y grietas:**

Se trata de manifestaciones de corrosión altamente localizadas, generadas por condiciones ambientales agresivas que afectan la superficie previamente pasivada del metal, que normalmente es resistente a la corrosión. La corrosión por picadura se caracteriza por el surgimiento de picaduras individuales de poca profundidad. Con el tiempo, estas picaduras pueden desarrollarse en cavidades más profundas y, en ocasiones, conectar entre sí [46]. La corrosión por picadura se desencadena cuando la película de óxido pasiva, enriquecida en cromo, se ve comprometida en un entorno rico en cloruro.

La probabilidad de ruptura de esta película pasiva aumenta significativamente a medida que se incrementa la concentración de cloruro y se eleva la temperatura. Investigaciones recientes han evidenciado que los iones de cloruro tienen la capacidad de penetrar tanto en las capas superficiales como en las capas internas de la película pasiva, erosionando la interfaz y provocando su irregularidad y ondulación [46].

La Figura 4.a) presenta una representación de la película pasiva junto con el sustrato en ausencia de cloruro, en la que se observa una interfaz lisa y uniforme. Mientras que en la Figura 4.b), se muestra la misma estructura con la presencia de cloruro, lo que da lugar a una deformación en forma de ondulaciones, consecuencia del impacto de los iones de cloruro. Cuando la película pasiva se ve comprometida, se inicia una reacción electroquímica. El hierro se disuelve en la parte más anódica de la cavidad, migrando hacia la zona superior, donde se oxida para formar óxido de hierro. A medida que la cavidad se profundiza, la proporción de cloruro de hierro en su interior tiende a aumentar [42]. Estas picaduras pueden penetrar profundamente en el material, lo que puede finalmente llevar a la falla.

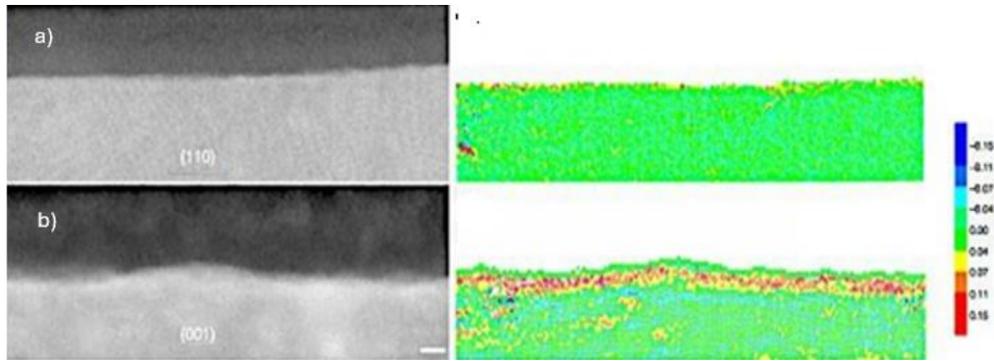


Figura 4: Simulación de película pasiva y el sustrato: a) sin influencia de agentes con Cloruro y b) con influencia de agentes con Cloruro [42].

La Figura 5 ilustra el proceso de propagación de picaduras en aceros inoxidable. Durante la corrosión localizada, una región específica del material experimenta disolución anódica, mientras el resto permanece protegido por una capa pasiva. Esto resulta en una ruptura de la capa pasivante, perforando el material. Durante la disolución anódica, parte del material sólido se convierte en iones. Simultáneamente, ocurre una reacción catódica en la superficie del metal, consumiendo electrones [42].

En la prevención de la corrosión por picaduras en sistemas de tuberías, los desafíos son significativos. Las áreas vulnerables incluyen los espacios entre los tubos y sus soportes, así como las áreas con acumulación de residuos en las superficies de los tubos. Las picaduras estrechas representan el mayor riesgo. Cuando la corrosión ocurre en una picadura angosta, la concentración de oxígeno en el fluido se reduce, aumentando la probabilidad de comprometer la película pasiva [43].

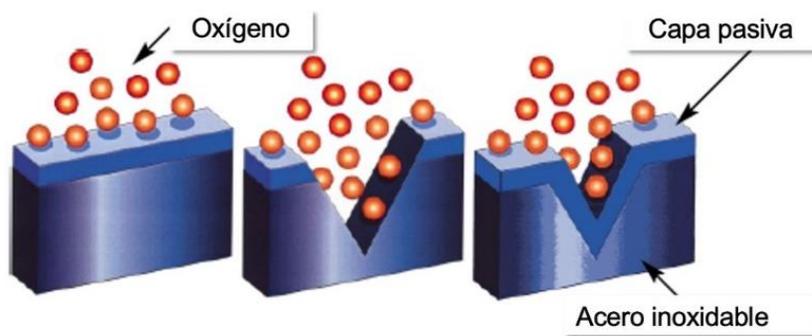


Figura 5: Propagación de la picadura en acero inoxidable [43].

Se han introducido conceptos clave para mejorar la claridad en la exposición y profundizar la comprensión de la corrosión por picado, abordando términos como potenciales de picado, repasivación, temperaturas críticas de picado y el índice de resistencia a la corrosión PREN.

El Número Equivalente de Resistencia al Picado (PREN), un indicador teórico que relaciona la composición química de un material con su capacidad para resistir la corrosión por picado fue inicialmente conceptualizado por Lorenz y Medawar en 1960 [22]. A lo largo del tiempo, se han desarrollado diversas formulaciones, siendo las correlaciones propuestas por Truman y Herbsleb las más reconocidas en la actualidad, como se detalla en la Tabla 5.

*Tabla 5: Formulaciones para la determinación del PREN [22].*

<b>PREN</b>	<b>Año</b>	<b>Autor</b>
$[\%Cr] + 3.3[\%Mo]$	1960	Lorenz
$[\%Cr] + 3.3[\%Mo] + 16[\%N]$	1978	Truman
$[\%Cr] + 3.3[\%Mo] + 30[\%N]$	1982	Herbsleb

En aleaciones superdúplex, el PREN mínimo es de 40, superando los 45 en aleaciones hiperdúplex. La Figura 6 compara el PREN calculado con la resistencia a la corrosión experimental en aleaciones comerciales. Se aconseja precaución al aplicar el PREN en aceros de múltiples fases, con algunos autores recomendando el uso de los PREN individuales de cada fase, considerando el valor asociado a la fase menos resistente a la corrosión como representativo [16].

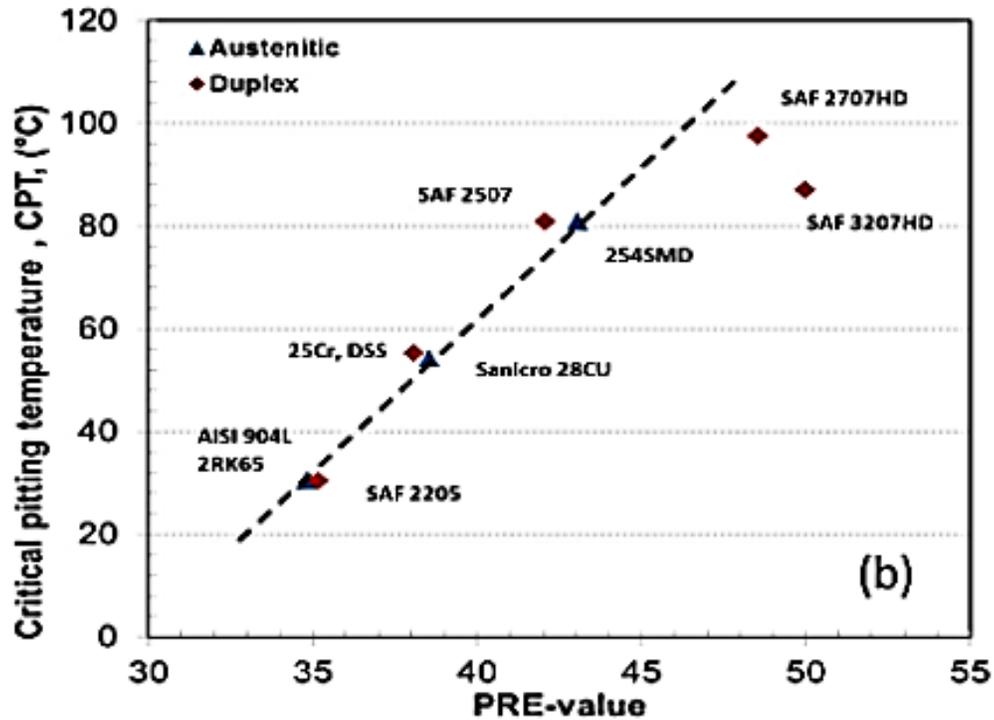


Figura 6: Comparación del valor PREN con la resistencia frente al picado de aleaciones inoxidable [16].

- **Corrosión intergranular:**

El proceso de corrosión descrito tiene lugar como resultado de la segregación de átomos de solutos reactivos, como molibdeno (Mo), manganeso (Mn) o carbono (C), en los límites de grano del material, lo que vuelve esta región especialmente vulnerable al ataque químico en entornos corrosivos. El acero inoxidable puede también experimentar corrosión intergranular si se forman carburos metálicos o compuestos intermetálicos a lo largo de los límites de grano durante procesos como la soldadura o tratamientos térmicos, lo que agota la disponibilidad de cromo (fenómeno denominado sensibilización). Como se observa en la Figura 7, esta muestra el proceso de corrosión intergranular en el acero inoxidable. Se evidencia en la Figura que una celda electroquímica se activa debido a las diferencias de potencial entre los límites de grano y los precipitados ricos en cromo [44]. En este proceso, la zona empobrecida en cromo actúa como ánodo, mientras que los precipitados ricos en cromo ejercen el papel de cátodo.

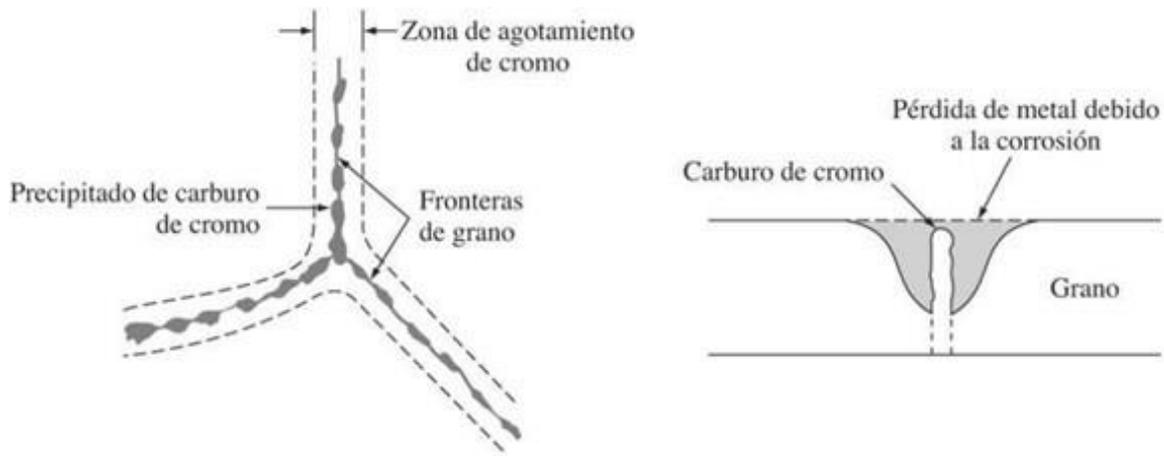


Figura 7: Esquema de la corrosión intergranular en el acero inoxidable [44].

## 2.7 Fragilización a 475°C:

Cuando se somete a tratamientos térmicos los aceros martensíticos, ferríticos o dúplex y los utilizamos en el rango de temperatura de 300-500 °C, se hace evidente una disminución en la tenacidad. Este fenómeno, conocido como "fragilización a 475 °C", se observa especialmente en aleaciones que contienen un porcentaje significativo de cromo, oscilando entre el 15% y el 75%. La fragilización resulta de la descomposición espinodal de la matriz en dos fases distintas de la estructura cúbica centrada en el cuerpo,  $\alpha$  y  $\alpha'$ , siendo el primero rico en hierro y el segundo en cromo [62].

Es importante destacar que este tipo de fragilización no solo afecta las propiedades mecánicas del material, sino que también influye significativamente en su resistencia a la corrosión. La exposición a este fenómeno durante tratamientos térmicos puede disminuir la capacidad del acero para resistir la corrosión, tanto por picaduras como intergranular. Esta dualidad en la vulnerabilidad del material a la fragilización resalta la complejidad y la necesidad de un enfoque integral al considerar el comportamiento de los aceros en entornos de alta temperatura [55].

La presencia de la descomposición espinodal en el sistema binario es claramente evidente al analizar la brecha de miscibilidad representada en la Figura 8. En este contexto, se pueden apreciar las dos transformaciones características que tienen lugar durante el proceso de descomposición espinodal en el sistema Fe-Cr, manifestándose debido a la brecha de miscibilidad en un rango de temperaturas que abarca desde 280 hasta 500 °C [63].

Es relevante destacar que en la región espinodal, la descomposición progresa de manera distintiva, adoptando la forma propia de este proceso. Por otro lado, justo en las proximidades de la línea que demarca la descomposición espinodal, se manifiesta a través de un mecanismo de nucleación y crecimiento. Esta observación ofrece una perspectiva clara sobre las transformaciones en el sistema Fe-Cr inducidas por la brecha de miscibilidad, abordando aspectos fundamentales en la evolución de la estructura en un rango específico de temperaturas [62].

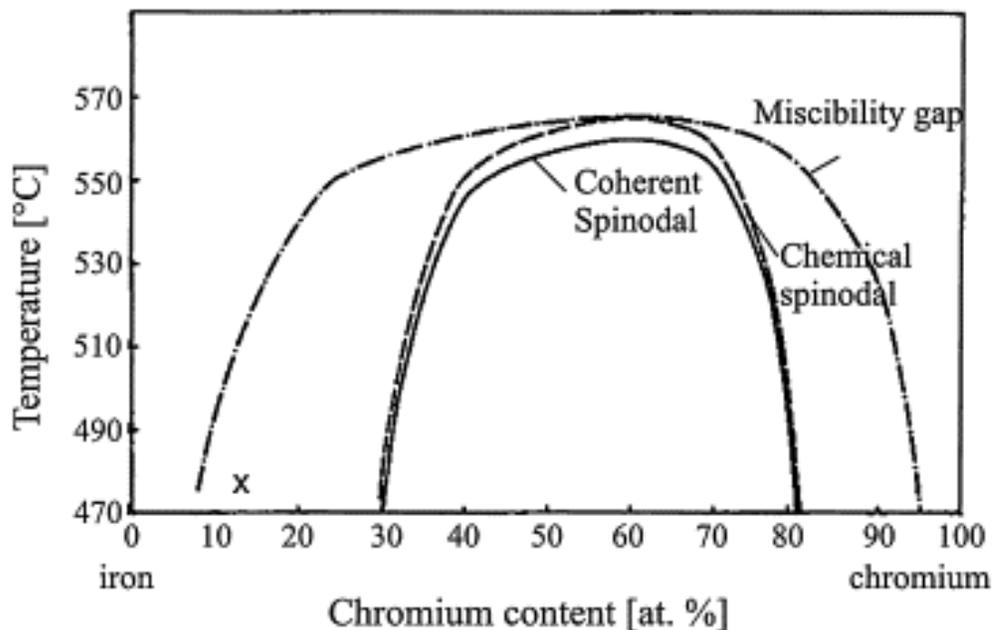


Figura 8: Representación esquemática de la brecha de miscibilidad entre el sistema Fe-Cr [63].

A mediados del siglo pasado, William fue el primero en proponer explícitamente que la precipitación de la fase  $\alpha'$  en el sistema hierro-cromo se debe a la existencia de una brecha de miscibilidad en el diagrama binario de fases. Según el diagrama de fases Fe-Cr, la fragilización a 475 °C puede esperarse a temperaturas inferiores a 516 °C, en un rango de composición del 12 al 92% de cromo [64].

En el presente estudio, se examinó un acero inoxidable super dúplex modificado basado en SAF-2507 SDSS (UNS32750), fabricado mediante fusión por inducción al aire libre, utilizando chatarra de acero inoxidable preclasificada (AISI 329) junto con ferroaleaciones, con el propósito de aprovechar los residuos metálicos. Dada la alta concentración de carbono en la aleación (0,06% de carbono), se incorporó niobio (Nb) para mitigar la sensibilización provocada por los carburos de cromo (Cr) y manganeso (Mn), así como para mejorar la solubilidad del nitrógeno (N). Además, se investigó la cinética de las transformaciones de fases a 475°C, una temperatura crítica para el proceso. El objetivo principal es comparar las cinéticas y las posibles pérdidas de propiedades con aleaciones de referencia, teniendo en cuenta el papel del niobio en la disminución de la fracción volumétrica y la cinética de formación de carburos, lo que ayuda a preservar las propiedades del material.

## **Hipótesis:**

- Considerando un tratamiento isotérmico a 475°C por 24h, el acero SDSS modificado con Nb presentará una cinética de formación de fases secundarias (en particular sigma) comparable al acero comercial 2507, producto de la descomposición espinodal a la temperatura señalada, con fuerte incidencia en la resistencia a la corrosión y a las propiedades mecánicas.

## **Objetivos:**

### **Objetivo general:**

Estudiar el efecto de las transformaciones de fases en aceros súper dúplex con adición de niobio, a una temperatura de 475°C.

### **Objetivos específicos:**

- 1) Producir un acero inoxidable súper dúplex mediante fusión con horno de inducción en atmosfera controlada con argón, con el fin de realizar estudios metalúrgicos.
- 2) Evaluar la resistencia a la corrosión del acero diseñado mediante técnicas electroquímicas.
- 3) Determinar el efecto de la transformación de fases en el comportamiento mecánico de acero inoxidable súper dúplex expuestos a tratamiento térmico isotérmico a 475°C

# Capítulo 3. Procedimiento experimental.

## 3.1 Diseño de aleación:

### Diseño de aleación de acero inoxidable super dúplex:

El diseño de la aleación se llevó a cabo teniendo en cuenta una exhaustiva revisión de la literatura disponible sobre los aceros inoxidables de grado superdúplex e hiperdúplex. Además, se condujo un estudio a través de una simulación computacional empleando el software termodinámico Thermo-Calc.

Este software permitió la generación de diagramas de fases, considerando composiciones variables de cromo (Cr), níquel (Ni), molibdeno (Mo), niobio (Nb), Manganeso (Mg), carbono (C) y nitrógeno(N), con base en los parámetros detallados en la Tabla 6. Asimismo, se obtuvieron diagramas que representan las fracciones volumétricas para la composición proyectada.

Tabla 6: Parámetros para simulación termodinámica.

	<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
<b>Temperatura °C</b>	Variable	800-1500
<b>Presión atm</b>	Fija	1
<b>%C</b>	Variable	0.0-0.2
<b>%Cr</b>	Variable	0.0-30.0
<b>%Ni</b>	Variable	0.0-10.0
<b>%Mo</b>	Variable	0.0-10.0
<b>%Mn</b>	Fijo	3.5
<b>%Si</b>	Variable	0.0-1.5
<b>%Cu</b>	Fijo	0.8
<b>%Nb</b>	Variable	0.0-1.0
<b>%N</b>	Fijo	0.15
<b>%Fe</b>	Dependiente	-

## 3.2 Producción de aleación:

### Fundición:

El material de estudio para esta investigación fue producido por los laboratorios del departamento de Ingeniería de Materiales. La fundición de la aleación se realizó usando como composición objetivo la presentada en Tabla 7 para así poder cargar el molde con las ferroaleaciones necesarias determinados por un correcto balance de masa (Tabla 8).

Tabla 7: Composición química de objetivo de fundición.

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Nb	Fe
% en peso	0.05	0.4	3	26.5	8	4	0.150	0.7	0.25	56.93

Para la preparación de los ferroaleantes, se implementó un proceso que involucró el precalentamiento de estos materiales durante 24 horas a una temperatura de 80°C, con el objetivo de eliminar la humedad previamente absorbida por los mismos.

Tabla 8: El balance de masa usado para la fundición.

	AISI 329	Cu puro	Ni puro	FeCr	FeMo	Mn elec.	FeNb
Carga (g)	4369	9.1	140	230	229	100	19.8



Figura 9: Ferroaleaciones precalentadas dentro del molde para ser fundida.

La colada fue realizada en lingotera metálica (Figura 10), la cual fue recubierta con material antiadherente en solución, y posteriormente precalentada para el vertido del material fundido. para finalmente fundir en el horno de inducción con atmosfera controlada (inyección de argón) como se muestra en la Figura 11, a una temperatura de 1400°C.



*Figura 10 Lingotera metálica.*

Al terminar la fundición se dejó esperar un tiempo determinado de seis horas aproximadamente para que el metal fundido se encuentre en estado sólido dentro de la lingotera metálica (Figura 12), para luego retirarlo, cortarlo en distintas piezas y empezar a realizar los tratamiento térmico necesarios.



*Figura 11: Horno de inducción con atmosfera controlada (inyección de argón) a 1400°C*



*Figura 12: Aleación solidificada dentro de la lingotera metálica.*

### **Tratamiento térmico después de fundir:**

Los procesos termomecánicos subsiguientes a la solidificación de la pieza se llevaron a cabo mediante el empleo del horno mufla de Nabertherm, a una temperatura de 1200°C, según se ilustra en la Figura 13.



*Figura 13: Horno mufla de Nabertherm.*

Luego del tratamiento térmico, las piezas se laminan en caliente utilizando una laminadora eléctrica JOLIOT Lab (observar figura 14) para poder generar una deformación plástica para destruir la microestructura de colada reduciendo su sección en un 50%, para luego enfriar las piezas laminadas en agua.



*Figura 14: Laminadora Dimat.*



*Figura 15: Temple de piezas laminadas.*

Posterior a esto, las muestras fueron llevada nuevamente al horno mufla Nabertherm a una temperatura de  $1100^{\circ}\text{C}$  por un tiempo de una hora, para tratamiento térmico de solubilización (Figura 16).



*Figura 16: Piezas después de laminadas en calientes listas para T.T. de solubilización.*

Este tratamiento térmico de solubilización a 1100°C tiene como finalidad homogenizar las piezas para así generar una microestructura de estado inicial con las mejores propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión.

Luego se temple nuevamente en agua para evitar la precipitación de fases no deseadas, asimismo para mantener la microestructura obtenida a alta temperatura (Figura 17).



*Figura 17: Piezas templadas en agua.*

Posteriormente se realizó un envejecimiento isotérmico a temperatura de 475 °C durante dos intervalos de tiempo: T1) 1 horas y T2) 24 horas de exposición para la formación de las fases intermetálicas y llevar a cabo su respectiva caracterización química, microestructural, electroquímica y mecánica.

*Tabla 9: Envejecimiento isotérmico.*

<b>Aleación (SDSS-Nb)</b>	<b>Tiempo (horas)</b>	<b>Temperatura(°C)</b>
<b>SDSS-Nb</b>	-	-
<b>SDSS-Nb</b>	1 hora	475°C
<b>SDSS-Nb</b>	24 horas	475°C

### 3.3 Análisis químico y microestructural:

#### Análisis Químico:

El análisis de la composición química de la aleación se llevó a cabo a través de un método de espectroscopía de emisión óptica, utilizando el sofisticado equipo Spectro Maxx. Se llevaron a cabo tres mediciones, y se determinó el promedio a partir de estas.

#### Microscopia óptica (OM):

Se llevó a cabo un análisis metalográfico con la finalidad de verificar el cambio microestructural en las probetas sometidas a tratamiento térmico. Con este fin, se prepararon muestras con dimensiones de 1 x 1 x 0.3 cm (Figura 18) y se montaron en soportes de baquelita para facilitar el proceso de trabajo (Figura 19).



Figura 18 Muestra metalográfica



Figura 19 Prensa de montaje metalográfico

Posteriormente, se procedió a efectuar un proceso de desgaste utilizando abrasivos de carburo de silicio (SiC) con granulometrías de 240, 300, 400 y 600, rotando la orientación de la muestra en 90° después de cada sustitución de la lija. Seguidamente, se llevó a cabo un pulido mediante un paño de fina textura y el uso de alúmina hasta alcanzar una apariencia espejo en su superficie a estudiar, tal y como especifica la norma ASTM E3. Con el propósito de poner al descubierto la microestructura de las muestras, se llevó a cabo una técnica de ataque electroquímico mediante una solución de hidróxido de sodio (NaOH) a 9 voltios durante un breve intervalo de 3 segundos, con el objetivo de poner de manifiesto la totalidad de las fases presentes en el material.

El estudio microscópico se efectuó empleando el microscopio óptico Leica DMi8 M, como se representa en la Figura 20. Para realizar el análisis cuantitativo de las imágenes obtenidas

a partir de las muestras metalográficas, se recurrió al empleo del software Leica Application Suite (LAS) 4.9. En este proceso, se prestó atención particular a las áreas superficiales de las piezas examinadas.



*Figura 20 - Microscopio Óptico Leica DMi8 M*

#### **Microscopia electrónica de barrido (SEM):**

Se llevó a cabo un análisis con microscopía electrónica de barrido (Figura 21) utilizando las mismas muestras previamente examinadas con microscopía óptica. Utilizando un microscopio SEM JEOL JSM-6380LV (modelo: 6010 PLUS/LA) con EDS marca Oxford Instruments, con una configuración óptima de 10 mm de distancia focal y un diámetro de haz de 40. Se ejecutaron procedimientos de observación utilizando tanto la microscopía electrónica de barrido (SEM) como la espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS), posibilitando un enfoque de análisis minucioso de la morfología de los intermetálicos, así como la evaluación de la composición química y su distribución dentro de la aleación.



*Figura 21: SEM.*

**Difracción de rayos X (DRX):**

Se efectuó un análisis utilizando la técnica de difracción de rayos X para identificar las fases con sus características cristalográficas presentes en las muestras tratadas térmicamente. Las muestras utilizadas para este propósito se prepararon en dimensiones de 1x1x0.1 cm mediante una máquina de corte Presi Mecatome T210. Luego, se sometieron a un proceso de desbaste utilizando lijas SiC de granulometría 240, 320, 400 y 600. El análisis se realizó en un rango de medición  $2\theta$  que abarcó desde  $40^\circ$  hasta  $90^\circ$ , utilizando radiación  $\text{Cu } \alpha$  filtrada con una tensión de aceleración de 40 kV y una corriente de funcionamiento de 20 mA. La velocidad de avance angular fue de  $0.02^\circ$  por cada 1 segundo de permanencia. Para el análisis de los difractogramas y la identificación de los picos obtenidos, se empleó el software X'pert HighScore.

Este estudio permitió la identificación precisa de las estructuras cristalinas presentes en las muestras tratadas térmicamente, lo que es fundamental para comprender la evolución de la microestructura y las propiedades del material.

### 3.4 Comportamiento electroquímico:

El comportamiento a la corrosión de las aleaciones se caracteriza bajo la norma ASTM G-61 [50], usando técnicas de electroquímicas como la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), polarización potenciodinámica y reactivación potenciodinámica electroquímica de doble bucle (DL-EPR), Para ello se prepararon muestras de dimensiones aproximadas 2,5x2,5x0.5 cm, que fueron sometidas a un proceso de lijado con diferentes granulometrías de lijas SiC (240, 320, 400 y 600). Posteriormente, se pulieron con alúmina hasta alcanzar una superficie de 0.5  $\mu\text{m}$ . Las muestras se sometieron a una limpieza rigurosa con alcohol y aire caliente para eliminar cualquier defecto que pudiera haberse originado durante el proceso de preparación de muestras. Es importante mencionar que no se aplicó una pasivación previa a las muestras. Las pruebas se llevaron a cabo utilizando una celda especial tipo Avesta, diseñada con software Autodesk Inventor y fabricada con precisión mediante maquinado CNC. Este sistema empleó una configuración de tres electrodos, con un electrodo de referencia Calomel Saturado (SCE), un contraelectrodo compuesto de acero inoxidable aleado con platino (Pt) y el electrodo de trabajo, representado por las muestras tratadas térmicamente. El área de exposición del electrodo de trabajo fue de 1  $\text{cm}^2$  y cada prueba se le realizó una réplica. Para la medición electroquímica se utilizó un avanzado potenciostato VersaStat 3 (ver Figura 22).



Figura 22: Potenciostato VersaStat 3.

### **Curvas de polarización potenciodinámicas:**

- Se realizaron ensayos de curvas de polarización potenciodinámicas con el propósito de definir los potenciales de corrosión, así como el análisis de la integridad de la capa pasiva. Estas pruebas se llevaron a cabo a una temperatura constante de 25°C en un electrolito que contenía una concentración de 3.5% de NaCl. El procedimiento incluyó un tiempo de equilibrio de potencial de circuito abierto (OCP) de 600 segundos, seguido de una velocidad de barrido de 0.5 mV/s. Durante el ensayo, se efectuó un barrido de potencial que abarcó desde -200 hasta 1,000 mV con respecto al OCP. Para la identificación de los potenciales críticos de corrosión y protección, se evaluaron los puntos en los cuales la densidad de corriente alcanzó valores de 100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

### **Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS):**

- Los experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se llevaron a cabo con el objetivo de examinar la resistencia de la película pasiva en la superficie frente a la corrosión. Este estudio se realizó en las mismas condiciones de solución electrolítica y temperatura que los ensayos de polarización potenciodinámica, pero con un período de potencial de circuito abierto (OCP) de 3600 segundos. El barrido de frecuencia abarcó desde 500,000 hasta 0.01 Hz, aplicando un voltaje de 10 mV y recopilando datos en intervalos de diez puntos por década.

### **Reactivación potenciodinámica electroquímica de doble bucle (DL-EPR):**

- Los ensayos de reactivación potenciodinámica electroquímica de doble bucle (DL-EPR) permiten determinar la relación entre la curva de corriente de activación ( $I_a$ ) con la curva de corriente de reactivación ( $I_r$ ) con el fin de medir sus picos y calcular el grado de porcentaje de sensibilización del material ( $\% \text{DOS} = I_r/I_a \times 100$ ). Se realizó bajo el estudio de una solución ácida (2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,01 M KSCN + 0,5 M NaCl) a una temperatura de 25°C y con un tiempo de OCP de 300 segundos. Se aplicó un potencial de 1V (SCE) durante 20 segundos para eliminar la película de óxido

formada por el aire, además se polarizo el electrodo de trabajo anódicamente hasta un potencial de 0.4V a una velocidad de 1.5 mV/s.

### 3.5 Comportamiento mecánico:

#### Ensayo de tracción:

El ensayo de tracción implica la aplicación de un esfuerzo de tracción axial creciente a una probeta, manteniendo una velocidad de avance constante. Esto se hace con el propósito de evaluar las propiedades mecánicas esenciales, como el límite elástico, la resistencia máxima a la tracción y el porcentaje de elongación, generalmente hasta que la probeta falle. En este estudio, se llevaron a cabo seis pruebas en probetas cilíndricas (Figura 24) conformadas según las especificaciones de la norma ASTM A-370 81. Se utilizaron dos probetas para cada tiempo de tratamiento térmico (T0, T1, T2) a una temperatura de 475°C. La caracterización mecánica se realizó utilizando una máquina de tracción Instron (Figura 23) y siguiendo la norma estándar ASTM E-8.



*Figura 23: Máquina de tracción Instron.*

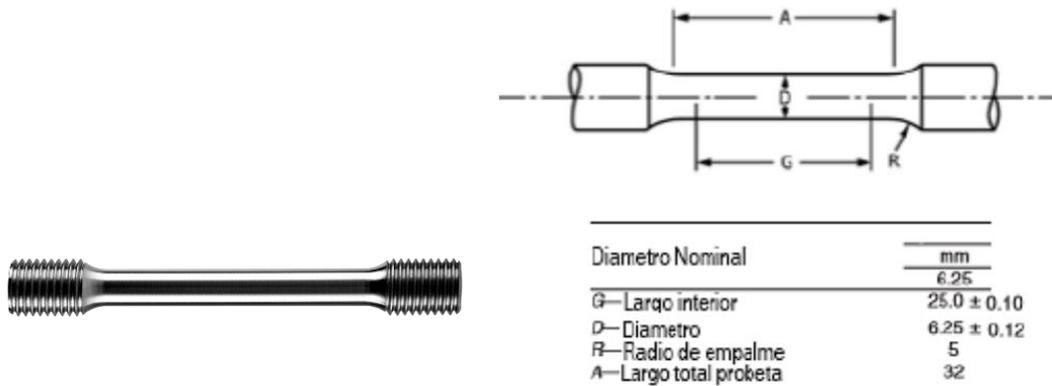


Figura 24 Probeta cilíndrica

### Ensayo de macro dureza:

La prueba de macro dureza se llevó a cabo para evaluar la resistencia del material sometiéndolo a cargas mediante un penetrador con punta de diamante (ver Figura 26). Se realizó un ensayo de macro dureza Rockwell C siguiendo las directrices de la norma ASTM E18, utilizando un equipo Roell ZHR de la marca Zwick (ver Figura 25). Este equipo aplicó una carga de 150 Kgf de manera perpendicular a la superficie de prueba llevándose a cabo tres mediciones en cada muestra para los tres intervalos de tiempo de tratamiento térmico (T0, T1, T2) con el objetivo de evaluar y comparar su dureza después de la exposición a 475°C.



Figura 25: Equipo Roell ZHR.

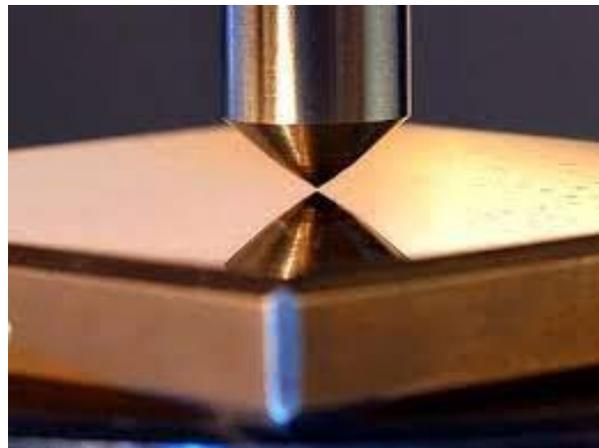


Figura 26: Penetrador de punta de diamante.

## Capítulo 4. Resultado y discusiones:

---

En este capítulo, se expondrán los resultados derivados de la investigación en curso, acompañados de análisis y discusiones pertinentes. Estos hallazgos se dividen en tres secciones: la primera se enfoca en la caracterización química y microestructural; la segunda proporciona una visión de las respuestas obtenidas de los ensayos electroquímicos, explorando el comportamiento del material ante la corrosión; y finalmente, la tercera parte se centra en la caracterización que evalúa el rendimiento mecánico.

### 4.1 Caracterización química y microestructural:

#### Composición Química:

A continuación, se exhibe la composición química de la aleación una vez que ha experimentado el proceso de fusión, cuyos datos resultantes de este análisis se encuentran detallados en la Tabla 11. De esta, se puede observar una similitud con respecto a la composición objetivo que esta propuesta en la Tabla 10. La variación más significativa observada se relaciona con una leve reducción en la concentración de cromo (Cr), persiguiendo la expectativa de contrarrestar este fenómeno mediante el aumento respectivo del 0.08% en molibdeno (Mo) y del 0.18% en silicio (Si) [14]. Este enfoque se orienta a preservar el equilibrio deseado entre las fases austenita y ferrita. Paralelamente, se identificó un incremento en el contenido de carbono (C) de alrededor del 0.015%. Este fenómeno podría asociarse a la disolución del mencionado elemento aleante, atribuible a la considerable carga del material base AISI 329 empleado. Cabe destacar que el contenido de carbono en dicho material base es aproximadamente del 0.08%. Se finaliza destacando que los niveles de azufre (S) y fósforo (P) cumplen con los requisitos de composición química establecidos para el acero inoxidable super dúplex, conforme a las normas establecidas por ASTM A240 [15].

Tabla 10: Composición química de aleación objetivo.

aleación super dúplex	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu	Ni	N	Nb	V
% peso	0.05	0.50	3.00	0.01	0.01	27.00	4.00	0.70	8.00	0.15	0.25	0.0

Tabla 11: Composición química de aleación obtenida.

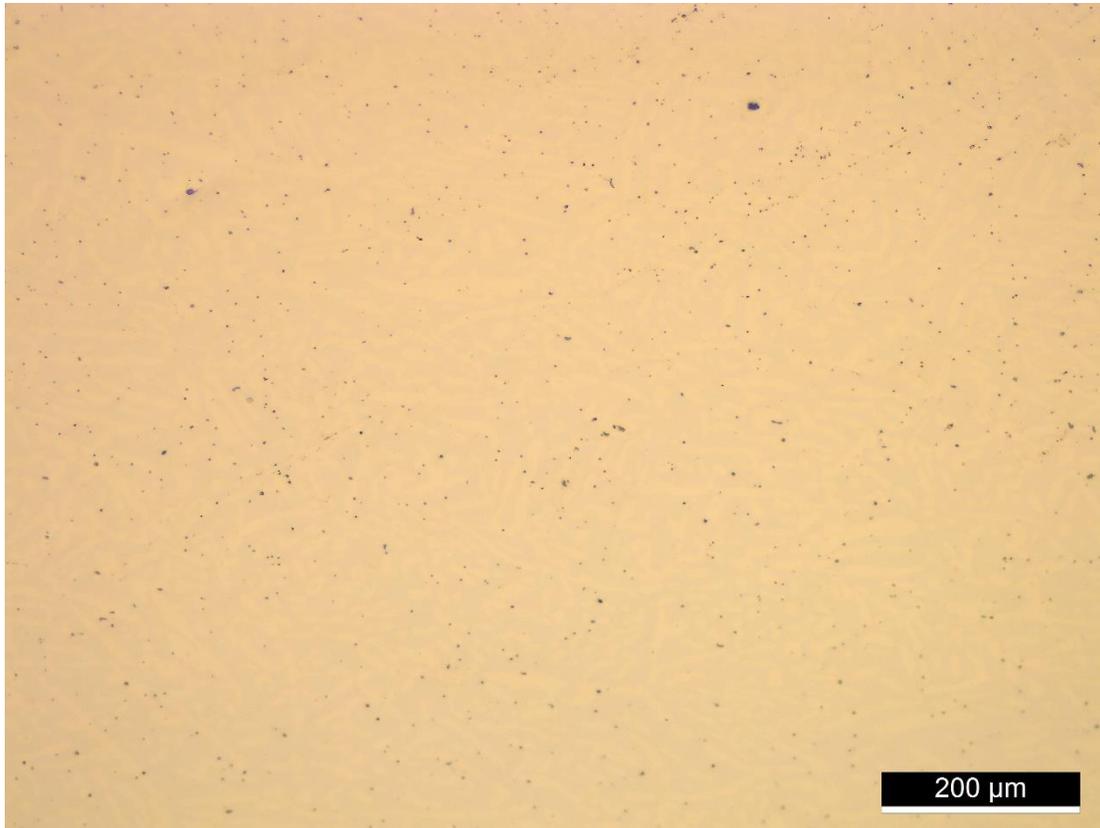
aleación super dúplex	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu	Ni	N	Nb	V
% peso	0.065	0.689	2.71	0.023	0.018	26.420	4.08	0.699	8.06	0.121	0.254	0.1

Asimismo, se procedió a evaluar el contenido químico del lingote adquirido, realizando el cálculo del PREN% mediante la aplicación de la fórmula propuesta por Truman (ver Tabla 5). Este cálculo arrojó un resultado de 41.82%, indicando una proyección teórica de resistencia a la corrosión por picado comparable a las aleaciones super dúplex SAF2507 (PREN% de 40-45%) [28].

### **Caracterización microestructural:**

#### **Análisis de inclusiones:**

En la Figura 27 se exhiben las representaciones visuales obtenidas mediante microscopía óptica, ilustrando el nivel de inclusiones no metálicas dentro de la matriz de la aleación para distintos periodos de tratamiento isotérmico. A tiempo T0 (sin tratamiento térmico), se observaron inclusiones no metálicas en forma de óxido globular de serie fina, clasificadas como tipo 4 según los estándares de la norma ASTM E45 [29]. No obstante, al someter la aleación a tratamientos isotérmicos de 1 hora (T1) y 24 horas (T2), se aprecia un incremento significativo en el espesor y crecimiento exponencial de dichos óxidos a medida que se prolonga el tiempo de tratamiento. Este fenómeno podría indicar la aparición de fases secundarias, como la fase sigma o carburos incipientes, en la matriz del material, factores que podrían tener consecuencias adversas para las propiedades del acero en consideración [38].



*Figura 27: Imagen de microscopía óptica sin ataque químico del acero inox. super dúplex en condición inicial.*

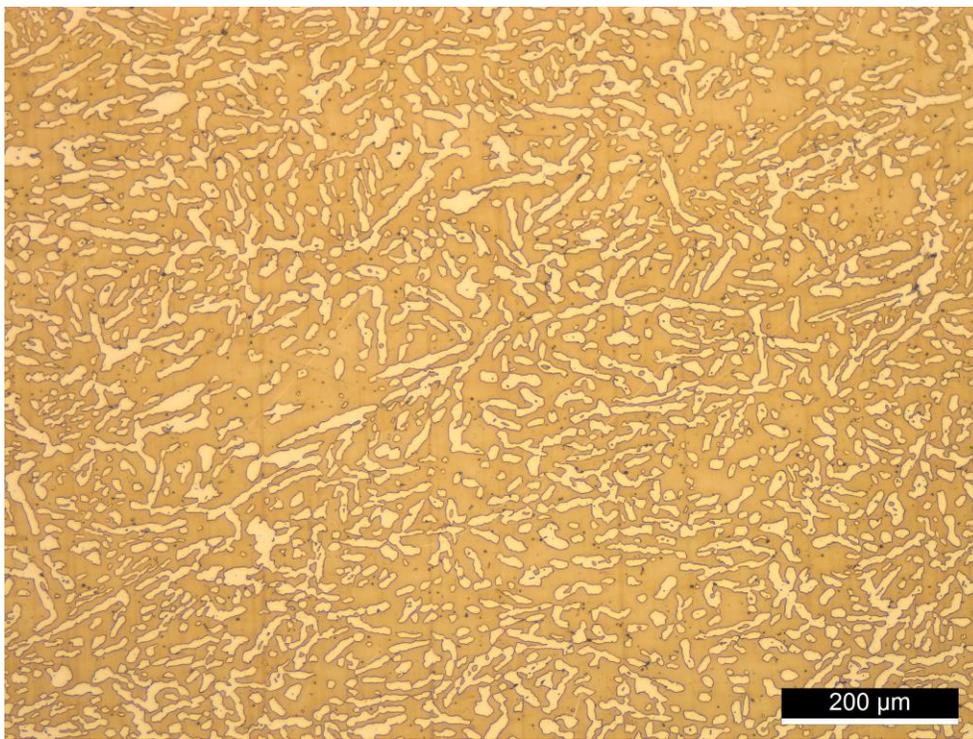
En términos generales, la presencia de inclusiones afecta negativamente la resistencia a la corrosión de las aleaciones, al proporcionar sitios propicios para el inicio del picado. Este fenómeno vuelve a los aceros inoxidable especialmente susceptibles a la corrosión localizada [33]. En el caso específico de los aceros inoxidable super dúplex, es crucial abordar con atención la presencia de inclusiones no metálicas, ya que pueden tener implicaciones significativas en la integridad estructural y las propiedades anticorrosivas del material [39]. La observación de un aumento en el tamaño y crecimiento de óxidos durante tratamientos isotérmicos sugiere la posibilidad de desarrollo de fases secundarias, como la fase sigma o carburos incipientes, lo cual podría comprometer la resistencia a la corrosión y la durabilidad del acero inoxidable super dúplex en cuestión [36]. Estos hallazgos resaltan la importancia de gestionar cuidadosamente las condiciones de tratamiento térmico para mantener la integridad y el rendimiento óptimo de estas aleaciones.

### **Microscopia óptica:**

A través de la microscopía óptica se procede a describir la microestructura del acero inoxidable super dúplex modificado con Nb, trabajado a 475°C, en dos intervalos de tiempo T1) 1 horas y T2) 24 horas, analizando además la muestra sin realizar el respectivo envejecimiento isotérmico(T0).

### **Condición inicial (Tiempo T0):**

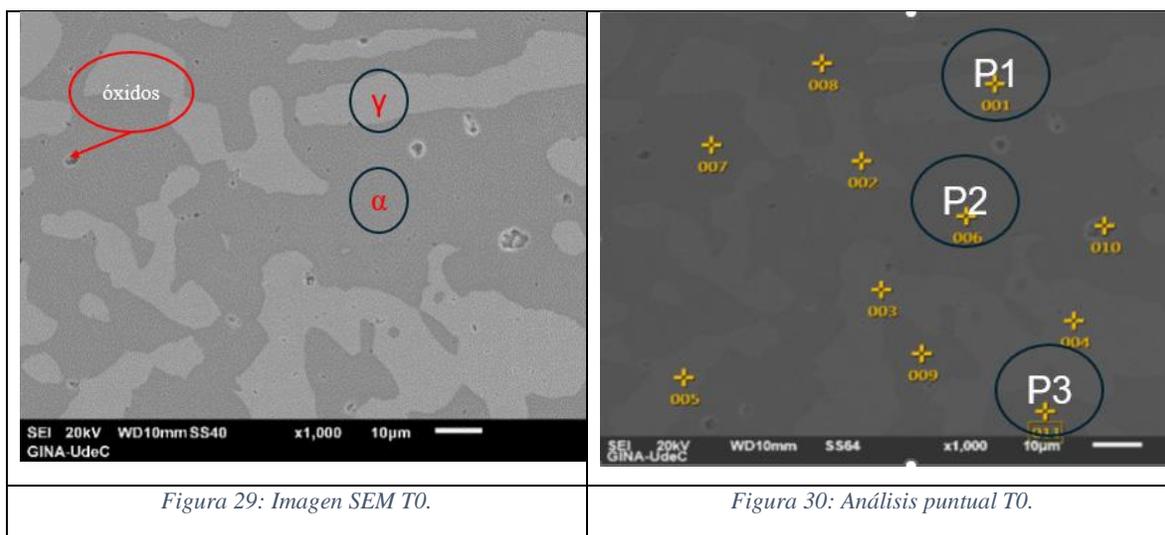
La Figura 28 ofrece una clara visualización de la microestructura del acero inoxidable super dúplex, caracterizada por una matriz típica de austenita-ferrita. Al analizar la muestra, se aprecia que la austenita adquiere una tonalidad café claro con una morfología de islas dispersas en la dirección del laminado, mientras que la ferrita presenta un tono café oscuro distintivo. Además, se identifica un nivel de inclusiones correspondiente al grado tipo D, evaluado con un nivel de severidad de N°4 de la serie fina de la norma ASTM E-45 [24]. Cabe destacar que la matriz no exhibe ninguna presencia de fases secundarias, como la fase sigma.



*Figura 28: Metalografía T0 de acero inox. super dúplex. con ataque químico.*

## Microscopia electrónica de barrido (T0):

Para contemplar la caracterización de las fases presentes se realizó un análisis mediante microscopia electrónica de barrido. La Figura 29, muestra una microestructura dual austenita-ferrita y presencia de inclusiones a lo largo de la sección evaluada, lo cual es de esperarse ya que se produjo un acero dúplex. La Figura 30 muestra las secciones de análisis EDS para la identificación de las fases presentes, a través de la distribución de elementos en solución que conforman la matriz del acero, como el Cr, Ni, Mo y Mn [36].



Los análisis químicos puntuales son presentados a continuación en su respectiva Tabla enfocándonos en tres puntos principales para identificar sus fases presentes:

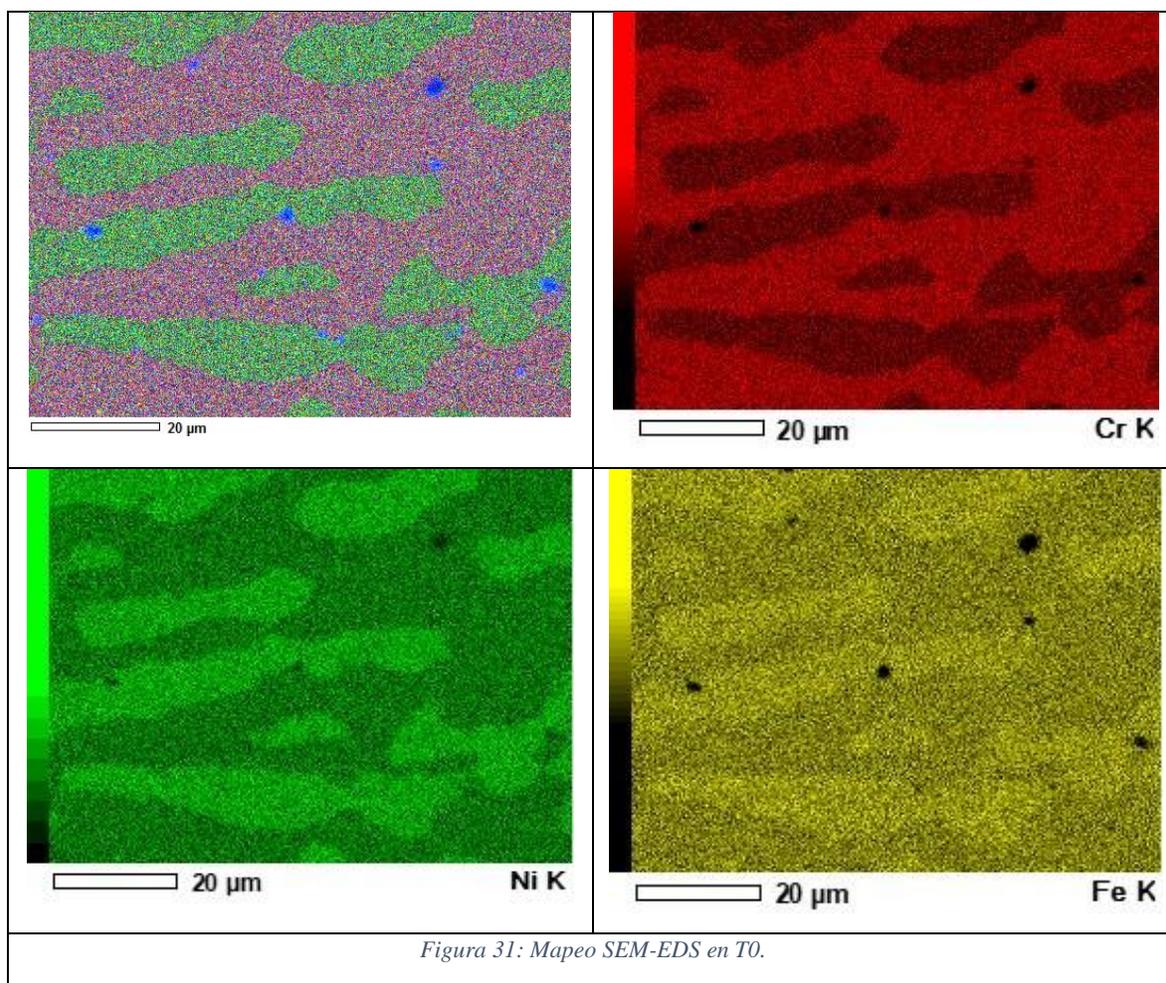
De estos, podemos constatar que el punto 1 corresponde a la fase austenita por su concentración mayor de elementos estabilizadores de austenita (Ni y Mn); por otro lado, el punto 2 se caracteriza por la presencia de la fase ferrita, atribuida a la concentración elevada de elementos como Cr, Mo y Si, conocidos por promover su formación. En cuanto al punto 3, se identifica como una inclusión con contenido notable de Mn y Mo. [38].

Tabla 12: Análisis químicos puntuales en T0.

Elementos	Cr	Mo	Si	Ni	Mn
<b>Punto 1 (γ)</b>	21.42%	2.72%	0.59%	10.66%	3.11%
<b>Punto 2 (α)</b>	27.38%	4.50%	0.81%	7.24%	2.42%

<b>Punto 3</b>	27.50%	4.70%	0.77%	7.08%	2.39%
<b>(óxido)</b>					

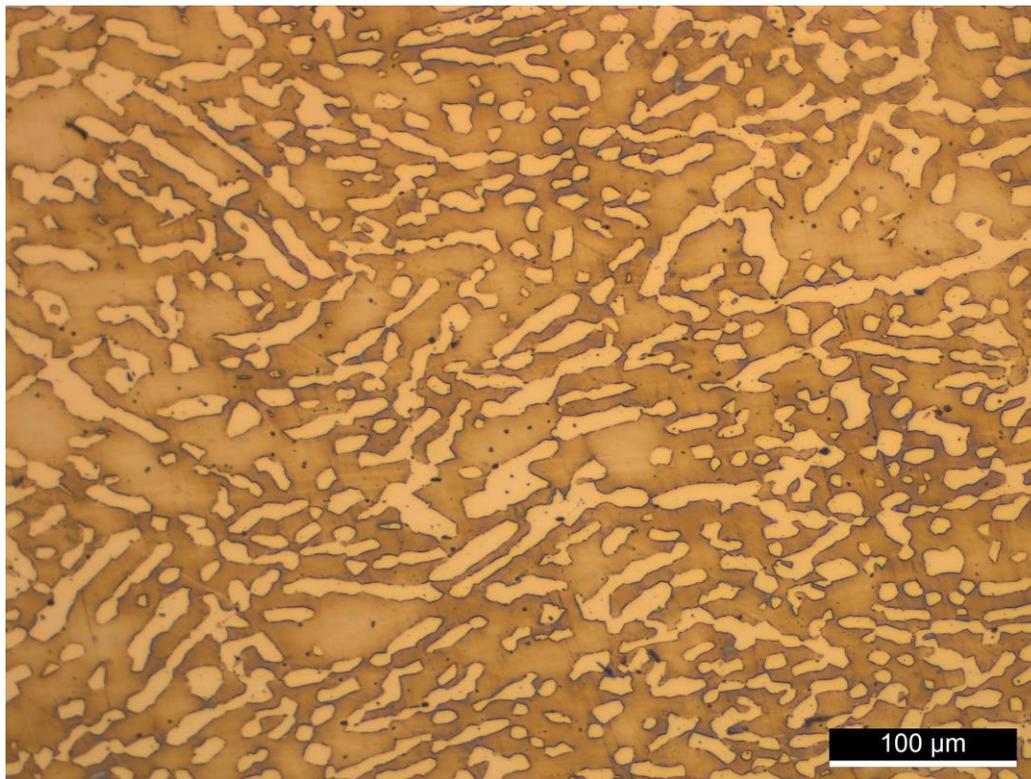
La Figura 31 muestra el mapeo SEM-EDS realizado sobre la aleación en intervalo tiempo T0, el cual expone en colores la distribución de los elementos presentes en la matriz del material, destacándose su concentración y densidad de Cr, Ni y Mo en la matriz del material presente.



Estos hallazgos respaldan la similitud entre el nuevo acero super dúplex desarrollado y la literatura existente sobre el acero comercial SAF 2507. Ambos materiales muestran las mismas fases esperadas, con la presencia notoria de austenita y ferrita, lo cual se confirma mediante análisis químicos puntuales. Estos resultados consolidan la creación de un acero inoxidable super dúplex con propiedades prometedoras, corroboradas mediante la comparación con un estándar reconocido [60].

### **Tiempo T1 (1 hora de tratamiento isotérmico):**

Transcurrido el tratamiento térmico a 475°C durante un período de 1 hora se conservan dos fases compuestas por ferrita-austenita, tal como se muestra en la Figura 32. No obstante, se evidencia un aumento de estos óxidos dentro de la matriz del material, indicando la posible formación de fases secundarias como fase sigma y carburos de cromo que podrían influir directamente en las propiedades del material, ya que estos óxidos son lugares propicios para la nucleación de estos precipitados.



*Figura 32: Metalografía T1 de acero inox. super dúplex. con ataque químico.*

### **Microscopia electrónica de barrido (T1):**

Se procederá a corroborar por microscopia electrónica de barrido cualquier cambio microestructural en la matriz del material debido a la aplicación del tratamiento térmico realizado a 475°C durante un intervalo de 1 hora. Aplicando SEM-EDS para una distribución de los elementos en solución que conforman la matriz del acero, efectuándose el siguiente análisis puntual:

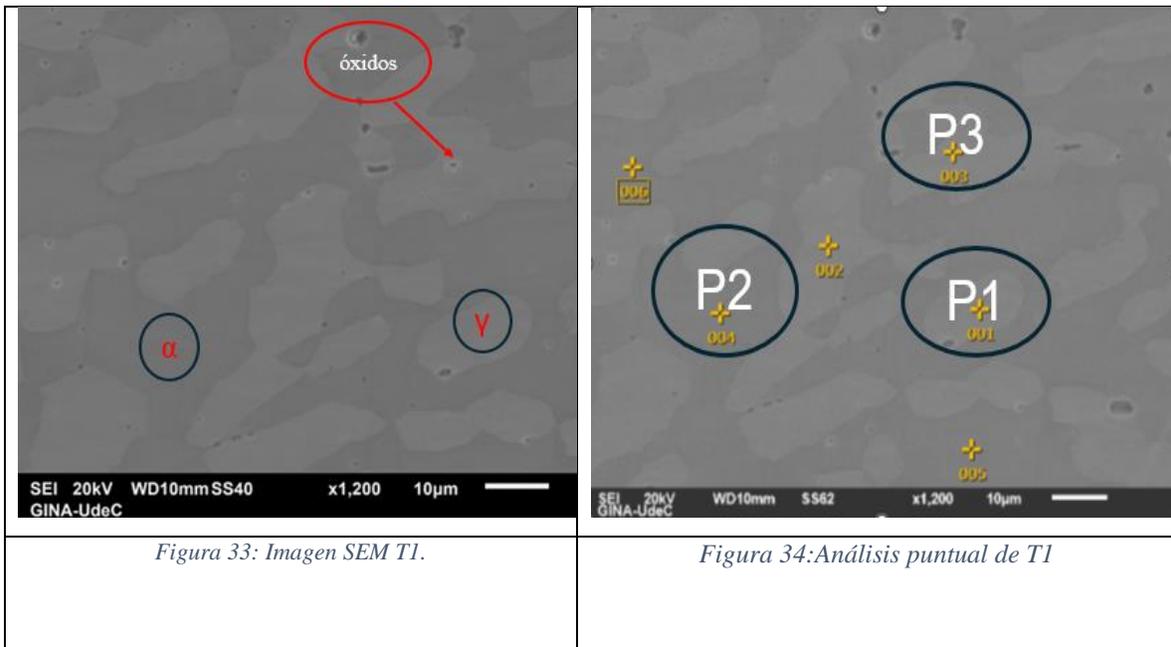


Figura 33: Imagen SEM T1.

Figura 34: Análisis puntual de T1

Los resultados de los análisis químicos específicos se exponen a continuación en la Tabla 13 y con un enfoque destacado en tres puntos principales para la identificación de sus fases actuales; En primer lugar, el punto 1 destaca la fase austenita, reconocida por su elevado contenido de Níquel y Mn, elementos estabilizadores de la austenita [28]. La presencia significativa de estos elementos confirma la existencia de la fase austenítica en la estructura del acero. Seguidamente, el punto 2 representa la fase ferrita, evidenciada por la predominancia de elementos alógenos como Mo y Cr. Estos indicadores químicos refuerzan la presencia de la fase ferrítica en la matriz del material. Por último, el punto 3, con su elevado contenido de Mo y Mn, se identifica como un óxido en la matriz [28]. Es crucial señalar que este punto puede representar la presencia de fases secundarias, tales como la fase sigma y carburos de cromo. Estos componentes adicionales de óxidos, presentes en proporciones detectables, requieren una atención particular debido a su potencial impacto perjudicial en las propiedades del material [38].

Tabla 13: Análisis químicos puntuales en T1.

Elementos	Cr	Mo	Si	Ni	Mn
Punto 1 ( $\gamma$ )	22.31%	2.19%	0.58%	11.56%	2.96%
Punto 2 ( $\alpha$ )	27.81%	3.41%	0.82%	6.91%	2.48%

<b>Punto 3</b>	22.12%	2.63%	0.54%	11.65%	2.91%
<b>(óxido)</b>					

A continuación en la Figura 35 se muestra el mapeo SEM-EDS realizado sobre la aleación en intervalo tiempo T1, destacando en colores la distribución de los elementos presentes en la matriz del acero estudiado, demostrando la concentración de elementos promotores para la fase austenita y ferrita. Revelando una segregación discreta de níquel (Ni) y una marcada segregación de molibdeno (Mo). La presencia de altos contenido de Mo en los límites de grano podría indicar la presencia de fases secundarias como la fase sigma [28]. Es importante destacar que a diferencia de T0, en T1 se observa gran cantidad de estas fases secundarias.

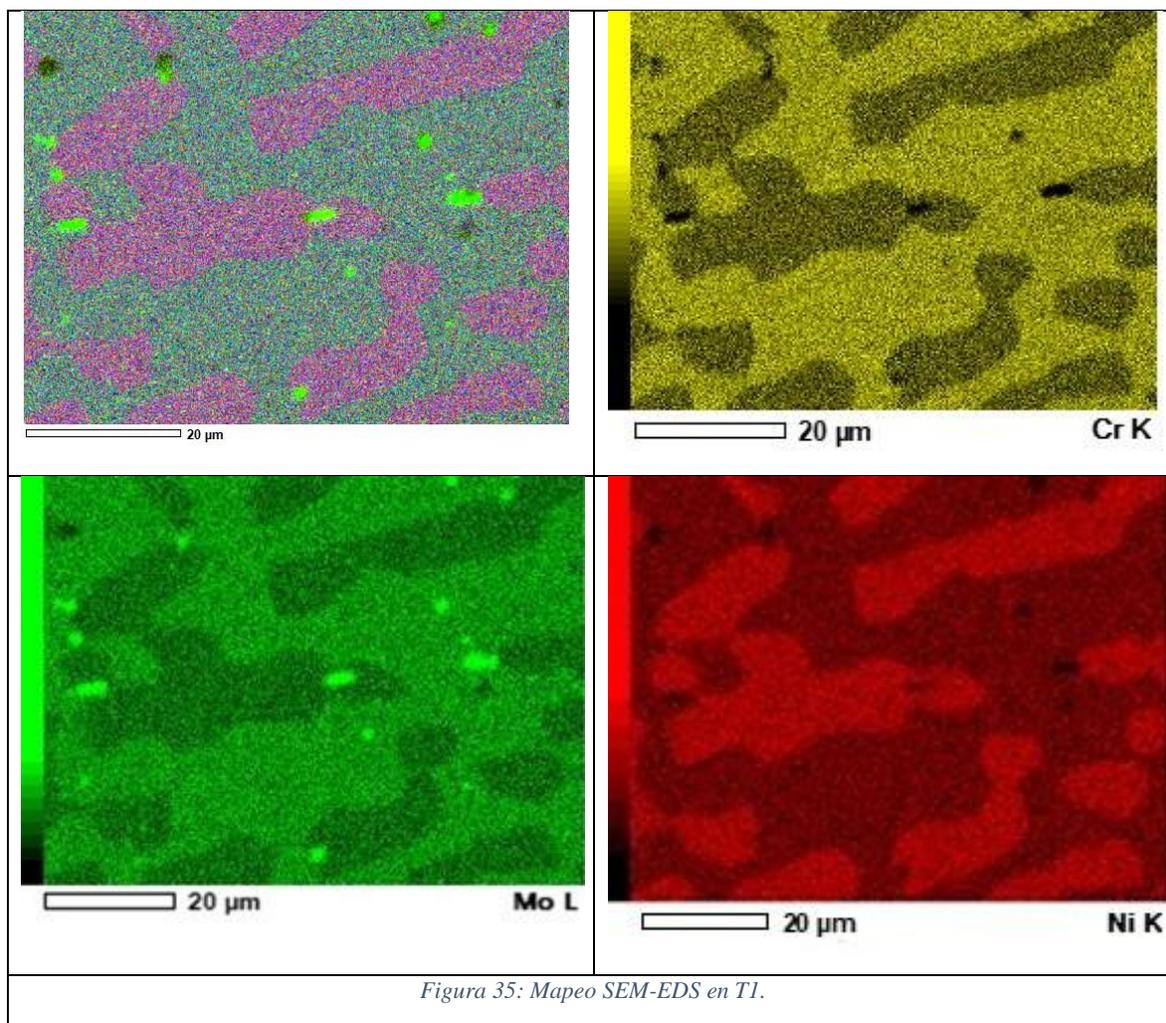
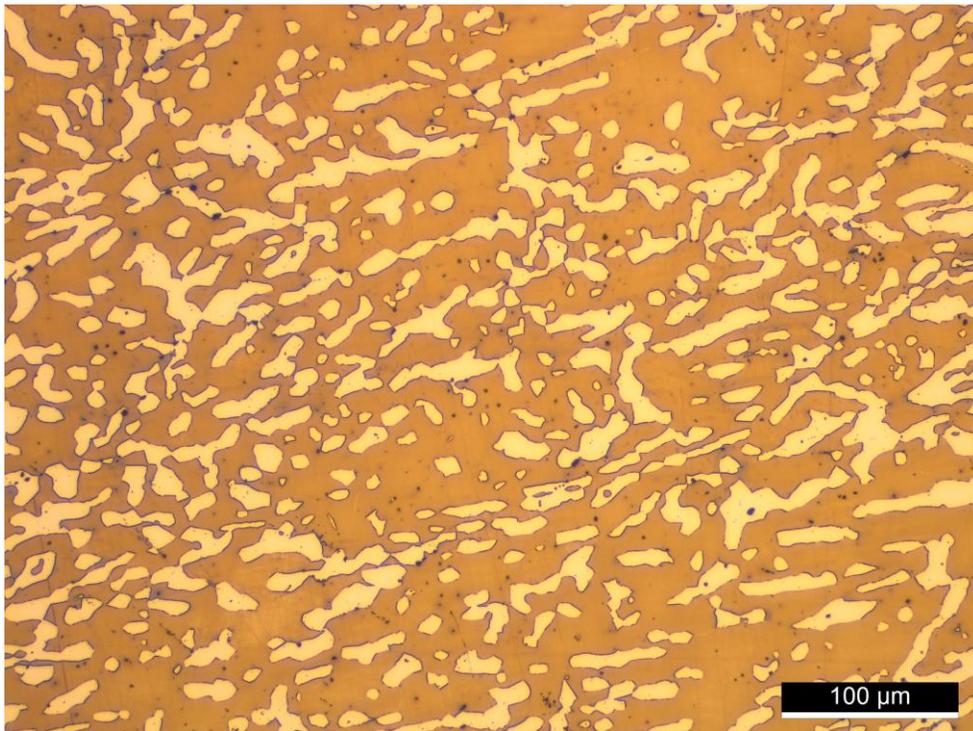


Figura 35: Mapeo SEM-EDS en T1.

### **Tiempo T2 (24 horas de tratamiento isotérmico):**

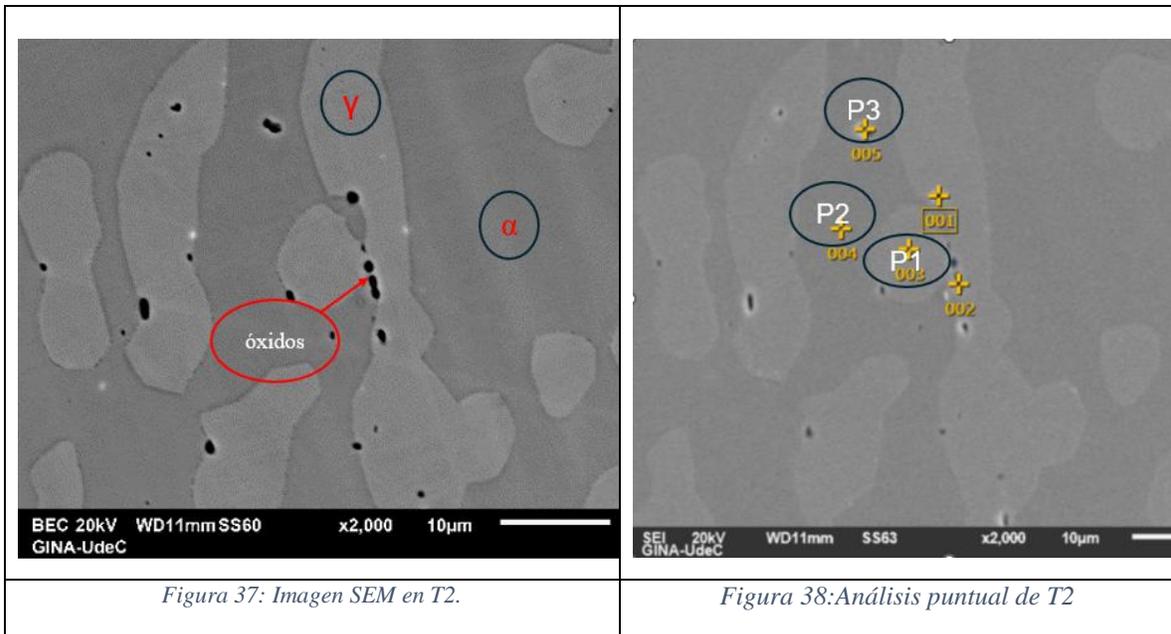
En el análisis microestructural del acero inoxidable super dúplex (representado en la Figura 36) a una temperatura de 475°C, en un intervalo de 24 horas, se evidencia de manera clara la existencia de una estructura de fase dual que engloba tanto la ferrita como la austenita. La austenita se presenta de manera notable con un matiz blanquecina, mientras que la ferrita exhibe una tonalidad café claro en la imagen. Asimismo, se observa un crecimiento más pronunciado de estos precipitados en los límites de los granos en comparación con los tiempos anteriores trabajados, lo cual posiblemente corresponde a la precipitación de fases secundarias nucleadas en la matriz [29], afirmación que será corroborada mediante la implementación de la técnica DRX.



*Figura 36 Metalografía T2 de acero inox. super dúplex. con ataque químico.*

### **Microscopia electrónica de barrido (T2):**

Se analizará en detalle las modificaciones en la estructura microscópica del material en el intervalo de T2. Para este propósito, se empleará un microscopio electrónico de barrido (SEM) junto con espectroscopía de dispersión de energía (EDS), lo que nos permitirá examinar detalladamente la distribución de elementos en la matriz del acero.



A continuación, se presentan los resultados de los análisis químicos particulares en la Tabla 14, con un énfasis especial en tres puntos fundamentales para la identificación de los elementos presentes en las fases del material. Analizando los resultados, se puede confirmar que el tratamiento térmico a 475°C durante un período de 24 horas ha revelado la presencia de segregación en la estructura de la matriz del material con una marcada presencia de Mo en los límites de grano.

Esta segregación se manifiesta como una falta de uniformidad en la distribución de los elementos químicos y puede atribuirse a diversos factores, como la formación de precipitados secundarios, ya sean nitruros, carburos o la fase sigma [28]. Estos óxidos exhiben dimensiones superiores en comparación con los periodos de tiempo previamente estudiados (T1 y T0) y se ubican preferentemente en los límites de grano del material. Adicionalmente, se constata al observar la Tabla 14, que la composición química de la matriz no presenta una homogeneidad completa, en contraposición a las observaciones previas en periodos temporales anteriores, evidenciado con la ausencia de elementos estabilizadores de las fases austenita (Mn) y ferrita (Mo) [28]. Este fenómeno respalda la presencia de fases incipientes, como la fase sigma y carburos de cromo, las cuales ejercen un impacto más significativo en las propiedades corrosivas y mecánicas del material en comparación con los intervalos de tiempo previamente analizados [29].

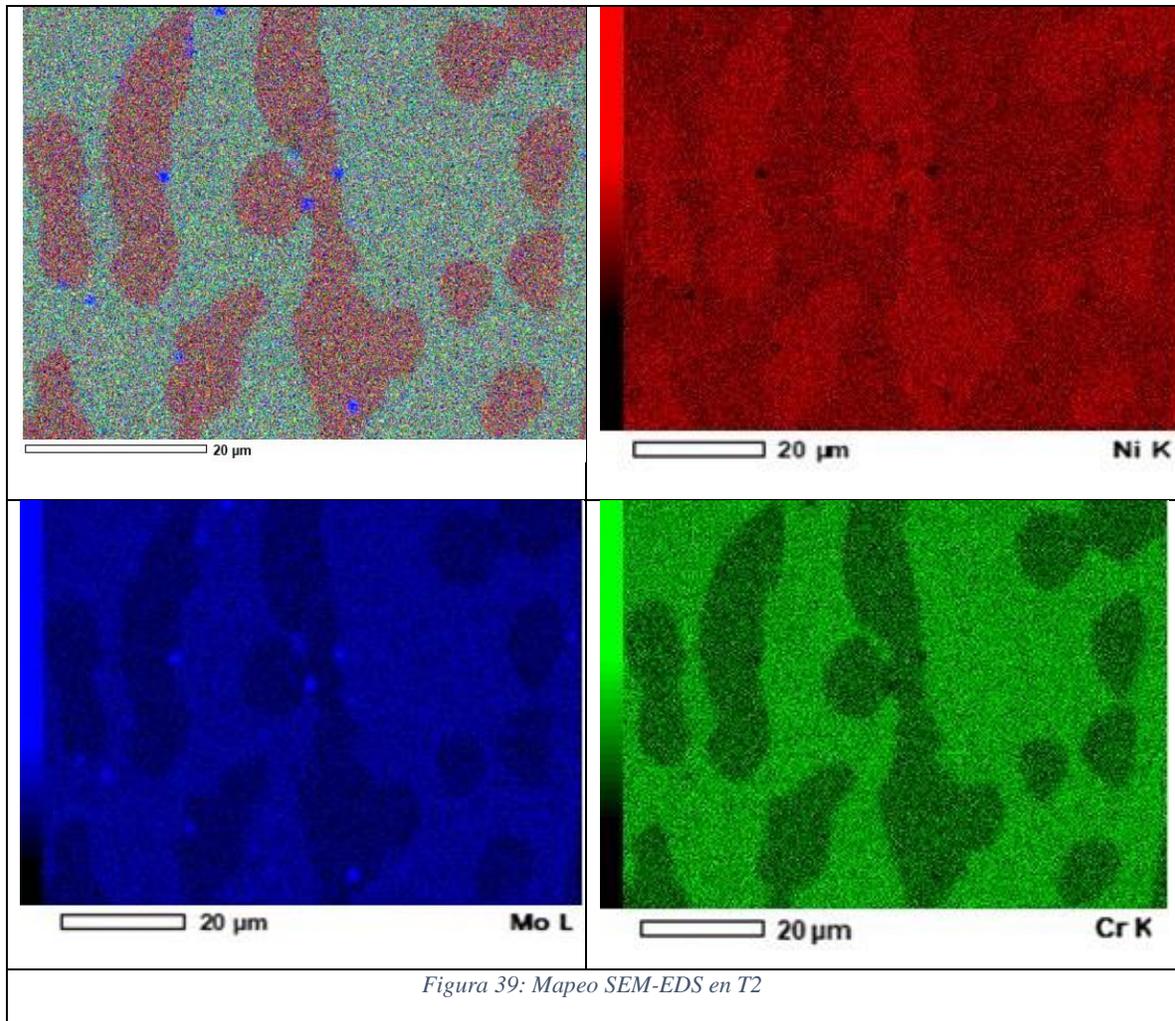
Tabla 14: Análisis químicos puntuales en T2.

Elementos	Cr	Mo	Si	Ni	Mn
<b>Punto 1 (<math>\gamma</math>)</b>	23.93%	-	0.73%	11.92%	-
<b>Punto 2 (<math>\alpha</math>)</b>	29.44%	-	0.93%	7.50%	-
<b>Punto 3 (óxido)</b>	27.99%	4.48%	1.12%	7.72%	-

En la Figura 39 se presenta la representación del análisis SEM-EDS realizado durante el período T2, enfatizando con colores la disposición de los elementos catalizadores para las fases austenítica y ferrítica en la estructura del acero bajo examen. Este enfoque se lleva a cabo con el propósito de una validación más precisa de la segregación detectada en el material.

La formación de fases secundarias, por ejemplo de fase sigma y carburos de cromo, en los límites de grano de un acero super dúplex después de 24 horas de exposición a 475°C se puede explicar por el tratamiento isotérmico al que se somete el material. Durante este proceso, se induce una redistribución de elementos aleantes, y la temperatura favorece la precipitación de fases secundarias. El orden de precipitación de las fases puede variar, pero en general, se espera que primero se formen fases ricas en cromo, como los carburos de cromo, seguidas por la aparición de la fase sigma. La literatura respalda la idea de que estos fenómenos son comunes en aceros super dúplex sometidos a tratamientos térmicos.

La presencia de fases ricas en Mo en los límites de grano puede atribuirse a la afinidad del molibdeno por ciertas regiones de la matriz del acero. Es probable que las fases secundarias, al formarse, concentren el Mo en los límites de grano debido a su interacción preferencial con dichas regiones, lo que contribuye a la segregación de este elemento en esas áreas específicas. Este fenómeno puede deberse a factores termodinámicos y cinéticos que influyen en la distribución de los elementos durante el proceso de precipitación [41].



Finalmente, es relevante destacar las restricciones encontradas al intentar identificar fases como Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> y sigma mediante técnicas OM y MEB+EDS. Ante esta limitación, el siguiente análisis será llevado a cabo mediante difracción de rayos X (DRX), con el objetivo de lograr una identificación más precisa de estas fases en aceros super dúplex.

### **Difracción de rayos X:**

Con el fin de validar la aparición de las fases predominantes y evaluar la posible formación de fases secundarias tras el proceso de envejecimiento isotérmico a 475°C, se llevaron a cabo análisis de espectroscopía de difracción de rayos X (DRX) en la aleación en distintos momentos (T0, T1 y T2). La Figura 40 ilustra estos espectros obtenidos.

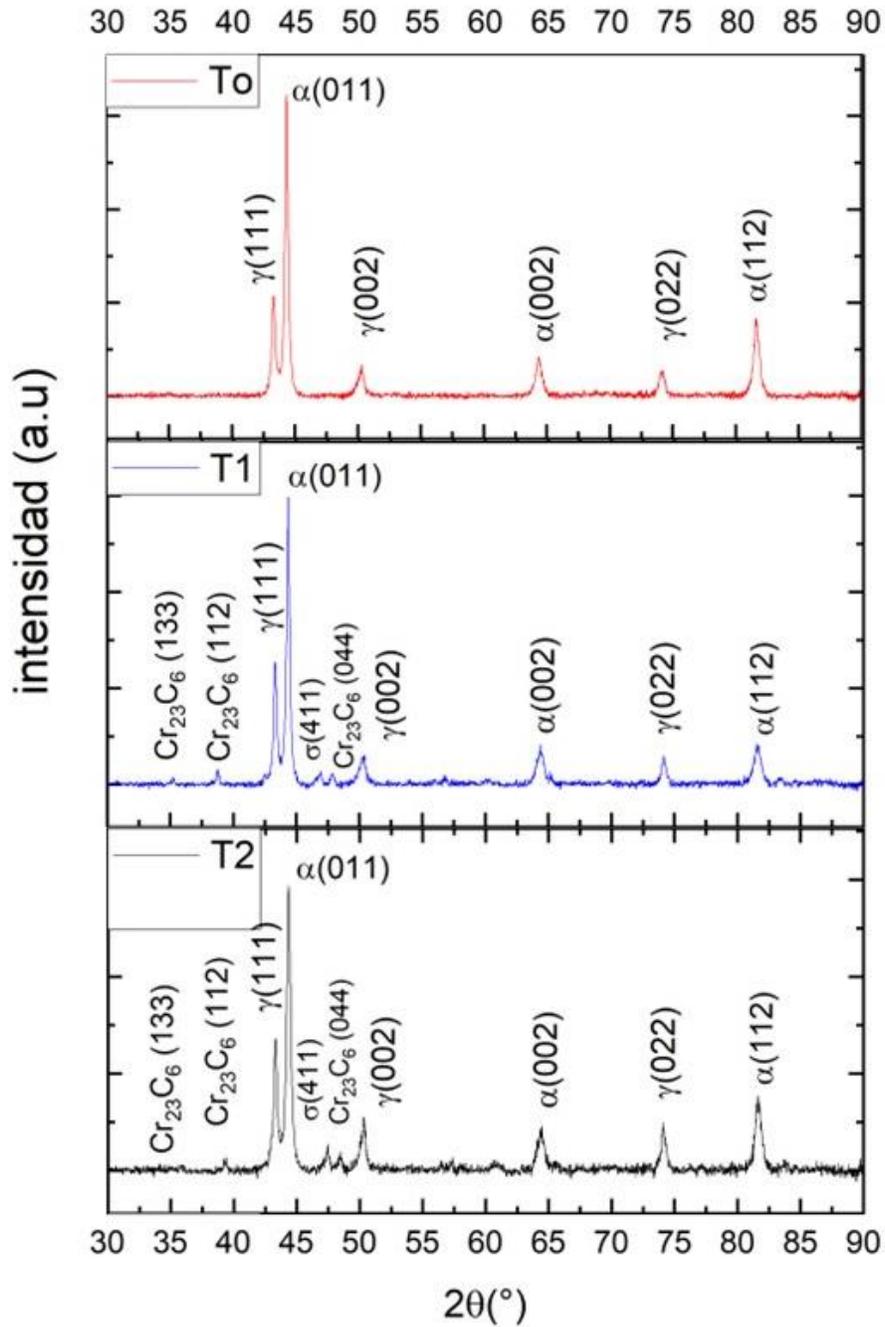


Figura 40: Patrones de difracción de rayos X para la aleación en tiempos T0, T1 Y T2.

En la totalidad de los patrones de difracción fue posible identificar las señales correspondientes a las fases  $\gamma$ -austenita (PDF-52-0512) y  $\delta$ -ferrita (PDF-06-0696), encontrándose tres picos para cada una de estas fases en el rango de 40 a 90° en los tres intervalos de tiempo estudiados [45].

Intervalo de Tiempo T0 (condición inicial): En este período, se observa la presencia típica de las fases dual austenita y ferrita. Este comportamiento concuerda con las expectativas para un acero super dúplex sin tratamiento isotérmico, evidenciando su estructura [45].

Intervalo de Tiempo T1 (1 Hora de Tratamiento a 475°C): En esta condición, se mantiene la fase dual austenita y ferrita pero se destaca la aparición de la fase sigma (PDF 96-901-5335), corroborada por un pico específico en los patrones de difracción. Además, se identifican dos picos característicos del carburo de cromo Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (PDF 96-210-7333). Estos resultados son consistentes con las previsiones, ya que el tratamiento isotérmico a 475°C induce la formación de estas fases secundarias [45].

Intervalo de Tiempo T2 (24 Horas de Tratamiento a 475°C): Se confirma la presencia de las fases dual austenita y ferrita, así como de la fase sigma y los precipitados de carburo de cromo identificados en T1. Aunque hay fluctuaciones en la intensidad de los picos, no se detectan desplazamientos que sugieran cambios significativos en el parámetro de red [38].

Este análisis del DRX proporciona una visión detallada de la evolución microestructural del acero super dúplex en diferentes condiciones de tratamiento isotérmico, destacando la formación de fases secundarias.

### **Análisis comparativo:**

En la comparativa de los intervalos de tiempo estudiados (T0, T1 y T2) mediante observación microscópica y difracción de rayos X (DRX), se destaca de igual manera la fase dual típica de austenita-ferrita de un acero inoxidable super dúplex para los tres intervalos de tiempo.

Cuando el material se encuentra expuesto a una temperatura de 475°C en intervalos de tiempo determinado (T1 y T2), empieza la manifestación de aumento de los óxidos observados en T0, significando la formación de fases secundarias (sigma y Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>) [36].

En el contexto de la identificación de la fase sigma y los carburos de cromo en las muestras sometidas a tratamiento térmico, los resultados obtenidos se alinean de manera coherente con las expectativas previas y las observaciones realizadas a través de la microscopía óptica. La formación de estas fases está intrínsecamente relacionada con la descomposición de la  $\delta$ -

ferrita, un proceso propenso a ocurrir a elevadas temperaturas [59]. La presencia de estos precipitados está influenciada por la composición química del material y las condiciones térmicas a las que se somete. A 475°C, estas fases secundarias comienzan a manifestarse, lo que se debe a cambios en la energía libre del sistema y a la redistribución de elementos, generando complejas transformaciones estructurales, necesitando un tiempo significativo para que estas fases se desarrollen completamente [62].

Es relevante señalar que, incluso en las muestras sometidas a tratamiento isotérmico en un lapso corto de tiempo (T1), se detecta una presencia limitada de fase sigma y fase de Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> en la matriz del material. Por otro lado, al prolongar el tiempo hasta T2, se observa un incremento notable en la formación de la fase sigma y del carburo Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> [38]. Por ende, se puede concluir que a tiempos más prolongados de tratamiento isotérmico existe una mayor presencia de estas fases secundarias, lo cual impactara de manera significativa en las propiedades mecánicas y en la resistencia a la corrosión del material [29]. Este fenómeno implica consideraciones fundamentales de evaluación del desempeño del acero en aplicaciones que involucren exposición térmica prolongada.

Al comparar nuestro nuevo acero con el acero comercial SAF2507, sometidos ambos a un tratamiento térmico a 475°C durante períodos prolongados de exposición, se evidencian similitudes en las microestructuras, presentando fases de austenita y ferrita [59]. No obstante, se observa que en el acero comercial no se manifiestan las características fases de sigma y carburos de cromo presentes en nuestro nuevo acero, atribuyéndose una menor proporción de fases secundarias en el acero comercial [59]. Esta distinción puede atribuirse principalmente a la composición única de nuestro material, que incluye un mayor porcentaje de carbono (0.065%C) y manganeso (2.71%Mn), además de la exclusiva presencia de Niobio (0.25% Nb). Estas variaciones en la composición contribuyen a la formación de precipitados, que tendrán una marcada influencia en las propiedades mecánicas y corrosivas del material.

## 4.2 Caracterización electroquímica:

Para evaluar la resistencia a la corrosión de las muestras, se realizaron ensayos electroquímicos que incluyeron pruebas de polarización potenciodinámica, espectroscopía de impedancia electroquímica y DL-EPR para determinar la resistencia, características de corrosión y susceptibilidad del material respectivamente.

### Potencial de circuito abierto (OCP):

En la Figura 41 se presentan los valores del potencial a circuito abierto para la aleación inoxidable super dúplex a condiciones sin tratamiento y con tratamiento de envejecimiento isotérmicamente a 475°C. Se observa que existe una estabilización del potencial del circuito abierto con el incremento del tiempo. Existe un incremento hacia potenciales más negativos en las muestras expuesta a tratamiento isotérmicos (T1 y T2), indicando una menor resistencia de la película de pasiva [46]. Esta disminución de la resistencia al medio agresivo es producto de la degradación y consiguiente disolución de la película pasiva, originándose pérdida del metal en el medio corrosivo con cloruros. Este proceso muestra que el incremento del tiempo del tratamiento isotérmico propicia una reducción de la resistencia a la corrosión. Esta pérdida de la resistencia puede ser atribuida a la disminución de Cr y Mo en la matriz, generada por la formación de fases secundarias (M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> y sigma) del tratamiento isotérmico [47]. Este decaimiento es una consecuencia directa de la pérdida de la capa pasiva que, de manera usual, actúa como escudo protector del material frente a medios corrosivos y se traduce en potenciales más negativos [48]. Este deterioro es más notorio en T2 el cual presenta una curva de potencial más negativa en comparación con T0 y T1, ya que dicho tratamiento presenta un tiempo más prolongado a 475°C. Por otro lado, se evidencia que aunque T1 exhibe buena resistencia a la corrosión, es superada por T0. Esto se atribuye a la ausencia de tratamiento isotérmico, lo que evita la formación de fases secundarias y preserva las propiedades anticorrosivas del material.

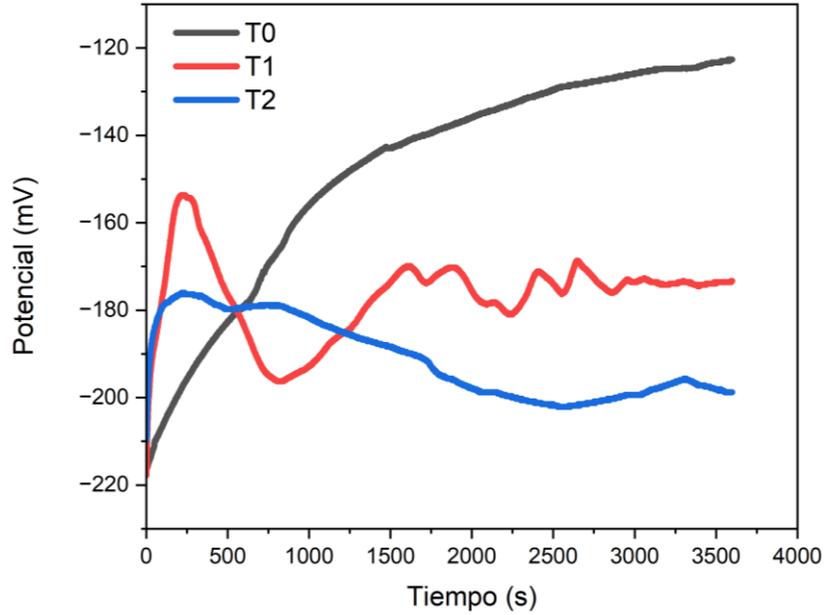


Figura 41: Evolución del OCP del acero inox. super dúplex con diferentes tiempo de T.T.

**Polarización potenciodinámica cíclica:**

En la Figura 42, se presentan las curvas de polarización potenciodinámica cíclica correspondientes al acero inoxidable super dúplex modificado con niobio y sometido a tratamiento isotérmico a 475°C en una solución de 3.5% de NaCl en distintos tiempos.

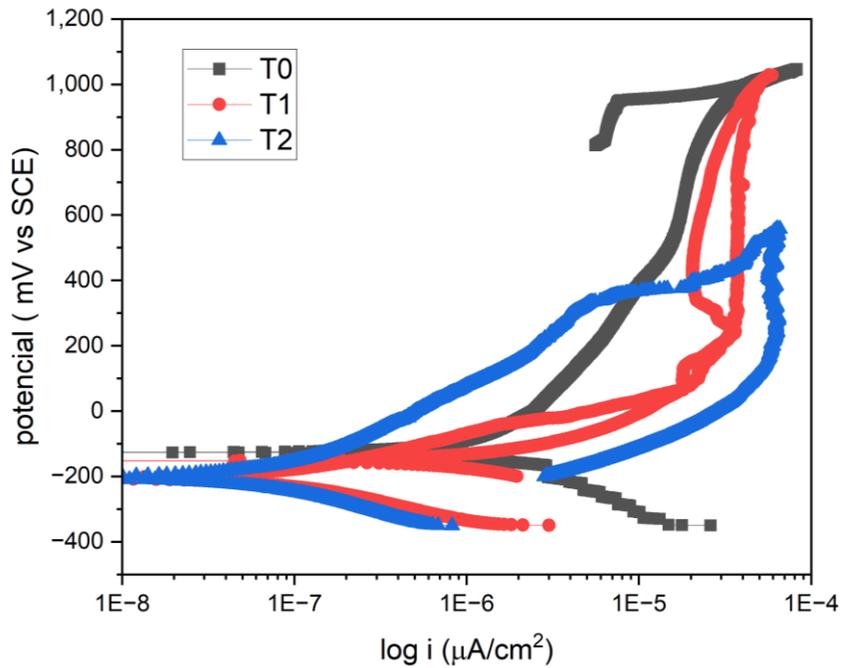


Figura 42: Curvas de Polarización potenciodinámica a T0, T1, T2.

Los datos obtenidos de los ensayos de polarización cíclica facilitaron el cálculo de las densidades de corriente de corrosión mediante la aplicación del método de extrapolación de Tafel. La progresiva elevación de la densidad de corriente se identificó como el potencial de ruptura (Erup), mientras que la región de protección fue delimitada como el tramo en el cual la curva inversa se cruza con la zona de pasivación por debajo de ella.

El gráfico inicial (T0) con el escaneo de potenciales, comenzando desde -300 mVSCE. Durante esta fase, se observa una disminución en la densidad de corriente en la rama catódica, que progresa hasta alcanzar el potencial de corrosión. A partir de este punto, se registra un incremento en la densidad de corriente, que finalmente se estabiliza en un valor constante, denominado densidad de corriente de pasivación, lo que da lugar a la zona de pasividad [50]. Esta región de pasividad abarca un amplio espectro de potenciales, desde el potencial de corrosión en los diferentes tiempos, hasta los 1100 mVSCE. Es relevante destacar que la curva correspondiente a T0 exhibe una región de pasividad más amplia en comparación con los intervalos T1 y T2. Esta observación sugiere que el material demuestra la capacidad de formar y mantener de manera eficaz una capa pasiva en su superficie, indicando un rendimiento anticorrosivo significativo en el análisis de las condiciones de prueba.

En el contexto de las curvas de polarización correspondientes a los intervalos T2 y T1, se observa una inestabilidad en la capa pasiva, siendo más notoria para T2, a pesar de que las densidades de corriente se mantienen en niveles bajos. Las oscilaciones en la densidad de corriente podrían estar relacionadas con la aparición de picaduras metaestables en la región de pasivación [50]. En síntesis, la reducción de la zona de protección indica la ruptura localizada de la película pasiva, lo que podría desencadenar la corrosión por picaduras. Esto implica que un mayor tiempo de exposición al tratamiento isotérmico a 475°C tiene un impacto más significativo en la estabilidad de la capa debido a la formación de precipitados secundarios (M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, sigma) en la estructura del material [51]. Por ende, la curva que exhibe un mejor comportamiento es la correspondiente a T0, al tener una zona de protección más amplia en comparación con T1 y T2, manteniendo de manera efectiva su capa protectora durante la prueba.

Al analizar la Tabla 15 y comparar los tres intervalos de tiempo estudiados, se evidencia la notable disminución del potencial de ruptura ( $E_{rup}$ ) en T2, así como la ausencia de potencial de protección ( $E_{prot}$ ). Esto se atribuye a la presencia de fases secundarias indeseables ( $Cr_{23}C_6$  y  $\sigma$ ). Estas fases han reducido la cantidad de cromo, molibdeno y níquel en la matriz de la aleación, disminuyendo su resistencia al entorno corrosivo [45]. Este comportamiento está directamente relacionado con el proceso de envejecimiento a  $475^{\circ}C$  y el tiempo de tratamiento térmico. Por otro lado, en T1, a pesar de la detección de carburos  $Cr_{23}C_6$  y  $\sigma$  mediante difracción de rayos X, se observa que no fueron suficiente para afectar el comportamiento electroquímico de la aleación. Esto se debe a que el niobio (Nb) absorbió el exceso de carbono, evitando la formación de carburos de cromo que empobrecerían la matriz de la aleación [25]. Como resultado, se logró un alto potencial de protección en esta condición.

Finalmente, al efectuar una evaluación comparativa de los potenciales de corrosión, se ratifica que en el intervalo T0, caracterizado por la ausencia de formación de fases secundarias, el material exhibe el mejor comportamiento corrosivo gracias a su potencial de protección destacado. Esto concuerda con las expectativas previas acerca de la formación de fases secundarias en el material debido a la exposición a  $475^{\circ}C$  durante distintos periodos de tiempo. Esta presencia de fases conlleva a una disminución en la capacidad del material para protegerse contra la corrosión a medida que se prolonga el tiempo de exposición [41].

*Tabla 15: Potenciales característicos determinados de las curvas de polarización cíclica.*

<b>Intervalo de tiempo de tratamiento isotérmico a <math>475^{\circ}C</math>.</b>	<b>Potencial de corrosión <math>E_{corr}</math> (mV SCE)</b>	<b>Potencial de ruptura <math>E_{rup}</math> (mV SCE)</b>	<b>Potencial de protección <math>E_{prot}</math> (mV SCE)</b>	<b>Densidad de corriente (<math>\mu A/cm^2</math>) <math>\times 10^{-7}</math></b>
T0 (condición inicial)	-126.6	955.0	1044.9	3.76
T1 (1 hora de tratamiento isotérmico)	-155.0	906.9	1026.8	2.27

T2 (24				
horas de				
tratamiento	-205.00	375.4	-----	2.85
térmico)				

### Espectroscopia de impedancia electroquímica:

En la Figura 43, se presentan las curvas obtenidas para los ensayos de impedancia en solución de 3.5% de NaCl, para los distintos tiempos medidos a una temperatura isotérmica de 475°C. Las curvas fueron ajustadas utilizando el circuito de Randles (Figura 43.d).

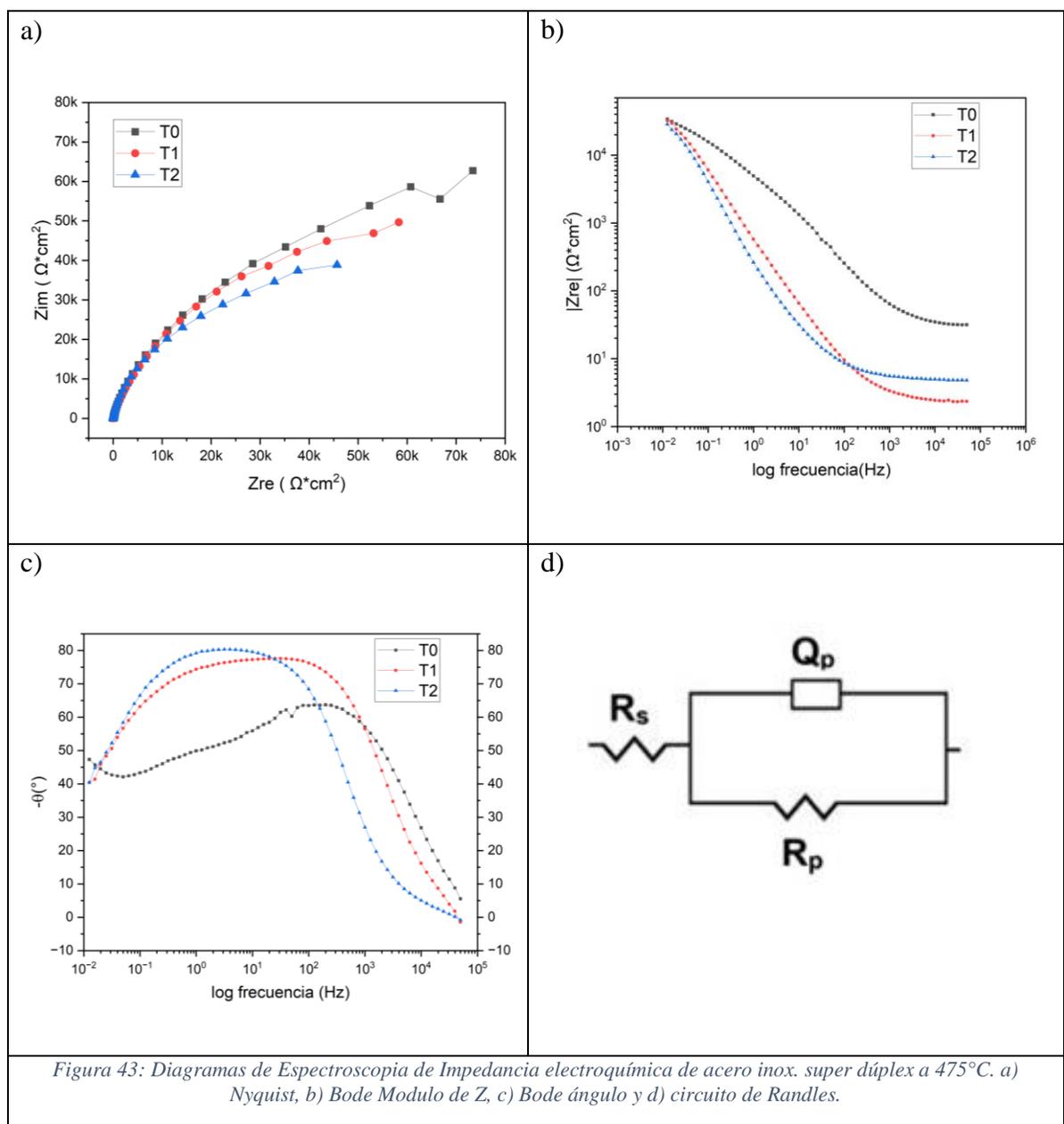


Figura 43: Diagramas de Espectroscopia de Impedancia electroquímica de acero inox. super dúplex a 475°C. a) Nyquist, b) Bode Modulo de Z, c) Bode ángulo y d) circuito de Randles.

En el análisis del diagrama de Nyquist, se observa la formación de semicírculos con diversos radios, siendo T0 el que representa el comportamiento resistivo más marcado debido a su mayor radio, indicando una resistencia sólida al medio corrosivo. Por otro lado, al exponer la muestra a tratamiento isotérmico en los intervalos T1 y T2 y compararlo con T0, se evidencia una disminución en el radio del bucle, sugiriendo una reducción en la resistencia a la corrosión bajo estas condiciones.

Al considerar el diagrama de módulo de Bode, se notan líneas rectas con inclinaciones negativas en las franjas de frecuencias bajas y altas. Este hallazgo respalda la influencia del tiempo en el proceso corrosivo. Esta afirmación se corrobora al examinar el diagrama de ángulo de Bode, donde se detectan ángulos de fase máximos, indicando una disminución en la resistencia a la corrosión en el caso de ángulos superiores [52].

En términos generales, los resultados obtenidos mediante la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) presentan un bucle resistivo para cada intervalo de tiempo trabajado (T0, T1 y T2) operando en diferentes rangos de frecuencia. El bucle ubicado en la franja de alta frecuencia (T0) se relaciona con la transferencia de carga en la interfaz, mientras que los ubicados en la franja de baja frecuencia (T1 y T2) se vinculan con la película pasiva que se forma en la superficie de la aleación. Por consiguiente, el tamaño del bucle guarda una relación directa con la resistencia [53]. En este contexto, el bucle resistivo en el estado no envejecido (T0) presenta un diámetro significativamente mayor en comparación con los observados en los otros intervalos de tiempo (T1 y T2). A medida que transcurre el tiempo de envejecimiento, se observa una reducción en el diámetro del bucle, lo cual indica una disminución en la resistencia a la corrosión [50]. Este efecto es más pronunciado en T2, donde se evidencia la resistencia más baja.

Principalmente, este fenómeno se puede atribuir a la presencia de fases secundarias no deseadas, identificadas como Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> y  $\sigma$ , las cuales se detectaron en el análisis de Difracción de Rayos X (DRX). Estos precipitados tienden a consumir cromo de la matriz, lo que resulta en una disminución de su resistencia a la corrosión [51]. En concordancia con estos hallazgos, los aceros sometidos a evaluación mostraron un comportamiento resistivo y una alta capacidad de resistencia al entorno corrosivo, dado que no se observa el cierre de los

semicírculos en los diagramas de Nyquist. No obstante, en el intervalo de tiempo T2, se evidencia una menor resistencia frente a la corrosión por su menor radio de bucle resistivo.

En la Figura 43.d se presenta el esquema utilizado para ajustar con precisión los datos obtenidos a través de la prueba EIS. El elemento de resistencia de solución ( $R_s$ ) refleja la resistencia inherente de la solución utilizada en la medición de impedancia, por otro lado, los elementos conectados en paralelo, que incluyen la resistencia de película o resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y la impedancia capacitiva ( $Q_p$ ), se emplean con el propósito de modelar las características de la capa pasiva en la superficie metálica. La resistencia de película, representada por  $R_p$ , es un indicador clave de la resistencia a la corrosión del material; una resistencia de película más alta sugiere una mayor capacidad de protección contra procesos corrosivos [18]. Por consiguiente, se adjunta la Tabla 16 que muestra los datos obtenidos de las curvas EIS.

*Tabla 16: Parámetros obtenidos de las curvas ajustadas para los resultados de EIS.*

<b>Tratamientos isotérmicos.</b>	<b><math>R_s</math> (<math>\Omega</math>-<math>cm^2</math>)</b>	<b><math>Q_p</math> (<math>\mu F/cm^2</math>)</b>	<b>n</b>	<b><math>R_p</math> (<math>\Omega</math>- <math>cm^2</math>)</b>	<b>% Error</b>
<b>T0</b>	10.06	$3.994 * 10^{-5}$	0.912	36302	$8.62 * 10^{-4}$
<b>T1</b>	7.928	$4.939 * 10^{-5}$	0.896	35790	$1.62 * 10^{-3}$
<b>T2</b>	5.153	$8.769 * 10^{-5}$	0.877	28847	$1.37 * 10^{-3}$

En este análisis, los valores de la resistencia de la solución ( $R_s$ ) se mantienen consistentes en todos los casos, dado que se empleó la misma solución en los tres escenarios de estudio. Aunque la introducción de pequeñas impurezas al cambiar de probeta puede generar variaciones, la diferencia en los valores se sigue manteniendo mínima. Por otro lado, la disminución de la resistencia de la película ( $R_p$ ) después del envejecimiento revela una disminución en la resistencia a la corrosión tras el tratamiento térmico a  $475^\circ C$ , especialmente durante el intervalo T2. Este deterioro se refleja en un valor inferior en comparación con el acero sin tratamiento isotérmico, y se atribuye a la formación de fases secundarias como sigma y  $Cr_{23}C_6$ , que afectan directamente la capa protectora del material [53]. De esta manera se puede corroborar que la nobleza de la capa pasiva generada se encuentra determinada por la resistividad del sistema.

### Reactivación potenciodinámica electroquímica de doble bucle (DL-EPR):

A continuación, en la Fig. 44 muestra las curvas DL-EPR del acero inoxidable super dúplex modificado con Nb a una temperatura de 475°C, exponiéndose a una solución agresiva (2M H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>+ 0,01 M KSCN+0,5 M NaCl) en dos intervalos de tiempo (T1: 1 horas y T2: 24 horas) de tratamiento isotérmico.

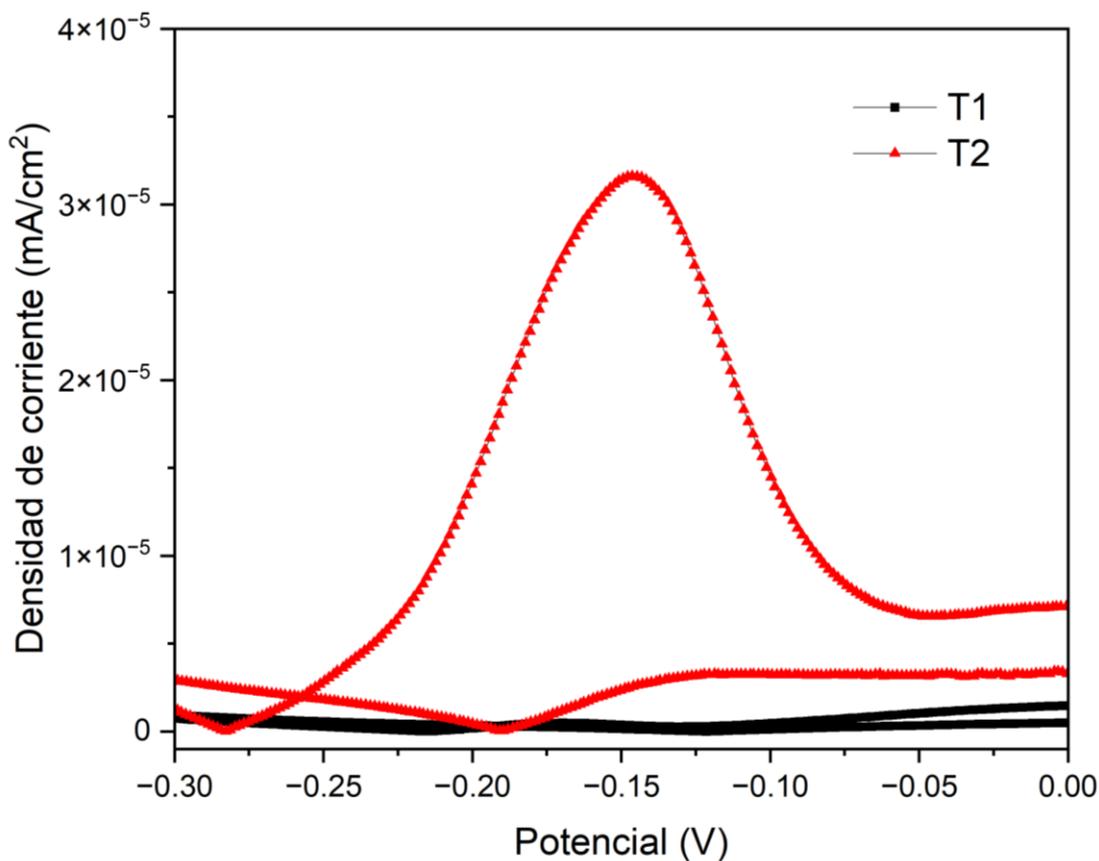


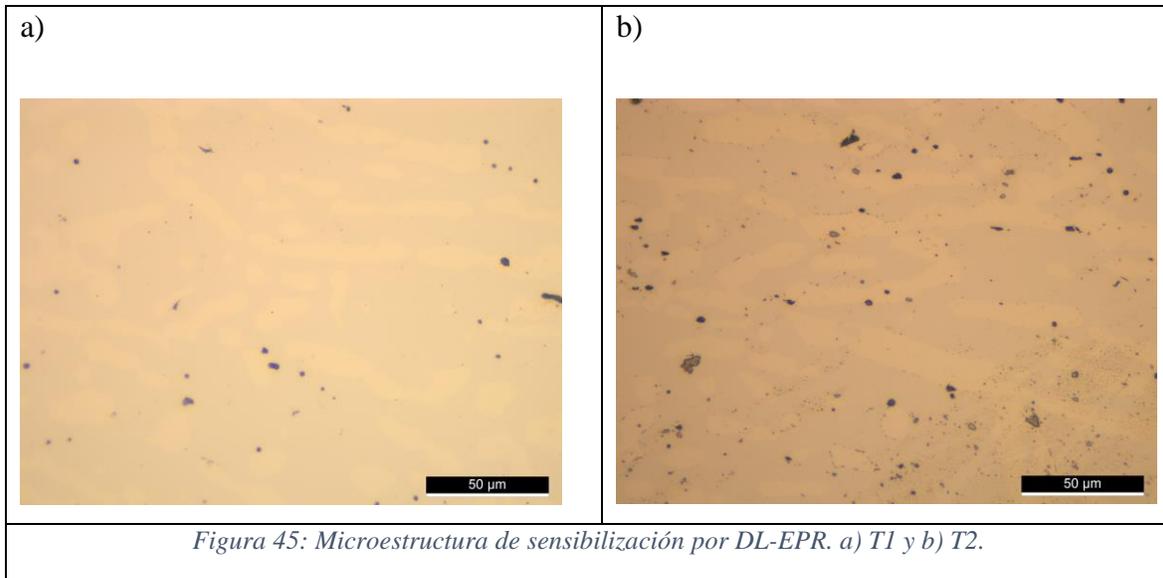
Figura 44: DL-EPR de Acero inox. super dúplex.

Al exponer el material en contacto con la solución se observa que se establece una región de pasivación que abarca un rango de potenciales desde -0.30 V hasta -0.18 V con respecto al electrodo saturado de calomelanos (SCE). Este comportamiento en la zona de pasivación se atribuye a la presencia de cromo y molibdeno en la composición del acero inoxidable super dúplex. Estos elementos propician la formación de una película pasiva que, como consecuencia, aumenta significativamente la resistencia del material a la corrosión [54].

Analizando la Figura 44, es evidente que en el caso de T2, se observa una densidad de corriente significativamente mayor en comparación con T1, lo que indica una mayor sensibilización en T2. Además, al comparar las curvas, se aprecia un incremento notorio en la densidad de corriente máxima de activación en función del tiempo de envejecimiento. Este comportamiento está estrechamente relacionado con la formación de regiones empobrecidas en cromo, resultado de las precipitaciones secundarias. En resumen, la densidad de corriente más elevada en T2 contribuye a su mayor sensibilización en comparación con T1, donde la densidad de corriente es notablemente menor [54].

Este fenómeno se debe a la reducción de cromo en la estructura matriz del material. Además, la disminución de cromo, molibdeno y níquel en la matriz se ve influenciada principalmente por dos factores: la formación de fases secundarias ( $\sigma$  y carburo de cromo M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>) y la difusión de elementos durante el tratamiento térmico prolongado [55]. Los procesos de formación y crecimiento de precipitados ricos en cromo y molibdeno en los límites de grano pueden generar áreas empobrecidas de estos elementos en la matriz, lo que resulta en una diferencia de concentración entre la matriz y los precipitados. Esta diferencia se debe a la difusión de átomos de cromo y molibdeno desde la matriz hacia las áreas empobrecidas, lo que conlleva a una disminución de estos elementos en la matriz [56-58].

En la siguiente Figura 45 se mostrará la micrografía obtenida después de la aplicación de ensayos DL-EPR. La comparación entre los tiempos T1 y T2 revela, que el tiempo T2 presenta una sensibilización más pronunciada en la capa superficial del material en contacto con el agente corrosivo. Se observa la formación de una red de carburos en los límites de grano en el tiempo T2, lo cual concuerda con la presencia de precipitaciones de fases secundarias (sigma y carburo de cromo) confirmada mediante difracción de rayos X (DRX). En consecuencia, se puede concluir que a mayor tiempo de tratamiento de envejecimiento isotérmico, mayor es el grado de sensibilización del material, lo cual se vuelve más evidente y significativo [58].



De manera adicional en la la Tabla 17 se muestra el cálculo del porcentaje de grado de sensibilización (%DOS). Este cálculo se basa en la relación entre el pico de densidad de corriente de reactivación y el pico de la densidad de corriente de activación, ambas derivadas de las curvas generadas a través de la técnica DL-EPR [57]. Esta información resulta fundamental para evaluar el nivel de sensibilización del material en estudio.

$$\text{DOS} = \frac{\text{pico de corriente de activación}}{\text{pico corriente de reactivación}} * 100$$

*Tabla 17: Porcentaje de sensibilización del acero inoxidable super dúplex, con envejecimiento a 475°C.*

<b>Intervalo de tiempo de tratamiento isotérmico</b>	<b>% sensibilización</b>
<b>T1 (1 horas)</b>	3.79%
<b>T2 (24 horas)</b>	41.10%

El porcentaje de grado de sensibilización (%DOS) es significativamente mayor en el intervalo T2 en comparación con T1. Este resultado es debido a la mayor exposición a la temperatura de 475°C en el tiempo T2, lo que ha provocado la formación de precipitados de fase  $\sigma$  y carburo de cromo M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. La formación de estos precipitados ha resultado en la disminución de los contenidos de Cr, Mo y Ni en la matriz, generando condiciones propicias para la sensibilización del material [55].

En la culminación del estudio electroquímico, se procedió a una detallada comparación del comportamiento frente a la corrosión entre el novedoso acero bajo investigación y el establecido acero comercial SAF 2507. Los resultados obtenidos, consistentes con las tendencias observadas en la literatura especializada, revelaron similitudes en las respuestas a los ensayos realizados. Particularmente, al someter el acero comercial a tratamientos térmicos a 475°C durante diversos intervalos de tiempo, se evidenció eficazmente una disminución en la capa protectora del material, con una disminución en el potencial de protección [61].

Este fenómeno conlleva a la inestabilidad de la película pasiva del material, aumentando su velocidad de corrosión de manera proporcional al tiempo de exposición. Este incremento temporal resulta en una pérdida ascendente de las propiedades de resistencia a la corrosión por picaduras e intergranulares [56]. Es imperativo destacar la pérdida progresiva de la capa pasiva del material a medida que se prolonga el tiempo de exposición. Los resultados relativos a la susceptibilidad a la corrosión localizada obtenidos en este estudio presentan notables similitudes con los informes previos para el acero comercial [61]. La densidad de corriente máxima durante la exploración anódica en la prueba DL-EPR exhibió un aumento con la prolongación del tiempo de envejecimiento, indicando un incremento en el grado de sensibilización del material a lo largo del tiempo [55]. Estos hallazgos contribuyen significativamente a la comprensión de la respuesta electroquímica y la resistencia a la corrosión de los aceros bajo diferentes condiciones de exposición térmica, proporcionando una base sólida para consideraciones futuras en el diseño y la selección de materiales en entornos corrosivos.

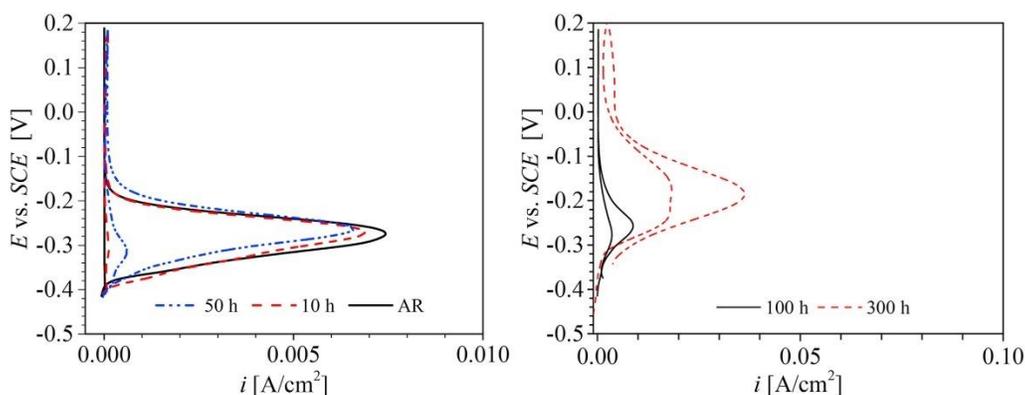


Figura 46: Incremento de densidad de corriente máxima en el acero 2507, reflejando un aumento en su sensibilización con la prolongación del tiempo [55].

### 4.3 Caracterización mecánica:

#### Ensayo de tracción:

Se le realizó ensayo de tracción a las muestras del acero inoxidable super dúplex, en los distintos intervalos de tiempo de tratamiento isotérmico a 475°C (ver Figura 47). obteniendo parámetros de esfuerzo de fluencia, porcentaje de elongación y el esfuerzo máximo (Tabla 18). Al examinar la Figura y los resultados presentados en la Tabla 18, se desprende que el tratamiento térmico a 475°C ejerce un impacto directo en las características mecánicas del material. Se percibe una disminución en su ductilidad, perdiendo su capacidad de absorción de energía y de tolerancia de daño (PSE) a medida que aumenta el tiempo de exposición a la temperatura, pero al mismo tiempo, se incrementa su esfuerzo de fluencia debido al aumento en su resistencia máxima. Este comportamiento era esperado ya que la presencia de fases secundarias conlleva a un incremento en la resistencia mecánica debido al efecto de refuerzo generado [16].

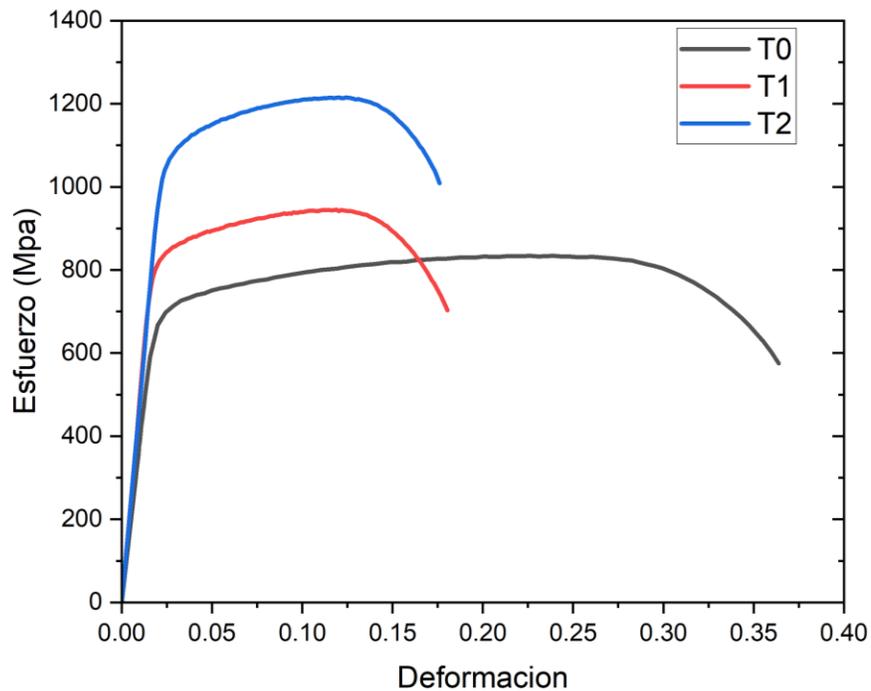


Figura 47: Ensayo de tracción de T0, T1 y T2.

Tabla 18: Parámetros de ensayo de tracción.

Tiempo de tratamiento isotérmico a 475°C	Esfuerzo de fluencia (MPa)	Porcentaje de elongación (%)	Esfuerzo máximo (MPa)	Tolerancia al daño (GPa%)
T0 (Condición inicial)	689	36	833	299.8
T1 (1 hora)	822	19	985	187.1
T2 (24 horas)	956	16	1190	190.4
SAF 2507 (condición inicial)	640	38	850	323
SAF 2507 (1 hora)	750	23	950	218.5

Particularmente, en el caso de la muestra sometida a T2 (24 horas), se constata la presencia de carburos de cromo y fase sigma, como se ha confirmado mediante difracción de rayos X (DRX). En consecuencia, se aprecia un aumento en su resistencia máxima, pero conlleva a una pérdida de ductilidad. En contraste, en la muestra T0 (sin tratamiento térmico), se mantiene una mayor ductilidad, pero su resistencia máxima es inferior. Esto subraya la significativa influencia del tiempo empleado en el proceso de envejecimiento isotérmico del material en consideración por la formación de fases secundarias que afectan de manera directa en las propiedades mecánicas del material.

Al analizar la Tabla 18 y contrastar el rendimiento mecánico entre el acero convencional 2507 y la nueva aleación en estudio, se observa una concordancia en cuanto a la resistencia máxima y el esfuerzo de fluencia en su estado original. No obstante, se registra una ligera disparidad en la tolerancia al daño, siendo esta menor en la nueva aleación. Esta diferencia se atribuye principalmente a las variaciones en la composición química en comparación con el acero SAF 2507, así como a la presencia de óxidos e inclusiones formados durante el proceso de fabricación, factores que inciden en la reducción de su resistencia al daño [60].

Por otro lado, al comparar los tratamientos térmicos de 1 hora entre las dos aleaciones mencionadas anteriormente, se evidencia una diferencia significativa. Esta divergencia se atribuye principalmente a la formación de fases secundarias en la matriz del nuevo acero, actuando como refuerzo pero con la consecuencia de fragilización del material. Como resultado, se experimenta una pérdida de ductilidad y una mayor pérdida de tolerancia al daño en la nueva aleación [65].

La observación experimental coincide con la información disponible en la literatura (Figura 49). Se confirma que a medida que aumenta la exposición a altas temperaturas, la tenacidad del material se ve significativamente afectada y disminuida. Este fenómeno se atribuye a la cinética termodinámica de transformación de fase y a la formación de nuevas fases en la matriz del material, lo que resulta en cambios microestructurales que impactan directamente en la resistencia mecánica [60].

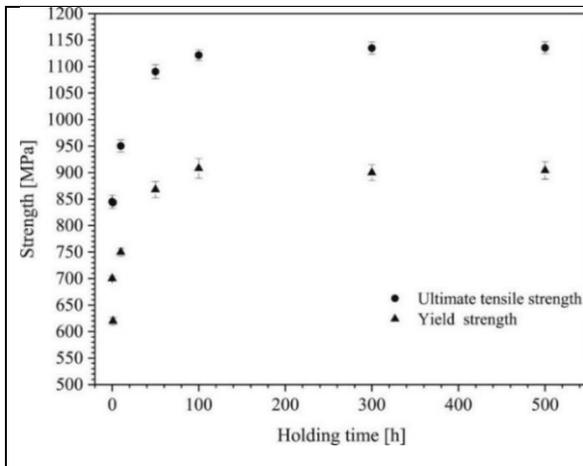


Figura 48: resistencia máxima y límite elástico del acero SAF 2507 expuesto a diferentes intervalos de tiempo a 475°C [60].

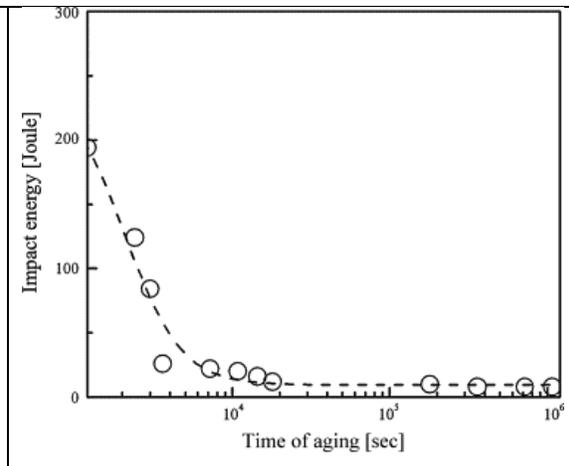


Figura 49: Variación de la energía de impacto con el tiempo de envejecimiento a 475 °C de acero comercial [60].

## Macro dureza:

La Tabla 19 muestra los valores de macro dureza obtenidos mediante pruebas en acero inoxidable super dúplex a 475°C durante diferentes intervalos de tiempo de tratamiento térmico.

Se realizaron mediciones en tres puntos distintos de la superficie, y se calculó un valor promedio a partir de los datos. Los resultados indican que la dureza aumentó con la prolongación del tiempo de exposición al tratamiento térmico. Esta observación respalda la conclusión de que el material se volvió más rígido debido al tratamiento térmico, aunque esto se logró a expensas de su ductilidad.

*Tabla 19: Parámetros de ensayo de macro dureza.*

<b>Tiempo de tratamiento isotérmico a 475°C</b>	<b>Dureza (Rockwell C)</b>
<b>T0 (condición inicial)</b>	28
<b>T1 (1 hora)</b>	30
<b>T2 (24 horas)</b>	37
<b>SAF 2507 (condición inicial)</b>	26
<b>SAF 2507 (1 hora)</b>	29

Por ende, se observa que el material T2 exhibe una mayor dureza, siendo también el más propenso a la fragilización. Este aumento en la dureza y fragilización se atribuye principalmente a la presencia de precipitados de carburo de cromo y fase sigma. Estas fases contribuyen significativamente a la mayor dureza del acero en comparación con la muestra sin tratamiento, al actuar como barreras frente a la deformación plástica. La elevada fracción volumétrica de ferrita en la matriz, alcanzando un 62%, añade rigidez a la estructura, ya que la ferrita exhibe una mayor dureza en comparación con la austenita [37].

Sin embargo, este incremento en la dureza se traduce en una pérdida de ductilidad, ya que la formación de fases secundarias precipita en áreas críticas de la estructura, facilitando la iniciación y propagación de grietas [55]. Al examinar la Figura 50 y comparar los datos presentes en la Tabla 19, se realiza una evaluación comparativa con el acero comercial SAF

2507. Se observa que hay una correspondencia con los resultados documentados en la literatura, destacando un aumento en la dureza al someter ambas aleaciones a altas temperaturas, lo que conlleva a una fragilización del material. En particular, durante un tratamiento térmico de 475°C con una duración de una hora, ambas aleaciones exhiben valores de dureza prácticamente iguales, en línea con el comportamiento esperado para un acero super dúplex experimentando un aumento desde su estado inicial [59].

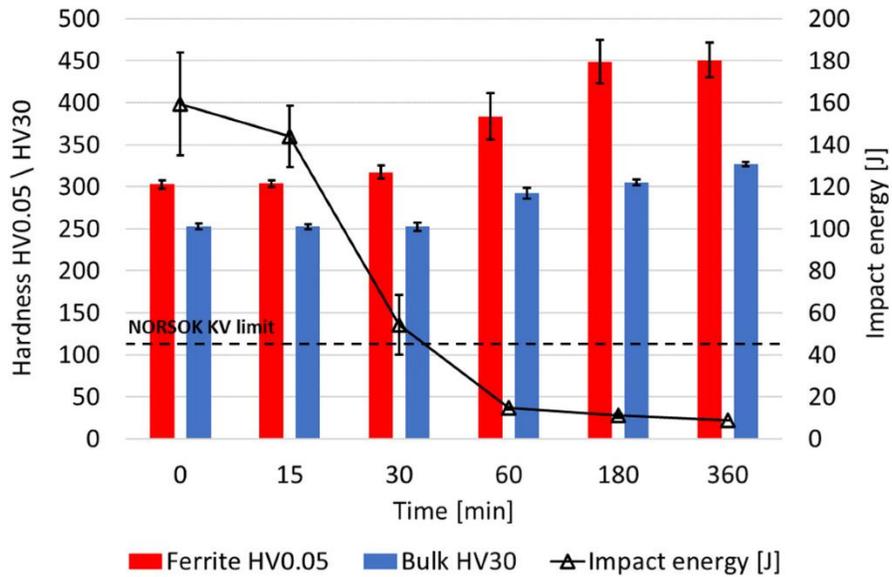


Figura 50: Macro dureza de acero comercial SAF 2507 a 475°C en diferentes intervalos de tiempo [59].

## Capítulo 5. Conclusiones:

---

Con el propósito de culminar la investigación sobre un acero inoxidable super dúplex modificado con Niobio, el cual fue sometido a un proceso de envejecimiento a 475°C, y evaluado desde perspectivas microestructurales, electroquímicas y mecánicas en dos intervalos de tiempo distintos, se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Se demostró que es posible la producción de un nuevo acero inoxidable super dúplex modificado con Niobio mediante procesos de fundición en horno de inducción con atmosfera controlada (inyección de argón), con muy buenas propiedades mecánicas, como corrosivas, similares al acero comercial SAF 2507.
- La adición de un contenido de 0.2% Nb, logro el fin de disminuir la fracción volumétrica de equilibrio de los Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> y disminuir la cinética de formación de los carburos de cromo.
- Los resultados de caracterización microestructural (O.M, SEM Y DRX) demostraron que el material al estar expuesto a una temperatura de 475°C en intervalo de tiempo 1 y 24 horas promueve las precipitaciones de fases secundarias, afectando directamente en las propiedades del material.
- Los resultados obtenidos de la caracterización electroquímica demostraron una resistencia inicial sobresaliente a la corrosión (T0), respaldada por el análisis EIS, que evidenció un desempeño equiparable al del acero comercial 2507 en ambientes con NaCl al 3.5%, con una alta zona de pasivación. No obstante, en T1 se observó ciertas afectaciones, aunque mantuvo propiedades corrosivas elevadas, comparables con el acero comercial. La exposición a 475°C en T2 indujo un agotamiento progresivo de la capa pasiva, como se corroboró en las curvas de polarización potenciodinámicas, donde no se identificó una zona de pasivación. Este fenómeno fue ratificado por los ensayos de DL-EPR, revelando un aumento del porcentaje de sensibilización del material al 41.10% tras 24 horas de tratamiento térmico.
- La evaluación mecánica del acero diseñado reveló destacadas propiedades en su estado inicial, comparables con el acero comercial SAF 2507. Sin embargo, al someterse a 475°C en T1, se evidenció una marcada reducción en la tolerancia al daño en comparación a T0, resultando en una pérdida progresiva de ductilidad con la

prolongación del tiempo de exposición. En T2, las propiedades mecánicas se vieron significativamente afectadas debido al mayor tiempo de tratamiento térmico a 475°C. Se registró una disminución en el porcentaje de elongación (16%), junto con un aumento en la dureza (37 HRc). Estos cambios condujeron a la fragilización y una disminución adicional de la ductilidad en la aleación.

- En última instancia, se ha desarrollado un avanzado acero inoxidable super dúplex a partir de chatarra preclasificada, estableciendo un precedente en la implementación de prácticas de economía circular. Este logro no solo representa un ahorro económico, sino también la obtención de un acero con propiedades equiparables al estándar del acero SAF 2507. Estos resultados destacan la necesidad de una evaluación minuciosa de los efectos del tratamiento térmico, así como la consideración del tiempo de exposición. Esta precaución se vuelve crucial para evitar posibles fallas catastróficas cuando este acero se emplee en aplicaciones industriales.

## Referencias:

- [1] Castro, D.A.C. (2017). ACEROS INOXIDABLES. *www.academia.edu*. [https://www.academia.edu/33236142/ACEROS INOXIDABLES](https://www.academia.edu/33236142/ACEROS_INOXIDABLES)
- [2] Q. Zhang, M. Yu, B. Zhang y H. Li, "Comportamiento de crecimiento de la microestructura de la interfaz entre el acero inoxidable y el acero al carbono durante el proceso de unión", *Mater. Hoy Comun.*, vol. 33, núm. 104647, pág. 104647, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104647>
- [3] R. Gunn, *Duplex Stainless Steels Microstructure, Properties and Applications*, 1st ed. Woodhead Publishing, 1997.
- [4] X. Yang *et al.*, "Una nueva comprensión del efecto de Cr en la evolución de la resistencia a la corrosión del acero resistente a la intemperie basada en tecnología de big data", *J. Mater. ciencia Tecnología*, vol. 104, págs. 67–80, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.05.086>
- [5] M. Pan, J. Zhang y X. Zhang, "Efecto de la adición de Cu en la fracción de fase, propiedades mecánicas y propiedades de corrosión del acero inoxidable dúplex Fe-Cr-Mn-Al", *Mater. ciencia Ing. Una Estructura. Mate.*, vol. 857, núm. 144095, pág. 144095, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.144095>
- [6] Zhang, Y., Ren, L., Shen, G., Wang, Z., Zhu, L., & Zhang, J. (2023). Microstructure and mechanical properties of AISI 410S Ferritic Stainless Steel narrow gap weld using flux strip constraining arc welding. *Materials Characterization*, 206, 113380. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.113380>
- [7] T. Zhao *et al.*, "Efecto del contenido de Mn y la velocidad de deformación en las propiedades mecánicas del acero austenítico con alto contenido de C y alto contenido de Mn", *Mater. ciencia Ing. Una Estructura. Mate.*, vol. 851, núm. 143653, pág. 143653, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143653>
- [8] Gao, Q., Liu, Z., Sun, L., Ma, Q., Zhang, H., Bai, J., Lin, X., Yu, L., & Li, H. (2023). Review on precipitates and high-temperature properties of alumina-forming austenitic stainless steel. *Journal of Materials Research and Technology*, 25, 5372-5393. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.07.030>
- [9] Tikhonova, M., Belyakov, A., & Kaibyshev, R. (2023). Effect of aging on secondary phases and properties of an S304H austenitic stainless steel. *Materials Science and Engineering: A*, 877, 145187. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.145187>
- [10] Pramanik, A. & Kumar, A. *Stainless Steel: Microstructure, Mechanical Properties and Methods of Application*. (Nova, 2015)
- [11] Cuna, P. & Charles, J. *Stainless steel, from a century to the next*. *Rev. Métallurgie– International J. Metall.* 11, 971–986 (2004).
- [12] Kim, S. K., Yoo, J. S., Priest, J. M. & Fewell, M. P. Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma. *Surf. Coatings Technol.* 163, 380–385 (2003).
- [13] Lippold, J. C. *Martensitic Stainless Steels*. *Weld. Metall. Weldability Stainl. Steels* (2005).
- [14] Gunn, R. *Duplex Stainless Steel*. (1997).
- [15] Nilsson, J.-O. Super duplex stainless steels. *Mater. Sci. Technol.* 8, 685–700 (1992).
- [16] Chail, G. & Kangas, P. Super and hyper duplex stainless steels: structures, properties and applications. *Procedia Struct. Integr.* 2, 1755–1762 (2016).
- [17] Ramkumar, K. D., Singh, A., Raghuvanshi, S., Bajpai, A., Solanki, T., Arivarasu, M., Arivazhagan, N., & Narayanan, S. (2015). Metallurgical and mechanical characterization of dissimilar welds of austenitic stainless steel and super-duplex stainless steel – a comparative study. *Journal of Manufacturing Processes*, 19, 212–232. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2015.04.005>.
- [18] *Electrochemical Impedance and Noise*, Robert Cottis and Stephen Turgoose, NACE International, 1440 South Creek Orive, Houston, TX 77084- 4906. Phone: 281-228-6200. Fax: 281-228-6300. ISBN: 1-57590-093-9.
- [19] X. Yang *et al.*, "Una nueva comprensión del efecto de Cr en la evolución de la resistencia a la corrosión del acero resistente a la intemperie basada en tecnología de big data", *J. Mater. ciencia Tecnología*, vol. 104, págs. 67–80, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.05.086>
- [20] H. Yin *et al.*, "Efecto de la tensión en la nucleación y evolución de la fase Laves rica en Mo en acero resistente al calor 9.5Cr-1.5MoCoVNbNB durante la ruptura por tracción a 620 °C", *Mater. carácter*, vol. 196, núm. 112565, pág. 112565, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.112565>
- [21] Y. Duan, W. Liu, Y. Ma, Q. Cai, W. Zhu y J. Li, "Efecto de la adición de Ni sobre la microestructura y las propiedades mecánicas del acero de ultra alta resistencia 30CrMnSiNi2A prensado isostático en caliente", *Mater. ciencia Ing. Una Estructura. Mate.*, vol. 850, núm. 143599, pág. 143599, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143599>
- [22] Knyazeva, M. & Pohl, M. *Duplex Steels: Part I: Genesis, Formation, Structure*. *Metallogr. Microstruct. Anal.* 2, 113–121 (2013).

- [23] Y. Wang, H. Jia, Z. Shen, D. Yun, Y. Jiang y Z. Zhou, "El efecto del aumento de Si en la microestructura y las propiedades mecánicas del acero de refuerzo por dispersión de múltiples nanoóxidos", *Mater. Letón.*, no. 133735, pág. 133735, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133735>
- [24] Service, S. Standard Specification for Castings, Iron-Chromium-Nickel, Corrosion Resistant, for. October 14, 2–5 (2002).
- [25] T. Zhao, S. Rong, X. Hao, Y. Wang, C. Chen y T. Wang, "Efecto de la microaleación de Nb-V en las características de deformación en caliente y las microestructuras del acero austenítico Fe-Mn-Al-C". *Mate. carácter*, vol. 183, núm. 111595, pág. 111595, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111595>
- [26] E. C. Bain and W. E. Griffiths. An introduction to the Iron-Chromium Nickel alloys. *Trans. Am. Inst. Mining, Metall. Pet. Eng.* 75, 166–213 (1927).
- [27] R. Wang, "Precipitación de la fase sigma en acero inoxidable dúplex y desarrollo reciente sobre su detección mediante reactivación potencioquinética electroquímica: una revisión", *Corrosion Communications*, vol. 2, págs. 41–54, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.corcom.2021.08.001>
- [28] Medina, N. (s. f.). *Caracterización microestructural de la precipitación y disolución de la fase sigma en el acero SAF 2507*. [https://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0798-40652011000400006](https://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0798-40652011000400006)
- [29] Wu, M., Li, G., Wang, L., Hou, L., & Wei, Y. (2021). Temperature Dependence of precipitation mechanism of intragranular X phase in Super duplex stainless steel S32750. *Materials Letters*, 287, 129304. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129304>
- [30] Fukunaga, T., Kaneko, K. & Kawano, R. Formation of Intergranular M 23 C 6 in Sensitized Type-347 Stainless Steel. *Isij ...* 54, 148–152 (2014).
- [31] Sourmail, T. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels. *Mater. Sci. Technol.* 17, 1–14 (2001)
- [32] Leffler, B. Stainless steels and their properties. AvestaPolarit AB 1–45 (1996)
- [33] Bettini, E., Kivisäkk, U., Leygraf, C., & Pan, J. (2014). Study of corrosion behavior of a 2507 super duplex stainless steel: Influence of quenched-in and isothermal nitrides. *International Journal of Electrochemical Science*, 9(1), 61–80. [https://doi.org/10.1016/s1452-3981\(23\)07698-8](https://doi.org/10.1016/s1452-3981(23)07698-8)
- [34] Wu, X., Song, Z., Liu, L., He, J., & Zheng, L. (2022). Effect of secondary Austenite on fatigue behavior of S32750 Super Duplex Stainless steel. *Materials Letters*, 322, 132487. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132487>
- [35] Khan, W. N., Mahajan, S., & Chhibber, R. (2021). Investigations on reformed Austenite in the microstructure of dissimilar super duplex/pipeline steel weld. *Materials Letters*, 285, 129109. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129109>
- [36] M. Pohl, O. Storz y T. Glogowski, "Efecto de las precipitaciones intermetálicas sobre las propiedades del acero inoxidable dúplex", *Mater. carácter*, vol. 58, núm. 1, págs. 65–71, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.03.015>
- [37] G. Fargas, M. Anglada y A. Mateo, "Efecto de la temperatura de recocido en las propiedades mecánicas, formabilidad y resistencia a la corrosión del acero inoxidable dúplex laminado en caliente", *J. Mater. Proceso. Tecnología*, vol. 209, núm. 4, págs. 1770–1782, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.04.026>
- [38] J.-O. Nilsson, P. Kangas, A. Wilson y T. Karlsson, "Propiedades mecánicas, estabilidad microestructural y cinética de la formación de la fase  $\sigma$  en acero inoxidable superdúplex 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N", *Metall. Mate. Trans. A*, vol. 31, núm. 1, págs. 35 y 45, 2000. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11661-000-0050-1>
- [39] RA Perren *et al.*, "Resistencia a la corrosión de aceros inoxidables súper dúplex en ambientes que contienen iones de cloruro: investigaciones mediante un nuevo método microelectroquímico", *Corros. ciencia*, vol. 43, núm. 4, págs. 727–745, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00088-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00088-3)
- [40] F. Cao *et al.*, "Propiedades mecánicas y anticorrosivas mejoradas en acero inoxidable dúplex procesado por fricción criogénica", *Mater. Des.*, vol. 225, núm. 111492, pág. 111492, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111492>
- [41] R. Wang, "Precipitación de la fase sigma en acero inoxidable dúplex y desarrollo reciente sobre su detección mediante reactivación potencioquinética electroquímica: una revisión", *Corrosion Communications*, vol. 2, págs. 41–54, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.corcom.2021.08.001>
- [42] Evans, U. The Isolation of the Protective Film. in *The Passivity of Metals* 1020–1040 (1927).
- [43] Hwang, H. & Park, Y. Effects of Heat Treatment on the Phase Ratio and Corrosion
- [44] *CORROSIÓN INTERGRANULAR*. (s. f.). Scribd. <https://es.scribd.com/presentation/327971710/CORROSION-INTERGRANULAR>
- [45] B. Deng, Z. Wang, Y. Jiang, H. Wang, J. Gao, J. Li, *Electrochimica Acta* Evaluation of localized corrosion in duplex stainless steel aged at 850 ° C with critical pitting temperature measurement, 54 (2009) 2790–2794. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.11.038>
- [46] C. E. Cerdán, "Caracterización de la pasividad de un acero inoxidable UNS N08031 en ácido fosfórico contaminado mediante técnicas electroquímicas," 2013

- [47] C. Science, P. Road, O. Ox, and U. K. Received, "Metastable pitting in 25 Cr duplex stainless steel."
- [48] A. Pardo, E. Otero, M. C. Merino, M. D. López, M. V. Utrilla, and F. Moreno, "Influence of pH and chloride concentration on the pitting and crevice corrosion behavior of high-alloy stainless steels," *Corrosion*, vol. 56, no. 4, pp. 411–418, 2000
- [49] Liu, Z., Xie, Y., Zhang, L., Zhao, W., Zhao, C. Z., & He, H. (2023). Effect of aging on the microstructure and properties of ASTM A890 3A Duplex Stainless steel. *Materials Today Communications*, 35, 106215. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106215>
- [50] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *J. Electroanal. Chem.* 176 (1984) 275–295. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80324-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80324-1).
- [51] H. Pan, L. Wang, Y. Lin, F. Ge, K. Zhao, X. Wang, Z. Cui, Mechanistic study of ammonium-induced corrosion of AZ31 magnesium alloy in sulfate solution, *J. Mater. Sci. Technol.* 54 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.02.074>.
- [52] J. Nie, L. Wei, Y. Jiang, Q. Li, H. Luo, Corrosion mechanism of additively manufactured 316 L stainless steel in 3.5 wt.% NaCl solution, *Mater. Today Commun.* 26 (2021) 101648. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101648>.
- [53] Markhali, B., Naderi, R., Mahdavian, M., Sayebani, M., & Arman, S. (2013). Electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise measurements as tools to evaluate corrosion inhibition ofazole compounds on stainless steel in acidic media. *Corrosion Science*, 75, 269-279. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.010>
- [54] Silva, R., Vacchi, G. D. S., Kugelmeier, C. L., Santos, I., De Andrade Mendes Filho, A., Magalhães, D. C. C., Afonso, C. R. M., Sordi, V. L., & Della Rovere, C. A. (2022). New insights into the hardening and pitting corrosion mechanisms of thermally aged duplex stainless steel at 475 °C: a comparative study between 2205 and 2101 steels. *Journal of Materials Science & Technology*, 98, 123-135. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.04.046>
- [55] Gutiérrez-Vargas, G., Ruíz, A., López-Morelos, V. H., Kim, J., González-Sánchez, J., & Medina, A. (2021). Evaluation of 475 °C embrittlement in UNS S32750 Super Duplex stainless steel using four-point electric conductivity measurements. *Nuclear Engineering and Technology*, 53(9), 2982-2989. <https://doi.org/10.1016/j.net.2021.03.018>
- [56] Silva, R., Baroni, L., Kugelmeier, C. L., Silva, M., Kuri, S., & Della Rovere, C. A. (2017). Thermal aging at 475 °C of newly developed lean duplex stainless steel 2404: Mechanical properties and corrosion Behavior. *Corrosion Science*, 116, 66-73. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.12.014>
- [57] A.P. Majidi, M.A. Streicher, Double Loop Reactivation Method for Detecting Sensitization in Aisi 304 Stainless Steels., *Corrosion*. 40 (1984) 584–593. <https://doi.org/10.5006/1.3581921>.
- [58] S. Rahimi, D.L. Engelberg, T.J. Marrow, A new approach for DL-EPR testing of thermomechanically processed austenitic stainless steel, *Corros. Sci.* 53 (2011) 4213–4222. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.033>
- [59] Rivolta, B., Gerosa, R., Panzeri, D., Mariani, E., & Tavasci, F. (2023). The spinodal decomposition of ferrite in 2507 biphasic Stainless Steels: Embrittlement and possible toughness recovery. *Crystals*, 13(10), 1424. <https://doi.org/10.3390/cryst13101424>
- [60] Gutiérrez-Vargas, G., Ruíz, A., Kim, J., López-Morelos, V. H., & Ambriz, R. (2019). Evaluation of thermal embrittlement in 2507 super duplex stainless steel using thermoelectric power. *Nuclear Engineering and Technology*, 51(7), 1816-1821. <https://doi.org/10.1016/j.net.2019.05.017>
- [61] De Assis, K. S., De Sousa, F. V., De Miranda, M. P., Margarit-Mattos, I., Vivier, V., & Mattos, O. (2012). Assessment of electrochemical methods used on corrosion of superduplex stainless steel. *Corrosion Science*, 59, 71-80. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.02.014>
- [62] Hättstrand, M., Larsson, P., Chai, G., Nilsson, J., & Odqvist, J. (2009). Study of decomposition of ferrite in a duplex stainless steel cold worked and aged at 450–500°C. *Materials Science and Engineering: A*, 499(1-2), 489-492. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.09.021>
- [63] Sahu, J., Krupp, U., Ghosh, R., & Christ, H. (2009). Effect of 475°C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering: A*, 508(1-2), 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.01.039>
- [64] R. O. William. Further Studies of the Iron- Chromium System. TMS-AIME 212 (1958) 497–502
- [65] s Laura Sáenz \*, a,b iD , Krishna Aguilera c iD , Reinaldo Heredia c , Trino Romero d iD , Caterine Donoso b iD , Marcos Singaña b, 2021, Embrittlement of duplex stainless steels SAF 2205 y SAF 2507 subjected to artificial aging heat treatments/ *Revista Ingeniería UC*, Vol. 28, No 1/ 121-128 <https://doi.org/10.5439/revinguc.v28i1.7>

<b>TÍTULO</b> <b>Estudio de la Fragilización 475°C de un Nuevo Acero Súper Dúplex Modificado con Niobio: Caracterización, Evolución de Microestructura, Propiedades Mecánicas y de Corrosión.</b>
<b>Nombre Memorista: Lukas Enrique Salamanca Muñoz</b>

<b>Modalidad</b>	<b>presencial</b>	<b>Profesor(es) Patrocinante(s)</b>  <b>Dr. David Eduardo Rojas Jara</b>
<b>Concepto</b>		
<b>Calificación</b>		
<b>Fecha</b>	<b>18/03/2024</b>	

	<b>Ingeniero Supervisor</b>  <b>Dr. Jesus Ramirez Briceño</b>
	<b>Institución</b>

<b>Comisión (Nombre y Firma)</b>	
<b>Dr. Nicolas Ignacio Araya Ribera</b>	<b>Dr. Angelo Giovanni Oñate Soto</b>

**RESUMEN**

Los aceros inoxidable súper dúplex, también llamados austenítico-ferríticos, poseen una estructura bifásica con cantidades equitativas de austenita y ferrita, proporcionando resistencia a la corrosión y sólido desempeño mecánico. Ampliamente utilizados en industrias como la petrolera y petroquímica, así como en aplicaciones marinas, estos materiales son susceptibles a la fragilización térmica cuando se exponen a temperaturas entre 200°C y 500°C durante períodos prolongados. Por lo tanto, Es crucial controlar la temperatura y el tiempo durante el tratamiento térmico, ya que la falta de precisión puede dar lugar a la formación de fases no deseadas, afectando negativamente las propiedades del material.

Por esta razón, se llevó a cabo un estudio para fabricar un acero inoxidable super dúplex, incorporando Niobio como estabilizador microestructural, con el propósito de analizar el comportamiento mecánico y la resistencia a la corrosión después envejecer el acero a

475°C. La producción del material se realizó en un horno de inducción al vacío a 1400°C. Tras obtener el acero, se sometió a un proceso termomecánico de laminación a 1200°C y a un tratamiento térmico de solubilización a 1100°C durante una hora para lograr una homogeneización completa. Posteriormente, se llevó a cabo un envejecimiento isotérmico a 475°C durante dos intervalos de tiempo (T1: 1 hora y T2: 24 horas) con el objetivo de estudiar la formación de fases intermetálicas. Después del envejecimiento, se caracterizó el material mediante microscopía óptica, electrónica de barrido y difracción de rayos X, encontrando fases intermetálicas (fase sigma y carburos de cromo) y segregación en ambos tiempos de tratamiento. Los aceros tratados térmicamente mostraron una fase dual ferrita-austenita con presencia de carburos de cromo y fase sigma. La resistencia a la corrosión se evaluó mediante técnicas electroquímicas (curvas de polarización, EIS y DLEPR), revelando una reducción en la resistencia en las muestras con tratamiento isotérmico, evidenciada por mayores densidades de corriente y falta de protección del material. Confirmándose una disminución en la resistencia al medio y un aumento en la sensibilización del acero, con porcentajes del 3,79% en T1 y 41,10% en T2. Finalmente en las pruebas mecánicas, se observó una reducción en la elongación y un aumento marcado en la dureza en las muestras con tratamiento isotérmico, provocando fragilidad debido a la formación de fases secundarias precipitadas.