Revista de Metalurgia
Enero–Marzo 2019, 55(1), e135
ISSN-L: 0034-8570
https://doi.org/10.3989/revmetalm.135

Evaluación ultrasónica de las fases formadas de un acero inoxidable dúplex 2205 tratado térmicamente a 750 °C y su comportamiento frente a la corrosión

Paola Trocoli-Montesino, Edda Rodríguez-Prato✉, Adalberto Rosales-Mendoza, Wilfrido González-Hermosilla

[a] Universidad Simón Bolívar, Dpto. de Ciencias de los Materiales, Apartado 89000, Caracas 1080, Venezuela
(✉Autor para la correspondencia: eprato@usb.ve)

Enviado: 6 Marzo 2018; Aceptado: 28 Agosto 2018; Publicado on-Line: 20 Marzo 2019

RESUMEN: El presente estudio evalúa el comportamiento de las variables ultrasónicas en probetas de acero inoxidable dúplex 2205 (UNS31803/ EN1.4462), tratadas térmicamente a 750 °C durante distintos tiempos, con el objetivo de promover la precipitación de fases secundarias, chi (χ) y sigma (σ). Se estudió la evolución microestructural mediante microscopía óptica y electrónica de barrido, y utilizando la técnica ultrasónica pulso eco de contacto. Finalmente, se realizaron ensayos electroquímicos con el objetivo de evaluar la resistencia a la corrosión. Los resultados revelaron que a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico se produce un incremento de las cantidades relativas de fases χ y σ a lo largo de las interfases ferrita/ferrita y ferrita/austenita, especialmente hacia el interior del grano ferrítico. La velocidad de onda longitudinal y el coeficiente de atenuación presentaron una tendencia que coincide con los cambios microestructurales generados por efecto del tratamiento térmico. La evaluación electroquímica reveló una alta resistencia a la corrosión uniforme. No obstante, se observó una correlación entre el aumento del tiempo de tratamiento térmico con la pérdida de la resistencia a la corrosión localizada.

PALABRAS CLAVE: Acero inoxidable dúplex 2205; Corrosión; Evaluación ultrasónica; Fase Chi; Fase Sigma; Tratamiento térmico

Citar como/Citation: Trocoli-Montesino, P.; Rodríguez-Prato, E.; Rosales-Mendoza, A.; González-Hermosilla, W. (2019). "Evaluación ultrasónica de las fases formadas de un acero inoxidable dúplex 2205 tratado térmicamente a 750 °C y comportamiento frente a la corrosión". *Rev. Metal.* 55(1): e135. https://doi.org/10.3989/revmetalm.135

ABSTRACT: *Ultrasonic evaluation of the formed phases in a duplex stainless steel 2205 heat treated at 750 °C and corrosion behavior.* The aim of this study is to investigate the behavior of the ultrasonic parameters in a duplex stainless steel type 2205 (UNS31803/EN1.4462) through aging heat treatments at 750 °C during different times. The main objective is to promote the precipitation of secondary phases, especially chi (χ) and sigma (σ). The microstructural evolution was studied using optical microscopy and scanning electron microscopy and afterwards the specimens were evaluated using the ultrasonic pulse echo technique. Electrochemical experiments were carried out to evaluate the uniform and localized corrosion resistance of the specimens. The results revealed that the relative amounts of χ and σ phases increase with the time of heat treatment at ferrite/ferrite and ferrite/austenite grain boundaries, especially inside the ferritic grain. The longitudinal wave velocity and the attenuation coefficient presented a trend that coincides with the microstructural changes generated by the effect of the heat treatment. The electrochemical evaluation revealed a high resistance to uniform corrosion; however, the results showed a correlation between the increase in aging treatment time and the loss of localized corrosion resistance.

KEYWORDS: Corrosion; Duplex stainless steel 2205; Heat treatment; Phase Chi; Phase Sigma; Ultrasonic testing

ORCID: Paola Trocoli-Montesino (https://orcid.org/0000-0002-1080-7153); Edda Rodríguez-Prato (https://orcid.org/0000-0002-7853-9722); Adalberto Rosales-Mendoza (https://orcid.org/0000-0003-0355-6525); Wilfrido González-Hermosilla (https://orcid.org/0000-0002-2532-842X)

Copyright: © 2019 CSIC. Este es un artículo de acceso abierto distribuido bajo los términos de la licencia de uso y distribución Creative Commons Reconocimiento 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidables dúplex incluyen un amplio rango de aleaciones que presentan una microestructura mixta de granos de ferrita (α) y austenita (γ) en proporciones equilibradas. Esta distribución de fases hace que estos aceros tengan simultáneamente buenas propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión (Gunn, 1997; Karlsson, 1999). Además de las fases mayoritarias α y γ, se puede presentar una variedad de fases secundarias indeseables que se forman por efecto de los elementos aleantes y de los tratamientos térmicos, entre ellas destacan los nitruros hexagonales (Cr_2N), fase sigma (σ), fase chi (χ), austenita secundaria (γ_2), fase *R*, fase π, fase *G*, M_7C_3, $M_{23}C_6$ y fase τ (Gunn, 1997; Mateo y Llanes, 1997; Karlsson, 1999). La precipitación de pequeñas cantidades de las fases χ y σ afecta drásticamente a las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión características de estos aceros (Gironès *et al*., 2007; Fargas *et al*., 2009; Gao *et al*., 2018). La fase σ es una fase intermetálica no magnética, de estructura tetragonal, cuya precipitación es observada en un rango de temperaturas entre los 600 y 1000 ºC y ocurre principalmente a través de la descomposición eutectoide de α en σ y γ_2. Esta reacción comienza en la interfase α/γ, en la que la descomposición de la fase α ocurre por la alta velocidad de difusión de los elementos que conforman la fase σ, como el Cr y el Mo, motivada por la similitud de la estructura tetragonal de la fase σ y la estructura BCC de la fase α (Gunn, 1997; Karlsson, 1999). La precipitación de la nueva fase origina que la matriz quede enriquecida de Ni, elemento estabilizador de la fase γ, dando como resultado la formación de γ_2 con una composición química muy aproximada a la de la fase γ generada a altas temperaturas (Gunn, 1997; Karlsson, 1999; Pohl *et al*., 2007).

En contraste con la fase σ, la precipitación de la fase χ es termodinámicamente metaestable, ocurre entre 750 y 950 ºC, y siempre tiene lugar previamente a la formación de la fase σ. Tal como sucede con la fase σ, la fase χ se forma frecuentemente en la interfase α/γ y crece hacia la fase α. Con el comienzo de la precipitación de la fase σ, la fase χ se transforma parcialmente para formar σ y, generalmente, ambas pueden coexistir simultáneamente, lo que dificulta su estudio de forma individual. Trabajos previos (Michalska y Sozańska, 2006; Escriba *et al.*, 2009), indican que la composición de la fase χ es más rica en Mo y presenta un mayor peso atómico que la fase σ, lo que la hace identificable por microscopía electrónica de barrido (MEB) con electrones retrodispersados, aun cuando generalmente es identificada por microscopia electrónica de transmisión (TEM). La fase χ es menos importante que la fase σ debido a que su fracción en volumen es inferior, no obstante, ésta no debe ser ignorada debido a que su precipitación genera un efecto desfavorable en la resistencia mecánica y la corrosión del material, el cual es comparable al efecto que tiene la fase σ. Esto es particularmente significativo si se utiliza este tipo de aceros en medios altamente agresivos, tales como plantas de desulfuración, aviación, plantas de manufactura y de procesos químicos, entre otras (Gunn, 1997; Karlsson, 1999).

Numerosos estudios realizados sobre distintos tipos de aceros inoxidables dúplex, han evaluado el efecto de los tratamientos térmicos como la causa principal de la aparición de distintas fases intermetálicas (Ghosh y Mondal, 2008; Escriba *et al*., 2009; Fargas *et al*., 2009). La presencia de las fases, χ, σ y γ_2 reduce la resistencia a la corrosión por picadura y la formación de resquicios, debido al empobrecimiento de Cr y Mo en la matriz. Es la fase γ_2 empobrecida en Cr y Mo, que precipita adyacente a la fase σ, la que se corroe preferentemente. Cabe destacar que este tipo de empobrecimiento en la matriz es mucho más significativo con la presencia de fase σ que con las fases χ y *R*, dado que su tamaño de grano es frecuentemente mucho mayor (Karlsson, 1999). Además, estudios realizados por Ginn y Gooch (1998), indican que los precipitados de fase σ que se forman a bajas temperaturas son más perjudiciales que una fracción equivalente formada a temperaturas elevadas. Es así como la resistencia a la formación de picaduras depende más del tamaño máximo de los intermetálicos que de la fracción volumétrica presente en el acero.

Desde hace más de dos décadas las técnicas ultrasónicas se utilizan como una herramienta de evaluación en la caracterización de materiales, permitiendo evaluar la influencia de la microestructura sobre la velocidad de propagación de la onda, particularmente con la presencia de precipitados y de diferentes fases (Rodríguez *et al*., 2011a). Estudios recientes en aleaciones metálicas han evaluado la influencia de la microestructura sobre los parámetros acústicos, entre los que destacan la velocidad longitudinal y la transversal (Jayakumar *et al*., 1991; Hakan y Orkun, 2005; Rajkumar *et al*., 2007). Pocos trabajos han analizado la variación de estas variables ultrasónicas en aceros inoxidables dúplex, siendo uno de ellos el mostrado por Macedo *et al.* (2009), para evaluar la formación de ferrita prima (α') en probetas de aceros UNS S31803 tratadas térmicamente entre 425 y 475 ºC. Ruiz *et al*. (2009) estudiaron el efecto de los cambios microestructurales en probetas laminadas de aceros inoxidables dúplex por medio de mediciones ultrasónicas, mostrando la sensibilidad de estos parámetros ultrasónicos (coeficiente de atenuación en modo longitudinal y velocidad de la onda transversal) a los cambios que se presentan en el material por efecto del tratamiento térmico, tales como las transformaciones de fase y la precipitación de segundas fases. Finalmente, Rodríguez *et al*. (2011a) evaluaron probetas de acero inoxidable dúplex 2205

tratadas térmicamente entre 875 y 950 °C con el fin de estudiar la correlación entre la atenuación y la velocidad de la onda ultrasónica con el tamaño de grano y las fases, mostrando que el tamaño promedio de grano, la distribución y su morfología afectan al comportamiento de las señales ultrasónicas, puesto que la velocidad de la onda ultrasónica en materiales policristalinos está controlada por el módulo de elasticidad del material (E) y la densidad, así como también por la microestructura, la textura y la presencia de fases secundarias.

Dado que la corrosión localizada es la causa principal del fallo prematuro de materiales metálicos, resulta imprescindible poder cuantificar la presencia y distribución de los precipitados y las variaciones en sus dimensiones en función del tiempo (Nayar, 2002). Sin embargo, las características microestructurales de este tipo de acero influyen notablemente en la detección exacta de discontinuidades, generando altos niveles de ruido, así como también una altísima atenuación en la señal ultrasónica.

Habitualmente esta cuantificación no se realiza en servicio sino cuando hay un deterioro considerable en las propiedades del material y la misma se puede hacer de forma no destructiva aplicando técnicas de evaluación microestructural in situ. El método ultrasónico por contacto directo es una de las técnicas que permite el estudio y caracterización de los materiales. Así pues, al efectuar la evaluación ultrasónica, las características microestructurales del material pueden afectar a la respuesta ultrasónica. La velocidad de la onda longitudinal y el coeficiente de atenuación asociado a la interacción con la microestructura son dos de los parámetros más comúnmente utilizados por esta técnica en la caracterización de materiales (Rodríguez *et al.*, 2011a).

En la presente investigación se evalúa el comportamiento de probetas de acero inoxidable dúplex 2205 tratadas térmicamente a 750 °C, haciendo uso de técnicas ultrasónicas y electroquímicas. El estudio pretende correlacionar la microestructura de las probetas tratadas térmicamente con las señales ultrasónicas y los parámetros electroquímicos, y de esta manera obtener una información del comportamiento que permita deducir el estado microestructural del material.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

El material estudiado es un acero inoxidable dúplex comercial 2205 (UNS S31803/EN1.4462) en forma de barra cilíndrica y con un tratamiento de solubilización a 1050 ºC, suministrado por la empresa SANDVIK de Venezuela. Las probetas de 50,00 mm de longitud y 20,07 mm de espesor se trataron térmicamente a 750 ºC y se prepararon metalográficamente de acuerdo con la norma ASTM E3-01 (2007) para ser caracterizadas por microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (MEB).

2.2. Evaluación Ultrasónica

La evaluación ultrasónica por contacto directo se llevó a cabo considerando la cara frontal de las probetas sobre la que se hizo el pulido, haciendo incidir el haz ultrasónico en dirección paralela al eje de cada una de ellas. El estudio se realizó utilizando aceite como medio de acoplamiento acústico, el detector de fallos Krautkramer USN-58L y transductores de 0,25 pulgadas de haz normal y frecuencias de 2,25; 3,5; 5,0; 10,0 y 22,0 MHz. La velocidad de propagación de la onda ultrasónica longitudinal se determinó por medio de la diferencia del tiempo de llegada de la señal registrada en el detector ultrasónico, considerando para ello dos ecos sucesivos en la evaluación de cada una de las probetas. El coeficiente de atenuación en cada una de las probetas se determinó en base a la comparación de las amplitudes de los ecos de fondo.

2.3. Evaluación Electroquímica

Se utilizó la técnica de resistencia de polarización lineal (R_p), para ello se empleó una solución de NaCl 3,5% a temperatura ambiente. Esta técnica se aplicó con el uso de un Potenciostato General-Purpose Model 2049 de AMEL Instruments. La escala de potencial se fijó en 10 mV más electronegativos en relación al potencial de corrosión (E_{corr}) correspondiente, se empleó una velocidad de barrido de potencial de 10 $mV \cdot min^{-1}$ en sentido anódico. Posteriormente y de forma adicional, se procedió a la obtención de la curva completa de polarización. Para ello, se fijó nuevamente la escala de potencial en 300 mV más electronegativo que el E_{corr}. Se registraron los valores de densidad de corriente en función del potencial hasta alcanzar 300 mV por encima de E_{corr}. El potencial se midió con respecto al electrodo de referencia de Ag/AgCl.

Adicionalmente, se utilizó una tercera técnica electroquímica, para determinar la resistencia a la corrosión por picadura se empleó el método de curvas de polarización cíclica galvanostática escalonada (PCGE) de acuerdo con lo establecido en la norma ASTM G100-89 (1999), utilizando la misma solución electrolítica de NaCl al 3,5% y un potenciostato/galvanostato General-Purpose Model 2049 AMEL Instruments. El proceso galvanostático se realizó con escalones de densidad de corriente de 20 $\mu A \cdot cm^{-2}$ y una duración de 2 min cada uno. El ensayo se inició en 0 $\mu A \cdot cm^{-2}$ hasta alcanzar un máximo de 120 $\mu A \cdot cm^{-2}$, para posteriormente regresar escalonadamente a la condición inicial (0 $\mu A \cdot cm^{-2}$). Las curvas registraron los cambios de potencial con respecto al tiempo para cada escalón de densidad de corriente. Los potenciales también se refirieron con respecto a Ag/AgCl.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización Microestructural

La Fig. 1 muestra la microestructura del acero inoxidable dúplex 2205 en estado de recepción. Se observa una microestructura mixta de grano fino, donde la matriz es la fase α (zona oscura) y porciones en forma de islas constituyen la γ (zona clara), en fracciones volumétricas aproximadamente iguales. La fracción de área se determinó mediante MO cuantitativa, resultando un 49% de fase α y un 51% de fase γ.

La Fig. 2 muestra la evolución microestructural de cada una de las probetas tratadas a 750 ºC para distintos periodos de tiempo (2, 3, 4, 6 y 8 h), con el objetivo de promover la precipitación de fases secundarias. Al observar las imágenes se distinguen zonas más claras alrededor del borde de grano α/α, además se aprecia la formación de fase σ en las interfases α/γ y α/α, visualizándose con un alto contraste (zona muy oscura). La evolución microestructural, en función del tiempo de tratamiento térmico, muestra que las reacciones de precipitación consumen gradualmente la fase α, debido a que las fases secundarias crecen y se expanden a lo largo de la misma. La alta susceptibilidad de los aceros inoxidables dúplex a la formación de fases intermetálicas es atribuida a la composición química de la fase α, debido a que es más rica en elementos formadores de fase σ, como lo son el Cr y Mo, y más pobre en elementos de estabilización de γ, como el C, N y Ni (Escriba *et al*., 2009). La alta velocidad de difusión de los elementos que componen la fase σ, originada por la semejanza entre la estructura tetragonal de la fase σ y la estructura BCC de la fase α en la red

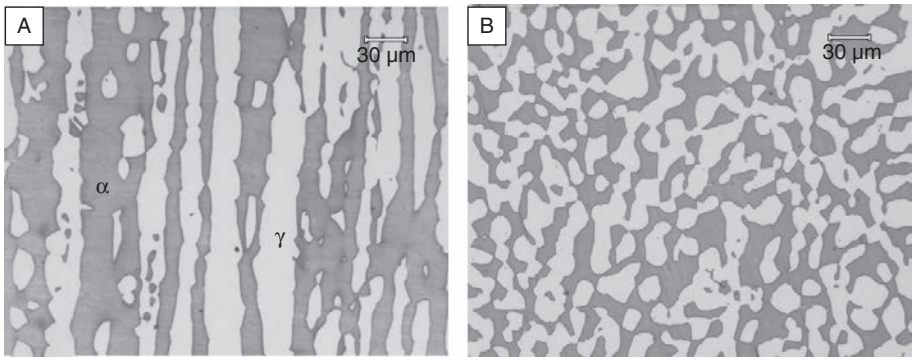

FIGURA 1. Microestructura dúplex del acero inoxidable 2205 en estado de recepción: A) Cara lateral y B) Cara frontal.

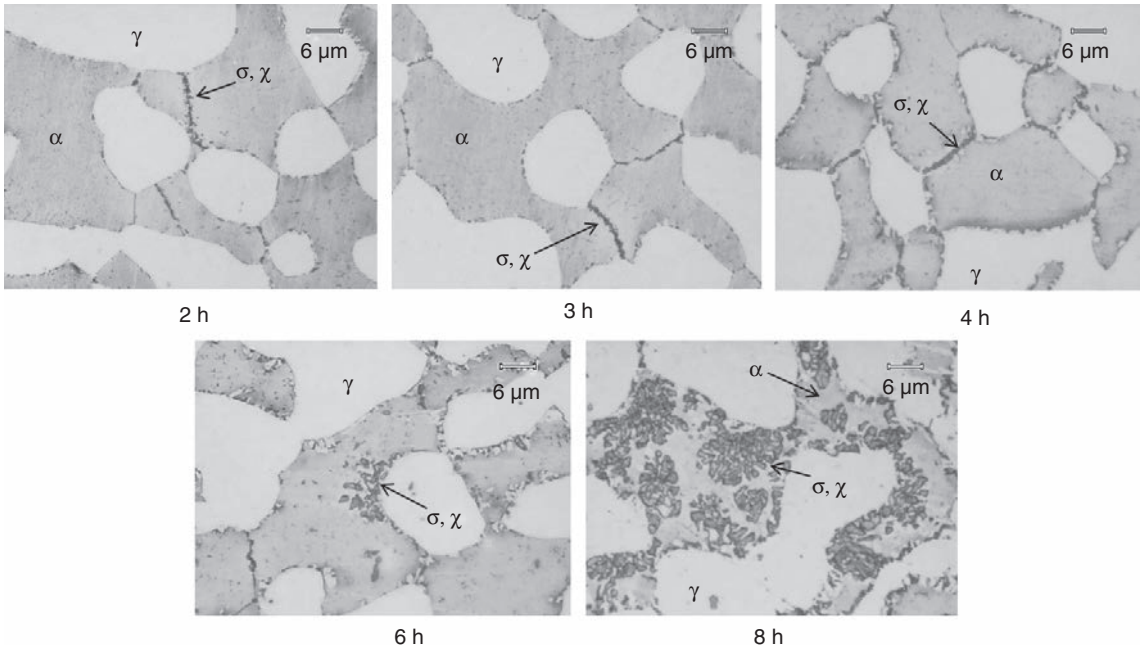

FIGURA 2. Evolución microestructural del acero inoxidable dúplex 2205 tratado a 750 °C durante distintos tiempos de tratamiento.

cristalina, tiene como consecuencia la precipitación preferencial de la fase σ a partir de la α (Gunn, 1997; Rodríguez *et al.*, 2011a). La Fig. 3 muestra el porcentaje de la fracción de área promedio de cada una de las fases determinado mediante MO cuantitativa. A medida que aumenta el tiempo de tratamiento se puede detallar el crecimiento de las dimensiones de las fases secundarias, no obstante, su distribución dentro de la microestructura se considera heterogénea.

La Fig. 3 revela también el cambio en la fracción de área de las fases secundarias con respecto al tiempo de tratamiento térmico. Se observa un incremento significativo de las fases secundarias hasta 2 h de tratamiento térmico, seguido de un aumento progresivo hasta alcanzar 8 h. Sin embargo, el cambio en la fracción de área no es significativo a medida que aumenta el tiempo de tratamiento. Esto puede atribuirse a que la fase χ precipita en pequeñas proporciones en comparación con la fase σ. Además, por ser una fase metaestable, precipita durante tiempos de tratamiento breves y es reemplazada por la fase σ cuando las probetas son sometidas a tiempos de tratamiento más prolongados. Por otro lado, las mediciones del tamaño de grano austenítico muestran un incremento a medida que aumenta el tiempo de tratamiento, desde 18 µm a 23 µm. Existe cierta semejanza entre el crecimiento del tamaño de grano y el incremento de la fracción de área austenítica (ver Fig. 3). El aumento de la fase γ se asocia a la precipitación de fase σ. Es decir, tiene lugar principalmente por la formación de γ_2 durante la reacción eutectoide de la fase α y al consumo progresivo de la fase α provocado por la precipitación de σ y χ a lo largo de la misma.

En la Fig. 4 se presenta la evolución microestructural mediante el uso de MEB de cada una de las probetas tratadas a 750 °C por distintos periodos de tiempo, las cuales revelan detalladamente la presencia y precipitación de fases secundarias (σ y χ), tanto en el límite de grano α/α como en la interfase α/γ. También se detalla la precipitación preferencial de estas fases en el interior de los granos de α consumiéndola progresivamente, comportamiento que coincide con el indicado por Escriba *et al.* (2009). En general, la fase σ precipita como partículas individuales con formas relativamente compactas en la interfase α/γ, lo cual coincide con las observaciones de Chen y Yang (2001). Las micrografías exhiben una morfología del tipo coralino para la fase σ, en la que la presencia y tamaño aumenta gradualmente con el tiempo de tratamiento, Rodríguez *et al.* (2011b). Por otra parte, se aprecian zonas altamente contrastadas alrededor de la fase σ, éstas evidencian la precipitación de fase χ a lo largo de los límites de grano α/γ y α/α sobre la fase σ. Asimismo, se distinguen numerosos puntos o agujas a lo largo de la fase α, en especial en la probeta tratada durante 3 h, lo que podría estar relacionado con la formación de otras fases. Sin embargo, los estudios realizados no permitieron determinar las fases a que correspondían específicamente.

Las Figs. 5 y 6 muestran los resultados obtenidos mediante el análisis químico elemental (EDS) de las probetas tratadas durante distintos tiempos. Se distinguen zonas muy brillantes con alto contraste entre los bordes de grano α/α y α/γ, las cuales revelan un incremento en el porcentaje de Mo por efecto de la presencia de la fase χ. De igual manera, se observa un aumento de Cr en los bordes de grano α/α y α/γ, indicando la precipitación simultánea de las fases χ y σ.

La Fig. 7 muestra la aparición de γ_2 en el interior de la fase α representada por una morfología en forma de placas en la probeta tratada durante 8 h. Dicha morfología hace suponer que es del tipo *widmanstätten* que se forma en un rango de temperaturas

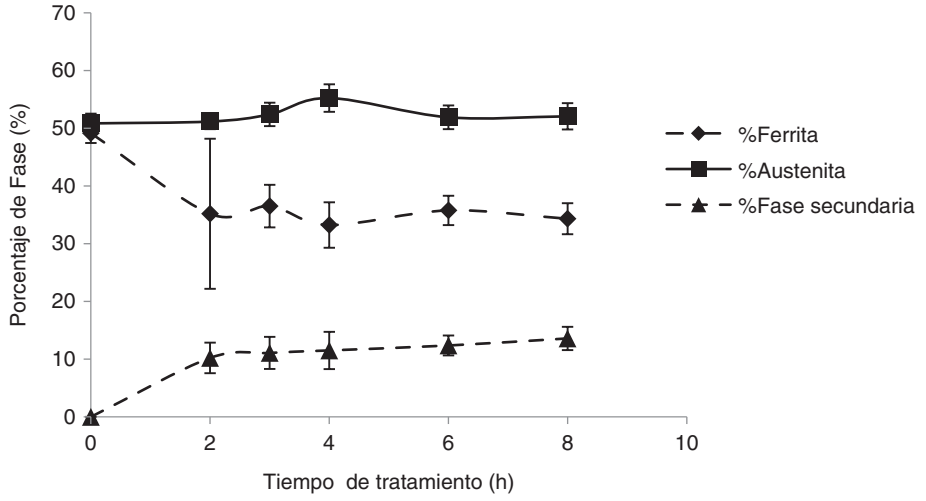

FIGURA 3. Evolución de las fracciones de fase α, γ, σ y χ en función del tiempo de tratamiento térmico.

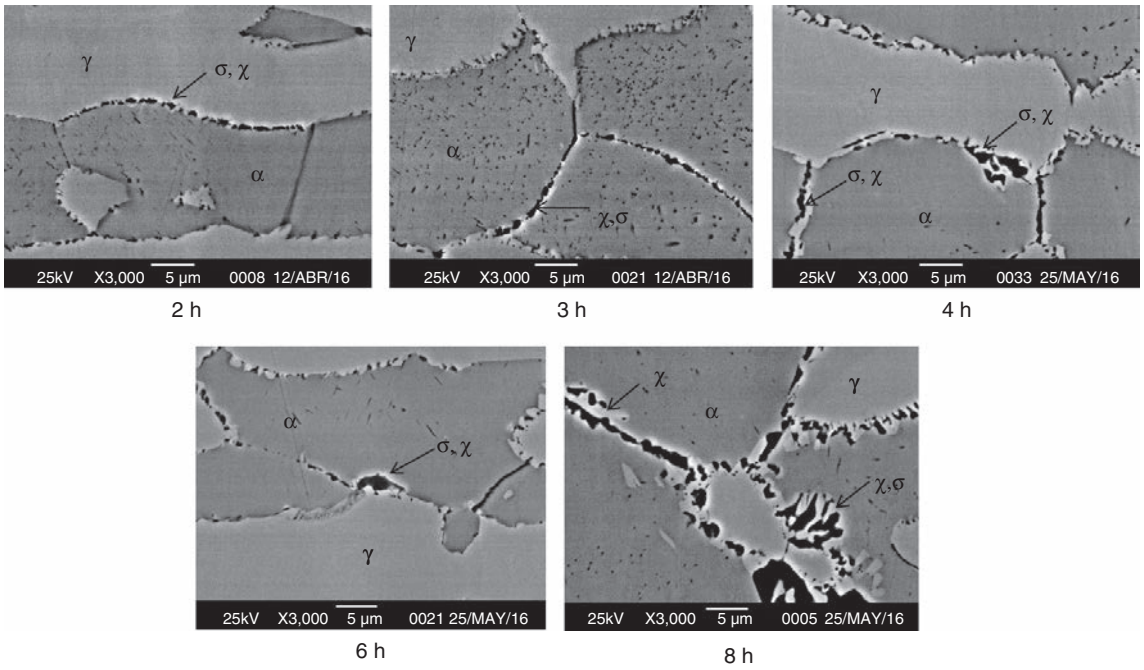

FIGURA 4. Evolución microestructural del acero inoxidable dúplex 2205 durante el tratamiento térmico a 750 °C.

entre 650 y 850 ºC, en el que la difusión es más rápida (Gunn, 1997). La forma acicular de la fase γ_2 coincide con el estudio de Badji *et al*. (2008), en el que observaron agujas finas distribuidas a través de los granos de fase α al someter muestras de acero inoxidable dúplex 2205 a 850 °C durante 30 min.

El análisis localizado de la fase γ en forma de láminas delgadas de la Fig. 8, confirma que estas se enriquecen en Cr y se empobrecen en Ni en comparación a la γ original, tal y como indicó el estudio de Ghosh y Mondal (2008), en el cual se observó una microestructura compuesta de austenita *widmanstätten* en la interfase α/γ en el interior de la α, acompañada por la formación de las fases σ y χ.

3.2. Evaluación Ultrasónica

3.2.1 Mediciones de velocidad y coeficiente de atenuación

La Fig. 9 muestra las medidas de la velocidad de la onda longitudinal y del coeficiente de atenuación en función del tiempo de tratamiento térmico a 750 ºC para las distintas frecuencias utilizadas. Los resultados obtenidos con los palpadores de 2,25; 5,0 y 22,0 MHz muestran una leve disminución de la velocidad hasta 2 h de tratamiento. El descenso de la velocidad se debe posiblemente a la disminución de la fase α más que a la fracción de fases intermetálicas y a la formación de γ_2. La fase α se caracteriza por poseer mayor rigidez que la γ, por lo tanto, el efecto de esta fase es más significativo en este periodo de tiempo (2 h) (Rajkumar *et al.*, 2007; Rodriguez *et al*., 2011a). A partir de 2 h de tratamiento, las mediciones de velocidad sugieren que la variación observada en la velocidad no solo debe estar relacionada con las fases α y γ, sino más bien con la presencia de precipitados y fases secundarias que aparecen por efecto del tratamiento térmico. Es así como el leve incremento de la velocidad ultrasónica longitudinal es atribuido al incremento del módulo de elasticidad (E) de la matriz durante la precipitación de la fase σ y χ, desde un 10,21% hasta un 13,56%. Cabe destacar, que el efecto de los precipitados intermetálicos ha sido correlacionado con la velocidad en diversas investigaciones entre las que destacan los realizados por Rodríguez *et al.* (2001b) durante la precipitación de la fase sigma a 850 °C, Jayakumar *et al.* (1991) en la precipitación de γ' y Kumar *et al.* (2000) en aceros ferríticos (9Cr-1Mo) con la precipitación de finos precipitados de Cr_2N y Fe_2Mo (Jayakumar *et al*., 1991; Kumar *et al*., 2000; Rodríguez *et al*., 2011b). Por otra parte, al utilizar los palpadores de 3,5 y 10,0 MHz, los valores de velocidad longitudinal se mantienen con poca variación y el incremento ocurre a tiempos prolongados. Este comportamiento puede asociarse a la poca fracción de fases secundarias que precipita a tiempos cortos.

En cuanto a los valores del coeficiente de atenuación (ver Fig. 9), los resultados muestran una variación que coincide con los cambios microestructurales que tienen lugar por efecto del tratamiento térmico, particularmente por la precipitación de las fases χ, σ y la formación de γ_2, junto con una variación considerable del tamaño de grano que se produce a medida que aumenta

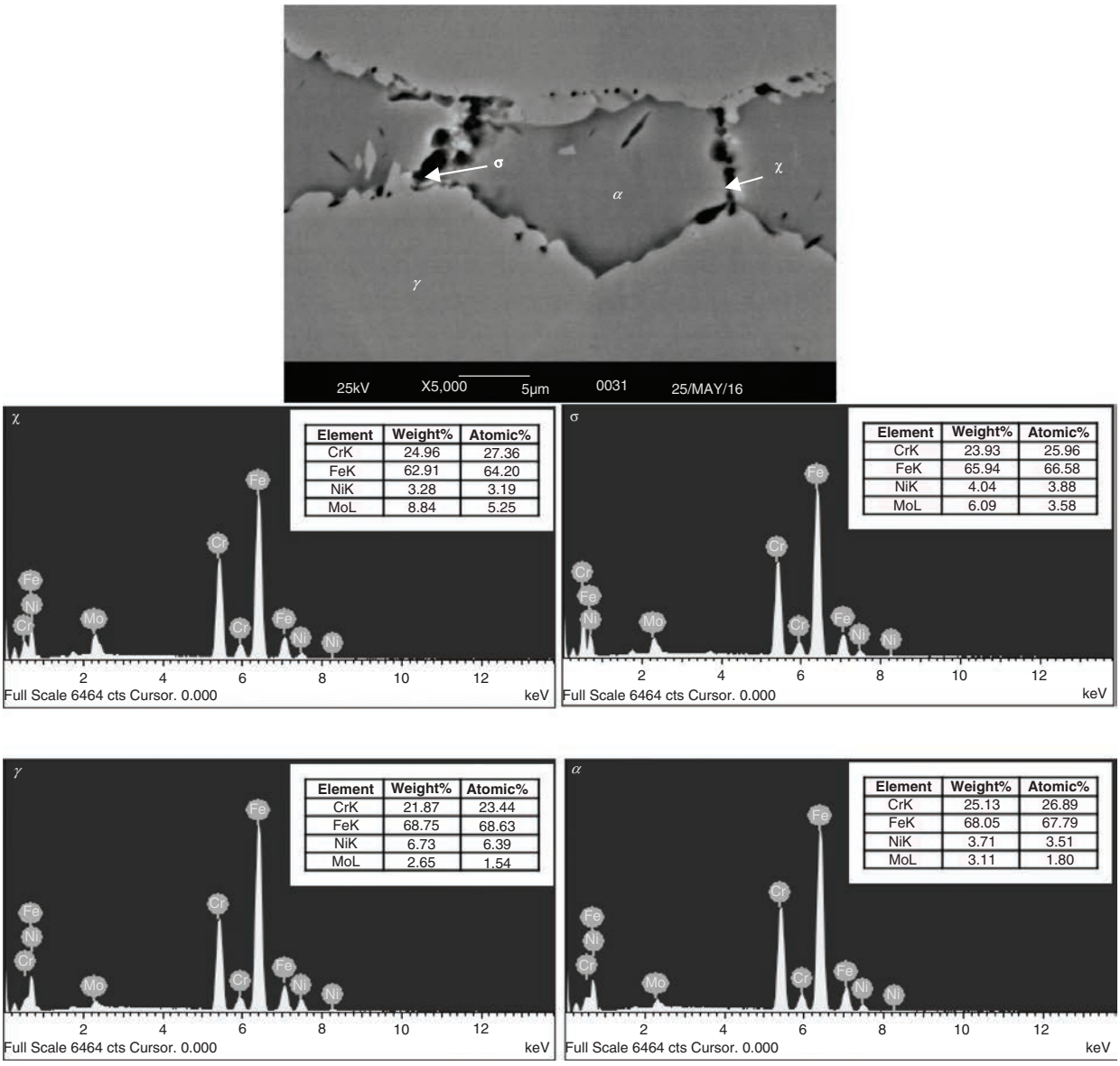

FIGURA 5. Micrografía obtenida por MEB de la probeta tratada durante 4 h a 750 °C y su correspondiente análisis por EDS.

el tiempo de tratamiento. Los resultados revelan incrementos en la atenuación a determinados tiempos (2, 3 y 4 h) para cada uno de los palpadores utilizados, particularmente en aquellos tiempos en los que el tamaño y la morfología de los precipitados cambia significativamente así como también el tamaño de grano austenítico, lo que corrobora el efecto de la cantidad, tamaño y morfología de las fases presentes sobre las propiedades acústicas del material (Rodríguez *et al*., 2011a).

En el caso de los palpadores de 22,0; 10,0 y 2,25 MHz (ver Fig. 9), una vez que se alcanza un máximo en el coeficiente de atenuación, éste muestra una leve variación que tiende a la disminución a medida que aumenta el tiempo de tratamiento. Este comportamiento se debe, probablemente, a la estabilización de los porcentajes de cada una de las fases y del tamaño de grano austenítico que se produce a medida que aumenta el tiempo de tratamiento (Rodríguez *et al.*, 2011b). No obstante, los palpadores de 5,0 y 3,5 MHz presentaron un descenso del coeficiente de atenuación a 6 h de tratamiento, seguido de un aumento a 8 h. Esto indica que dichas frecuencias detectan transformaciones microestructurales relevantes a 8 h de tratamiento, tales como el incremento en las proporciones de las fases χ y σ.

3.2.2 Cálculo del módulo de elasticidad longitudinal

En la Fig. 10 se muestran los valores del módulo de elasticidad (E) calculados en base a los valores promedio de la velocidad de la onda longitudinal,

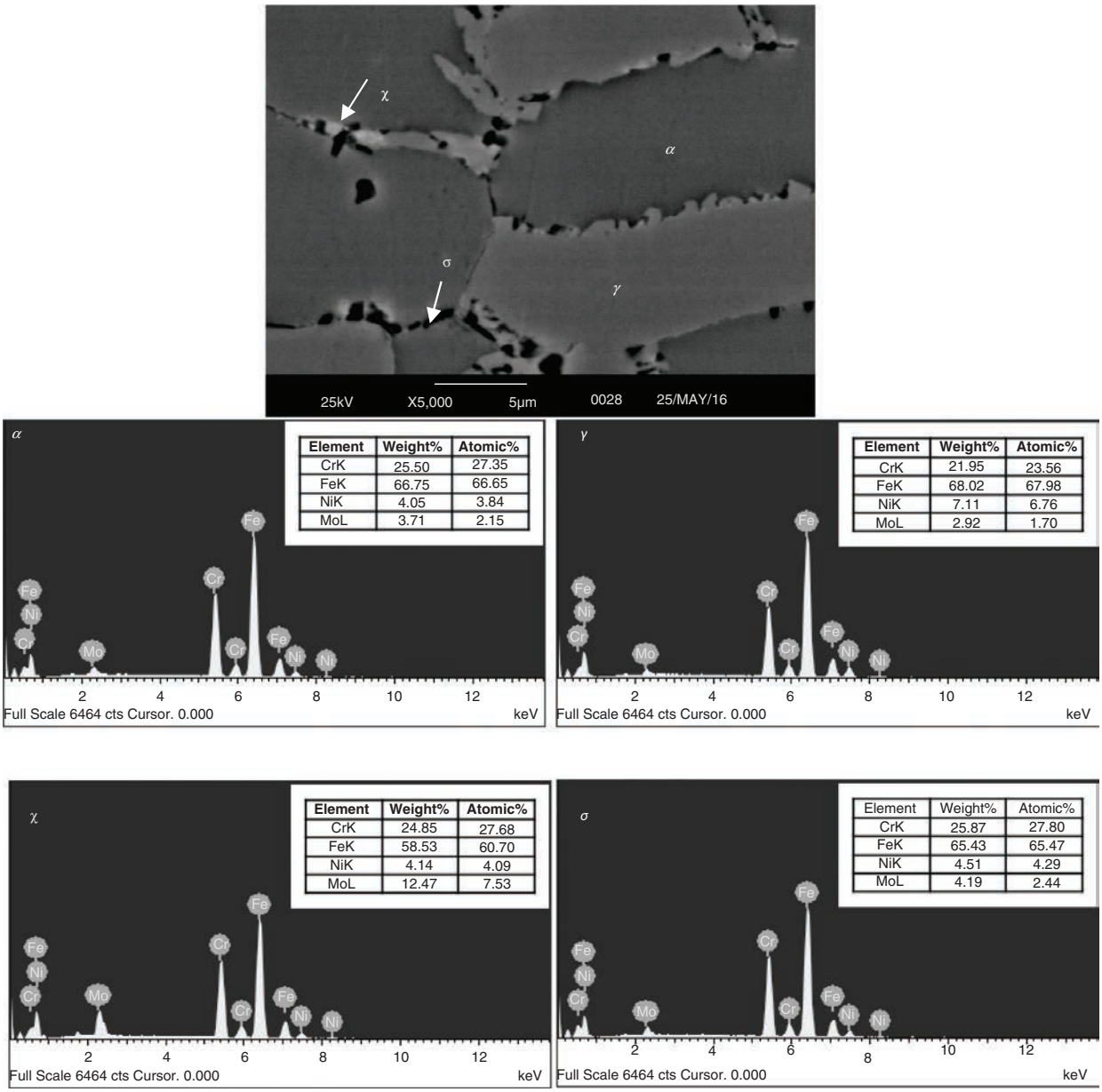

FIGURA 6. Micrografía obtenida por MEB de la probeta tratada durante 6 h a 750 °C y su correspondiente análisis por EDS.

determinada para cada una de las muestras tratadas. Se aprecia un incremento de E a medida que aumenta la fracción de precipitados y de la fase austenítica.

3.3. Medidas Electroquímicas

3.3.1. Corrosión Uniforme

Con el objetivo de cuantificar la resistencia a la corrosión uniforme de las muestras tratadas térmicamente, se utilizó la técnica R_p. Este tipo de aceros son habitualmente empleados en ambientes marinos en los que la deposición de cloruros sobre la superficie metálica es inevitable. La Tabla 1 muestra un descenso de R_p a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico. La probeta (patrón) en estado de recepción presenta el valor de R_p más elevado (138,61±1,73 Ω cm^2), en comparación a la probeta tratada durante 8 h (72,63± 2,22 Ω cm^2). Este comportamiento podría ser atribuido a la precipitación de las fases σ y χ, debido a que pueden actuar como heterogeneidades dando origen a la formación de pilas galvánicas que causan un empobrecimiento de los elementos aleantes responsables de las buenas propiedades pasivantes, promoviendo así la pérdida de resistencia a la corrosión. Diversos estudios han mostrado que al

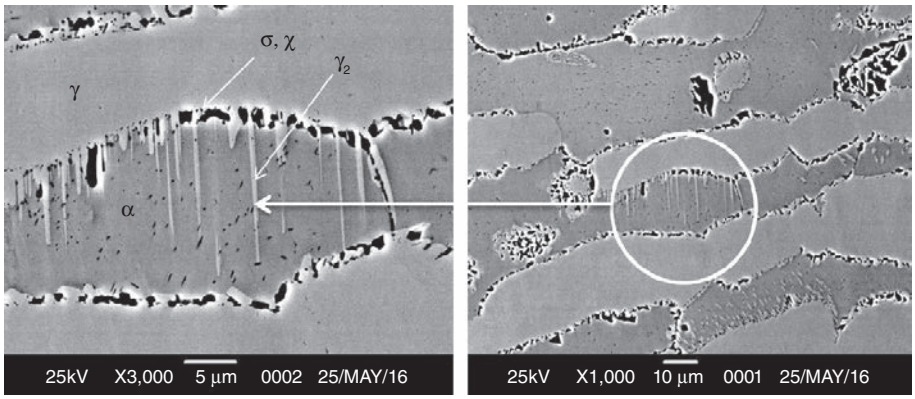

FIGURA 7. Micrografía obtenida por MEB de la probeta tratada durante 8 h a 750 °C, apreciándose austenita secundaria con una morfología acicular (*widmanstätten*).

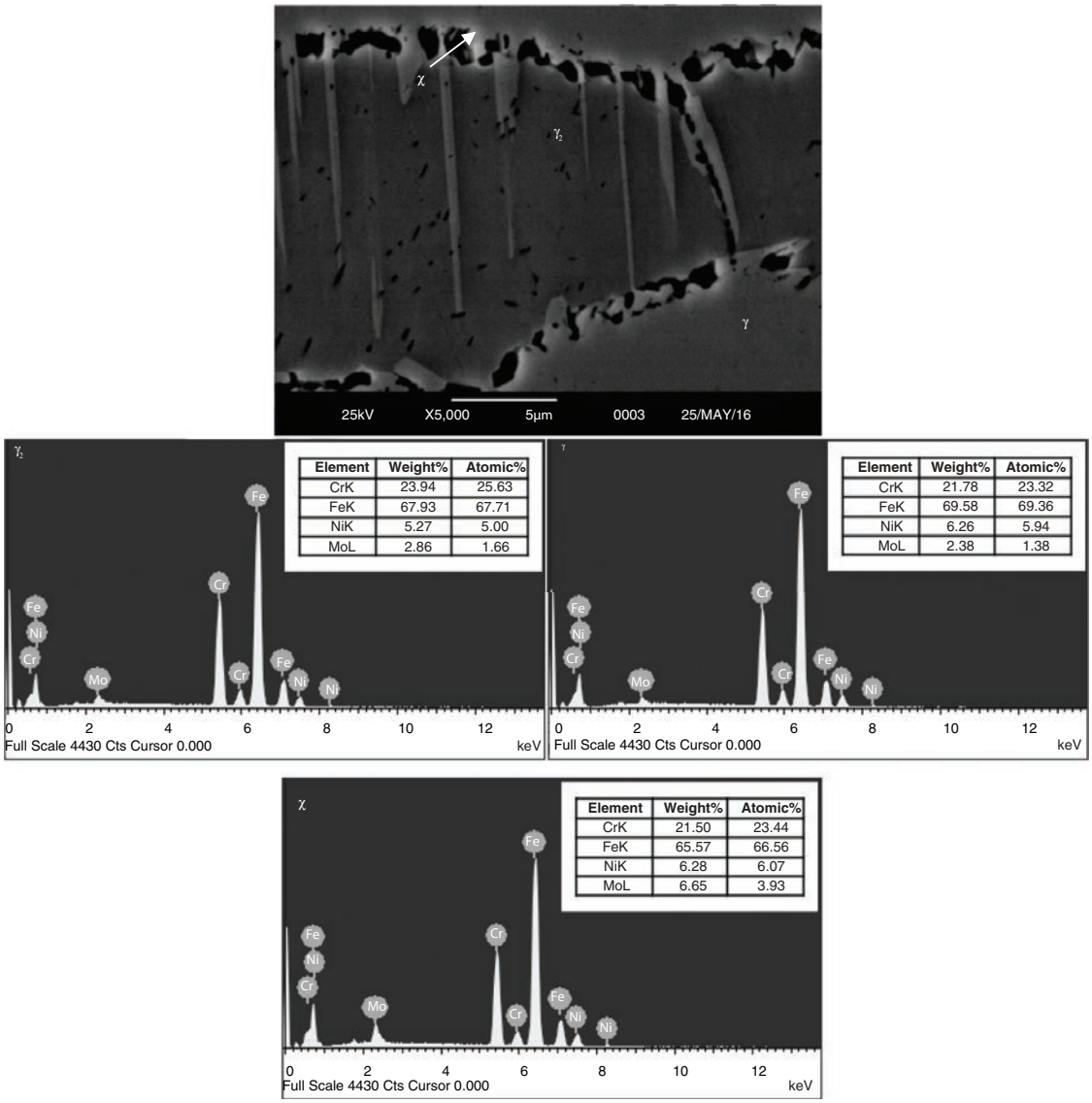

FIGURA 8. Micrografía obtenida por MEB de la probeta tratada durante 8 h a 750 °C y su correspondiente análisis por EDS. Se observa austenita secundaria con una morfología acicular (*widmanstätten*).

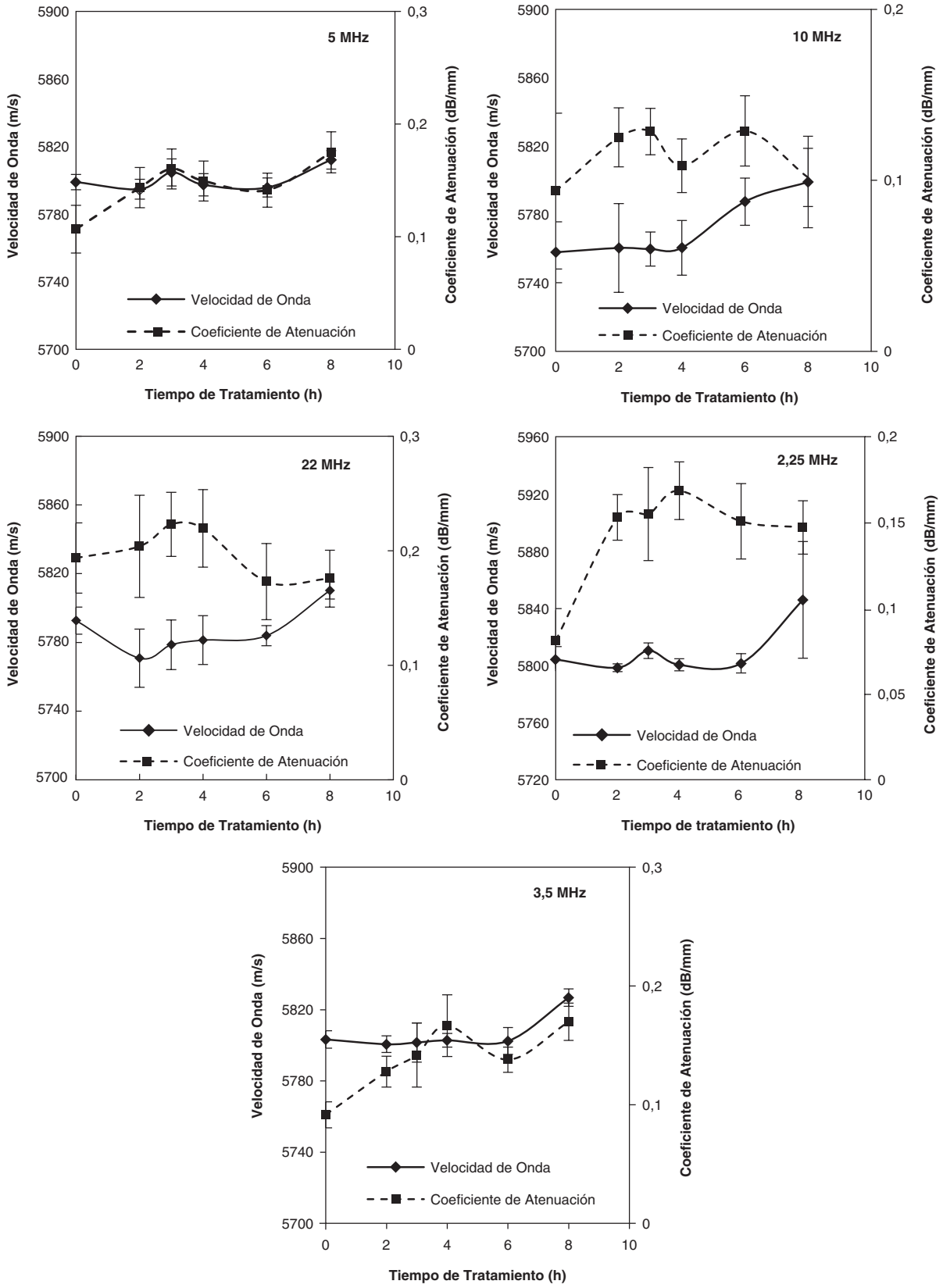

FIGURA 9. Velocidad de la onda longitudinal y del coeficiente de atenuación durante el tratamiento a 750 ºC.

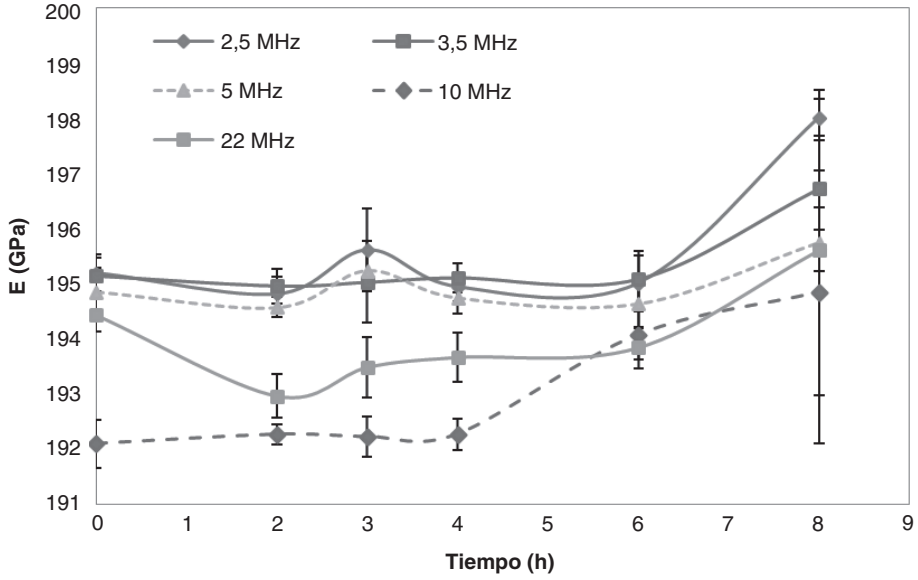

FIGURA 10. Variación del módulo de elasticidad (E) del acero inoxidable dúplex 2205 después del tratamiento térmico a 750 °C.

TABLA 1. Resistencia de polarización lineal (R_p) del acero inoxidable dúplex 2205 tratado térmicamente a 750° C durante distintos tiempos, en contacto con una solución de NaCl al 3,5% a temperatura ambiente

Tiempo (h)	Rp (Ω cm^2)
Muestra Patrón	138,61±1,73
2	88,98±6,05
3	93,49±6,05
4	61,68±3,19
6	77,78±4,44
8	72,63±2,22

transcurrir el tiempo suficiente de tratamiento, la fase σ precipita y consume los elementos estabilizadores de la α (Cr y Mo) en las zonas adyacentes a la ferrita y austenita, reduciendo así la resistencia a la corrosión (Paulraj y Garg, 2015). Pohl *et al*. (2007), indicaron la formación de la fase σ mediante la reacción eutectoide, en el que la α se descompone en las fases σ y γ_2. Es conocido que la fase γ_2 posee bajos contenidos de Cr y Mo, por lo que promueve también la disminución de la resistencia a la corrosión.

La Fig. 11 muestra las curvas de polarización, se observa que a pesar de que se realizó un tratamiento térmico durante distintos tiempos de ensayo, el comportamiento frente a la corrosión generalizada no mostró una variación significativa, debido a que todas las probetas presentan una baja densidad de corriente. Los resultados potenciodinámicos mostraron que la resistencia a la corrosión de la probeta en estado de recepción es similar a aquellas sometidas a 750 ºC de temperatura. A partir de la Fig. 11 se obtuvieron los parámetros electroquímicos, E_{corr} y densidad de corriente (i_{corr}) mostrados en la Tabla 2. Al comparar los valores de i_{corr} se puede observar que, a pesar de haber realizado un tratamiento térmico, el comportamiento frente a la corrosión uniforme se mantiene. Por otra parte, un potencial de corrosión (E_{corr}) más negativo, es decir, más activo implica una mayor tendencia a corroerse (Mangonon, 1999). Esto se ve reflejado en los resultados indicados en la Tabla 2, debido a que la probeta en estado de recepción presenta un potencial levemente más positivo, es decir, más noble en comparación con aquellas tratadas durante tiempos prolongados (6 y 8 h).

Las fluctuaciones de la densidad de corriente observadas en la rama anódica de la curva de polarización (ver Fig. 11), sugieren que podría haber un comportamiento de corrosión selectiva en la microestructura del material (formación de picaduras metaestables), lo cual coincide con diversos estudios, en donde la precipitación de las fases σ y χ podría promover corrosión localizada. Sin embargo, al no progresar esos picos de i_{corr} la aleación tiene la capacidad de repasivarse.

Se debería destacar que las muestras de acero inoxidable dúplex 2205 se pasivan en solución de NaCl al 3,5% sin importar el tratamiento térmico aplicado. La inestabilidad en la densidad de corriente (i_{corr}), como se explicó anteriormente, se debe a la ruptura y posterior reparación (repasivación) local de la capa pasiva. Por otro lado, el ligero incremento de la densidad de corriente (i_{corr}) en el intervalo de potencial estudiado pareciera indicar que está ocurriendo la disolución de alguna fase. Este efecto se observa con mayor claridad en las probetas sometidas durante 4, 6 y 8 h a tratamiento

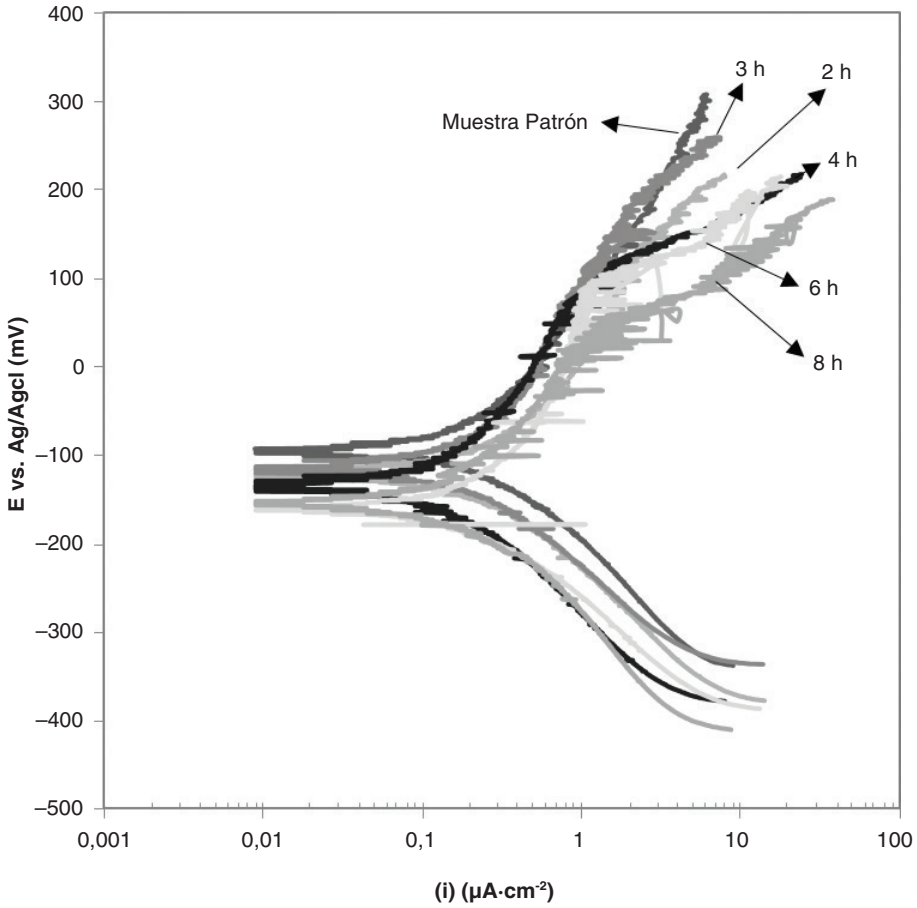

FIGURA 11. Curvas de polarización de acero inoxidable dúplex 2205 sometido a 750 °C durante distintos tiempos, en una solución de NaCl al 3,5% a temperatura ambiente.

TABLA 2. Parámetros electroquímicos, potencial de corrosión (E_{corr}) y densidad de corriente (i_{corr}), obtenidos mediante las curvas de polarización

Tiempo (h)	E_{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	i_{corr} (μA·cm^{-2})
Muestra Patrón	−150±50	0,24±0,03
2	−135±15	0,30±0,04
3	−140±20	0,19±0,0
4	−130±10	0,20±0,05
6	−160±0	0,26±0,03
8	−175±25	0,26±0,01

térmico en el intervalo de potencial de la rama anódica entre 50 y 100 mV vs. Ag/AgCl.

3.3.2. Corrosión por Localizada

En la Fig. 12 se muestran las curvas de polarización cíclica galvanostática escalonada (PCGE), destaca la curva de la probeta en estado de recepción (Muestra patrón) en la que el potencial se ennoblece y se mantiene prácticamente constante (1100-1200 mV vs. Ag/AgCl), posteriormente, cuando la densidad corriente disminuye a valores bajos el potencial decae nuevamente hasta el potencial de corrosión (E_{corr}). Este comportamiento es distinto en comparación con las probetas tratadas térmicamente, debido a que se presenta en forma de picos pequeños a lo largo de toda la rama ascendente, mientras que las curvas obtenidas para las probetas tratadas térmicamente revelan inestabilidad en los escalones cuasiestacionarios de la rama ascendente.

El comportamiento presentado por la Muestra patrón sugiere que el acero inoxidable dúplex 2205 en este estado de recepción posee una capa pasiva estable que le otorga gran resistencia a la corrosión localizada. Su microestructura bifásica es relativamente homogénea permitiendo la formación de una capa de óxidos y/o hidróxidos uniforme con propiedades protectoras en toda su superficie. Los potenciales nobles alcanzados al aplicar los escalones de corriente y su comportamiento indican que sobre la superficie pasiva del acero 2205 puede estar ocurriendo la evolución de oxígeno según la reacción presentada en la Ec. (1), en la que el potencial

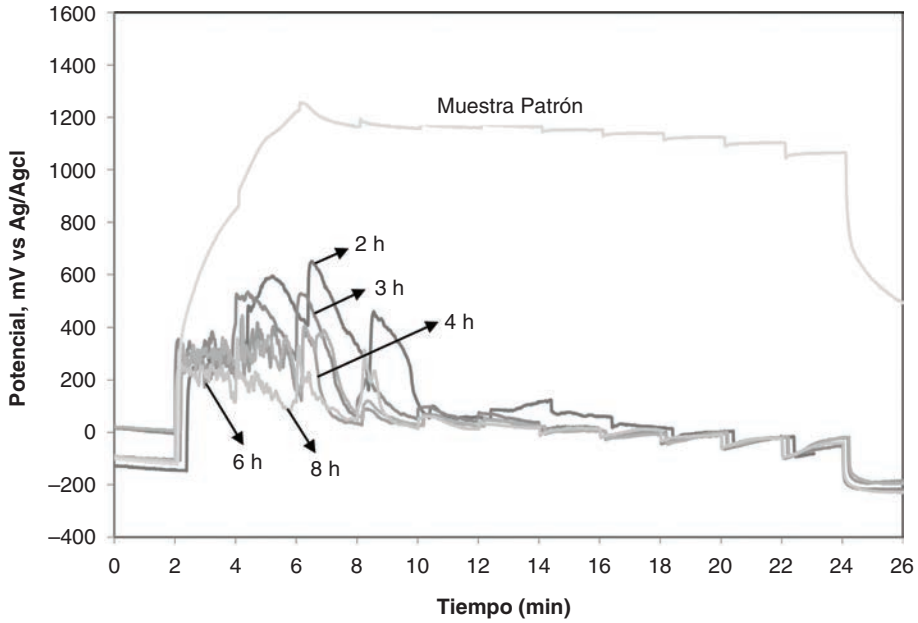

FIGURA 12. Curvas de polarización cíclica galvanostática escalonada (PCGE) de las muestras tratadas a 750 °C durante distintos tiempos, en contacto con solución de NaCl al 3,5% y a temperatura ambiente. Superficie recién pulida con Cr_2O_3 con 1 μm de diámetro. Escalones de densidad de corriente de 20 $\mu A \cdot cm^{-2}$ cada 2 min.

de equilibrio con respecto al electrodo Ag/AgCl se puede estimar según la Ec. (2), y que para el presente estudio es del orden de 710 mV vs. Ag/AgCl. Varios autores (Li y Sagüés, 2002; Sánchez, 2011; Mesquita *et al.*, 2013; Li y Zhang, 2017) han analizado la evolución de oxígeno en estudios del comportamiento electroquímico de acero al carbono, aceros inoxidables austeníticos y dúplex, por los potenciales nobles a los que se produce esta reacción. Sin embargo, Femenia *et al.* (2001), analizan la disolución selectiva de la interface *α*/*γ* en acero inoxidable dúplex 2205 a altos potenciales en soluciones acidificadas de cloruros, por lo que no pudiera descartarse la ocurrencia de algo similar.

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (1)$$

$$E_{O2/H2O} \text{ (vs. Ag/AgCl)} = 1{,}007 - 0{,}059pH \quad (2)$$

En lo que se refiere a las muestras tratadas térmicamente, la imposición de la densidad de corriente produce un aumento brusco en el potencial electroquímico del electrodo de trabajo, seguido de una inestabilidad y caída de potencial asociada posiblemente al proceso de corrosión localizada de las zonas empobrecidas de la microestructura provenientes de la precipitación de fases secundarias. Sin embargo, se debería indicar que en este intervalo de valor de la densidad de corriente la capa pasiva se mantiene intacta, por ende, no hay formación de picaduras.

Asimismo, el comportamiento de las curvas PCGE hace suponer que cuanto mayor es el tiempo de tratamiento térmico, el material presenta potenciales más electronegativos con el consiguiente descenso en la resistencia a la corrosión. Los valores de potencial electroquímico de las probetas tratadas térmicamente no presentan variaciones importantes entre sí, no obstante, la muestra en estado de recepción (Muestra patrón) exhibe el potencial más alto (más noble), de esta manera se podría indicar que la aparición de fases secundarias puede provocar una disminución en la resistencia a la corrosión localizada. Posteriormente, las probetas tratadas térmicamente sufren una caída del potencial asociada a la ruptura de la capa pasiva y la formación de picaduras. Las curvas muestran que el tiempo de tratamiento térmico se relaciona también con la ruptura de la capa pasiva, debido a que cuanto más prolongado es el tiempo de tratamiento térmico esto ocurre más rápidamente.

La Fig. 13 presenta los resultados del ensayo PCGE realizado utilizando muestras de acero inoxidable 2205 tratadas térmicamente, con la superficie pulida hasta acabado brillante (tipo espejo) y expuestas en condiciones atmosféricas naturales durante un tiempo considerable. En la Fig. 13 se observa que los potenciales alcanzados por las muestras envejecidas durante el ensayo PCGE fueron en la mayoría de los casos más nobles que los mostrados en la Fig. 12

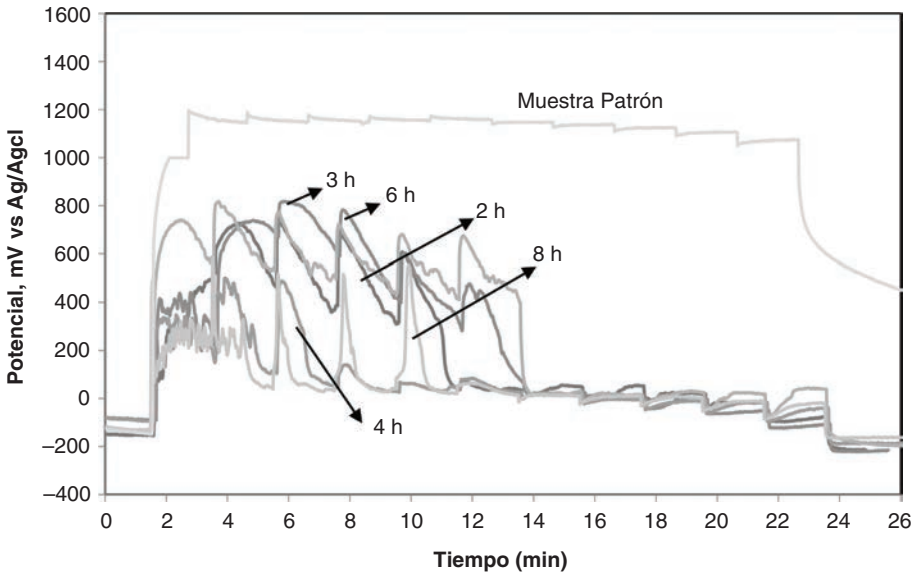

FIGURA 13. Curvas de polarización cíclica galvanostática escalonada (PCGE) de muestras tratadas a 750 °C durante distintos tiempos, en contacto con solución de NaCl al 3,5% y a temperatura ambiente. Superficie en estado pulido (Cr_2O_3 de 1 mm de diámetro) y expuesta a una atmósfera rural (75-80% HR) durante 6 semanas. Escalones de densidad de corriente de 20 $\mu A \cdot cm^{-2}$ cada 2 min.

y se extendieron hasta i_{corr} de aproximadamente 120 $\mu A \cdot cm^{-2}$. Este es un resultado de interés práctico pues a pesar del deterioro que puede sufrir el material con la consiguiente pérdida de resistencia a la corrosión debido a la formación de fases secundarias, la aleación puede de alguna forma contrarrestar esta situación formando una capa protectora. Esto sugiere que pudieran diseñarse tratamientos químicos o electroquímicos para proteger la superficie del acero dúplex 2205 envejecido, para compensar el deterioro causado por la formación de fases secundarias y las debilidades que estas heterogeneidades microestructurales-composicionales introducen en la capa pasiva causando problemas de pilas galvánicas. No obstante, habría que estudiar si estos tratamientos superficiales pudieran acercarse al comportamiento de los aceros dúplex no envejecidos.

La evaluación ultrasónica realizada a las probetas después de ser sometidas a las técnicas electroquímicas, muestra similitudes en los parámetros acústicos en comparación con las probetas que han sido tratadas térmicamente, corroborando el poco efecto de la corrosión en los parámetros acústicos. Los resultados evidencian que ningún transductor arroja información relevante sobre la presencia del fenómeno de corrosión en el acero 2205. Sin embargo, se debe destacar que, para este caso, la atenuación ocurre por la difracción de la señal dada a la superficie de las probetas que no fue pulida para realizar la experiencia.

4. CONCLUSIONES

- La evaluación microestructural muestra un incremento de las fases χ y σ en las interfases ferrita/austenita y ferrita/ferrita, que se propaga hacia el interior de la ferrita a medida que aumenta el tiempo de tratamiento a 750 °C. Asimismo, se observa que se consume gradualmente la fase α y ocurre un incremento leve en la proporción de austenita por la formación de austenita secundaria, alcanzando una microestructura con un 52±2% de γ, 34±3% de α y 14±2% de σ y χ a 8 h de tratamiento. De igual manera, las mediciones de tamaño de grano austenítico tienden a incrementarse a medida que aumenta el tiempo de tratamiento, desde 18 a 23 µm. No obstante, la distribución de las fases intermetálicas dentro de la microestructura se considera heterogénea.
- Los estudios realizados por MEB revelaron la presencia de zonas brillantes con un elevado contraste, acompañado de un incremento del porcentaje de Mo, lo que hace suponer la presencia de fase χ en cada una de las probetas tratadas a distintos tiempos. Así mismo, se observa la presencia de austenita secundaria en el interior de la fase ferrita, con una morfología acicular del tipo *widmanstätten* en la probeta tratada durante 8 h.
- En lo que respecta a la evaluación ultrasónica, a partir de 2 h de tratamiento, las mediciones de velocidad de la onda longitudinal muestran un incremento a medida que crece continuamente la fracción de fases χ y σ, desde un 10% hasta un 14%. Este hecho está asociado al incremento del módulo de elasticidad desde 190 hasta 200 GPa. Los valores de coeficiente de atenuación tienden a incrementarse a tiempos cortos de tratamiento, seguido por un descenso a medida que se estabiliza la fracción de fases y el tamaño de

grano austenítico. La mayor parte de la atenuación proviene de la dispersión de la onda como consecuencia de la aparición de fases secundarias y el crecimiento del tamaño de grano austenítico en la microestructura del material.

– Los resultados electroquímicos revelan el decrecimiento de la resistencia a la polarización lineal (R_p) a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico por la precipitación de fases σ y χ. Sin embargo, las curvas de polarización demostraron que las muestras tratadas térmicamente no presentaron una variación significativa respecto a la muestra sin tratar. La inestabilidad de la i_{corr} observada en la rama anódica de las mismas se asocia a la corrosión selectiva de las heterogeneidades en la microestructura del material. Por otro lado, no se observó una zona de pasivación estable.
– La técnica PCGE mostró que un aumento en el tiempo de tratamiento térmico ocasiona una pérdida de la resistencia a la corrosión localizada, debido a que la curva de la Muestra patrón alcanza un estado de pasividad estable. Mientras que las probetas tratadas térmicamente presentan corrosión localizada posiblemente atribuida a las zonas empobrecidas de Cr y Mo y que está indicada por una caída del potencial electroquímico asociada a un daño microestructural. Finalmente, ningún transductor arroja información relevante sobre la presencia del fenómeno de corrosión en el acero inoxidable dúplex 2205.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Laboratorio E de la Universidad Simón Bolívar y a la Empresa SANDVIK de Venezuela por suministrar, en calidad de donación, el material estudiado.

REFERENCIAS

ASTM E3-01 (2007). Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. ASTM International, West Conshohocken, USA.

ASTM G100-89 (1999). Standard Test Method for Conducting Cyclic Galvanostaircase Polarization. ASTM International, West Conshohocken. USA.

Badji, R., Bouabdallah, M., Bacroix, B., Kahloun, C., Belkessa, B., Maza, H. (2008). Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds. *Mater. Charact*. 59 (4), 447-453. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.03.004.

Chen, T.H., Yang, J.R. (2001). Effects of solution treatment and continuous cooling on σ-phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel. *Mat. Sci. Eng A-Struct*. 311 (1-2), 28-41. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)00911-X.

Escriba, D., Materna-Morris, E., Plaut, R., Padilha, A. (2009). Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. *Mater. Charact.* 60 (11), 1214-1219. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.04.013.

Fargas, G., Anglada, M., Mateo, A. (2009). Effect of the annealing temperature on the mechanical properties, formability and corrosion resistance of hot-rolled duplex stainless Steel. *J. Mater. Process. Tech.* 209 (4), 1770-1782. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.04.026.

Femeina, M., Pan, J., Leygraf, C., Luukkonen, P. (2001). In situ study of selective dissolution of duplex stainless steel 2205 by electrochemical scanning tunneling microscopy. *Corros. Sci.* 43 (10), 1939-1951. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00180-3.

Gao, T., Wang, J., Sun, Q., Han, P. (2018). Corrosion behavior difference in initial period for hot-rolled and cold-rolled 2205 duplex stainless steels. *Metals* 8 (6), 407. https://doi.org/10.3390/met8060407.

Ghosh, S.K., Mondal, S. (2008). High temperature ageing behaviour of a duplex stainless steel. *Mater. Charact.* 59 (12), 1776–1783. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2008.04.008.

Ginn, B., Gooch, T. (1998). Effect of intermetallic content on pitting resistance of ferritic/austenitic stainless steel. TWI report; 1995-1997 CRP. Programme 9403-6, TWI Cambridge, England.

Gironès, A., Anglada, M., Mateo, A. (2007). Chloride content effect on the corrosión fatigue properties of superduplex stainless steels. *J. Eng. Mater. Technol.* 129 (4), 588-593. https://doi.org/10.1115/1.2772325.

Gunn, R. (1997). *Duplex stainless steels. Microstructure, properties and applications.* Woodhead Publishing Ltd., England.

Hakan, C., Orkun, B. (2005). Characterization of microstructural phases of steels by sound velocity measurement. *Materials Charact.* 55 (2), 160-166. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2005.05.002.

Jayakumar, T., Raj, B., Willems, H., Arnold, W. (1991). *Influence of microstructure on ultrasonic velocity in Nimonic alloy PE16*. In: *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*, Thompson D.O., Chimenti D.E. (Eds.), Springer, Boston, MA, pp. 1693-1699. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3742-7_72.

Karlsson, L. (1999). Intermetallic phase precipitation in duplex stainless steels and weld metals: Metallurgy, influence on properties and welding aspects. *Weld. Res. Counc. Bull*. 43 (438), 1-23.

Kumar, A., Jayakumar, T., Raj, B. (2000). Ultrasonic spectral analysis for microstructural characterization of austenitic and ferritic steels. *Philos. Mag. A* 80 (11), 2469-2487. https://doi.org/10.1080/01418610008216486.

Li, L., Sagüés, A. (2002). Chloride corrosion threshold of reinforcing steel in alkaline solutions – cyclic polarization behavior. *Corrosion* 58 (4), 305-316. https://doi.org/10.5006/1.3287678.

Li, B., Zhang, W. (2017). Electrochemical and corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel in simulated concrete pore solution. *Int. J. Electrochem. Sci.* 12, 8432-8446. https://doi.org/10.20964/2017.09.43.

Macedo, E. de, Costa, V, Pereira, J., Gomes, A., Pinho, E., Tavares, J. (2009). Phase transformations evaluation on a UNS S331803 duplex stainless steel based on nondestructive testing. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 516 (1-2), 126-130. https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.03.004.

Mangonon, P.L. (1999). *The Principles of Materials Selection for Engineering Design.* Prentice Hall. Upper Saddle River, USA.

Mateo, A., Llanes, L. (1997). Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel. *J. Mater. Sci.* 32 (17), 4533-4540. https://doi.org/10.1023/A:1018669217124.

Mesquita, T.J., Chauveau, E., Mantel, M., Kinsman, N., Nogueira, R.P. (2013). Influence of Mo alloying on pitting corrosion of stainless steels used as concrete reinforcement. *Rev. Esc. Minas*, 66 (2), 173-178. https://doi.org/10.1590/S0370-44672013000200006.

Michalska, J., Sozańska, M. (2006). Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel. *Mater. Charact.* 56 (4-5), 355-362. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2005.11.003.

Nayar, A. (2002). *The Steel Handbook*, McGraw Hill Education, England.

Paulraj, P., Garg, R. (2015). Effect of intermetallic phases on corrosion behavior and mechanical properties of duplex stainless steel and super-duplex stainless steel. *Adv. Sci. Technol.* 9 (27), 87-105. https://doi.org/10.12913/22998624/59090.

Pohl, M., Storz, O., Glogowski, T. (2007). Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. *Mater. Charact*. 58 (1), 65–71. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.03.015.

Rajkumar, K.V., Kumar A., Jayakumar, T., Raj, B., Ray, K.K. (2007). Characterization of aging behavior in M250 grade managing steel using ultrasonic measurements. *Metall. Mater. Trans.* A 38 (2), 236-243. https://doi.org/10.1007/s11661-006-9060-y.

Rodríguez, E., Stella, J., Ruiz, A., Fargas, G., Mateo, A. (2011a). Characterization of microstructural changes in a duplex stainless steel using spectral analysis and conventional ultrasonic techniques. *Mater. Test*. 53 (9), 564–571. https://doi.org/10.3139/120.110264.

Rodríguez, E., Stella, J., Kryzanowskyj, A., Amorer, L., Mateo, A. (2011b). Caracterización de la respuesta ultrasónica de un acero dúplex 2205 durante la disolución de la fase sigma. *Rev. LatinAm. Metal. Mat*. 32 (1), 49-60. http://rlmm.org/ojs/index.php/rlmm/article/view/141.

Ruiz, A., Ortiz, N., Carreón, H., Rubio, C. (2009). Utilization of ultrasonic measurements for determining the variations in microstructure of thermally degraded 2205 duplex stainless steel. *J. Nondestruct. Eval*. 28, 131-139. https://doi.org/10.1007/s10921-009-0055-7.

Sánchez, E.M. (2011). Pitting potential of high performance duplex stainless steels reinforcements. *Master of Science Thesis,* Florida Atlantic University, USA.