



UNIVERSITAT<sup>DE</sup>  
BARCELONA

## **Estudio del comportamiento del acero inoxidable dúplex y superdúplex después de deformación plástica severa**

Alisiya Biserova Tahchieva



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution 4.0. Spain License.**



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

Programa de doctorado: **Enginyeria i Ciències Aplicades**

**Estudio del comportamiento del acero inoxidable  
dúplex y superdúplex después de deformación  
plástica severa**

Autora:

**Alisiya Biserova Tahchieva**

Directores:

**Dra. Núria Llorca Isern**

Departament de Ciència de Materials i Química Física

Facultat de Química, Universitat de Barcelona

**Dr. José María Cabrera Marrero**

Departament de Ciència i Enginyeria de Materials

Escola d'Enginyeria de Barcelona Est, Universitat Politècnica de  
Catalunya

Barcelona, Julio 2021



***A MI FAMILIA***



# AGRADECIMIENTOS

---

El trabajo que se ha llevado a cabo para finalizar esta tesis durante estos años lo definiría como un viaje. Además, ha sido como la mayoría de los viajes que hacemos durante nuestras vidas: empezamos ilusionados, nos transportamos con inquietud, intentamos conocer lo máximo posible de todo lo desconocido, aprendemos cosas nuevas, nos perdemos en el camino, nos enojamos por no encontrar ese lugar deseado, pero siempre llegamos al destino. Y durante el viaje lo que nos alegra y lo que nos marca después de la jornada son las personas que nos acompañan. Así ha sido el camino de esta tesis. Por eso, he de agradecer a las personas que me han introducido al viaje, me han indicado el camino y me han acompañado para llegar hasta el final.

Mi más sincero agradecimiento a mis directores de tesis, la Dra. Núria Llorca Isern y el Dr. José María Cabrera sin quien esto no hubiese sido posible. *Gràcies Núria, per tot l'esforç, la paciència amb mi, els consells i sabiduria, la guia pel camí i el suport amb els que he pogut portar a terme el treball d'aquesta tesi. Per creure en la meva capacitat, confiar i fer-me confiar en mi mateixa.* Gracias José María, también por creer en mi, estar siempre y guiarme cuando lo he necesitado.

Gracias al grupo de investigación, CPCM, donde he podido realizar la mayoría de mi investigación y adquirir aprendizaje junto con la Dr. Núria Llorca Isern, la Dr. Montserrat Cruells y el Dr. Toni Roca Vallmajor. *Gràcies Montse i Toni, per aconsellar-me i animar-me a seguir amb positivitat.* Los trucos secretos y consejos para realizar una buena caracterización también se han de agradecer, pero sobre todo la actitud y el entusiasmo para seguir de la Dr. Esther Vilalta, *Gràcies Ester.*

Mis agradecimientos también van por la ayuda prestada por Quim, Lluís y Joan de CCiTUB, que me han ayudado con la microscopía electrónica de transmisión. *Gràcies!* A Quim Portillo, gracias a quien he podido pasar una jornada intensa de conocimiento y aprendizaje sobre la precesión en aquel microscopio electrónico de la UPV - *Universitat Politècnica de València.* *Gràcies, Quim, per ser com ets i per*

*explicar-me les coses de manera fàcil d'entendre. Y a Isaac por ayudarme con el EBSD. Gràcies!*

Ha sido un placer colaborar con los expertos en transmisión y cristalografía de la UTNU - *Norges Teknisk-Naturvitenskaplige Universitet*. No ha sido posible conocerlos en primera persona, pero su gran trabajo y dedicación, los consejos y experiencia me han ayudado mucho para llevar a cabo una gran parte del trabajo. Gracias al proyecto de ESTEEM3 mediante el cual he podido entrar en contacto con Dipanwita y Ton. *Thank you very much!*

Ha sido muy difícil aceptar la situación, aplazar los vuelos y no poder realizar la estancia de doctorado en la NTU - *Nanyang Technological University* en Singapur. Pero gracias a todos los compañeros de alrededor y a Núria, he podido seguir haciendo todo lo que se podía en aquel momento aquí en Barcelona.

Los compañeros de laboratorio que he tenido durante los años han sido muchos y todos ellos siempre me han regalado una sonrisa, un consejo y muchos ánimos para seguir. Gracias a todos los que habéis estado presentes en algún momento entre preparación de muestras, ensayos fallidos y momentos sin ánimos. Por su puesto, agradezco a los compañeros con los que he empezado y me han introducido al grupo de CPCM, Ana Escobar, Isabel López y Oriol Rius. *Heu sigut el meu exemple i gràcies a vosaltres m'he pogut integrar al grup fàcilment i treballar amb il·lusió. Gràcies per tots els coneixements, tot el suport i ajuda que m'heu donat durant aquests anys. I per tots els croissants de xocolata, els dunkins i cafes que hem compartit junts.*

Las personas que no han estado en el laboratorio, pero incondicionalmente, siempre, han estado ahí, apoyándome y ayudándome en todos los sentidos, las que han creído en mi más que yo misma y las que siguen creyendo, son mis padres, mi hermano y mi pareja. Gracias por soportarme y apoyarme en todo. Por ayudarme a aceptar que no todo siempre tiene que salir bien, pero que todo pasa y el final siempre es feliz.

¡Muchas Gracias!

# CONTENIDO

---

<b>ABREVIACIONES</b> .....	<b>13</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>15</b>
<b>RESUM</b> .....	<b>18</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>22</b>
<b>SECCIÓN 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>25</b>
<b>SECCIÓN 2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS</b> .....	<b>29</b>
CONTENIDO.....	31
<b>2.1. BRECHA DE CONOCIMIENTO</b> .....	<b>33</b>
<b>2.2. OBJETIVOS</b> .....	<b>35</b>
2.2.1. Objetivos específicos.....	35
2.2.1.1. Método de deformación severa plástica .....	35
2.2.1.2. Método de difusión superficial termoquímico.....	36
<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>37</b>
<b>SECCIÓN 3. ESTADO DEL ARTE</b> .....	<b>41</b>
CONTENIDO.....	43
<b>3.1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>45</b>
3.1.1. Historia del Acero Inoxidable Dúplex.....	45
3.1.2. Producción del acero inoxidable dúplex .....	46
3.1.2.1. Tratamiento de solubilización .....	47
<b>3.2. METALURGIA DE LOS ACEROS INOXIDABLES DÚPLEX</b> .....	<b>48</b>
3.2.1. Composición y clasificación.....	48
3.2.2. Metalurgia física y transformación de fases .....	51
3.2.2.1. Fases Secundarias .....	54
3.2.2.1.1. Fase <i>Sigma</i> .....	55
3.2.2.1.2. Fase <i>Chi</i> .....	56
3.2.2.1.3. Nitruros de cromo .....	57
3.2.2.1.4. Carburos de cromo .....	57
3.2.2.1.5. Descomposición de la ferrita delta.....	58
3.2.2.1.6. Fase <i>R</i> .....	58
3.2.2.1.7. Otras .....	58



<b>3.3. PROPIEDADES MECÁNICAS DEL ACERO INOXIDABLE DÚPLEX .....</b>	<b>59</b>
3.3.1. Deformación plástica severa (SPD) .....	61
3.3.1.1. Torsión a alta presión (HPT) .....	62
3.3.1.2. Prensado angular por canales iguales (ECAP).....	64
3.3.2. Mecanismos de deformación en nanoestructuras .....	66
3.3.2.1. Mecanismo de deslizamiento de dislocaciones .....	66
3.3.2.2. Mecanismo de deformación por maclas.....	68
<b>3.4. TRATAMIENTO SUPERFICIAL TERMOQUÍMICO .....</b>	<b>70</b>
3.4.1. Nitruración .....	70
3.4.1.1. Nitruración gaseosa .....	71
3.4.1.2. Nitruración por plasma .....	72
3.4.2. Carburación .....	72
3.4.2.1. Carburación gaseosa .....	73
3.4.2.2. Carburación por plasma .....	74
3.4.3. Nitrocarburación .....	74
<b>3.5. PROPIEDADES QUÍMICAS: RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LOS ACEROS INOXIDABLES DÚPLEX.....</b>	<b>75</b>
3.5.1. Corrosión general .....	75
3.5.1.1. Corrosión por aireación diferencial.....	76
3.5.1.2. Corrosión por picadura .....	76
3.5.2. Métodos para predecir el comportamiento del material.....	77
3.5.2.1. Polarización potenciodinámica .....	78
3.5.2.2. Temperatura crítica por picadura (CPT).....	80
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>81</b>
<b>SECCIÓN 4. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>91</b>
CONTENIDO.....	93
<b>4.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>95</b>
<b>4.2. MATERIALES EMPLEADOS .....</b>	<b>95</b>
<b>4.3. PROCEDIMIENTO DE DEFORMACIÓN PLÁSTICA SEVERA .....</b>	<b>98</b>
4.2.1. Deformación por torsión a alta presión (HPT).....	98
<b>4.4. TRATAMIENTO ISOTÉRMICO .....</b>	<b>99</b>
<b>4.5. CARACTERIZACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA.....</b>	<b>100</b>
4.5.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Difracción de electrones retrodispersados (EBSD).....	101
4.5.1.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	101

4.5.1.2. Difracción de electrones retrodispersados (EBSD).....	102
4.5.1.2.1. Preparación de las muestras.....	106
4.5.1.2.2. Parámetros de trabajo en el EBSD .....	106
4.5.1.2.3. Análisis de datos .....	107
4.5.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y Difracción de electrones por preesión (SPED).....	108
4.5.2.1. Difracción de electrones por precesión (PED) .....	108
4.5.2.1.1. Preparación de las muestras.....	110
4.5.2.1.2. Parámetros de trabajo en el SPED .....	111
4.5.2.1.3. Análisis de datos .....	113
4.5.3. Difracción de rayos X .....	116
<b>4.6. PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTOS SUPERFICIALES .....</b>	<b>117</b>
4.6.1. Carburación .....	117
4.6.2. Nitruración .....	118
<b>4.7. ENSAYOS DE CORROSIÓN .....</b>	<b>119</b>
<b>4.8. ENSAYOS DE MICRODUREZA .....</b>	<b>120</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>122</b>
<b>SECCIÓN 5. INFLUENCIA DE LA TORSIÓN POR ALTA PRESIÓN SOBRE LA PRECIPITACIÓN DE FASES EN EL ACERO INOXIDABLE DÚPLEX.....</b>	<b>123</b>
CONTENIDO.....	125
<b>5.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>127</b>
<b>5.2. RESULTADOS .....</b>	<b>128</b>
5.2.1. Material previo a la deformación por HPT .....	128
5.2.1.1. Caracterización de la microestructura y cálculos termodinámicos	128
5.2.1.2. Tratamiento isotérmico posterior .....	129
5.2.2. Deformación plástica severa por HPT .....	134
5.2.2.1. Caracterización de la microestructura .....	134
5.2.2.2. Análisis de fases por difracción de rayos X.....	138
5.2.3. Tratamiento isotérmico del material procesado por la HPT.....	139
5.2.3.1. Caracterización de la microestructura por FE-SEM, EDS.....	139
5.2.3.2. Análisis de fases por difracción de rayos X.....	145
5.2.3.3. Análisis microestructural por EBSD.....	146
5.2.4. Ensayos de microdureza .....	151
<b>5.3. DISCUSIÓN .....</b>	<b>154</b>
5.3.1. Precipitación en el acero inoxidable dúplex sin deformación por HPT.	154

5.3.1.1. Precipitación y transformación de fases.....	155
5.3.2. La deformación inducida tras el HPT.....	156
5.3.3. Relación de la deformación con la precipitación de fases secundarias	159
5.3.4. Influencia de la deformación y precipitación en las propiedades mecánicas.....	162
<b>5.4. CONCLUSIONES .....</b>	<b>164</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>165</b>

**SECCIÓN 6. ANÁLISIS DE FASES TRAS DEFORMACIÓN POR TORSIÓN A ALTA PRESIÓN EN EL ACERO INOXIDABLE SUPERDÚPLEX .....**

<b>CONTENIDO.....</b>	<b>173</b>
<b>6.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>175</b>
<b>6.2. RESULTADOS .....</b>	<b>176</b>
6.2.1. Caracterización de microestructura tras la deformación por HPT .....	176
6.2.1.1. Caracterización de la microestructura por TEM convencional .....	176
6.2.2. Precipitación de fases tras la deformación por HPT y el tratamiento isotérmico .....	180
6.2.2.1. Caracterización de precipitados por FE-SEM .....	180
6.2.2.2. Análisis de la microestructura TEM convencional.....	183
6.2.2.3. Identificación de fases secundarias a través de STEM y SPED ...	184
6.2.2.3.1. <i>Análisis por STEM-EDS</i> .....	185
6.2.2.3.2. <i>Análisis por SPED</i> .....	187
6.2.2.3.2.1. <i>Análisis de fases por SPED en MTS1</i> .....	187
6.2.2.3.2.2. <i>Análisis de fases por SPED en MST5</i> .....	189
6.2.2.3.2.3. <i>Análisis de fases por SPED en MST10</i> .....	194
6.2.3. Resistencia a la corrosión.....	197
6.2.3.1. Método electroquímico .....	197
6.2.3.1.1. <i>Potencial a circuito abierto</i> .....	197
6.2.3.2. Polarización Potenciodinámica .....	198
<b>6.3. DISCUSIÓN .....</b>	<b>200</b>
6.3.1. Caracterización microestructural por SPED .....	200
6.3.1.1. Precipitación de la fase sigma y nitruros de cromo.....	201
6.3.1.2. Orientación cristalográfica.....	203
6.3.2. Influencia de la precipitación en el comportamiento de corrosión .....	203
<b>6.4. CONCLUSIONES .....</b>	<b>206</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>207</b>

<b>SECCIÓN 7. INFLUENCIA DE LOS PROCESOS TERMOQUÍMICOS SOBRE LA PRECIPITACIÓN DE FASES EN EL ACERO INOXIDABLE DÚPLEX Y SUPERDÚPLEX .....</b>	<b>211</b>
CONTENIDO.....	213
<b>7.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>215</b>
<b>7.2. RESULTADOS .....</b>	<b>216</b>
7.2.1. Proceso de Nitruración .....	216
7.2.1.1. Caracterización de la microestructura por FE-SEM .....	217
7.2.1.1.1. <i>Tratamiento isotérmico</i> .....	224
7.2.1.2. Análisis de la dureza .....	227
7.2.2. Proceso de Cementación .....	229
7.2.2.1. Caracterización de la microestructura por FE-SEM .....	229
7.2.2.1.1. <i>Tratamiento isotérmico</i> .....	232
7.2.2.1.1.1. <i>Caracterización de la microestructura por FE-SEM</i> .....	232
7.2.3. Comportamiento a corrosión .....	237
7.2.3.1. Ensayos potenciodinámicos .....	237
<b>7.3. DISCUSIÓN .....</b>	<b>241</b>
7.3.1. Proceso de Nitruración gaseosa.....	241
7.3.2. Proceso de Cementación por plasma.....	244
<b>7.4. CONCLUSIONES .....</b>	<b>246</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>247</b>
<b>SECCIÓN 8. CONCLUSIONES GENERALES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN .....</b>	<b>253</b>
<b>ANEXO I.....</b>	<b>259</b>
<b>ANEXO II.....</b>	<b>269</b>



## ABREVIACIONES

---

<b>ACOM</b>	Sistema automático de medida de la orientación cristalográfica
<b>BSE</b>	Electrones retrodispersados
<b>DSS</b>	Acero inoxidable dúplex
<b>E<sub>corr</sub></b>	Potencial de corrosión
<b>EBSD</b>	Difracción de electrones por retrodispersión
<b>ECAP</b>	Presado angular por canales iguales
<b>EDS</b>	Espectroscopia de energía dispersiva
<b>FE-SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo
<b>HAGB</b>	Límite de grano de ángulo grande
<b>HR-TEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
<b>HPT</b>	Torsión a alta presión
<b>i<sub>corr</sub></b>	Intensidad de corrosión
<b>IPF</b>	Figura de polo inversa
<b>j<sub>corr</sub></b>	Densidad de corrosión
<b>LAGB</b>	Límite de grano de ángulo pequeño
<b>NBD</b>	Difracción de nanohaz
<b>NS</b>	Nanoestructura
<b>OPC</b>	Potencial de circuito abierto
<b>PED</b>	Difracción de electrones por precesión

<b>PREN</b>	Número equivalente de resistencia a la picadura
<b>SAED</b>	Difracción de electrones de área seleccionada
<b>SDSS</b>	Acero inoxidable superdúplex
<b>SE</b>	Electrones Secundarios
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>SPD</b>	Deformación plástica severa
<b>SPED</b>	Barrido de difracción de electrones por precesión
<b>STEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión y barrido
<b>TEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión
<b>UFG</b>	Grano ultrafino
<b>XRD</b>	Difracción de rayos X
<b>ZAC</b>	Zona afectada por el calor
$\gamma$	Fase austenita
$\delta$	Fase ferrita delta
$\epsilon$	Deformación equivalente
$\sigma$	Fase sigma
$\chi$	Fase chi

## ABSTRACT

---

Duplex stainless steels (DSS) are characterized by their attractive properties of mechanical strength and corrosion resistance, due to the balanced microstructure of ferrite ( $\delta$ ) and austenite ( $\gamma$ ). However, they are susceptible to secondary phase precipitation during uncontrolled manufacturing processes or heat treatments. The formation of these phases, particularly sigma ( $\sigma$ ) phase, enriched in Cr and Mo, and intermetallic nitrides/carbides ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ), occurs in the range of 600°C and 900°C during different time. They are particularly investigated since they can decrease the mechanical properties and corrosion resistance of the material, depending on their amount in the microstructure.

Unlike the conventional processes that are carried out to obtain these steels, severe plastic deformation process (SPD) by high-pressure torsion (HPT) provides extraordinary mechanical properties to the material due the obtained nanostructure, maintaining to a certain point its initial dimensions. Obtaining an ultra-fine grain microstructure or nanostructure entails internal changes from the thermodynamic point of view, an increase in internal energy due to the increments of grain boundaries. Consequently, the precipitation of the secondary phases would be altered.

On the other hand, the introduction of interstitial elements from the surface to the inner part of the material by diffusion, mainly by thermochemical methods, such as nitriding or carburizing, can influence the formation of the undesirable phases. Consequently, the precipitation in the microstructure is affected and it is opportune to determine the influences of these modifications.

The current thesis proposes the study and microstructural analysis of duplex stainless steel UNS S32205 and superduplex stainless steel UNS S32750 after being deformed by high-pressure torsion. A comparison between the annealed materials and the deformed materials is carried out to see the influence of the mechanical process on the evolution of secondary phase precipitation.



The characterization of the different phases has been realized by using Scanning Electron Microscope - SEM, as well as the Electron Backscatter Diffraction – EBSD technique to determine the distribution of the phases and their crystalline orientation. In addition, Transmission Electron Microscope - TEM and the Precession Electron Diffraction - PED technique as a high-resolution techniques have been used for a better interpretation of the secondary phases. The use of the Automatic Crystal Orientation Measurements – ACOM method has been required after observing the limitation of EBSD for the distribution and crystalline orientation determination of the nanostructured samples, being deformed by HPT. The improvement in mechanical properties has been determined by microhardness tests and the influence of the secondary phases has been analysed on the general corrosion behaviour of the materials.

The results shows that the precipitation in both duplex and superduplex stainless steel is basically of sigma phase ( $\sigma$ ) and of chromium nitrides ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ), observed after an isothermal treatment after the severe plastic deformation. The increase in shear deformation causes a nanostructure and after an isothermal treatment, the secondary phases increase considerably in quantity, especially in the superduplex stainless steel. This contributes to the increase in the hardness of the material due to the phenomenon of aging by deformation, compared to the same material without having been deformed by HPT. In both cases, precipitation is considered as an invariant transformation, where sigma phase is a product of a solid-state initial phase with different crystalline structure. The general corrosion behaviour of both stainless steels is not deteriorated and it shows stable passivation due to the nanostructuring of the materials.

Nitriding and carburizing as thermochemical processes considerably influence the increase in sigma phase precipitation, without significantly altering the corrosion behaviour.

## RESUM

---

Els diferents graus d'acers inoxidables dúplex (DSS) es caracteritzen per les seves atractives propietats de resistència mecànica i resistència a la corrosió, degut a la seva microestructura equilibrada de ferrita ( $\delta$ ) i austenita ( $\gamma$ ). No obstant això, són susceptibles a la precipitació de fases secundàries quan no es controlen els processos de fabricació o de processament en el moment de la seva instal·lació. La formació d'aquestes fases, particularment fase sigma ( $\sigma$ ) enriquida en Cr i Mo i nitrurs/carburs metàl·lics ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ), es produeix en el rang de temperatures d'entre 600°C i 900°C al llarg d'un període de temps. Són particularment investigades ja que poden perjudicar les propietats mecàniques i la resistència a la corrosió del material, depenent de la seva quantitat en la microestructura.

A diferència dels processos convencionals que es duen a terme per a l'obtenció d'aquests acers, el procés de deformació plàstica severa (SPD) - torsió a alta pressió (HPT) ofereix la possibilitat d'aportar propietats mecàniques extraordinàries al material, a conseqüència de la nanoestructuració obtinguda, mantenint fins a cert punt les seves dimensions inicials. L'obtenció d'una microestructura de gra ultrafí o nanoestructura comporta a canvis interns des del punt de vista termodinàmic, un augment de l'energia interna degut a un increment de límits de gra. Per consegüent, la precipitació de les fases secundàries es veuria afectada en cert mode.

D'altra banda, l'aportació d'elements intersticials des de la superfície cap a l'interior del material, pel procés de difusió, mitjançant mètodes termoquímics, com la nitruració o carburació, es realitza generalment per millorar les propietats teriològiques dels materials sota estudi. No obstant, des del punt termodinàmic, la introducció dels elements C i/o N per difusió pot tenir influència sobre la formació de fases secundàries. Aquests elements són els principals per a la formació de fases intermetàliques com ara els carburants i/o nitrurs metàl·lics. Per consegüent, la precipitació en general en la microestructura resulta ser afectada i és convenient determinar les conseqüències d'aquestes modificacions.

En la present tesi es proposa l'estudi i l'anàlisi microestructural de l'acer inoxidable dúplex UNS S32205 i superdúplex UNS S32750 després de ser deformats

per torsió a alta pressió. Es realitza una comparativa entre el material recuit i el material deformat per veure la influència del procés mecànic sobre l'evolució de la precipitació de fases. A més, s'analitza la microestructura tractada termoquímicament mitjançant el procés de nitruració i el de carburació amb el mateix objectiu.

La caracterització de les diferents fases es realitza mitjançant la utilització del microscopi electrònic de rastreig (*Scanning Electron Microscope - SEM*), així com la tècnica de dispersió d'electrons retrodispersats (*Electron Backscatter Diffraction - EBSD*) per determinar la distribució de les fases i la seva orientació cristal·lina. A més, mitjançant la microscòpia electrònica de transmissió (*Transmission Electron Microscope - TEM*) i la tècnica de difracció d'electrons per precessió (*Precession Electron Diffraction - PED*) es realitza una millor interpretació de les fases secundàries degut a la major resolució i informació cristal·lina obtinguda pel equip. S'utilitza el sistema automàtic de mesura de l'orientació cristal·lina (*Automatic Crystal Orientation Measurements - ACOM*) després d'observar la limitació de la tècnica EBSD per a la determinació de la distribució i orientació cristal·lina de les mostres nanoestructurades, sent deformades per HPT. La millora de les propietats mecàniques es determina mitjançant assajos de microduresa i la influència de la precipitació s'analitza en el comportament general a la corrosió.

Els resultats mostren que la precipitació de les fases secundàries, tant en l'acer inoxidable dúplex com en el superdúplex és bàsicament de fase sigma ( $\sigma$ ) i de nitrurs de crom ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ), que s'observa després d'un tractament isotèrmic posterior a la deformació plàstica severa. L'augment de la deformació per cisallament provoca una nanoestructura i després del tractament isotèrmic, les fases secundàries augmenten considerablement la seva quantitat, sobretot en l'acer inoxidable superdúplex. Això contribueix al increment de duresa del material degut al fenomen d'envelliment per deformació, en comparació al mateix material sense haver estat deformat per HPT. En ambdós casos es considera que la precipitació és una transformació invariable, on la fase sigma és un producte d'una fase inicial en estat sòlid amb distinta estructura cristal·lina.

El comportament a la corrosió general de l'acer inoxidable dúplex i superdúplex no es afectat excessivament, i mostra una passivació estable degut a la nanoestructuració dels materials.

La nitruració i carburació com a processos termoquímics influeixen considerablement en l'augment de la precipitació de fase sigma, sense alterar significativament el comportament a la corrosió.



## RESUMEN

---

Los diferentes grados de aceros inoxidables dúplex (DSS) se caracterizan por sus atractivas propiedades de resistencia mecánica y resistencia a la corrosión, debido a su microestructura equilibrada de ferrita ( $\delta$ ) y austenita ( $\gamma$ ). Sin embargo, son susceptibles a la precipitación de fases secundarias cuando no se controlan los procesos de fabricación y/o de procesamiento durante su instalación. La formación de estas fases, particularmente fase sigma ( $\sigma$ ) enriquecida en Cr y Mo y nitruros/carburos metálicos ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ), se produce en el rango de temperaturas de entre 600°C y 900°C a lo largo de un periodo de tiempo. Son particularmente investigadas ya que pueden perjudicar las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión del material, dependiendo de su cantidad en la microestructura del material.

A diferencia de los procesos convencionales que se llevan a cabo para la obtención de estos aceros, el proceso de deformación plástica severa (SPD) - torsión a alta presión (HPT) ofrece la posibilidad de aportar propiedades mecánicas extraordinarias al material a consecuencia de la nanoestructuración obtenida, manteniendo hasta cierto modo sus dimensiones iniciales. La obtención de una microestructura de grano ultrafino o nanoestructura conlleva cambios internos desde el punto de vista termodinámico, un aumento de la energía interna debido al incremento de límites de grano. Por consiguiente, la precipitación de las fases secundarias se vería afectado en cierto modo.

Por otro lado, la aportación de elementos intersticiales desde la superficie hacia el interior del material, por el proceso de difusión, mediante métodos termoquímicos como la nitruración o cementación, se aplican generalmente para mejorar las propiedades tribológicas de los materiales bajo estudio. Sin embargo, desde el punto de vista termodinámico, la introducción de los elementos de C y/o N por difusión, puede tener influencia sobre la formación de las fases secundarias. Estos elementos son los principales para la formación de fases intermetálicas como carburos y/o nitruros metálicos. Por consiguiente, la precipitación en general en la microestructura resulta ser afectada y es oportuno determinar las consecuencias de estas modificaciones.

En la presente tesis se propone el estudio y análisis microestructural del acero inoxidable dúplex UNS S32205 y superdúplex UNS S32750 después de ser deformados por torsión a alta presión. Se realiza una comparativa entre el material recocido y el material deformado para ver la influencia del proceso mecánico sobre la evolución de la precipitación de fases. Además, se analiza la microestructura tratada termoquímicamente mediante el proceso de nitruración y el de carburación con el fin mismo objetivo.

La caracterización de las distintas fases se realiza mediante la utilización del microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope* – SEM), así como la difracción de electrones retrodispersados (*Electron Backscatter Diffraction* – EBSD) para determinar la distribución de las fases y su orientación cristalina. Además, mediante la microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscope* – TEM) y la técnica de difracción de electrones por precesión (*Precession Electron Diffraction* – PED) se realiza una mejor interpretación de las fases secundarias debido a la mayor resolución e información cristalográfica obtenida por los equipos. Se utiliza el sistema automático de medida de la orientación cristalina (*Automatic Crystal Orientation Measurements* – ACOM) tras observar la limitación de la técnica EBSD para la determinación de la distribución y orientación cristalina de fases en las muestras nanoestructuradas, siendo deformadas por HPT. La mejora de las propiedades mecánicas se determina mediante ensayos de microdureza y la influencia de la precipitación se analiza en el comportamiento general a la corrosión.

Los resultados muestran que la precipitación de las fases secundarias tanto en el acero inoxidable dúplex como en el superdúplex es básicamente de la fase sigma ( $\sigma$ ) y de nitruros de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ), observada tras un tratamiento isotérmico posterior a la deformación plástica severa. El aumento de la deformación por cizallamiento provoca una nanoestructura y tras el tratamiento isotérmico, las fases secundarias aumentan considerablemente su cantidad, sobretodo en el acero inoxidable superdúplex. Esto contribuye al aumento en la dureza del material debido al fenómeno de envejecimiento por deformación, en comparación al mismo material sin haber sido deformado por HPT. En ambos casos se considera que la precipitación es una transformación invariante, donde la fase sigma es un producto de una fase inicial en estado sólido con distinta estructura cristalina.

El comportamiento a la corrosión general del acero inoxidable dúplex y superdúplex no empeora excesivamente, y muestra una pasivación estable debido a la nanoestructuración de los materiales.

La nitruración y cementación como procesos termoquímicos influyen considerablemente en el aumento de la precipitación de fase sigma, sin alterar significativamente el comportamiento a la corrosión.





## SECCIÓN 1. INTRODUCCIÓN

---



Los aceros inoxidable dúplex (DSS, por sus siglas en inglés - *Duplex Stainless Steel*) son ampliamente reconocidos por sus excelentes propiedades mecánicas y químicas. La tenacidad, la resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión son las propiedades que los convierten considerablemente atractivos.

Principalmente, los aceros inoxidable dúplex se diferencian del resto de aceros inoxidable por su composición y microestructura. Como bien indica su nombre, se trata de una microestructura doble que contiene una matriz de ferrita delta ( $\delta$ ) en la que se distribuye la fase austenita ( $\gamma$ ). Por lo tanto, la combinación de la resistencia mecánica y tenacidad de la ferrita y de la resistencia a la corrosión y ductilidad de la austenita conlleva a unas excelentes propiedades requeridas en muchos ámbitos industriales.

Desde el punto de vista de la economía industrial, los aceros inoxidable dúplex han sido continuamente desarrollados debido a la relación de propiedades y bajo coste en comparación a los aceros inoxidable austeníticos. Así se reduce el contenido en níquel, aunque se incrementa la cantidad de magnesio y nitrógeno para mantener las propiedades mecánicas. El alto precio del níquel es una de las razones por las que se han ido substituyendo los aceros inoxidable austeníticos con los aceros inoxidable dúplex. Además, se han ido investigando y desarrollando diferentes grados de aceros inoxidable dúplex, entre los que se encuentra el acero inoxidable dúplex esbelto o también llamado ajustado (*Lean Duplex Stainless Steel*), diferenciándose de los demás por el ajustado contenido en Ni y Mn.

Debido al gran desarrollo y la amplia gama de aplicaciones, los aceros inoxidable dúplex se consideran unos de los más demandados por encima de los aceros inoxidable ferríticos y austeníticos. Son aprobados como una nueva solución para ambientes corrosivos en muchos ámbitos. Tanques de almacenamiento en la industria del papel y la alimentaria, tuberías y tanques químicos, intercambiadores de calor en la industria del petróleo y el gas, diferentes infraestructuras y componentes en la industria marina son sólo algunos de los ejemplos en los que el acero inoxidable dúplex es eficazmente utilizado. Además, su soldabilidad, su excelente resistencia a ambientes agresivos y plasticidad ha permitido que este sea un buen candidato para novedosas aplicaciones, en las que la fabricación de piezas se lleva a cabo mediante la tecnología de manufactura aditiva.

Sin embargo, existen algunos inconvenientes y problemas técnicos que surgen en su fabricación y procesado, debidos a características metalúrgicas del acero inoxidable dúplex que requieren ser considerados en determinadas circunstancias. Los elementos de aleación en el acero inoxidable dúplex conllevan a la formación de diversas fases intermetálicas, carburos y nitruros metálicos que se pueden formar durante las etapas de fabricación, por ejemplo, en la fundición, trabajos en caliente o tratamientos térmicos posteriores del acero. Estas fases secundarias en muchas ocasiones son indeseables, ya que pueden perjudicar seriamente el funcionamiento del acero inoxidable dúplex. Por ejemplo, se pueden deteriorar las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión. Para prevenir accidentes indeseables, es necesaria la investigación sobre su formación y evolución y sobretodo controlar su formación durante los procesos industriales de fabricación y tratamientos posteriores.

El principal problema es el rango de temperatura en el que el acero inoxidable dúplex puede mantener su microestructura de aproximadamente 50%-50% ferrita-austenita y, por consiguiente, sus propiedades previstas. En el rango de temperaturas de entre 600°C y 900°C se producen transformaciones en la microestructura favoreciendo la formación de las fases secundarias.

Con el fin de controlar la formación de las fases indeseables, es muy importante considerar la temperatura y tiempo de los tratamientos térmicos, por ejemplo, el recocido; la temperatura de trabajo de los procesos posteriores que se realicen, por ejemplo, los procesos de soldadura; y la temperatura a la que estará en funcionamiento el acero inoxidable dúplex. Sin embargo, en muchas ocasiones es inevitable la precipitación de fases secundarias. Asimismo, el control de la cantidad de fases formadas puede ser poco práctico desde el punto de vista industrial.

En resumen, los aceros inoxidables dúplex son buenos candidatos para muchas aplicaciones y sustitutos de los aceros inoxidables austeníticos en muchas ocasiones, debido a la relación de propiedades mecánicas y corrosivas-coste, siempre y cuando se controle la precipitación de fases secundarias perjudiciales.

## SECCIÓN 2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

---



# CONTENIDO

---

<b>2.1. FALTA DE CONOCIMIENTO.....</b>	<b>33</b>
<b>2.2. OBJETIVOS.....</b>	<b>33</b>
2.2.1. Objetivos específicos.....	35
2.2.1.1. Método de deformación severa plástica .....	35
2.2.1.2. Método de difusión superficial termoquímico.....	36
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>37</b>





## 2.1. FALTA DE CONOCIMIENTO

---

La demanda mundial de aceros inoxidables de alto rendimiento, como lo son los aceros inoxidables dúplex, seguirá aumentando a lo largo de los próximos años, ya que tienen un impacto medioambiental y económico significativo. Por ejemplo, a pesar del auge de las energías renovables y otras fuentes de energía que están siendo implementadas continuamente, las industrias del petróleo y el gas todavía tendrán que buscar materiales para los reservorios con complejidades tanto geológicamente desafiantes como operativas. Así mismo, en plantas nucleares, el diseño de reactores se encuentra actualmente bajo investigación con el objetivo de explorar, entre otras soluciones, el control de la evolución de la microestructura del acero, principalmente el control de formación de nuevas fases de crucial importancia [1], [2]. Para satisfacer estas demandas y muchas otras en la ingeniería química, estructuras y plantas en medio del mar, se seguirán utilizando aceros inoxidables dúplex ya que proporcionan la mejor relación de propiedades - coste. La combinación de la fase de ferrita y austenita en igual proporción satisface el aumento de la resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión que no se puede encontrar solo en aceros inoxidables ferríticos o austeníticos. Por otro lado, en vista a las exigentes aplicaciones de materiales avanzados con ciertas propiedades, por ejemplo, en áreas como la industria médica, la de transporte, aeroespacial y energética, existe una gran necesidad de diseñar y mejorar, fundamentalmente, las propiedades de resistencia y ductilidad de los aceros inoxidables dúplex.

Así, en los últimos años ha surgido el interés y la necesidad de comprender la relación de la microestructura con los tratamientos de precipitación de los DSS. La mayoría de los estudios consideran la microestructura del acero después de procesos de deformación convencionales, después de etapas de procesos industriales y tratamientos térmicos sin considerar otro tipo de procesado no convencional. Sin embargo, debido al gran interés en modificar las propiedades mecánicas del material, se han aplicado varios métodos para obtener materiales nanoestructurados, de grano ultrafino (UFG) y nanocristalinos (NC), como es el caso de la aplicación de deformación plástica severa (SPD). La torsión a alta presión (HPT) es uno de los

procesos más comunes de las tecnologías SPD para obtener propiedades mecánicas drásticamente mejoradas. A pesar de la deformación extrema inducida al material (en el orden de gigapascales), sus dimensiones permanecen prácticamente iguales. Debido a los resultados satisfactorios obtenidos, cada vez más se aplican procesos mecánicos de deformación plástica severa sobre aceros inoxidable. Se ha publicado una cantidad significativa de investigación sobre el efecto de la HPT en materiales puros o de baja aleación, en metales no férricos, como en aleaciones de aluminio, en aleaciones de magnesio y especialmente en aleaciones de cobre [3]–[8]. También se ha estudiado el efecto de la deformación sobre la microestructura del acero inoxidable dúplex [9]–[13]. Sin embargo, no se ha correlacionado esta deformación severa con la influencia sobre la precipitación de fases secundarias. Por ejemplo, la fase sigma, que presenta efectos perjudiciales significativos sobre la resistencia a la corrosión, la resistencia a la fractura y la ductilidad del acero se ha investigado ampliamente. Su nucleación y crecimiento dentro de la microestructura del acero inoxidable dúplex, así como su efecto sobre la evolución y propiedades microestructurales, han sido objeto de estudio durante bastantes años [14]–[18]. Por eso, es de gran interés investigar cómo la deformación plástica severa mediante HPT, que da lugar a microestructuras de UFG y nanoestructuras por la creación de dislocaciones, maclas y bandas de deformación, influye en la precipitación de estas fases secundarias.

Aunque es bien conocido que un incremento de límites de grano se produce con la disminución del tamaño de grano y con este hecho, aumentan los lugares más favorecidos termodinámicamente para la precipitación de fases, un estudio más detallado de SPD en aceros inoxidables dúplex implicará conocer con profundidad la localización de las diferentes fases. Los límites de fase también pueden verse como lugar de almacenamiento de las dislocaciones y por tanto como la barrera al movimiento de los defectos. Todavía, no se ha correlacionado la composición, la microestructura y las propiedades del material con el mecanismo de deformación y precipitación de fases secundarias, lo cual es esencial para optimizar el diseño de estos aceros inoxidables dúplex.

Tampoco se ha encontrado ningún estudio sobre la influencia de un proceso superficial termoquímico, el cual promueve el aumento de propiedades superficiales mediante difusión de elementos (favorables para la formación de algunas fases secundarias) como nitrógeno o carbono, sobre la precipitación de estas fases. Con

todas estas premisas, se podría obtener una imagen comparativa respecto al impacto mecánico de métodos SPD con el mismo propósito.

## 2.2. OBJETIVOS

---

Entre los objetivos de este trabajo de tesis, el principal sería el estudio en profundidad de los efectos que provocan algunos procesos de deformación plástica severa, especialmente el proceso de torsión a alta presión, HPT, sobre la precipitación de fases secundarias en aceros inoxidable dúplex, mediante microscopía electrónica de alta resolución. Es un gran reto controlar la formación de fases secundarias que deterioran las propiedades mecánicas y químicas del material, así como minimizar las transformaciones que puede haber durante y posteriormente a la deformación plástica severa.

Por otro lado, también es uno de los objetivos analizar la influencia de algunos tratamientos superficiales termoquímicos sobre la precipitación de las fases secundarias y su efecto sobre las propiedades de resistencia a la corrosión de los aceros dúplex y superdúplex.

### 2.2.1. Objetivos específicos

#### 2.2.1.1 Método de deformación plástica severa

- Estudio de la microestructura del acero inoxidable dúplex y superdúplex mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido después de la deformación plástica severa.
- Precipitación de fases secundarias en los DSS y SDSS a una temperatura y tiempo determinados después del proceso de HPT.
- Análisis microestructural de las fases de precipitación en los DSS y SDSS por EBSD.
- Identificación de fases y orientaciones cristalográficas comparando los patrones de difracción de electrones experimentales con simulados, mediante la difracción de electrones por precesión (PED).
- Correlación de las propiedades mecánicas antes y después de la precipitación de fases mediante ensayos de microdureza y análisis del comportamiento a la corrosión general después de la deformación por HPT.

### *2.2.1.2. Método de difusión superficial termoquímico:*

- Nitruración y Carburación de los DSS y SDSS.
- Estudio de la microestructura del acero inoxidable dúplex y superdúplex mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido después de los tratamientos.
- Precipitación de fases secundarias en los DSS y SDSS a una temperatura y tiempo determinados después de los tratamientos.
- Análisis de las propiedades de corrosión de los materiales tratados mediante ensayos potenciodinámicos.

## REFERENCIAS

---

- [1] B. Yang, Y. Chen, Y. Zhou, Y. Wu, and H. Zhu, "Evaluation of Pitting Corrosion in Duplex Stainless Steel Fe20Cr9ni for Nuclear Power Application," *Acta Mater.*, vol. 197, pp. 172-183, 2020.
- [2] W. Cao, J. Xin, W. Ding, C. Wang, M. Zheng, and Q. Huang, "Phase transformations in reduced-activation duplex alloy Fe52Mn30Cr18 under isothermal heat treatment," *Fusion Eng. Des.*, vol. 147, p. 111249, Oct. 2019.
- [3] F. Javadzadeh Kalahroudi, H. Koohdar, H. R. Jafarian, Y. Haung, T. G. Langdon, and M. Nili-Ahmadabadi, "On the microstructure and mechanical properties of an Fe-10Ni-7Mn martensitic steel processed by high-pressure torsion," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 749, pp. 27–34, Mar. 2019.
- [4] Y. Cao, M. Kawasaki, Y. B. Wang, N. Alhajeri, X. Z. Liao, W. L. Zheng, S. P. Ringer, Y. T. Zhu and T. G. Langodn, "Unusual macroscopic shearing patterns observed in metals processed by high-pressure torsion," *J. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 17, pp. 4545–4553, Sep. 2010.
- [5] G. Sakai, K. Nakamura, Z. Horita, and T. G. Langdon, "Application of high pressure torsion to bulk samples," in *Materials Science Forum*, 2006, vol. 503–504, pp. 391–396.
- [6] W. Wu, M. Song, Ni. Song, Wu, J. Wang, L. Yong, B. Liu, X. Liao. "Dual mechanisms of grain refinement in a FeCoCrNi highentropy alloy processed by highpressure torsion," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. March, pp. 1–13, 2017.
- [7] Y. Cao, S. Ni, X. Liao, M. Song, and Y. Zhu, "Structural evolutions of metallic materials processed by severe plastic deformation," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 133, no. May, pp. 1–59, Nov. 2018.
- [8] Y. Estrin, R. Kulagin, and Y. Beygelzimer, "Think Big, Manufacture Small: Microfabrication on a Desktop by Severe Plastic Deformation," *Mater. Today*, no. January, 2018.
- [9] Y. Cao, Y. B. Wang, X. H. An, X. Z. Liao, M. Kawasaki, S. P. Ringer, T. G. Langdon, Y. T. Zhu. "Concurrent microstructural evolution of ferrite and

- austenite in a duplex stainless steel processed by high-pressure torsion,” *Acta Mater.*, vol. 63, pp. 16–29, 2014.
- [10] P. Maj, B. Adamczyk-Cieślak, J. Mizera, W. Pachla, and K. J. Kurzydłowski, “Microstructure and mechanical properties of duplex stainless steel subjected to hydrostatic extrusion,” *Mater. Charact.*, vol. 93, pp. 110–118, Jul. 2014.
- [11] Y. Huang, M. Kawasaki, and T. G. Langdon, “An evaluation of the shearing patterns introduced by different anvil alignments in high-pressure torsion,” *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 8, pp. 3146–3157, 2014.
- [12] J. Zdunek, P. Maj, M. Kulczyk, and J. Mizera, “Texture, residual stresses and mechanical properties analysis in the commercial 1.4462 duplex stainless steel subjected to hydrostatic extrusion,” *Arch. Civ. Mech. Eng.*, vol. 19, no. 2, pp. 525–534, 2019.
- [13] P. Maj, B. Adamczyk-Cieslak, J. Nowicki, J. Mizera, and M. Kulczyk, “Precipitation and mechanical properties of UNS 2205 duplex steel subjected to hydrostatic extrusion after heat treatment,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 734, no. March, pp. 85–92, 2018.
- [14] R. O. Sousa, P. Lacerda, P. J. Ferreira, and L. M. M. Ribeiro, “On the Precipitation of Sigma and Chi Phases in a Cast Super Duplex Stainless Steel,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 50, no. 10, pp. 4758–4778, 2019.
- [15] K. N. Adhe, V. Kain, K. Madangopal, and H. S. Gadiyar, “Influence of sigma-phase formation on the localized corrosion behavior of a duplex stainless steel,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 5, no. 4, pp. 500–506, Aug. 1996.
- [16] D. A. Cavalcanti, P. V. Muterlle, and G. Reinke, “Effect of sigma phase precipitated at 850 °C on corrosion behaviour of UNS S82441 duplex stainless steel,” *Rev. Mater.*, vol. 24, no. 3, 2019.
- [17] M. Martins and L. C. Casteletti, “Sigma phase morphologies in cast and aged super duplex stainless steel,” *Mater. Charact.*, vol. 60, no. 8, pp. 792–795, Aug. 2009.
- [18] V. Hosseini, L. Karlsson, S. Wessman, and N. Fuertes, “Effect of Sigma Phase

Morphology on the Degradation of Properties in a Super Duplex Stainless Steel,”  
*Materials (Basel)*., vol. 11, no. 6, pp. 933-953, Jun. 2018.





## SECCIÓN 3. ESTADO DEL ARTE

---



# CONTENIDO

---

<b>3.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>45</b>
3.1.1. Historia del Acero Inoxidable Dúplex.....	45
3.1.2. Producción del acero inoxidable dúplex .....	45
3.1.2.1. Tratamiento de solubilización .....	47
<b>3.2. METALURGIA DE LOS ACEROS INOXIDABLES DÚPLEX.....</b>	<b>48</b>
3.2.1. Composición y clasificación.....	48
3.2.2. Metalurgia física y transformación de fases .....	51
3.2.2.1. Fases Secundarias .....	54
3.2.2.1.1. Fase Sigma.....	55
3.2.2.1.2. Fase Chi .....	57
3.2.2.1.3. Nitruros de cromo .....	57
3.2.2.1.4. Carburos de cromo .....	57
3.2.2.1.5. Descomposición de la ferrita delta.....	58
3.2.2.1.6. Fase R .....	58
3.2.2.1.7. Otras .....	59
<b>3.3. PROPIEDADES MECÁNICAS DEL ACERO INOXIDABLE DÚPLEX .....</b>	<b>59</b>
3.3.1. Deformación plástica severa (SPD) .....	61
3.3.1.1. Torsión a alta presión (HPT) .....	62
3.3.1.2. Prensado angular por canales iguales (ECAP).....	64
3.3.2. Mecanismos de deformación en nanoestructuras.....	66
3.3.2.1. Mecanismo de deslizamiento de dislocaciones .....	66
3.3.2.2. Mecanismo de deformación por maclas.....	68
<b>3.4. TRATAMIENTO SUPERFICIAL TERMOQUÍMICO .....</b>	<b>70</b>
3.4.1. Nitruración .....	70
3.4.1.1. Nitruración gaseosa .....	71
3.4.1.2. Nitruración por plasma .....	72
3.4.2. Carburación .....	72
3.4.2.1. Carburación gaseosa .....	73
3.4.2.2. Carburación por plasma .....	74
3.4.3. Nitrocarburación .....	74
<b>3.5. PROPIEDADES QUÍMICAS: RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LOS ACEROS INOXIDABLES DÚPLEX.....</b>	<b>75</b>
3.5.1. Corrosión general .....	75

3.5.1.1. Corrosión por aireación diferencial.....	76
3.5.1.2. Corrosión por picadura.....	76
3.5.2. Métodos para predecir el comportamiento del material.....	77
3.5.2.1. Polarización potenciodinámica.....	78
3.5.2.2. Temperatura crítica por picadura (CPT).....	80
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>81</b>

## 3.1. INTRODUCCIÓN

---

En este capítulo, se presentará el estado del arte sobre el DSS, en qué consiste la microestructura de los aceros inoxidable dúplex y cómo se clasifican según las posibles variaciones en la composición química. Además, se intentarán exponer, desde el punto de vista metalúrgico y termodinámico, las transformaciones de fase que puedan ocurrir en la microestructura del acero inoxidable dúplex, la brecha de conocimiento con respecto a la deformación mecánica y transformación termoquímica del material y sus efectos e influencia sobre las fases de precipitación en la microestructura.

### 3.1.1. Historia del Acero Inoxidable Dúplex

Los aceros inoxidable dúplex fueron reconocidos como tal en los años 30, cuando fueron fabricados por primera vez en Reino Unido y Alemania. Se definen como aceros inoxidable los que contienen la estructura de dos fases, mayoritariamente en cantidades equivalentes. Así se trata, básicamente, de la aleación ferrítica/austenítica determinada en los diagramas ternarios Fe-Cr-Ni y posteriormente cuaternarios Fe-Cr-Ni-Mo que fueron mencionados en el año 1927. El primer producto comercializado con composición aproximada de 25% Cr – 5% Ni (grado 453S) fue en los siguientes años, 1932-1933, para aplicaciones que incluyeron autoclaves para la producción de pólvora y válvulas para la producción de pulpa de sulfito, como piezas de fundición [1].

Posteriormente, estas aleaciones fueron sometidas en medios agresivos para ver su comportamiento frente a la corrosión. Se hicieron diferentes modificaciones, por ejemplo, se observó que mediante la adición de elementos como el cobre y con una cantidad proporcional de las dos fases (ferrítica y austenítica) resultaba una mejor resistencia a la corrosión bajo tensión. A partir de ahí se hicieron muchas patentes y se llevó a cabo la comercialización del acero inoxidable dúplex.

En los años 70, con el problema de escasez del níquel, el coste del acero inoxidable austenítico se incrementó drásticamente. La elevada demanda de aceros inoxidable resistentes a ambientes altamente corrosivos, como por ejemplo en industrias petroquímicas e instalaciones en medio del mar, en aquel momento, hizo que se acelerara la producción del dúplex. Se mejoraron los procesos de conformado

en caliente, especialmente la laminación del material, dando lugar a la producción de gran cantidad de este acero en forma de bobinas y planchas.

Sin embargo, se empezaron a observar algunos problemas relacionados con la precipitación de carburos en los límites de grano y a la vez la sensibilización a la corrosión intergranular. En primer lugar, se observó que después de soldar el material, la zona afectada por el calor era casi completamente ferrítica. Teniendo en cuenta la baja solubilidad del carbono y nitrógeno en la ferrita, la precipitación de carburos y nitruros se produce en los límites de grano, causando así la sensibilización de la ferrita por el agotamiento local del cromo. Esto fue investigado posteriormente y se creía que era debido a la alta relación Cr/Ni equivalente en la microestructura. Para enfrentar esta situación, se empezaron a añadir más cantidades de Ni y N, como estabilizantes de la austenita, y así conseguir un equilibrio de la relación Cr/Ni. Posteriormente se observaron mejoras significativas en cuanto a la corrosión intergranular. Con los años, también mejoraron las técnicas del proceso de producción, con la introducción del vacío y además con los métodos de descarburación se dio lugar a un mayor control de la composición del acero. De esta manera se observó que mejoraba la estabilización de la ferrita y de la austenita con la adición del nitrógeno, así como mediante los tratamientos térmicos posteriores al temple, se proporcionaban mejor resistencia a la corrosión, mayor ductilidad y tenacidad, y mejor estabilidad de la estructura a altas temperaturas (como, por ejemplo, la zona afectada por el calor durante procesos de soldadura (ZAC)).

### 3.1.2. Producción del acero inoxidable dúplex

Actualmente, el proceso habitual de producción de acero inoxidable dúplex se efectúa en varias etapas. En primer lugar, se realiza la fundición en hornos de arco eléctrico seguido del ajuste de los elementos y la composición química del acero. Después se lleva a cabo la colada del material en lingotes siendo estos los primeros productos de la fundición. Para la obtención de propiedades mecánicas mejoradas se realizan posteriormente diferentes trabajos en caliente como laminación, forjado o trabajos en frío con subsecuentes tratamientos térmicos. Finalmente, los productos obtenidos deberían de cumplir con las propiedades mecánicas, de resistencia a la corrosión, maquinabilidad y soldabilidad que están relacionadas con la microestructura y composición química del material. Para productos y piezas requeridas según qué aplicación seguirían los procesos de rectificación y soldadura y

uniones que acaban dando la forma requerida del material, así como, variación de las propiedades según los procesos de deformación y tratamientos térmicos posteriores.

### 3.1.2.1. *Tratamiento de solubilización*

Después del proceso de fundición, como ya se mencionó, la ratio de ferrita-austenita del material obtenido, generalmente, depende de la composición química y el tratamiento térmico realizado durante la etapa de fabricación. Sin embargo, pueden suceder transformaciones como la precipitación de fases secundarias que suelen aparecer en la fase de ferrita, provocando deterioros en el material. Estas podrían ser debidas a las velocidades de enfriamiento no controladas, por ejemplo. El tratamiento de solubilización también llamado recocido, posterior a los procesos de fabricación, es útil para disolver estas fases secundarias que se podrían haber formado, aunque sean en poca cantidad. Por consiguiente, es importante la selección de la temperatura de recocido adecuada para eliminarlas y el posterior enfriamiento rápido, con tal de evitar la reprecipitación. Así, con el tratamiento de solubilización se obtiene una microestructura homogénea de fases 50%austenita-50%ferrita, aproximadamente y propiedades de resistencia mecánica y de corrosión según la composición del material, siempre y cuando se realiza controladamente [2].

La temperatura para el proceso de solubilización se selecciona según la composición del acero inoxidable, pues los elementos que estabilizan la formación de las fases secundarias también influyen en la selección de la temperatura para el recocido. La normativa ASTM A995/995M [3] especifica la temperatura de tratamiento según el grado del acero inoxidable dúplex de fundición. La Tabla 3. 1 muestra la traducción de las especificaciones.

Tabla 3. 1. Especificaciones para los tratamientos térmicos según el grado del acero inoxidable dúplex de fundición, según la normativa ASTM A995/995M.

<b>Grado</b>	<b>Tratamiento térmico</b>
1B	<i>Calentar a 1900°F [1040°C] como mínimo, mantener el tiempo suficiente para calentar la fundición uniformemente a la temperatura, templar en agua o enfriar rápidamente por otros medios.</i>
2A	<i>Calentar a 2050°F [1120°C] como mínimo, mantener el tiempo suficiente para calentar la fundición uniformemente a la temperatura, templar en agua o enfriar rápidamente por otros medios.</i>



3A	<i>Calentar a 1950°F [1070°C] como mínimo, mantener el tiempo suficiente para calentar la fundición uniformemente a la temperatura, templar en agua o enfriar rápidamente por otros medios.</i>
4A	<i>Calentar a 2050°F [1120°C] como mínimo, mantener el tiempo suficiente para calentar la fundición uniformemente a la temperatura, y templar en agua o la fundición puede enfriarse en horno hasta 1850°F [1010°C] como mínimo, mantener durante 15 min como mínimo y templar en agua.</i>
5A	<i>Calentar a 2050°F [1120°C] como mínimo, mantener el tiempo suficiente para calentar la fundición uniformemente a la temperatura, enfriar en horno hasta 1910°F [1045°C] como mínimo, templar en agua enfriar rápidamente por otros medios.</i>
6A	<i>Calentar a 2010°F [1100°C] como mínimo, mantener el tiempo suficiente para calentar la fundición uniformemente a la temperatura, templar en agua o enfriar rápidamente por otros medios.</i>
7A	<i>Calentar a 2065°F [1130°C] como mínimo, mantener el tiempo suficiente para calentar la fundición uniformemente a la temperatura, enfriar en horno hasta 1940°F [1060°C] como mínimo, templar en agua o enfriar rápidamente por otros medios.</i>

## 3.2. METALURGIA DE LOS ACEROS INOXIDABLES DÚPLEX

### 3.2.1. Composición y clasificación

Los DSS fueron evolucionando con los años, de manera que se han ido reconociendo gran variedad de composiciones, clasificándolos en distintos grados según su composición química. Los elementos de aleación adicionales, al fin y al cabo, son para mejorar las propiedades del acero dúplex, generalmente para aumentar su resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión. Evidentemente, tales adiciones de elementos de aleación conllevan a algunas inevitables desventajas relacionadas mayoritariamente con la transformación de fases y, por lo tanto, a la inestabilidad de la microestructura. En estos casos, cuando la formación de estas nuevas fases es indeseable, minimizar o evitar su aparición antes y durante el procesado del material es crucial para según qué aplicaciones. Existen varios sistemas de denominación de los grados, pero el más práctico y conocido viene dado por la UNS (*Unified Numbering System*) de los Estados Unidos. Este sistema de clasificación da información sobre la

composición de la aleación. Así, por ejemplo, el dúplex de 22% Cr, es conocido como el grado estándar de dúplex, es más común y se denomina como UNS32205. En la denominación europea, se llama DIN 1.14462.

Los aceros inoxidable dúplex son muy ampliamente usados en ambientes corrosivos, como cerca de aguas de mares, en plantas petroquímicas, sumergidos en aguas salinas, ambientes con cloruros, etc. Por consiguiente, son altamente susceptibles a la corrosión por picadura. Este hecho ha provocado la necesidad de buscar alternativas, una de las cuales ha sido la adición de mayor contenido de nitrógeno en la aleación del dúplex. Algunos aceros dúplex altos en nitrógeno llegan a tener hasta 0,32% en peso de este elemento, dando lugar así a propiedades superiores en comparación a los aceros inoxidable austeníticos. El incremento en molibdeno también ha sido considerado como una opción de mejora en la resistencia a la corrosión. Por ejemplo, algunas aleaciones pueden contener hasta 5% en peso, y se clasifican como superdúplex [2], siendo el más conocido de este grado el UNS S32750. También existen grados de aleación ajustada con menor porcentaje de Ni y más Mn como, por ejemplo, los aceros inoxidable dúplex ajustados, conocidos más ampliamente como *lean duplex stainless steel*, con un menor contenido en Mo, lo que conlleva a un menor coste de producción. Sin embargo, posee una menor resistencia a la corrosión por picadura y es equiparable a la resistencia de algunos grados de aceros inoxidable austeníticos como por ejemplo 316L, pero con mayor resistencia mecánica. En la Tabla 3. 2 se muestran los tipos de acero inoxidable dúplex más comunes en el mercado, así como su denominación según su composición (grado) por el sistema europeo y UNS.

Tabla 3. 2. Denominación y composición de algunos aceros inoxidable dúplex comunes [2].

EN/UNS No.	Composición química (%peso)				
	Cr	Mo	Mn	Ni	N
<b>Grado inicial</b> 1.4460/S32900	23,0-28,0	1,0-2,0	≤1,0	2,5-5,0	-
<b>Dúplex Ajustado</b> 1.4162/S32101	19,5-22,0	0,1-0,8	4,0-6,0	1,0-3,0	0,15-0,25
<b>Dúplex Estándar</b> 1.4462/S31803	21,0-23,0	2,5-3,5	≤2,0	4,5-6,5	0,08-0,20

<b>Dúplex 25% Cr</b> 1.4507/S32550	24,0-27,0	2,0-4,0	≤2,0	4,5-6,5	0,10-0,25
<b>Súper dúplex</b> 1.4410/S32750	24,0-26,0	3,0-5,0	≤1,2	6,0-8,0	0,24-0,32
<b>Híper dúplex</b> <b>SAF 2507/S32750*</b>	27	4,8	≤1,5	6,5	0,4

\*: composición química según los proveedores de Sandvik [4].

En definitiva, los distintos grados de acero inoxidable dúplex se pueden clasificar en base al contenido de los elementos de aleación de cromo (Cr), molibdeno (Mo), níquel (Ni) y nitrógeno (N). Estos elementos son los principales para mejorar la resistencia de corrosión y/o resistencia mecánica. Por eso, se pueden encontrar una serie de ecuaciones que tienen en cuenta el porcentaje de éstos, conocidas también como el número equivalente de resistencia a la picadura (PREN – *pitting resistance equivalent number*), siendo la más utilizada es la que muestra la

Ecuación 3. 1, [2], [5]–[7].

$$\text{PREN} = \%Cr + 3.3 (\%Mo) + 16 (\%N)$$

Ecuación 3. 1

Esta ecuación permite a los ingenieros y científicos tener una predicción útil para la resistencia a la corrosión por picadura de los aceros inoxidables en su diseño y aplicación. Por lo tanto, otra clasificación de los aceros inoxidables dúplex sería por su PREN, para poder distinguir fácilmente los cinco grados que existen de acero inoxidable dúplex y que actualmente se comercializan. En la Tabla 3. 3 se resume esta clasificación.

Tabla 3. 3. Clasificación de los grados de acero inoxidable dúplex según su PREN.

<b>Denominación</b>	<b>PREN (%)</b>
Acero inoxidable dúplex ajustado ( <i>Lean duplex stainless Steel</i> )	24
Acero inoxidable dúplex estándar ( <i>Standard duplex stainless steel</i> )	32-36
Acero inoxidable dúplex de alta aleación ( <i>Highly-alloyed grades</i> )	<40
Acero inoxidable Super dúplex ( <i>Super-duplex stainless steel</i> )	40-45

### 3.2.2. Metalurgia física y transformación de fases

La microestructura de los aceros inoxidables dúplex, como bien indica su nombre, consiste en dos fases principales, ferrita delta y austenita. Es decir, en el caso ideal, se trata de la combinación de las características de ambos aceros inoxidables ferrítico y austenítico en una única microestructura dual. La fase austenítica es más rica en los elementos austenítico-estabilizantes, Ni, N, Mn, Cu, C, mientras que la fase ferrítica contiene mayoritariamente los elementos ferrítico-estabilizantes, Cr, Mo, Si, Nb. La formación de la estructura deseada, ferrita y austenita en una proporción equilibrada, se consigue mediante un enfriamiento subsecuente por debajo de la temperatura solvus de ferrita delta ( $\delta$ ), alrededor de 1300-1200°C. La formación de austenita es inversamente dependiente de la velocidad de enfriamiento, por tanto, se controla en el intervalo de entre 1200° y 800°C, cuando la cinética de la transformación es baja y la ratio de austenita-ferrita no cambia significativamente. Uno de los factores que puede influenciar esta ratio de austenita-ferrita es el parámetro de composición de Cr y Ni ( $Cr_{eq} / Ni_{eq}$ ). Se han estudiado variaciones de este parámetro de composición recogidas en diversos trabajos [8]–[12]. Una de las relaciones más utilizada es la propuesta por Siewert y Kotecki [11] en la que figuran los porcentajes en peso de los elementos de aleación:

$$Ni_{eq} = \%Ni + 35\%C + 20\%N + 0.25\%Cu$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1.5\%Si + 0.7\%Nb$$

Mediante esta relación de  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ , como se indica en el diagrama de la Figura 3. 1, se puede seguir la microestructura obtenida del acero inoxidable dúplex. En la Figura 3. 2Figura 3. 2, se puede observar la distribución de la austenita con morfología longitudinal en la matriz de la fase ferrítica.

Fue en el año 1927 cuando Bain y Griffith [13] revelaron sus resultados y mencionaron por primera vez la aleación de dos fases, conteniendo austenita y ferrita simultáneamente. Es en el diagrama de fases en equilibrio termodinámico del sistema ternario Fe-Cr-Ni donde se puede predecir la microestructura resultante tras la solidificación y el porcentaje marcado de los elementos de aleación presentes en el

material. En la Figura 3. 3 se presenta el diagrama de fases Fe-Cr-Ni, con 70 % peso en Fe. En él se puede apreciar la transformación de fases y la formación del acero inoxidable dúplex a medida que solidifica la ferrita delta ( $\delta$ ) y precipita la austenita en la microestructura ferrítica (Figura 3. 2). Esta microestructura final, idealmente 50% ferrita - 50% austenita se consigue gracias al temple después del procesado del material, de modo que se evita la precipitación de fases secundarias no deseables.

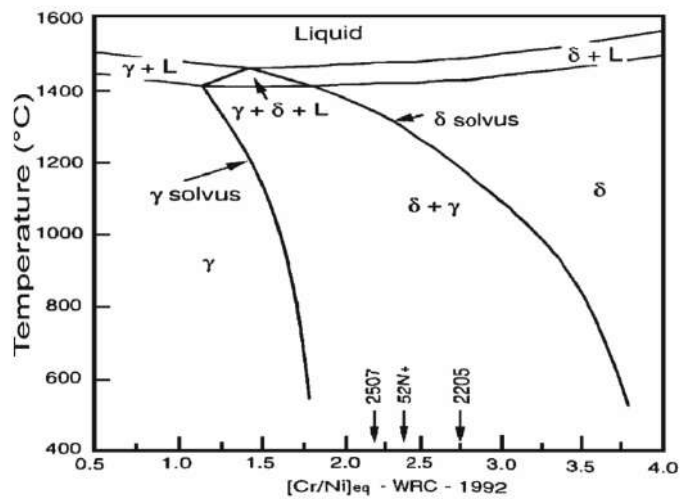


Figura 3. 1. Diagrama de evolución de la microestructura durante el enfriamiento de aceros dúplex según el organismo británico de soldadura, *Welding Reasearch Council* (WRC) [5].



Figura 3. 2. Microestructura ferrítico-austenítica del acero inoxidable dúplex procesado por laminación en caliente, después de una homogenización a la temperatura de

1080°C durante 30 minutos y posterior temple (microscopia de luz visible, ataque metalográfico Marble [14]). La microestructura consta de una matriz de ferrita delta (fase clara) y austenita (fase oscura).

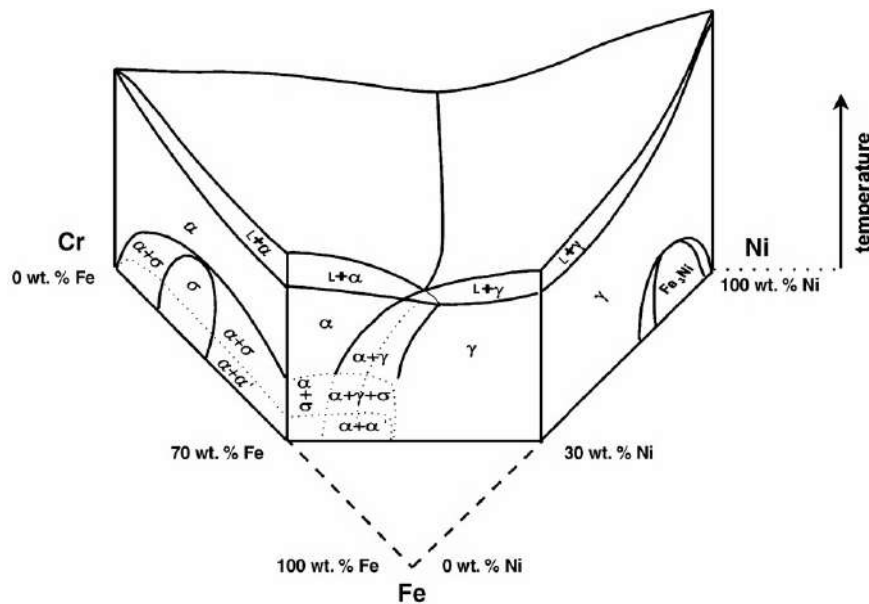


Figura 3. 3. Diagrama de fases en equilibrio termodinámico del sistema ternario Fe-Cr-Ni. Corte a 70% en peso de Fe [15].

Para una mejor predicción de la microestructura del acero inoxidable dúplex, ampliamente sometido a procesos de soldadura, se desarrollaron otros diagramas más prácticos entre los cuales el más famoso es el conocido diagrama de Schaeffler [12], [16], [17]. Aunque no se considera la influencia de la velocidad de solidificación y los tratamientos térmicos, es una herramienta útil para evaluar la microestructura resultante en función a la composición del acero (Figura 3. 4). Son diagramas usados preferentemente para estimar y seleccionar el metal de soldadura.

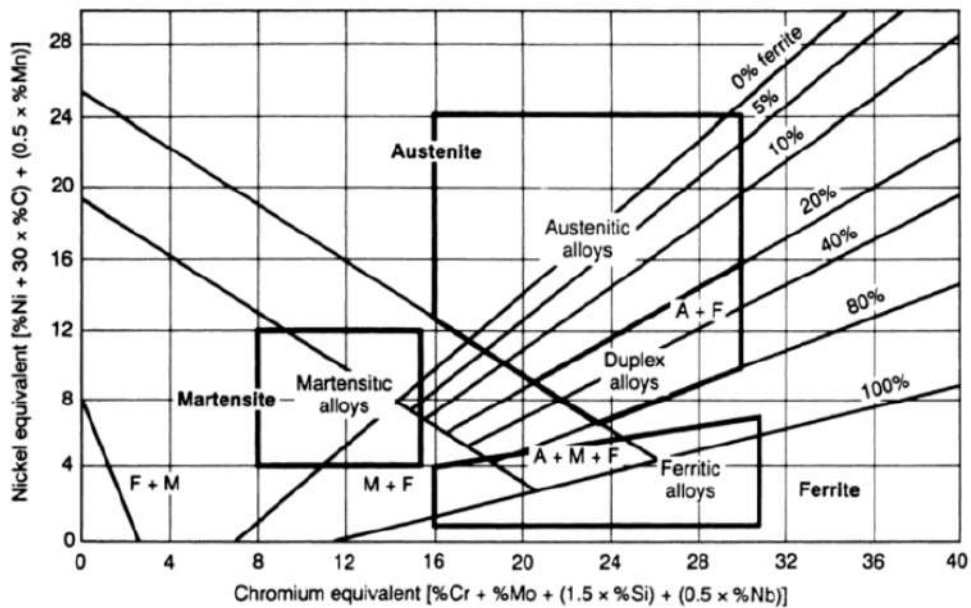


Figura 3. 4. Diagrama de Schaeffer para aceros inoxidables [18].

Los diagramas de fases son una buena herramienta para predecir la microestructura resultante, pero hay que tener en cuenta que en la mayoría de los casos son diagramas ternarios o cuaternarios que no consideran todos los elementos de aleación presentes ni los efectos termodinámicos que puede ocurrir durante el proceso de solidificación. Por lo tanto, siempre hay que tener presentes estas limitaciones de dichos diagramas de fases.

### 3.2.2.1. Fases secundarias

La formación de las posibles fases secundarias ocurre en el rango de temperatura de entre 1000 y 450°C cuando la solidificación se produce lentamente o cuando se provoca accidental o intencionadamente un tratamiento térmico en este rango de temperaturas. La composición y estructura cristalina de las fases que puede haber en el acero inoxidable dúplex, así como sus características se resumen en la Tabla 3. 4 y se pueden determinar mediante diagramas de no equilibrio de temperatura, tiempo y transformación (diagramas TTT) para aceros inoxidables como el que se muestra en la Figura 3. 5. En este diagrama se puede apreciar la precipitación de las fases más comunes en los aceros inoxidables, en un rango de temperaturas de entre 300 y 1000°C. Los elementos como Cr, Mo y W son los que normalmente conllevan a la precipitación de fases secundarias y esos mismos elementos son los responsables de mejorar la resistencia de corrosión por picadura, por esta razón es importante el control de la precipitación de fases secundarias. Estas y otras fases se explican con más detalle a continuación.



Tabla 3. 4. Fases principales y secundarias más comunes que precipitan en aceros inoxidables dúplex con sus características cristalográficas [2], [19].

	Fases	Tipo de red	Grupo espacial	Parámetro de red (Å)	Rango de formación (°C)
Matriz	Ferrita $\delta$	BCC	Im3m	a=2,85-2,89	-
	Austenita $\gamma$	FCC	Fm3m	a=3,58-3,62	<1250
Carburos, Nitruros	$Cr_2N$ (Cr, Fe) $_2N$	Hexagonal	P31m	a=4,75-4,80 c=4,44-4,47	700-900
	$M_{23}C_6$ (Cr, Fe, Mo) $_{23}C_6$	FCC	Fm3m	a=10,57--10,68	550-650
Intermetálicas: Sigma, Chi, R	$\sigma$ Fe-Cr-Mo	Tetragonal	P4 <sub>2</sub> /mnm	a=8,70-9,20 c=4,55-4,80	600-975
	$\chi$ Fe <sub>36</sub> Cr <sub>12</sub> Mo <sub>10</sub>	BCC	I43m	a=8,81-8,95	700-900
	R Fe <sub>22</sub> Mo <sub>18</sub> Cr <sub>13</sub>	Romboédrica	R3	a=10,80-11,0 c=19,30-19,40	550-800

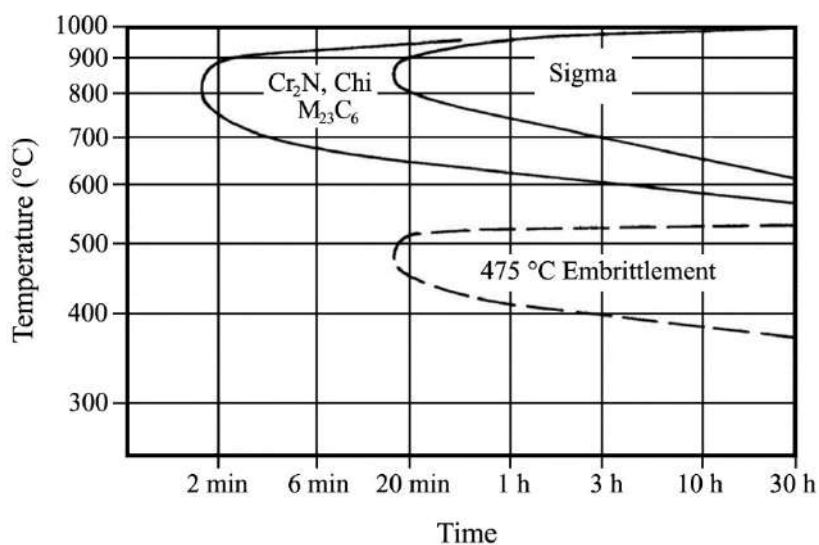


Figura 3. 5. Diagrama de fases TTT para aceros dúplex [20].

### 3.2.2.1.1. Fase Sigma

La fase sigma ( $\sigma$ ) es una fase intermetálica que contiene entre un 30-50% en peso de cromo. Es de las fases de precipitación más estudiadas desde que fue reconocida en el sistema de Fe-Cr-Ni y definida como una fase dura y frágil. Sigma tiene una estructura tetragonal con 30 átomos por celda. La precipitación de sigma, que se puede encontrar en los aceros inoxidables austeníticos, ferríticos y dúplex, puede provocar grandes pérdidas de tenacidad y resistencia a la corrosión del



material. La precipitación de sigma en el acero inoxidable dúplex ocurre en el rango de temperatura de entre 600°C y 1000°C, dependiendo de la composición del acero inoxidable dúplex [21]. Generalmente, empieza en el límite de fase de ferrita delta y austenita y sigue su crecimiento en la fase ferrítica, ya que su composición es rica en elementos ferritizantes (Cr, Mo, Si). Algunos autores, también han observado su formación en puntos triples de ferrita delta únicamente [22]. Este proceso de precipitación, de menos de 30 segundos puede durar hasta unas horas y llegar a consumir toda la fase ferrítica [23], [24]. Según algunos autores, la reacción es del tipo eutectoide:  $\delta \rightarrow \gamma' + \sigma$ , donde la ferrita da lugar a una fase austenita transformada ( $\gamma'$ ), también llamada austenita secundaria ( $\gamma_2$ ) con menos molibdeno y cromo que la austenita y fase sigma. Sin embargo, la definición de reacción eutectoide no se cumple para esta transformación ya que no se ha demostrado una composición eutectoide, ni una temperatura eutectoide asociadas, ni tampoco una completa transformación de la ferrita en todos los casos y grados de los inoxidables. Aquí surge mucha discusión sobre la transformación eutectoide en los aceros inoxidables dúplex. Son muchas las publicaciones que sugieren la transformación de ferrita delta a fase sigma y austenita secundaria como transformación eutectoide [25]–[27]. Sin embargo, según la definición de la transformación eutectoide, se trata de una reacción de tres fases durante un enfriamiento, en la que una fase sólida transforma en otras dos sólidas al mismo tiempo. Esta transformación puede suceder durante un enfriamiento lento. Por otro lado, muchos autores reportan que la transformación eutectoide del acero inoxidable dúplex que ocurre también durante el calentamiento desde el estado metaestable de fundición del material y/o durante tratamientos térmicos a levadas temperaturas. Por consiguiente, no se puede asignar una temperatura eutectoide a esta reacción. Normalmente, la formación de la fase sigma es debida a una transformación in situ por control de difusión y la microestructura no puede cambiar con tan solo subir la temperatura por encima de la temperatura de transformación. Actualmente, existen cálculos con la última base de datos MatCalc para aceros inoxidables hiperdúplex que sugieren una transformación no eutectoide. Diversos estudios termodinámicos y cinéticos sobre este tema en particular se están llevando a cabo, entre los que cabe destacar los de Calliari et al. [28].

#### 3.2.2.1.2. Fase Chi

La fase chi ( $\chi$ ) es una fase intermetálica de estructura cúbica, rica en molibdeno que puede contener hasta un 22% de este elemento en peso. Se estudia su formación

mediante el diagrama de fases del sistema ternario de Fe-Cr-Mo y en los cuaternarios de Fe-Cr-Ni-Mo [29] y Fe-Cr-Ni-Ti [30]. Su precipitación se puede apreciar en el rango de temperatura de 700 a 900°C en menos cantidades en comparación a la fase sigma, pero muy considerada en cuanto a las propiedades de resistencia a la corrosión y tenacidad. Normalmente, precipita en la interfase de ferrita/austenita, pero también se puede encontrar en ferrita/ferrita. Debido a su estructura cúbica, la nucleación de la fase chi es rápida, pero la velocidad de crecimiento es mucho más lenta. Además, la fase chi acaba transformando en fase sigma [21], [22], [31].

#### 3.2.2.1.3. *Nitruros de cromo*

El contenido de nitrógeno, elemento estabilizante de la fase austenítica, en los aceros inoxidable dúplex puede llegar a ser de hasta un 0.35% en peso. Los nitruros de cromo, CrN - cúbico o Cr<sub>2</sub>N – hexagonal, pueden precipitar mediante dos diferentes mecanismos. Por un lado, está el mecanismo de equilibrio, durante el recocido isotérmico, precipitando en los límites de fase entre ferrita y austenita ( $\delta/\gamma$ ) o ferrita y ferrita ( $\delta/\delta$ ) o en el interior de la austenita. Por otro lado, los nitruros de cromo que precipitan por el mecanismo de no equilibrio son debido a un tratamiento térmico a alta temperatura seguido de un enfriamiento rápido, por ejemplo, en procesos de soldadura, donde su precipitación ocurre debido a la sobresaturación de nitrógeno en la fase de ferrita [21]. El rango de temperatura a la que suelen precipitar es entre 700°C y 1000°C, según han reportado varios autores [28], [32]–[34].

#### 3.2.2.1.4. *Carburos de cromo*

Los carburos de cromo (M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>) pueden llegar a precipitar hasta un 0.5% en volumen de entre todos los carburos precipitados, consecuencia del bajo contenido en carbono en el acero inoxidable dúplex (menos de 0.03% en peso). El rango de temperatura en el que precipitan los carburos de cromo se sitúa entre 550°C y 900°C. La precipitación de los carburos de cromo, mayoritariamente, ocurre entre las interfases de austenita y ferrita causando una migración de esta interfase a la fase de ferrita (lo mismo se ha observado con los nitruros de cromo en trabajos anteriores [22]). Su crecimiento ocurre en la fase ferrítica, por consiguiente, las zonas de menor contenido en cromo en la interfase ferrita/austenita resultan ser consideradas como una nueva fase de menor contenido de cromo llamada austenita secundaria tal y como se ha comentado anteriormente. El proceso de precipitación se muestra en la Figura 3. 6.

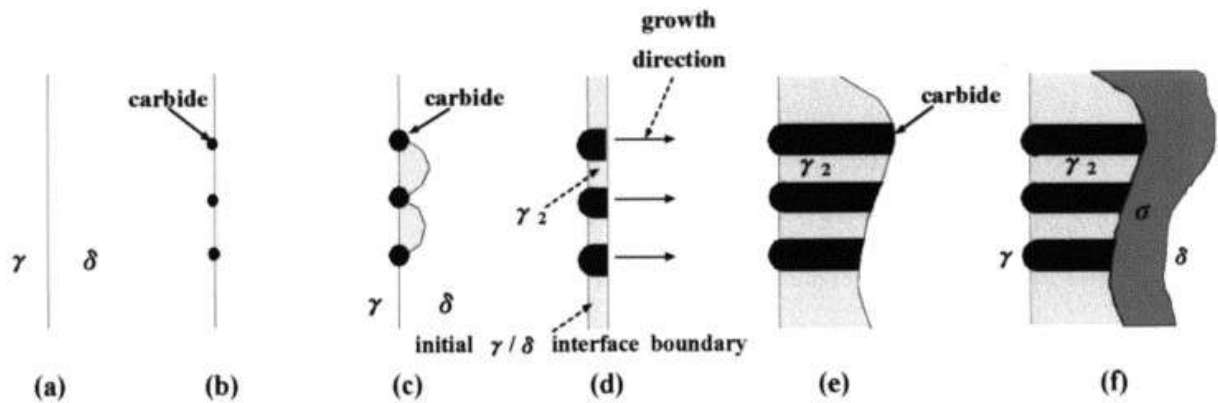


Figura 3. 6. Esquema representativo de la evolución de carburos ( $M_{23}C_6$ ) precipitados en la interfase de ferrita/austenita [35].

### 3.2.2.1.5. Descomposición de la ferrita delta

La descomposición de la ferrita en fases intermetálicas como la sigma y la chi, así como en nitruros de cromo conlleva la aparición de zonas con menor contenido en cromo, y tal y como se ha mencionado ya, se trata, según varios autores de una nueva fase austenítica. La formación de esta austenita secundaria ( $\gamma_2$ ) ha sido incluida en muchos estudios durante los últimos años [25], [35]–[39].

La fragilización de la fase ferrítica tanto en los aceros inoxidable ferríticos como en los aceros inoxidable dúplex se produce alrededor de los 475°C. Se trata de la descomposición de la ferrita delta en alfa prima ( $\alpha'$ ), es una transformación espinoidal que da lugar a una fase cúbica centrada en el cuerpo (bcc) coherente con la ferrita delta, más rica en cromo. En su estadio inicial y cuando alcanza alrededor de los 10 nm da lugar como es de esperar a un incremento en la dureza del material [2].

### 3.2.2.1.6. Fase R

La fase R es un compuesto intermetálico de estructura trigonal que tiende a precipitar en el rango de temperaturas de 550-700°C. Su composición es básicamente Fe, Mo y Cr. Precipita principalmente en la interfase de las fases ferrita-austenita y en el interior de la ferrita en los estadios iniciales del tratamiento de maduración, transformándose en fase sigma si aumenta el tiempo de maduración [40]. La fase R representa un contenido en Ni inferior y un contenido de Mo superior a la matriz y también un contenido superior de Mo y de Cr que los de la fase considerada como austenita secundaria [40].

### 3.2.2.1.7. Otras

Otras fases de precipitación como  $\tau$ ,  $\pi$ , G se encuentran en rangos de temperatura por debajo de los 500°C y durante mayores tiempos de exposición.

También dependen de la composición del acero. Por ejemplo, la fase G es más común en aceros inoxidable con contenido en silicio y niobio. Asimismo, el contenido de Cu en algunos aceros inoxidable dúplex conlleva a la precipitación de fases ricas en Cu que refinan la microestructura de la austenita [41], [42].

### 3.3. PROPIEDADES MECÁNICAS DEL ACERO INOXIDABLE DÚPLEX

Las propiedades mecánicas del acero inoxidable dúplex, en condiciones de recocido y sin efectos de endurecimiento, se basan en la combinación de las propiedades que aportan ambas fases y que dan lugar a los correspondientes aceros inoxidable ferríticos y austeníticos. 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 un gran rango de aplicaciones. Sin embargo, la excelente proporción de propiedades se mantiene hasta alrededor de los 300°C [43]. Por encima de esta temperatura, como ya se ha comentado anteriormente, se produce la descomposición de la ferrita, así como la precipitación de fases secundarias, en un rango de temperaturas determinadas, generalmente por encima de los 600°C lo cual reduce la tenacidad del material y limita sus aplicaciones. En la Tabla 3. 5 se resumen las propiedades de resistencia mecánica y elongación, así como el módulo de Young a temperatura ambiente, de algunos aceros inoxidable dúplex, demostrando valores superiores a algunos aceros inoxidable austeníticos y ferríticos, todos ellos forjados y recocidos [44].

Tabla 3. 5. Propiedades mecánicas para algunos aceros inoxidable dúplex en comparación con aceros inoxidable austeníticos y ferríticos, listados en la norma ASTM A240 [45].

	<b>Grado EN/UNS</b>	<b>R<sub>p0.2</sub> (MPa)</b>	<b>R<sub>m</sub> (MPa)</b>	<b>A<sub>s</sub> (%)</b>
<b>Dúplex</b>	1.4507/S32550	550	760	15
	1.4410/S32750	550	795	15
	1.4501/S32760	550	750	25
<b>Austenítico</b>	1.4404/S31603	300	600	55
	1.4547/S31254	310	655	35
<b>Ferrítico</b>	1.4512/S40900	205	550	20
	S44700	415	380	20

Se puede observar que las propiedades de resistencia del dúplex superan a las de los aceros austeníticos y ferríticos, permitiendo así el uso del acero inoxidable dúplex con menores secciones, lo cual da lugar a un importante ahorro económico. Aun así, se ha de considerar la aplicación por la que se selecciona el material, pues la diferencia entre la resistencia elástica y plástica no es tan grande para los aceros inoxidables dúplex a diferencia de los aceros inoxidables austeníticos o ferríticos.

La influencia del conformado y los diferentes trabajos, en frío o en caliente, que se hayan realizado sobre el material también influyen en su endurecimiento. Las propiedades mecánicas también dependen del tamaño de grano y de la composición y así como de la segregación de elementos. Pero el enfoque en la reducción del tamaño de grano mediante deformación microestructural con el fin de mejorar la tenacidad y resistencia mecánica es una forma mucho más efectiva sin la necesidad de añadir elementos químicos adicionales en la microestructura. Dado que la relación de Hall-Petch indica que la resistencia y la tenacidad a la fractura del material aumenta con la disminución del tamaño de grano, los científicos e ingenieros se han interesado cada vez más en obtener materiales de tamaño de grano ultrafino [46]–[49]. Dadas las excepcionales propiedades de los materiales nanoestructurados que los distinguen de los materiales convencionales, se han desarrollado varias técnicas para obtener granos ultrafinos (UFG – *ultra fine grains*, tamaños de grano inferiores a 1000 nm) y materiales nanoestructurados (NS - *nanostuctured*, con características estructurales inferiores a 100 nm) para lograr propiedades superiores. Una representación esquemática de estos granulados en estructuras de un metal se muestra en la Figura 3. 7.

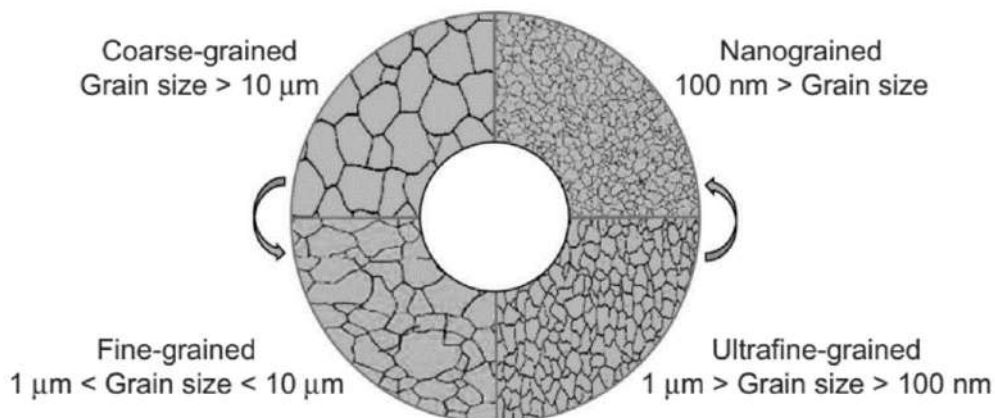


Figura 3. 7. Representación esquemática de las diferentes estructuras de un metal según el tamaño de grano [50].

### 3.3.1. Deformación plástica severa (SPD)

El procesamiento del acero para obtener una microestructura con un tamaño de grano de pocos micrómetros o incluso nanómetros, conduce a un mayor límite elástico que implica también una mejora en la tenacidad [51]–[53]. Las propiedades excepcionales de los materiales nanoestructurados por delante de las de los materiales de granos convencionales han dado lugar al desarrollo de diversas técnicas y procesos de deformación no convencionales para obtener materiales en gran volumen con características destacables. Algunos de estos procedimientos de reducción de grano incluyen los métodos de deformación plástica severa (SPD – por su nombre en inglés de *Severe Plastic Deformation*), considerados más efectivos que los métodos convencionales de deformación plástica, como por ejemplo el laminado, el forjado o la extrusión [54], [55]. Existen distintos procesos de SPD que se utilizan para producir piezas metálicas generalmente en forma de plancha o de barra. Estas técnicas corresponden a la estrategia de nanoestructuración top-down (“de arriba a abajo”) que consiste en la aplicación de una gran presión hidrostática, permitiendo obtener materiales con granos ultrafinos a partir de microestructuras con grano grueso sin prácticamente cambios significativos en las dimensiones de las muestras procesadas.

Estos métodos de SPD han sido referenciales durante los últimos años como métodos no convencionales para obtener gran volumen de materiales nanoestructurados con el fin de mejorar drásticamente sus propiedades mecánicas. Los más comunes son el prensado angular por canales iguales (ECAP - *Equal Channel Angular Pressing*), torsión a alta presión (HPT – *High - Pressure Torsion*), la unión por laminación acumulada (ARB - *Accumulative Roll Bonding*), la compresión y extrusión cíclica (CEC – *Cyclic Extrusion and Compression*) y la extrusión hidrostática (HE – *Hydrostatic Extrusion*) [55]–[58]. Todos ellos dan excelentes resultados en cuanto a la reducción del grano y la mejora de la resistencia mecánica del material obtenido. Sin embargo, los dos métodos más comúnmente utilizados y más eficientes a nivel de deformación y producción de materiales metálicos nanoestructurados o con grano ultrafino sin introducir impurezas y básicamente ningún cambio de dimensión del material, son los procesos ECAP y HPT. Estos también han sido ampliamente estudiados en las últimas décadas.

### 3.3.1.1. Torsión a alta presión (HPT)

El concepto de la deformación plástica severa fue conocido por primera vez por el profesor Bridgman en el año 1935 [59] quien desarrolló experimentos aplicando altas presiones sobre materiales sólidos. Este concepto de aplicar altas presiones sobre materiales fue más adelante desarrollado por la Unión Soviética, donde científicos dieron a conocer el proceso de torsión a alta presión [60]. El trabajo pionero fue realizado por Valiev y su equipo en la Universidad de Ufa en 1988 [61]. El proceso no implica grandes cambios dimensionales en el material procesado. Mediante este método se obtienen materiales nanoestructurados que presentan un aumento significativo en las propiedades mecánicas y, lo más importante, en la superplasticidad sin la adición de ningún otro elemento de aleación [62] gracias a los cambios en la red cristalina y la generación de alta densidad de defectos, principalmente dislocaciones [59], [63], [64]. El principio del proceso se ilustra en la Figura 3. 8, consistiendo en la aplicación de una carga de varios GPa a temperatura ambiente sobre una muestra cilíndrica colocada entre dos yunques. Una vez aplicada la presión, uno de los yunques gira sobre su eje produciendo una deformación de cizalla.

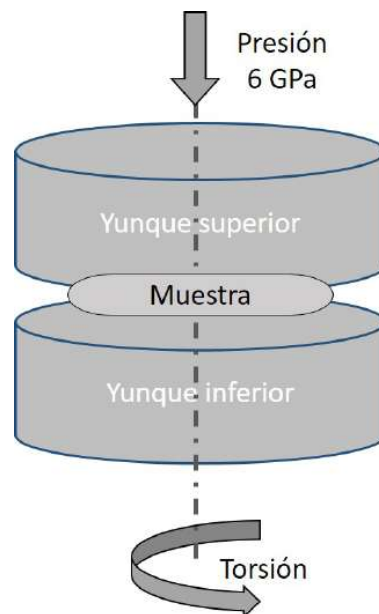


Figura 3. 8. Esquema representativo del proceso de HPT.

Esta deformación de cizalla inicialmente [65] se definió mediante la Ecuación 3. 2.

$$\gamma = \frac{2\pi N \cdot r}{h} \quad \text{Ecuación 3. 2}$$

donde los valores N, r y h corresponden al número de revoluciones, la distancia desde el centro de la muestra o eje de rotación y el espesor de la muestra, respectivamente.

La deformación equivalente a von Mises [66] por otro lado sería según la Ecuación 3.3.

$$\varepsilon = \gamma/\sqrt{3} \quad \text{Ecuación 3. 3}$$

Estas ecuaciones son válidas cuando la deformación de cizalla es pequeña. Cuando la deformación es mayor,  $\gamma \geq 0.8$ , la ecuación que se utiliza para calcular la deformación equivalente viene dada por la Ecuación 3.4, teniendo en cuenta algunas simplificaciones [67], [68]:

$$\varepsilon = \ln \left( \frac{2\pi N \cdot r \cdot h_0}{h^2} \right) \quad \text{Ecuación 3. 4}$$

Así, la estimación de la deformación inducida sobre el disco depende de la ubicación de la presión aplicada en el disco. Por consiguiente, es de esperar que la deformación en el centro (cuando  $r=0$ ) es nula y a medida que aumenta la distancia desde el centro, la deformación inducida aumenta, siendo ésta máxima en el borde del disco. Además, el proceso se puede realizar en tres condiciones, dando lugar a tres tipos de procesos: restringido, no restringido y semi-restringido, los cuales se ilustran en la Figura 3.9.

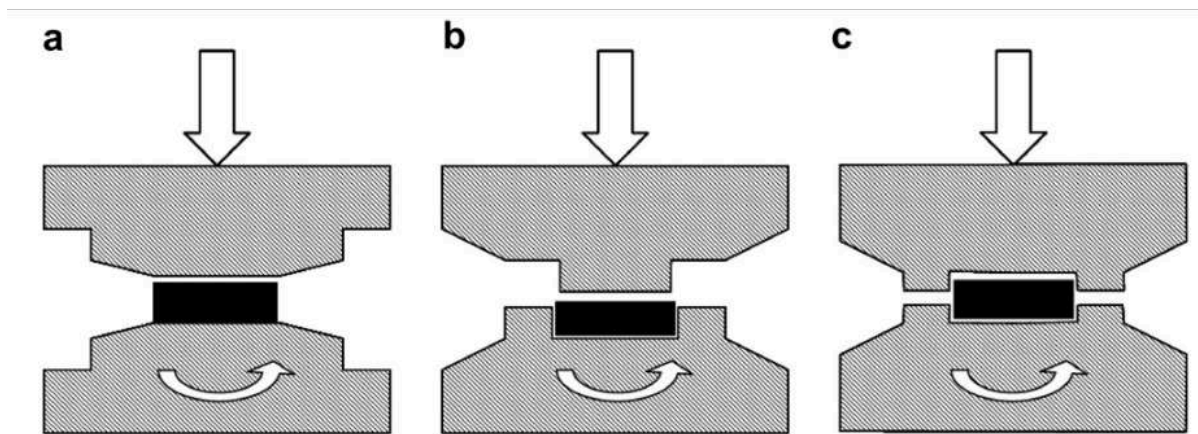


Figura 3.9. Ilustración esquemática del proceso HPT, a) no restringido, b) restringido y c) semi-restringido [69].

En el proceso restringido, la muestra está colocada en una cavidad del yunque inferior de modo que no permite a la muestra tener cualquier flujo cuando se aplica la presión y posterior torsión. En este caso, el proceso se lleva a cabo bajo compresión hidrostática efectiva, a diferencia del modo no restringido, donde los bordes de la muestra no están restringidos y puede haber flujo debido a la presión aplicada. Sin embargo, es casi imposible conseguir condiciones restringidas perfectamente, por eso los experimentos se llevan a cabo bajo condiciones semi-restringidas. Así, existe



alguna reducción del espesor de la muestra, suficientemente baja como para considerarse despreciable.

En resumen, el proceso HPT permite obtener deformaciones extremas de forma simple y rápida, sin cambios significativos en las dimensiones de la muestra. Las propiedades mecánicas que se consiguen no son homogéneas debido a la dependencia de la presión respecto el radio de la muestra, aunque a un número alto de revoluciones, se consigue llegar a una estabilidad.

### *3.3.1.2. Prensado angular por canales iguales (ECAP)*

El siguiente gran logro fue el descubrimiento de uno de los procesos más utilizados e importantes para la deformación plástica severa – presión en canal angular constante (ECAP - equal channel angular pressing) que fue desarrollado en Minsk, también en la antigua Unión Soviética por Segal y sus colaboradores [70]. Empezó a atraer atención cuando más tarde se iniciaron estudios sobre las excelentes propiedades que se observaron de los materiales nanoestructurados y con grano ultrafino que se obtenían. El proceso consiste en una matriz con dos canales de igual tamaño entre los cuales hay un ángulo ( $\phi$ ) entre  $60^\circ$  o  $120^\circ$  aunque la mayoría de las veces es de  $90^\circ$ . La muestra es presionada por el canal mediante un punzón. La Figura 3. 10. muestra una representación esquemática del proceso. La sección transversal de la muestra no cambia una vez haya salido del canal. La deformación equivalente después de N pasadas se estima mediante la Ecuación 3. 5.

$$\varepsilon = \frac{2N}{\sqrt{3}} \cot (\phi/2) \quad \text{Ecuación 3. 5}$$

Así, el proceso de pasar la muestra por el canal puede repetirse varias veces, consiguiendo una deformación acumulativa. El mecanismo de deformación principal durante el proceso es por cizalla simple y tal como se puede ver en la ilustración de la Figura 3. 10, la cizalla se produce entre la intersección de los dos canales.

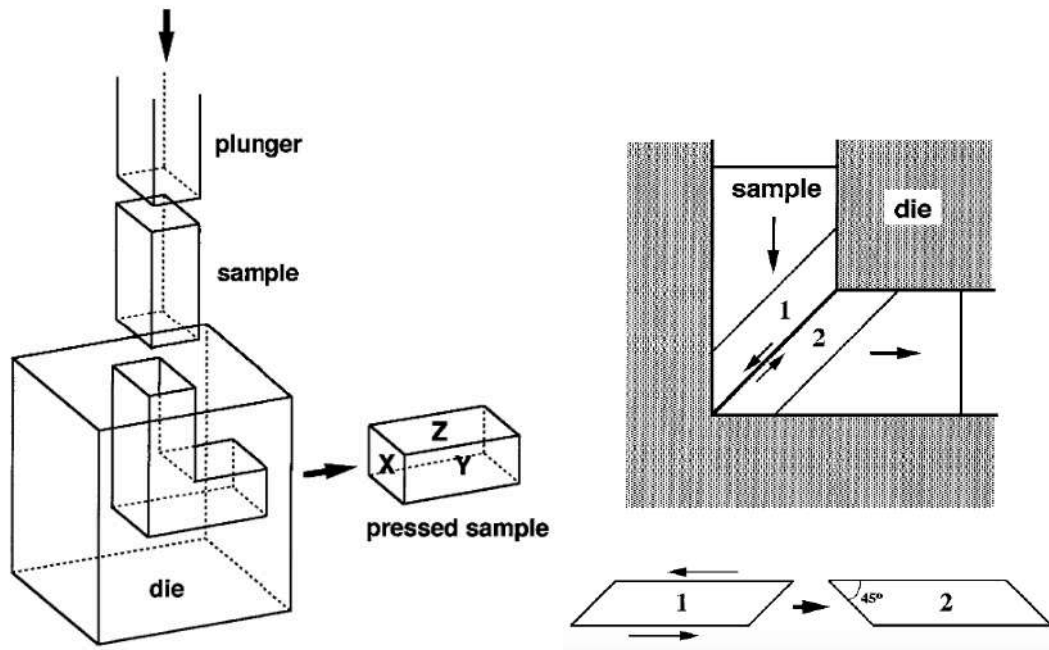


Figura 3. 10. Ilustración esquemática del proceso de ECAP con canal de  $90^\circ$  de ángulo y el mecanismo de deformación por cizalla en el plano de cizalla [71].

Además, hay diferentes rutas por las que se puede pasar la muestra por el canal entre las diferentes pasadas, tal y como se ilustra en la Figura 3. 11. Con la ruta R, la muestra se vuelve a introducir en el canal en la misma dirección. En las rutas  $B_A$  y  $B_C$ , la muestra se gira  $90^\circ$  en el eje longitudinal alternando entre las direcciones o en la misma dirección, respectivamente, después de cada pasada. En la ruta C, en cambio, la muestra se gira  $180^\circ$  entre cada ciclo consecutivo. Así, mediante cada ruta se consiguen diferentes planos de cizalla y junto con el número de pasadas, las deformaciones que se consiguen y las propiedades mecánicas que se obtienen son muy influenciadas.

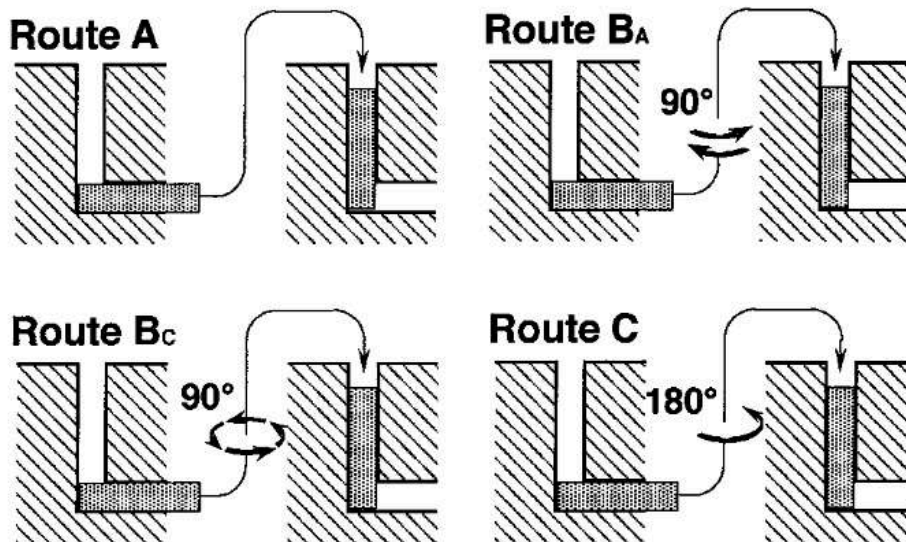


Figura 3. 11. Ilustración esquemática de las diferentes rutas (A, BA, BC y C) que pueden hacerse durante el proceso de ECAP.

### 3.3.2. Mecanismos de deformación en nanoestructuras

La deformación plástica severa conduce a un refinamiento estructural del material que se origina a partir de diferentes mecanismos de deformación. Los dos mecanismos de deformación principales que se producen en los materiales durante el proceso de refinamiento de la microestructura son el deslizamiento de dislocaciones y la deformación por maclas. Estos mecanismos dependen de factores externos como la deformación aplicada, temperatura y velocidad de deformación, pero también dependen de las características intrínsecas del material: de su estructura cristalina y sobre todo de la energía de fallas de apilamiento (*SFE*, *stacking fault energy*) [72]–[77].

#### 3.3.2.1. Mecanismo de deslizamiento de dislocaciones

El mecanismo de deformación por el deslizamiento de dislocaciones generalmente da lugar a un tamaño de grano por debajo de  $1\ \mu\text{m}$ . Este mecanismo de deformación ha sido observado mayoritariamente en materiales con medio o alta energía de fallas de apilamiento [78]. En materiales con alta *SFE* como Ni o Al [79], siendo estos de estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc), el mecanismo de deformación predominante a temperatura de ambiente es por deslizamiento de dislocaciones. Principalmente, la deformación se produce en cinco etapas según se ha reportado en varios estudios [80]–[83]. En la primera etapa es donde los granos individuales se subdividen rápidamente en subelementos delineados por barreras de

dislocaciones, que son llamados bloques de celda. Las dislocaciones de los bloques de celda vecinos se encuentran en los límites de celda que pueden interactuar y reorganizarse. Debido a los diferentes sistemas de deslizamiento de las dislocaciones en cada bloque, estos rotan en diferentes direcciones, dando lugar a un incremento de la desorientación a lo largo de los límites de celda.

Durante la segunda etapa, cuando la deformación inducida incrementa, gran número de dislocaciones se acumula en las barreras de celda transformando las barreras de dislocaciones en barreras más densas. Algunas de las barreras densas de dislocaciones pueden separarse en nuevas barreras de dislocaciones que acaban siendo aproximadamente paralelas. Estas nuevas barreras paralelas son las llamadas microbandas. El alto número de bloques de celda y microbandas pueden interactuar con bandas de deslizamiento, provocada por deformación localizada, por ejemplo de cizalla debida al HPT, dando lugar a una banda de deslizamiento en forma de S [84].

En las siguientes dos etapas se producen los subgranos en forma de lamelas, debido a la reducción continua de los bloques de celda y la gran desorientación entre las densas barreras de dislocaciones. Estos subgranos de lamela interconectan otros límites y dislocaciones individuales. Consecuentemente, los límites se vuelven más agudos debido a la disminución de la densidad de dislocaciones. Posteriormente, las estructuras de lamela se vuelven más finas y empiezan a formarse granos equiaxiales. Finalmente, en la última etapa, el proceso de refinamiento llega a un estado estable, donde la mayoría de los granos son equiaxiales. Las etapas descritas se ilustran en la Figura 3. 12.

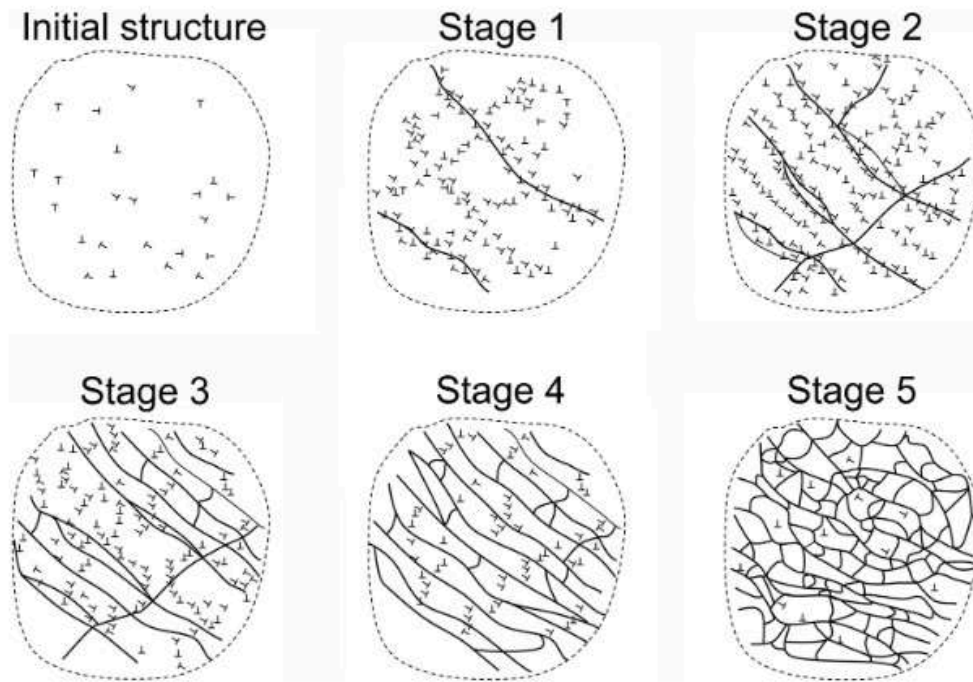


Figura 3. 12. Esquema ilustrativo de las cinco etapas de refinamiento de grano que se producen secuencialmente a lo largo de la evolución microestructural de materiales con alta SFE. “T” denota dislocaciones. Las barreras de dislocaciones y los límites de grano se denotan con líneas continuas. “Etapa 1: Formación de bloques de celdas de gran tamaño que contienen dislocaciones y estructuras de celdas de dislocaciones. Etapa 2: Formación de microbandas y transformación de algunas celdas de dislocaciones en bloques de celda. Etapa 3: Formación de subgranos lamelares que contienen grandes cantidades de dislocaciones. Etapa 4: Formación de subgranos lamelares bien desarrollados y algunos subgranos equiaxiales. Etapa 5: Distribución homogénea de granos o nanogranos equiaxiales ultrafinos” [84].

Los materiales con estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc) son menos estudiados en cuanto a los mecanismos de deformación en comparación a los ampliamente investigados materiales fcc. Particularmente es debido a la gran variación de plasticidad entre los materiales bcc. Los más comunes son, por ejemplo, el cromo, el hierro, el molibdeno, el tungsteno. La deformación plástica en estos materiales es también dominada, generalmente, por el deslizamiento de dislocaciones [85]–[89].

### 3.3.2.2. *Mecanismo de deformación por maclas*

La deformación por maclas es el mecanismo predominante en materiales con bajas energías de fallas de apilamiento bajo grandes deformaciones. Por ejemplo, los

materiales con estructuras cristalinas fcc, como es el caso del cobre y sus aleaciones (Cu-Zn) [90]. Mediante este mecanismo se pueden conseguir estructuras en las que el tamaño de grano puede llegar a escala nanométrica. Principalmente, el mecanismo es liderado por la interacción de dislocaciones y maclas, llamado también mecanismo de fragmentación [91]. El proceso de refinamiento también ha sido descrito en cinco etapas. Durante los primeros pasos, los granos equiaxiales ultrafinos se dividen en lamelas. Cuando se incrementa la deformación, las dislocaciones, las lamelas y las fallas de apilamiento incrementan también. Los límites de macla sirven de fronteras para las dislocaciones, donde estas acaban apilándose. Consecuentemente, en el segundo paso, las dislocaciones apiladas acaban doblando las maclas principales coherentes, transformándolas en semi-coherentes. Seguidamente, en el tercer paso, la coherencia de las maclas es totalmente perdida y estas transforman en límites grano alto ángulo (*HAGB, high-angle grain boundaries*). Como resultado, se forman granos lamerales y nuevas fuentes de dislocaciones en los límites de grano. De así también se emiten dislocaciones parciales para formar fallas de apilamiento (SFE) y maclas de deformación secundarias (*secondary deformation twins*). En los últimos pasos, las maclas de deformación secundaria y las fallas de apilamiento subdividen los granos lamerales en límites de grano de alto ángulo y granos nanométricos equiaxiales. Un esquema ilustrativo del proceso en cinco pasos se muestra en la Figura 3. 13.

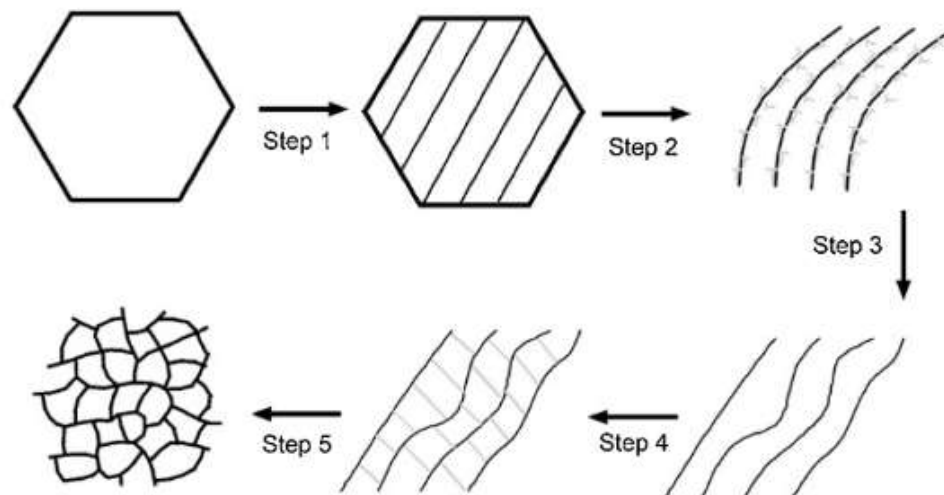


Figura 3. 13. Ilustración esquemática de la evolución microestructural durante el refinamiento de grano mediante el mecanismo de deformación por maclas. Transformación de límites de macla en límites de grano convencionales en materiales con baja energía de falla de apilamiento [90].

## 3.4. TRATAMIENTO SUPERFICIAL TERMOQUÍMICO

---

Además de las propiedades mencionadas anteriormente, la aplicación o la función a la que estará sometido el acero inoxidable dúplex va a condicionar que éste deba poseer también resistencia al desgaste. Debido a la demanda de la mejora en las propiedades superficiales de estos aceros en conjunto con la mejora de las propiedades mecánicas, distintos tratamientos térmicos superficiales han sido desarrollados en las últimas décadas. Por ejemplo, los tratamientos de nitruración, carburación o la combinación de ambos, denominados nitrocarburación o carbonitruración dependiendo de la composición del gas en la atmósfera del horno de tratamiento, son procesos termoquímicos que consisten en la disolución del nitrógeno, carbono o los dos y su difusión de unos micrómetros por debajo de la superficie del material de estudio. La profundidad de la difusión o lo que sería la capa de nitruración/carburación o nitrocarburación (carbonitruración) es un parámetro dependiente de las condiciones de trabajo. Es decir, depende del tipo de proceso, de la temperatura, de la concentración del gas, del tiempo del ciclo y del material bajo estudio. Además, existe la nitruración/carburación de gas o por plasma, es decir la nitruración/carburación iónica. Estos procesos son altamente influenciados por la temperatura a la que se realiza el proceso. Dependiendo de la temperatura, se consiguen capas nitruradas/carburadas más gruesas o más finas con propiedades de dureza muy elevadas, resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión, sin afectar las propiedades del núcleo del material [92]–[94].

### 3.4.1. Nitruración

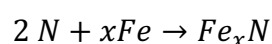
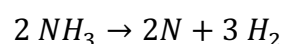
El proceso de nitruración consiste en la difusión de nitrógeno en el interior del material con el fin de mejorar sus propiedades superficiales. La solubilidad del nitrógeno en la solución sólida de la ferrita ( $\alpha$ -Fe) es de 0,11%. Debido al alto contenido de cromo en los aceros inoxidables, en especial en los aceros inoxidables dúplex, y la fuerte energía de enlace entre el cromo y el nitrógeno, se produce la precipitación de nitruros de cromo. Dependiendo de la temperatura de tratamiento y la cantidad de nitrógeno en el proceso, se forman diferentes fases de nitruros, algunas de las cuales son frágiles y perjudiciales para las propiedades de resistencia a la corrosión del material. Por lo tanto, el desarrollo de un recubrimiento para mejorar la dureza del material sin degradar la resistencia a la corrosión depende del proceso que se lleve a cabo. Las técnicas de nitruración pueden diferir entre otros en los medios

de nitruración y los parámetros del proceso, como la temperatura, el tiempo, la composición y presión de la atmósfera de nitruración [95]–[97]. Los tratamientos de nitruración industrial generalmente se llevan a cabo a temperaturas de entre 450°C y 550°C, consiguiendo capas de recubrimientos de unos pocos micrómetros, hasta unos 500 µm, con durezas de hasta 1500HV sin la necesidad de templar el material después del proceso.

En los aceros inoxidable dúplex que contienen tanto la fase austenítica como la ferrítica, se espera la aparición de austenita sobresaturada en nitrógeno, conocida como austenita expandida ( $\gamma_N$  o  $\gamma'$ ) o fase S [98], [99] en los granos de austenita y precipitados de nitruro de cromo en los límites de grano de ferrita. Sin embargo, no es una regla general, ya que depende de las condiciones del proceso, así como de las distintas composiciones en las diferentes aleaciones [100], [101]. Se han realizado varios estudios científicos en los últimos años tratando de comprender la morfología, estructura, composición y propiedades mecánicas y de respuesta a la corrosión de los aceros inoxidable dúplex después de nitrurar la superficie mediante diferentes procesos de nitruración. La nitruración por plasma es una de las alternativas para la obtención de recubrimientos efectivos sin la pérdida de resistencia a la corrosión. Pajjan et al., Alphonsa et al. y Maleque et al. [102]–[104]. demostraron la formación de austenita expandida mediante el proceso de nitruración a baja temperatura, asegurando una buena resistencia a la corrosión y una mejora en la dureza por el hecho de que se evita la formación de los nitruros de cromo a temperaturas más bajas. Por encima de los 500°C se observó la formación de precipitados de nitruro de cromo en la capa enriquecida con nitrógeno que reducen significativamente la resistencia a la corrosión. Es por eso, que la investigación de estos procesos de nitruración despierta interés cuando se trata de los aceros inoxidable nitrurados.

#### 3.4.1.1. *Nitruración gaseosa*

La nitruración en hornos gaseosos se lleva a cabo mediante la introducción del gas de amoníaco ( $NH_3$ ), posteriormente disociado para dar lugar al nitrógeno atómico:



El nitrógeno no absorbido forma  $N_2$  y por este motivo se introduce mezcla de nitrógeno e hidrogeno, para mantener una disociación adecuadamente. La presión y la temperatura también son de gran importancia para obtener una nitruración adecuada



y de características concretas. Dependiendo de la temperatura a la que se realice el tratamiento – temperatura baja 495-525°C, o temperatura alta, 550-565°C - la dureza es mayor o menor y la profundidad de la capa es menor o mayor, respectivamente.

#### **3.4.1.2. Nitruración por plasma**

El proceso de nitruración por plasma consiste en la generación de plasma mediante la tecnología de descarga luminiscente (glow-discharge) para introducir un bombardeo de iones de nitrógeno en el material desde su superficie. Mediante la aplicación de temperatura se favorece su difusión hacia el interior y así se consiguen mejoras de las propiedades superficiales, con un aumento significativo en la dureza superficial. Normalmente se utiliza un gas o una mezcla de gases de baja presión que posteriormente son ionizados. La generación del plasma en la región de la descarga luminiscente se realiza básicamente generando una diferencia de potencial entre la muestra a tratar (cátodo) y la cámara (ánodo) debida a la diferencia de velocidad entre los iones y los electrones en la cámara. La polarización del material a tratar es la responsable de atraer los iones positivos de nitrógeno que aceleran hacia la superficie y que finalmente producen la nitruración.

#### **3.4.2. Carburación**

El proceso de carburación o también conocido como cementación, es otra alternativa para aumentar la dureza superficial del acero (case-hardening). Básicamente, se trata de un proceso que enriquece la superficie de un acero con carbono y posteriormente templearlo para que se produzca el endurecimiento. Generalmente, el tratamiento se lleva a cabo a temperaturas altas, entre 850°C y 950°C [105]. Esto da lugar a la precipitación de carburos ( $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$ ) y, en consecuencia, la mejora de la dureza superficial suele ir acompañada de una pérdida de resistencia a la corrosión. Para afrontar este problema, los tratamientos a base de plasma se consideraron ventajosos sobre los gaseosos. El proceso termoquímico consiste en la difusión de carbono a una temperatura suficiente a través de la capa superficial de aceros habitualmente bajos en carbono y aceros altos en cromo, entre otros. Las capas carburadas se fijan entre 0,8 y 1,0% en peso de carbono. A alta temperatura, el carbono muestra su máxima solubilidad en la fase de equilibrio estable, en la austenita. El endurecimiento de los componentes se logra mediante un enfriamiento rápido y un revenido o un enfriamiento lento y un posterior recalentamiento a la temperatura de austenización para mantener la superficie muy

dura. El gradiente de contenido en carbono debajo de la superficie determina la dureza de la capa superficial, que generalmente es resistente al desgaste.

### 3.4.2.1. Carburación gaseosa

Los procesos de carburación gaseosa se basan en el enriquecimiento de la superficie de un acero con carbono mediante difusión en un horno con atmósfera específica. Normalmente, consiste en una mezcla de monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H<sub>2</sub>) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) una pequeña cantidad de metano residual (CH<sub>4</sub>) y oxígeno (O<sub>2</sub>), de los cuales el CO y el H<sub>2</sub> son los responsables del efecto de cementación. Una ilustración esquemática de las reacciones que se llevan a cabo en el horno gaseoso se muestra en la Figura 3. 14 [106]. En primer lugar, se adsorbe el monóxido de carbono en la superficie del metal (CO<sub>ad</sub>). Seguidamente, se produce la disociación de este CO<sub>ad</sub> en C<sub>ad</sub> y O<sub>ad</sub>. Para más adsorción de carbono en la superficie del metal, se requiere la retirada del oxígeno adsorbido. Por esta razón, es introducido el hidrógeno, el cual reacciona con el oxígeno, dando lugar a vapor de agua en horno. Además, el monóxido de carbono también reacciona con el oxígeno, dando lugar a la presencia de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). La atmósfera en el horno del proceso se controla por la medición del contenido en CO y CO<sub>2</sub>. El control del gas es necesario para mantener un potencial de carbono constante, mediante el suministro del gas enriquecedor, el CH<sub>4</sub> [107].

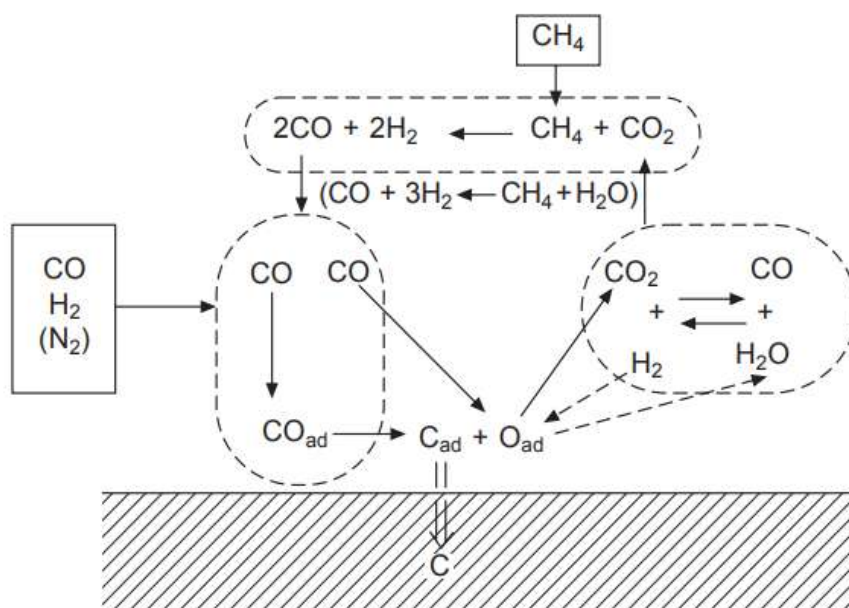


Figura 3. 14. Ilustración esquemática de las reacciones entre el gas y el material durante4 carburación gaseosa en atmosfera de CO/H<sub>2</sub> [106].

### 3.4.2.2. Carburación por plasma

La carburación con iones de plasma se considera un procedimiento alternativo ventajoso también debido a la operación en atmósfera libre de oxígeno. Básicamente es un proceso de vacío que utiliza tecnología de descarga luminiscente, como en el caso de la nitruración por plasma, para introducir carbono activo en la superficie del acero para su posterior difusión, produciendo una mayor profundidad de capa carburizada que la carburización con gas. El principal suministro de carbono viene dado por el gas de metano o propano. Este método ha aumentado su interés en muchas aplicaciones, en parte debido a un proceso de carburación más rápido, asociado a la velocidad más rápida de saturación de carbono, y a los pasos efectivamente evitados en el proceso de disociación que producen carbono soluble activo. El carbono activo se puede formar directamente por efecto ionizante del plasma. Por lo tanto, la saturación de carbono y su difusión pueden controlarse más fácilmente para conseguir una capa carburada más uniforme. Además, se evitan los óxidos en los límites de grano, por lo que se mejoran las propiedades de fatiga de los componentes a través de este proceso. Generalmente es un proceso de difusión dependiente del tiempo y la temperatura que sigue la raíz cuadrada de la relación del tiempo [105], [108].

### 3.4.3. Nitrocarburación

El proceso de nitrocarburación es una alternativa para aumentar la dureza del acero de baja aleación si no se ha conseguido mediante la cementación. Se trata de incorporar tanto el carbono como el nitrógeno mediante la difusión de éstos. La formación de un compuesto de aspecto blanco y de poco espesor (menos de 25  $\mu\text{m}$ ) es el que provoca el aumento de la resistencia al desgaste y la zona de difusión por debajo de éste, donde se disuelve el nitrógeno, hace que el material presente una mayor resistencia de fatiga. El nitrógeno atómico que difunde en la superficie del acero se crea a partir de la disociación térmica del amoníaco, el cual también se disocia en la atmósfera y no contribuye a la difusión del nitrógeno. Por esta razón, se utiliza una mayor cantidad de gas de amoníaco para poder alcanzar el mismo efecto de nitruración a temperaturas más altas. El contenido en monóxido de carbono y en hidrógeno también están influenciados por la presencia del amoníaco, lo cual se ha de tener en cuenta respecto al potencial de carbono.

La nitrocarburación por plasma influye en el comportamiento de corrosión de forma similar a la nitruración por plasma. La formación de una mayor cantidad de

nitruro de cromo en la aleación conduce a una peor resistencia a la corrosión a temperaturas de 450°C y 500°C.

## 3.5. Propiedades químicas: Resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable dúplex

### 3.5.1. Corrosión general

La reacción química o electroquímica entre un material y un ambiente determinado, resultando en la degradación de las propiedades del material, se conoce como corrosión. La resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable dúplex (de los aceros inoxidable en general), se debe en la autopasivación del material durante su servicio en ambientes corrosivos, es decir, a la formación de una capa de óxido que protege el material. Aún así, la diferencia de elementos relevantes en cuanto a la resistencia a la corrosión general en las aleaciones de los aceros inoxidable marca una significativa variación de propiedades corrosivos. Por otro lado, cuando se produce el fenómeno de la corrosión local se habla de la disolución anódica en una zona del material, dejando el resto protegido por la capa pasiva protectora. Es decir, la corrosión localizada produce una ruptura local de la capa pasivante, llegando a perforar el material. Se produce una disolución anódica en la que parte del material sólido se transforma en iones. Simultáneamente, mediante una reacción catódica sobre la superficie del metal se consumen los electrones (Figura 3. 15).

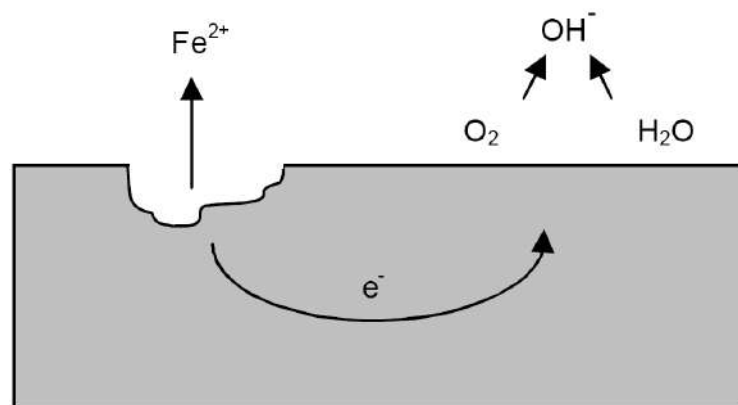


Figura 3. 15. Ilustración esquemática simple de las reacciones anódica y catódica debido a una picadura.

Hay dos mecanismos por los que se produce la corrosión localizada: corrosión por aireación diferencial (conocida también como resquicios) (*crevice corrosion*, Figura 3. 16) y corrosión por picadura (*pitting corrosion*, Figura 3. 17).

### 3.5.1.1. Corrosión por aireación diferencial

En el caso de la corrosión por aireación diferencial o por resquicios, debido a un espacio o hueco en zonas de salpicaduras de soldadura, juntas, bajo depósitos, etc., se produce un agrietamiento por la entrada de pequeñas cantidades de electrolito. Como consecuencia, se produce la reacción anódica en la zona del resquicio y la reacción catódica sobre la superficie metálica.

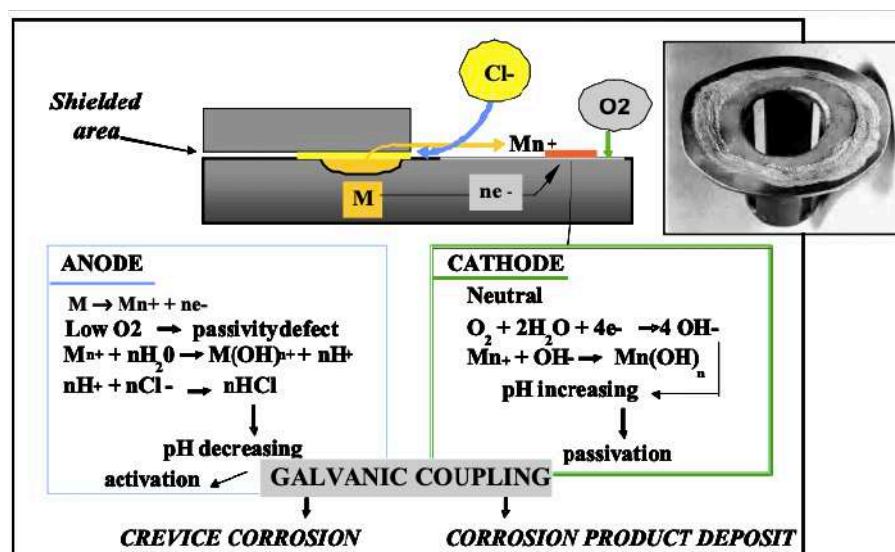


Figura 3. 16. Mecanismo y reacciones de la corrosión por aireación diferencial (*crevice corrosion*) [2].

### 3.5.1.2. Corrosión por picadura

Por otro lado, la corrosión por picadura se produce en medios conteniendo cloruros, y presencia de inclusiones externas en el material, es decir, cuando la capa de óxido sobre el material se rompe localmente, permitiendo la penetración de iones y el comienzo de la disolución anódica.

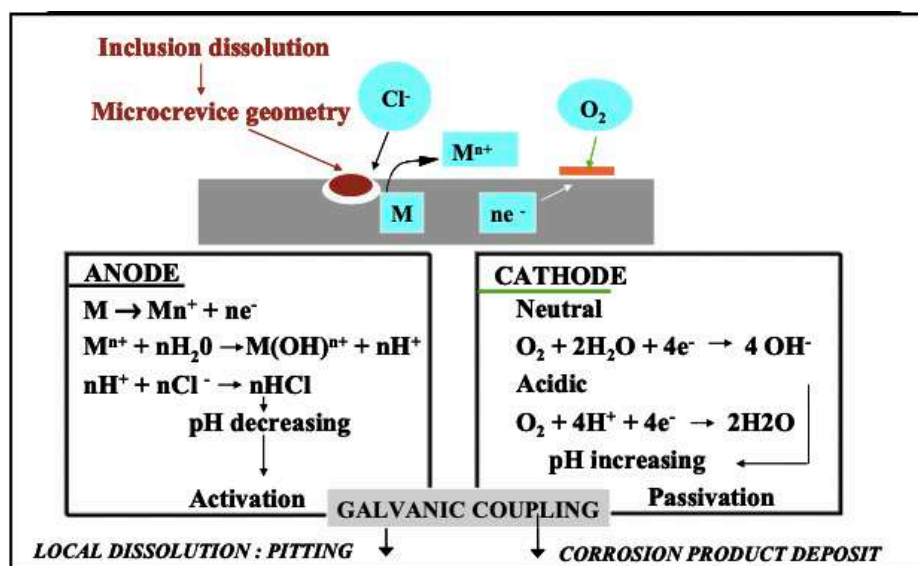


Figura 3. 17. Mecanismo y reacciones de la corrosión por picadura (*pitting corrosion*) [2].

Estos mecanismos dependen del ambiente corrosivo, mayoritariamente de la diferencia del potencial entre la solución y el material, la temperatura, el pH, la concentración local de protones, y las propiedades del material, por ejemplo, su composición química y las fases de precipitación presentes, así como su capacidad de autopasivarse. Este fenómeno de pasivación se puede predecir termodinámicamente a partir de los diagramas de Pourbaix (diagramas de potencial vs. pH). Sin embargo, la capacidad de protección depende de factores estructurales y cinéticos que no son predecibles mediante estos diagramas.

### 3.5.2. Métodos para predecir el comportamiento del material

Como ya se ha mencionado anteriormente, se utiliza el valor PREN para predecir el comportamiento a la corrosión por picadura de los aceros inoxidables, principalmente austeníticos y dúplex. Los elementos más relevantes para una mejor resistencia a la corrosión por picadura en este valor predictivo son Cr, Mo, N o W. Por eso, algunos de los aceros inoxidables dúplex, que contienen más cantidad de Mo y Cr, son más beneficiosos en comparación a los aceros inoxidables austeníticos. Se considera que un contenido mínimo de 11,5% en peso en cromo, caracteriza al acero como resistente a la corrosión ya que tiene la capacidad de generar una capa fina (de unos pocos micrómetros) de pasivación en condiciones oxidantes. Así, el incremento en el contenido de Cr aumenta la eficacia de la capa protectora, por consiguiente, la resistencia a la corrosión. Los aceros inoxidables dúplex contienen un mínimo de 20%

de Cr, lo cual es un porcentaje mucho más alto en comparación a los aceros inoxidables ferríticos y austeníticos. Además, el contenido en molibdeno (desde 0.3% hasta ~5% en peso de Mo), aumenta el potencial de picadura, evitando así riesgos de ataques de potenciales altos; el contenido en tungsteno o cobre, benefician la resistencia a la corrosión en ambientes con soluciones de ácidos sulfúricos y ambientes abrasivos. El contenido en nitrógeno en los aceros dúplex también diferencia sus propiedades del resto de aceros inoxidables por aportar resistencia a la corrosión por picadura. Sin embargo, muchas veces el valor del PREN no es suficiente para predecir la resistencia del material frente a la corrosión, ya que puede haber alteraciones microestructurales en el material como lo son la precipitación de fases secundarias, intermetálicas que generalmente perjudican las propiedades de resistencia a la corrosión del acero.

### *3.5.2.1. Polarización potenciodinámica*

Uno de los métodos más ampliamente usados, para predecir el comportamiento del material en un ambiente concreto, es mediante la determinación de las curvas de polarización, un método electroquímico que se describe por la norma ASTM G61 [109]. Básicamente, se trata de obtener una polarización cíclica, mediante un barrido de potencial, a partir de la cual se obtienen los valores de intensidad de corriente ( $I$ ) y de potencial ( $E$ ) aplicado bajo los cuales se producen las reacciones de oxidación (disolución del metal) y de reducción. Un ejemplo se muestra en la Figura 3. 18, conocido como diagrama de Evans [110]. Como se puede observar, en el punto de corte de la curva anódica ( $I_a$ ) y de la catódica ( $I_k$ ), donde éstas se cruzan y por lo tanto están en estado estable, se obtienen el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ,  $E = E_{corr}$ ) y la corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ). Estas serían las condiciones de ataque de corrosión general, es decir se trata de la zona activa como se señala en la Figura 3. 19. Por otro lado, en un medio mucho más agresivo, se provocaría el aumento de la densidad de corriente, provocando la corrosión de picadura junto con el aumento de la velocidad de corrosión generalizada. El potencial de picadura ( $E_p$ ), por lo tanto, se proclama a una densidad de corriente ( $i_p$ ) mucho más alta que la densidad de corriente de pasivación ( $i_p$ ). Por debajo de este potencial  $E_p$ , la picadura no tiene lugar. Así, se habla de la zona de seguridad, entre el potencial de picadura y el potencial de pasivación, tal y como se muestra en la Figura 3. 20.

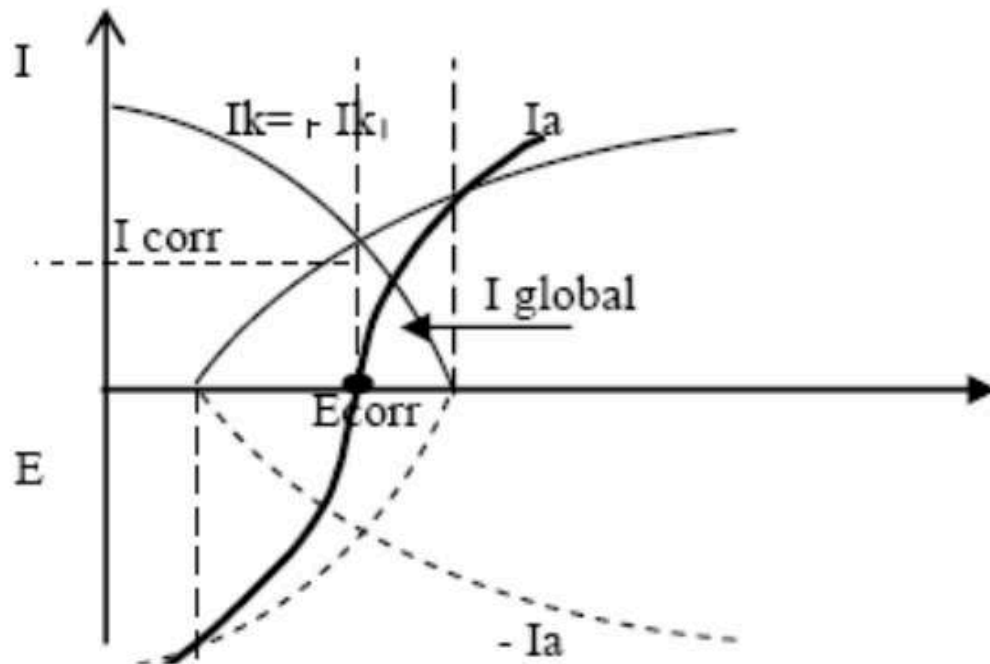


Figura 3. 18. Curvas anódicas ( $I_a$ ) y catódicas ( $I_k$ ) de corriente vs. potencial de un material dado en una solución dada.

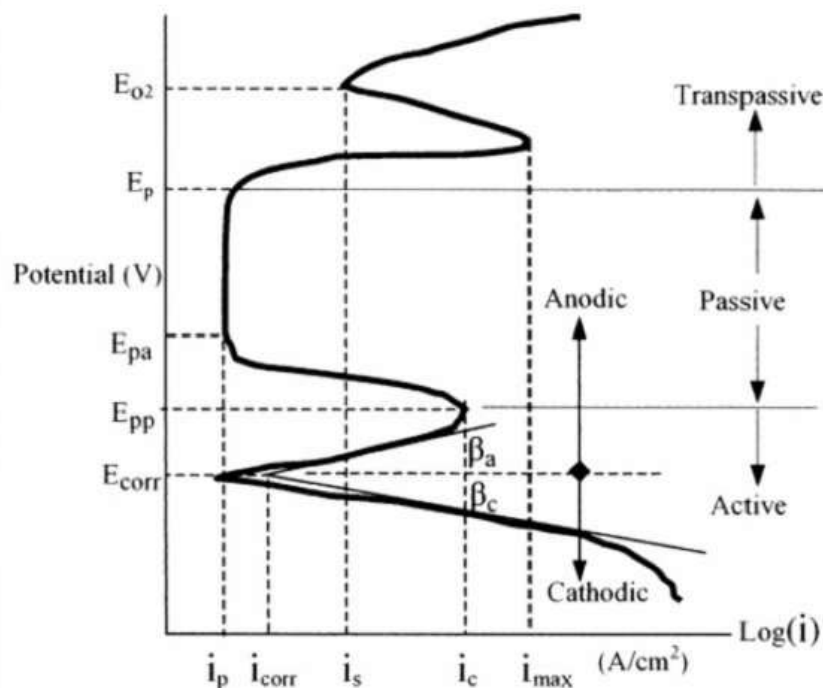


Figura 3. 19. Diagrama de Evans típico señalando la región activa, en la que se obtiene el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y su correspondiente densidad de corriente ( $i_{corr}$ ), la región pasiva que se produce por encima del potencial prepasivación ( $E_{pp}$ ) y densidad de corriente crítica ( $i_c$ ), la región transpasiva por debajo de la cual se puede determinar el potencial de picadura ( $E_p$ ).



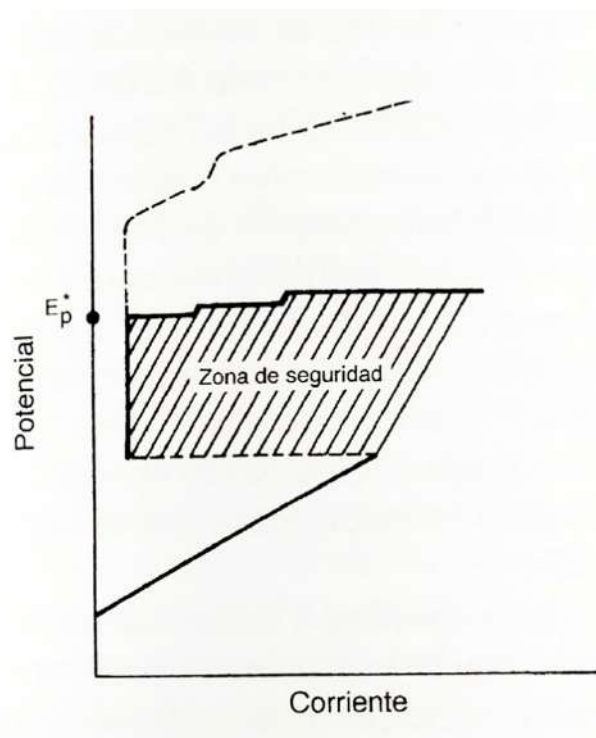


Figura 3. 20. Zona de Seguridad señalada entre el potencial de pasivación y el potencial de picadura para un material metálico en presencia de aniones agresivos [111].

### 3.5.2.2. *Temperatura crítica por picadura (CPT)*

Otro método que se emplea frecuentemente para predecir el comportamiento del material se basa en determinar la temperatura crítica por picadura (CPT, *Critical Pitting Temperature*). Se trata de determinar la temperatura por debajo de la cual no se producirán picaduras en el material. Existen normativas ASTM que indican como realizar el ensayo, el cual básicamente consiste en la inmersión del material en la solución en la que se quiere estudiar su comportamiento, variando la temperatura hasta la observación de picaduras. También existe una ecuación para la estimación de la temperatura teórica [112]:

$$T = (2.5x\%Cr) + (7.6x\%Mo) + (31.9x\%N) - 41$$

## REFERENCIAS

---

- [1] R. Gunn, *Duplex Stainless Steels Microstructure, Properties and Applications*, 1st ed. Woodhead Publishing, 1997.
- [2] I. Alvarez-Armas and S. Degallaix-Moreuil, *Duplex Stainless Steels*. John Wiley and Sons, 2009.
- [3] “ASTM A995/A995M - 20 Standard Specification for Castings, Austenitic-Ferritic (Duplex) Stainless Steel, for Pressure-Containing Parts,” *ASTM Int.*, 2020.
- [4] G. Chai and P. Kangas, “Hyper-Duplex Stainless Steels How a New Generation of High-Alloy Stainless Steels Is Helping To Overcome Challenges in the Offshore Oil and Gas Industry,” *Sandvik White Pap.*, 2015.
- [5] J.-O. Nilsson, “Super duplex stainless steels,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 8, pp. 685–700, Aug. 1992.
- [6] J. Charles, “Past, Present and Future of the Duplex Stainless Steels,” *Duplex Conf.*, pp. 18–20, 2007.
- [7] K. H. Lo, C. T. Kwok, W. K. Chan, H. C. Kuan, K. K. Lai, and K. Y. Wang, “Duplex Stainless Steels,” *Encycl. Iron, Steel, Their Alloy.*, pp. 1150–1160, 2016.
- [8] M. A. Valiente Bermejo, “Modelització del nivell de ferrita ‘delta’ (FN) als acers inoxidable austenífics sotmesos a fusió per arc elèctric,” *Tesis Dr. Univ. Barcelona*, 2010.
- [9] M. A. Valiente Bermejo, “A Mathematical Model To Predict  $\delta$ - Ferrite Content In Austenitic Stainless Steel Weld Metals,” *Weld. World*, vol. 56, no. 9–10, pp. 48–68, 2012.
- [10] W. T. DeLong and E. R. Ostrom, G. A. Szumachowski, “Measurement and calculation of ferrite in stainless steel weld metal,” *Weld. J.*, vol. 35, no. 11, pp. 521–528, 1956.
- [11] D. Kotecki and T. Siewert, “WRC-1992 constitution diagram for stainless steel weld metals : a modification of the WRC-1988 diagram,” *Weld J*, vol. 71, no. 5, pp. 171–178, 1992.
- [12] A. L. Schaeffler, “Constitution diagram for stainless steel weld metal,” *Met. Prog.*, vol. 56, pp. 680-680B, 1949.

- [13] E. Bain and W. G. Aime, "An introduction to the iron-chromium-nickel alloys," *trans. AIME*, vol. 65, p. 166, 1927.
- [14] T. Materials, *ASM Handbook, Volume 9, Metallography and Microstructures*, vol. 9. 2004.
- [15] M. Pohl, O. Storz, and T. Glogowski, "Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel," *Mater. Charact.*, vol. 58, no. 1, pp. 65–71, Jan. 2007.
- [16] A. L. Schaeffler, "Selection of Austenitic Electrodes for Welding Dissimilar Metals," *Weld. J.*, vol. 26, pp. 601–621, 1947.
- [17] A. L. Schaeffler, "Welding dissimilar metals with stainless electrodes," *Iron Age*, vol. 162, no. 7, pp. 72–79, 1948.
- [18] J. R. Davis, *ASM Speciality Handbook: Stainless Steels*. 1994.
- [19] L. Karlsson, "Intermetallic phase precipitation in duplex stainless steels and weld metals: metallurgy, influence on properties and welding aspects," *Weld. Res. Counc. Bull.*, no. 438, pp. 1–23, 1999.
- [20] P. A. F. Reick, W., Pohl, M., "Three types of embrittlement in ferritic-austenitic duplex stainless steels. Metalurgia e Materiais v.3," *1 st Brazilian Semin. Stainl. Steels*, pp. 46–50, 1990.
- [21] J. Nilsson and G. Chai, "The physical metallurgy of duplex stainless steels," *Proc. Duplex Stainl. Steel*, vol. 97.5, pp. 73–82, 1997.
- [22] N. Llorca-Isern, H. López-Luque, I. López-Jiménez, and M. V. Biezma, "Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels," *Mater. Charact.*, vol. 112, pp. 20–29, Feb. 2016.
- [23] M. B. Cortie and E. M. L. E. M. Jackson, "Simulation of the precipitation of sigma phase in duplex stainless steels," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 12, pp. 2477–2484, 1997.
- [24] R. Gunn, *Duplex Stainless Steels Microstructure, Properties and Applications*. Woodhead Publishing, 1997.
- [25] A. J. Ramirez, J. C. Lippold, and S. D. Brandi, "The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless

- steels," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 34, no. 8, pp. 1575–1597, Aug. 2003.
- [26] C.-C. Hsieh and W. Wu, "Overview of Intermetallic Sigma ( $\sigma$ ) Phase Precipitation in Stainless Steels," *ISRN Metall.*, vol. 2012, pp. 1–16, 2012.
- [27] R. O. Sousa, P. Lacerda, P. J. Ferreira, and L. M. M. Ribeiro, "On the Precipitation of Sigma and Chi Phases in a Cast Super Duplex Stainless Steel," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 50, no. 10, pp. 4758–4778, 2019.
- [28] I. Calliari, M. Breda, C. Gennari, L. Pezzato, M. Pellizzari, and A. Zambon, "Investigation on solid-state phase transformations in a 2510 duplex stainless steel grade," *Metals (Basel)*, vol. 10, no. 7, pp. 1–12, Jul. 2020.
- [29] J. S. Kasper, "The ordering of atoms in the chi-phase of the iron-chromium-molybdenum system," *Acta Metall.*, vol. 2, no. 3, pp. 456–461, May 1954.
- [30] I. C. I. Okafor and O. N. Carlson, "Equilibrium studies on a chi phase-strengthened ferritic alloy," *Metall. Trans. A*, vol. 9, no. 11, pp. 1651–1657, Nov. 1978.
- [31] D. M. Escriba, E. Materna-Morris, R. L. Plaut, and A. F. Padilha, "Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel," *Mater. Charact.*, vol. 60, pp. 1214–1219, 2009.
- [32] V. Raghavan, "The Cr-Fe-N-Ni system (chromium-iron-nitrogen-nickel)," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 18, no. 2. ASM International, pp. 158–172, 1997.
- [33] R. P. Reed, "Nitrogen in austenitic stainless steels," *JOM*, vol. 41, no. 3, pp. 16–21, Mar. 1989.
- [34] I. F. Machado and A. F. Padilha, "Aging behaviour of 25Cr-17Mn high nitrogen duplex stainless steel," *ISIJ Int.*, vol. 40, no. 7, pp. 719–724, 2000.
- [35] K. M. Lee, H. Cho, and D. C. Choi, "Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of  $\delta/\gamma$  interface boundary and growth of austenite," *J. Alloys Compd.*, vol. 285, no. 1-2 Complete, pp. 156–161, Jun. 1999.
- [36] G. Argandona, M. V. Biezma, J. M. Berrueta, C. Berlanga, and A. Ruiz, "Detection of Secondary Phases in UNS S32760 Superduplex Stainless Steel by Destructive and Non-destructive Techniques," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 25, no. 12, pp. 5269–5279, Dec. 2016.

- [37] J. O. Nilsson and A. Wilson, "Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507," *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*, vol. 9, no. 7, pp. 545–554, Jul. 1993.
- [38] N. Haghdadi *et al.*, "The effect of phase transformation route on the intergranular corrosion susceptibility of 2205 duplex stainless steel," *Mater. Lett.*, vol. 238, pp. 26–30, Mar. 2019.
- [39] J. M. Shockley, D. J. Horton, and K. J. Wahl, "Effect of aging of 2507 super duplex stainless steel on sliding tribocorrosion in chloride solution," *Wear*, vol. 380–381, pp. 251–259, 2017.
- [40] T. H. Hwang, J. H. Kim, K. H. Kim, W. J. Moon, and C. Y. Kang, "Effect of R-phase on impact toughness of 25Cr-7Ni-4Mo super duplex stainless steel," *Met. Mater. Int.*, vol. 20, no. 1, pp. 13–17, Jan. 2014.
- [41] R. Sriram and D. Tromans, "Pitting corrosion of duplex stainless steels," *Corrosion*, vol. 45, no. 10, pp. 804–810, Oct. 1989.
- [42] B. Soyulu and R. W. K. Honeycombe, "Microstructural refinement of duplex stainless steels," *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*, vol. 7, no. 2, pp. 137–146, 1991.
- [43] S. Topolska and J. Labanowski, "Effect of microstructure on impact toughness of duplex and superduplex stainless steels," *J. Achiev. Mater. Manuf. Engineering*, vol. 36, no. 2, pp. 143–149, 2009.
- [44] J. Charles, "Duplex Stainless Steels '91, Beaune, Les editions de physique," in *Duplex stainless steels '91 : 28 - 30 octobre 1991 Beaune, Bourgogne, France / [jointly organized by the Société Française de Métallurgie (SF2M) and the steel producers Creusot-Loire Industrie (Usinor-Sacilor group) and AB Sandvik Steel].*, 1991, pp. 3–48.
- [45] "ASTM A240/A240M-94a Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications ch, Vol 01.03, 1996." .
- [46] R. Tejedor, K. Edalati, J. A. Benito, Z. Horita, and J. M. Cabrera, "High-pressure torsion of iron with various purity levels and validation of Hall-Petch strengthening mechanism," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 743, no. December 2018, pp. 597–605, 2019.

- [47] R. Z. Valiev, N. A. Enikeev, and X. Sauvage, "Superstrength of nanostructured alloys produced by SPD processing," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 291, no. 1, p. 12029, 2011.
- [48] M. J. Starink, "Dislocation versus grain boundary strengthening in SPD processed metals: Non-causal relation between grain size and strength of deformed polycrystals," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 705, no. July, pp. 42–45, 2017.
- [49] J. Gubicza *et al.*, "Microstructure, phase composition and hardness evolution in 316L stainless steel processed by high-pressure torsion," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 657, pp. 215–223, Mar. 2016.
- [50] G. Faraji, H. S. Kim, and H. T. Kashi, *Severe plastic deformation*. 2018.
- [51] B. M. Efros, V. P. Pilyugin, A. M. Patselov, Y. Y. Beygelzimer, and N. B. Efros, *Ultrafine Grained Materials II*. 2002.
- [52] R. Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. J. Zehetbauer, and Y. T. Zhu, "Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation," *JOM*, vol. 58, no. 4. pp. 33–39, Apr-2006.
- [53] N. A. Enikeev, X. Sauvage, M. M. Abramova, M. Y. Murashkin, and R. Z. Valiev, "High strength state of UFG steel produced by severe plastic deformation," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 63, no. 1, p. 012127, 2014.
- [54] R. Zufarovich Valiev, R. K. Islamgaliev, and I. V. Alexandrov, *Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation*, vol. 45. 2000.
- [55] A. Azushima *et al.*, "Severe plastic deformation (SPD) processes for metals," *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 57, no. 2, pp. 716–735, 2008.
- [56] K. Bryła and K. Edalati, "Historical studies by Polish scientist on ultrafine-grained materials by severe plastic deformation," *Mater. Trans.*, vol. 60, no. 8, pp. 1553–1560, 2019.
- [57] P. Maj, B. Adamczyk-Cieślak, J. Mizera, W. Pachla, and K. J. Kurzydłowski, "Microstructure and mechanical properties of duplex stainless steel subjected to hydrostatic extrusion," *Mater. Charact.*, vol. 93, pp. 110–118, Jul. 2014.
- [58] L. Hou *et al.*, "Microstructure and mechanical properties of Mg-5Li-1Al sheets prepared by accumulative roll bonding," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 2, pp. 317–323, 2018.

- [59] P. W. Bridgman, "Effects of high shearing stress combined with high hydrostatic pressure," *Phys. Rev.*, vol. 48, no. 10, pp. 825–847, Nov. 1935.
- [60] K. Edalati and Z. Horita, "A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 652, pp. 325–352, Jan. 2016.
- [61] R. Z. Valiev, O. A. Kuznetsov, R. S. Musalimov, and N. K. Tsenev, "Low-temperature superplasticity of metallic materials in Russian," *SPhD*, vol. 33, p. 864, 1988.
- [62] Y. Maehara, "Superplasticity of delta-Ferrite/austenite duplex stainless steels," *Trans. Iron Steel Inst. Japan*, vol. 25, no. 1, pp. 69–76, 1985.
- [63] Y. Cao *et al.*, "A visualization of shear strain in processing by high-pressure torsion," *J. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 3, pp. 765–770, Feb. 2010.
- [64] A. P. Zhilyaev, G. V. Nurislamova, B. K. Kim, M. D. Baró, J. A. Szpunar, and T. G. Langdon, "Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion," *Acta Mater.*, vol. 51, no. 3, pp. 753–765, 2003.
- [65] A. . Zhilyaev, G. . Nurislamova, B.-K. Kim, M. . Baró, J. . Szpunar, and T. . Langdon, "Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion," *Acta Mater.*, vol. 51, no. 3, pp. 753–765, Feb. 2003.
- [66] R. V Mises, ""Mechanik der festen Körper in plastisch-deformablen Zustand Mechanics of solid bodies in the plastically-deformable state," 1913.
- [67] Y. T. Zhu, T. G. Langdon, Z. Horita, M. J. Zehetbauer, S. L. Semiatin, and T. C. Lowe, "Ultrafine Grained Materials IV: Preface," *TMS Annual Meeting*, vol. 2006. 2006.
- [68] M. V. Degtyarev, T. I. Chashchukhina, L. M. Voronova, A. M. Patselov, and V. P. Pilyugin, "Influence of the relaxation processes on the structure formation in pure metals and alloys under high-pressure torsion," *Acta Mater.*, vol. 55, no. 18, pp. 6039–6050, Oct. 2007.
- [69] A. P. Zhilyaev and T. G. Langdon, "Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 6, pp. 893–979, Aug. 2008.

- [70] V. M. Segal, V. Reznikov, A. Drobyshevskii, and V. Kopylov, "Plastic Working of Metals by Simple Shear," *Russ. Metallurgy*, vol. 1, no. 115, pp. 99–105, 1981.
- [71] M. Furukawa, Z. Horita, M. Nemoto, and T. G. Langdon, "Processing of metals by equal-channel angular pressing," *Journal of Materials Science*, vol. 36, no. 12. Springer, pp. 2835–2843, 15-Jun-2001.
- [72] H. Van Swygenhoven, P. M. Derlet, and A. G. Frøseth, "Stacking fault energies and slip in nanocrystalline metals," *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 6, pp. 399–403, May 2004.
- [73] S. Ni *et al.*, "Effect of grain size on the competition between twinning and detwinning in nanocrystalline metals," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 84, no. 23, p. 235401, Dec. 2011.
- [74] Y. H. Zhao, Y. T. Zhu, X. Z. Liao, Z. Horita, and T. G. Langdon, "Influence of stacking fault energy on the minimum grain size achieved in severe plastic deformation," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 463, no. 1–2, pp. 22–26, Aug. 2007.
- [75] Y. S. Li, N. R. Tao, and K. Lu, "Microstructural evolution and nanostructure formation in copper during dynamic plastic deformation at cryogenic temperatures," *Acta Mater.*, vol. 56, no. 2, pp. 230–241, Jan. 2008.
- [76] Z. W. Wang *et al.*, "Influence of stacking fault energy on deformation mechanism and dislocation storage capacity in ultrafine-grained materials," *Scr. Mater.*, vol. 60, no. 1, pp. 52–55, Jan. 2009.
- [77] X. An, Q. Lin, S. Qu, G. Yang, S. Wu, and Z. F. Zhang, "Influence of stacking-fault energy on the accommodation of severe shear strain in Cu-Al alloys during equal-channel angular pressing," *J. Mater. Res.*, vol. 24, no. 12, pp. 3636–3646, Dec. 2009.
- [78] H. J. McQueen and E. Evangelista, "Substructures in aluminium from dynamic and static recovery," *Czechoslov. J. Phys.*, vol. 38, no. 4, pp. 359–372, Apr. 1988.
- [79] L. Balogh *et al.*, "Influence of stacking-fault energy on microstructural characteristics of ultrafine-grain copper and copper-zinc alloys," *Acta Mater.*, vol. 56, no. 4, pp. 809–820, Feb. 2008.
- [80] N. Hansen and C. Y. Barlow, "Plastic Deformation of Metals and Alloys," in



*Physical Metallurgy: Fifth Edition*, vol. 1, Elsevier Inc., 2014, pp. 1681–1764.

- [81] B. Bay, N. Hansen, D. A. Hughes, and D. Kuhlmann-Wilsdorf, “Overview no. 96 evolution of f.c.c. deformation structures in polyslip,” *Acta Metall. Mater.*, vol. 40, no. 2, pp. 205–219, Feb. 1992.
- [82] D. Kuhlmann-Wilsdorf and N. Hansen, “Geometrically necessary, incidental and subgrain boundaries,” *Scr. Metall. Mater.*, vol. 25, no. 7, pp. 1557–1562, Jul. 1991.
- [83] D. Kuhlmann-Wilsdorf, “Theory of plastic deformation: - properties of low energy dislocation structures,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 113, no. C, pp. 1–41, Jul. 1989.
- [84] H. W. Zhang, X. Huang, and N. Hansen, “Evolution of microstructural parameters and flow stresses toward limits in nickel deformed to ultra-high strains,” *Acta Mater.*, vol. 56, no. 19, pp. 5451–5465, Nov. 2008.
- [85] R. Wadsack, R. Pippan, and B. Schedler, “Structural refinement of chromium by severe plastic deformation,” in *Fusion Engineering and Design*, 2003, vol. 66–68, pp. 265–269.
- [86] Q. Wei *et al.*, “Microstructure and mechanical properties of super-strong nanocrystalline tungsten processed by high-pressure torsion,” *Acta Mater.*, vol. 54, no. 15, pp. 4079–4089, Sep. 2006.
- [87] B. Q. Han, E. J. Lavernia, and F. A. Mohamed, “Dislocation structure and deformation in iron processed by equal-channel-angular pressing,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 35 A, no. 4, pp. 1343–1350, 2004.
- [88] R. Z. Valiev, Y. V. Ivanisenko, E. F. Rauch, and B. Baudelet, “Structure and deformation behaviour of Armco iron subjected to severe plastic deformation,” *Acta Mater.*, vol. 44, no. 12, pp. 4705–4712, Dec. 1996.
- [89] Y. Ivanisenko, R. Z. Valiev, and H. J. Fecht, “Grain boundary statistics in nanostructured iron produced by high pressure torsion,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 390, no. 1–2, pp. 159–165, Jan. 2005.
- [90] Y. B. Wang *et al.*, “The role of stacking faults and twin boundaries in grain refinement of a Cu-Zn alloy processed by high-pressure torsion,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 18–19, pp. 4959–4966, Jul. 2010.
- [91] S. Scheriau, Z. Zhang, S. Kleber, and R. Pippan, “Deformation mechanisms of

- a modified 316L austenitic steel subjected to high pressure torsion,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 6, pp. 2776–2786, Mar. 2011.
- [92] H. Kuwahara, H. Matsuoka, J. Takada, S. Kikuchi, Y. Tomii, and I. Tamura, “Plasma nitriding of Fe-18Cr-9Ni in the range of 723–823 K,” *Oxid. Met.*, vol. 36, no. 1–2, pp. 143–156, Aug. 1991.
- [93] J. Flis, J. Mańkowski, and E. Roliński, “Corrosion Behaviour of Stainless Steels After Plasma and Ammonia Nitriding,” *Surf. Eng.*, vol. 5, no. 2, pp. 151–157, Jan. 1989.
- [94] Z. L. Zhang and T. Bell, “Structure and Corrosion resistance of plasma nitrided Stainless Steel,” vol. 1, no. 2, pp. 131–136, 1985.
- [95] J. Bielawski and J. Baranowska, “Formation of nitrided layers on duplex steel - Influence of multiphase substrate,” in *Surface Engineering*, 2010, vol. 26, no. 4, pp. 299–304.
- [96] J. J. Jasinski, T. Fraczek, L. Kurpaska, M. Lubas, and M. Sitarz, “Investigation of nitrogen transport in active screen plasma nitriding processes – Uphill diffusion effect,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1164, pp. 37–44, 2018.
- [97] M. Bobadilla and A. Tschiptschin, “On the nitrogen diffusion in a duplex stainless steel,” *Mater. Res.*, vol. 18, no. 2, pp. 390–394, Oct. 2015.
- [98] K. L. Dahm and P. A. Dearnley, “On the Nature, Properties and Wear Response of S-phase (nitrogen-alloyed Stainless Steel) Coatings on Aisi 316l,” *Proc. I MECH E Part L J. Mater. Appl.*, vol. 214, no. 4, pp. 181–199, 2000.
- [99] H. Dong, “S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 55, no. 2, pp. 65–98, Mar. 2010.
- [100] C. E. Pinedo, L. B. Varela, and A. P. Tschiptschin, “Low-temperature plasma nitriding of AISI F51 duplex stainless steel,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 232, pp. 839–843, 2013.
- [101] W. R. de Oliveira, B. C. E. S. Kurelo, D. G. Ditzel, F. C. Serbena, C. E. Foerster, and G. B. de Souza, “On the S-phase formation and the balanced plasma nitriding of austenitic-ferritic super duplex stainless steel,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 434, pp. 1161–1174, 2018.
- [102] L. H. Paijan, M. N. Berhan, M. S. Adenan, N. F. M. Yusof, and E. Haruman,

- “Structural Development of Expanded Austenite on Duplex Stainless Steel by Low Temperature Thermochemical Nitriding Process,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 576, pp. 260–263, Oct. 2012.
- [103] J. Alphonsa, V. S. Raja, and S. Mukherjee, “Study of plasma nitriding and nitrocarburizing for higher corrosion resistance and hardness of 2205 duplex stainless steel,” *Corros. Sci.*, vol. 100, pp. 121–132, 2015.
- [104] M. A. Maleque, P. H. Lailatul, A. A. Fathaen, K. Norinsan, and J. Haider, “Nitride alloy layer formation of duplex stainless steel using nitriding process,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 290, no. 1, p. 012015, Jan. 2018.
- [105] J. R. Davis, *Surface Hardening of Steels: Understanding the basics*, ASM Intern. 2002.
- [106] B. Edenhofer, D. Joritz, M. Rink, and K. Voges, “Carburizing of steels,” in *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, Woodhead Publishing, 2015, pp. 485–553.
- [107] O. Asi, A. Ç. Can, J. Pineault, and M. Belassel, “The effect of high temperature gas carburizing on bending fatigue strength of SAE 8620 steel,” *Mater. Des.*, vol. 30, no. 5, pp. 1792–1797, May 2009.
- [108] S. A. Abdul Azis, I. Jauhari, and N. W. Ahamad, “Improving surface properties and wear behaviors of duplex stainless steel via pressure carburizing,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 210, pp. 142–150, Oct. 2012.
- [109] ASTM, “Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-based Alloys,” *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 86, no. Reapproved 2003. pp. 1–5, 2006.
- [110] B. Baroux, G. Béranger, and C. Lemaitre, “Passivity and passivity breakdown in stainless steels,” *Etions Phys. les Ulist*, pp. 163–182, 1993.
- [111] E. Otero Huerta, *Corrosión y degradación de materiales*. Síntesis, 2001.
- [112] B. S. Deforce, “Comments on ASTM G48 - Standard test methods for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by use of ferric chloride solution,” *NACE - Int. Corros. Conf. Ser.*, vol. 1, pp. 793–802, 2016.

## **SECCIÓN 4. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

---



# CONTENIDO

---

<b>4.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>95</b>
<b>4.2. MATERIALES EMPLEADOS .....</b>	<b>95</b>
<b>4.3. PROCEDIMIENTO DE DEFORMACIÓN PLÁSTICA SEVERA .....</b>	<b>98</b>
4.2.1. Deformación por torsión a alta presión (HPT).....	98
<b>4.4. TRATAMIENTO ISOTÉRMICO .....</b>	<b>99</b>
<b>4.5. CARACTERIZACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA .....</b>	<b>100</b>
4.5.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Difracción de electrones retrodispersados (EBSD).....	101
4.5.1.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	101
4.5.1.2. Difracción de electrones retrodispersados (EBSD).....	102
4.5.1.2.1. <i>Preparación de las muestras</i> .....	106
4.5.1.2.2. <i>Parámetros de trabajo en el EBSD</i> .....	106
4.5.1.2.3. <i>Análisis de datos</i> .....	107
4.5.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y Difracción de electrones por preesión (SPED).....	108
4.5.2.1. Difracción de electrones por preesión (PED) .....	108
4.5.2.1.1. <i>Preparación de las muestras</i> .....	110
4.5.2.1.2. <i>Parámetros de trabajo en el SPED</i> .....	111
4.5.2.1.3. <i>Análisis de datos</i> .....	113
4.5.3. Difracción de rayos X .....	116
<b>4.6. PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTOS SUPERFICIALES .....</b>	<b>117</b>
4.6.1. Carburación .....	117
4.6.2. Nitruración .....	118
<b>4.7. ENSAYOS DE CORROSIÓN .....</b>	<b>119</b>
<b>4.8. ENSAYOS DE MICRODUREZA .....</b>	<b>120</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>122</b>



## 4.1. INTRODUCCIÓN

---

Esta sección comienza con la caracterización de los materiales utilizados y los tratamientos y procesos llevados a cabo para poder alcanzar el principal objetivo de la tesis. Se explican también las técnicas de caracterización utilizadas y los parámetros adecuados para la observación, así como los ensayos realizados al material de estudio.

## 4.2. MATERIALES EMPLEADOS

---

Los materiales que se han empleado para desarrollar los experimentos correspondientes han sido una chapa de acero inoxidable dúplex, DSS (UNS S32205) de 2 mm de grosor y una tubería de acero inoxidable superdúplex, SDSS (UNS S32750) de 10 mm de grosor. Los dos materiales fueron conformados por laminación en caliente. La composición de los dos aceros inoxidables se muestra en la Tabla 4. 1.

Tabla 4. 1. Composición química %en peso, equilibrada en Fe de los materiales empleados, UNS S32205 y UNS S32750.

UNS	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu
<b>S32205</b>	0,015	0,40	1,5	0,018	0,001	22,49	5,77	3,21	0,18	0,18
<b>S32750</b>	0,018	0,26	0,84	0,019	0,001	25,08	6,88	3,82	0,29	0,17

Las muestras que se cortaron de los materiales recibidos fueron todas recocidas isotérmicamente a 1080°C durante 30 minutos para obtener una microestructura bifásica homogénea, donde la fase austenítica ( $\gamma$ -fcc) se distribuye en la matriz de la fase ferrita delta ( $\delta$ -bcc). A este recocido le sucedió un enfriamiento rápido en agua con el fin de prevenir la precipitación de cualquier fase secundaria. La



microestructura obtenida de los dos materiales después del recocido, transversal y longitudinalmente, se puede observar en la Figura 4. 1.

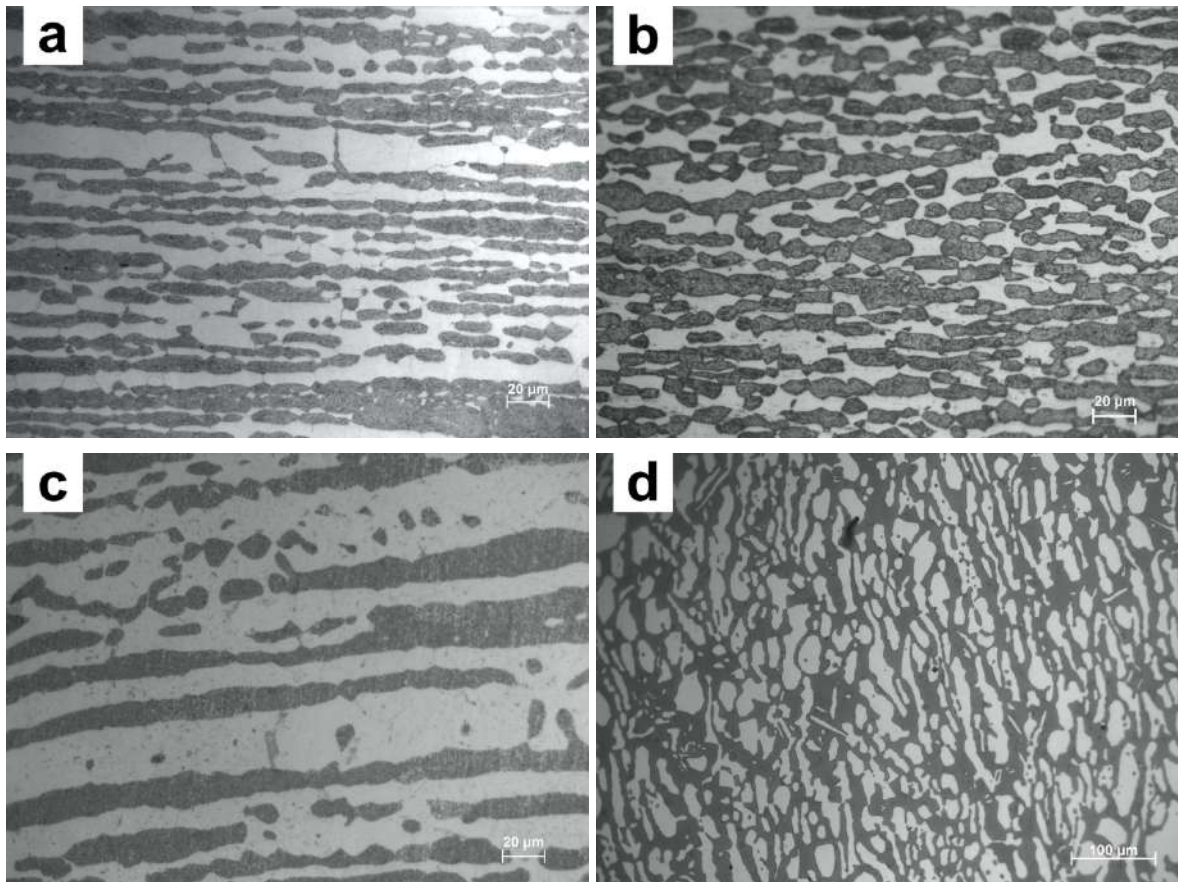


Figura 4. 1. Micrografías de microscopía óptica de los dos materiales después del recocido a 1080°C durante 30 min y posterior temple. DSS en (a) y (b) longitudinalmente, respectivamente. Se muestra una microestructura homogénea con una distribución relativamente igual de las fases austenita y ferrita, reveladas por el ataque químico con Gliceregia (10 ml  $HNO_3$ , 10ml ácido acético, 15 ml  $HCl$ , 2 gotas de glicerina) en la micrografía (a) y por el ataque químico Marble (4 g  $CuSO_4$ , 20 ml  $HCl$ , 20 ml  $H_2O$ ) en la micrografía (b). SDSS en (c) y (d) longitudinalmente y transversalmente, respectivamente, revelando la microestructura por Gliceregia y Murakami (10 g  $K_3Fe(CN)_6$ , 10 g  $NaOH$ , 100 ml  $H_2O$ ) en la micrografía (c) y (d), respectivamente.

En la Figura 4. 1 se puede observar la diferencia de microestructura entre DSS y SDSS, ambas presentan una relación similar de austenita y ferrita, pero en el primer material la microestructura es más fina y uniforme.

El porcentaje medio de cada una de las fases, relativamente equilibrado entre las dos, tanto en el DSS como en el SDSS, se ha obtenido mediante el programa

*ImageJ*. El procedimiento consiste en transformar las imágenes de los mismos aumentos obtenidas por el microscopio óptico a 8 bits, para poder observar las fases en escala de grises. Seguidamente se realiza el segmento de grises y se identifica cada segmento según la fase de la microestructura. En la Tabla 4. 2 se muestra el porcentaje de las dos fases en el DSS y SDSS, después de un promedio de 10 micrografías de igual magnificación. Un ejemplo de la cuantificación de la fase ferrítica en color rojo para el SDSS se muestra en la Figura 4. 2.

Tabla 4. 2.% de las dos fases en el material DSS y SDSS en estado de recocido.

UNS	Ferrita (%)	Austenita (%)
<b>S32205</b>	48,89 ± 0,92	51,11 ± 0,92
<b>S32750</b>	50,56 ± 1,50	49,44 ± 1,50

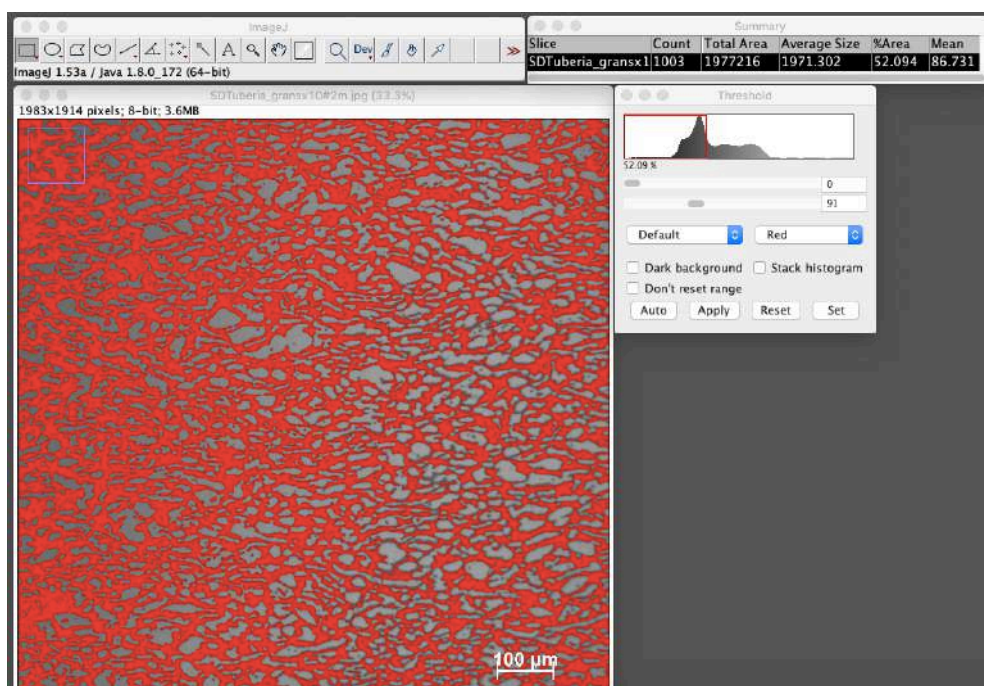


Figura 4. 2. Cuantificación de la fase ferrítica en una muestra de SDSS mediante el programa *ImageJ*.

## 4.3. PROCEDIMIENTO DE DEFORMACIÓN PLÁSTICA SEVERA

### 4.3.1. Deformación por torsión a alta presión (HPT)

El proceso de deformación por torsión a alta presión se realizó en las instalaciones de *Magnitogorsk State Technical University, Laboratory of Mechanics of Gradient Nanomaterials* (Rusia) bajo la supervisión del Prof. Alexander P. Zhilyaev. Las muestras para la deformación plástica severa por HPT fueron mecanizadas en forma de discos de 10 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Cada disco se colocó entre dos yunques, superior e inferior, aplicando una presión de 6.0 GPa, seguido de un movimiento de torsión del yunque inferior, haciendo así números de revoluciones completas o vueltas HPT (N). Se hicieron diferentes muestras variando el número de vueltas: 1, 5, 10 y 12. El proceso de SPD se llevó a cabo bajo la condición de HPT no restringido y a temperatura ambiente, aunque las muestras se calentaron ligeramente después de aplicar una presión y torsión tan altas. Sin embargo, es un efecto irrelevante para las muestras. En la Figura 4. 3 se muestra un esquema representativo del proceso y el aspecto de una muestra antes y después de 10 vueltas enteras (N=10).

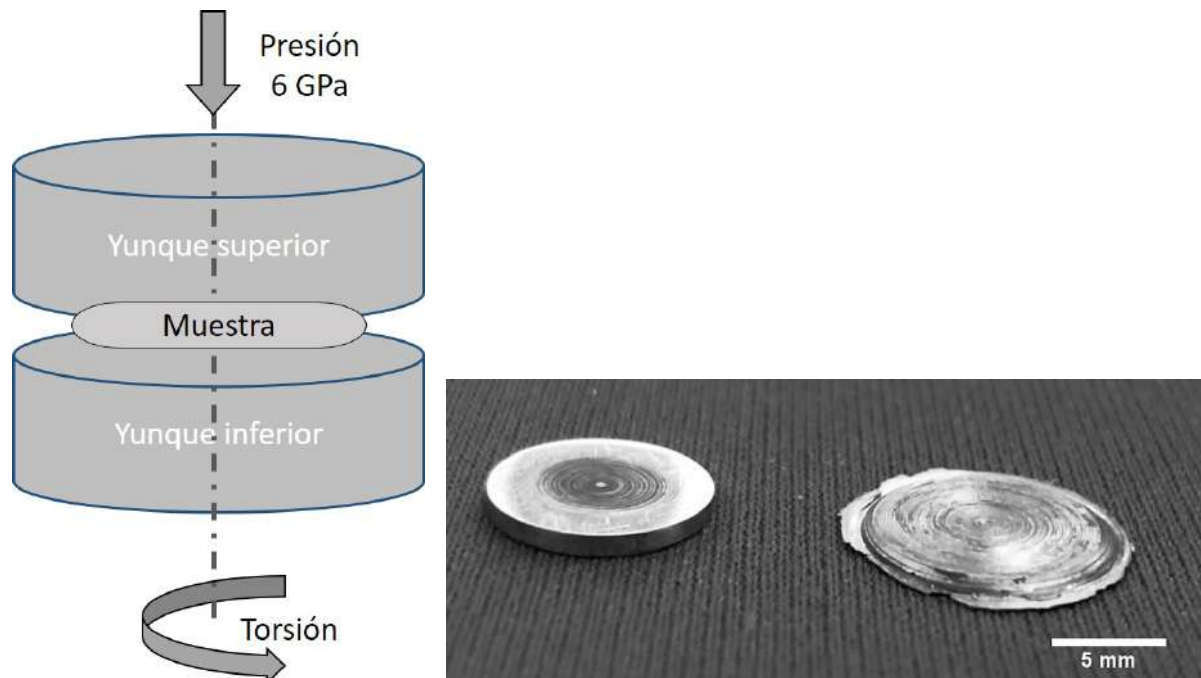


Figura 4. 3. Esquema del proceso HPT (izquierda) y aspecto macroscópico de una muestra antes y después de 10 vueltas HPT (derecha).

## 4.4. TRATAMIENTO ISOTÉRMICO

Tras observar que después del proceso de deformación no se ha detectado ninguna precipitación de fases, las muestras deformadas por HPT fueron posteriormente sometidas a un tratamiento térmico. El tratamiento térmico se hizo a una temperatura de 830°C durante 3 minutos en un horno eléctrico (horno de cámara Carbolite®), seguido de un temple en agua fría. Este tratamiento ha sido analizado previamente como la temperatura y el tiempo a partir de los cuales se observó la precipitación inicial de fases secundarias en un estudio sobre los mismos materiales [1].

En la Tabla 4. 3 se resume la identificación de las muestras deformadas por HPT con el número de vueltas que se hizo para cada muestra y el tratamiento térmico para cada una.

Tabla 4. 3. Identificación de las muestras tras las revoluciones de HPT y el tratamiento térmico que se aplicaron a los dos materiales.

	UNS S32205	UNS S32750
<b>Revoluciones de HPT (N)</b>		
<b>N=0</b>	M0	MS0
<b>N=1</b>	M1	MS1
<b>N=5</b>	M5	MS5
<b>N=10</b>	M10	MS10
<b>N=12</b>	M12	-
<b>Tratamiento isotérmico (T)</b>		
<b>830°C, 3 min</b>	MT0	MST1
	MT1	MST1
	MT5	MST5
	MT10	MST10
	MT12	-

## 4.5. CARACTERIZACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA

La caracterización microestructural de las muestras después del proceso de deformación plástica severa por HPT, se ha llevado a cabo en los CCiT-UB, principalmente, mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM – *Scanning Electron Microscopy*, por sus siglas en inglés). Tras la deformación inducida, así como la precipitación de las fases secundarias, la microestructura se ha analizado también mediante la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD – *Electron Backscattered Diffraction*, por sus siglas en inglés) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM – *Transmission Electron Microscopy*, por sus siglas en inglés), utilizando el modo de barrido por precesión de electrones difractados (SPED – *Scanning Precession Electron Diffraction*, por sus siglas en inglés). En la Figura 4. 4 se muestra el resumen de la caracterización en un esquema representativo de la muestra.

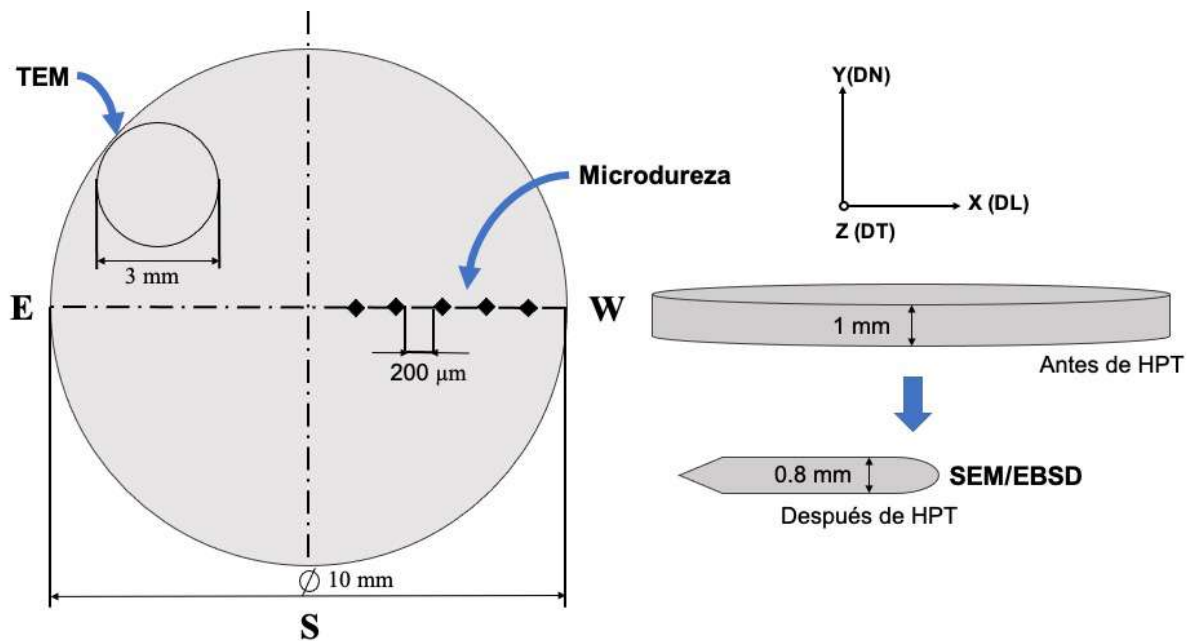


Figura 4. 4. Esquema representativo de la caracterización de las muestras tras el HPT.



## 4.5.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Difracción de electrones retrodispersados (EBSD)

### 4.5.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante la microscopía electrónica de barrido, Figura 4. 5, se observan los materiales deformados y previamente a la deformación después del tratamiento térmico, con el objetivo de distinguir las diferentes fases en la microestructura. Esta observación es posible gracias al uso de un detector de electrones restrodispersados (BSD – *Backscattered Electron Detector*, por sus siglas en inglés) sensible en la variación del número atómico de los elementos presentes en cada fase.

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM - *Field emission Scanning Elelctron Microscopy*, por sus siglas en inglés), ha sido un JEOL J-7100F (JEOL Ltd., Tokio Japón) instalado en los Centres Científics i -tecnològics de la Universitat de Barcelona, equipado con detector de electrones secundarios (SED – *Secondary Electron Detector*) para la observación de la superficie, detector acoplado de electrones retrodispersados Robinson (BSD) para revelar la microestructura, y detector de energías dispersivas de rayos X (EDS – *Electron Dispersive Spectroscopy*, por sus siglas en inglés) para obtener por espectroscopía el microanálisis semicuantitativo de la composición química de las fases detectadas.



Figura 4. 5. Microscopio electrónico de barrido de emisión por efecto de campo (Field Emission –Scanning Electron Microscope, FE-SEM) JEOL J-7100F (JEOL Ltd, Tokio, Japón) con un detector Robinson BSE acoplado y espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS).

#### 4.5.1.2. *Difracción de electrones retrodispersados (EBSD)*

Además, se ha utilizado también la técnica de difracción de electrones retrodispersados, EBSD. Esta técnica se basa en la recogida de información cristalográfica de muestras policristalinas. Los materiales policristalinos son sólidos compuestos de regiones cristalinas individuales, normalmente orientadas al azar si no hay textura presente en el material, llamadas granos cristalinos que a su vez se hallan separados por zonas de fronteras de los diferentes granos, llamadas zonas de límite de grano o límites de grano. La presencia de diferentes fases, además, daría lugar a los límites de fase. Por otro lado, los diferentes granos pueden tener diferentes orientaciones que pueden ser aleatorias, y el material se definiría como material atexturado, o si, por el contrario, presenta orientaciones cristalinas determinadas, el material se consideraría como policristalino con textura cristalográfica. En este caso, estas orientaciones preferenciales determinarían las propiedades específicas del material. Es de gran importancia estudiar la microestructura de los materiales policristalinos, analizar la distribución de los granos y sus límites, las orientaciones cristalográficas, la posible textura y la distribución del tamaño a lo largo de la microestructura, ya que estas características son fundamentales para determinar muchas de las propiedades físicas, mecánicas y químicas del material. Por ejemplo, el tamaño de grano tiene una gran influencia sobre las propiedades mecánicas como resistencia mecánica o la distribución de los límites de grano que también puede relacionarse con el tipo de fractura del material. Los límites de grano pueden ser muy importantes para determinar el comportamiento del material en general, debido a que algunos son más propensos que otros a fenómenos como el deslizamiento entre granos o la corrosión en los límites de grano. Ya que la estructura atómica en la zona cercana del límite es diferente de la del grano mismo, cuando la orientación de los cristales cambia, la estructura de la frontera también se ve afectada. Por lo tanto, una buena información estadística sobre los granos, orientaciones cristalográficas y límites de grano puede ser determinante para conocer el comportamiento del material. La técnica de EBSD, por lo tanto, es una buena técnica para recoger estos datos y obtener mapas de diferentes representaciones de los patrones de difracción.

En EBSD, un haz de electrones se dirige hacia la muestra cristalina que está posicionada a un ángulo de inclinación determinado (normalmente a  $70^\circ$ ) en el microscopio electrónico de barrido. Los electrones interactúan con los átomos de la red cristalina, varios de los cuales emergen desde la muestra y forman los patrones

de difracción correspondientes, que también se conocen como líneas de *Kikuchi*, en una pantalla fluorescente, colocada cerca de la muestra. Los patrones son característicos de la estructura y orientación cristalográficas del material que pueden ser de una resolución de sub-micrómetros. Mediante los patrones formados se obtienen mapas de orientación cristalográfica en los cuales los puntos con similar orientación se presentan en colores similares. En la Figura 4. 6 se explica gráficamente el proceso de la formación de los patrones.

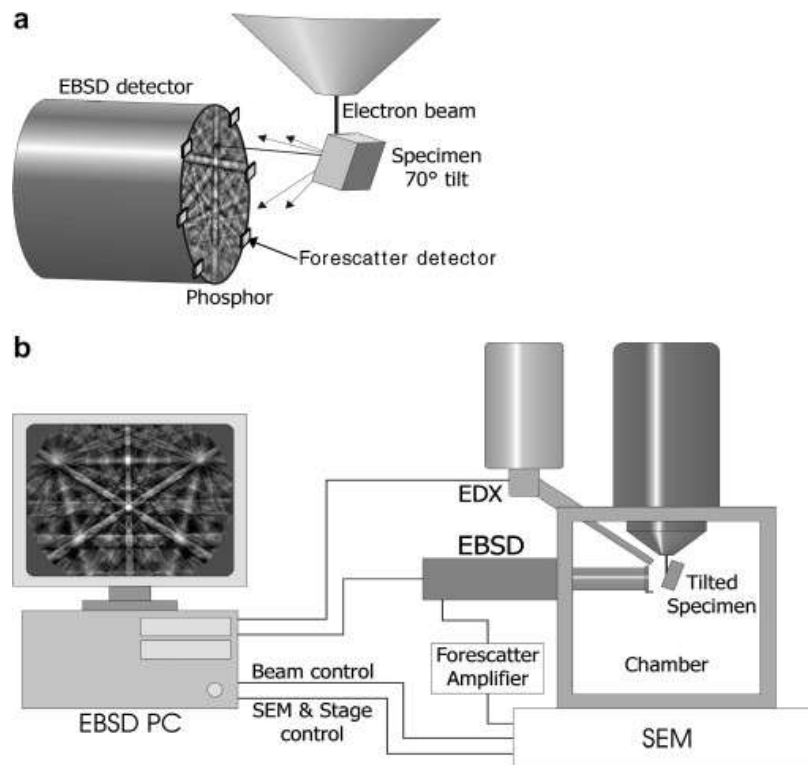


Figura 4. 6. Esquema del equipo y la detección de las bandas de Kikuchi [2] .

El mecanismo por el que se forman los patrones de difracción consiste en una dispersión de electrones divergentes a partir de los átomos del material algunos de los cuales inciden en ángulos de planos atómicos que satisfacen la ley de Bragg (Ecuación 4.1).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad \text{Ecuación 4.1,}$$

siendo  $n$  un número entero,  $\lambda$  la longitud de onda de los electrones,  $d$  la distancia interplanar de la familia de planos difractados y  $\theta$  el ángulo de incidencia de los electrones en el plano difractado. Cuando los electrones difractan forman conos con una amplitud correspondiente a la distancia interplanar de cada plano difractado. Las bandas de Kikuchi formadas en la pantalla fluorescente se caracterizan pues por la



intensidad de electrones más alta en las diferentes zonas del material. Estas intercepciones de las bandas de Kikuchi corresponden a la denominada zona de ejes de zona en el cristal. Es decir, cada punto de encuentro de varias bandas en la pantalla fluorescente correspondería a un eje de zona. Como es de suponer, al cambiar la orientación del cristal, el patrón de difracción también cambia. Así, cada banda de Kikuchi, siendo esta correspondiente a un plano difractado, puede ser indexada por los índices de Miller del plano de cristal difractado y deducir la orientación del cristal difractado. La indexación de las bandas de Kikuchi es otro de los procesos complejos que, gracias a la tecnología avanzada y los softwares diseñados para esto, se puede realizar en cuestión de segundos. El procesamiento computacional que se sigue para la indexación de los patrones de difracción que han sido previamente digitalizados por una cámara CCD, se basa básicamente en encontrar las posiciones de las bandas de Kikuchi mediante la transformada de Hough (Figura 4. 7). Es decir, usando las coordenadas (x, y) de los patrones de difracción y las coordenadas del espacio de Hough ( $\omega$ ,  $\theta$ ) que están relacionadas por la Ecuación 4. 2.

$$\omega = x \cos \theta + y \sin \theta$$

Ecuación 4. 2

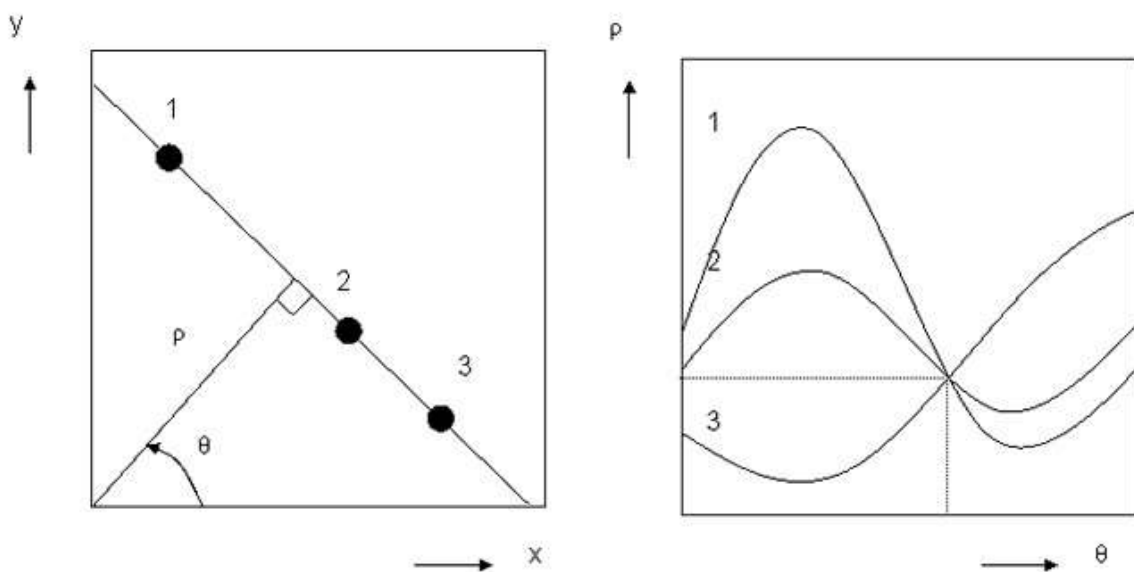


Figura 4. 7. La transformada de Hough convierte líneas en puntos en el espacio de Hough [3].

En la Figura 4. 7 se muestra esquemáticamente la transformación de líneas en puntos mediante la transformada de Hough en el espacio de Hough. Es decir, cada línea recta se caracteriza por  $\omega$ , siendo la distancia perpendicular desde el origen y el ángulo  $\theta$  formado con el eje x. Cada banda de Kikuchi pasa a ser una zona en el

espacio Hough fácilmente detectable para calcular la posición original utilizando un sistema de calibración. Debido a los ángulos entre los planos difractados, se identifican las bandas que posteriormente se compararan con una lista de ángulos interlineares correspondiente a la estructura cristalina que se esté analizando y se asignan los índices de Miller a cada plano. La orientación de cada cristal se realiza en correspondencia a las coordenadas fijadas en la muestra mediante el software, en este caso el Channel 5 (Figura 4. 8).

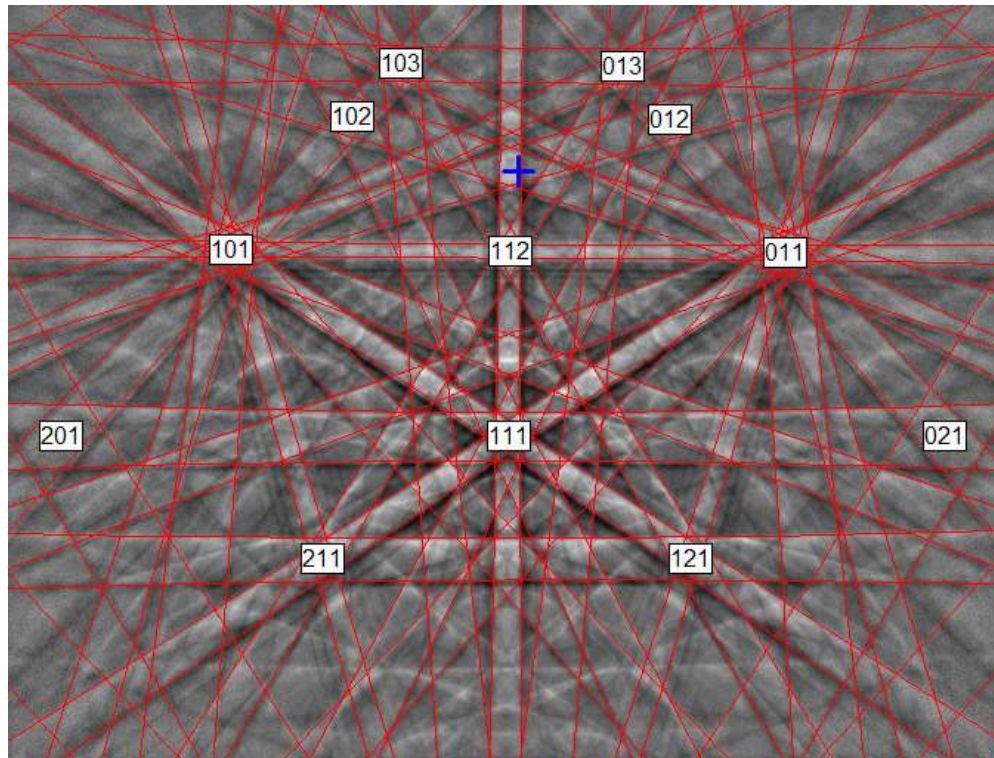


Figura 4. 8. Indexación de patrones de difracción con una cruz en azul indicando la posición del patrón central [4].

Las imágenes que se obtienen durante el proceso de análisis se generan punto por punto a partir de las orientaciones de los cristales sobre la superficie de la muestra tal y como se puede ver en la Figura 4. 9. El resultado final representa la cristalografía detectada por cada punto de la zona analizada.

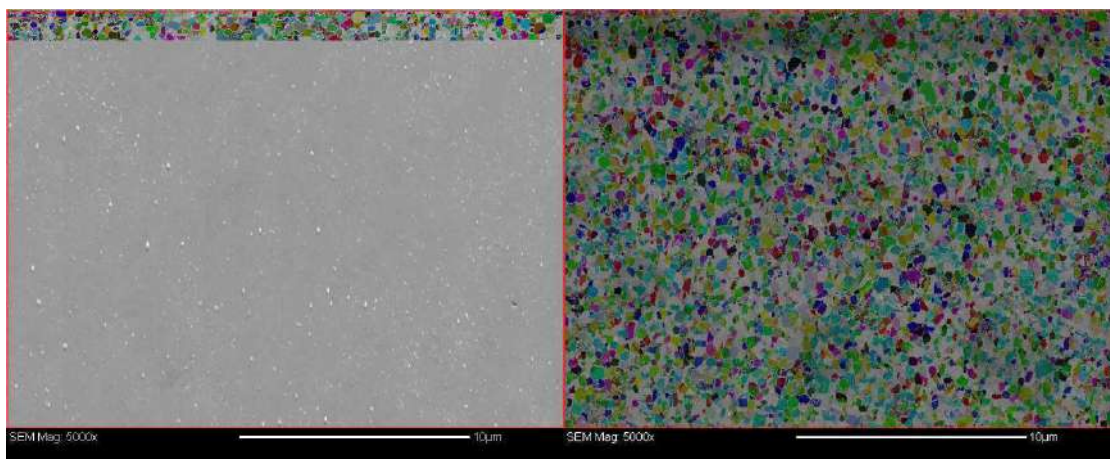


Figura 4. 9. Obtención de un mapa por EBSD. Barrido durante y después de una zona seleccionada de la muestra, respectivamente.

#### *4.5.1.2.1. Preparación de las muestras*

Las muestras que se analizaron mediante EBSD fueron del material DSS UNS32205 después de ser deformadas por HPT y posteriormente tratadas isotérmicamente, en concreto las muestras MT1, MT5, MT10 y MT12. A continuación, se han cortado en el plano transversal y se han seguido los pasos estandarizados de la preparación metalográfica. Es decir, empezando con un pulido mecánico con papel abrasivo de SiC P240, P600, P800 y P1200. Posteriormente, se pulieron con suspensión de diamante de 6 y 1  $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula. Finalmente, se pulieron automáticamente en suspensión de sílice coloidal de 0,04  $\mu\text{m}$ . Las muestras se limpiaron siempre con agua y etanol para eliminar las partículas restantes, secándolas con aire forzado y conservándolas en un desecador para evitar burbujas de aire antes de ser sometidas al microscopio electrónico de barrido.

#### *4.5.1.2.2. Parámetros de trabajo en el EBSD*

Los resultados de los análisis por EBSD fueron obtenidos por el microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL JSM-7001F, instalado en los Servicios Científico-técnicos de la UPC, funcionando a un voltaje de 20 kV y corriente de 30  $\mu\text{A}$  con el ángulo de inclinación de 70°. Se ha empleado el software Oxford Instruments HKL Channel 5 el cual permite la construcción de mapas y análisis de diferentes parámetros. Se seleccionaron diferentes áreas de la zona seleccionada, según la muestra fue muy deformada (N=1, N=5, N=10, N=12) o sin deformación (N=0), ya que el tamaño de grano de la muestra sin deformación era relativamente más grande que el tamaño de grano de las muestras deformadas. Por esta misma razón, el paso de

escaneo fue diferente. Estos valores, introducidos al programa para la adquisición de las micrografías, se resumen en la Tabla 4. 4.

Tabla 4. 4. Parámetros de los resultados de las muestras.

<b>UNS S32205</b>			
	Área seleccionada [ $\mu\text{m}^2$ ]	Magnificación	Paso ( <i>Step size</i> ) [ $\mu\text{m}$ ]
<b>MT0</b>	212x908	100x	0,1
<b>MT1</b>	808x605	5000X	0,03
<b>MT5</b>	808x605	5000X	0,03
<b>MT10</b>	808x605	5000X	0,03
<b>MT12</b>	808x605	5000X	0,03

#### 4.5.1.2.3. *Análisis de datos*

Los resultados fueron analizados usando el programa asociado TANGO del paquete *Channel 5 HKL* de Oxford Instruments. Para empezar, se ha realizado una limpieza del mapa obtenido de cada muestra, para así eliminar los puntos no indexados usando valores que son a criterio de cada usuario, teniendo en cuenta que los pixeles no indexados son reemplazados por copias de puntos vecinos. En este caso, los puntos no indexados se iteraron teniendo en cuenta hasta 4 pares vecinos adyacentes, obteniendo finalmente un valor muy bajo de puntos no indexados ( $\sim 0,16\%$ ). Los parámetros que se usaron para este paso se muestran en la Tabla 4. 5

Tabla 4. 5. Parámetros empleados para la limpieza de cada mapa obtenido.

<b>Parámetro de limpieza</b>	<b>Valor</b>
Reducción de sonido	4 granos vecinos
Filtro de Kuwahara	5°
Ángulo de Artefacto	1°

Después de tener los mapas corregidos, se representaron mapas con fracción de cada fase presente, mapas de los límites de grano de ángulo grande (HAGB) y pequeño (LAGB) ( $2^\circ < \theta < 15^\circ$ ) así como mapas de las orientaciones cristalográfica de cada fase presente representados por figuras de inversión polar (IPF).

## 4.5.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y Difracción de electrones por precesión (SPED)

La caracterización de las muestras deformadas a mayor resolución se ha llevado a cabo mediante el microscopio electrónico de transmisión (Figura 4. 10). El microscopio electrónico de transmisión utilizado para la caracterización convencional ha sido el JEOL JEM 2100 (JEOL Ltd., Tokyo, Japan) instalado en los CCiT-UB, operando a un voltaje de aceleración de 200 kV. El microscopio está equipado con la unidad STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) y detector EDS dotado para realizar análisis elemental puntual, de áreas (mapas), detectores de imagen de campo claro y campo oscuro de alto ángulo (HAADF – *High Angle Anular Dark Field*) para observar el contraste de fases con distinto número atómico.

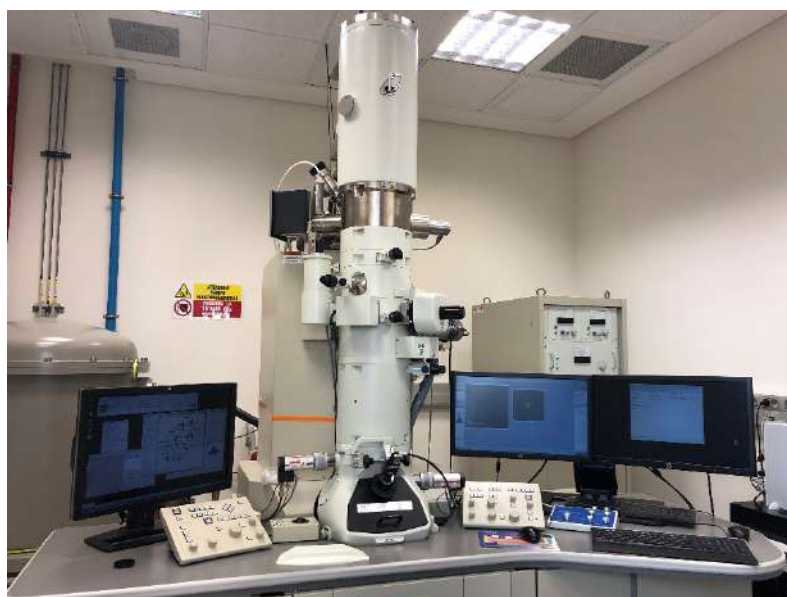


Figura 4. 10. Microscopio electrónico de transmisión, (J-2100 JEOL, Ltd. Tokio, Japón).

### 4.5.2.1. Difracción de electrones por precesión (PED)

Los cristales individuales de un material policristalino requieren un estudio que se basa en la recogida de medidas de las intensidades de difracción y análisis matemáticos mediante diferentes métodos para asignar su estructura cristalina. Las intensidades de difracción son intensidades cinemáticas que dan información sobre el factor de estructura del material ( $F_{hkl}$ ) y las intensidades de reflexión ( $hkl$ ). Estas intensidades se pueden obtener mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD – *X-Ray Diffraction*) o Sincrotrón (para cristales individuales) y la microscopía electrónica de transmisión. Mediante la técnica de difracción de rayos X, el haz



interactúa con la materia cinemáticamente con lo cual los factores estructurales pueden ser identificados directamente de las intensidades obtenidas. Sin embargo, la limitación de esta técnica viene cuando se requiere el estudio de nanocristales en un material policristalino, pues el tamaño del cristal se restringe a 5 micrómetros. Por otro lado, aunque el TEM puede proporcionar imágenes de alta resolución espacial y permite estudiar estructuras cristalinas de nanocristales individuales, la interacción de los electrones con la materia es mucho más intensa, elástica e inelásticamente, en comparación con la de los rayos X. Debido a esto, se produce una distorsión dinámica que puede alterar las intensidades difractadas y dificultar el refinamiento de los resultados. Además, la caracterización cristalográfica que propone la técnica de EBSD, puede llegar hasta una resolución espacial de 50 nm ya que se basa en una medida muy precisa de los patrones de Kikuchi, la calidad de los cuales depende muy particularmente de la rugosidad de la superficie de la muestra. Así, con la deformación y el aumento de la tensión en el material, las líneas de Kikuchi presentan una mayor sensibilidad a la orientación del cristal y son difíciles de obtener, incluso tienden a desaparecer [5]. Vincent y Midgley [6] encontraron una solución para obtener mejores resultados, ésta fue la difracción de electrones por precesión (DEP) o como sus siglas en inglés indican - *precession electron diffraction* (PED).

En esta técnica, simultáneamente el haz de electrones incidente de tamaño nanométrico (NBD – *Nanobeam Diffraction*) con ángulo convergente rastrea “desrastrea” con la ayuda de una señal alterna de un generador externo, inclinándolo con dos bobinas de deflexión del haz en la columna del TEM. Por el hecho de rastrear la muestra, el método también se conoce como SPED (*Scanning Precession Electron Diffraction*). La frecuencia de exploración del haz varía entre 1 y 100 Hz. Con la inclinación del haz de electrones, se reducen los efectos de difracción dinámica que ocurren en el TEM por el efecto de la dispersión múltiple. Las intensidades de las reflexiones obtenidas son próximas a la difracción cinemática. Con el incremento del ángulo de precesión (normalmente entre 0,2 y 2°), se cubre un área mayor del espacio recíproco de la esfera de Ewald y, por lo tanto, se pueden detectar más reflexiones. Aun así, el aumento del ángulo de precesión está inversamente relacionado con la intensidad de las difracciones. Por eso, se ha de determinar un ángulo y una frecuencia de exploración óptimos para obtener un resultado satisfactorio. Así, la resolución espacial de la difracción viene determinada por el tamaño del haz de electrones (NBD) (~1-30 nm) y el tamaño del paso del haz que puede ser tan pequeño como de 1 nm [6]–[8].

Las principales razones para emplear esta técnica se basan en los resultados que se obtienen para muestras extremadamente tensionadas. Cada punto específico que se rastrea en el área determinada de la muestra tiene un número limitado de planos cristalinos que satisfacen la ley de Bragg con difracción exacta. Por lo tanto, con la adición de tiempo y número de vueltas que puede dar el haz de electrones sobre cada punto, el patrón de difracción que se obtiene y la ausencia de las reflexiones no permitidas reducen el error de la indexación de estos. Por ejemplo, a una frecuencia de 100 Hz y un tiempo de exposición del haz de electrones de 10 milisegundos da lugar a 100 patrones de difracción por segundo (100 fps).

El sistema comercial que se emplea SPED en el TEM para obtener información sobre orientación cristalográfica mediante un método automático de medida de orientación cristalina (ACOM – *Automatic Crystal Orientation Measurements*, por sus siglas en inglés) es el sistema ASTAR™ de NanoMEGAS (DigiStar NanoMEGAS, CA, Bélgica). La instrumentación controla el sistema de iluminación y deflexión del TEM para inclinar el haz de electrones hasta dos grados al mismo tiempo que lo hace rotar sobre un punto de la muestra. ASTAR está formado por un dispositivo - CCD (Charge-coupled Device) que adquiere los patrones de difracción generados bajo el haz de electrones del TEM en modo precesión y por el software necesario para tratar la información estructural y compararla con todos los posibles patrones de la muestra. La orientación cristalográfica y la identificación de fases del material se obtienen mediante un ajuste algorítmico de patrones teóricos para comparar los patrones de difracción experimentales con los patrones teóricos previamente generados o extraídos de la base de datos cristalográficos, sabiendo los parámetros estructurales de la fase a determinar [9]. Las orientaciones cristalográficas asignadas en cada punto de la imagen se representan en un set de tres ángulos Euler (en la notación de Bunge) en el marco de referencia definido.

#### *4.5.2.1.1. Preparación de las muestras*

Las muestras que se analizaron mediante SPED fueron del material SDSS UNS S32750 después de ser deformadas por HPT y tratadas isotérmicamente, en concreto fueron las muestras MST1, MST5 y MST10.

Primero se recortaron muestras más pequeñas de los discos deformados previamente por HPT. Después, las muestras fueron pegadas en un soporte en su dirección normal (ND) y se procedieron a pulir. Se ha realizado la reducción del espesor hasta ~200  $\mu\text{m}$  de la muestra inicialmente de 800  $\mu\text{m}$  mediante el uso de

papel de desbaste. Posteriormente, la muestra se ha pulido por las dos caras con papel de pulido - *Lapping films* PACE Technologies® (empezando con 30  $\mu\text{m}$  hasta 1  $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula por pulgada) hasta llegar a un espesor de alrededor de 30  $\mu\text{m}$ . Finalmente, la zona adecuada para su observación en el microscopio se obtiene mediante la etapa de adelgazamiento iónico (Figura 4. 11). Este proceso permite arrancar capas de material de la muestra con mucha precisión y paulatinamente, mediante el bombardeo de iones de argón formados dentro de un plasma que inciden sobre la superficie de la muestra en un ángulo determinado. El proceso en este caso se realizó con un voltaje de aceleración del haz de iones de 4kV, aplicando un ángulo inicial de 10° y de 5° en la etapa final, teniendo en cuenta que el proceso puede durar hasta 12 horas para obtener la muestra electrónicamente transparente con zonas características llamadas “playas” hasta un espesor de cientos de nanómetros.

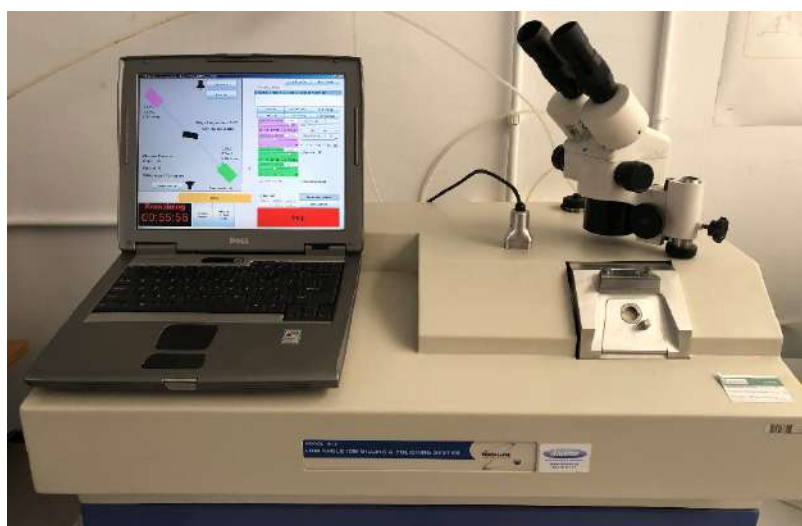


Figura 4. 11. Equipo para el adelgazamiento de bajo Angulo y Pulido (Low angle Ion-Milling and Polishing System) para la preparación final de las muestras para TEM.

#### 4.5.2.1.2. *Parámetros de trabajo en el SPED*

El análisis de las muestras por SPED se ha llevado a cabo en dos microscopios electrónicos de transmisión.

Por un lado, en el JEOL JEM 2100 (JEOL Ltd., Tokyo, Japón) equipado con STEM, EDS y sistema ASTAR en los CCiT-UB, se han analizado las muestras MST1 y MST5 empleando los siguientes parámetros de trabajo, mostrados en la tabla Tabla 4. 6



Tabla 4. 6. Parámetros de Trabajo para la obtención de los patrones de difracción en el TEM JEOL JEM 2100.

<b>Parámetro de trabajo</b>	<b>Valor</b>
Voltaje	200 kV
Paso del haz (step size)	4 nm
Ángulo de precesión	0,7 $\mu$ m
Frecuencia de eje	100 Hz
Tiempo de adquisición	10 ms

Las muestras fueron inicialmente observadas en el TEM convencional para poder encontrar las zonas más adecuadas para su inspección por la técnica de SPED. Las zonas donde se detectan las diferentes morfologías de granos, como fases candidatas en la microestructura, fueron las que se analizaron por EDS y el modo de microscopía electrónica de transmisión de barrido, STEM, con tal de detectar zonas con mayor intensidad en elementos formando parte de la composición de las fases secundarias. Por ejemplo, las zonas que indicaron mayor contenido en N junto con Cr fueron las zonas de correlacionadas a los precipitados de nitruro de cromo. Las fases con mayor contenido en Cr y Mo, además de la morfología de los precipitados, se correlacionaron a las fases sigma y chi.

Por otro lado, se ha empleado el microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 2010 con filamento de LaB<sub>6</sub> equipado con STEM, EDS y sistema ASTAR del Centro de Microscopía de Transmisión, TEM Gemini de la UTNU (Universidad de Noruega de Ciencia y Tecnología) gracias al programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea en virtud del acuerdo de subvención nº 823717 – ESTEEM3.

En este equipo en concreto, se analizaron las muestras MST5 y MST10. Los parámetros de trabajo que se emplearon para llevar a cabo el proceso de SPED se resumen en la Tabla 4. 7.

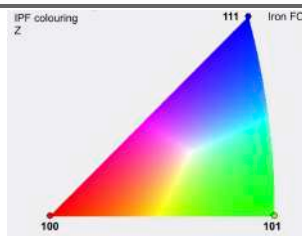
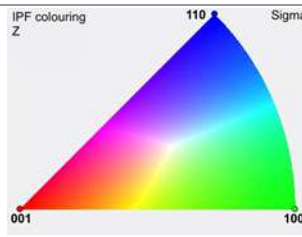
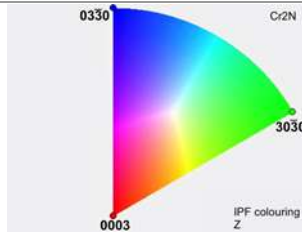
Tabla 4. 7. Parámetros de Trabajo para la obtención de los patrones de difracción en el TEM JEOL JEM 2010.

<b>Parámetro de trabajo</b>	<b>Valor</b>
Voltaje	200 kV
Paso del haz (step size)	2 nm
Ángulo de precesión	0,7°
Frecuencia de eje	100 Hz
Tiempo de adquisición	20 ms

#### 4.5.2.1.3. *Análisis de datos*

Una vez obtenidos los resultados de los experimentos por SPED, se ha procedido a su tratamiento mediante los programas de software facilitados por NanoMEGAS. *Index software* es uno de ellos, el cual está diseñado para poder encontrar las orientaciones o las fases correspondientes de una serie de patrones de difracción. Este procedimiento se realiza mediante la comparación de cada uno de los patrones experimentales con unos patrones simulados o patrones teóricos que hayan sido creados (archivo del patrón simulado que se cree que corresponde al experimental). Por lo tanto, el programa requiere de dos entradas (input): el grupo de patrones de difracción experimental y la base de datos de los patrones de difracción teóricos que pueden ser generados si se conocen los datos de las posibles fases (plantillas). Tras los análisis STEM y una comparación de los patrones de difracción experimentales con los patrones de difracción teóricos de las posibles fases, se ha determinado que las fases secundarias encontradas en las zonas seleccionadas se corresponden con la fase austenita de estructura cristalina cúbica centrada en las caras fcc (simetría de Laues Class  $m\bar{3}m$ ), la fase sigma con estructura cristalina tetragonal (simetría de Laues Class  $4/mmm$ ) y la fase nitruro de cromo  $Cr_2N$  con estructura cristalina trigonal (simetría de Laues Class  $\bar{3}m$ ). En la Tabla 4. 8 se muestran las características de las estructuras cristalográficas empleadas como base de datos para las tres fases detectadas en las muestras analizadas.

Tabla 4. 8. Características cristalográficas de las bases de datos utilizados para el proceso de emparejamiento de datos experimentales/teóricos de las tres fases detectadas.

Fase	Estructura cristalina	Símbolo grupo espacial	Simetría (Laue Class)	Código de color en ASTAR
<b>Austenita (<math>\gamma</math>)</b>	Cúbica (fcc)	Fm3m	<b>LC m-3m</b>	
<b>Sigma (<math>\sigma</math>)</b>	Tetragonal	P4 <sub>2</sub> /mnm	<b>LC 4/mmm</b>	
<b>Nitruro de Cromo (Cr<sub>2</sub>N)</b>	Trigonal	P31m	<b>LC -3m</b>	

Básicamente, se trata de una relación automática de cada patrón de difracción experimental que se visualiza en la imagen de campo claro (cada píxel de la imagen corresponde a una posición concreta del haz de electrones) con el patrón de difracción teórico correspondiente a cada fase en la muestra. Antes de empezar la indexación automática de los patrones de difracción, es necesario ajustar o mejorar varios parámetros para asegurar que la correlación de los patrones experimentales y teóricos sea lo máximo posible fiable.

En primer lugar, se pueden ajustar los valores relacionados con la imagen de los patrones de difracción, por ejemplo, el tamaño de los puntos de difracción y su expansión respecto a los patrones teóricos mientras se pueden ver sobrepuestos unos con otros para seguir el ajuste en cada posición, el radio de los patrones dado en píxeles, el ruido de fondo en la imagen, etc. Estos parámetros son cruciales para conseguir una buena indexación. Así, será necesario centralizar la posición del haz

de electrones, ya que es posible que esté desviado ligeramente en algunas posiciones y eso dificulte el ajuste. La distorsión de los patrones de difracción para cada posición, también se puede modificar, aunque no siempre es necesario.

Por último, se ha de verificar que la longitud de cámara sea la misma que se ha utilizado mientras se adquirían los patrones de difracción en el proceso experimental. El software computa el índice de todos los valores sucesivos respecto de la longitud de cámara. Cerca de la longitud de cámara nominal que se ha usado durante la adquisición de los patrones de difracción se puede encontrar un valor ajustado (parecido al valor nominal).

Una vez ajustados los parámetros se procede a la indexación automática de los patrones de difracción. Se ha seleccionado la opción de emparejamiento completo, píxel por píxel, que, debido a las áreas seleccionadas, ha conllevado tiempos de indexación superiores a 24 horas.

La calidad de la indexación de la fase indicada se cuantifica mediante el índice de correlación de imagen  $Q(i)$ , Ecuación 4. 3, que es una estimación cuantitativa de si coinciden los datos experimentales con los teóricos.

$$Q(i) = \frac{\sum_{j=1}^m [P(x_j, y_j) T_i(x_j, y_j)]}{\sqrt{\sum_{j=1}^m [P^2(x_j, y_j)]} \sqrt{\sum_{j=1}^m [T_i^2(x_j, y_j)]}} \quad \text{Ecuación 4. 3}$$

donde  $P(x, y)$  es la función de intensidad del patrón y  $T(x, y)$  es la función de la plantilla. Cuanto mayor sea el valor de  $Q$ , más se acerca a la solución. La fiabilidad de orientación de la solución se puede cuantificar mediante la relación de los índices de correlación de imagen  $Q_1$  y  $Q_2$ , Ecuación 4. 4.  $OR = 100 \left(1 - \frac{Q_2}{Q_1}\right)$

$$OR = 100 \left(1 - \frac{Q_2}{Q_1}\right) \quad \text{Ecuación 4. 4}$$

donde  $Q_1$  y  $Q_2$  se refieren a dos posibles orientaciones de la fase seleccionada. Para que los resultados sean aceptables, el índice de la fase indicada,  $Q(i)$  ha de ser  $\leq 500$  y la fiabilidad  $\leq 25\%$ .

Finalmente, con el programa *Map Viewer* se visualizan los resultados de la indexación. Se dispone de distintas representaciones de resultados dependiendo de los criterios del usuario según los análisis que se hayan realizado. Los resultados representados en esta tesis corresponden a las imágenes de indexación, los mapas

de fases y mapas de orientaciones para todas las fases en el eje Z. La Figura 4. 12 muestra un ejemplo de una zona de la muestra MST5, mostrando: a) los patrones experimentales de dos cristales (imágenes de difracción de electrones por precesión con  $0,7^\circ$  que corresponden a nitruro de cromo y austenita, arriba y abajo, respectivamente). También se muestra en b) el emparejamiento de los patrones teóricos con los experimentales del cristal marcado en a). Las fases indexadas en la zona y las orientaciones cristalográficas en el eje de Z con las respectivas figuras de polo inverso para nitruro de cromo y austenita se muestran en c) y d), respectivamente.

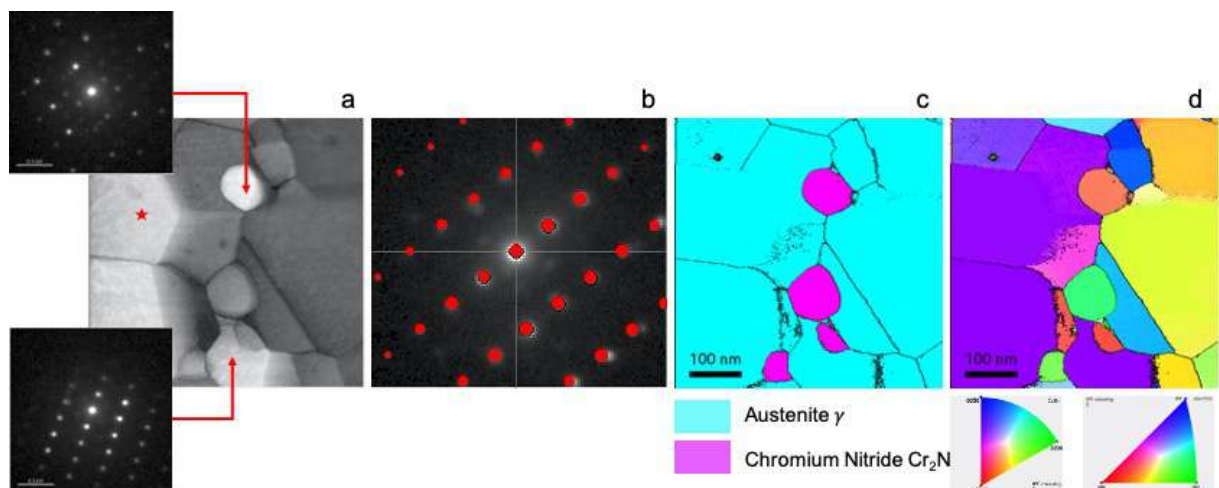


Figura 4. 12. Ejemplo de una zona estudiada rastreada de la muestra MST5 por SPED. a) Imagen indexada, mostrando las imágenes de difracción de electrones por precesión de dos cristales, correspondiéndose a una fase de nitruro de cromo (arriba) y fase de austenita (abajo); b) representación del emparejamiento de los patrones teóricos (puntos rojos) sobre los experimentales (blancos) del cristal marcado en a) con una estrella; c) muestra las dos fases y d) representación de la orientación cristalográfica de las dos fases en el eje de Z y las figuras de polo inverso de las dos fases.

### 4.5.3. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X (XRD – *X-Ray Diffraction*, por sus siglas en inglés) ha sido utilizada para el análisis de las posibles fases tras la deformación plástica severa antes y después del tratamiento térmico. Este análisis se ha llevado a cabo mediante el equipo PANalytical X'Pert PRO MPD, instalado en los CCiT-UB con difracción en polvo y en geometría Bragg-Brentano  $\theta/\theta$  de 240 mm de radio e irradiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). La potencia de trabajo empleada fue de 45 kV - 40 mA.

## 4.6. PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

Todos los tratamientos termoquímicos de modificación superficial se han realizado en las instalaciones de la empresa de S.A Metalográfica (Cerdanyola del Vallés) con el fin de analizar la precipitación de fases tras la introducción de carbono (carburación) y nitrógeno (nitruación), además de observar su efecto en las propiedades de corrosión y el aumento de la dureza superficial. La nomenclatura de las muestras después de cada proceso se muestra en la Tabla 4. 9

Tabla 4. 9. Nomenclatura de las probetas procesadas termoquímicamente.

	<b>UNS S32205</b>	<b>UNS S32750</b>
Nitruación	MDN	MSN
Cementación	MDC	MSC
Nitruación + TT	MDNT	MSNT
Cementación + TT	MDCT	MSCT

### 4.6.1. Carburación

El tratamiento termoquímico de superficies, en este caso, de carburación o también llamado cementación, se ha llevado a cabo mediante el proceso de carburación con plasma en atmósfera de carbono (1,2%en peso) a 925° C durante 10h, seguido de un enfriamiento hasta 820°C y ambiente de 0,8% de carbono y finalmente un temple en aceite a 80°C. El esquema del proceso se muestra en la Figura 4. 13. Posteriormente se realiza un tratamiento de recocido.

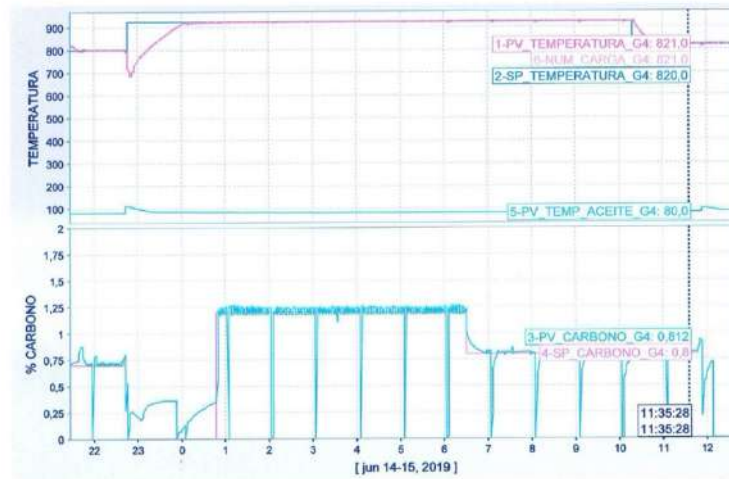


Figura 4. 13. Gráfica del procedimiento de carburación (cementación) a 925°C durante 10h en atmósfera de carbono en plasma.

#### 4.6.2. Nitruración

El tratamiento termoquímico de nitruración se ha llevado a cabo en un ambiente de atmósfera de gases de amoníaco, dióxido de carbono y nitrógeno, durante 10 horas a una temperatura de 520°C, seguido de un temple. En la Figura 4. 14 se muestra gráficamente el proceso.

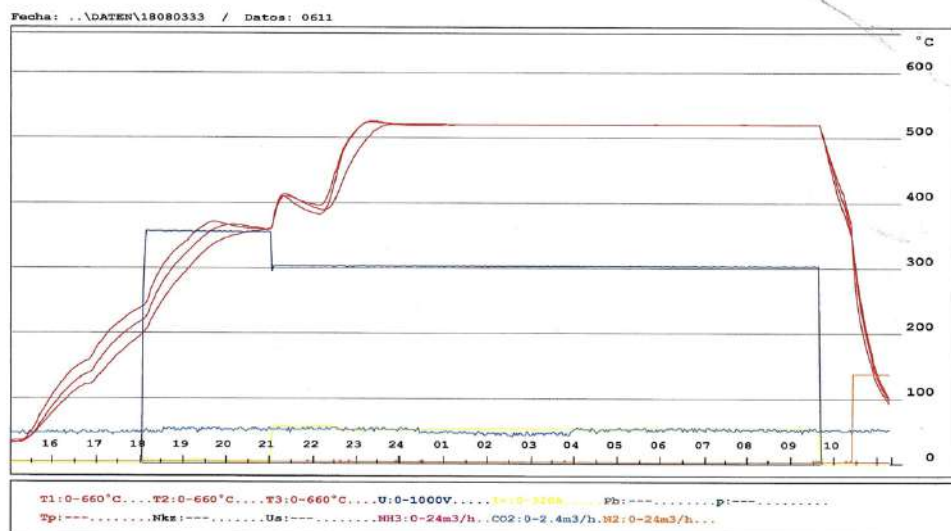


Figura 4. 14. Gráfica del procedimiento de nitruración a 520°C durante 10 horas en un ambiente gaseoso de NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

## 4.7. ENSAYOS DE CORROSIÓN

El ensayo de corrosión que se ha llevado a cabo en esta tesis, ha sido mediante las curvas de polarización potenciodinámicas según la norma ASTM G5-14 [10]. Las medidas se hicieron en un medio salino de 3,5% en peso de NaCl a temperatura ambiente bajo un potencial fijado, con un electrodo de referencia (Ag/AgCl 3M) y un electrodo auxiliar de platino. La muestra de 1 cm<sup>2</sup> de diámetro fue el electrodo de trabajo. La

Figura 4. 15 muestra el sistema montado. El potencial se controla por un software (AUTOLAB), teniendo en cuenta que antes de fijar el potencial de estabilización (Ess) este se determina mediante la inmersión de la muestra en el medio salino por un circuito abierto (OCP, Open Circuit Potential) realizando un barrido de potenciales a una velocidad de 0,16 mV/s durante tres horas, aproximadamente. Una vez se obtiene el Ess, la muestra se somete al ensayo en sí para obtener las curvas de corrosión, haciendo un barrido de potenciales a temperatura ambiente.

Las curvas de polarización que se obtienen son los llamados diagramas de Evans a partir de los cuales se extraen los valores del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y el potencial de picadura ( $E_{pic}$ ), el potencial de repasivación, si estos tienen lugar ( $E_{rep}$ ) y las intensidades correspondientes, intensidad de corrosión ( $i_{corr}$ ), de picadura ( $i_{pic}$ ) y de repasivación ( $i_{rep}$ ), respectivamente que se detallan en Sección 3. Las densidades de corriente se obtienen mediante los cálculos correspondientes teniendo en cuenta las superficies de cada muestra. Las curvas del diagrama se ajustaron mediante la ecuación lineal de Tafel para así obtener los valores mencionados más arriba.

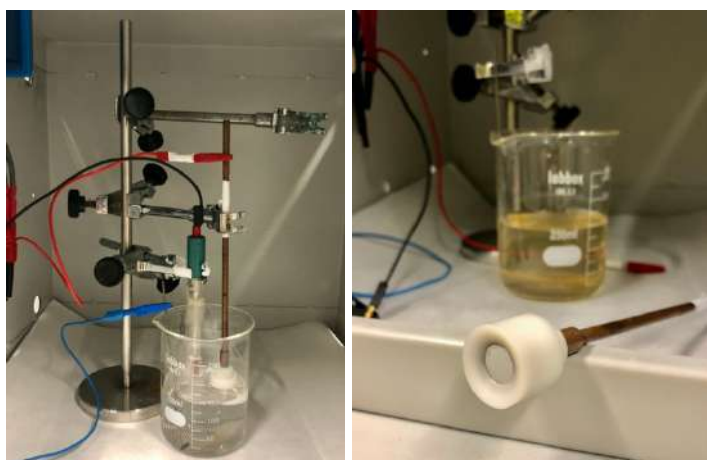


Figura 4. 15. Montaje de la celda electroquímica con respectivos electrodos y detalle del electrodo de trabajo (muestra expuesta al ensayo de 1 cm de diámetro).



## 4.8. ENSAYOS DE MICRODUREZA

Los ensayos de dureza o microdureza se consideran como no destructivos, con el fin de dar información sobre el comportamiento mecánico del material bajo estudio. Los ensayos realizados en este trabajo se hicieron mediante el equipo de microdureza Galileo mostrado en la Figura 4. 16, con una carga de 0,9807 N durante 15 s (HV0,1). Se realizaron 50 microindentaciones, en cinco diagonales, de norte a sur (N-S) y de este a oeste (E-W), con una separación de 200  $\mu\text{m}$ , tal y como se indica esquemáticamente en la Figura 4. 16 a la derecha. Los resultados finales sobre la dureza son una media de las cinco diagonales trazadas a lo largo de la muestra.

Las muestras tratadas superficialmente también se ensayaron con una carga de 2.942 N durante 15 s (HV0,3).

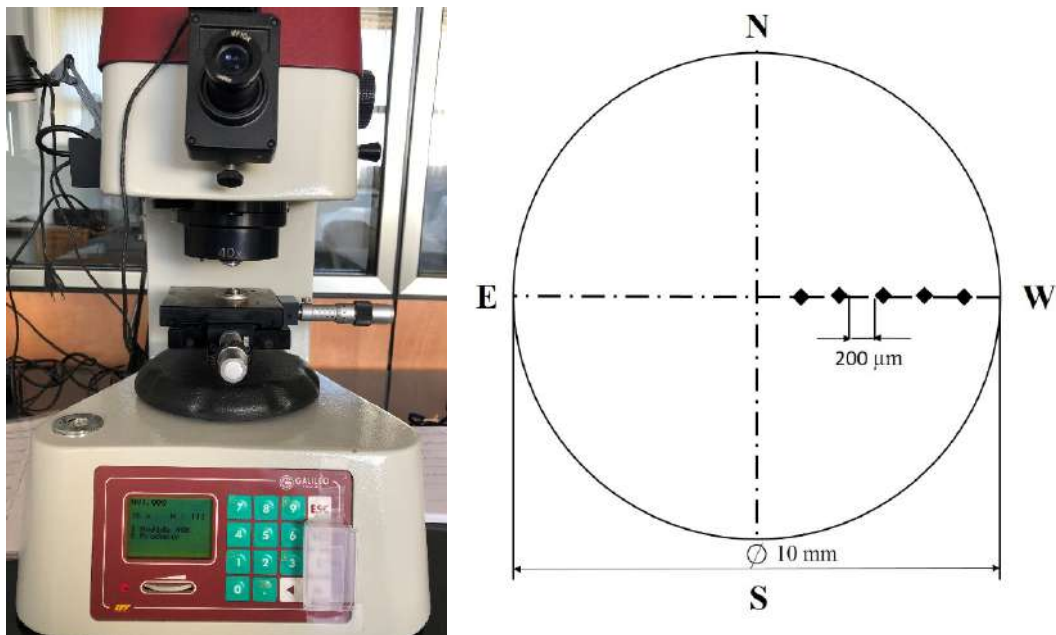


Figura 4. 16. Microdurómetro Galileo (izquierda) y esquema representativo de las huellas tomadas a lo largo del diámetro de las muestras.

El resultado de dureza determinado puede relacionarse con una de las propiedades mecánicas del material, por ejemplo, el límite elástico esperado del material, el cual da información suficiente sobre la resistencia mecánica del material. Dicha relación se determina mediante la expresión mostrada en la Ecuación 4. 5.

$$\text{HV} \left( \frac{\text{Kp}}{\text{mm}^2} \right) \times \frac{9,80665\text{N}}{1\text{Kp}} = \text{MPa}$$

Ecuación 4. 5

Para una correcta interpretación de los resultados, las muestras fueron previamente preparadas metalográficamente, desbastadas con papel de SiC de 400 a 1200 partículas por área y posteriormente pulidas con suspensión de diamante de 6 y 1  $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula.

## REFERENCIAS

---

- [1] N. Llorca-Isern, H. López-Luque, I. López-Jiménez, and M. V. Biezma, "Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels," *Mater. Charact.*, vol. 112, pp. 20–29, Feb. 2016.
- [2] M. Gee, K. Mingard, and B. Roebuck, "Application of EBSD to the evaluation of plastic deformation in the mechanical testing of WC/Co hardmetal," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 27, no. 2, pp. 300–312, 2009.
- [3] Oxford instruments, "EBSD Oxford Instruments - Basics of Automated Indexing," 2017. [Online]. Available: <https://ebsd.com/ebsd-explained/basics-of-automated-indexing>. [Accessed: 08-Apr-2020].
- [4] Oxford Instruments, "EBSD Oxford Instruments - Home," *Oxford Instruments Website*, 2017. [Online]. Available: <https://ebsd.com/>. [Accessed: 08-Apr-2020].
- [5] J. D. Sugar, J. T. McKeown, D. Banga, and J. R. Michael, "Comparison of Orientation Mapping in SEM and TEM," *Microsc. Microanal.*, vol. 26, no. 4, pp. 630–640, Aug. 2020.
- [6] R. Vincent and P. A. Midgley, "Double conical beam-rocking system for measurement of integrated electron diffraction intensities," *Ultramicroscopy*, vol. 53, no. 3, pp. 271–282, Mar. 1994.
- [7] J. P. Morniroli, P. Stadelmann, G. Ji, and S. Nicolopoulos, "The symmetry of precession electron diffraction patterns," *J. Microsc.*, vol. 237, no. 3, pp. 511–515, Mar. 2010.
- [8] J. P. Morniroli, A. Redjaïmia, and S. Nicolopoulos, "Contribution of electron precession to the identification of the space group from microdiffraction patterns," *Ultramicroscopy*, vol. 107, no. 6–7, pp. 514–522, Jun. 2007.
- [9] E. F. Rauch and L. Dupuy, "Rapid spot diffraction patterns identification through template matching," in *Archives of Metallurgy and Materials*, 2005, vol. 50, no. 1, pp. 87–99.
- [10] Astm, "ASTM G5 Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements," *Annu. B. ASTM Stand.*, pp. 1–8, 2014.

**SECCIÓN 5. INFLUENCIA DE LA TORSIÓN POR ALTA PRESIÓN SOBRE LA PRECIPITACIÓN DE FASES EN EL ACERO INOXIDABLE DÚPLEX**

---



# CONTENIDO

---

<b>5.1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>127</b>
<b>5.2. RESULTADOS</b> .....	<b>128</b>
5.2.1. Material previo a la deformación por HPT .....	128
5.2.1.1. Caracterización de la microestructura y cálculos termodinámicos	128
5.2.1.2. Tratamiento isotérmico posterior .....	129
5.2.2. Deformación plástica severa por HPT .....	134
5.2.2.1. Caracterización de la microestructura .....	134
5.2.2.2. Análisis de fases por difracción de rayos X.....	138
5.2.3. Tratamiento isotérmico del material procesado por la HPT.....	139
5.2.3.1. Caracterización de la microestructura por FE-SEM, EDS.....	139
5.2.3.2. Análisis de fases por difracción de rayos X.....	145
5.2.3.3. Análisis microestructural por EBSD.....	146
5.2.4. Ensayos de microdureza .....	151
<b>5.3. DISCUSIÓN</b> .....	<b>154</b>
5.3.1. Precipitación en el acero inoxidable dúplex sin deformación por HPT.	154
5.3.1.1. Precipitación y transformación de fases.....	155
5.3.2. La deformación inducida tras el HPT.....	156
5.3.3. Relación de la deformación con la precipitación de fases secundarias	159
5.3.4. Influencia de la deformación y precipitación en las propiedades mecánicas.....	162
<b>5.4. CONCLUSIONES</b> .....	<b>164</b>
<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>165</b>



## 5.1. INTRODUCCIÓN

---

El procesamiento de deformación plástica severa por torsión a alta presión (HPT) ha sido ampliamente estudiado como método eficaz para la obtención de microestructuras de grano ultrafino (UFG) y nanoestructuras (NS) con excelentes propiedades mecánicas de tenacidad, dureza y resistencia a la fatiga en diversos materiales, tal y como se conoce desde su primera mención por Bridgman [1], y su posterior estudio por varios autores en las últimas décadas (Valiev et. al. [2] y Edalati y Horita [3]–[6]). En particular, la deformación por HPT en aleaciones de cobre [7], [8], de níquel [9], [10], de aluminio [11] y de aceros inoxidable austeníticos [12]–[20], todos ellos materiales con estructuras cristalinas fcc, bcc o hcp, ha estado intensamente investigada en las últimas décadas. Es bien sabido que las diferentes estructuras cristalinas se comportan de distinta manera bajo deformación, tal es así que las aleaciones que contienen dos estructuras diferentes, como es el caso del acero inoxidable dúplex, han despertado gran interés en observar su evolución después de la aplicación de HPT [21]–[23]. Aun así, las investigaciones para el acero inoxidable dúplex han sido enfocadas generalmente hacia la caracterización de la microestructura tras las diferentes etapas de deformación, los mecanismos de deformación de las dos fases principales y, sobre todo, su influencia en las propiedades mecánicas del material, tal y como reportaron Y. Cao et. al. [24], [25]. A medida que sucede el procedimiento mecánico de refinamiento de la microestructura, ocurren diversos efectos con diferentes características provocados por la deformación plástica severa, como son el movimiento de las dislocaciones, de las bandas de deformación y de los límites de grano. Todos ellos influyen en la microestructura y es interesante observar la precipitación de las fases secundarias en la microestructura tras dicha deformación. En esta sección se analizará la microestructura del acero inoxidable dúplex UNS S32205 tras la deformación plástica severa, es decir, tras el proceso mecánico de HPT. Se caracteriza tanto el material en estado de recocido (M0) y después de tratamiento térmico (MT0) como el material deformado por diferente número de giros de HPT (M1, M5, M10 y M12) y tras un tratamiento isotérmico posterior a la deformación (MT1, MT5, MT10 y MT12). Esta caracterización se llevará a cabo mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) en modo de electrones secundarios (SE) y electrones retrodispersados (BSE) y análisis cuantitativo microestructural por difracción de electrones retrodispersados (EBSD).



Asimismo, se presentan propiedades de resistencia mecánica tras la realización de ensayos de microdureza y se discute la influencia del método de deformación sobre la precipitación de las fases secundarias y su impacto en las propiedades mecánicas.

## 5.2. RESULTADOS

### 5.2.1. Material previo a la deformación por HPT

#### 5.2.1.1. Caracterización de la microestructura y cálculos termodinámicos

El acero inoxidable dúplex UNS S32205, considerado también como dúplex estándar, fue sometido a un tratamiento de recocido a una temperatura de 1080°C durante un tiempo de 30 minutos. El objetivo del tratamiento térmico fue el de homogeneizar la microestructura, disolver cualquier fase secundaria que se pudiera haber generado durante el procesado previo del material y obtener una microestructura con la proporción de austenita-ferrita marcada por la composición, que para esta aleación es equifásica. Esta situación se asegura mediante el temple en agua posterior al recocido. En la Figura 5. 1 se observa la microestructura del material, en la que el ancho aproximadamente de las dos fases es entre 5 y 18  $\mu\text{m}$ , siendo la austenita –  $\gamma$  la fase clara en la micrografía y la ferrita –  $\delta$  la fase oscura en la micrografía, en proporción 1:1 y además no se observa la presencia de ninguna fase secundaria, a lo largo de los límites de grano de la fase austenita o en la fase ferrita de la microestructura.

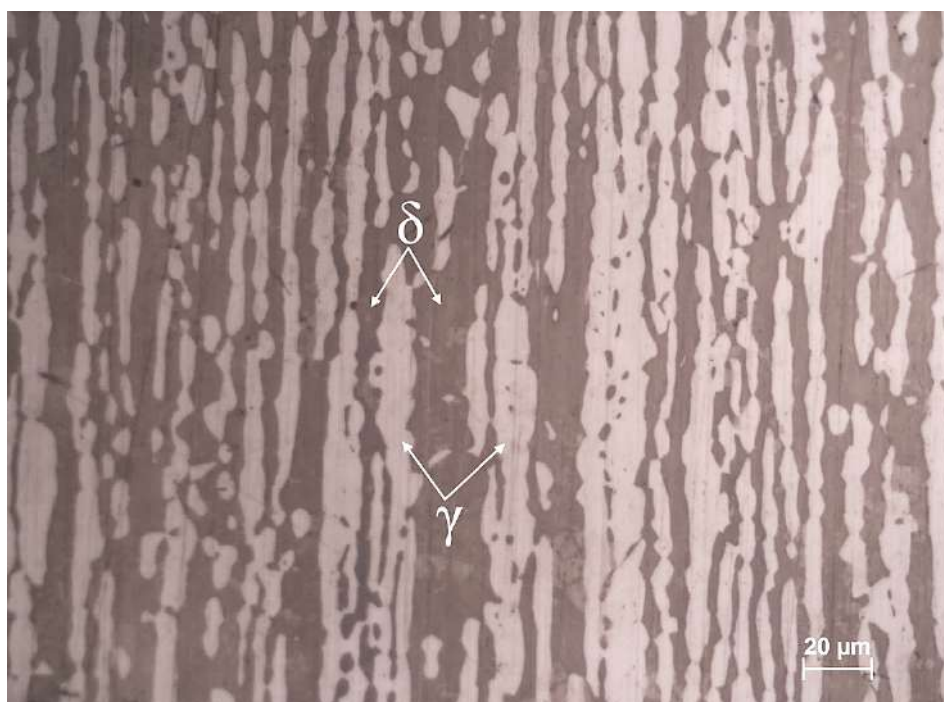


Figura 5. 1. Micrografía de MO mostrando la microestructura de la muestra laminada inicial (M0), tras el recocido y temple en agua en la que se ve revelada la fase austenítica y (clara) en la matriz de ferrita- $\delta$  (oscura) mediante el ataque químico del reactivo de Murakami ( $10\text{ g } K_3Fe(CN)_6, 10\text{ g } NaOH, 100\text{ ml } H_2O$ ).

En base a la bibliografía y previa caracterización del material, se ha podido simular un diagrama de fases de equilibrio usando cálculos termodinámicos mediante el programa Thermo-Calc Software (Estocolmo, Suecia). Se han introducido las posibles fases secundarias que pueden precipitar en el acero dúplex en un rango de temperaturas y la composición del material para calcular las fases de equilibrio a partir de la base de datos TCFE8. Los resultados de las predicciones de presencia de fases de equilibrio con respecto a la temperatura se muestran en la Figura 5. 2, donde está representada la fracción en moles de las fases que se formarían en el rango de temperaturas 600-1200°C.

En primer lugar, por encima de la temperatura de 1050°C y hasta los 1200°C se asegura una microestructura de ferrita y austenita sin la presencia de fases secundarias. Por lo tanto, el tratamiento de recocido de 1080°C realizado a las muestras del UNS32205 asegura la homogeneización de la microestructura de las muestras. Según el diagrama, no se observa presencia de fases secundarias como  $\sigma$ ,  $M_{23}C_6$  o  $Cr_2N$ . La máxima temperatura a la que la fase  $\sigma$  está presente en el diagrama de equilibrio termodinámico de fases es alrededor de 930°C. También se observa que la formación de fase  $\sigma$  ocurre con la total transformación de ferrita a partir de 670°C. Por otro lado, se muestra la presencia de  $Cr_2N$  hasta una temperatura máxima de 930°C. La fracción en moles del nitruro de cromo se sitúa por debajo del 5%. La formación de los carburos de cromo ( $M_{23}C_6$ ) es prácticamente despreciable, debido al poco contenido en carbono en la composición del material, pero se puede ver una mínima cantidad de precipitación que puede ocurrir alrededor de 800°C. Es de destacar que la formación de la fase chi ( $\chi$ ) en estos cálculos no aparece a pesar de haberse introducido para los cálculos.

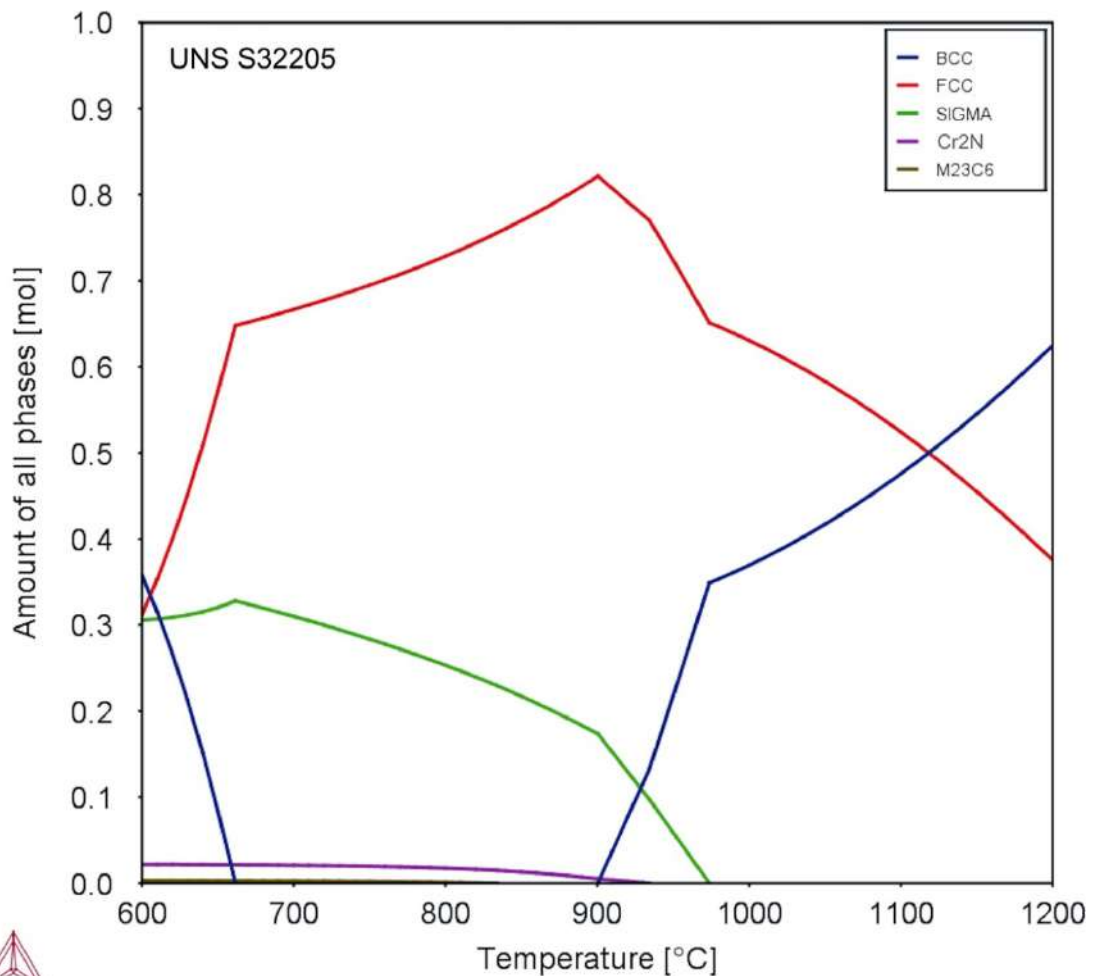


Figura 5. 2. Diagrama de equilibrio de fases para el DSS UNS S32205 (Fracción de moles vs. Temperatura) obtenido mediante el programa de Thermo-Calc.

La Figura 5. 3 muestra la microestructura dúplex de austenita y ferrita del UNS 32205 observada con microscopio electrónico de barrido.

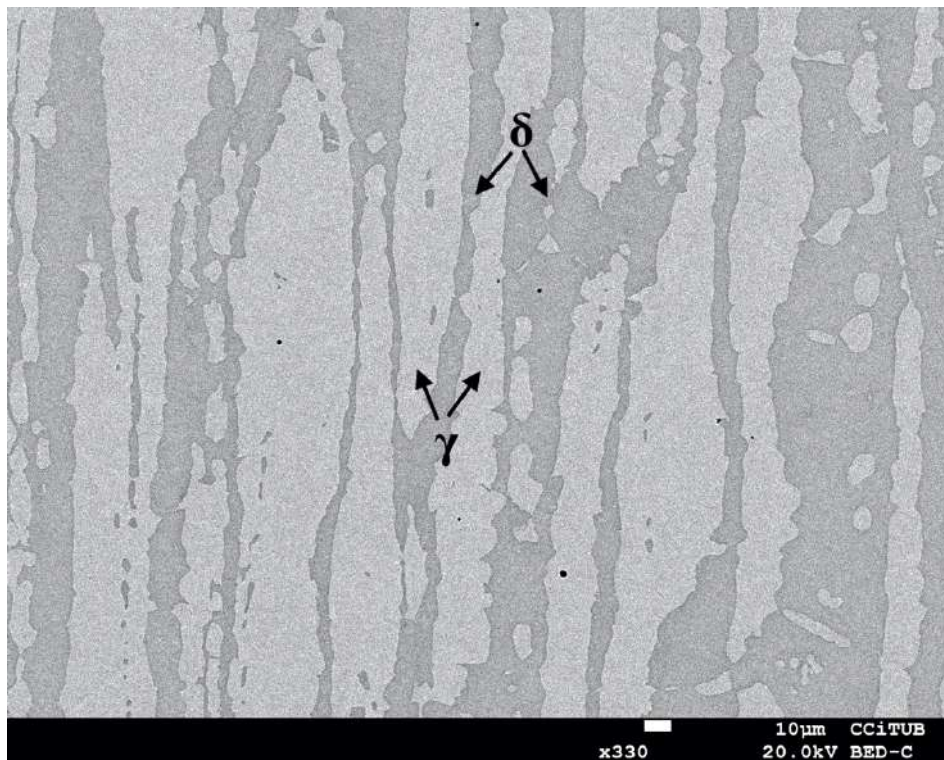


Figura 5. 3. Micrografía de BSE por FE-SEM de la microestructura de la muestra inicial (M0), mostrando austenita -  $\gamma$  (fase clara) en matriz de ferrita -  $\delta$  (fase oscura).

#### 5.2.1.2. Tratamiento isotérmico posterior

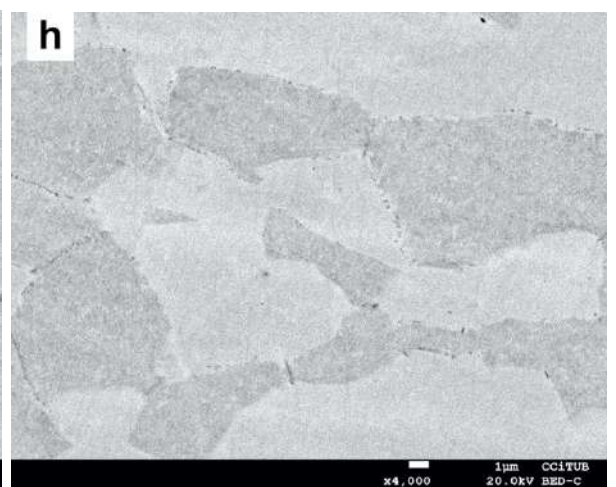
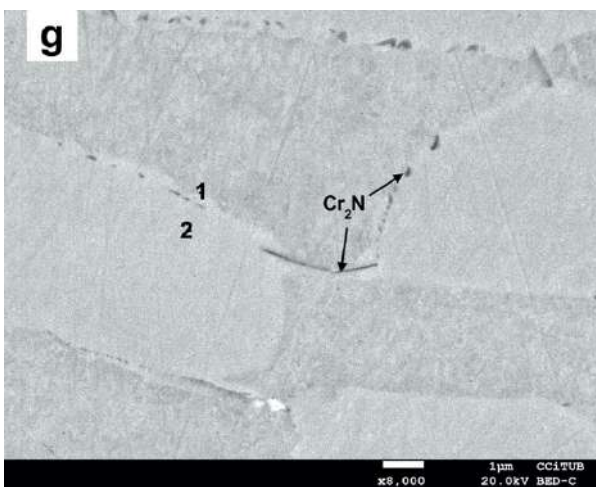
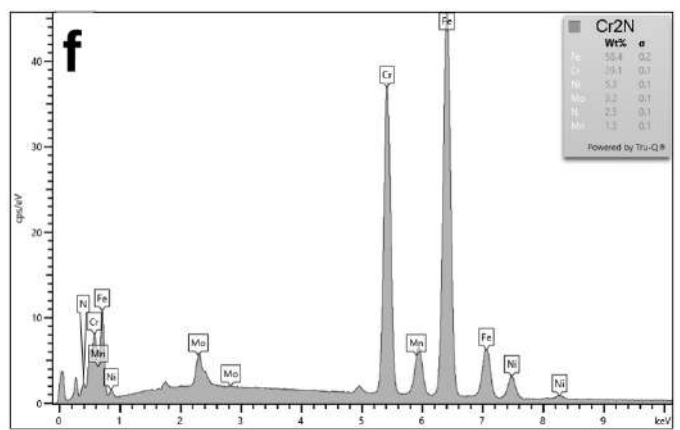
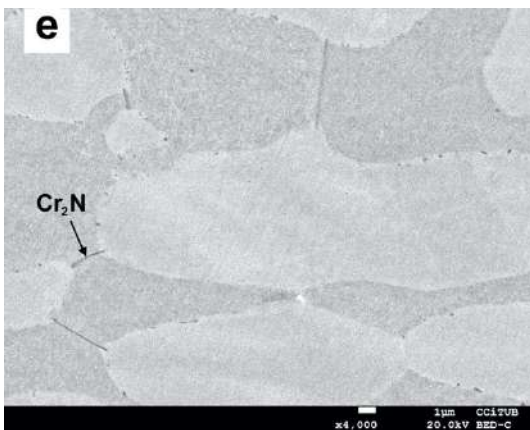
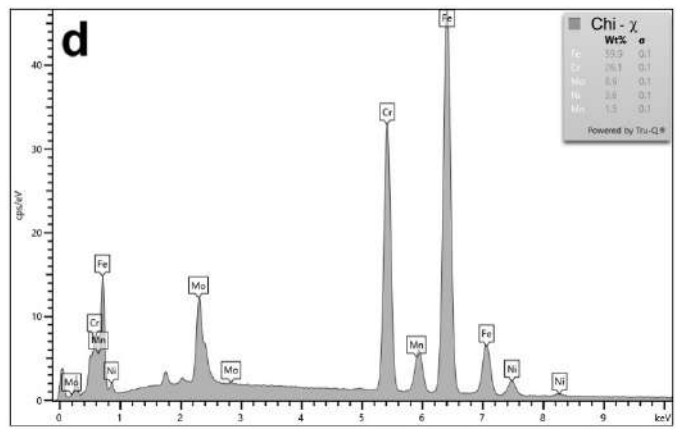
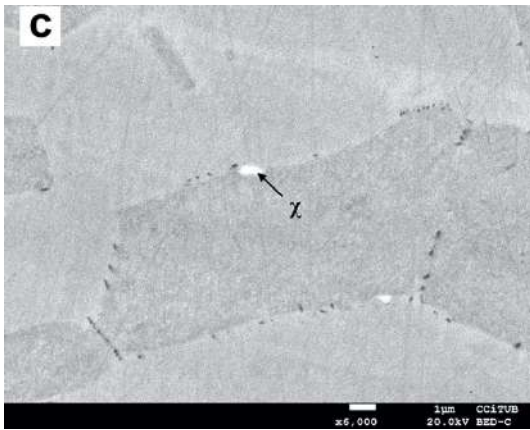
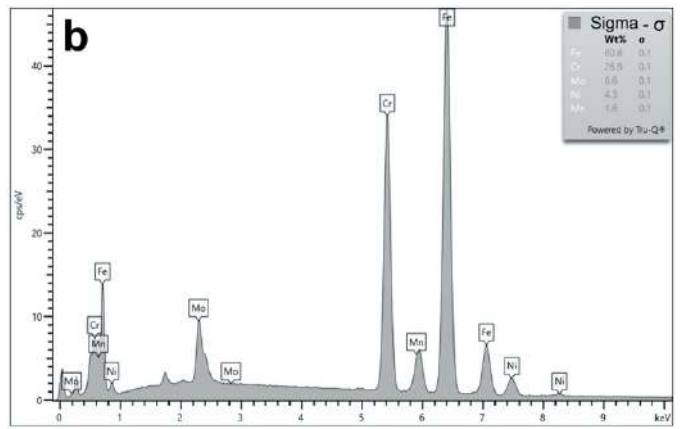
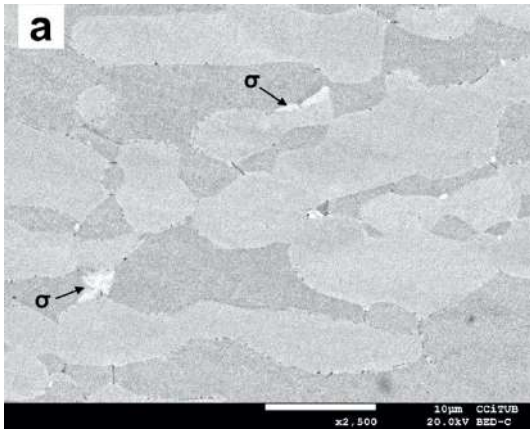
A partir de estudios previos y del diagrama de equilibrio termodinámico de fases, se ha seleccionado la temperatura de 830°C como la temperatura principal en este estudio para tratar isotérmicamente las muestras durante un tiempo corto de 3 minutos seguido de temple en agua con el fin de provocar la precipitación de fases secundarias. Se ha considerado como tal por ser a partir de esta temperatura y tiempo cuando se observaron suficientes precipitados.

La caracterización de la microestructura de las muestras mediante la microscopía electrónica de barrido ha permitido diferenciar las fases gracias a la variación de contraste en el modo de imagen por electrones retrodispersados (BSE), debido a la diferencia de peso atómico promedio entre los elementos de cada fase [26]. A diferencia de la ferrita, la austenita presenta un mayor contenido en elementos como Ni y N, más conocidos como “elementos gammágenos”. Por otro lado, la ferrita se caracteriza por su mayor contenido en Cr y Mo, los cuales también son elementos estabilizantes para las fases intermetálicas  $\sigma$  y  $\chi$ , esta última con mayor contenido en Mo, dando lugar a una tonalidad más clara en modo de observación BSE. La

composición de las fases se ha confirmado mediante la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).

En la Figura 5. 4 se pueden apreciar las micrografías obtenidas por FE-SEM mediante BSE y los espectros EDS tras el tratamiento isotérmico de la muestra inicial (MT0). Se observan las morfologías de las diferentes fases presentes en la microestructura, así como la composición química de las fases señaladas en la Figura 5. 4 (a), (c), (e) y (g). Se puede ver una pequeña porción de precipitación de la fase  $\sigma$  en los límites de fase de ferrita/austenita en la Figura 5. 4 (a). Se identifican algunos granos de tonalidad mucho más clara como la fase chi, que precipitan en lugares preferidos como son las pequeñas partículas identificadas como nitruros de cromo, Figura 5. 4 (c). Asimismo, algunos nitruros de cromo precipitan en la fase ferrita, conectándose a la fase austenítica, tal y como se muestra en la Figura 5. 4 (e) y con más resolución en la Figura 5. 4 (g). También se identifican nitruros de cromo en forma discontinua, entre el límite de fase de austenita y ferrita dejando entremedio una zona (marcada como 1 en la Figura 5. 4 (g)) que se muestra empobrecida en Ni y enriquecida en Cr en comparación con la austenita (marcada como 2 en la Figura 5. 4 (g)), según los EDS de la Figura 5. 4 (i) y (j). Estas zonas se corresponden precisamente con la precipitación de los nitruros de cromo, como consecuencia de la difusión de los elementos desde el interior de la fase austenítica. En general, la precipitación de las fases secundarias es muy heterogénea y representa menos del 2% de las fases presentes. Por ejemplo, en la Figura 5. 4 (h) se observa una zona en la que se aprecian precipitados oscuros, identificados como nitruros de cromo, pero no se detectan fases sigma ni chi.





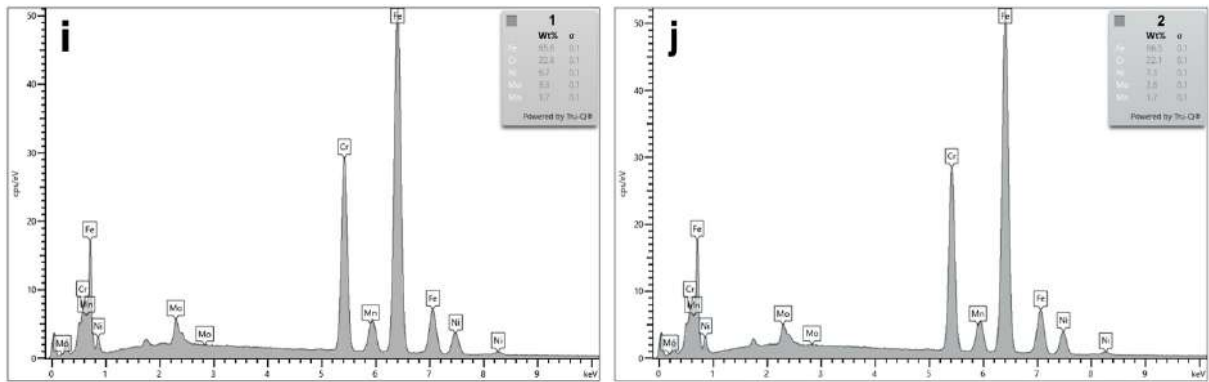


Figura 5. 4. Micrografías de BSE por FE-SEM de la muestra MT0. (a) Señalización de fase sigma y (b) EDS de la fase marcada en (a); (c) Identificación de fase chi enanchada a un nitruro de cromo y (d) EDS de la fase marcada en (c); (e) Identificación de nitruros de cromo en forma lineal, precipitando en ferrita entre dos granos de austenita y (f) EDS de la fase marcada en (e); (g) Señalización de dos zonas (1 y 2) mostrando menor contenido en Ni (i) y mayor (j), respectivamente para 1 y 2; (h) Zona libre de sigma y chi, mostrando la fase ferrítica, austenítica y nitruros de cromo.

## 5.2.2. Deformación plástica severa por HPT

### 5.2.2.1. Caracterización de la microestructura

La microestructura del material deformado plásticamente por HPT tras el primer giro (N=1) se observa en la Figura 5. 5. Las micrografías de electrones retrodispersados por FE-SEM son representativas desde el centro hacia el borde del disco, (a)-(f), consecutivamente. Generalmente se observa un cambio en las fases con el desplazamiento hacia el borde de la muestra, donde la deformación inducida es mucho mayor. La heterogeneidad a lo largo de la muestra es evidente y se puede apreciar cerca del centro de la muestra M1, en la Figura 5. 5 (a) y (b), donde no se llegan a deformar del todo los granos austeníticos (fase clara). Hacia al borde del disco, se observa mayor deformación e incluso un cambio drástico de la fase austenítica, más fina y alargada, así como paralela a la dirección torsional, Figura 5. 5 (c) y (d). En estas zonas se pueden observar características de la deformación de cizalla y torsión que han sido aplicadas, Figura 5. 5 (c) y (d). Por ejemplo, los remolinos y turbulencias de la Figura 5. 5 (e) y (f), típicas tras el cizallamiento en la microestructura al aplicar un giro completo a lo largo de toda la superficie excepto en el centro, donde idealmente la deformación es nula.

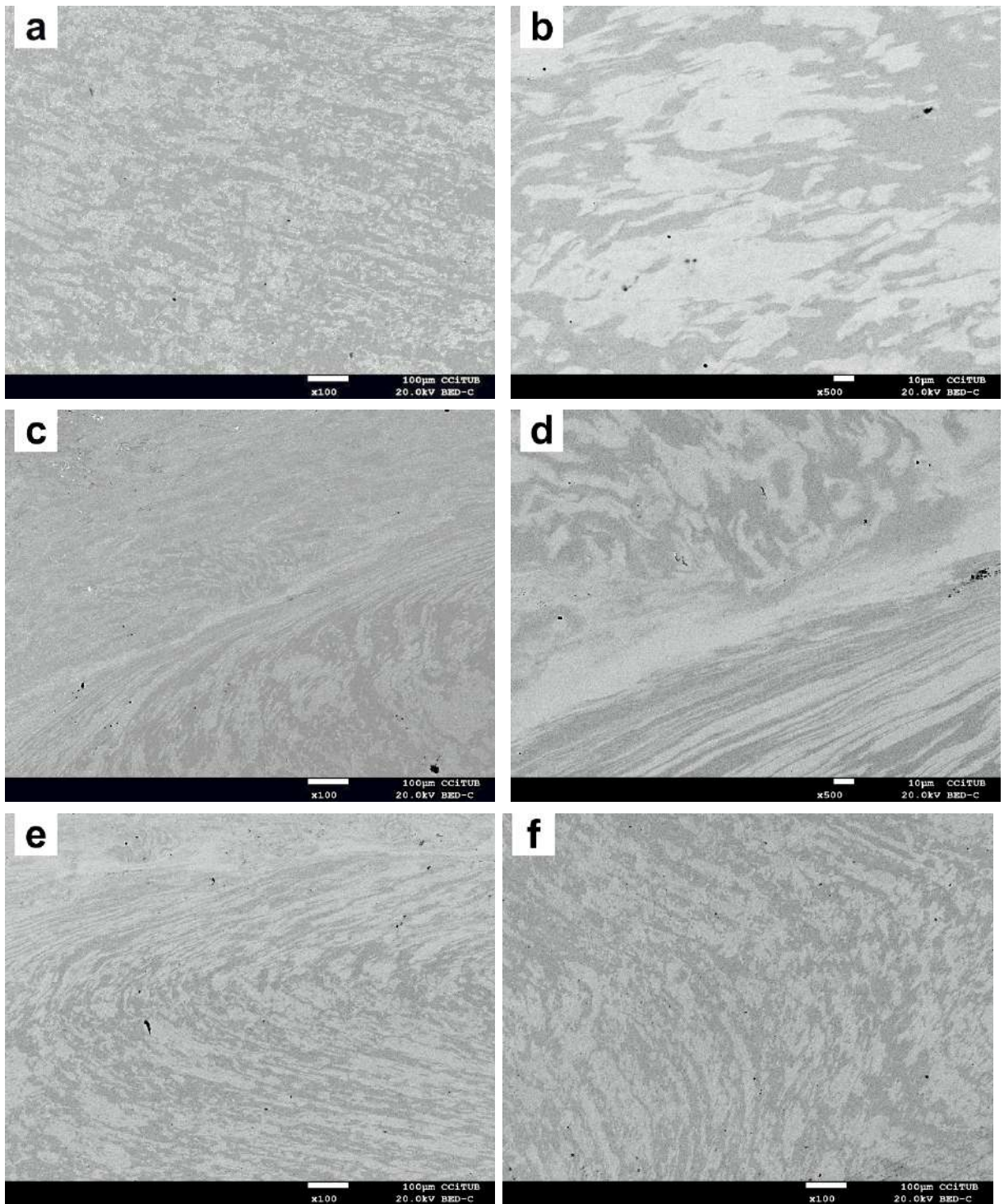


Figura 5. 5. Micrografías de BSE por FE-SEM en sección longitudinal de las muestras correspondientes a 1 giro, M1: (a)-(f) M1 des del centro hacia el borde, consecutivamente (fase clara – austenita, en matriz oscura - ferrita).



En la micrografía tomada cerca del centro de la muestra sometida a 5 giros, M5, Figura 5. 6 (a), se ve mayor deformación que en M1. Se observa la fase de austenita en forma de línea ondulada cerca del centro que se va ondulando al aproximarse al borde. Ahí, se observa una fase austenítica muy deformada y alineada a la torsión aplicada, Figura 5. 6 (b).

Con el aumento del número de giros HPT (10 y 12 giros), se consigue una mayor homogeneidad. Las micrografías de la Figura 5. 6 (c)-(f) muestran el área de las muestras después de 10 giros, M10 (c) y (d), y después de 12 giros, M12 (e) y (f), siendo (c) y (d) representativas de zonas cercanas al centro y (e) y (f) del borde de las muestras. Se observa una morfología similar a la de la microestructura en el borde de los discos de las muestras M1 y M5. La diferencia más evidente está en el tamaño de la fase de austenita que es mucho más fina después de una mayor deformación por cizallamiento, tal y como se puede apreciar en las micrografías de la Figura 5. 6 (e) y (f). Se observa una ligera curvatura de las fases, formando vórtices locales tras los 10 giros HPT, Figura 5. 6 (d) como consecuencia de la deformación de cizalla. Para una torsión ideal de cuerpo rígido, el centro del disco no debe someterse a ningún esfuerzo cortante y, por lo tanto, la morfología de la fase de austenita y ferrita debe permanecer sin cambios. Sin embargo, los granos de austenita ligeramente distorsionados indican la desviación del modelo del cuerpo rígido ideal lo que implica que el disco se ha deformado de alguna manera en el centro para las muestras M5, M10 y M12 según las micrografías de Figura 5. 6 (a), (c) y (e), respectivamente.

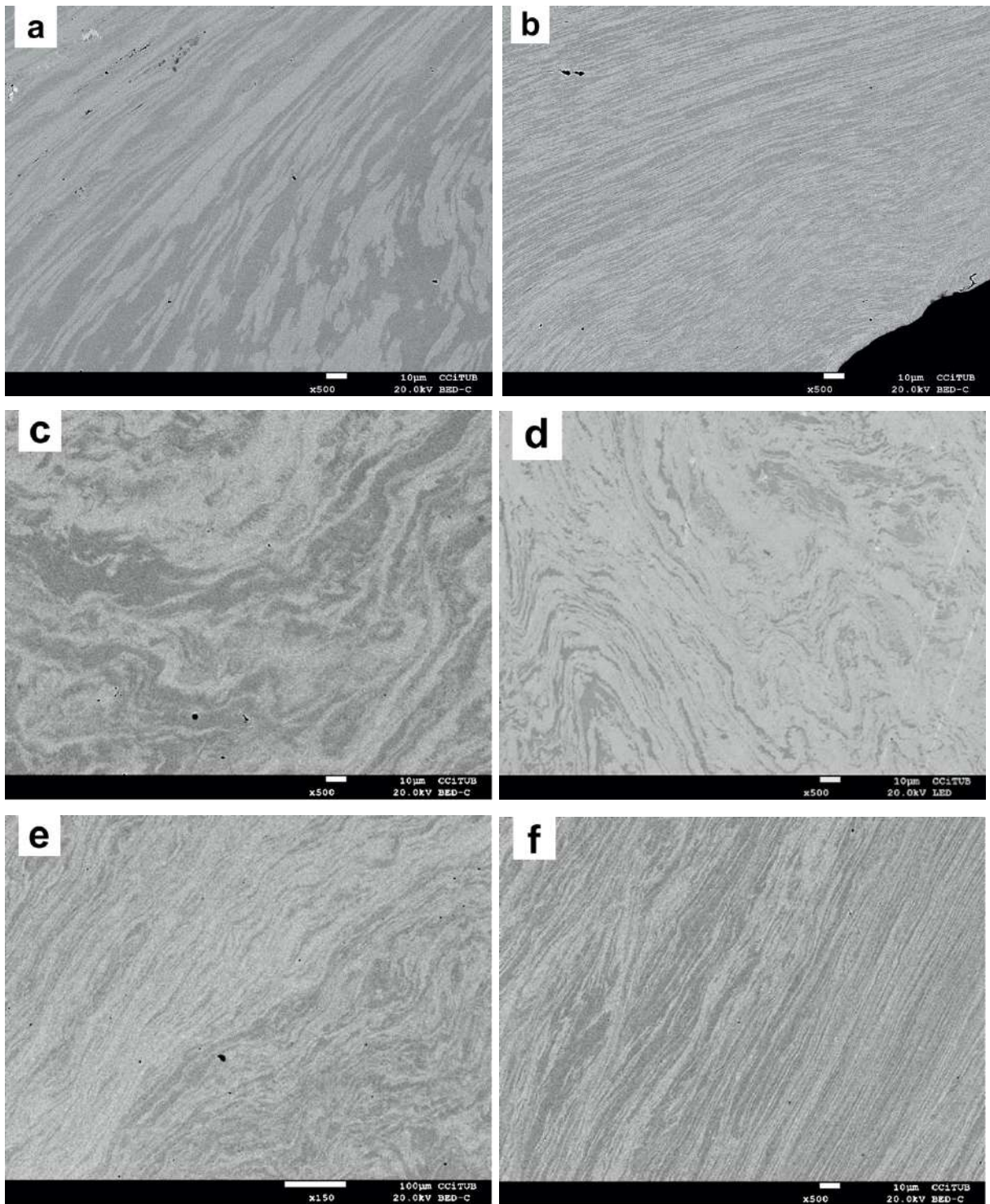


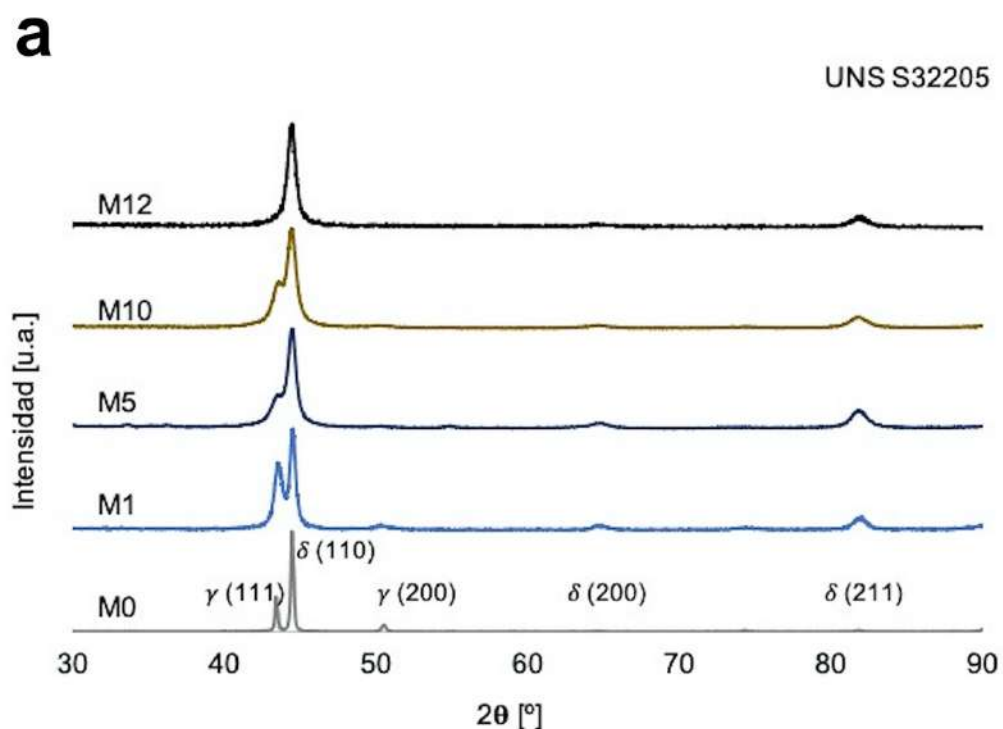
Figura 5. 6. Micrografías de BSE por FE-SEM en sección longitudinal de las muestras (a)-(b) M5 del centro y el borde, (c)-(d) M10 y (e)-(f) M12 del centro y el borde, respectivamente.

Durante la deformación inducida mediante la HPT, no se ha observado ninguna transformación de fase, ni se han detectado fases secundarias mediante la microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de rayos X por energía dispersiva. Para acabar de confirmar que el proceso de HPT a temperatura ambiente

no produce precipitación de fases secundarias e intermetálicas en la microestructura del acero inoxidable dúplex, se han realizado análisis por difracción de rayos X.

### 5.2.2.2. Análisis de fases por difracción de rayos X

Los difractogramas de difracción de rayos X para las muestras M0, M1, M5, M10 y M12 se muestran en la Figura 5.7 (a). También se agregan patrones ampliados junto con los difractogramas principales para la apreciación de los picos más intensos entre 40 y 50° ( $2\theta$ ), para las muestras M5 y M10, Figura 5.7 (b) y (c), respectivamente. Se identifican los picos más intensos a las estructuras fcc ( $\gamma$ -austenita) y bcc ( $\delta$ -ferrita) sin la observación de ningún desplazamiento. Después de la deformación por solo 1 giro HPT, el pico de la ferrita  $\delta$  (110) ha experimentado una expansión y el pico de austenita  $\gamma$  (111) también parece ser más ancho. Después de 5 y 10 giros HPT, los difractogramas de las muestras M5 y M10 tienen casi el mismo aspecto. El pico  $\gamma$  (111) baja de intensidad y el pico de la ferrita  $\delta$  (110) se ensancha. Para identificar las posibles fases presentes, se ha llevado a cabo una deconvolución de estos picos mediante un ajuste acumulativo. Se observa que los picos correspondientes a los de austenita y ferrita se ensanchan, y este ensanchamiento está relacionado con la disminución del tamaño de cristal coherente y la acumulación de la tensión aplicada. En el difractograma de la muestra M12 se observa aun mayor ensanchamiento del pico de la ferrita  $\delta$  (110), siendo éste el de mayor intensidad.



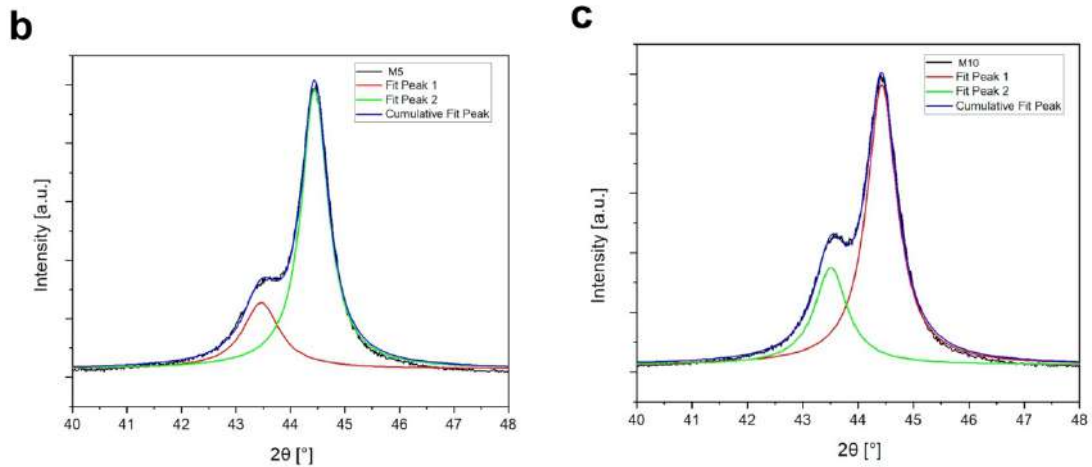


Figura 5. 7. Espectro de difracción de rayos X para las muestras DSS antes de la deformación (M0) y después de 1, 5, 10 y 12 giros HPT (M1, M5, M10 y M12), respectivamente. Ampliación de los picos más intensos de M5 y M10.

Para poder evaluar la influencia del proceso de deformación HPT sobre la precipitación de fases secundarias en la microestructura del acero inoxidable dúplex, se ha provocado esta precipitación sometiendo el material a un tratamiento isotérmico idéntico al seleccionado para el material previo a la deformación (material recocido, analizado previamente, Figura 5. 4).

### 5.2.3. Tratamiento isotérmico del material procesado por la HPT

#### 5.2.3.1. Caracterización de la microestructura por FE-SEM, EDS.

La Figura 5. 8 muestra la microestructura de MT1, (1 giro HPT y tratamiento isotérmico). Las imágenes se presentan desde el centro hasta el borde de la muestra de la sección transversal, sucesivamente de (a) a (d). Las micrografías (b) y (c) son presentadas en los mismos aumentos (x4000), siendo representativas de zona cercana al centro y zona cercana del borde, respectivamente. Claramente, el aumento de precipitados se ve influenciado a medida que aumenta la deformación hacia el extremo de la muestra. Se observa, asimismo, la formación de fase sigma en los límites de grano de austenita y ferrita, así como en el interior de la fase ferrítica (Figura 5. 8 (a) y (b)). Esta fase de tonalidad más clara que las fases ferrita y austenita ha sido comprobada por EDS, señalando un alto contenido en Cr y Mo, Figura 5. 8 (g). Además, en el centro de la muestra, Figura 5. 8 (a), donde todavía no se ha expandido el crecimiento de la fase sigma, se observa una precipitación de una fase más brillante, asociada a la fase chi. Debido a la poca o ninguna deformación, por consiguiente,

menor cantidad de subestructuras en el centro de la muestra, la precipitación de las fases secundarias ocurre en menor cantidad. Las fases más oscuras se identifican como nitruros de cromo resultantes del alto contenido en N y Cr, según el EDS en la Figura 5. 8 (h), favoreciendo su formación en los límites de fase de austenita/ferrita y en el interior de la fase austenítica, tal y como se puede observar en todas las micrografías de la Figura 5. 8 (a)-(d).

Con el aumento de la deformación y tras el tratamiento isotérmico, la muestra MT5 presenta un menor tamaño de grano y una deformación considerable en el centro de la muestra, tal y como se ha podido comprobar anteriormente en la Figura 5. 6 (a). Se puede observar en la Figura 5. 9 (a) un aumento de precipitados en la zona central en comparación a la muestra MT1, considerando que las dos micrografías (Figura 5. 9 (a) y Figura 5. 8 (a)) están a la misma ampliación (x2500). Hacia el extremo de la muestra, se ve un aumento significativo en precipitados de sigma e incluso, la desaparición de la fase ferrita (Figura 5. 9 (d)). Los puntos más brillantes también se identifican como fase chi, según el EDS de la Figura 5. 9 (f), observándose en los límites de fase de austenita/ferrita, los cuales acaban desapareciendo a medida que aumenta la precipitación de la fase sigma, tal y como se puede ver en la Figura 5. 9 (c) y (d) a mayores aumentos. Para la muestra MT10, en la Figura 5. 10, se aprecia una tendencia similar de precipitados que en la muestra MT5, donde la mayoría de la fase ferrita ha sido consumida por la fase secundaria sigma al extremo de la muestra Figura 5. 10 (c) y (d). Finalmente, en la Figura 5. 11, se muestran las micrografías de la muestra después de 12 giros y posterior tratamiento isotérmico, MT12. La deformación a lo largo del diámetro de la muestra es muy homogénea y se observa más precipitación de fases secundarias, algunas de las cuales son difíciles de distinguir. Aun así, se encuentran muy pocos precipitados de fase chi ya que la precipitación de sigma se ve avanzada e incluso la fase ferrita no se identifica en el extremo de la muestra, Figura 5. 11 (d) a altos aumentos. La precipitación de los nitruros de cromo también se observa en aumento y heterogéneamente, según la Figura 5. 11 (d).



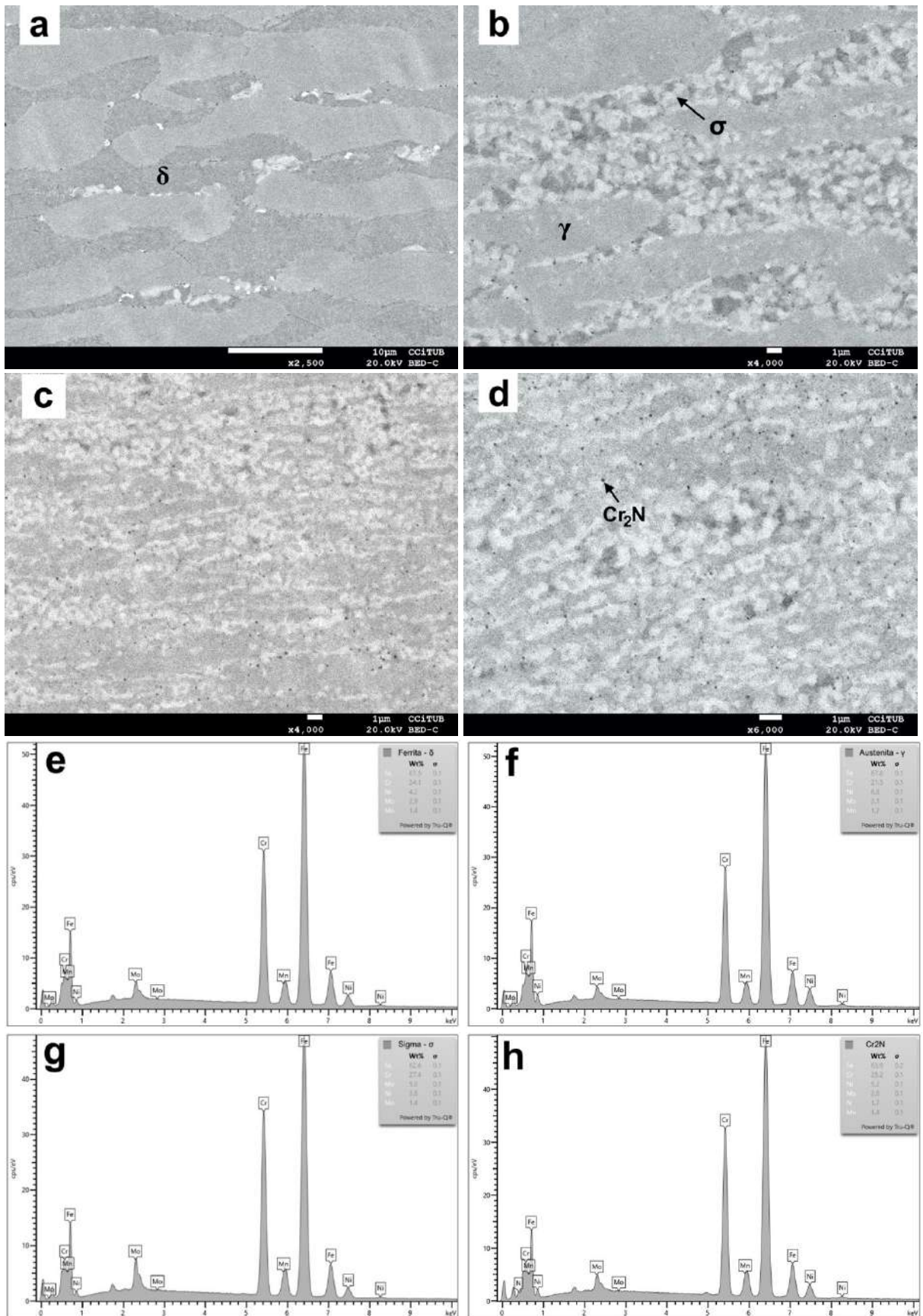


Figura 5. 8. (a) – (d) Micrografías de BSE por FE-SEM de la muestra MT1, en sección transversal, desde el centro hacia el borde, consecutivamente; (e)-(h) EDS de las fases δ, γ, σ y Cr<sub>2</sub>N, marcadas en (a), (b) y (d), respectivamente.

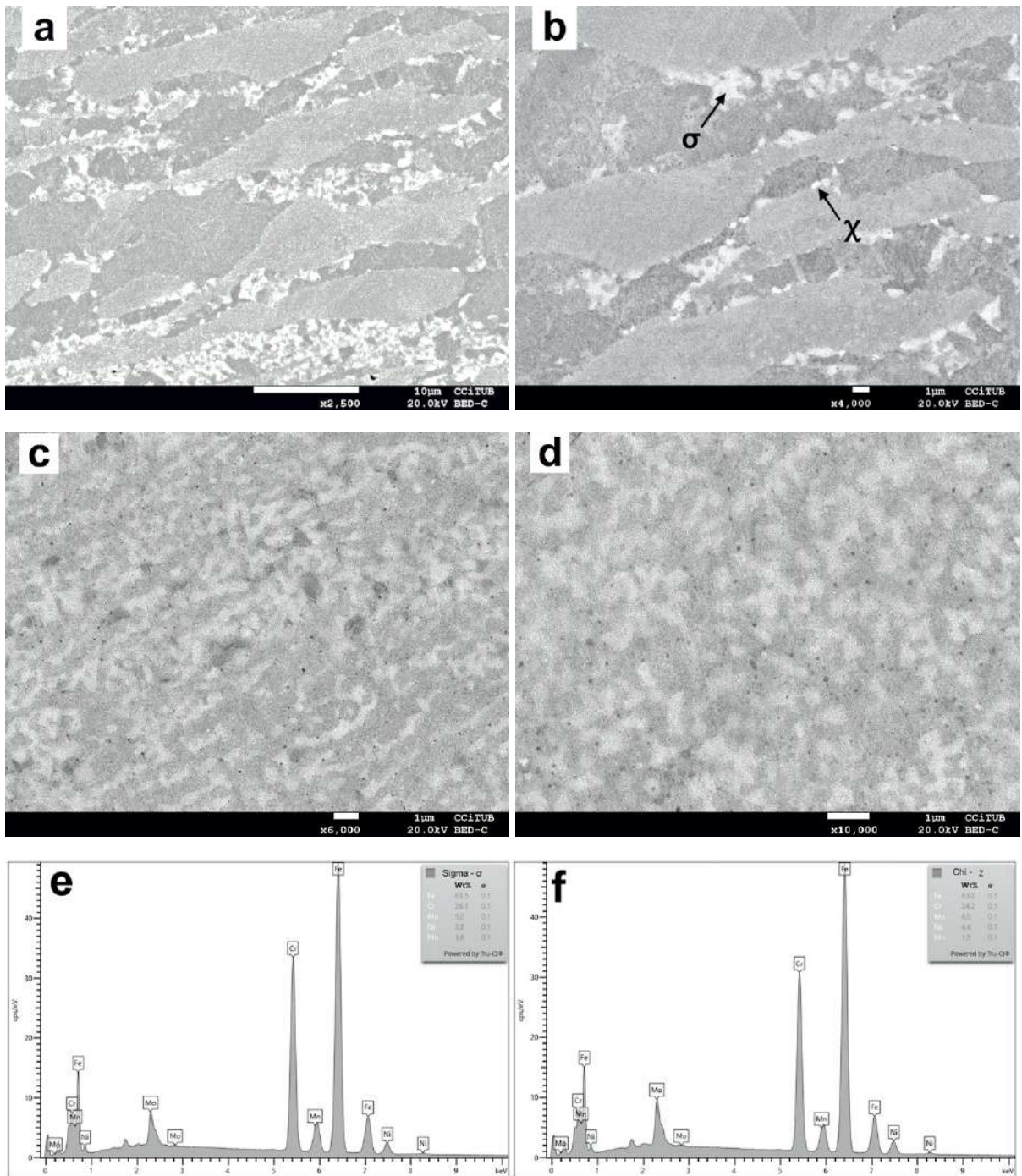


Figura 5. 9. (a) – (d) Micrografías de BSE por FE-SEM de la muestra MT5, en sección transversal, desde el centro hacia el borde, consecutivamente; (e) y (f) EDS de las fases  $\sigma$  y  $\chi$ , marcadas en (b).



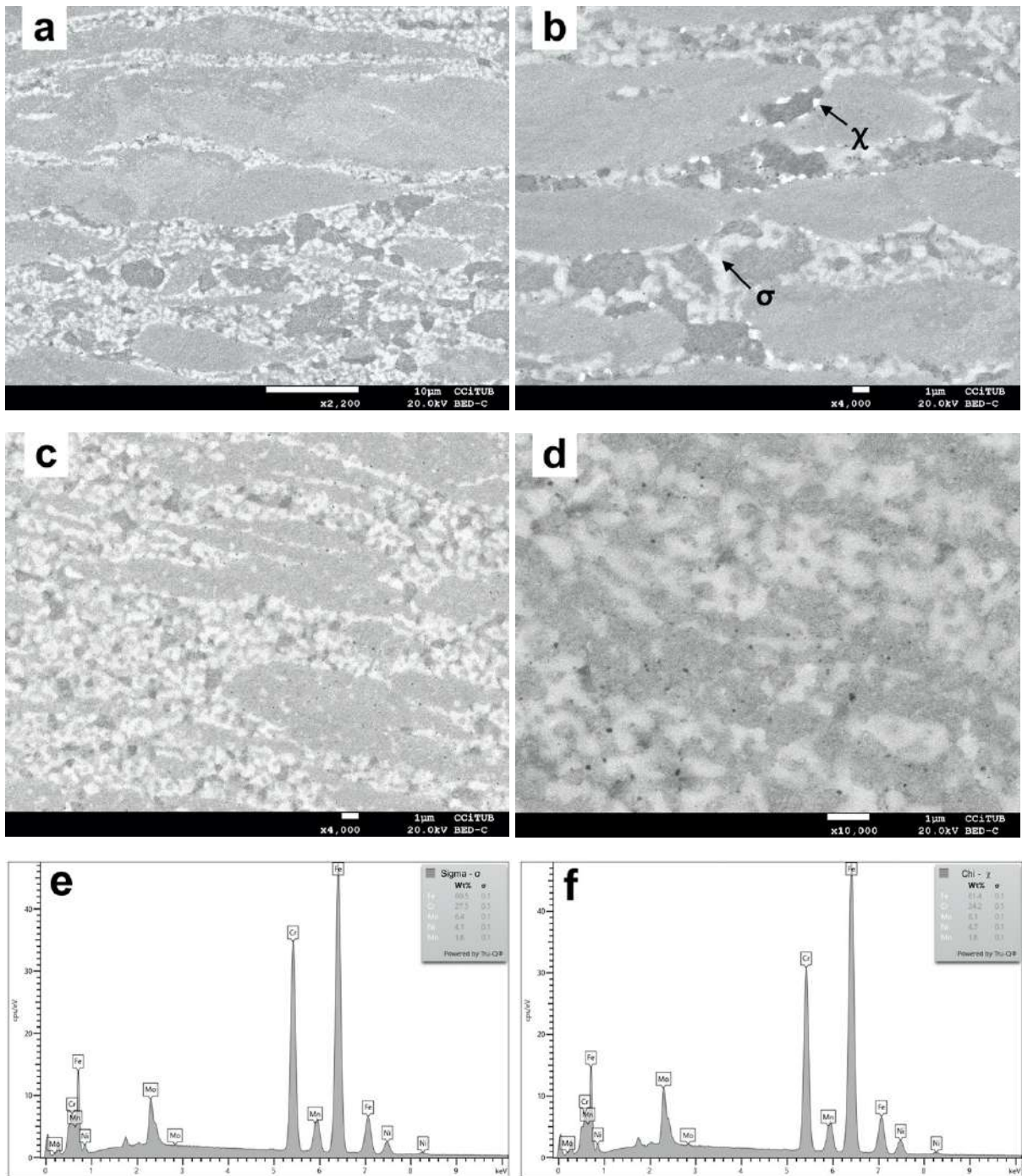


Figura 5. 10. (a) – (d) Micrografías de BSE por FE-SEM de la muestra MT10, en sección transversal, desde el centro hacia el borde, consecutivamente; (e) y (f) EDS de las fases  $\sigma$  y  $\chi$ , marcadas en (b).



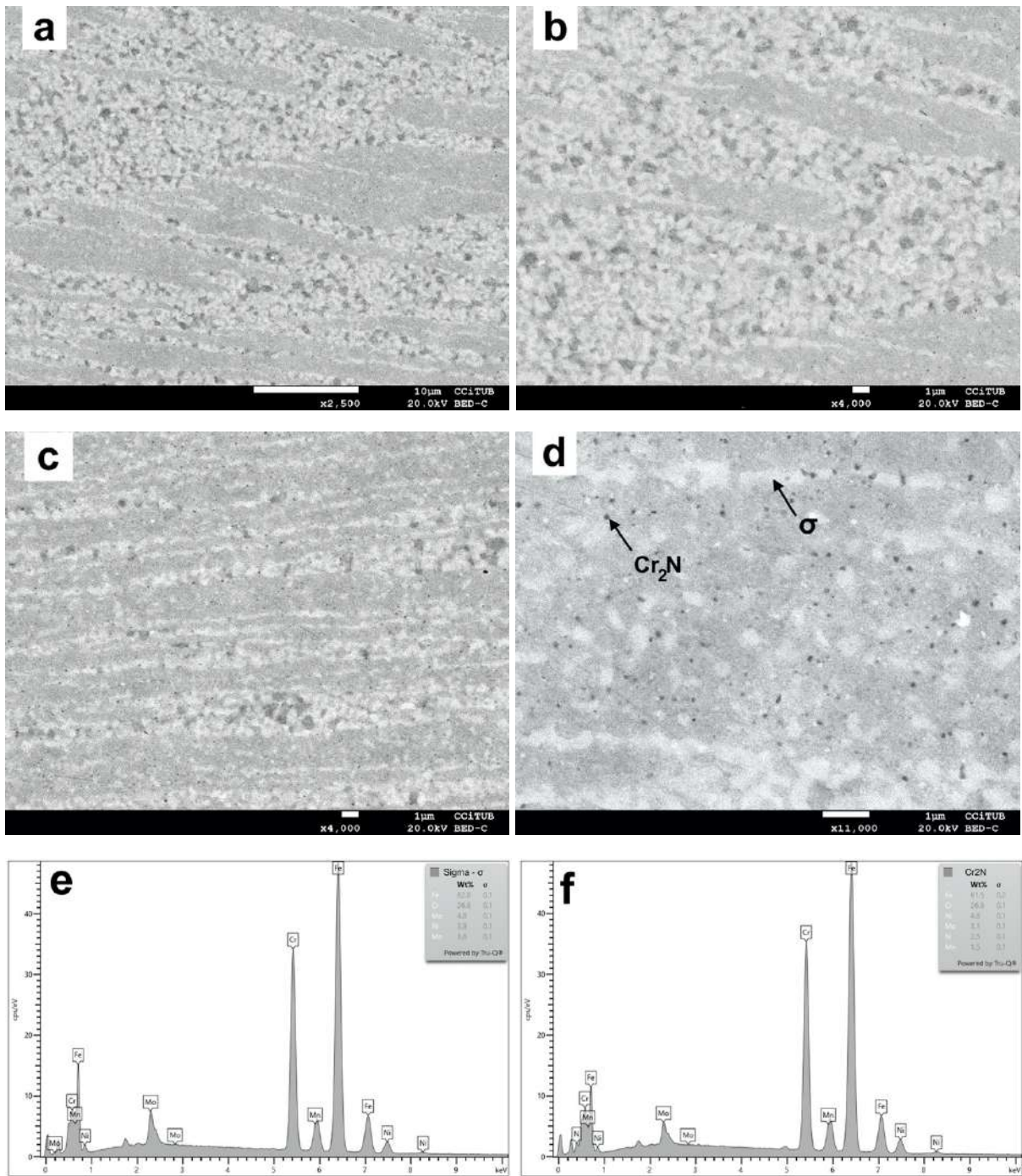


Figura 5. 11. (a) – (d) Micrografías de BSE por FE-SEM de la muestra MT12, en sección transversal, desde el centro hacia el borde, consecutivamente; (e) y (f) EDS de las fases  $\sigma$  y  $\text{Cr}_2\text{N}$ , marcadas en (d).

Comparando las micrografías del centro de las muestras (micrografías (a) de la Figura 5. 8, Figura 5. 9, Figura 5. 10 y Figura 5. 11), se aprecia el aumento de la precipitación de las fases secundarias, sobre todo de la fase sigma con el aumento en la deformación. Con el aumento de giros HPT, se induce una pequeña deformación al centro de los discos de las muestras, tal y como se ha observado previamente, mostrando una desviación de la situación ideal (deformación nula al centro del disco).

En la Tabla 5. 1 se muestra el tanto por ciento de las dos fases detectadas como sigma ( $\sigma$ ) y chi ( $\chi$ ) en las micrografías de FE-SEM, particularmente de las más representativas, cercanas al extremo de las muestras (todas ellas tomadas a los mismos aumentos, x4000). Se observa el ligero incremento en % de las fases con el incremento de los giros HPT.

Tabla 5. 1. % de las fases secundarias (sigma y chi) encontradas en las muestras MT0, MT1, MT5, MT10 y MT12 a partir de las micrografías de FE-SEM.

	<b>MT0</b>	<b>MT1</b>	<b>MT5</b>	<b>MT10</b>	<b>MT12</b>
<b><math>\sigma, \chi</math> (%)</b>	1,52 ± 0,58	21,24 ± 1,9	23,88 ± 1,4	30,09 ± 1,7	32,59 ± 0,58

### 5.2.3.2. *Análisis de fases por difracción de rayos X*

Para seguir el estudio de la presencia de las fases precipitadas en las muestras tratadas térmicamente se ha realizado también un análisis por difracción de rayos X. Los difractogramas obtenidos para las muestras MT0, MT1, MT5, MT10 y MT12 se pueden observar en la Figura 5. 12 (a). Se presentan los picos de mayor intensidad correspondientes a las fases austenita y ferrita  $\delta$  junto con picos menos intensos representativos de la fase sigma y  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Como consecuencia de la precipitación de la fase sigma, con el aumento de giros HPT, el pico de la ferrita va disminuyendo su intensidad para las muestras MT1, MT5, MT10 y MT12. La cantidad de la fase chi se encuentra en porcentajes demasiado bajos para ser detectados mediante esta técnica (límite de detección del equipo de DRX es 1% en peso). Para la muestra MT0, los picos más intensos están enmarcados en cuadros y ampliados en la parte inferior de la Figura 5. 12 (b)-(e), indicando un desdoblamiento del primer pico correspondiente a ferrita en  $2\theta^\circ$  44,5 (Figura 5. 12 (b)) y el pico en  $2\theta^\circ$  64,5 (Figura 5. 12 (c)), como señal de la precipitación de la fase sigma.

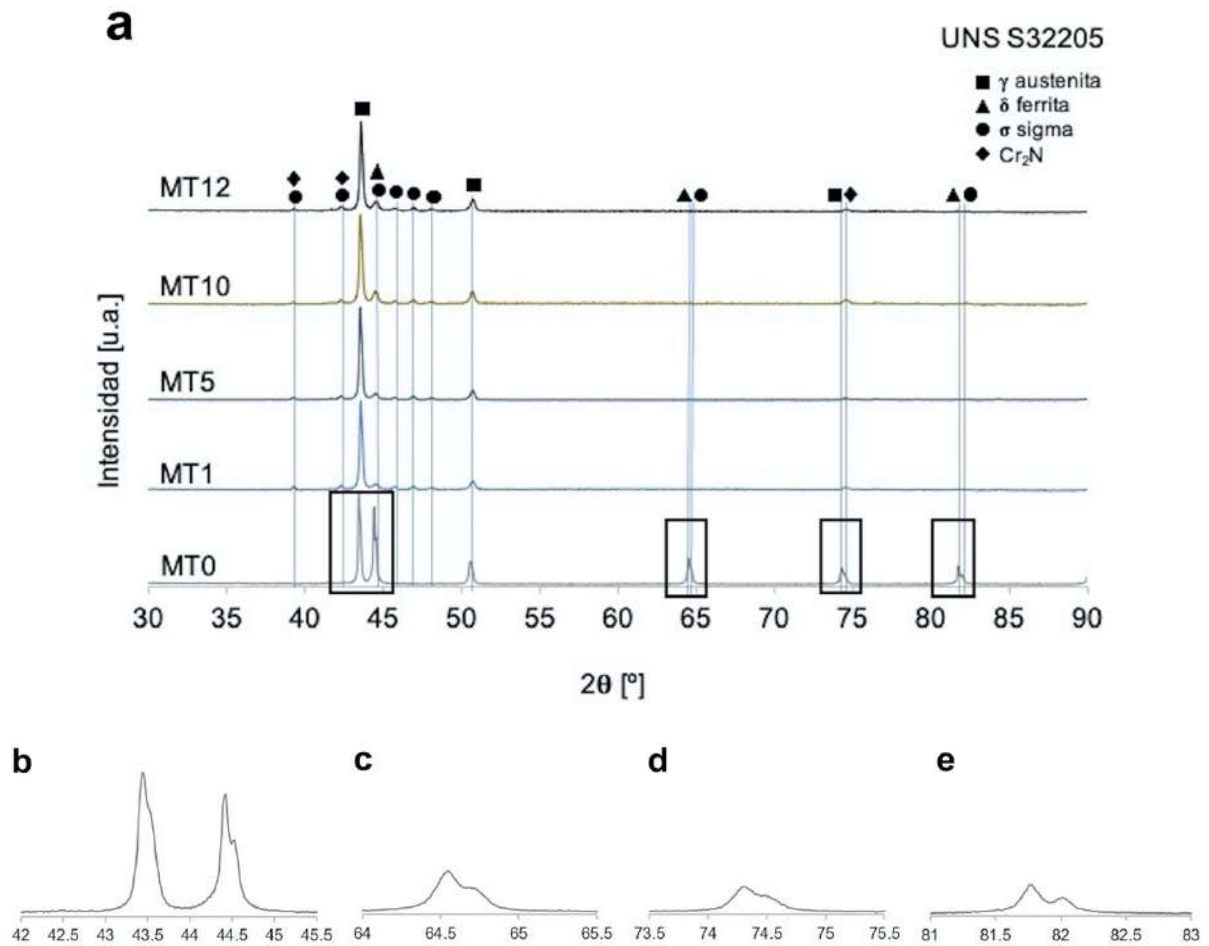


Figura 5. 12. (a) Difractogramas de difracción de rayos X para las muestras MT0, MT1, MT5, MT10 y MT12. (b)-(e) Ampliación de los picos más intensos de la muestra MT0 relacionados con la precipitación de fase sigma.

### 5.2.3.3. Análisis microestructural por EBSD

La precipitación de fases secundarias se ha podido comprobar en la microestructura del material por FE-SEM y DRX. Aun así, debido a la gran deformación inducida en la microestructura, la disminución de grano y la presencia de más de una fase, algunas en menor porción y tamaño, hace que el análisis de estas no sea tarea fácil. Los resultados de los espectros EDS han permitido obtener algunas señales que ayudan a distinguir la presencia de fases secundarias (sigma, chi, nitruros de cromo) de las dos fases principales (austenita y ferrita), sabiendo los elementos químicos en más abundancia en cada fase. Para obtener más información sobre las fases presentes en la microestructura deformada tras el tratamiento térmico, se ha realizado un estudio por EBSD.

La Figura 5. 13 muestra micrografías de las zonas escaneadas por EBSD obtenidas de la parte extrema de los discos en sección transversal y un esquema

representativo de las direcciones que se han tenido en consideración en estos análisis. Los mapas representan los límites de grano de bajo ángulo en color rojo (LAGB – *low angle grain boundary*) y los límites de grano de alto ángulo en color negro (HAGB – *high angle grain boundary*) que mayoritariamente marcan los límites de maclas en los granos para las cinco muestras que se han analizado, antes de la deformación (MT0) - Figura 5. 13 (a), y después de aplicar HPT (MT1, MT5, MT10 y MT12) - Figura 5. 13 (b)-(e), respectivamente. Los límites marcados en gris también son considerados de HAGB y además son límites de fase. En primer lugar, se observa claramente la disminución del tamaño de grano tras la primera vuelta HPT y una menor diferencia entre los tamaños de grano producidos por 5, 10 y 12 giros HPT. Se puede ver en la Figura 5. 13 (a) una distribución de granos con un tamaño de alrededor de los 15  $\mu\text{m}$ , unos granos de mayor tamaño, alrededor de los 50  $\mu\text{m}$  y otros con maclas características de recocido y de deformación, representativos para los granos austeníticos de alrededor de los 30  $\mu\text{m}$ . En esta misma muestra inicial, se presentan pocos límites de sub-grano  $<2^\circ$  debido al proceso de recocido y tampoco se observa una desorientación significativa. Se aprecian cambios importantes en la desorientación de los límites de grano después del proceso de deformación. Por ejemplo, después de una vuelta de HPT (MT1) se observa una gran cantidad de límites de subgrano ( $2-15^\circ$ ) en la Figura 5. 13 (b) así como después de 5, 10 y 12 giros HPT, Figura 5. 13 (c), (d) y (e), respectivamente para las muestras MT5, MT10 y MT12 con casi la misma tendencia. Se concluye que a medida que aumentan los giros de HPT, las desorientaciones de los límites del grano también aumentan como consecuencia de los límites del subgrano y la microestructura de gran ultrafino alcanzada. En las cuatro muestras deformadas, se aprecian granos con un tamaño mayor respecto a los demás, como indicación de un crecimiento en la precipitación después del tratamiento isotérmico.



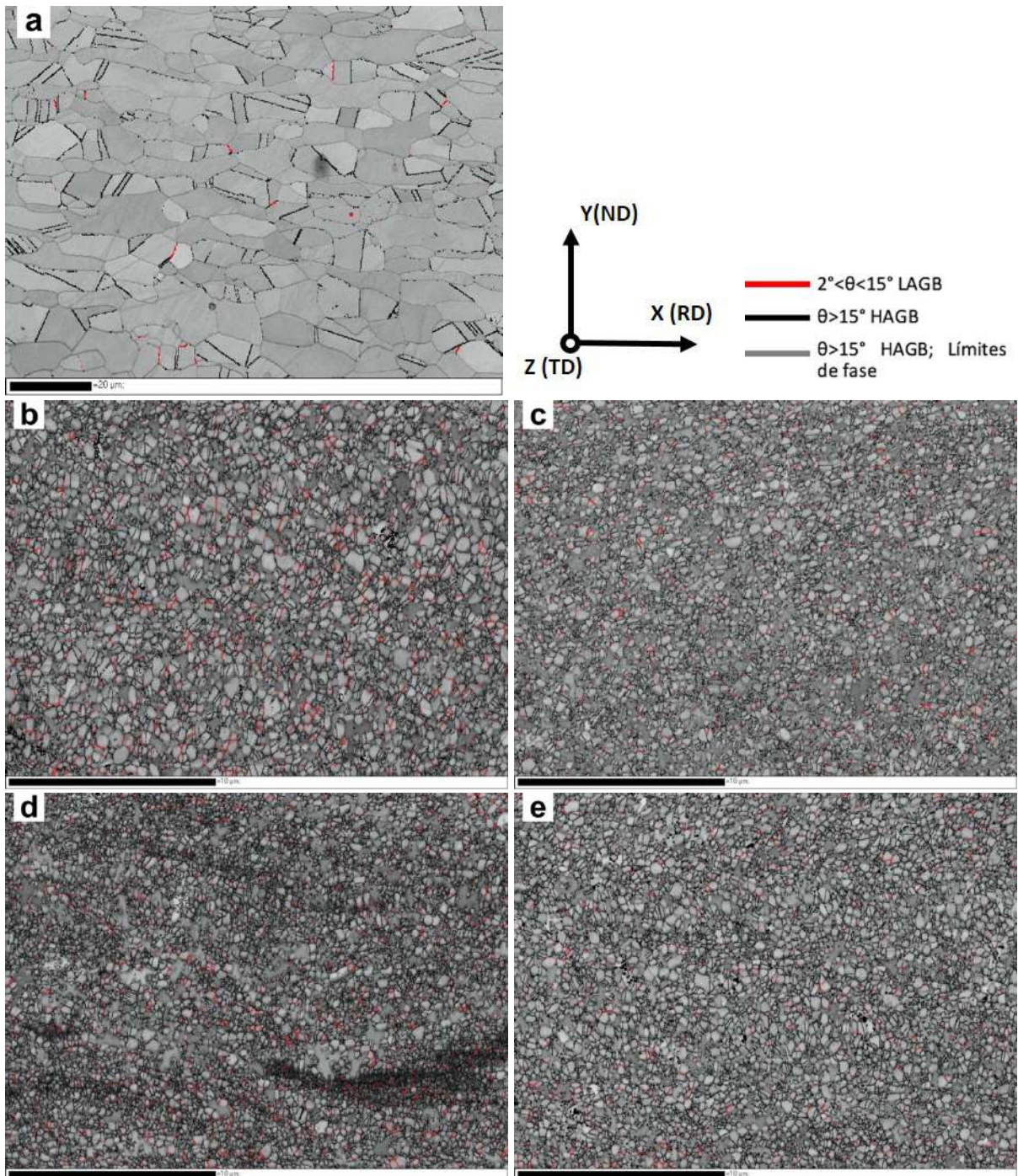


Figura 5. 13. Micrograffas del EBSD y esquema representativo de las direcciones en consideración de las muestras (a) MT0, (b) MT, (c) MT5, (d) MT10 y (e) MT12, representando los LAGB (rojo) y HAGB (negro).

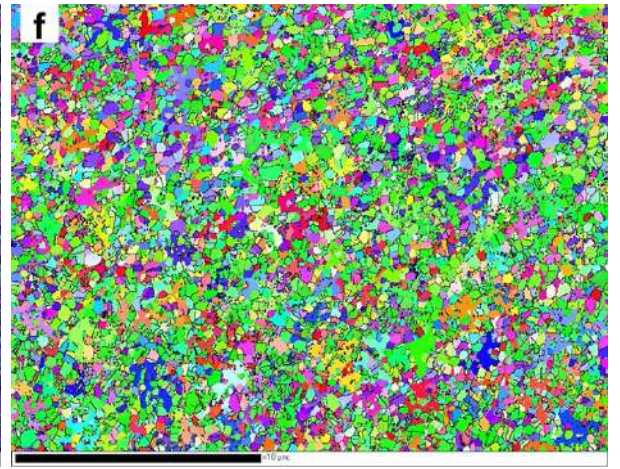
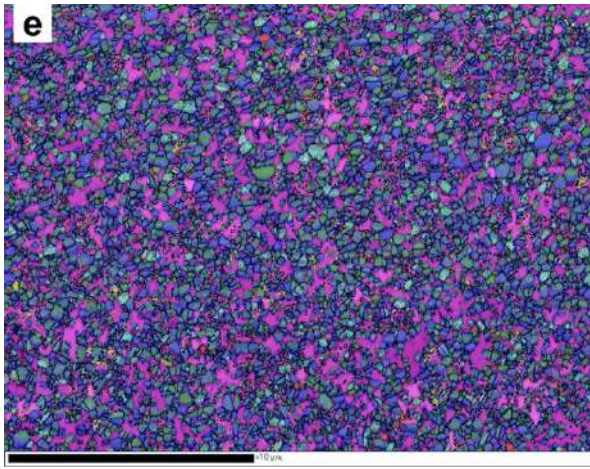
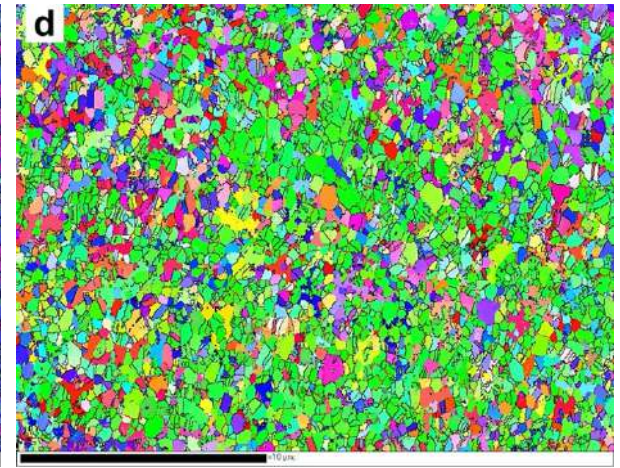
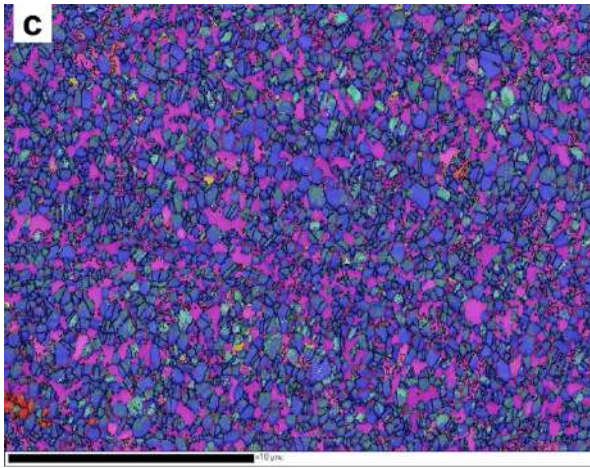
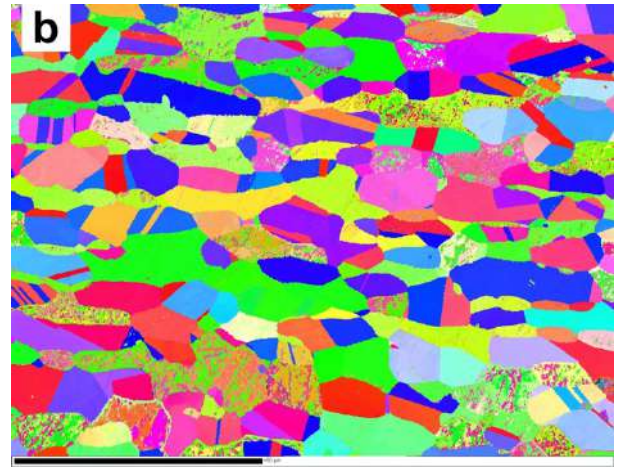
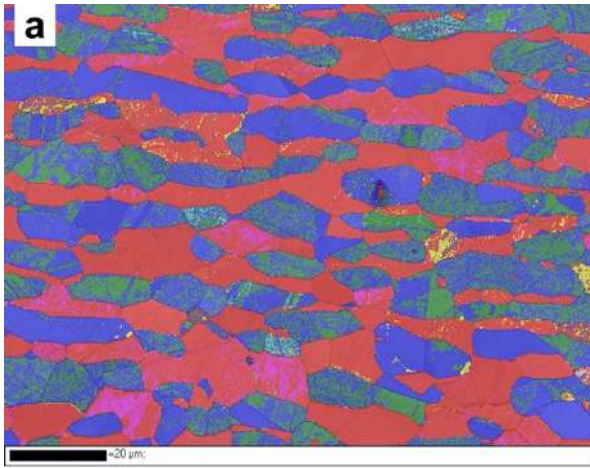
Debido a la disminución del tamaño de grano y, en consecuencia, el aumento de los límites de grano, el proceso de precipitación durante el envejecimiento se ve influenciado. En la Figura 5. 14 se aprecian los mapas de fases obtenidos antes y después de la deformación, así como los mapas IPF de todas las fases en la dirección de Z. De los mapas de fases, en la muestra no deformada (MT0) se puede observar la presencia de las dos fases, austenita y ferrita, y un comienzo de precipitación de la

fase sigma en la fase ferrita, así como de carburos y nitruros de cromo  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_7$  y  $\text{Cr}_2\text{N}$  en la fase austenita y ferrita según los colores correspondientes indicados. Aun así, la precipitación de estas fases parece señalar un proceso no acabado, es decir, el hecho de observar una heterogeneidad en las fases podría ser debido a la difusión constante de elementos que sucede durante el proceso de precipitación. En el mapa IPF de esta muestra, se observa que los granos austeníticos están orientados aleatoriamente.

En las primeras etapas de deformación ( $N=1$ ), se observa en la muestra MT1 una gran disminución del tamaño de grano como ya se había observado previamente, por lo tanto, un aumento en la precipitación. Se aprecia una pequeña cantidad de la fase ferrita, la precipitación de la fase sigma ha llegado a consumir casi toda la fase ferrita tal y como se observa en la Figura 5. 14 (c) y se había visto anteriormente por FE-SEM en las zonas extremas de la muestra. La presencia de la fase chi, homogéneamente repartida por la microestructura también es como se había detectado en la Figura 5. 8. Cabe destacar que la orientación de la fase austenítica parece tener una preferencia de orientación en la muestra MT1, viendo en el mapa IPF (Figura 5. 14 (d)) la abundancia del color verde, correspondiente al plano (100) según la coloración de IPF.

La evolución de la microestructura con los giros de HPT, es considerablemente equiparable para las muestras MT5, MT10 y MT12. En los mapas de fases se observa la misma tendencia de precipitación, donde sigma precipita en la fase ferrita hasta ser totalmente consumida y los carburos de cromo señalan estar precipitando en los granos austeníticos. Asimismo, para las muestras MT10 y MT12 - Figura 5. 14 (g) i (i), respectivamente, disminuye la distribución de la fase chi, pero sí que se observa la presencia de mayor contenido en carburos de cromo, a diferencia de los nitruros identificados anteriormente. Con los giros de HPT, la fase austenítica, se ha ido orientando aleatoriamente, así como el resto de las fases presentes en las cuatro muestras, según los mapas de orientaciones incluidos en la Figura 5. 14 (f), (h), (j).







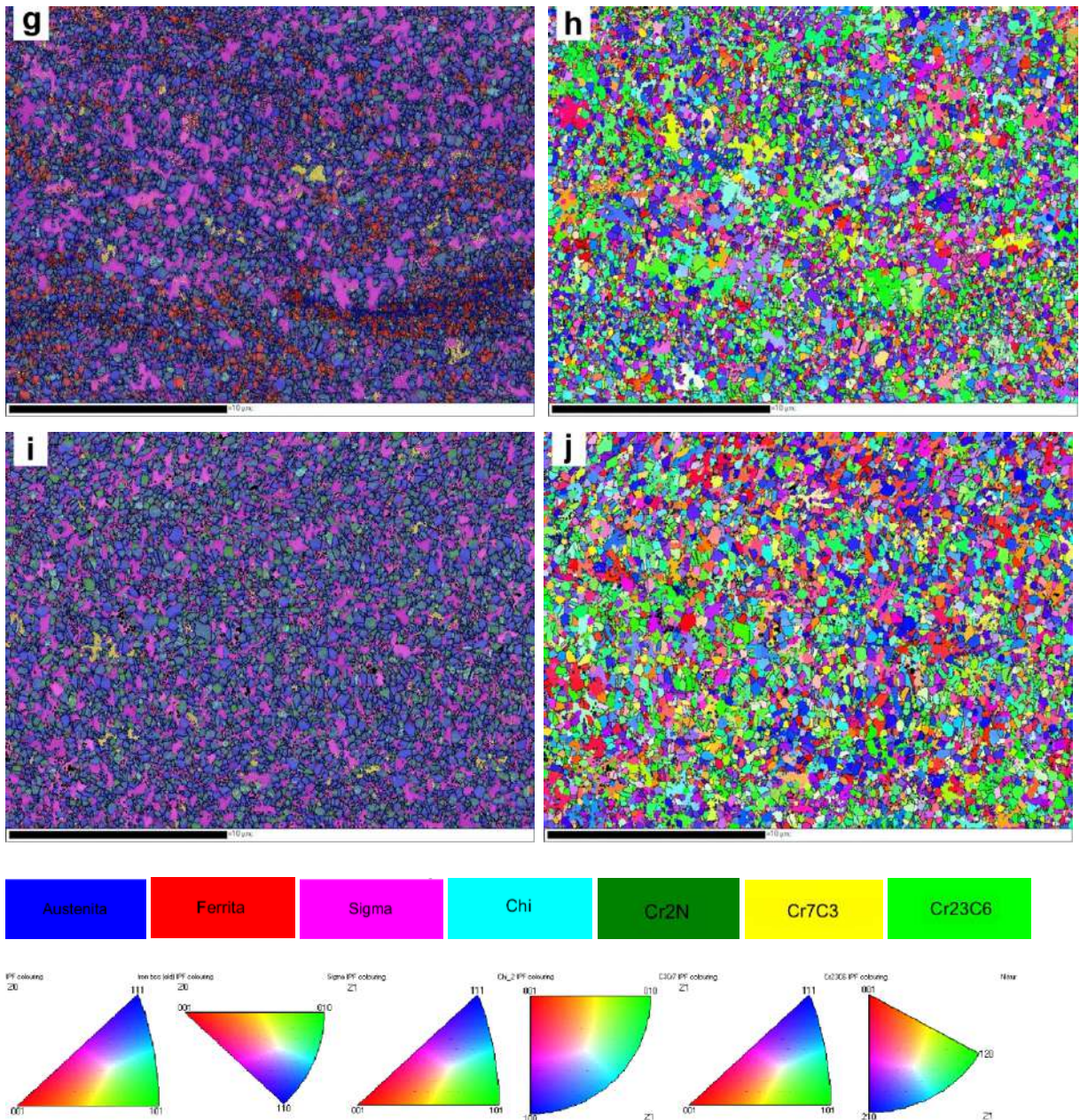


Figura 5. 14. Mapas de fases (izquierda) y orientación cristalográfica (OIM) (derecha) de las muestras (a) MT0, (b) MT1, (c) MT5, (d) MT10 y (e) MT12.

#### 5.2.4. Ensayos de microdureza

Las propiedades mecánicas de las muestras severamente deformadas se analizaron mediante ensayos de microdureza. Se ha estudiado la evolución de la dureza de las muestras procesadas con HPT y no procesadas, antes y después del tratamiento isotérmico enfatizando principalmente el aumento de los valores después de un aumento significativo de la precipitación de sigma. En la Figura 5. 15 se muestra la representación gráfica de los valores de dureza obtenidos a lo largo del diámetro



de las muestras deformadas sin ser tratadas isotérmicamente, por lo tanto, sin precipitados como se ha verificado ya anteriormente. El gran aumento de dureza se produce al principio, como sucede también con otros procesos de SPD, aumentado en un 40% de la muestra sin deformación aplicada ( $M_0 - 293 \pm 13 \text{ HV}_{0,1}$  de media) a la deformada después del primer giro HPT ( $M_1 - 492 \pm 25 \text{ HV}_{0,1}$ ). La dureza en el centro ( $r = 0$ ) de las muestras deformadas disminuye ligeramente, lo que indica que allí se induce una menor deformación, como predice la ecuación de deformación ( $\gamma = 2\pi rN/h$ ). Sin embargo, se observa una menor diferencia a lo largo del diámetro cuando se incrementan los giros de HPT. Hay casi un 3,5% de diferencia entre 5 y 10 giros HPT, de  $608 \pm 51 \text{ HV}_{0,1}$  a  $628 \pm 26 \text{ HV}_{0,1}$  para las muestras  $M_5$  y  $M_{10}$ , respectivamente. Además, se ha observado alrededor del 60% de aumento de dureza desde la muestra no procesada hasta la muestra procesada con el máximo de giros HPT. Las muestras después de 10 y 12 giros HPT muestran el valor promedio máximo de  $628 \pm 26 \text{ HV}_{0,1}$  y  $653 \pm 21 \text{ HV}_{0,1}$ , respectivamente, con una diferencia casi negligible del 4% entre las dos muestras.

En la Figura 5. 16 se observa la distribución de dureza de las muestras deformadas después del tratamiento isotérmico. La muestra sin deformación ( $MT_0$ ) presenta valores similares a la muestra sin tratamiento isotérmico ( $M_0$ ), lo que indica que ha precipitado una pequeña cantidad de fase sigma. Sin embargo, la dureza aumenta para las muestras posteriormente al tratamiento isotérmico, en comparación a las no tratadas isotérmicamente. Además, se consiguen valores muy similares entre estos:  $631 \pm 17 \text{ HV}_{0,1}$ ;  $676 \pm 39 \text{ HV}_{0,1}$ ;  $724 \pm 34 \text{ HV}_{0,1}$  y  $741 \pm 27 \text{ HV}_{0,1}$  para  $MT_1$ ,  $MT_5$ ,  $MT_{10}$  y  $MT_{12}$ , respectivamente. Se considera que debido a la formación de fase sigma distribuida homogéneamente en las muestras deformadas, la resistencia mecánica del material aumenta en comparación con las muestras sin precipitados.

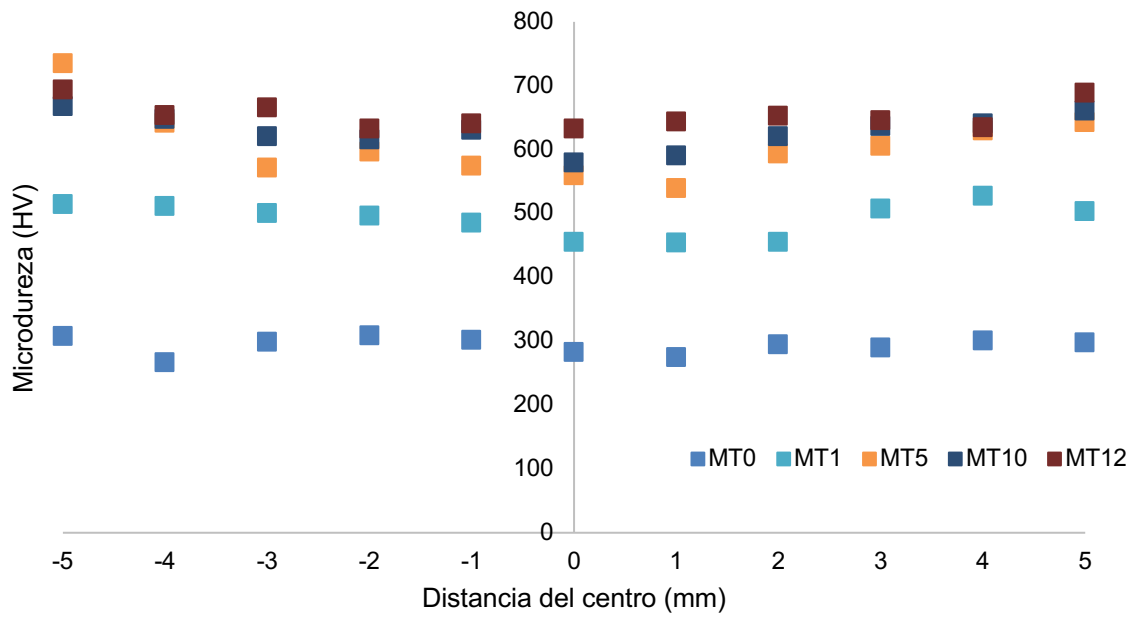


Figura 5. 15. Representación gráfica de la dureza obtenida a lo largo del diámetro de las muestras antes de la deformación (M0) y después, M1, M5, M10 y M12.

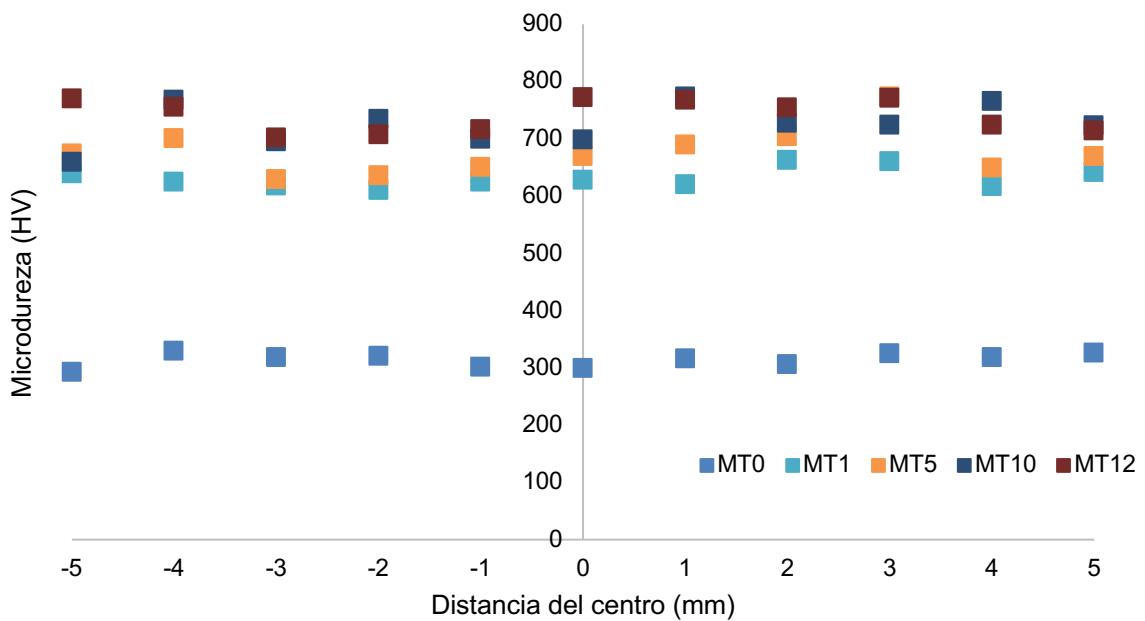


Figura 5. 16. Representación gráfica de la dureza obtenida a lo largo del diámetro de las muestras tratadas isotérmicamente, antes de la deformación (MT0) y después, MT1, MT5, MT10 y MT12.

## 5.3. DISCUSIÓN

---

La microestructura obtenida tras un proceso de deformación plástica severa y su influencia en el comportamiento de precipitación han sido analizadas para el acero inoxidable dúplex UNS S32205. El objetivo principal ha sido emplear el proceso de HPT mediante la aplicación de una presión constante seguida de diferente número de giros sobre las muestras cilíndricas a temperatura ambiente y condiciones no restringidas. Mediante este proceso, generalmente, se consigue una mejora en las propiedades mecánicas del material a través de la reducción del tamaño de grano, es decir, la obtención de una microestructura con grano ultrafino, e incluso una nanoestructura cristalina. Como consecuencia de ello, aumenta el número de límites de grano, siendo estos de alto o bajo ángulo. Es de esperar que, debido a las grandes tensiones inducidas durante el proceso de deformación, tanto el movimiento de defectos en los granos como su acumulación en los límites de granos se vean influenciados. Esta ha sido una de las razones para estudiar la precipitación de fases en una microestructura distorsionada. Por consiguiente, se ha basado en comparar la microestructura del material deformado por HPT con el material previamente a la deformación.

### 5.3.1. Precipitación en el acero inoxidable dúplex sin deformación por HPT

La precipitación de fases secundarias en el acero inoxidable dúplex no ha sido lo abundante que se esperaba, pues el corto tiempo de precipitación no ha dado lugar a una total descomposición de la fase ferrita según lo indicado por el diagrama de equilibrio termodinámico de fases. Según los cálculos del programa Thermo-Calc, a partir del diagrama de equilibrio de fases de la Figura 5. 2 la precipitación de la fase sigma puede ocurrir hasta una temperatura de alrededor de 980°C. Por lo tanto, a 830°C (la temperatura seleccionada para los experimentos de esta sección) se espera una fracción molar de precipitación de fase sigma de algo más del 33% en peso. Observando las micrografías del tratamiento experimental (Figura 5. 4) se detecta una precipitación heterogénea de esta fase, distribuida dispersamente a lo largo de la zona analizada. Se detecta la presencia de ferrita, a diferencia de la previsión por el diagrama de equilibrio de fases. Así, la precipitación de sigma en los límites de grano de  $\delta/\gamma$  y  $\gamma/\gamma$  aún no es suficientemente avanzada como para inducir su crecimiento en

el interior de la ferrita y acabar siendo consumida. Por esta razón también se ha podido observar mediante los análisis por FE-SEM la precipitación de la fase intermetálica  $\chi$ , considerándose como una precipitación previa a la de la fase sigma, [26], también argumentado por otros autores [27]–[29] que acaba siendo consumida por sigma. Esto no ha correspondido al diagrama de equilibrio. El tratamiento experimental realizado a las muestras ha sido a una temperatura isotérmica durante un tiempo relativamente corto a diferencia de las fases presentadas en el diagrama de equilibrio, que corresponderían a un tratamiento de enfriamiento continuo y a mayor tiempo de tratamiento.

### *5.3.1.1. Precipitación y transformación de fases*

Respecto a la precipitación de la fase sigma, su morfología en la bibliografía se describe en cuatro tipos [30]–[32]. Por ejemplo, se encuentra principalmente en los límites de grano  $\gamma/\delta$  y  $\gamma/\gamma$ , puntos triples, sitios de esquina y también precipitando dentro de los granos de ferrita con morfología de precipitación celular. Los límites de granos son sitios preferibles para la precipitación debido a la alta energía de la interfase, en estos puntos se observa principalmente una morfología de sigma en bloques. Este mismo aspecto se ha visto en los experimentos en esta sección (Figura 5. 4). Con el avance de la precipitación, la fase chi acaba siendo sustituida por la fase sigma, siendo esta última la más perjudicial por el equiparablemente mayor volumen entre las fases secundarias y por el hecho de que la fase ferrita se acaba descomponiendo por su expansión. Debido a este proceso de difusión continuo, se generan zonas que difieren de las fases principales ferrita y austenita. Zonas que muchos autores han asignado a una nueva fase, llamándola austenita secundaria, por estar enriquecida en Ni y empobrecida en Cr. La austenita secundaria, por lo tanto, se describe por algunos autores como resultado de la transformación de  $\delta$ -ferrita en  $\sigma$  y  $\gamma_2$ . Estos mismos autores, la describen como una reacción tipo eutectoide ( $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$ ) [33]–[37]. Para tener en cuenta esta consideración, es muy importante, primero, recordar el concepto de transformación eutectoide. La reacción consiste en la transformación de una fase sólida estable en dos fases sólidas estables a temperatura y composición constantes, punto invariante termodinámico, como se describe en los textos y enciclopedias clásicos de metalurgia física de los diagramas Fe-Fe<sub>3</sub>C [38]. En el caso de la precipitación en fase sigma, en primer lugar, su morfología cambia según el sitio en el que precipita en la misma muestra y bajo el mismo tratamiento, a diferencia de la morfología laminar de la perlita en la reacción eutectoide clásica.

Además, la precipitación ocurre en un rango de temperaturas y dependiendo también de esto, la morfología de la fase es diferente [31]. Así, su aspecto puede ser similar a la morfología de bloque, como en el caso de los experimentos actuales, cuando las temperaturas de envejecimiento no son demasiado altas y la precipitación ocurre en los límites de grano. Puede ocurrir como una precipitación celular a temperaturas más bajas y un tiempo de precipitación más prolongado. Además, la fracción molar de la fase varía según la temperatura y el tiempo de envejecimiento. Sin embargo, la reacción eutectoide se produce a una temperatura constante. Según el handbook ASM para microestructuras y microanálisis de metales [39], la reacción eutectoide es una reacción invariante en estado sólido que se produce mediante un transporte de masa de largo alcance. Es una transformación heterogénea discontinua y activada térmicamente, que implica el movimiento de límites y separación de fases. Las reacciones de precipitación se diferencian de las transformaciones invariantes en el hecho de que las primeras implican la formación de una nueva segunda fase dentro de una matriz que tiene la misma estructura cristalina que la fase principal. Por el contrario, todos los precipitados de la reacción de transformaciones invariantes tienen una estructura cristalina diferente a la de la fase principal. Además, la precipitación de sigma en las esquinas de ferrita tiende a consumir por completo cuando se deja durante un tiempo de envejecimiento suficientemente largo. En los experimentos llevados a cabo, el tratamiento isotérmico a 830°C durante un tiempo relativamente corto, ha sido suficiente para la nucleación de sigma, pero no ha sido suficiente para su expansión y crecimiento tal que consuma por completo la fase ferrita. Estas razones son los motivos por los que no se debería de considerar la precipitación de la fase sigma y la aparición de las zonas empobrecidas en Cr como resultado de una reacción eutectoide.

### 5.3.2. La deformación inducida tras el HPT

La deformación plástica severa aplicada al material después del recocido ha dado lugar a un material nanoestructurado, gracias a la presión aplicada sobre muestras de forma cilíndrica y una fuerza de torsión que además ha sido revelada a lo largo de la superficie de las muestras. Por ejemplo, se han podido observar algunos patrones característicos de la deformación de cizalla tras la aplicación de un giro HPT, como son la curvatura de la fase austenítica, hasta la formación de remolinos en zonas cercanas al centro y borde de la muestra (Figura 5. 5 (c)-(e)). Algunos vórtices locales de cizallamiento debidos a una mayor deformación inducida se han observado tras los

10 giros (Figura 5. 6 (d)), similar a los que se han visto en otros estudios para el mismo material tras el mismo proceso y condiciones de HPT [25].

Los principales factores que influyen en la homogeneidad de la deformación de las dos fases, en la distribución del tamaño de grano en la microestructura, y en las diferencias que se ven en cuanto a la dureza del material a lo largo de su diámetro, son la presión aplicada y el número de revoluciones realizados, correlacionados directamente a la deformación inducida. La deformación inducida aumenta con la distancia desde el centro del disco, e idealmente en el centro de la muestra la deformación debería de ser nula. Según Cao et al. [22], la deformación por cizallamiento impuesta por HPT se aproxima gradualmente a la situación ideal del cuerpo rígido con el aumento de los giros HPT. Pues la microestructura es más homogénea, las desviaciones locales de la deformación de cizalla y algunas inestabilidades que puede provocar esta durante los primeros pasos de HPT (generalmente debidos a variaciones locales de rugosidad y/o espesor de la muestra de un punto a otro a lo largo del diámetro, o deslizamiento entre la muestra y el yunque del HPT) tienden a desaparecer.

Según Cao et al., la deformación es heterogénea a lo largo del diámetro de la muestra cuando se realizan entre 1 y 3 giros HPT, es decir, en la primera etapa de deformación por HPT. En el extremo de las muestras, la deformación inducida es mucho mayor, de acuerdo con la Ecuación 5. 1 que define la deformación por HPT en caso del cuerpo rígido:

$$\gamma = 2\pi rN/h \quad \text{Ecuación 5. 1}$$

donde N es el número de giros, h el espesor de la muestra y r el radio del disco. Así, en el centro de la muestra ( $r=0$ ) en el caso ideal, no habría deformación. La deformación equivalente propuesta por Von-Mises, sería la indicada en la Ecuación 5. 2.

$$\varepsilon = \gamma/\sqrt{3} \quad \text{Ecuación 5. 2}$$

Sin embargo, esta ecuación es útil para las deformaciones pequeñas, es decir, cuando  $\gamma \leq 0,8$ . En los casos donde  $\gamma \geq 0,8$ , se ha de tener en cuenta el espesor de la muestra. Por eso, la deformación equivalente propuesta por Palowski y posteriormente

utilizada en diferentes estudios por Valiev et al. [40], [41] es la descrita en la Ecuación 5.3.

$$\varepsilon = \ln \left( \frac{2\pi N r h_0}{h^2} \right)$$

Ecuación 5.3

Sin embargo, con el aumento en giros HPT (N), la deformación tiende a ser similar para un número alto de giros y muy homogénea a lo largo del diámetro de la una muestra, tal y como se muestra gráficamente en la Figura 5.17. Está representada la deformación calculada por la Ecuación 5.3

Ecuación 5.3 a lo largo de la superficie de muestras de 5 mm de radio (a los 0,5 mm respecto el centro, a los 1,5 mm, a los 2,5 mm, a los 3,5 mm y al borde de la muestra, 5 mm) para 1, 5, 10 y 12 giros HPT. Con el aumento de los giros HPT, la deformación equivalente en la muestra es muy similar y a lo largo del diámetro esta tiende a tener diferencias despreciables.

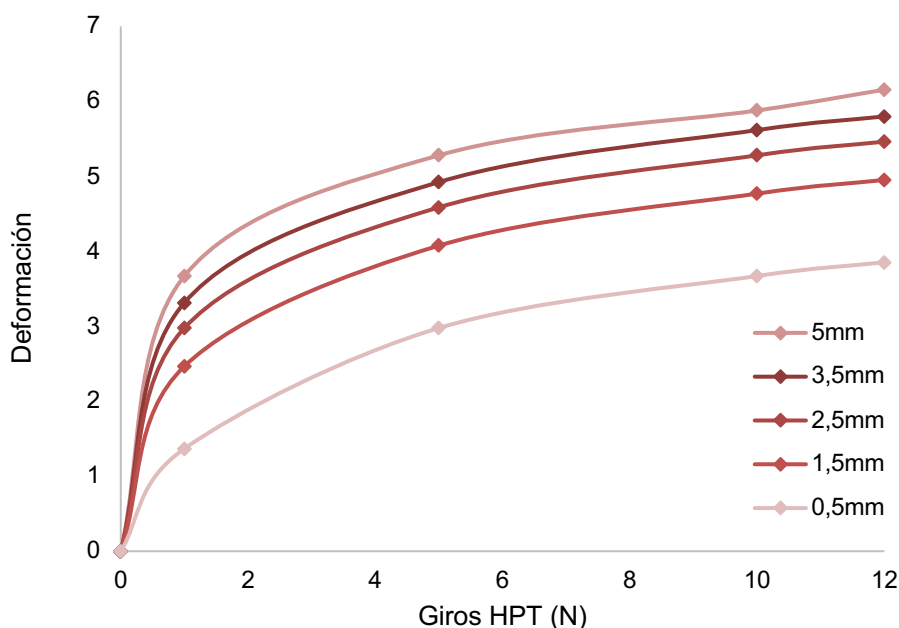


Figura 5.17. Representación gráfica de la deformación equivalente tras diferente número de giros HPT en diferentes puntos del diámetro de la muestra respecto el centro.

La deformación calculada en las muestras de esta sección mediante las dos Ecuaciones (5.1 y 5.2) evidentemente es diferente, como se muestra en la Tabla 5.2 y se tiene que considerar la misma deformación equivalente calculada en caso de querer compararla entre distintos parámetros de trabajo o materiales.

Por eso, en la mayoría de las ocasiones, hacer referencia al número de giros HPT es más apropiado para evitar confusión en cuanto a la deformación inducida calculada por diferentes ecuaciones. En general, la deformación inducida en el material se considera muy alta, teniendo en cuenta los máximos giros de HPT aplicados a la muestra (N=12) y los máximos aplicados al mismo material en otros estudios donde Cao et. al. [24] reportan deformaciones equivalentes de hasta  $\epsilon \sim 18$  y más altas, aplicando 6 GPa y hasta 5 giros HPT, calculadas mediante la ecuación 5.2.

Tabla 5. 2. Deformación equivalente para cada muestra calculada mediante las Ecuaciones 5.1 y 5.2, considerando  $r = 3,5$  mm.

Muestra	$\epsilon = \gamma/\sqrt{3}$	$\epsilon = \ln \left( \frac{2\pi N r h_0}{h^2} \right)$
M0	$\epsilon=0$	$\epsilon=0$
M1	$\epsilon=15$	$\epsilon=3.5$
M5	$\epsilon=80$	$\epsilon=5.0$
M10	$\epsilon=160$	$\epsilon=5.8$
M12	$\epsilon=190$	$\epsilon=6.0$

### 5.3.3. Relación de la deformación con la precipitación de fases secundarias

Una vez se ha deformado el material en estado de recocido, no se ha observado ningún tipo de cambio de fases debida a la deformación inducida, en acuerdo con [22]. La precipitación de las fases secundarias en la microestructura del material deformado ha sido observada tras el tratamiento isotérmico realizado. Esta precipitación de fases es mucho mayor que en la microestructura no deformada, tal y como se ha podido ver en las micrografías por FE-SEM (Figura 5. 8, Figura 5. 9, Figura 5. 10 y Figura 5. 11). Tal es así, que con el mayor número de giros aplicados por HPT, se ha dado lugar a una microestructura transformada, en la que la precipitación de la fase secundaria sigma ha consumido casi por completo a la fase ferrítica. Por el hecho de contener elementos gammágenos en su estructura, como lo son Cr y Mo, la ferrita acaba siendo sustituida por la fase sigma. Además, se considera que la velocidad de difusión de



estos elementos es mucho mayor desde la estructura cristalina bcc (ferrita) que desde fcc (austenita).

Es bien sabido que SPD promueve la precipitación después de un tratamiento térmico posterior [42], [43]. En la microestructura deformada en la que se incrementa la densidad de dislocaciones y maclas de deformación, también se genera una alta concentración de vacantes. Por lo tanto, cuando se aplica temperatura, la microestructura tiende a reorganizarse atómicamente. La tendencia a aumentar la precipitación con la deformación se ha podido observar también en los mapas obtenidos por EBSD. Aunque, la Figura 5. 13, representa la microestructura tras la precipitación de las fases secundarias, con el aumento del número de granos ultrafinos, se ha dado lugar al aumento de los límites de grano de alto ángulo (HABG  $>15^\circ$ ). Según Estrin et. al [44], la microestructura del material durante las primeras etapas de deformación plástica severa tiende a formar células de granos subdivididos en los granos más grandes, que con mayor deformación tienden a convertirse en límites de grano de alto ángulo. La generación de límites de grano de alto ángulo, acaban siendo los sitios de nucleación más favorables. Estos se consideran más energéticamente activos y, eventualmente la precipitación aumenta en estas zonas. Por lo tanto, las vacantes generadas durante la deformación plástica severa y la abundancia de límites de grano de alto ángulo que aumentan con las vueltas de HPT, promueven una difusión más rápida. La interacción dislocación-precipitado, la interacción entre el límite de grano y el precipitado, el deslizamiento por dislocaciones y la difusión atómica son las posibles interacciones que pueden ocurrir después de inducir la precipitación en la microestructura tras SPD [45]. Debido a la presencia de múltiples defectos, la difusión rápida de los átomos en la matriz tiene lugar cuando por el camino se encuentra una acumulación de dislocaciones como sugirieron Kuzmina et al. [46]. Por tanto, una difusión rápida ayuda al crecimiento de precipitados intermetálicos.

Una representación gráfica de los porcentajes de cada fase después del tratamiento isotérmico para cada muestra, obtenidos del análisis de EBSD, se muestra en la Figura 5. 18, indicando visualmente el aumento de la precipitación de sigma con el aumento de la deformación. De un porcentaje inferior a 5% en la muestra MT0, sigma llega a precipitar hasta poco más de 25% en la muestra MT12. Estos porcentajes son muy similares a los que se han obtenido después de analizar las fases secundarias (sigma y chi) de micrografías de FE-SEM (1,51% y 32,59% para MT0 y

MT12, respectivamente, tal y como se ha visto en la Tabla 5. 1, anteriormente). Las fases secundarias precipitadas en menor cantidad (carburos/nitruros de cromo y fase chi) ubicadas en los límites de grano en el material deformado analizadas por EBSD, difieren ligeramente, respecto las fases analizadas por FE-SEM y EDS. Además, se han cuantificado en mayor porcentaje el carburo de cromo  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  que el  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ .

Las fases que precipitan se han visto generalmente en los límites de fase de ferrita/austenita y dentro de la fase ferrítica. El hecho de observar algunos granos indexados como carburos de cromo a diferencia de los nitruros de cromo analizados por EDS, se debe, básicamente, a las limitaciones de las dos técnicas de caracterización. Debido al tamaño de grano muy fino de las muestras deformadas y la gran deformación inducida en la microestructura, las líneas de Kikuchi, a través de las que se asigna la fase en cada grano, se ven afectadas. La densidad de dislocaciones introducida durante la deformación y una microestructura altamente distorsionada dificultan el proceso de indexación.

Aun así, es conveniente mencionar aquí que mediante la técnica de EDS, la detección de fases con tamaño nanométrico es limitada y en muchas ocasiones el análisis puede ser orientativo. Para analizar con mayor profundidad las fases intermetálicas minoritarias y con menor tamaño es recomendable acudir a una técnica de caracterización con mayor resolución.

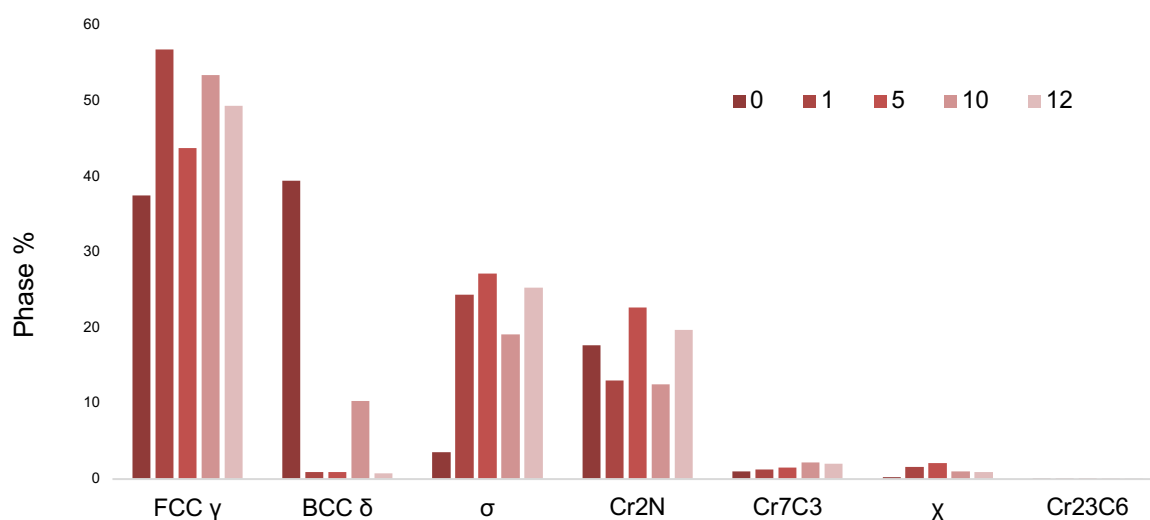


Figura 5. 18. Representación del % de fases en cada muestra tras el tratamiento térmico y diferentes giros de HPT.

### 5.3.4. Influencia de la deformación y precipitación en las propiedades mecánicas

Mediante los análisis de EBSD se ha podido comprobar que la disminución del tamaño de grano tras el primer giro HPT ha sido mucho más remarcado en comparación a la muestra inicial que observando el refinamiento de la microestructura entre 1 y 10 giros HPT. Este hecho, indica que la microestructura tiende a una estabilización del refinamiento. Según Langdon y Valiev [47], la gran cantidad de defectos, sobre todo dislocaciones introducidos en la microestructura tras los primeros giros de deformación, pueden interactuar entre ellos debido al espacio libre que hay en los granos. Con la disminución del tamaño de grano, se reduce el espacio y, por lo tanto, las dislocaciones tienen menor posibilidad de movimiento, llegando a una saturación, traduciéndose en el aumento de la resistencia mecánica, tal y como se ha visto en los valores obtenidos de la microdureza.

Es bien sabido que el comportamiento mecánico de los materiales cristalinos a temperaturas por debajo de  $\sim 0,5T_f$  es dependiente de la relación Hall-Petch, donde el límite elástico está dado por la Ecuación 5. 4.

$$\sigma_{ys} = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad \text{Ecuación 5. 4}$$

siendo  $\sigma_0$  el esfuerzo de fricción para el movimiento de una dislocación a lo largo de un plano de deslizamiento, que se incrementa en función de la constante  $k_y$  y  $d$  el diámetro medio del grano [48]. Asimismo, de esta ecuación se puede intuir que el límite elástico de los materiales procesados por HPT sería muy alto, debido al tamaño de grano ultrafino. Por esta razón, en la práctica la relación de Hall-Petch se puede expresar en términos de microdureza mediante la Ecuación 5. 5 [49]:

$$H_y = H_0 + k_y d^{-1/2} \quad \text{Ecuación 5. 5}$$

Esta misma relación se representa en la Figura 5. 19 para las muestras M0, M1, M5, M10, M12, teniendo en cuenta el tamaño promedio del diámetro de grano en las microestructuras y la dureza promedio en las mismas.

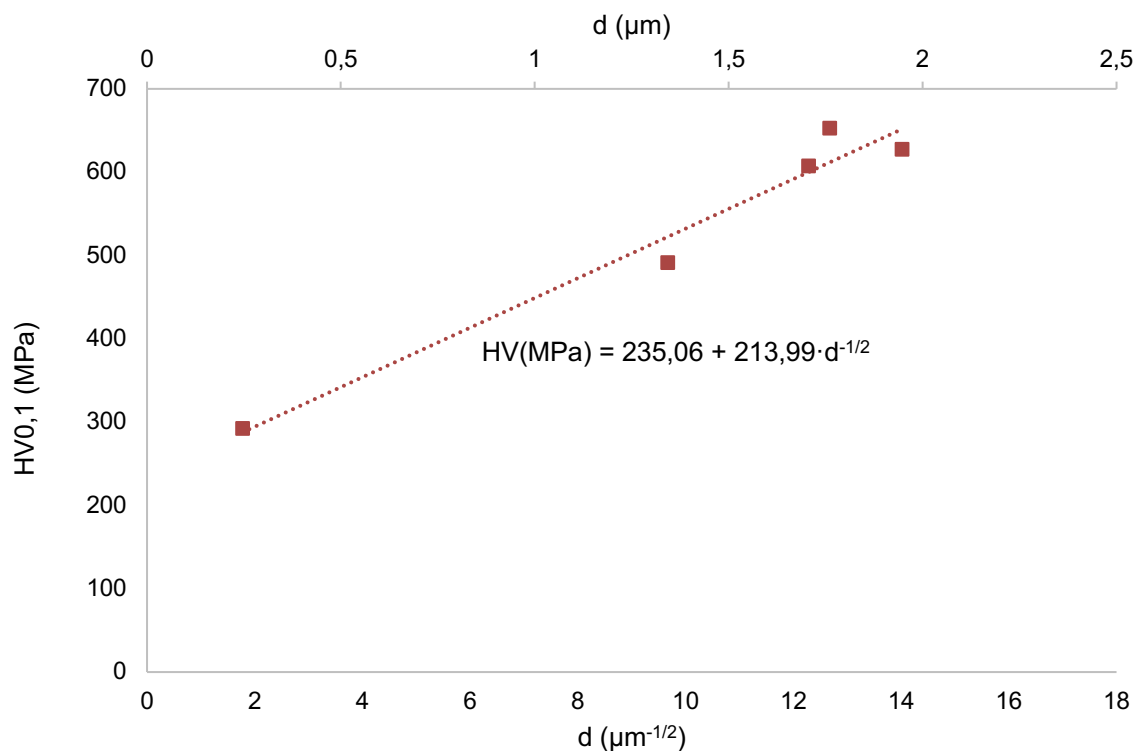


Figura 5. 19. Relación de Hall-Petch para las muestras M0, M1, M5, M10 y M12.

Esta representación permite verificar indirectamente la relación de Hall-Petch. Una tendencia que se puede encontrar en varios estudios para diferentes materiales, como por ejemplo Cu y Ni, procesados por HPT [49], [50] o Cu y Cu-Zn [51], Ti [52] o aceros sub-micrométricos [50].

Por otro lado, se considera que el aumento de la dureza con el incremento en precipitados se atribuye al fenómeno relacionado con el envejecimiento por deformación, según reportan Karahan et. al. [53]. La interacción de los precipitados con las dislocaciones dificulta el movimiento de la dislocación y la distribución homogénea de sigma en la microestructura probablemente conduzca al aumento de la dureza del material. Esto también fue reportado por Maj et al [42] tras una deformación inducida mucho menor en el mismo acero inoxidable dúplex.

## 5.4. CONCLUSIONES

---

En esta sección se ha analizado la deformación por HPT en discos de aceros inoxidables dúplex tras 1, 5, 10 y 12 giros completos mediante la presión de 6 GPa a temperatura ambiente.

- Se ha observado una alta deformación y distorsión de las fases en la microestructura, llegando a obtenerse microdureza de hasta ~650 HV0.1. sin la observación de transformación de fases por deformación.
- El aumento de la deformación por cizallamiento provoca una microestructura de UFG homogénea y tras el tratamiento isotérmico, incluso siendo de corta duración, las fases secundarias aumentan considerablemente su cantidad, contribuyendo a un aumento en la dureza del material debido al fenómeno de maduración por deformación.
- Se concluye que la precipitación tras el tratamiento térmico no puede considerarse una transformación eutectoide, donde la fase sigma es un producto de una fase inicial en estado sólido con distinta estructura cristalina.
- El análisis mediante EBSD ha sido llevado a cabo con tal de identificar las diferentes fases precipitadas minoritarias y observar la distribución de límites de grano.
- Se ha visto la limitación de la resolución espacial del EBSD en sistemas altamente deformados y tensionados.
- El hecho de introducir varias fases candidatas como inputs durante el proceso de identificación de fases en una microestructura nanoestructurada también contribuye a limitación de correlacionar las fases.
- Se concluye que para analizar con más precisión y estudiar la relación cristalográfica de las fases es necesario el uso de equipos con más resolución.

## REFERENCIAS

---

- [1] P. P. P. W. Bridgman, "Effects of high shearing stress combined with high hydrostatic pressure," *Phys. Rev.*, vol. 48, no. 10, pp. 825–847, 1935.
- [2] R. Valiev, "Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties," *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 8, pp. 511–516, Aug. 2004.
- [3] G. Sakai, K. Nakamura, Z. Horita, and T. G. Langdon, "Application of high pressure torsion to bulk samples," in *Materials Science Forum*, 2006, vol. 503–504, pp. 391–396.
- [4] K. Edalati and Z. Horita, "A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 652, pp. 325–352, Jan. 2016.
- [5] K. Edalati and Z. Horita, "High-pressure torsion of pure metals: Influence of atomic bond parameters and stacking fault energy on grain size and correlation with hardness," *Acta Mater.*, vol. 59, no. 17, pp. 6831–6836, 2011.
- [6] R. Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. J. Zehetbauer, and Y. Zhu, "Producing Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation: Ten Years Later," *Jom*, vol. 68, no. 4, pp. 1216–1226, 2016.
- [7] X. Z. Liao, Y. H. Zhao, Y. T. Zhu, R. Z. Valiev, and D. V. Gunderov, "Grain-size effect on the deformation mechanisms of nanostructured copper processed by high-pressure torsion," *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 1, pp. 636–640, 2004.
- [8] X. H. An, Q. Y. Lin, S. D. Wu, Z. F. Zhang, R. B. Figueiredo, N. Gao, T. G. Langdon, "Significance of stacking fault energy on microstructural evolution in Cu and Cu–Al alloys processed by high-pressure torsion," *Philos. Mag.*, vol. 91, no. 25, pp. 3307–3326, Sep. 2011.
- [9] A. P. Zhilyaev, G. V. Nurislamova, B. K. Kim, M. D. Baró, J. A. Szpunar, and T. G. Langdon, "Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion," *Acta Mater.*, vol. 51, no. 3, pp. 753–765, 2003.
- [10] A. P. Zhilyaev, S. Lee, G. V. Nurislamova, R. Z. Valiev, and T. G. Langdon, "Microhardness and microstructural evolution in pure nickel during high-pressure torsion," *Scr. Mater.*, vol. 44, no. 12, pp. 2753–2758, 2001.

- [11] C. Xu, Z. Horita, and T. G. Langdon, "The evolution of homogeneity in an aluminum alloy processed using high-pressure torsion," *Acta Mater.*, vol. 56, no. 18, pp. 5168–5176, Oct. 2008.
- [12] H. Wang, I. Shuro, M. Umemoto, K. Ho-Hung, and Y. Todaka, "Annealing behavior of nano-crystalline austenitic SUS316L produced by HPT," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 556, pp. 906–910, 2012.
- [13] M. El-Tahaw, M. El-Tahawy, P. H. R. Pereira, Y. Huang, H. Park, H. Choe, T. G. Langdon, J. Gubicza, "Exceptionally high strength and good ductility in an ultrafine-grained 316L steel processed by severe plastic deformation and subsequent annealing," *Mater. Lett.*, vol. 214, pp. 240–242, Mar. 2018.
- [14] J. Gubicza, M. El-Tahawy, Y. Huang, H. Choi, H. Choe, J. L. Lábár, T. G. Langdon, "Microstructure, phase composition and hardness evolution in 316L stainless steel processed by high-pressure torsion," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 657, pp. 215–223, Mar. 2016.
- [15] X. H. An, Q. Y. Lin, G. Sha, M. X. Huang, S. P. Ringer, Y. T. Zhu, X. Z. Liao, "Microstructural evolution and phase transformation in twinning-induced plasticity steel induced by high-pressure torsion," *Acta Mater.*, vol. 109, pp. 300–313, 2016.
- [16] S. Mohd Yusuf, Y. Chen, S. Yang, and N. Gao, "Microstructural evolution and strengthening of selective laser melted 316L stainless steel processed by high-pressure torsion," *Mater. Charact.*, vol. 159, 2020.
- [17] S. V. Dobatkin, J. Zrník, and I. Mamuzić, "Nanostructures by severe plastic deformation of steels: Advantages and problems," *Metallurgija*, vol. 45, no. 4, pp. 313–321, 2006.
- [18] I. Shuro, H. H. Kuo, T. Sasaki, K. Hono, Y. Todaka, and M. Umemoto, "G-phase precipitation in austenitic stainless steel deformed by high pressure torsion," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 552, pp. 194–198, Aug. 2012.
- [19] A. Hoffman, H. Wen, R. Islamgaliev, and R. Valiev, "High-pressure torsion assisted segregation and precipitation in a Fe-18Cr-8Ni austenitic stainless steel," *Mater. Lett.*, vol. 243, pp. 116–119, May 2019.
- [20] S. Scheriau, Z. Zhang, S. Kleber, and R. Pippan, "Deformation mechanisms of

- a modified 316L austenitic steel subjected to high pressure torsion," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 6, pp. 2776–2786, Mar. 2011.
- [21] K. T. Schwarz, K. S. Kormout, R. Pippan, and A. Hohenwarter, "Impact of severe plastic deformation on microstructure and fracture toughness evolution of a duplex-steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 703, no. May, pp. 173–179, 2017.
- [22] Y. Cao, Y.B. Wang, S. N. Alhajeri, X. Z. Liao, W. L. Zheng, S. P. Ringer, T. G. Langdon, Y. T. Zhu, "A visualization of shear strain in processing by high-pressure torsion," *J. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 3, pp. 765–770, Feb. 2010.
- [23] Y. Huang, M. Kawasaki, and T. G. Langdon, "An evaluation of the shearing patterns introduced by different anvil alignments in high-pressure torsion," *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 8, pp. 3146–3157, 2014.
- [24] Y. Cao, Y. B. Wang, X. H. An, X. Z. Liao, M. Kawasaki, S. P. Ringer, T. G. Langdon, Y. T. Zhu, "Concurrent microstructural evolution of ferrite and austenite in a duplex stainless steel processed by high-pressure torsion," *Acta Mater.*, vol. 63, pp. 16–29, 2014.
- [25] Y. Cao, Y. B. Wang, R. B. Figueiredo, L. Chang, X. Z. Liao, M. Kawasaki, W. L. Zheng, S. P. Ringer, T. G. Langdon, Y. T. Zhu, "Three-dimensional shear-strain patterns induced by high-pressure torsion and their impact on hardness evolution," *Acta Mater.*, vol. 59, no. 10, pp. 3903–3914, 2011.
- [26] N. Llorca-Isern, H. López-Luque, I. López-Jiménez, and M. V. Biezma, "Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels," *Mater. Charact.*, vol. 112, pp. 20–29, Feb. 2016.
- [27] D. M. Escriba, E. Materna-Morris, R. L. Plaut, and A. F. Padilha, "Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel," *Mater. Charact.*, vol. 60, pp. 1214–1219, 2009.
- [28] D. M. Escriba, E. Materna-Morris, R. L. Plaut, and A. F. Padilha, "Intermetallic phase precipitation in duplex stainless steels during high temperature exposition," *Mater. Sci. Forum*, vol. 636–637, no. August, pp. 478–484, 2010.
- [29] J. Michalska and M. Sozańska, "Qualitative and quantitative analysis of  $\sigma$  and  $\chi$  phases in 2205 duplex stainless steel," *Mater. Charact.*, vol. 56, no. 4–5, pp. 355–362, Jun. 2006.



- [30] F. Medea, G. Venturato, A. Ghiotti, and S. Bruschi, "Tribological performances of new steel grades for hot stamping tools," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 896, no. 1, 2017.
- [31] C. C. Hsieh, D. Y. Lin, and T. C. Chang, "Microstructural evolution during the  $\delta/\sigma/\gamma$  phase transformation of the SUS 309LSi stainless steel after aging under various nitrogen atmospheric ratios," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 475, no. 1–2, pp. 128–135, 2008.
- [32] C.-C. Hsieh and W. Wu, "Overview of Intermetallic Sigma ( $\sigma$ ) Phase Precipitation in Stainless Steels," *ISRN Metall.*, vol. 2012, pp. 1–16, 2012.
- [33] M. Pohl, O. Storz, and T. Glogowski, "Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel," *Mater. Charact.*, vol. 58, no. 1, pp. 65–71, 2007.
- [34] M. Martins and L. C. Casteletti, "Sigma phase morphologies in cast and aged super duplex stainless steel," *Mater. Charact.*, vol. 60, no. 8, pp. 792–795, 2009.
- [35] K. N. Adhe, V. Kain, K. Madangopal, and H. S. Gadiyar, "Influence of sigma-phase formation on the localized corrosion behavior of a duplex stainless steel," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 5, no. 4, pp. 500–506, Aug. 1996.
- [36] C.-S. Huang and C.-C. Shih, "Effects of nitrogen and high temperature aging on  $\sigma$  phase precipitation of duplex stainless steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 402, no. 1–2, pp. 66–75, Aug. 2005.
- [37] R. O. Sousa, P. Lacerda, P. J. Ferreira, and L. M. M. Ribeiro, "On the Precipitation of Sigma and Chi Phases in a Cast Super Duplex Stainless Steel," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 50, no. 10, pp. 4758–4778, 2019.
- [38] H. Baker and H. Okamoto, *ASM Handbooks Volume 3 - Alloy Phase Diagrams*. ASM International, Materials Park, 1992.
- [39] T. Materials, *ASM Handbook, Volume 9, Metallography and Microstructures*, vol. 9. 2004.
- [40] N. H. Polakowski, *Strength and Structures of Engineering Materials*. Prentice Hall, 1966.
- [41] Y. Zhu, T. Langdon, R. Z. Valiev, S. L. Semiatin, and L. Terry C., *Ultrafine Grained Materials III. Proceedings of Symposium: Held During the 2004 TMS*

*Annual Meeting in Charlotte, North Carolina, USA, March 14-18, TMS Society, 2004.*

- [42] P. Maj, B. Adamczyk-Cieslak, J. Nowicki, J. Mizera, and M. Kulczyk, "Precipitation and mechanical properties of UNS 2205 duplex steel subjected to hydrostatic extrusion after heat treatment," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 734, no. March, pp. 85–92, 2018.
- [43] Y. Cao, S. Ni, X. Liao, M. Song, and Y. Zhu, "Structural evolutions of metallic materials processed by severe plastic deformation," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 133, no. May, pp. 1–59, Nov. 2018.
- [44] Y. Estrin, L. S. Tóth, Y. Bréchet, and H. S. Kim, "Modelling of the Evolution of Dislocation Cell Misorientation under Severe Plastic Deformation," *Mater. Sci. Forum*, vol. 503–504, pp. 675–680, Jan. 2006.
- [45] R. Z. Valiev, V. Y. Gertsman, and O. A. Kaibyshev, "Non-equilibrium state and recovery of grain boundary structure. II. Energetic Analysis," *Phys. Status Solidi*, vol. 78, no. 1, pp. 177–186, 1983.
- [46] M. Kuzmina, M. Herbig, D. Ponge, S. Sandlöbes, and D. Raabe, "Linear complexions: Confined chemical and structural states at dislocations," *Science (80-. )*, vol. 349, no. 6252, pp. 1080–1083, 2015.
- [47] L. Terry C. and R. Z. Valiev, *Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2000.
- [48] N. J. Petch, "The cleavage strength of polycrystals, Journal of Iron and Steel Institute," *J. Iron Steel Inst.*, vol. 174, no. 1, pp. 25–28, 1953.
- [49] M. Furukawa, Z. Horita, M. Nemoto, R. Z. Valiev, and T. G. Langdon, "Factors influencing the flow and hardness of materials with ultrafine grain sizes," *Philos. Mag. A*, vol. 78, no. 1, pp. 203–216, Jul. 1998.
- [50] J. Rodríguez, R; Cabrera, J; Benito, "Estudio de la relación Hall-Petch en aceros (0,6% C) submi-crométricos," *Ing. e Investig.*, vol. 31, no. 3, pp. 112–120, 2011.
- [51] L. Balogh, T. Ungár, Y. Zhao, Y. T. Zhu, Z. Horita, C. Xu, T. G. Langdon, "Influence of stacking-fault energy on microstructural characteristics of ultrafine-grain copper and copper-zinc alloys," *Acta Mater.*, vol. 56, no. 4, pp. 809–820, Feb. 2008.

- [52] A. P. Zhilyaev, A. A. Gimazov, E. P. Soshnikova, Á. Révész, and T. G. Langdon, "Microstructural characteristics of nickel processed to ultrahigh strains by high-pressure torsion," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 489, no. 1–2, pp. 207–212, 2008.
- [53] T. Karahan, H. Ertek Emre, M. Tümer, and R. Kaçar, "Strengthening of AISI 2205 duplex stainless steel by strain ageing," *Mater. Des.*, vol. 55, pp. 250–256, Mar. 2014.

## **SECCIÓN 6. ANÁLISIS DE FASES TRAS DEFORMACIÓN POR TORSIÓN A ALTA PRESIÓN EN EL ACERO INOXIDABLE SUPERDÚPLEX**

---



# CONTENIDO

---

<b>6.1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>175</b>
<b>6.2. RESULTADOS</b> .....	<b>176</b>
6.2.1. Caracterización de microestructura tras la deformación por HPT .....	176
6.2.1.1. Caracterización de la microestructura por TEM convencional .....	176
6.2.2. Precipitación de fases tras la deformación por HPT y el tratamiento isotérmico .....	180
6.2.2.1. Caracterización de precipitados por FE-SEM .....	180
6.2.2.2. Análisis de la microestructura TEM convencional .....	183
6.2.2.3. Identificación de fases secundarias a través de STEM y SPED ...	184
6.2.2.3.1. Análisis por STEM-EDS .....	185
6.2.2.3.2. Análisis por SPED .....	187
6.2.2.3.2.1. Análisis de fases por SPED en MTS1 .....	187
6.2.2.3.2.2. Análisis de fases por SPED en MST5 .....	189
6.2.2.3.2.3. Análisis de fases por SPED en MST10 .....	194
6.2.3. Resistencia a la corrosión .....	197
6.2.3.1. Método electroquímico .....	197
6.2.3.1.1. Potencial a circuito abierto .....	197
6.2.3.2. Polarización Potenciodinámica .....	198
<b>6.3. DISCUSIÓN</b> .....	<b>200</b>
6.3.1. Caracterización microestructural por SPED .....	200
6.3.1.1. Precipitación de la fase sigma y nitruros de cromo .....	201
6.3.1.2. Orientación cristalográfica .....	203
6.3.2. Influencia de la precipitación en el comportamiento de corrosión .....	203
<b>6.4. CONCLUSIONES</b> .....	<b>206</b>
<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>207</b>



## 6.1. INTRODUCCIÓN

Tras los resultados de las muestras del acero inoxidable dúplex UNS S32205 obtenidos por EBSD, se ha considerado que la detección y caracterización de las fases secundarias en una microestructura altamente deformada por HPT es limitada. El tamaño de grano nanométrico y el aumento de la deformación inducida se reflejan en la sensibilidad del equipo y la técnica de obtención de las líneas de Kikuchi, lo cual resulta en unos análisis insuficientes para alcanzar el objetivo de estudiar la precipitación de fases. Utilizando una técnica con más resolución espacial, como es el caso de la precesión por difracción de electrones, la intensidad de las reflexiones en un patrón de difracción se aproxima a la cinemática y el patrón de difracción resultante contendrá más puntos, debido a la precesión del haz, lo cual facilitará la correcta correlación de cada fase. Por esta razón, se ha llevado a cabo el estudio de la microestructura deformada por microscopía electrónica de transmisión y la técnica de barrido por precesión de difracción de electrones.

La deformación plástica severa se ha llevado a cabo aplicando 6 GPa, realizando 1, 5 y 10 giros completos a temperatura ambiente y velocidad de 1 rpm en condiciones no restringidas. Las muestras son del acero inoxidable superdúplex UNS S32750 en forma tubular tras una conformación de laminado en caliente (siendo la nomenclatura de las muestras MS1, MS5, MS10). Se ha realizado el mismo tratamiento térmico que en la Sección 5, siendo la nomenclatura de las muestras MST1, MST5, MST10, respectivamente. Las dimensiones de las muestras son de 1 mm y 0.8 mm de espesor antes y después de la deformación, respectivamente. Un esquema de la caracterización de las muestras se muestra en la Figura 6. 1.

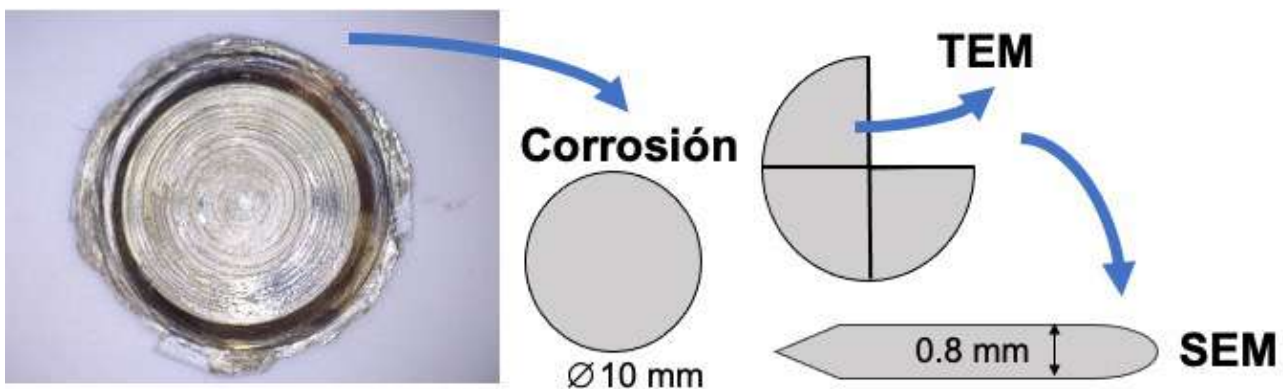


Figura 6. 1. Esquema representativo de la caracterización del material.



## 6.2. RESULTADOS

---

### 6.2.1. Caracterización de microestructura tras la deformación por HPT

#### 6.2.1.1. Caracterización de la microestructura por TEM convencional

Después de observar la deformación plástica severa en la microestructura del material por FE-SEM en la Sección 5, se ha llevado a cabo un análisis de los granos y su morfología a través de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) en las muestras de un acero inoxidable superdúplex UNS S32750. Se ha tratado de observar características de la deformación en las fases, sobre todo la morfología y tamaño de cristal antes y después del tratamiento térmico.

Se han obtenido imágenes de campo claro (BF) y patrones de difracción de áreas seleccionadas (SAED) de las tres muestras tras la deformación por 1, 5 y 10 giros HPT. En la Figura 6. 2 se pueden observar las imágenes BF de MS1, MS5 y MS10, respectivamente. Tal y como se muestra en la imagen BF de la Figura 6. 2 (a), se ve la división de las dos fases, en la zona remarcada con línea amarilla discontinua, donde se señala la fase cc-ferrítica con menor presencia de defectos. A diferencia de ccc-austenita con significativa deformación y dislocaciones acumuladas. A partir del patrón de difracción de la zona seleccionada (marcada en Figura 6. 2 (a) con círculo blanco) en forma de anillo, obtenido se puede apreciar la cristalinidad de la muestra y su orientación aleatoria.

El aspecto difuso de los límites de grano es característico de los granos ultrafinos (UFG) de no equilibrio. Estos, obtenidos tras la deformación plástica severa, contienen alta densidad de dislocaciones extrínsecas e intrínsecas, así como capas elásticamente distorsionadas a lo largo de los límites de grano que conllevan a unas imágenes difusas [1], [2]. Un ejemplo de este aspecto se puede observar en la Figura 6. 2 (b) de la muestra MST5. Además, se observa la acumulación de dislocaciones formando paredes. A partir de los anillos de los patrones de difracción se remarca la policristalización y la zona seleccionada correspondiente a la fase cc-ferrita.

Al aumentar la deformación se ve una mayor homogeneización que se refleja en la nanoestructura, donde después de 12 vueltas, hay una distribución de granos equiaxiales y menos diferenciación entre fases, así como su correspondiente difracción de electrones en forma de anillos difusos, indicando una mayor policristalización, tal y como se puede observar en la imagen de los patrones de difracción de la Figura 6. 2 (c), remarcando la zona seleccionada correspondiente a la fase fcc-austenita.

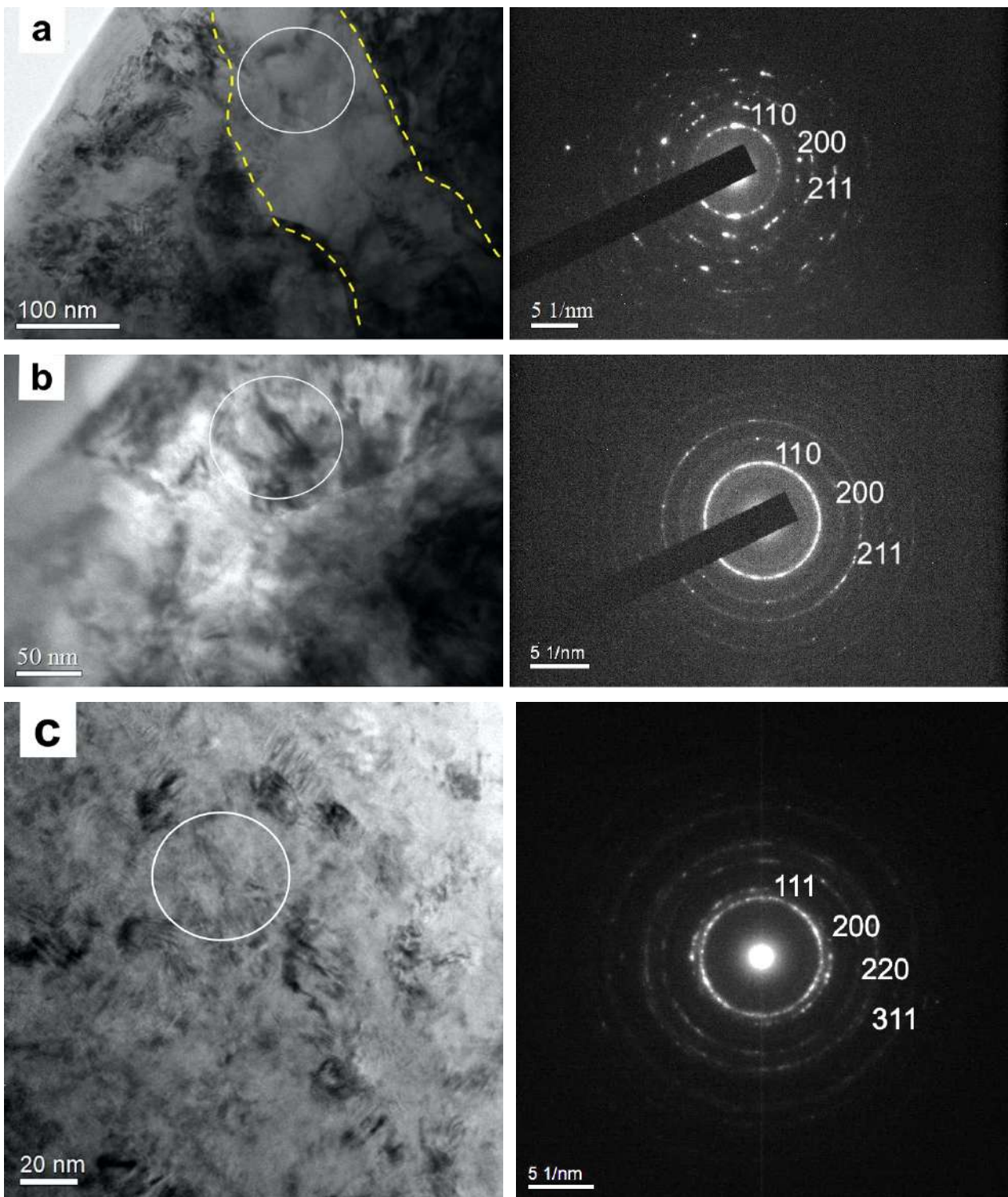
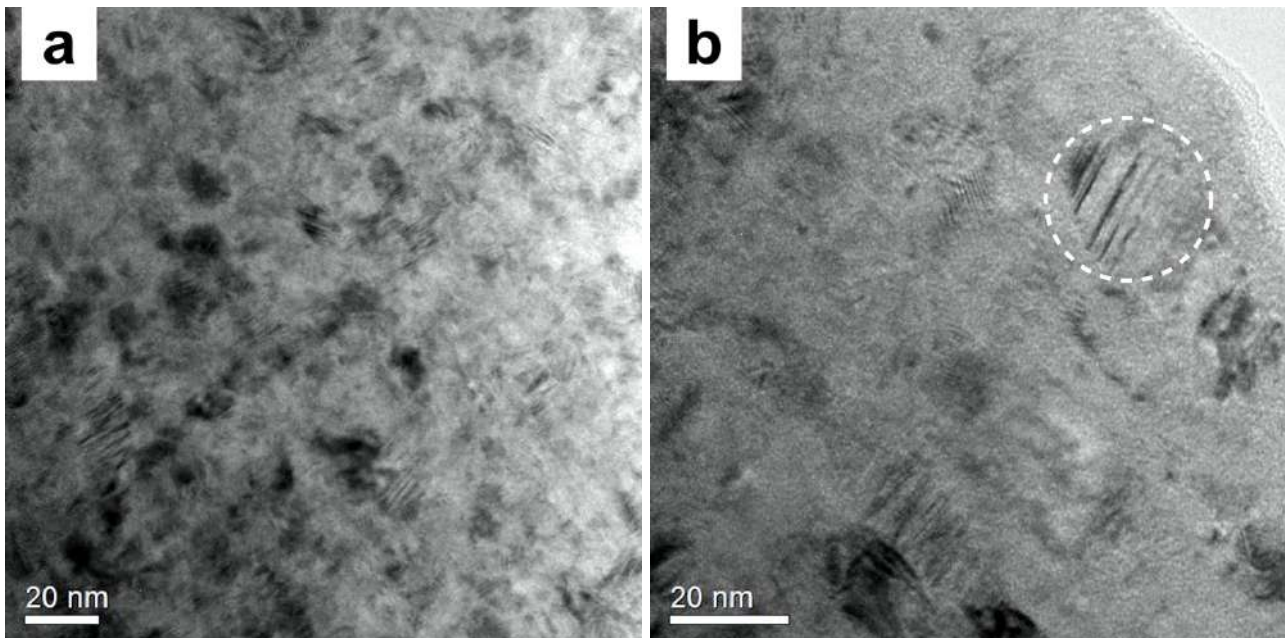


Figura 6. 2. Micrografías de TEM de campo claro (BF) de (a) MS1, (b) MS5 y (d) MS10 junto con los patrones de difracción de la zona seleccionada de cada una, después de 1, 5 y 10 vueltas, respectivamente.

La muestra con mayor disminución de grano, por tanto, la que ha sido sometida a mayor deformación, se ha analizado en el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución JEOL JEM 2010 (HR-TEM). La microestructura revela un tamaño de grano medio de 50 nm tal y como se puede apreciar en las micrografías de la Figura 6. 3 (a) y (b). Además, se observa la típica microestructura de granos con alta densidad de defectos en su interior. Por ejemplo, en la Figura 6. 3 (b) se señala con un círculo uno de los granos que, observado a más aumentos, en la Figura 6. 3 (c) se puede apreciar la presencia de límites de nanomaclas (conocidas como *nanotwin boundaries*). Una zona encuadrada en la misma micrografía se aprecia bajo resolución atómica en la Figura 6. 3 (d) donde se destacan mejor los múltiples fallos de apilamiento (conocidos como *stacking faults*) y límites de nanomaclas. Con el aumento de la deformación, también aumenta la aparición de los límites de maclas en la microestructura, además de las dislocaciones acumuladas, y es común observar nanomaclas en granos cuyo tamaño es  $\leq 20\text{nm}$ . En la Figura 6. 3 (e) y (f) se pueden observar en otras zonas más nanomaclas en menor y más alta resolución, respectivamente.

Así pues, el maclado (*twinning*) es el principal mecanismo de deformación en la muestra deformada por el mayor número de giros HPT aplicados.





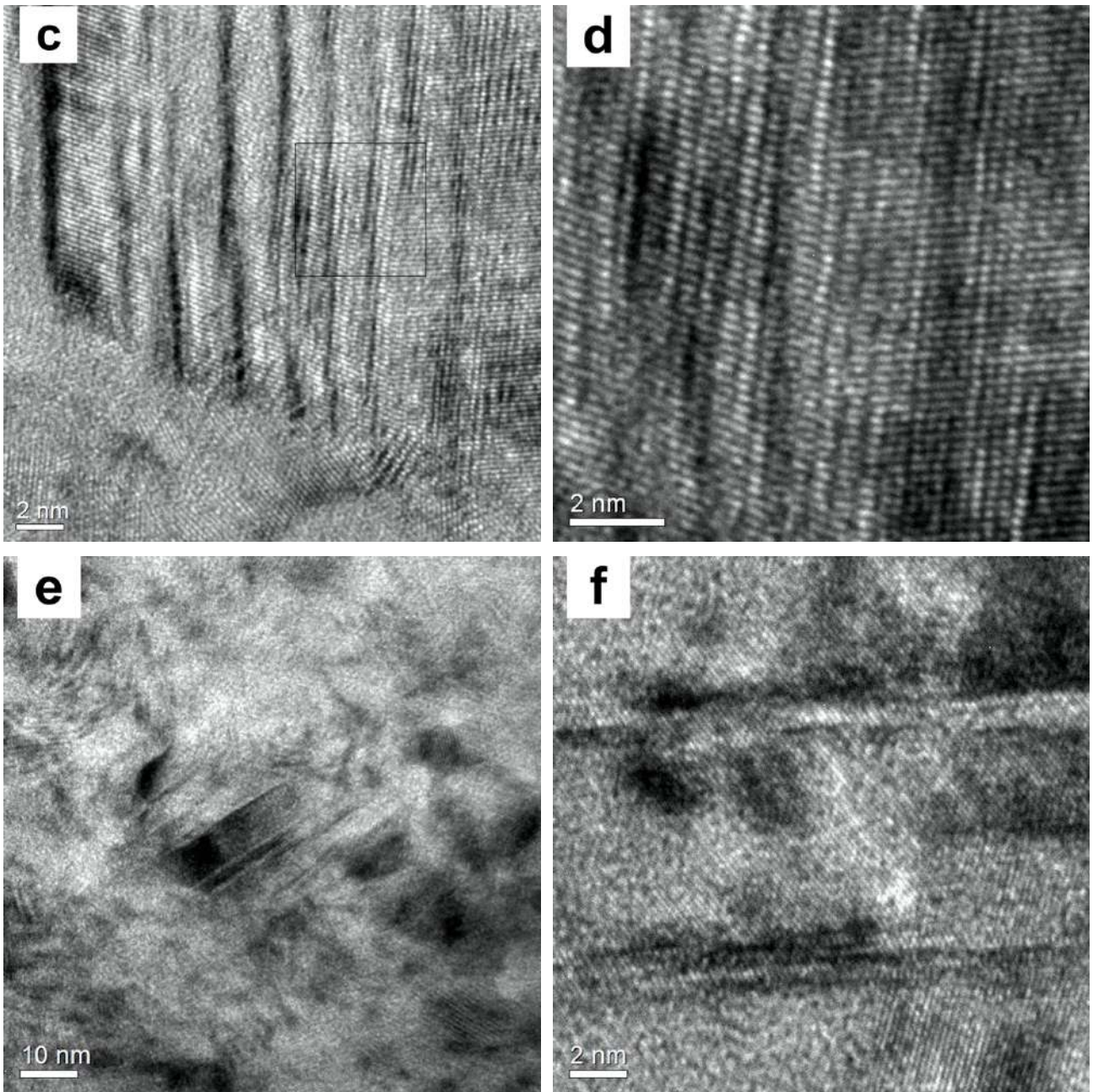


Figura 6. 3. Imágenes de HRTEM revelando la nanoestructura de la muestra MTS10. (a) Nanoestructuración de granos alrededor de los 50nm, (b)-(c) nanomaclas en granos austeníticos, (d) límites de macla y fallos de apilamiento de la zona encuadrada en (b), (e)-(f) nanomaclas en granos austeníticos a menor y mayor resolución, respectivamente.

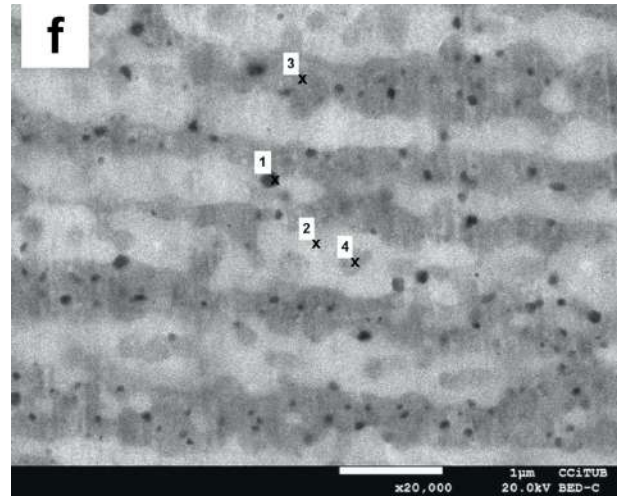
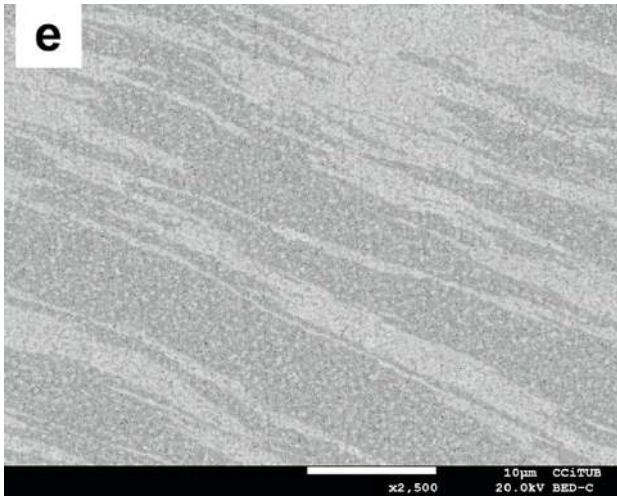
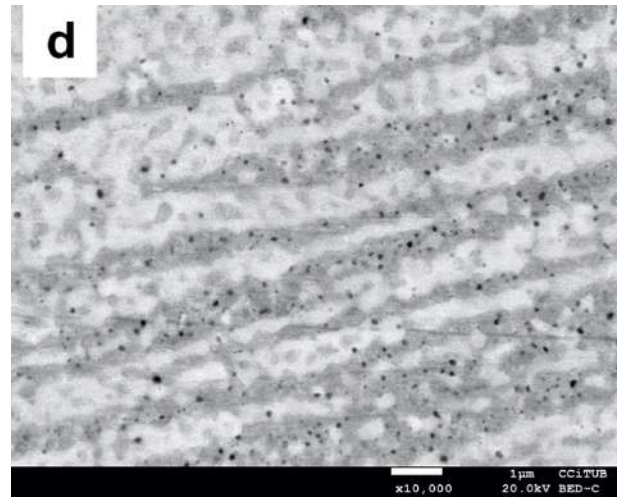
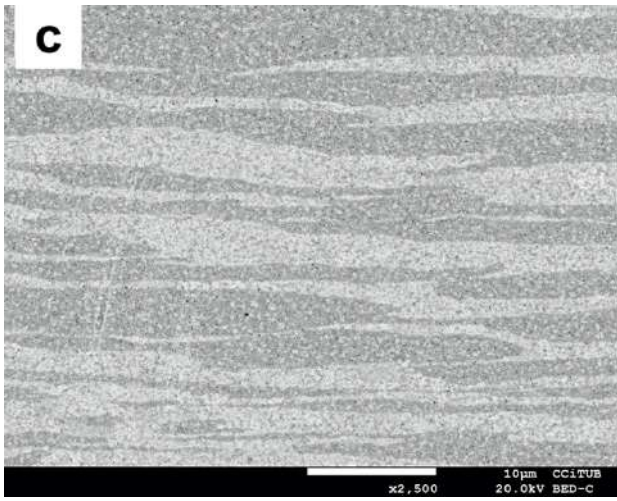
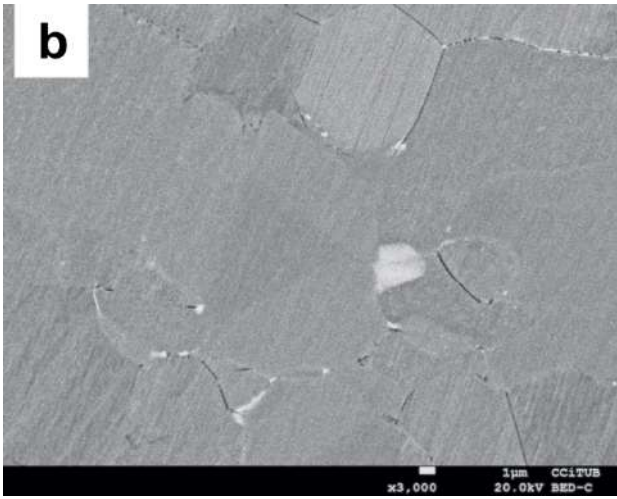
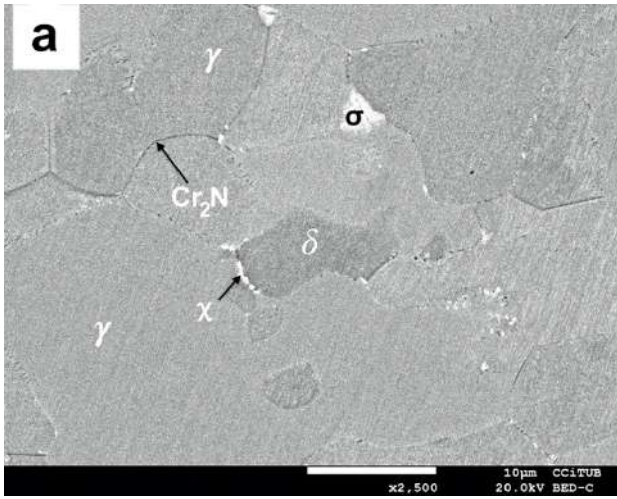
## 6.2.2. Precipitación de fases tras la deformación por HPT y el tratamiento isotérmico

### 6.2.2.1. Caracterización de precipitados por FE-SEM

La Figura 6. 4 (a) - (h) muestra la microestructura de las muestras de SDSS tras la precipitación de fases (a) y (b) MST0, (c) y (d) MST1, (e) y (f) MST5 y (g) y (h) MST10, respectivamente llevada a cabo mediante el tratamiento isotérmico descrito anteriormente. Se muestran imágenes a menores aumentos – imágenes (a), (c), (e) y (g) y a mayores aumentos – (b), (d), (f) y (h) – para ver la diferencia en su microestructura y observar mejor la morfología y localización de las fases precipitadas. Se observa que la precipitación de las fases secundarias aumenta en comparación con la muestra no deformada tras la precipitación, Figura 6. 4 (a)-(b). Tal y como se ve en las muestras tras la deformación, Figura 6. 4 (c) - (h), al igual que se ha reportado en la bibliografía [3]–[6], la fase intermetálica secundaria sigma ha precipitado preferentemente en la intercara austenita/ferrita y ha crecido hacia la ferrita hasta acabar consumiéndola. Se han analizado las fases marcadas en la Figura 6. 4 (a) y diferentes puntos marcados en la Figura 6. 4 (f) los análisis EDS de los cuales muestran la composición química en la Tabla 6. 1. Las fases marcadas, se diferencian básicamente por los elementos gammágenos, donde sigma presenta mayor contenido en Cr y Mo. Asimismo, austenita y nitruros de cromo han sido diferenciados por el contenido en Ni y N, Cr, respectivamente. En los puntos marcados en la Figura 6. 4 (f), se analiza una zona empobrecida en Cr y enriquecida en Ni entre las fases sigma (Punto 2) y austenita (Punto 3), que está marcado como Punto 4. Esta zona se discutirá más adelante.

Como se ha mencionado anteriormente, las micrografías se toman del borde del disco donde teóricamente se logra la mayor deformación. Por lo tanto, aparecen granos más pequeños y, por tanto, con mayor densidad de límites de grano en la zona. En estas condiciones, la mayor cantidad de precipitados se observa en la muestra con 10 giros HPT. En las tres muestras deformadas (MST1, MST5, MST10), la fase sigma precipita con morfología celular.





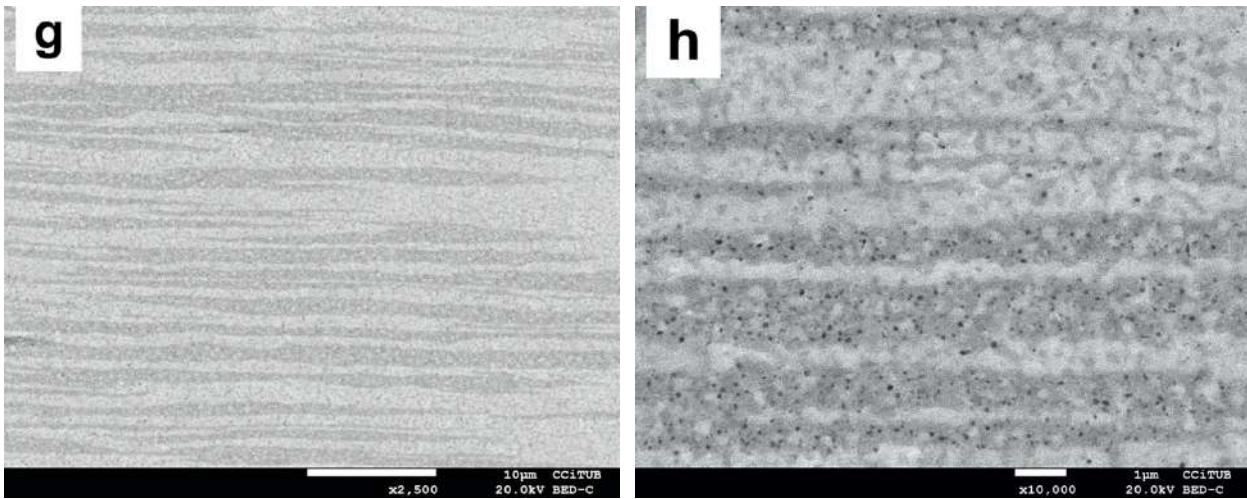


Figura 6. 4. Micrografías de BSE FE-SEM de las muestras (a)-(b) MST0, (c)-(d) MST1, (e)-(f) MST5, (g)-(h) MST10. En la micrografía (c) se identifican cuatro puntos marcados, demostrando la presencia de los: (1) nitruros de cromo, (2) la fase sigma, (3) la fase austenítica y (4) una fase más clara con menor contenido en níquel debido a la precipitación de fase sigma sucedida en la zona, respectivamente.

Tabla 6. 1. Cuantificación de los elementos más significativos de las fases señaladas en la Figura 6. 4 (a) y (f).

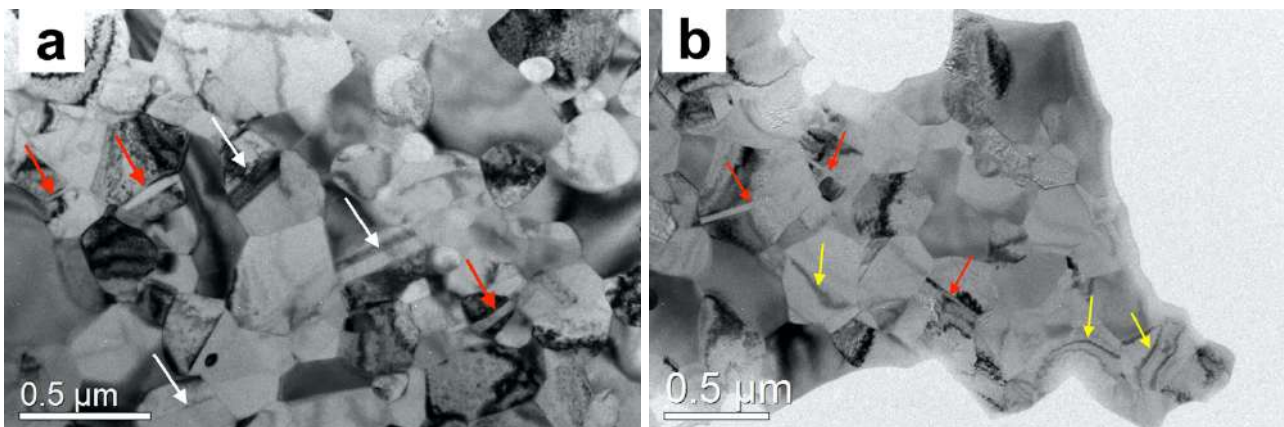
	MST0				MST5			
	$\delta$	$\gamma$	$\sigma$	Cr <sub>2</sub> N	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4
<b>Fe</b>	60,8 ± 0,1	62,7 ± 0,1	58,3 ± 0,1	49,7 ± 0,1	55,8 ± 0,2	59,7 ± 0,1	62,0 ± 0,1	61,6 ± 0,1
<b>Cr</b>	28,5 ± 0,1	24,8 ± 0,1	29,9 ± 0,1	38,3 ± 0,1	31,1 ± 0,1	28,9 ± 0,1	26,3 ± 0,1	27,1 ± 0,1
<b>N</b>	-	-	-	3,0 ± 0,1	5,9 ± 0,1	-	-	-
<b>Mo</b>	4,6 ± 0,1	2,8 ± 0,1	5,9 ± 0,1	4,4 ± 0,1	3,8 ± 0,1	5,7 ± 0,1	3,5 ± 0,1	3,8 ± 0,1
<b>Ni</b>	5,4 ± 0,1	9,0 ± 0,1	5,2 ± 0,1	4,0 ± 0,1	5,9 ± 0,1	5,6 ± 0,1	7,4 ± 0,1	6,9 ± 0,1

Los microanálisis obtenidos para las diferentes fases observadas después del tratamiento isotérmico de precipitación a la muestra no deformada y deformadas, permiten identificar adecuadamente las fases austenita, ferrita- $\delta$ , fase sigma y nitruros de cromo presentes en la microestructura.

### 6.2.2.2. Análisis de la microestructura TEM convencional

La microscopía electrónica por transmisión ha sido necesaria para la determinación del tamaño de precipitados y su morfología, así como para el estudio de la deformación en los granos tras el tratamiento isotérmico y los puntos de nucleación de los precipitados.

Con la deformación por HPT, el tamaño de grano ha disminuido considerablemente, de modo que, con tan solo una vuelta, se ha podido ver una microestructura muy fina y tensionada. Con el tratamiento térmico realizado posteriormente, la precipitación de fases secundarias se ha podido distinguir fácilmente en los granos tensionados por la deformación tal como se puede apreciar en la Figura 6. 5 en la que se muestran las imágenes de campo claro de las muestras MST1 (a)-(b), MST5 (c)-(d) y MST10 (e)-(f). El tamaño de grano en las diferentes microestructuras es relativamente equiparable, granos de entre 50 y 100 nm correlacionados a los precipitados y granos más grandes ~500 nm para los granos de la austenita. Se distinguen granos austeníticos por la presencia de maclas que no son debidas a la deformación mecánica sino al tratamiento de recocido llevado previamente, ya que están perfectamente alineadas y con mayor tamaño de amplitud (marcados con flechas blancas en la Figura 6. 5 (a), (c) y (f)). Por otro lado, siguen observándose granos tensionados en los que se destaca la acumulación de dislocaciones (marcados con flechas amarillas en la Figura 6. 5 (b), (d) y (e)). Además, se pueden detectar en algunos granos las maclas debidas a la deformación mecánica (marcadas con flechas rojas en la Figura 6. 5 (a), (b), (c), (d) y (f)), caracterizadas por una mínima distorsión, a veces difícil de observar, lo cual puede confundirlas con las maclas de origen térmico, pero su menor tamaño, alrededor de los 100 nm o menor, así como su forma lenticular, son algunas de las indicaciones para distinguirlas de éstas. Asimismo, algunos granos más pequeños, de alrededor de los 100 nm, se asocian a los precipitados de nitruros y carburos de cromo que se confirmarían posteriormente.





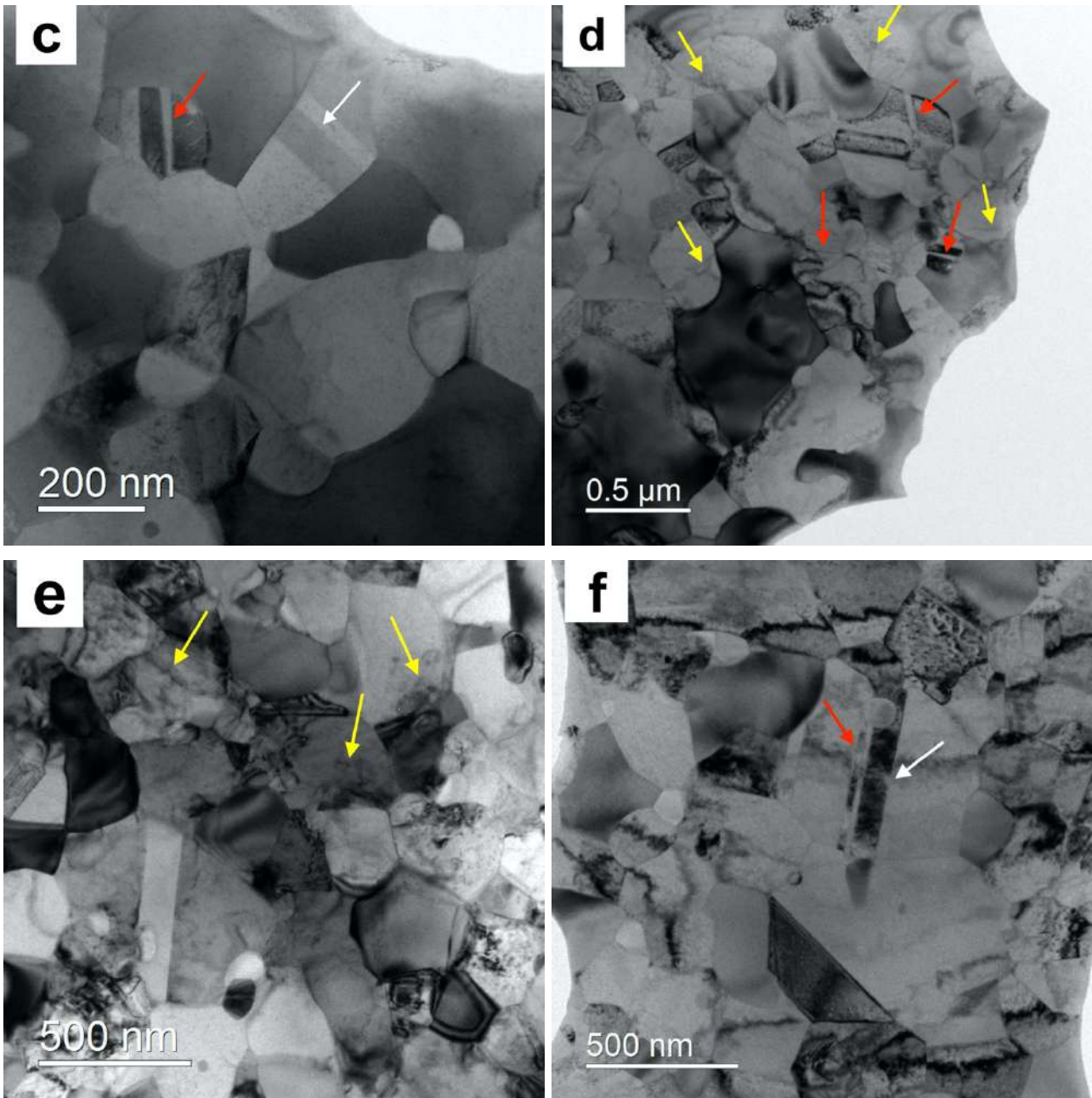


Figura 6. 5. Imágenes de campo claro después de la deformación por HPT y el tratamiento térmico de las muestras (a)-(b) MST1, (c)-(d) MST5, (e)-(f) MST10. Las flechas blancas marcan las maclas de recocido, las flechas rojas marcan las maclas de deformación y las flechas amarillas marcan acumulación de dislocaciones.

### 6.2.2.3. Identificación de fases secundarias a través de STEM y SPED

El modo SPED en el microscopio electrónico de transmisión se ha llevado a cabo para indexar un área, píxel por píxel, previamente analizada mediante STEM-EDS con el fin de localizar las distintas zonas según su composición. Con los mapas de orientación obtenidos y las áreas escaneadas, se ha hecho una correlación entre los análisis para la estimación de las fases y el análisis de sus relaciones de orientación. Además, los sitios de

nucleación de los precipitados, los límites del grano y las subestructuras podrían localizarse a partir de dichas imágenes indexadas.

#### *6.2.2.3.1. Análisis por STEM-EDS*

En primer lugar, se ha utilizado el modo de barrido en el microscopio electrónico de transmisión (STEM) para detectar las zonas con mayor concentración de algunos elementos como Cr, Mo y N, correlacionándolas con las fases secundarias en la microestructura. Se ha obtenido una imagen de campo claro, con área de interés para cada muestra, con diferentes morfologías de grano, y se ha observado una mayor concentración en Cr, Mo en algunas zonas que se han correlacionado con la fase sigma. Asimismo, los granos pequeños con mayor intensidad en Cr y N sugieren la presencia de nitruros de cromo.

La Figura 6. 6 muestra la imagen de campo claro (a) junto con un cuadrado rojo señalando el área escaneada de la muestra y (b)-(f) el mapa de distribución STEM-EDS de los elementos principales (Cr, Mo, N, Ni, Mn) en la muestra MTS1. En el área seleccionada se observa la distribución de distintas morfologías y tamaños de grano: desde granos muy finos en el rango de 80 a 100 nm, hasta granos más grandes de unos 500 nm de forma irregular. La Figura 6. 7 y Figura 6. 8 muestran las micrografías de campo claro y áreas escaneadas más grandes, Figura 6. 7 (a) y Figura 6. 8 (a), junto con los mapas de distribución de elementos de STEM-EDS, Figura 6. 7 (b)-(f) y Figura 6. 8 (b)-(f), para las muestras MTS5 y MTS10, respectivamente. Los tres mapas de distribución de las tres muestras sugieren claramente que los granos pequeños enriquecidos en N y Cr se corresponden a nitruros de cromo y los granos de forma irregular, más grandes y heterogéneamente repartidos, enriquecidos en Cr y Mo se correlacionarían con la fase sigma. Los granos que se ven con maclas en su interior se correlacionan con los granos austeníticos de la muestra. Conociendo las limitaciones del EDS como herramienta de análisis composicional, se debe indicar sin embargo que estos análisis han servido como resultados complementarios en el proceso de la indexación de las fases tras el análisis por SPED, ya que han ayudado a correlacionar las posibles fases presentes en las muestras.

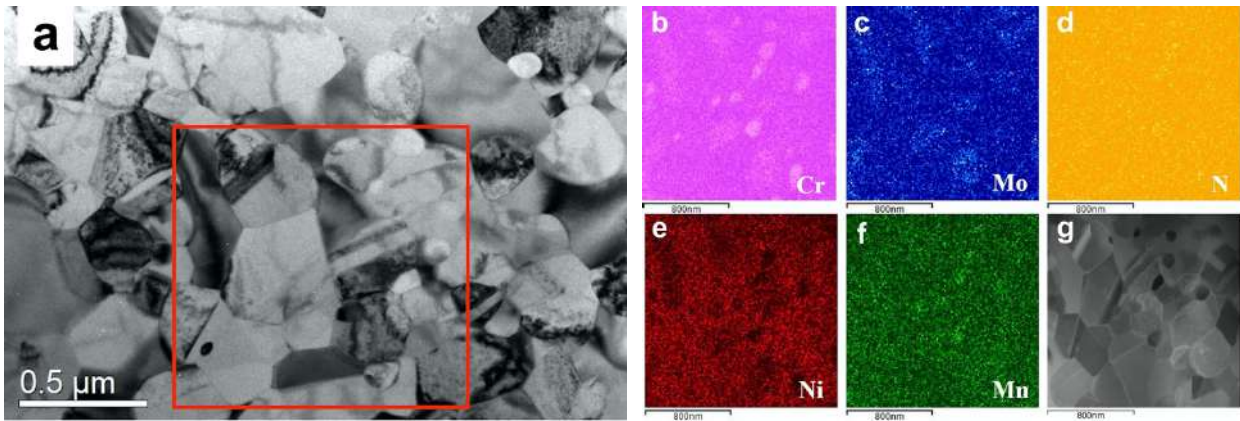


Figura 6. 6. (a) Imagen BF-TEM de MTS1 con un encuadro rojo, marcando la zona analizada por SPED. (b) - (f) Mapa de distribución de elementos por STEM-EDS del área seleccionada en (a) y (g) imagen HAADF STEM.

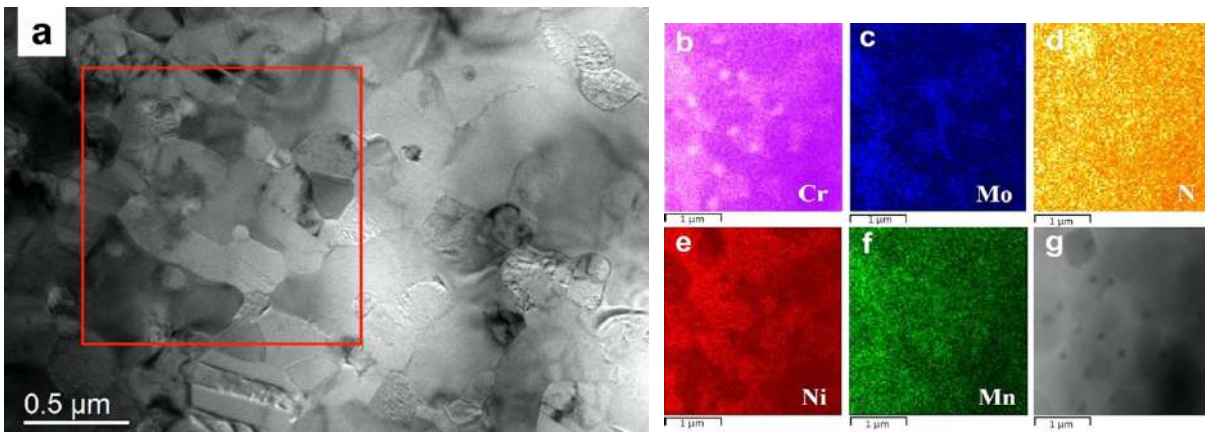


Figura 6. 7. (a) Imagen BF-TEM de MTS5 con un encuadro rojo, marcando la zona analizada por SPED. (b) - (f) Mapa de distribución de elementos por STEM-EDS del área seleccionada en (a) y (g) imagen HAADF-STEM.

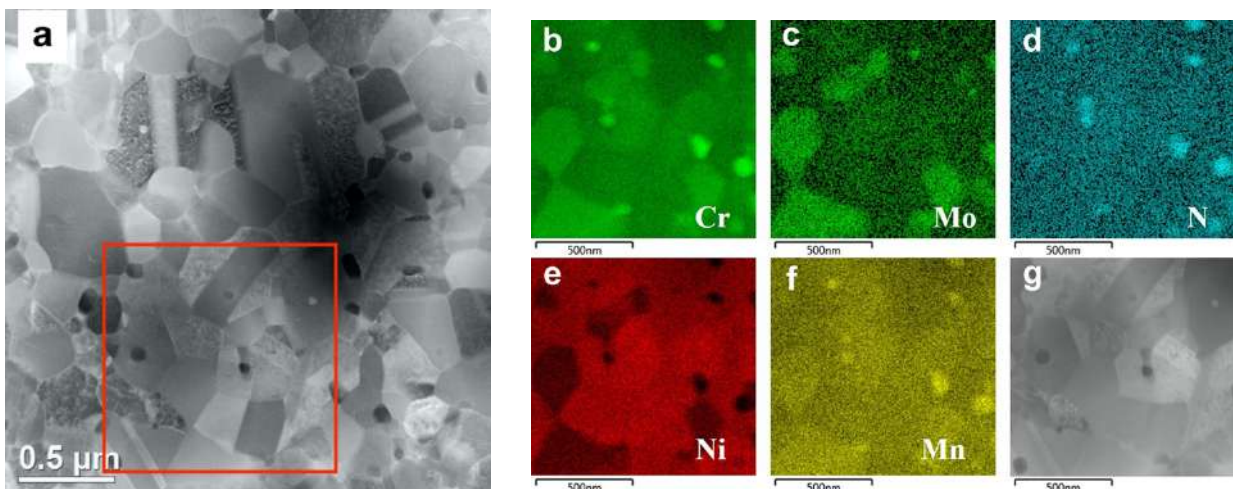


Figura 6. 8. (a) Imagen HAADF de MTS10 con un encuadro rojo, marcando la zona analizada por SPED. (b) - (f) Mapa de distribución de elementos por STEM-EDS del área seleccionada en (a) y (g) imagen HAADF-STEM.



#### 6.2.2.3.2. Análisis por SPED

Una vez que los mapas de STEM han sugerido que principalmente hay tres fases en la microestructura en las tres muestras analizadas, en las zonas seleccionadas, se ha utilizado el modo SPED en TEM, indexando píxel a píxel el área localizada previamente para poder correlacionar y confirmar las fases presentes en las diferentes muestras. Es decir, se utiliza un sistema automático de medida de la orientación cristalina (ACOM, *Automatic Crystal Orientation Measurements*) para obtener información sobre la orientación cristalina de las fases y precipitados formados en la microestructura deformada, con la ayuda del sistema de procesamiento ASTAR-NanoMegs. Para esto, se han utilizado patrones de difracción de electrones ya registrados en bases de datos, los que se denominan patrones teóricos para la construcción de los mapas de fase y mapas de orientación cristalográfica a partir de la imagen virtual de campo claro (VBF, Virtual Bright Field) de la región seleccionada. Por tanto, el tamaño del grano y los sitios de nucleación de los precipitados, los límites del grano y las subestructuras se han podido verificar a partir de las imágenes indexadas.

##### 6.2.2.3.2.1. Análisis de fases por SPED en MTS1

La Figura 6. 9 (a) y (b) muestra la imagen virtual de campo claro y la imagen indexada obtenidas por ACOM de la muestra MST1, respectivamente. Se identifican tres fases en el área estudiada, presentada en el mapa de fases (Figura 6. 9 (c), donde el color cian corresponde a la fase austenita, el púrpura a los nitruros de cromo y el verde a la fase sigma). Los patrones de difracción experimentales de los granos más grandes, con maclas de recocido características en su interior, coinciden perfectamente con los patrones de difracción teóricos de la plantilla ccc-austenita (macla brillante en uno de los granos de austenita, marcada como 1 en la Figura 6. 9 (c) confirma la alta fiabilidad de la indexación). El mapa de orientaciones en la dirección de Z para las tres fases se muestra en la Figura 6. 9 (d). En esta imagen se puede ver la típica orientación de la macla (marcada como 1 en la Figura 6. 9 (c)) corresponde a [110], como se muestra en el color de la figura de polo inverso (IPF) (fcc) al final de la Figura 6. 9. El resto de los granos se orientan aleatoriamente. La fase observada en los límites de grano austenita/austenita y puntos triples, con forma irregular y sin ningún tipo de patrón o morfología particular, enriquecida en Cr, como se ha visto previamente por el mapeado de STEM-EDS (Figura 6. 6) se correlaciona a la estructura cristalográfica tetragonal de la fase sigma. Sin embargo, los resultados de indexación, particularmente de esta supuesta fase sigma (granos marcados como 2, 3, 4 y 5 en la Figura 6. 9 (c)) presentan una baja confianza de orientación. Esto podría deberse

tanto a la diferente orientación de los cristales como al proceso de indexación de múltiples fases. Más adelante se presenta una discusión adicional sobre este tema.

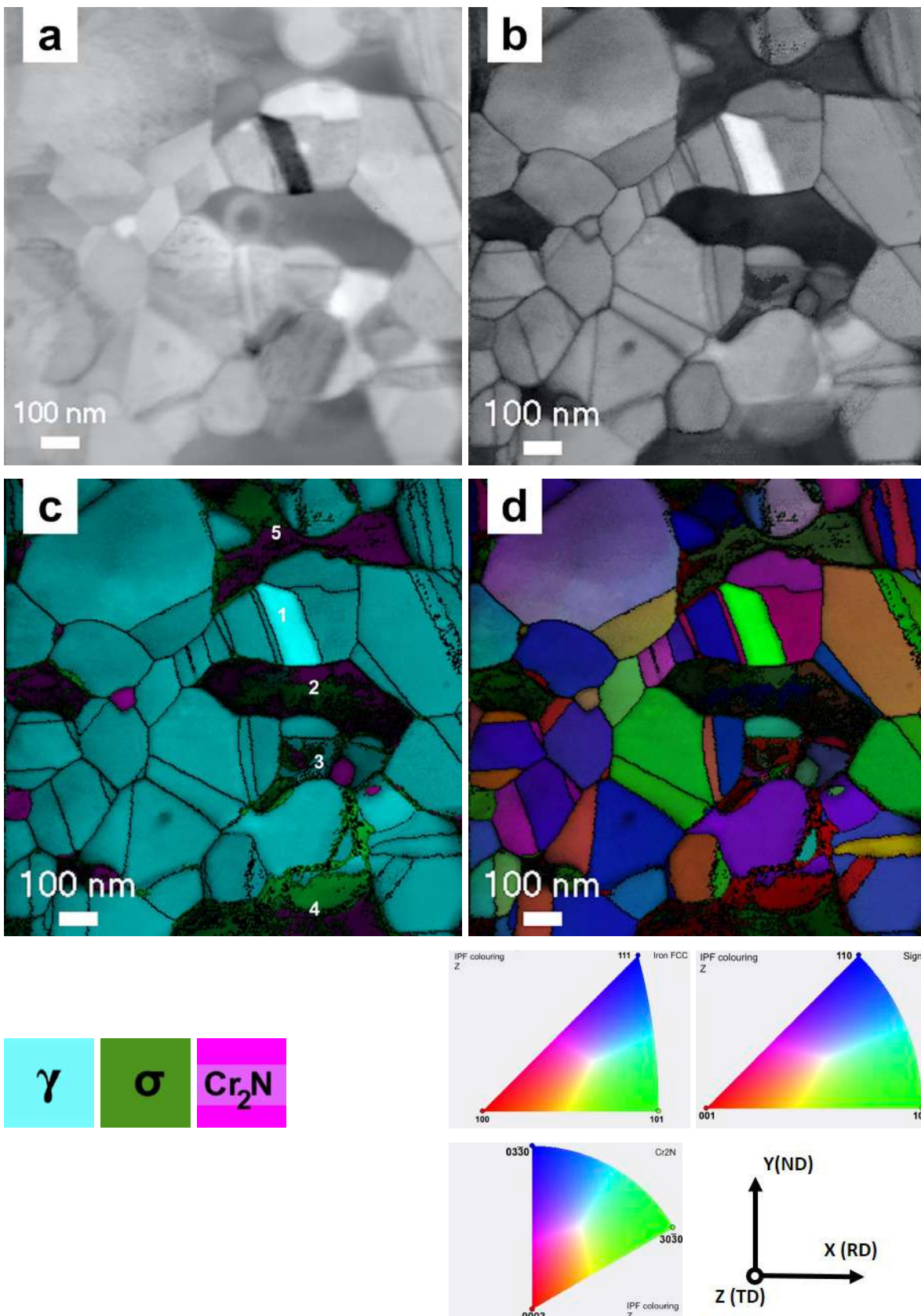


Figura 6. 9. (a) Imagen de campo claro virtual, (b) imagen indexada, (c) mapa de fases de las tres fases (austenita,  $\gamma$  – cian, sigma,  $\sigma$  - verde y nitruros de cromo,  $\text{Cr}_2\text{N}$  - púrpura) y (d) mapa de orientaciones de las tres fases en la dirección Z de la muestra MST1 tras

ACOM. Las direcciones consideradas para las muestras y la coloración IPF para cada fase se muestran en la parte inferior.

#### *6.2.2.3.2.2. Análisis de fases por SPED en MST5*

Figura 6. 10 muestra los resultados de la indexación de la probeta MST5, la cual ofrece buena calidad de indexación (cuanto más blancos sean los granos, mejor indexación se ha realizado, según la imagen indexada en la Figura 6. 10 (b)), excepto la baja confianza en los límites de grano en puntos triples. Es de esperar que esos límites de grano se superpongan y, por lo tanto, se genere una baja confianza y cierta confusión al indexar. Por otro lado, la fase sigma indica una alta confianza en el área indexada (Figura 6. 7 (b) y (c)). En vista del aspecto de esta fase intermetálica en la zona seleccionada de esta muestra, se puede decir que la fase se ha expandido más que en la muestra MST1 y aparentemente ha nucleado en los límites de grano de austenita/austenita y austenita/austenita/nitruro de cromo orientados aleatoriamente. Cabe destacar que los nitruros de cromo también tienen aproximadamente el tamaño de los nitruros de cromo observados anteriormente en MTS1, entre 50 y 100 nm. Estos se observaron no solo en los límites del grano de austenita/austenita, sino también pegados a la fase sigma, como se observa en el mapa de fases en la Figura 6. 10 (c), indicando ser zonas de nucleación preferente para la fase sigma. Casi todos los nitruros de cromo observados presentan aparentemente la misma orientación, paralela a  $[3\ 0\ -3\ 0]$ , según el mapa de orientaciones en la Figura 6. 10 (d) y según la indicación de la coloración IPF de los nitruros de cromo en la parte inferior de la Figura 6. 10.

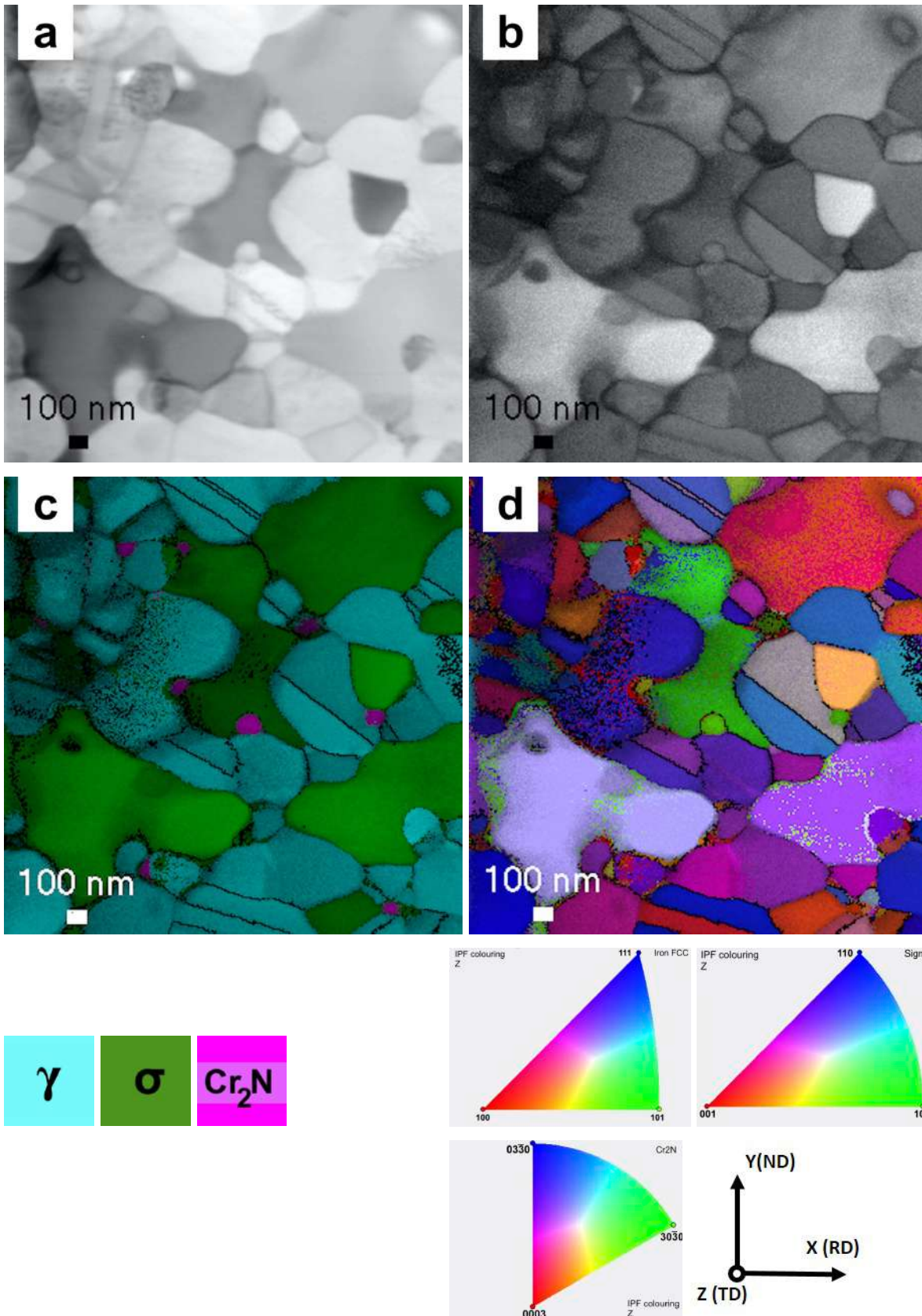


Figura 6. 10. (a) Imagen de campo claro virtual, (b) imagen indexada, (c) mapa de fases de las tres fases (austenita,  $\gamma$  – cian, sigma,  $\sigma$  - verde y nitruros de cromo,  $\text{Cr}_2\text{N}$  - púrpura) y (d) mapa de orientaciones de las tres fases en la dirección Z de la muestra MST5 tras ACOM. Las direcciones consideradas para las muestras y la coloración IPF para cada fase se muestran en la parte inferior de la figura.



Por otro lado, escaneando otra área más pequeña de la misma muestra, se han podido observar los puntos triples de precipitación de los perfectamente indexados precipitados como nitruros de cromo. La Figura 6. 11 muestra la imagen virtual de campo claro, la indexación de la zona, el mapa de fases y el mapa de orientaciones para las dos fases inidentificadas (austenita y nitruros de cromo).

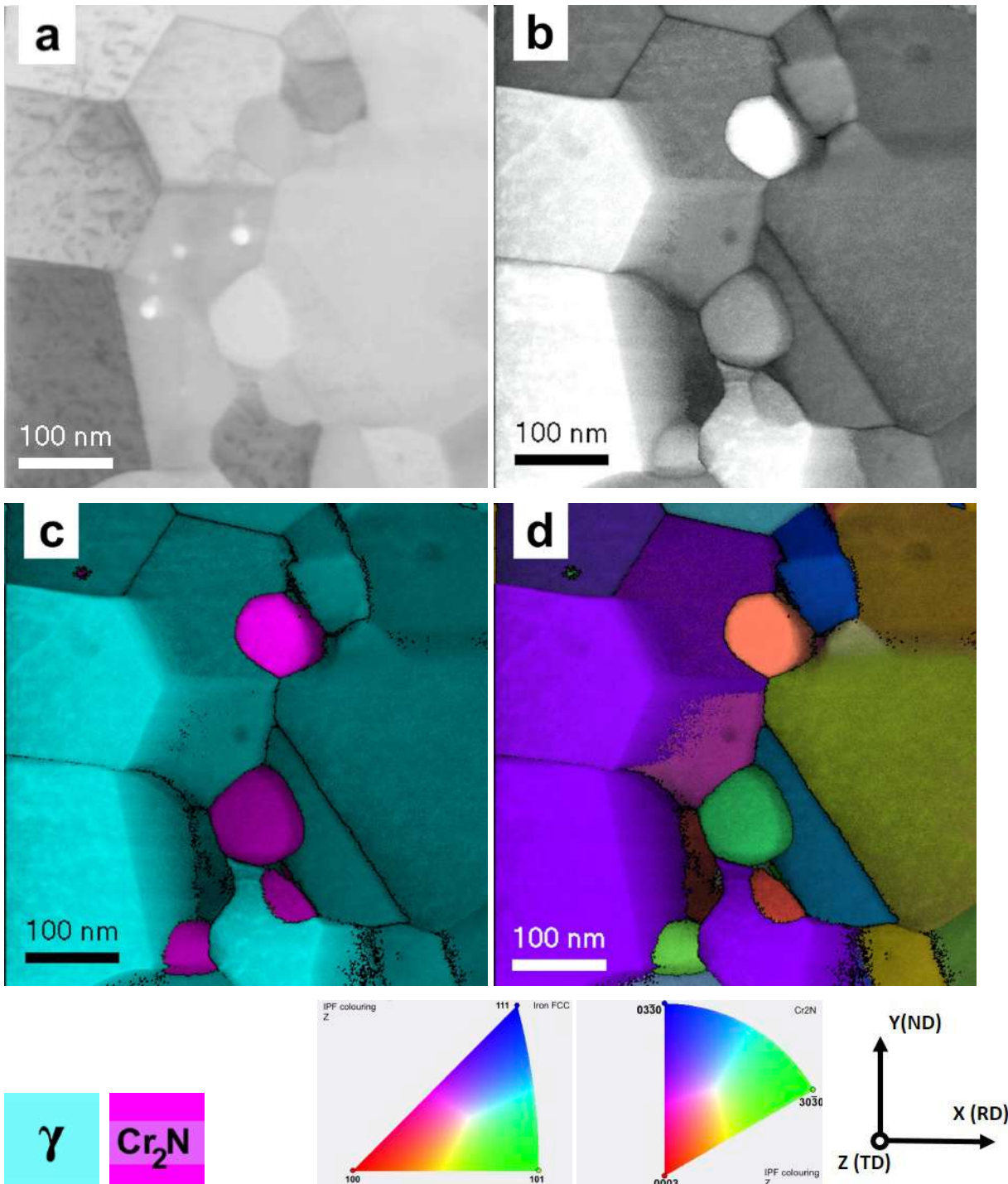


Figura 6. 11. (a) Imagen virtual de campo clara, (b) imagen indexada, (c) mapa de fases las tres fases (austenita,  $\gamma$  – cian y nitruros de cromo,  $\text{Cr}_2\text{N}$  – púrpura) y (d) mapa de orientaciones de las tres fases en la dirección Z de la muestra MST1 tras ACOM. La



representación de direcciones, así como las figuras de polo inverso (IPF) para cada fase se muestran en la parte inferior.

Los nitruros de cromo,  $\text{Cr}_2\text{N}$ , muestran una alta confiabilidad debido a su aspecto brillante y una orientación definida para cada grano, es decir orientación cristalográfica aleatoria. Según los patrones de difracción de los granos de nitruro de cromo experimentales, y los teóricos a los que coinciden perfectamente, se ha conocido el eje de zona al que pertenecen. La Figura 6. 12 y Figura 6. 13 señalan el patrón de difracción seleccionado de los dos nitruros de cromo (marcados en las imágenes virtuales de campo claro con una cruz roja) y el patrón teórico superpuesto con el experimental, sugiriendo que corresponden al eje de zona de  $\langle 6\ 5\ 8 \rangle$  y  $\langle -8\ -6\ -3 \rangle$ , respectivamente. Estos ejes resultan ser muy próximos a la orientación  $\langle 0\ 0\ 0\ 1 \rangle$  y  $\langle 1\ 0\ -1\ 0 \rangle$ , respectivamente, según la orientación de estos en el mapa de orientaciones en la Figura 6. 11 (d) y la coloración IPF correspondiente debajo de la Figura 6. 11. Por otro lado, observando el patrón de difracción del grano de austenita justo al lado de uno de los nitruros de cromo, (marcado con un círculo rojo en la imagen virtual de campo claro de la Figura 6. 14) y el patrón teórico al que corresponde, se puede decir que ese grano se encuentra en el eje de zona  $\langle -1\ -1\ -2 \rangle$ . Este eje resulta ser muy cercano a  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  según la Figura 6. 11. Por consiguiente, a partir de las orientaciones indexadas de los nitruros de cromo y el grano de austenita, se puede decir que la matriz cúbica de austenita corresponde al eje de zona  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  y el precipitado de nitruro de cromo a  $\langle 0\ 0\ 0\ 1 \rangle$ . Siendo así, la relación cristalográfica sería:  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle_{\gamma} // \langle 0\ 0\ 0\ 1 \rangle_{\text{Cr}_2\text{N}}$ .

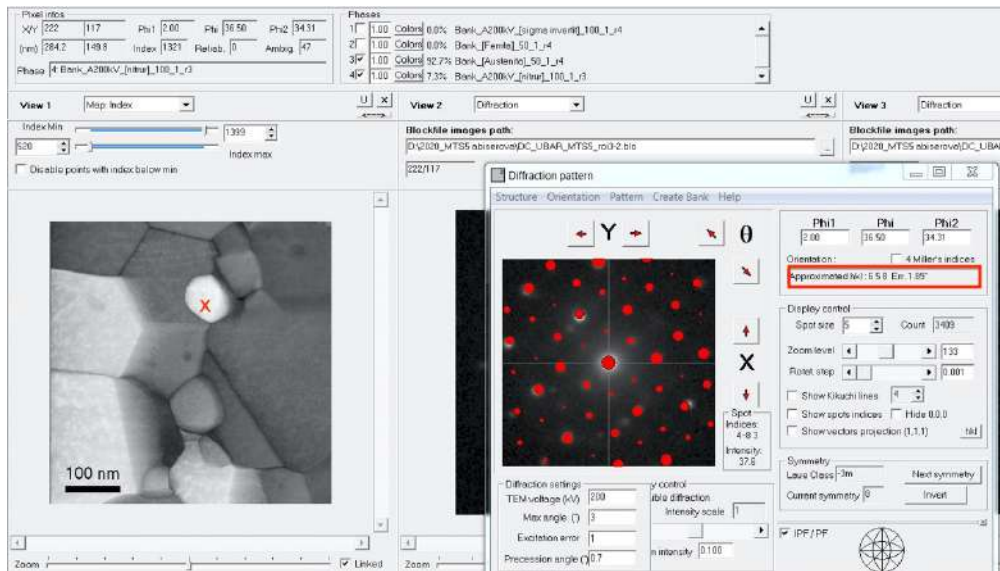


Figura 6. 12. Imagen virtual de campo claro y el patrón de difracción del grano marcado con una cruz roja, superpuesto con el patrón teórico, mostrando el eje de zona en el que se encuentra,  $\langle 6\ 5\ 8 \rangle$ .

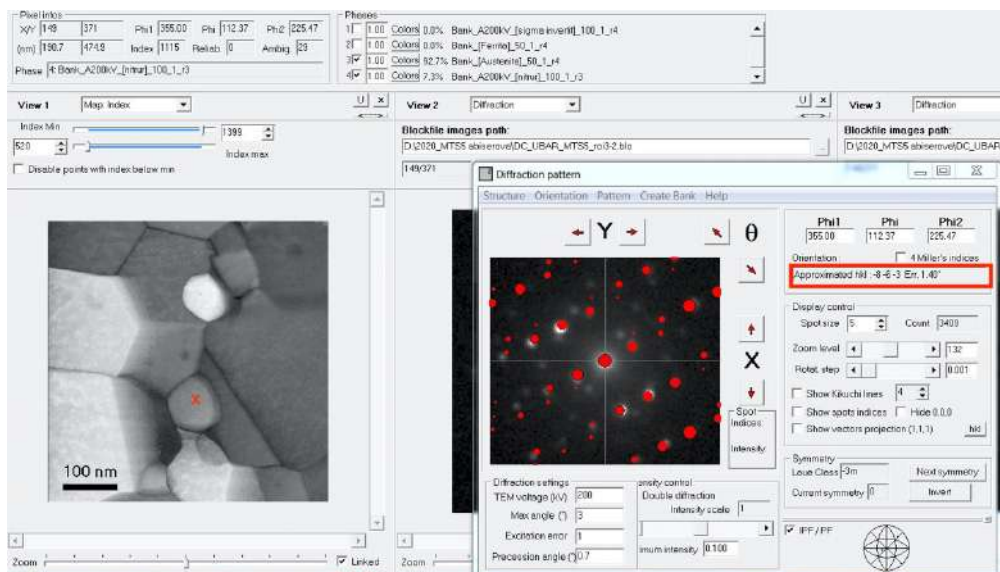


Figura 6. 13. Imagen virtual de campo claro y el patrón de difracción del grano de nitruro de cromo marcado con una cruz roja, superpuesto con el patrón teórico, mostrando el eje de zona en el que se encuentra,  $\langle -8\ -6\ -3 \rangle$ .

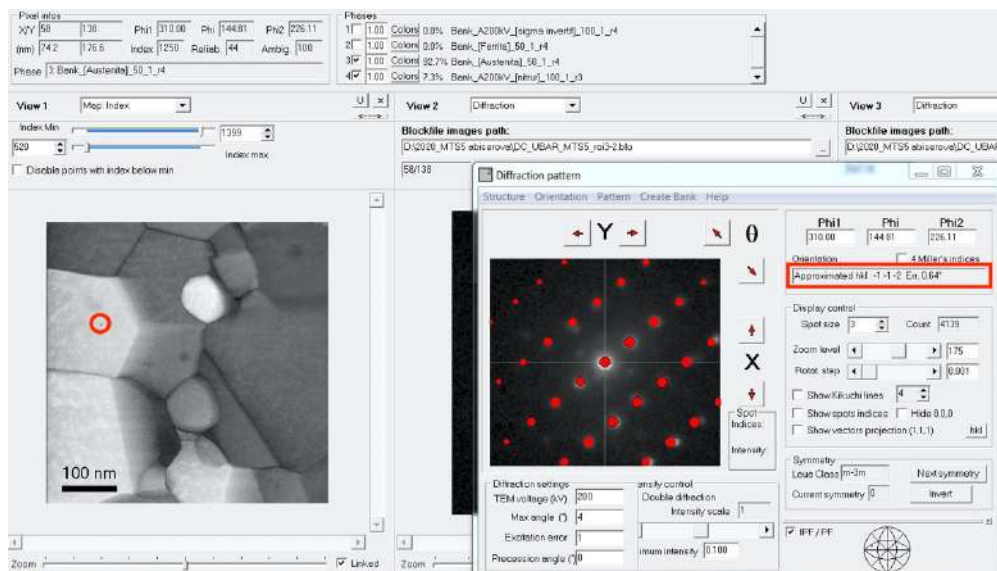


Figura 6. 14. Imagen virtual de campo claro y el patrón de difracción del grano de austenita marcado con un círculo rojo, superpuesto con el patrón teórico, mostrando el eje de zona en el que se encuentra,  $\langle -1 -1 -2 \rangle$ .

#### 6.2.2.3.2.3. Análisis de fases por SPED en MST10

La Figura 6. 15 (a) y (b) muestra las imágenes de campo claro virtual y la imagen indexada tras el proceso de ACOM de la muestra MST10, respectivamente. A diferencia de las áreas escaneadas más grandes de las muestras anteriores (MST1 y MST5), la zona seleccionada de la muestra MTS10 es más pequeña pero aun así se aprecia un tamaño de grano similar de las fases precipitadas con respecto a las dos muestras anteriores: nitruros de cromo (alrededor de 50 nm) y sigma (con un tamaño variable alrededor de los 500 nm). Además, se puede observar que la fase indexada como fase sigma en la imagen indexada (Figura 6. 15 (b)), indica una alta confianza del proceso de indexación, así como una orientación aleatoria observada en el mapa de orientaciones (Figura 6. 15 (d)). La mayoría de los granos de austenita poseen una orientación preferente, paralela a [111], como se muestra en la coloración IPF para ccc-austenita en la parte inferior de la Figura 6. 15. Debido al área más pequeña escaneada, se encuentran menos nitruros de cromo, pero algunos de ellos no solo han precipitado en los límites de grano de austenita/austenita sino también en la macla dentro del grano de austenita. En particular, uno de ellos, marcado como 1 en la Figura 6. 15 (c) se encuentra en el límite de macla siendo esta una macla de recocido formada tras el tratamiento isotérmico del material, típicamente de los materiales fcc, dentro del grano de austenita. Tal sitio de nucleación es favorable debido a la mayor energía interna. Además de las maclas de recocido, en esta zona también se observan maclas originadas por la deformación (caracterizadas con forma lenticular, por una pequeña ondulación en comparación a las maclas de origen térmico, perfectamente alineadas [7]).

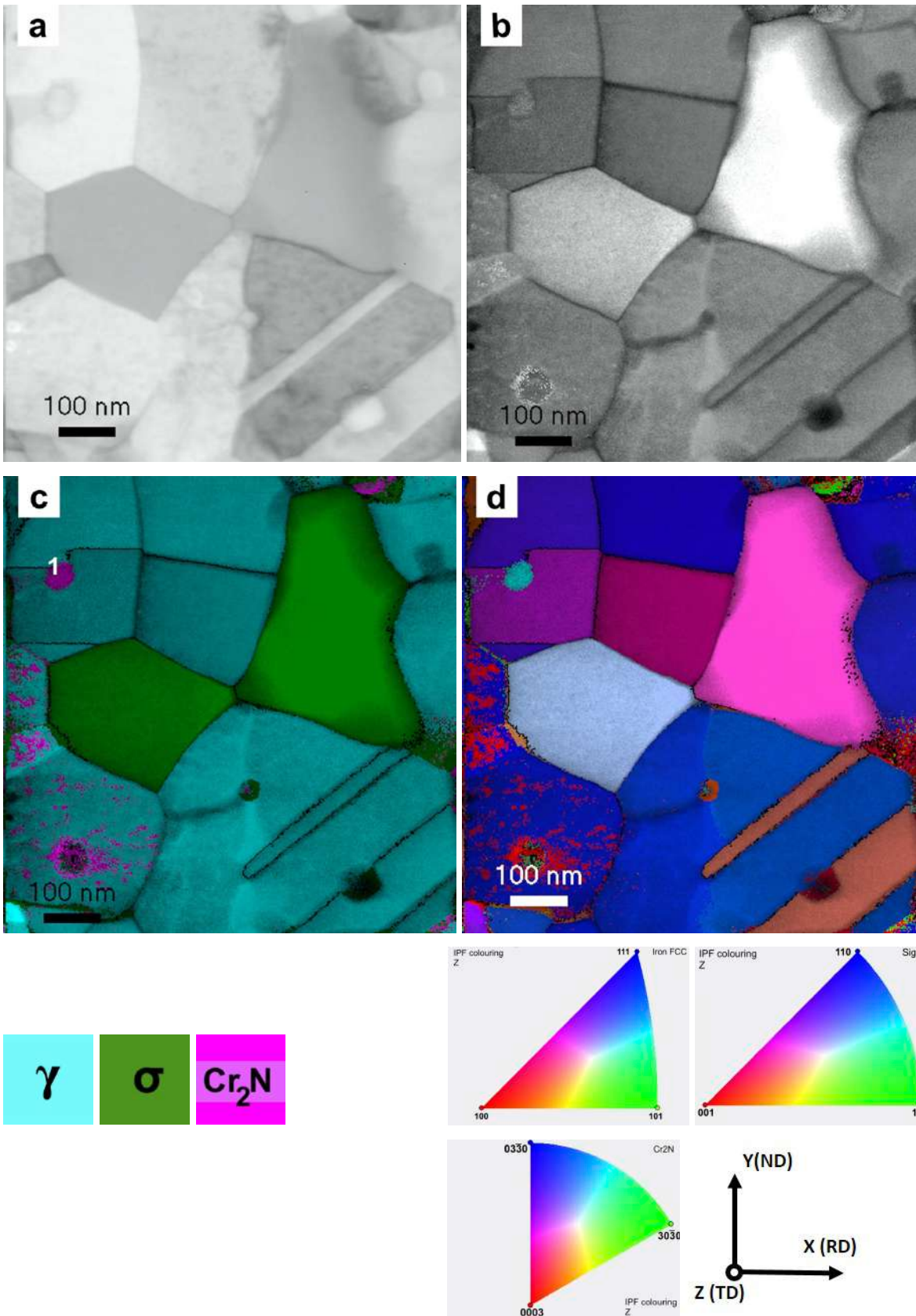


Figura 6. 15. (a) Imagen virtual de campo claro, (b) imagen indexada, (c) mapa de fases de las tres fases (austenita,  $\gamma$  – cian, sigma,  $\sigma$  - verde y nitruros de cromo,  $\text{Cr}_2\text{N}$  - púrpura) y (d) mapa de orientaciones de las tres fases en la dirección Z de la muestra MST10 tras



ACOM. Las direcciones consideradas para las muestras y la coloración IPF para cada fase se muestran en la parte inferior.

Realizando el mismo método como en el caso de la muestra MST5, para el análisis de las orientaciones cristalográficas, se ha podido determinar que el eje de zona de la fase sigma es  $\langle 0\ 0\ 1 \rangle$  y el de la matriz de austenita corresponde a  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ . La señalización de los patrones de difracción teóricos en concordancia con los experimentales, y el eje de zona a los que se encuentra cada fase, se muestran en la Figura 6. 16 y Figura 6. 17, para sigma y austenita, respectivamente. Así pues, se detecta una relación de orientación:

$$\langle 1\ 1\ 1 \rangle_{\sigma} // \langle 0\ 0\ 1 \rangle_{\sigma}$$

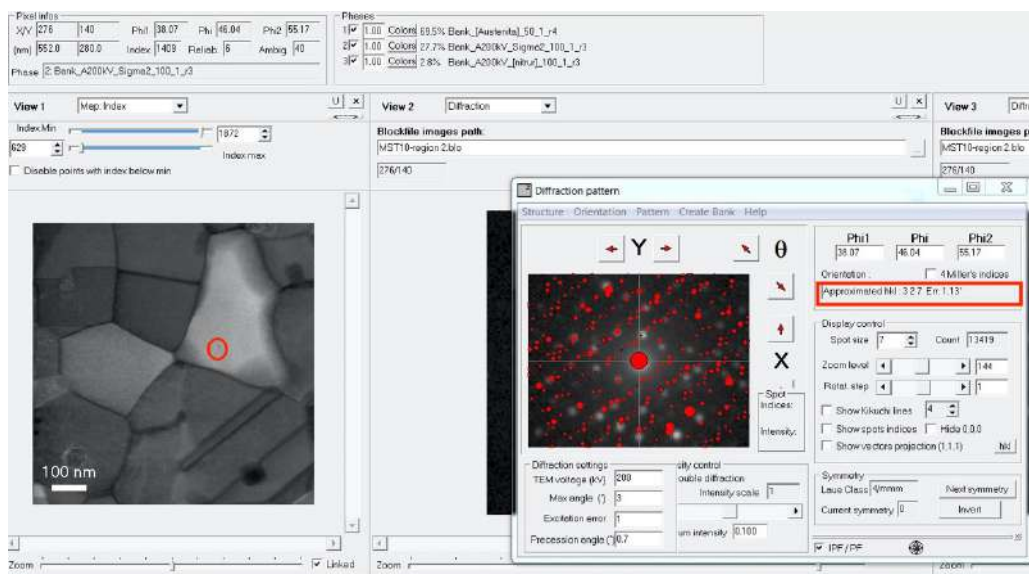


Figura 6. 16. Imagen virtual de campo claro y el patrón de difracción del grano de sigma marcado con un círculo rojo, superpuesto con el patrón teórico, mostrando el eje de zona en el que se encuentra,  $\langle 3\ 2\ 7 \rangle$ .

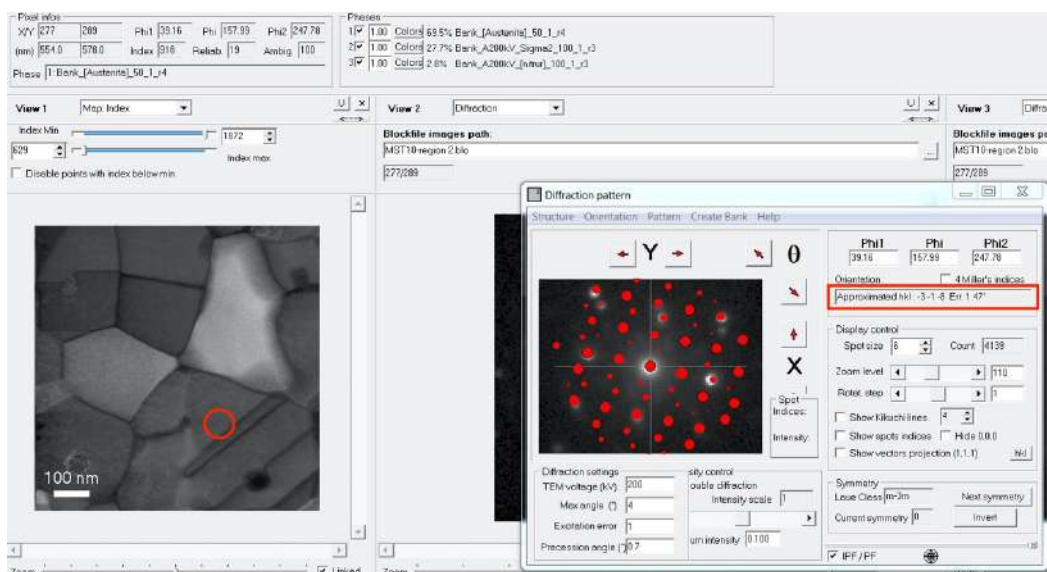


Figura 6. 17. Imagen virtual de campo claro y el patrón de difracción del grano de austenita marcado con un círculo rojo, superpuesto con el patrón teórico, mostrando el eje de zona en el que se encuentra,  $\langle -3 -1 -8 \rangle$ .

### 6.2.3. Resistencia a la corrosión

El objetivo de este apartado es el estudio del comportamiento general frente a la corrosión de los aceros sometidos a los distintos procesados mecánicos y térmicos. La resistencia a la corrosión se determinará mediante el método electroquímico de potencial a circuito abierto y por la polarización potenciodinámica

#### 6.2.3.1. Método electroquímico

Este método permite evaluar el potencial de la corrosión y la susceptibilidad para desarrollar una corrosión localizada.

##### 6.2.3.1.1. Potencial a circuito abierto

Los ensayos de corrosión general llevados a cabo en esta sección se basan en la norma ASTM G5-14 [8], la cual describe un método electroquímico mediante polarización potenciodinámica. En este ensayo se ha considerado la misma superficie de contacto para todas las muestras, tal y como se ha descrito en la Sección 4, todas las muestras han sido expuestas 1 cm de diámetro en una solución NaCl al 3.5% en peso, realizando tres réplicas para cada muestra. En primer lugar, se han obtenido los potenciales de estabilización ( $E_{ss}$ ) a circuito abierto (Open circuit potentiation, OCP) durante un tiempo total de 3h. Los valores promedios del potencial a circuito abierto para cada una de las muestras se muestran en la Tabla 6. 2. Estos han sido el promedio de las medidas durante la última media hora, siendo de entre -0.3 y -0.2 V indicando un similar comportamiento a la corrosión, teniendo en cuenta que cuánto más alto es el valor de  $E_{ss}$ , más resistente es el material a la corrosión. Por el contrario, a menores valores, más posibilidad de sufrir disolución activa el material.

Tabla 6. 2. Valores promedios del potencial a corto circuito para las muestras bajo estudio en solución de 3.5% NaCl a temperatura ambiente.

Muestra	OCP (V)
MST0	$-0,195 \pm 2,00 \cdot 10^{-2}$
MST1	$-0,219 \pm 3,00 \cdot 10^{-2}$
MST5	$-0,316 \pm 1,00 \cdot 10^{-2}$
MST10	$-0,353 \pm 3,00 \cdot 10^{-2}$

### 6.2.3.2. Polarización Potenciodinámica

Las curvas potenciodinámicas que se han obtenido en el ensayo se muestran en la Figura 6. 18, representados en una gráfica potencial E [V] versus el logaritmo de densidad de corriente log j [mA·cm<sup>-2</sup>] para las muestras tratadas térmicamente antes (MST0) y después de la deformación (MST1, MST5, MST10).

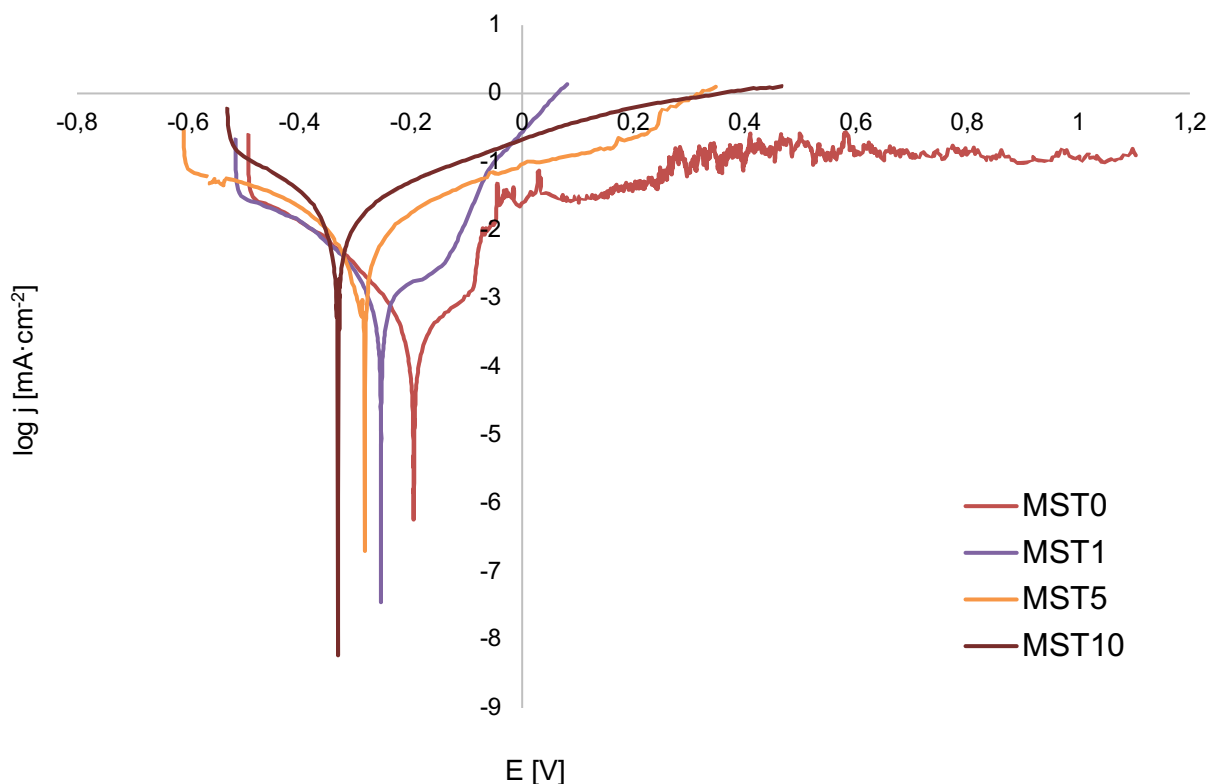


Figura 6. 18. Curvas potenciodinámicas de las muestras bajo estudio en solución 3.5% NaCl.

Se pueden observar las tres zonas de las curvas potenciodinámicas, siendo la primera la región catódica, indicando una reducción de la densidad de corriente debido a la reducción del agua y el oxígeno en el electrolito. Seguidamente, está la zona de transición

catódica-anódica, donde se determina el potencial de corrosión y la densidad de corriente cambia de dirección. Después se encuentra el dominio pasivo debido a la formación de una capa pasiva en la superficie de la muestra bajo estudio, manteniendo la densidad de corriente constante en un rango de potenciales. En algunos casos, como en la muestra MST0 se observan pequeños saltos en la densidad de corriente, caracterizados como pequeñas picaduras debidas a la rotura de la capa y su posterior repasivación en ese rango de potenciales.

Para la muestra inicial sin deformación, pero con precipitación de fases (MST0) se obtiene la menor densidad de corrosión,  $j_{\text{corr}}$  de  $1,69 \cdot 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , y un mayor potencial de corrosión,  $E_{\text{corr}}$  de  $-0,196 \text{ V}$ , indicando su mejor comportamiento a la corrosión en comparación a la muestra más deformada (MST10) con una densidad de corrosión de  $7,15 \cdot 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  y un potencial de corrosión menor,  $-0,356 \text{ V}$ . Los valores para todas las muestras se han obtenido a partir de las curvas potenciodinámicas mediante los cálculos correspondientes usando la ecuación de Tafel. Estos valores se muestran en la Tabla 6. 3.

Tabla 6. 3. Valores promedios del potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) y densidad de corrosión ( $j_{\text{corr}}$ ) obtenido a partir de las curvas potenciodinámicas, ajustadas por la ecuación de Tafel para las muestras del material superdúplex UNS S32750 bajo estudio.

Muestra	$E_{\text{corr}}$ (V)	$i_{\text{corr}}$ (A)	$j_{\text{corr}}$ ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
MST0	$-0,196 \pm 6,13 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-6} \pm 2,77 \cdot 10^{-7}$	$1,69 \cdot 10^{-6} \pm 3,53 \cdot 10^{-7}$
MST1	$-0,253 \pm 4,22 \cdot 10^{-4}$	$1,73 \cdot 10^{-6} \pm 1,43 \cdot 10^{-7}$	$2,19 \cdot 10^{-6} \pm 2,98 \cdot 10^{-7}$
MST5	$-0,284 \pm 9,53 \cdot 10^{-3}$	$4,96 \cdot 10^{-6} \pm 2,46 \cdot 10^{-6}$	$6,32 \cdot 10^{-6} \pm 2,46 \cdot 10^{-6}$
MST10	$-0,367 \pm 1,68 \cdot 10^{-2}$	$6,08 \cdot 10^{-6} \pm 6,53 \cdot 10^{-7}$	$7,74 \cdot 10^{-6} \pm 8,31 \cdot 10^{-7}$

En general, los valores de  $E_{\text{corr}}$  y  $j_{\text{corr}}$  son similares para todas las muestras, pero es destacable que la diferencia entre los valores es justamente debida al aumento de la deformación inducida en la muestra y, eventualmente la mayor precipitación de fases secundarias. En el rango de potenciales estudiado no se llega al potencial de picadura y tampoco se distingue ninguna región de transpasivación.



## 6.3. DISCUSIÓN

---

En esta sección se revela el impacto del proceso de torsión por alta presión, HPT, sobre la evolución de fases en el acero inoxidable superdúplex UNS S32750, después de un tratamiento isotérmico de corta duración. Se ha analizado la precipitación de fases intermetálicas antes y después de la deformación plástica severa. En particular, se ha estudiado la precipitación de fases secundarias mediante la caracterización con TEM y se han identificado las fases secundarias presentes mediante la técnica de ACOM, escaneando áreas mucho más pequeñas, conteniendo las fases de interés mediante SPED.

Se ha visto que la deformación inducida por HPT se transfiere casi por igual desde ambas fases al menos cuando se aplican más de 5 vueltas HPT, tal y como se ha podido observar en las micrografías de FE-SEM para las tres muestras (Figura 6. 4). Por eso mismo, tras el tratamiento térmico, no se han encontrado diferencias significativas con respecto al tamaño y morfología de grano de los precipitados.

### 6.3.1. Caracterización microestructural por SPED

Los patrones de difracción local fueron útiles como información complementaria para observar la interacción del precipitado con la matriz deformada en la nanoescala. Estos contienen información cristalográfica y de orientación sobre la estructura y se obtienen con frecuencia a través de EBSD en un SEM, basado en los patrones de Kikuchi. Sin embargo, cuando hay una pequeña distorsión en la microestructura, se vuelven más sensibles y con frecuencia son difíciles de obtener [9], tal y como se ha podido verificar en la Sección 5. Por esta razón, la microscopía electrónica de transmisión (TEM) junto con la precesión (SPED) han sido necesarias en el presente estudio para realizar una caracterización exhaustiva y precisa de la microestructura. Utilizando la información del análisis STEM-EDS, las zonas escaneadas mediante SPED y a través del modo de escaneo automatizado, se ha llevado a cabo la identificación de fases y la caracterización de la orientación de estas. El hecho de escanear más píxeles en cada grano ha facilitado el análisis en comparación al escaneo por EBSD. Algunas limitaciones de esta técnica están relacionadas con su menor confianza cuando se proporcionan más de tres fases candidatas. Por lo tanto, junto con la indexación, se considera la intervención manual para asegurar la identificación de la fase y verificar la coincidencia de los patrones teóricos de la fase con los del patrón obtenido. En la presente investigación, se ha observado una baja confianza de indexación para las fases en la muestra MST1, particularmente la asignada a sigma. Esto también podría estar relacionado

con el proceso de precipitación de la fase intermetálica en la fase de ferrita. En esa zona en particular, la fase sigma no se ha expandido del todo, y debido a la difusión de elementos en la zona cercana se obtiene una baja confianza de indexación. En comparación con las muestras MST5 y MST10, la fase sigma está mucho más expandida, encontrándose en los puntos triples de austenita/austenita/austenita. Además, se ha observado que los nitruros son un sitio preferente de nucleación de sigma, especialmente en MST5. Este mismo hecho también se observaba en las muestras no deformadas. Asimismo, las maclas en los granos austeníticos parecen ser sitios preferentes de nucleación para los nitruros de cromo en la muestra MST10, debido a evidentes razones termodinámicas de acuerdo con Maetz et al. [10].

### *6.3.1.1. Precipitación de la fase sigma y nitruros de cromo*

Tal y como se ha observado en los resultados, así como se ha analizado también en la Sección 5, la precipitación de la fase sigma ocurre en los límites de grano de  $\delta/\gamma$  y  $\delta/\delta$  la cual posteriormente va creciendo hacia el interior de la fase ferrítica, pudiendo llegar hasta su total consumición, ya que la velocidad de difusión de los elementos (Cr, Mo) desde la fase ferrita hacia sigma es mucho mayor que en la fase austenita. Esto se ha podido comprobar en las micrografías de las muestras tratadas isotérmicamente antes y después de la deformación, siendo la precipitación mucho mayor en las muestras procesadas por HPT, donde la fase ferrítica no se ha detectado. Por otro lado, la precipitación de los nitruros de cromo  $Cr_2N$  ha sido observada en los límites de grano de  $\delta/\gamma$  [11] en la muestra sin deformación, considerándose así como intergranular, pero también en los granos austeníticos y en los límites de grano  $\gamma/\gamma$  en las muestras deformadas por HPT, también reportado por Zhaou et al. [12]. Como consecuencia del alto contenido en N, aumenta el grado de sobreenfriamiento, se reduce la energía libre y acelera la precipitación de  $Cr_2N$  [13], [14]. La gran deformación plástica, junto con la temperatura aplicada a posteriori, proporcionan las condiciones favorables para la rápida movilidad de los átomos de N con un alto coeficiente de difusión.

La precipitación de la fase sigma sucede posteriormente a la nucleación de la fase chi, ya que la temperatura de precipitación de esta última es menor que la de la fase sigma, fenómeno observado en muchos estudios por varios autores [15]–[18]. Posteriormente la fase chi acaba siendo consumida por la fase sigma hasta su total desaparición. Tan es así que en este estudio la precipitación de la fase chi no se ha podido observar en la microestructura severamente deformada tras el proceso HPT. La precipitación de fases secundarias ha sido mucho mayor comparativamente en las microestructuras deformadas

y la evolución de la fase sigma ha sido considerable hasta el punto de consumir por completo la fase ferrita. Debido a la constante difusión de elementos durante el proceso de precipitación, empezando con la difusión de N hacia los límites de grano, donde se empiezan a formar las primeras fases intermetálicas y los nitruros de cromo se van configurando zonas en las que disminuyen algunos elementos y otras en las que hay en exceso. Este hecho se ilustra gráficamente en la Figura 6. 19 (a)-(d), donde se muestra la formación de los  $\text{Cr}_2\text{N}$  (Figura 6. 19 (a)),  $\sigma$  (Figura 6. 19 (b)) y las zonas empobrecidas en Cr y Mo (Figura 6. 19 (c)). Concretamente, después de la nucleación de la fase sigma, la difusión de elementos de Fe, Cr, Mo desde la ferrita hacia aquella, provoca la generación de esas zonas empobrecidas en Cr y Mo (Figura 6. 19 (c)). Además, la difusión de los elementos de la fase austenita como Ni, también dejan esa zona enriquecida en Ni. Con el avance del crecimiento de la fase sigma y la generación de estas zonas, se ha observado tras el HPT y el tratamiento térmico que las fases en la microestructura acaban teniendo un aspecto similar al mostrado en la Figura 6. 19 (d). Es decir, la fase sigma creciendo en forma celular alrededor de las nuevas zonas formadas con diferencias en su composición química y abundante precipitación de nitruros de cromo también observado en otros estudios [15], [6]. En la bibliografía son muchos los autores que consideran, precisamente a esta zona generada tras el proceso de difusión de elementos debido a la precipitación de las fases secundarias, como una nueva fase y le dan el nombre de una nueva austenita o austenita secundaria,  $\gamma_2$  [19]–[23]. Ya se ha argumentado en la Sección 5, que la consideración de la precipitación de fase sigma junto con la “austenita secundaria” como una reacción eutectoide no es adecuada, argumentado también por [6]. Por tanto, la lógica sigue también para la precipitación en el acero inoxidable superdúplex, considerándose una transformación invariante.

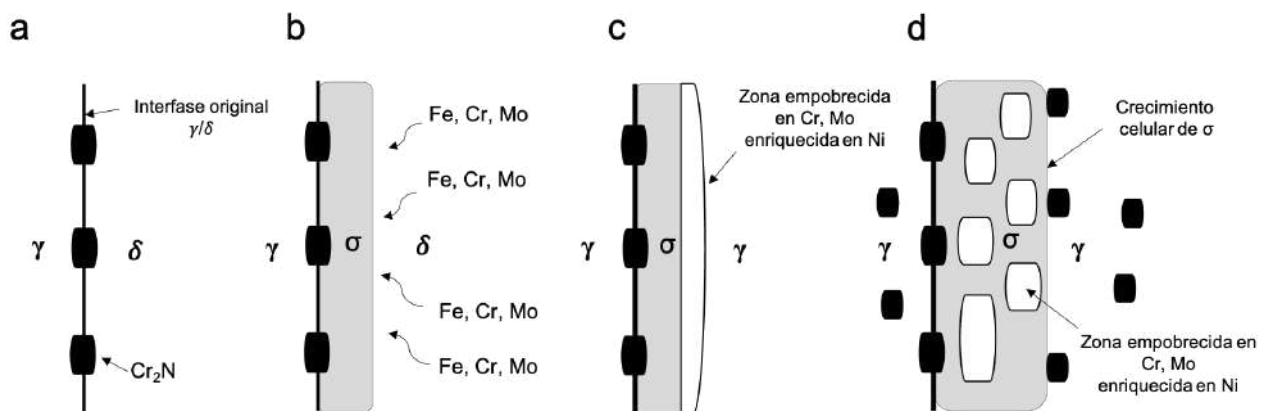


Figura 6. 19. Esquema ilustrativo de las etapas de precipitación en las muestras deformadas por HPT tras el tratamiento térmico. (a) Nucleación de las primeras fases secundarias ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ), (b) precipitación de la fase sigma debido a la difusión de los elementos Fe, Cr, Mo

desde la fase ferrita, (c) crecimiento de sigma y aparición de una zona empobrecida en Cr, Mo entre la sigma y austenita debido a la difusión de elementos, (d) aspecto final, tras el crecimiento celular de sigma después de la desaparición de ferrita y expansión de los nitruros de cromo.

### 6.3.1.2. Orientación cristalográfica

A partir de los mapas de orientación de las fases obtenidos por SPED, se ha observado que sigma y los nitruros de cromo se muestran en diferentes orientaciones y están distribuidos aleatoriamente. Se ha encontrado que la relación cristalográfica entre austenita y los nitruros de cromo, al menos en la muestra MST5, coincide con lo que han reportado Ramirez et. al [24] y [25], teniendo en cuenta que el material bajo estudio ha sido sometido a laminación en frio y posteriormente al tratamiento isotérmico, y corresponde a la relación cristalográfica:

$$(1 \ -1 \ 1)_{\gamma} // (0 \ 0 \ 0 \ 1)_{Cr_2N}, [0 \ 1 \ 1]_{\gamma} // [-1 \ 1 \ 0 \ 0]_{Cr_2N}$$

Por otro lado, no se ha correlacionado ninguna orientación cristalográfica entre sigma y austenita en los aceros inoxidable dúplex, según algunos autores [25]. En el acero inoxidable superaustenítico, Nenno et al. [26] han dado la orientación cristalográfica entre la matriz de austenita y sigma. Posteriormente también Lee et al. [27] hallaron la misma:

$$(1 \ 1 \ 1)_{\gamma} // (0 \ 0 \ 1)_{\sigma}, [-1 \ 0 \ 1]_{\gamma} // [1 \ 1 \ 0]_{\sigma}$$

En los mapas de orientaciones cristalográficas obtenidos por SPED en este estudio, se ha podido comprobar la relación de orientaciones entre sigma y austenita en la muestra MST10 y se ha comprobado que además de la orientación aleatoria de los distintos granos, también existe la orientación cristalográfica:  $(1 \ 1 \ 1)_{\gamma} // (0 \ 0 \ 1)_{\sigma}$ .

### 6.3.2. Influencia de la precipitación en el comportamiento de corrosión

En esta investigación se ha analizado la resistencia a la corrosión general del acero inoxidable superdúplex en una disolución de NaCl al 3,5% en peso a temperatura ambiente, observando básicamente el potencial de corrosión de las distintas muestras con precipitación de sigma y nitruros de cromo. Varios estudios han analizado el  $E_{corr}$  y  $I_{corr}$  para este material con diferente contenido en precipitados de fase sigma. Por ejemplo, Pezzato y colaboradores [28] presentaron resultados de diferentes grados del acero inoxidable dúplex, entre los cuales el 2507 reportando valores de  $E_{corr} = -0,16 \text{ V}$  y  $j_{corr} = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  y  $E_{corr} = -0,18 \text{ V}$  y  $j_{corr} = 2,7 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ , respectivamente para 1% y 10% de precipitación de  $(\sigma+\chi)$ . Es decir, también consideraron un tratamiento isotérmico muy similar al realizado en este estudio, concretamente 850°C durante 5 min (1%  $\sigma+\chi$ ) y 30 min (10%  $\sigma+\chi$ ) en las mismas condiciones de trabajo. Además, reportaron valores para el grado 2304 con menos

del 1% en precipitación de  $\text{Cr}_2\text{N}$ , siendo estos de  $-0,57\text{ V}$  y  $7,74 \cdot 10^{-5}\text{ A/cm}^2$ , respectivamente para el potencial de corrosión y la densidad de corrosión.

En otro estudio, donde realizaron diferentes tratamientos isotérmicos, a  $750^\circ\text{C}$  i  $850^\circ\text{C}$  durante distintos tiempos, Yang et al. [29] obtuvieron valores de  $E_{\text{corr}}$  con ligera variación entre las muestras, alrededor de  $-0,30\text{ V}$ .. Los valores obtenidos en el presente estudio son muy comparables a los obtenidos por aquellos autores, con  $E_{\text{corr}}$  de entre  $-0,196\text{ V}$  y  $0,367\text{ V}$ , y  $j_{\text{corr}}$  de entre  $1,69 \cdot 10^{-6}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  y  $7,74 \cdot 10^{-6}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  para las muestras MST0 y MST10.

Cabe destacar que las muestras analizadas en los estudios de la bibliografía sobre el UNS S32705 tras una precipitación de fases secundarias, mencionadas más arriba, han sido extraídas de un material conformado convencionalmente, tras un proceso de laminado en frío. Es decir, no son materiales nanoestructurados como en el caso de la presente investigación. Por esta razón, es de destacar la influencia de los procesos SPD sobre la resistencia a la corrosión. Existen razones para que algunos materiales con microestructura UFG o nanoestructurados presenten mejor resistencia a la corrosión en comparación a los materiales convencionalmente conformados, lo cual tiene que ver con el tamaño de grano y la tensión interna. Desde el punto de vista termodinámico, los materiales de grano ultrafino contienen mayor número de límites de grano y presentan mayor energía interna por lo que tienden a disolverse en medio agresivos más que los materiales de grano grueso. Sin embargo, la cinética de la corrosión está relacionada también con el tipo de corrosión. Los procesos SPD reducen el tamaño de grano y tienden a homogeneizar la microestructura a través de la deformación plástica severa, provocando así que la corrosión cambie de corrosión localizada a corrosión uniforme [30]. Por ejemplo, de corrosión por picadura a corrosión general o de picaduras severas a menores picaduras provocadas. En definitiva, se ha visto que la capa pasiva desarrollada sobre el acero inoxidable nanoestructurado en diferentes electrolitos es más estable, más compacta y con menor densidad de defectos.

Por otro lado, los micromecanismos de la reacción electroquímica están relacionados con la microestructura del material, como por ejemplo la heterogeneidad de impurezas y las fases precipitadas. Por esta razón, los resultados obtenidos en los análisis de la presente investigación han sido similares entre sí, presentado menor resistencia a la corrosión general en las muestras deformadas por HPT, pues la precipitación en éstas ha sido mucho mayor y similar entre las tres muestras nanoestructuradas que la muestra sin deformación HPT.

En la bibliografía se ha encontrado el análisis del comportamiento a la corrosión de diferentes materiales tras ser procesados por distintas técnicas de SPD. Muchas aleaciones

de aluminio [30], [31] mayoritariamente procesadas por ECAP, algunas por HPT [31], aleaciones de cobre [32], [33] procesadas por ECAP, aleaciones de titanio [34]–[36] procesadas por ECAP, HPT y ARB, todas ellas mostrando mejor comportamiento a la corrosión respecto de las mismas aleaciones con grano grueso en medios salinos de NaCl y en algunos casos de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

En cuanto a los aceros inoxidable, se han investigado aleaciones de Fe-20%Cr procesadas por ECAP [37], [38], por molino de bolas de alta energía [39] o por laminación severa en frío sobre aceros inoxidable austeníticos [40], [41], y todos ellos han mostrado mejor pasivación tras obtener la microestructura de UFG. La alta estabilidad en pasivación de los aceros inoxidable ultrafinos y nanoestructurados se atribuye a la alta concentración de Cr en la superficie de la estructura nanocristalina lo cual, según Pan et al. [41], [42] está relacionado con el aumento de límites de grano de no equilibrio, que promueven la mejor difusión de los átomos de Cr. Por otro lado, según Gupta et al. [39], la abundancia en Cr y por lo tanto la pasivación, está relacionada con la disolución selectiva de Fe.

Es conocido que la obtención de materiales nanoestructurados puede realizarse por varias vías y esto también influye en los resultados de la corrosión. En muchos de los casos, se consiguen mejoras significativas en comparación a los materiales de grano grueso [43]. En otros casos, según se revisa por Gupta et al. [43], durante el tratamiento de atrición mecánica superficial (SMAT – *Surface mechanical attrition treatment*), se suelen introducir microgrietas e impurezas resultando en una inferior resistencia a la picadura. Sin embargo, escogiendo los parámetros apropiados y mediante procesos de recocido posteriores se puede mejorar la resistencia a la corrosión.

Con estas argumentaciones y tras los valores obtenidos en la presente investigación sobre el comportamiento general a la corrosión, se puede asegurar que los valores obtenidos para la muestra con grano grueso son comparables a los que se encuentran en la bibliografía. Por otro lado, la precipitación de fases secundarias en las muestras deformadas por HPT ha variado ligeramente la respuesta de las muestras en el medio salino empleado en el estudio en comparación al material sin deformación HPT. Así el alto contenido en sigma y nitruros de cromo influyen en el empeoramiento de la resistencia a la corrosión, pero gracias a la nanoestructuración, la estabilidad en pasivación se ve menos influenciada y esto se ha revelado en los valores obtenidos de los potenciales, relativamente altos, y las densidades de corrosión relativamente bajas. Estas demuestran ser incluso mejores que los aportados en algunos estudios sobre el mismo material en el mismo medio con estructura de grano grueso [29].

## 6.4. CONCLUSIONES

---

- El acero inoxidable superdúplex UNS S32750 severamente deformado por HPT con un tratamiento isotérmico posterior ha mostrado una incrementada precipitación de las fases secundarias intermetálicas y nitruros de cromo en comparación con la microestructura de las muestras sin procesar (sin deformar).
- La fase Sigma y los  $\text{Cr}_2\text{N}$  son los principales precipitados encontrados en la microestructura después de 1, 5, 10 giros de HPT, presentando similar tendencia y distribución homogénea, así como tamaño y morfología en las tres muestras.
- Se ha utilizado la técnica de difracción de electrones de precesión de barrido (SPED) para confirmar y finalmente determinar la distribución de orientación aleatoria de los precipitados.
- La fase sigma ha precipitado principalmente, pero no exclusivamente, en el punto triple de austenita/nitruro de cromo/austenita y austenita/austenita/austenita.
- Los resultados confirmaron que los nitruros de cromo parecen ser los sitios de nucleación preferentes para la fase sigma en las muestras con mayor deformación.
- Se ha encontrado que la relación cristalográfica entre austenita y los nitruros de cromo, al menos en la muestra MST5 corresponde con  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle_\gamma // \langle 0\ 0\ 0 \rangle_{\text{Cr}_2\text{N}}$ . y la relación de sigma con austenita en la muestra MST10 corresponde con  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle_\gamma // \langle 0\ 0\ 1 \rangle_\sigma$ .
- Se ha determinado que el comportamiento a la corrosión general no empeora excesivamente, mostrando una pasivación estable debido a la nanoestructuración del material.

## REFERENCIAS

---

- [1] R. Z. Valiev, V. Y. Gertsman, O. A. Kaibyshev and S. K. Khannanov, "Non-Equilibrium State and Recovery of Grain Boundary Structure," *Phys. status solidi*, vol. 77, no. 1, pp. 97–105, May 1983.
- [2] R. Z. Valiev, V. Y. Gertsman, and O. A. Kaibyshev, "Grain boundary structure and properties under external influences," *physica status solidi (a)*, vol. 97, no. 1. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 11–56, 16-Sep-1986.
- [3] J. W. Elmer, T. A. Palmer and E. D. Specht, "Direct observations of sigma phase formation in duplex stainless steels using In-situ synchrotron X-ray diffraction," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 3, pp. 464–475, Mar. 2007.
- [4] M. Martins and L. C. Casteletti, "Sigma phase morphologies in cast and aged super duplex stainless steel," *Mater. Charact.*, vol. 60, no. 8, pp. 792–795, 2009.
- [5] J. M. Shockley, D. J. Horton and K. J. Wahl, "Effect of aging of 2507 super duplex stainless steel on sliding tribocorrosion in chloride solution," *Wear*, vol. 380–381, pp. 251–259, 2017.
- [6] V. A. Hosseini, L. Karlsson, S. Wessman and N. Fuertes, "Effect of sigma phase morphology on the degradation of properties in a super duplex stainless steel," *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 6, 2018.
- [7] H. Mirzadeh, J. M. Cabrera, A. Najafzadeh and P. R. Calvillo, "EBSD study of a hot deformed austenitic stainless steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 538, pp. 236–245, Mar. 2012.
- [8] Astm, "ASTM G5 Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements," *Annu. B. ASTM Stand.*, pp. 1–8, 2014.
- [9] E. F. Rauch and L. Dupuy, "Rapid spot diffraction patterns identification through template matching," in *Archives of Metallurgy and Materials*, 2005, vol. 50, no. 1, pp. 87–99.
- [10] J. Y. Maetz, T. Douillard, S. Cazottes, C. Verdu and X. Kléber, "M23C6 carbides and Cr<sub>2</sub>N nitrides in aged duplex stainless steel: A SEM, TEM and FIB tomography investigation," *Micron*, vol. 84, pp. 43–53, 2016.
- [11] J. Moon, T. H. Lee, J. H. Shin and J. W. Lee, "Hot working behavior of a nitrogen-alloyed Fe-18Mn-18Cr-N austenitic stainless steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 594, pp. 302–308, 2014.
- [12] T. Zhou, Y. Xiong, X. Zha, Y. Yue, Y. Lu, T. He, F.-Z. R, E. Rani, H. Singh, J. Kömi, M. Huttula, W. Cao, "Hot-deformation-induced structural and mechanical properties of



- Ce-modified SAF 2507 super duplex stainless steel,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, no. 4, pp. 8379–8390, Jul. 2020.
- [13] Y. Han, Y. Zhang, H. Jing, Z. Gao, L. Xu, Z. Zhang and L. Zhao, “Microstructure and corrosion studies on sifferent zones of super duplex stainless steel UNS S32750 weldment,” *Front. Mater.*, vol. 7, p. 251, Sep. 2020.
- [14] Z. Z. Yuan, K. M. Chen, Q. X. Dai and X. N. Cheng, “Study on Cr 2 N - Phase Precipitation Along Intercrystalline of High Nitrogen Austenitic Steels,” *Heat Treat. Met.*, vol. 29, no. 3, pp. 37–40, 2004.
- [15] C.-C. Hsieh and W. Wu, “Overview of Intermetallic Sigma ( $\sigma$ ) Phase Precipitation in Stainless Steels,” *ISRN Metall.*, vol. 2012, pp. 1–16, Mar. 2012.
- [16] N. Llorca-Isern, H. López-Luque, I. López-Jiménez, and M. V. Biezma, “Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels,” *Mater. Charact.*, vol. 112, pp. 20–29, Feb. 2016.
- [17] E. A. Melo and R. Magnabosco, “Influence of the Heterogeneous Nucleation Sites on the Kinetics of Intermetallic Phase Formation in Aged Duplex Stainless Steel,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 11, pp. 5273–5284, 2017.
- [18] J. O. Nilsson and A. Wilson, “Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 7, pp. 545–554, 1993.
- [19] K. M. Lee, H. Cho, and D. C. Choi, “Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of  $\delta/\gamma$  interface boundary and growth of austenite,” *J. Alloys Compd.*, vol. 285, no. 1-2 Complete, pp. 156–161, Jun. 1999.
- [20] I. Calliari, M. Breda, C. Gennari, L. Pezzato, M. Pellizzari, and A. Zambon, “Investigation on solid-state phase transformations in a 2510 duplex stainless steel grade,” *Metals (Basel)*, vol. 10, no. 7, pp. 1–12, Jul. 2020.
- [21] M. Pohl, O. Storz and T. Glogowski, “Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel,” *Mater. Charact.*, vol. 58, no. 1, pp. 65–71, 2007.
- [22] A. J. Ramirez, J. C. Lippold, and S. D. Brandi, “The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 34 A, no. 8, pp. 1575–1597, 2003.
- [23] G. Argandona, M. V. Biezma, J. M. Berrueta, C. Berlanga, and A. Ruiz, “Detection of Secondary Phases in UNS S32760 Superduplex Stainless Steel by Destructive and Non-destructive Techniques,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 25, no. 12, pp. 5269–5279, Dec. 2016.
- [24] A. J. Ramirez, J. C. Lippold, and S. D. Brandi, “The relationship between chromium

- nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 34, no. 8, pp. 1575–1597, Aug. 2003.
- [25] T. H. Lee, S. J. Kim, and S. Takaki, "Time-temperature-precipitation characteristics of high-nitrogen austenitic Fe-18Cr-18Mn-2Mo-0.9N steel," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 37, no. 12, pp. 3445–3454, Dec. 2006.
- [26] S. Nenno, M. Tagaya, and Z. Nishiyama, "Orientation Relationships between Gamma (f.c.c.) and Sigma Phases in an Iron-Chromium-Nickel Alloy," *Trans. Japan Inst. Met.*, vol. 3, no. 2, pp. 82–93, 1962.
- [27] T. H. O. Lee, S. J. Kim, and Y. C. Jung, "Crystallographic details of precipitates in Fe-22Cr-21Ni-6Mo-(N) superaustenitic stainless steels aged at 900 °C," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 31, no. 7, pp. 1713–1723, 2000.
- [28] L. Pezzato, M. Lago, K. Brunelli, M. Breda, and I. Calliari, "Effect of the Heat Treatment on the Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steels," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 27, no. 8, pp. 3859–3868, 2018.
- [29] Y. H. Yang, B. Yan, J. Wang, and J. L. Yin, "The influence of solution treatment temperature on microstructure and corrosion behavior of high temperature ageing in 25% Cr duplex stainless steel," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 36, pp. 8870–8879, Sep. 2011.
- [30] H. Miyamoto, "Corrosion of ultrafine grained materials by severe plastic deformation, an overview," *Mater. Trans.*, vol. 57, no. 5, pp. 559–572, 2016.
- [31] A. Korchef and A. Kahoul, "Corrosion Behavior of Commercial Aluminum Alloy Processed by Equal Channel Angular Pressing," *Int. J. Corros.*, vol. 2013, pp. 1–11, 2013.
- [32] A. Vinogradov, T. Mimaki, S. Hashimoto, and R. Valiev, "On the corrosion behaviour of ultra-fine grain copper," *Scr. Mater.*, vol. 41, no. 3, pp. 319–326, Jul. 1999.
- [33] A. Fattah-Alhosseini and O. Imantalab, "Effect of accumulative roll bonding process on the electrochemical behavior of pure copper," *J. Alloys Compd.*, vol. 632, pp. 48–52, May 2015.
- [34] M. Nie, C. T. Wang, M. Qu, N. Gao, J. A. Wharton, and T. G. Langdon, "The corrosion behaviour of commercial purity titanium processed by high-pressure torsion," *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 7, pp. 2824–2831, Apr. 2014.
- [35] H. S. Kim and W. J. Kim, "Annealing effects on the corrosion resistance of ultrafine-grained pure titanium," *Corros. Sci.*, vol. 89, no. C, pp. 331–337, Dec. 2014.
- [36] M. Hoseini, A. Shahryari, S. Omanovic, and J. A. Szpunar, "Comparative effect of grain size and texture on the corrosion behaviour of commercially pure titanium

processed by equal channel angular pressing,” *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 12, pp. 3064–3067, Dec. 2009.

- [37] M. Rifai, H. Miyamoto, and H. Fujiwara, “Effects of Strain Energy and Grain Size on Corrosion Resistance of Ultrafine Grained Fe-20%Cr Steels with Extremely low C and N Fabricated by ECAP,” *Int. J. Corros.*, vol. 2015, pp. 1–9, Jan. 2015.
- [38] R. K. S. Raman, R. K. Gupta, and C. C. Koch, “Resistance of nanocrystalline vis-a-vis microcrystalline Fe-Cr alloys to environmental degradation and challenges to their synthesis,” *Philos. Mag.*, vol. 90, no. 23, pp. 3233–3260, Aug. 2010.
- [39] R. K. Gupta, R. K. Singh Raman, and C. C. Koch, “Electrochemical characteristics of nano and microcrystalline Fe-Cr alloys,” *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 16, pp. 6118–6124, Aug. 2012.
- [40] S. G. Wang, M. Sun, and K. Long, “The enhanced even and pitting corrosion resistances of bulk nanocrystalline steel in HCl solution,” *Steel Res. Int.*, vol. 83, no. 8, pp. 800–807, Aug. 2012.
- [41] C. Pan, L. Liu, Y. Li, S. Wang, and F. Wang, “Passive film growth mechanism of nanocrystalline 304 stainless steel prepared by magnetron sputtering and deep rolling techniques,” *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 22, pp. 7740–7748, Sep. 2011.
- [42] C. Pan, L. Liu, Y. Li, B. Zhang, and F. Wang, “The Electrochemical Corrosion Behavior of Nanocrystalline 304 Stainless Steel Prepared by Magnetron Sputtering,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 11, pp. C453–C460, Aug. 2012.
- [43] R. K. Gupta and N. Birbilis, “The influence of nanocrystalline structure and processing route on corrosion of stainless steel: A review,” *Corrosion Science*, vol. 92. Elsevier Ltd, pp. 1–15, 01-Mar-2015.

**SECCIÓN 7. INFLUENCIA DE LOS PROCESOS  
TERMOQUÍMICOS SOBRE LA PRECIPITACIÓN DE FASES EN  
EL ACERO INOXIDABLE DÚPLEX Y SUPERDÚPLEX**

---



# CONTENIDO

---

<b>7.1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>215</b>
<b>7.2. RESULTADOS</b> .....	<b>216</b>
7.2.1. Proceso de Nitruración .....	216
7.2.1.1. Caracterización de la microestructura por FE-SEM .....	217
7.2.1.1.1. <i>Tratamiento isotérmico</i> .....	224
7.2.1.2. Análisis de la dureza .....	227
7.2.2. Proceso de Cementación .....	229
7.2.2.1. Caracterización de la microestructura por FE-SEM .....	229
7.2.2.1.1. <i>Tratamiento isotérmico</i> .....	232
7.2.2.1.1.1. <i>Caracterización de la microestructura por FE-SEM</i> .....	232
7.2.3. Comportamiento a corrosión .....	237
7.2.3.1. Ensayos potenciodinámicos .....	237
<b>7.3. DISCUSIÓN</b> .....	<b>241</b>
7.3.1. Proceso de Nitruración gaseosa .....	241
7.3.2. Proceso de Cementación por plasma .....	244
<b>7.4. CONCLUSIONES</b> .....	<b>246</b>
<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>247</b>



## 7.1. INTRODUCCIÓN

---

Los aceros inoxidable dúplex se caracterizan por su alta resistencia mecánica combinada con una buena tenacidad y elevada resistencia a la corrosión, lo que es una de las principales razones para ser utilizados en muchos ambientes industriales y aplicaciones diversas [1]–[3]. Aun así, algunas aplicaciones específicas requieren resistencias mecánicas mucho más altas junto con una resistencia a la abrasión.

Tradicionalmente estos tratamientos termoquímicos realizados en aceros inoxidable suponían una pérdida de resistencia a la corrosión ya que tanto el nitrógeno como el carbono reaccionan con el cromo para formar nitruros y carburos, respectivamente, inutilizando el cromo de la solución sólida, lo que se conoce como sensibilización para la formación de carburos, llegándose a considerar una práctica inadecuada o un compromiso entre las propiedades de resistencia a la corrosión y su efecto sobre las propiedades tribológicas. Sin embargo, los procesos desarrollados recientemente no contribuyen a la pérdida de resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable ya que se realizan a temperatura inferior permitiendo una difusión intersticial del carbono a través de la red metálica [4]. En este sentido, debido a la demanda de la mejora de las propiedades tribológicas de estos aceros junto con la mejora de las propiedades mecánicas, se han desarrollado distintos tratamientos térmicos superficiales con este doble objetivo. Los tratamientos de nitruración, carburación (conocido como cementación) o la combinación de estos dos, denominados nitrocarburación o carbonitruración dependiendo del contenido de gas en la atmósfera son algunos ejemplos de este tipo de tratamientos.

La nitruración y la carburación son procesos termoquímicos que consisten en la disolución del gas de nitrógeno, carbono o los dos, respectivamente, y su difusión a través de la superficie hacia el interior del material de estudio hasta una cierta profundidad determinada por las condiciones del proceso, pero nunca con el objetivo de alcanzar al núcleo del material. La profundidad de la difusión o lo que sería la capa de nitruración/carburación o nitrocarburación (carbonitruración) es un parámetro dependiente de las condiciones de trabajo. Es decir, depende del tipo de proceso, ya que este puede ser por gases o bajo plasma, por consiguiente, depende de la



temperatura del proceso, de la concentración del gas, del tiempo del ciclo y del material bajo estudio.

Además del propio efecto sobre la resistencia superficial del material con estos tratamientos, en esta investigación se pretende estudiar el aspecto relacionado con la presencia de nitrógeno o carbono en el material de estudio. En esta sección pues se presentan resultados tras la aplicación de un proceso de nitruración y otro de carburación con el fin de observar la influencia de estos procesos termoquímicos sobre la evolución de la microestructura, concretamente sobre la precipitación de las fases secundarias.

## 7.2. RESULTADOS

---

### 7.2.1. Proceso de Nitruración

El proceso de nitruración llevado a cabo en este apartado ha sido realizado en atmósfera gaseosa durante 10 horas a una temperatura de 520°C seguido de un temple, tal y como se ha explicado más detalladamente en la Sección 4.

El objetivo principal de este tratamiento termoquímico superficial es modificar las propiedades superficiales del material mediante la difusión de átomos de nitrógeno en la superficie y hasta una profundidad determinada sin cambiar las propiedades del núcleo del material. Se trata de la formación de nitruros metálicos, generalmente nitruros de cromo que proporcionan la dureza y resistencia a la abrasión de la superficie tratada. En muchas ocasiones también mejoran las propiedades de resistencia a la corrosión del material, según las condiciones y parámetros de trabajo durante el proceso. Son numerosos los estudios que se han publicado durante las últimas décadas en las que se reportan resultados sobre diferentes procesos de nitruración, por ejemplo gaseosos y de plasma a diferentes temperaturas [5]–[9] y las mejoras en las propiedades tribológicas que han conllevado [10]–[12].

Para realizar este estudio sobre el proceso de nitruración aplicado a los aceros inoxidables dúplex, se ha querido observar la influencia de este tratamiento sobre la precipitación de fases secundarias. Así la difusión de nitrógeno hacia la microestructura del material y la formación de los nitruros de cromo superficialmente, puede influenciar la formación de las fases sigma y chi en el acero. En este apartado

se analizará la microestructura del acero inoxidable dúplex, UNS S32250 y superdúplex UNS S32750 tras una nitruración gaseosa (siendo la nomenclatura de las muestras MDN y MSN, respectivamente), mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM). Además, se analizarán las mismas muestras, aplicando el tratamiento isotérmico posteriormente a la nitruración, (siendo la nomenclatura de las muestras MDNT y MSNT, respectivamente).

#### *7.2.1.1. Caracterización de la microestructura por FE-SEM*

En la Figura 7. 1 (a)-(h) se muestra la microestructura del acero inoxidable dúplex después de la nitruración (MDN) mediante el detector de electrones retrodispersados del microscopio electrónico de barrido. Se puede apreciar claramente la capa superficial nitrurada con un espesor medio de  $\sim 20\mu\text{m}$  (Figura 7. 1 (a)), con un aspecto más oscuro respecto al material base debido a la capa nitrurada conseguida. La micrografía a mayores aumentos de la capa nitrurada en la Figura 7. 1 (b) muestra la presencia de una fase más brillante en los límites de fase de austenita y ferrita (marcada con una flecha blanca). Esta fase está asociada a la fase intermetálica chi debido al aumento en Mo como se puede observar en los correspondientes espectros EDS. Asimismo, se pueden apreciar unos puntos negros asociados a nitruro de cromo,  $\text{Cr}_2\text{N}$ , que aparentemente están distribuidos en la fase de la austenita nitrurada (también llamada austenita expandida). Observando la microestructura más allá de la superficie, en el núcleo no se detecta la presencia de fases intermetálicas, excepto los nitruros de cromo homogéneamente repartidos o concentrados entre los límites de grano austenita/ferrita formando líneas de conexión entre los granos austeníticos (señalado con flecha negra en la Figura 7. 1 (b) y en Figura 7. 1 (c) como  $\text{Cr}_2\text{N}$ ). En la zona entre la capa y el núcleo en la Figura 7. 1 (d) se puede ver una disminución progresiva de la concentración del nitrógeno a medida que se profundiza hacia el interior de la microestructura (zonas marcadas como punto 1 y 2, respectivamente, los EDS de los cuales se observan en la Figura 7. 1 (e) y (f)). Se destaca la apariencia de los granos austeníticos en la zona cercana del núcleo de la microestructura, pues se observan zonas en los límites de grano de menor concentración en Ni (marcadas como punto 4 a diferencia del punto 3), según se indica en el EDS (Figura 7. 1 (h)), debido a la difusión de elementos en esta zona.

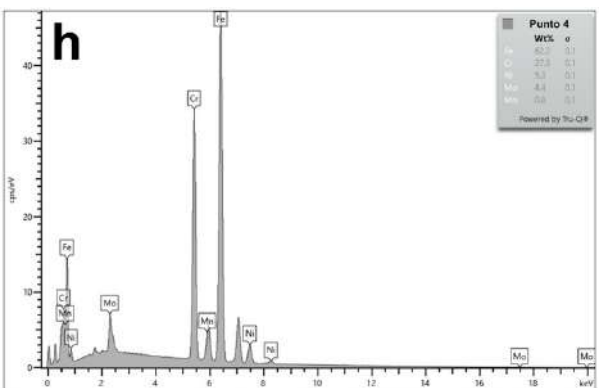
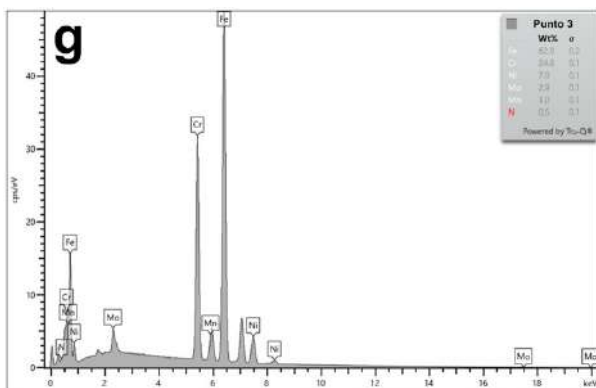
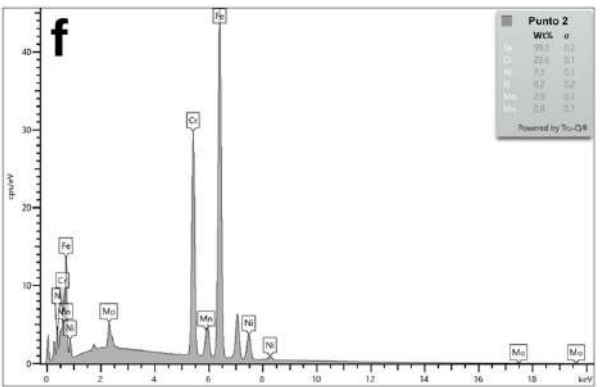
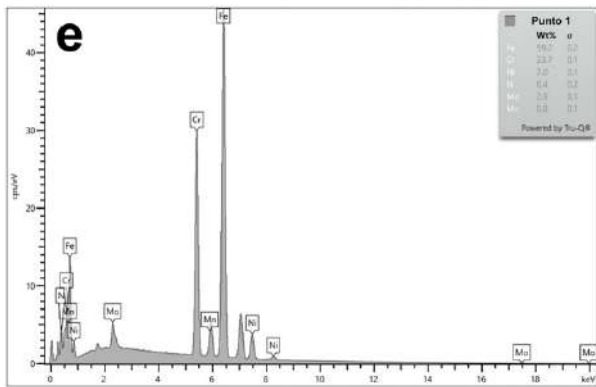
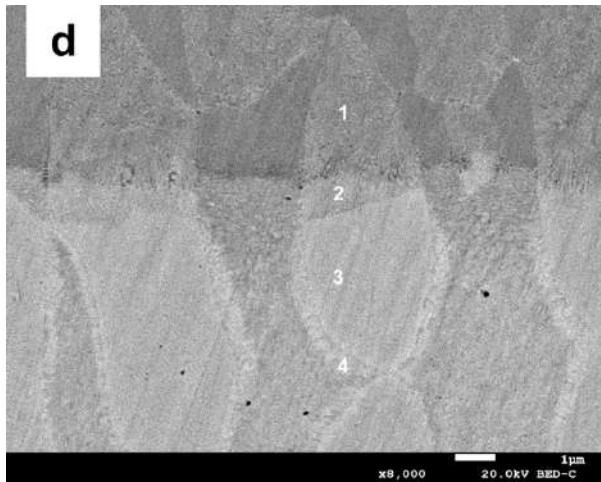
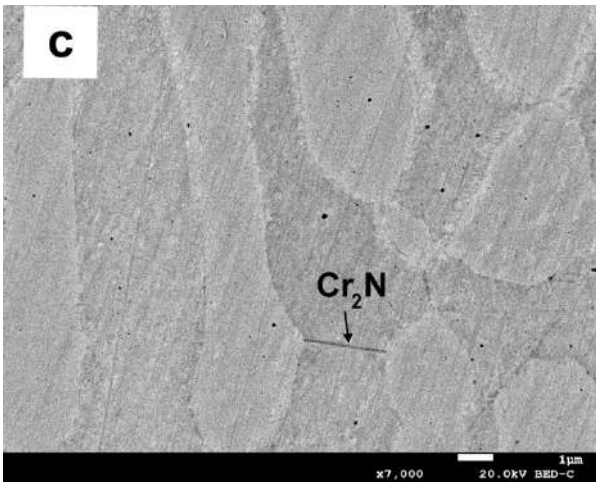
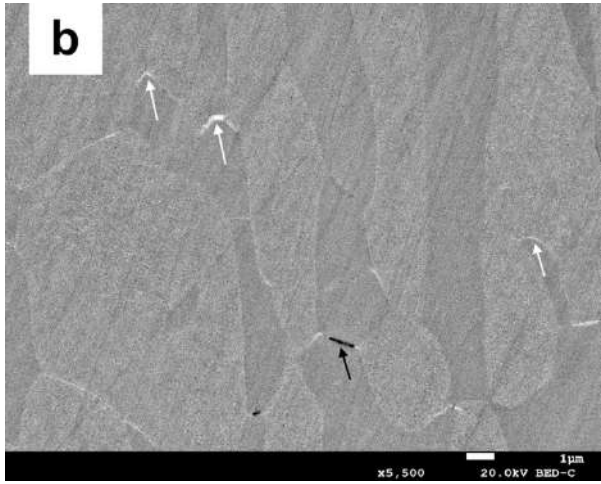
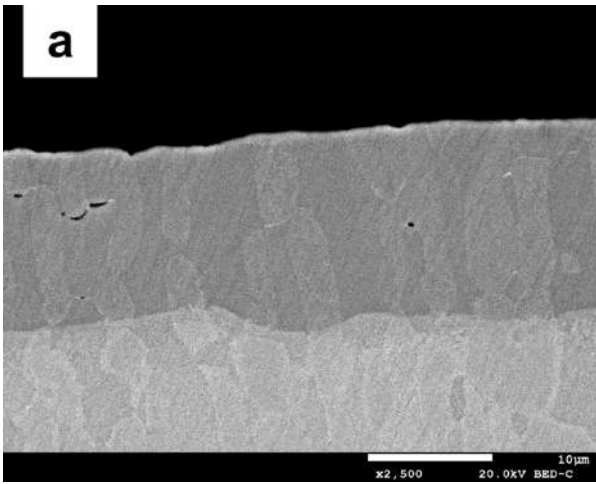
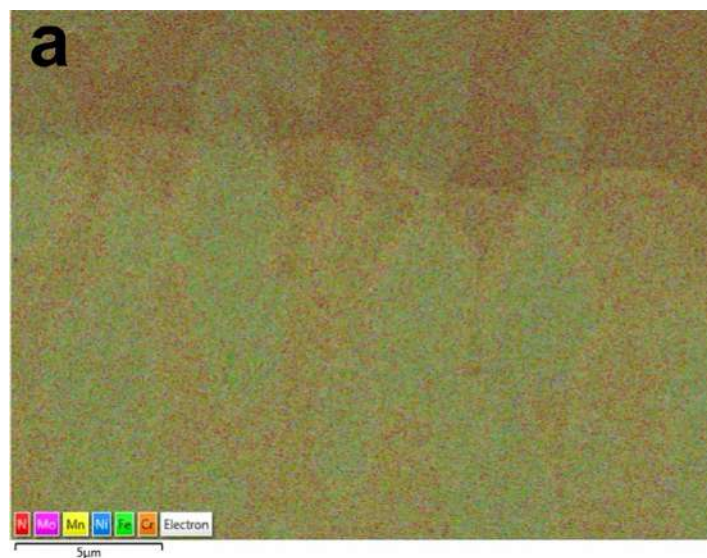


Figura 7. 1. Micrografías de microscopía electrónica de electrones retrodispersados (BSE) y espectros EDS de la muestra MDN. (a) Capa nitrurada en sección transversal; (b) zona de la capa de mayores aumentos marcando la presencia de fase chi entre los límites de fase y concentración de nitruros de cromo; (c) zona del núcleo marcando la presencia de nitruros de cromo heterogéneamente repartidos y concentrándose en línea de conexión entre granos austeníticos y (d) zona de difusión entre la capa y el interior de la microestructura indicando diferentes puntos, los cuales se analizan en: (e) Punto 1 correspondiente a  $\gamma_N$ , (f) Punto 2 correspondiente a zona de difusión, (g) Punto 3 correspondiente a  $\gamma$  y (h) Punto 4, zona de menor concentración en Ni.

Para poder apreciar mejor la distribución de los elementos en la capa superficial, en la zona intermedia entre la capa de difusión y el núcleo de la muestra nitrurada, se han realizado análisis de distribución de elementos mediante EDS, en los que se puede observar mejor la variación de concentración de los principales elementos químicos de la composición a lo largo de la superficie y profundidad.





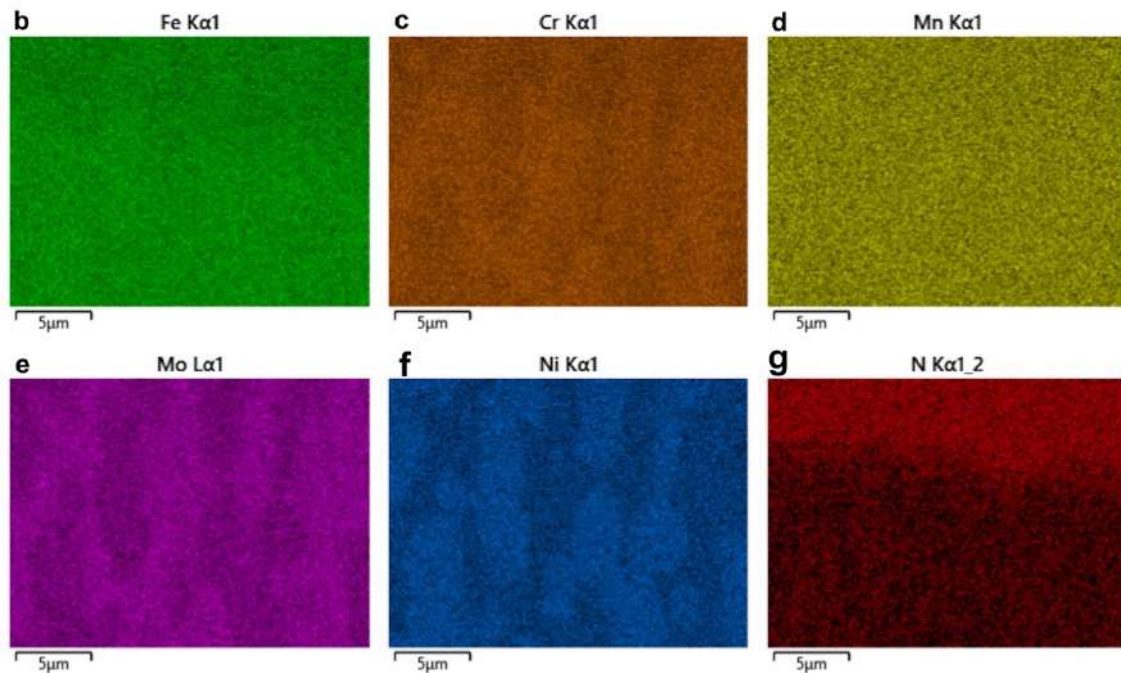
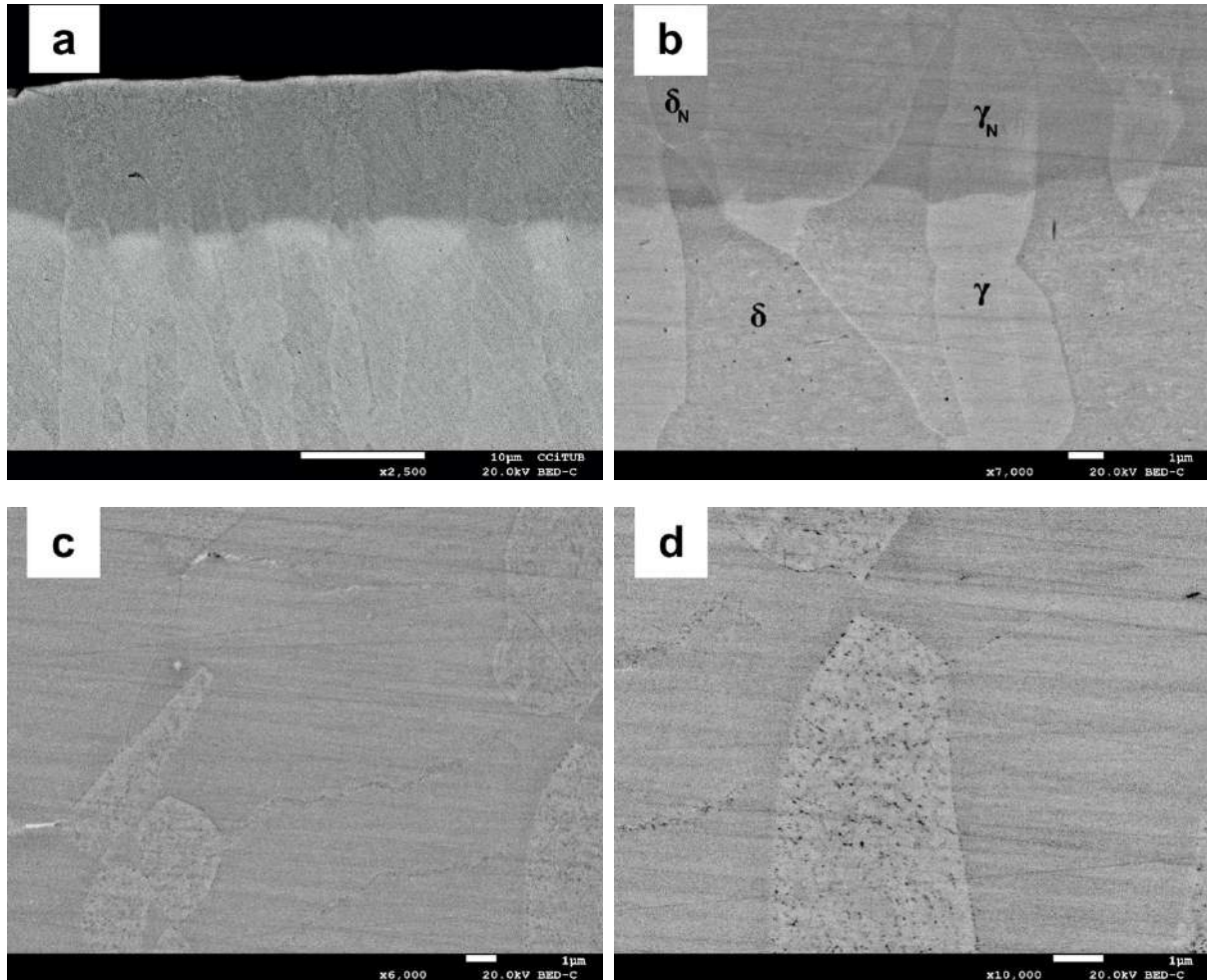


Figura 7. 2. Análisis EDS de la muestra MDN; (a) Mapa de la distribución de elementos conjunto de la zona escaneada y distribución de los elementos de (b) Fe, (c) Cr, (d) Mn, (e) Mo, (f) Ni y (g) N a lo largo de la zona escaneada.

En la Figura 7. 2 (a) se observa el mapa general de la zona escaneada y en (b)-(g) los elementos químicos principales de la composición – (b) hierro (Fe), (c) cromo (Cr), (d) manganeso (Mn), (e) nitrógeno (N), (f) molibdeno (Mo) y (g) níquel (Ni). Se puede observar parte de la zona de difusión y la microestructura del material base. Asimismo, se aprecia la concentración del nitrógeno en la capa nitrurada y una zona de difusión en la que se observa menor concentración disminuyendo con la profundidad de la microestructura. En cuanto al cromo, éste se observa a lo largo de toda el área escaneada, apreciando una mayor concentración en la capa nitrurada. Mediante la diferencia de concentración entre Mo y Ni se pueden distinguir las fases austenita y ferrita.

Por otro lado, la microestructura de la muestra del acero inoxidable superdúplex (MSN) presenta un aspecto muy similar a la del acero inoxidable dúplex (MDN). En el primer caso, la capa nitrurada obtenida presenta una profundidad menor, siendo esta de  $\sim 11\mu\text{m}$ , observándose en la Figura 7. 3 (a). La presencia de nitruros de cromo se puede observar en la capa y en el interior del material, siendo estos distribuidos en abundancia en la fase austenítica y en los límites de fase austenita/ferrita (Figura 7. 3 (c) y (d)). Además, se puede apreciar la precipitación de

fase más brillante en menor abundancia en medio de la fase ferrítica, correspondiente a la fase intermetálica chi, Figura 7. 3 (b) y (c). En los espectros de EDS en la Figura 7. 3 (e)-(h) se puede apreciar la diferencia entre las fases de ferrita y austenita nitruradas ( $\delta_N$ ,  $\gamma_N$ ) y las mismas del material base ( $\delta$ ,  $\gamma$ ) señaladas en Figura 7. 3 (b), mediante los análisis químicos realizados.



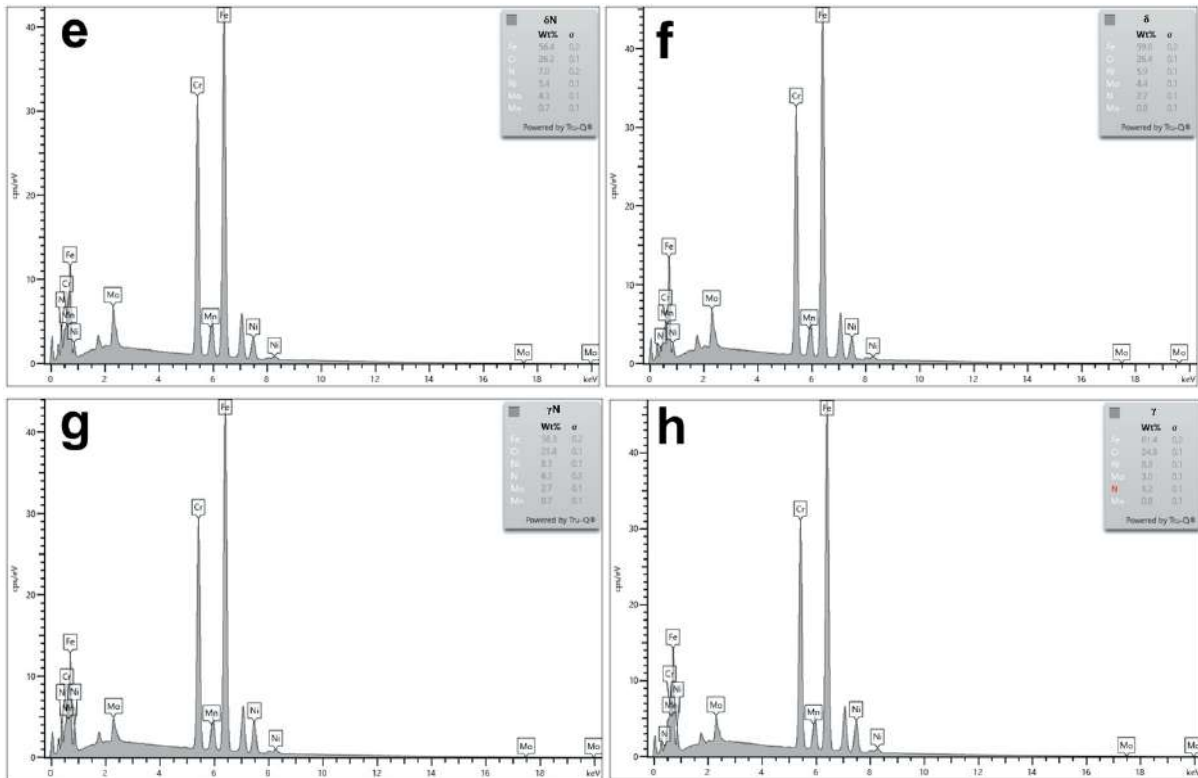


Figura 7. 3. Micrografías de microscopía electrónica de electrones retrodispersados (BSE) y espectros EDS de la muestra MSN. (a) Capa nitrurada en sección transversal; (b) zona intermedia entre la capa y el material base indicando las fases austenita ( $\gamma$ ) y ferrita ( $\delta$ ); (c) y (d) zonas de mayores aumentos del núcleo de la microestructura donde se aprecia la concentración de nitruros de cromo en grano austenítico y entre límites de fase; (e)-(g) espectros EDS de las fases  $\delta_N$ ,  $\delta$ ,  $\gamma_N$  y  $\gamma$ , respectivamente, marcadas en (b).

Un análisis de la distribución composicional realizado sobre un área seleccionada de la MSN mediante EDS se muestra en la Figura 7. 4. Se aprecia la concentración del nitrógeno en la capa superficial hasta una cierta profundidad, así como la mayor concentración de hierro y cromo en el material base. Se distinguen perfectamente la zona de profundidad y la parte del material base sin la presencia de la interfase de difusión entre las dos partes como se había podido observar anteriormente en la muestra MDN de la Figura 7. 3.

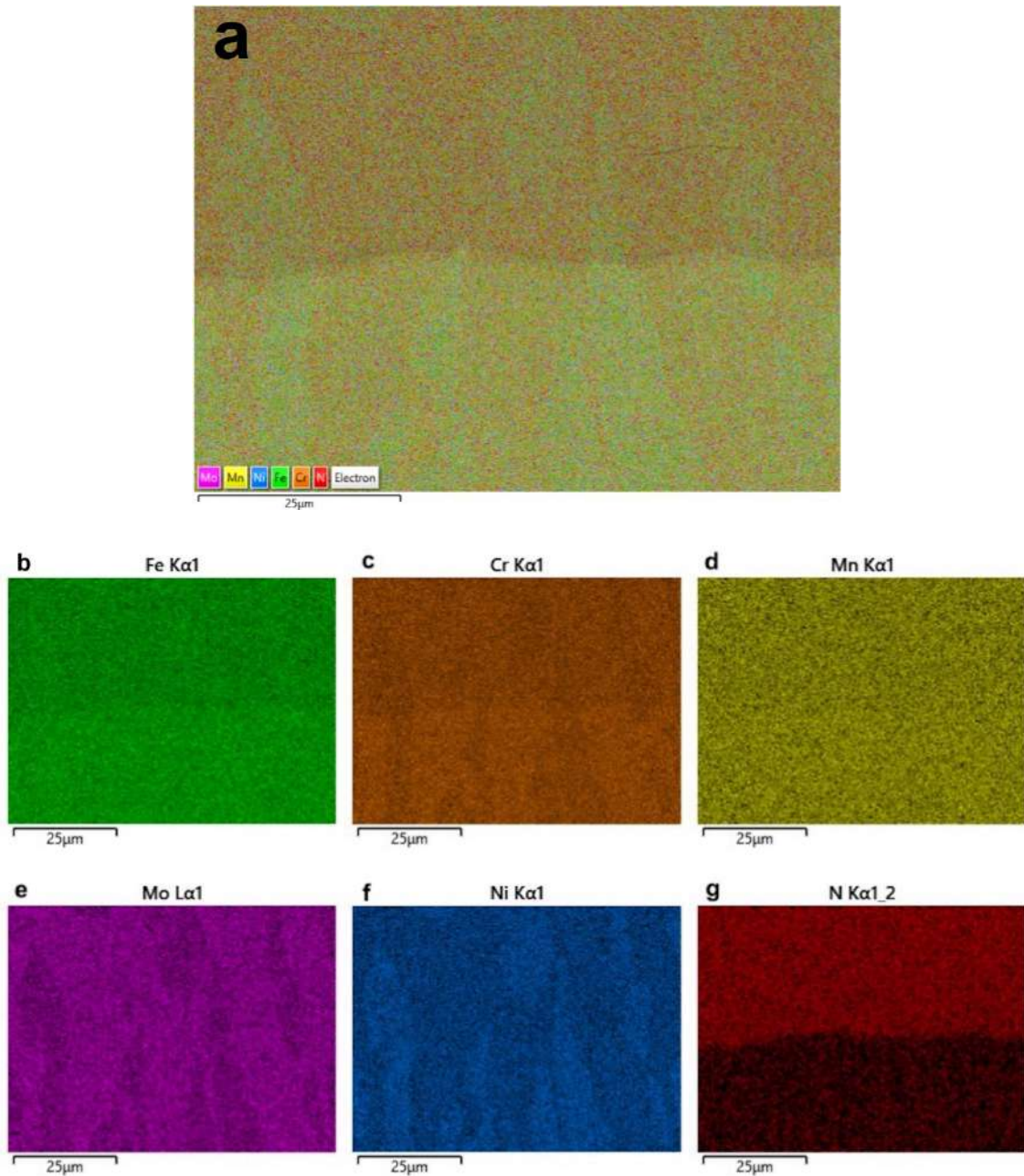


Figura 7. 4. Análisis EDS de la muestra MSN; (a) Mapa de distribución de elementos conjunto de la zona escaneada y distribución de los elementos en (b) Fe, (c) Cr, (d) Mn, (e) Mo, (f) Ni y (g) N a lo largo de la zona escaneada.

El tratamiento de nitruración gaseosa llevado a cabo al acero inoxidable dúplex y superdúplex ha mostrado la formación de nitruros de cromo distribuidos heterogéneamente en la fase de ferrita en la superficie y en el material base y muy homogéneamente repartidos en la fase austenítica del acero inoxidable superdúplex.



#### *7.2.1.1.1. Tratamiento isotérmico*

Después del proceso termoquímico de nitruración, las muestras se han tratado isotérmicamente durante tres minutos a 830°C para ver el efecto del mismo tratamiento térmico aplicado a las muestras en las secciones anteriores. Las micrografías de la microestructura de la muestra MDNT se muestran en la Figura 7. 5 (a)-(d). En la micrografía de la Figura 7. 5 (a) se puede observar que en la microestructura no ha habido grandes cambios respecto a la de la micrografía (a) de la Figura 7. 2, se puede vislumbrar la presencia de una fase con aspecto más brillante, lo que se puede interpretar como la precipitación de fase secundaria en los límites de grano dentro de la capa nitrurada. Observando una zona en la superficie a más aumentos, la Figura 7. 5 (b), se puede ver que, efectivamente, entre los límites de grano de austenita/austenita y austenita/ferrita ha precipitado la fase chi en mayor cantidad que la muestra nitrurada de la Figura 7. 2. La precipitación de nitruros metálicos entre los límites de grano de ferrita/ferrita, heterogéneamente, también ha aumentado. En cuanto a la microestructura por debajo de capa superficial, se aprecia también la misma tendencia, con la precipitación de fase intermetálica chi (la Figura 7. 5 (c)). En la zona entre la capa y el material interior se observa una morfología similar de los granos y la zona de difusión a la de las micrografías anteriores de la misma muestra previa al tratamiento isotérmico aplicado, Figura 7. 2 (d).

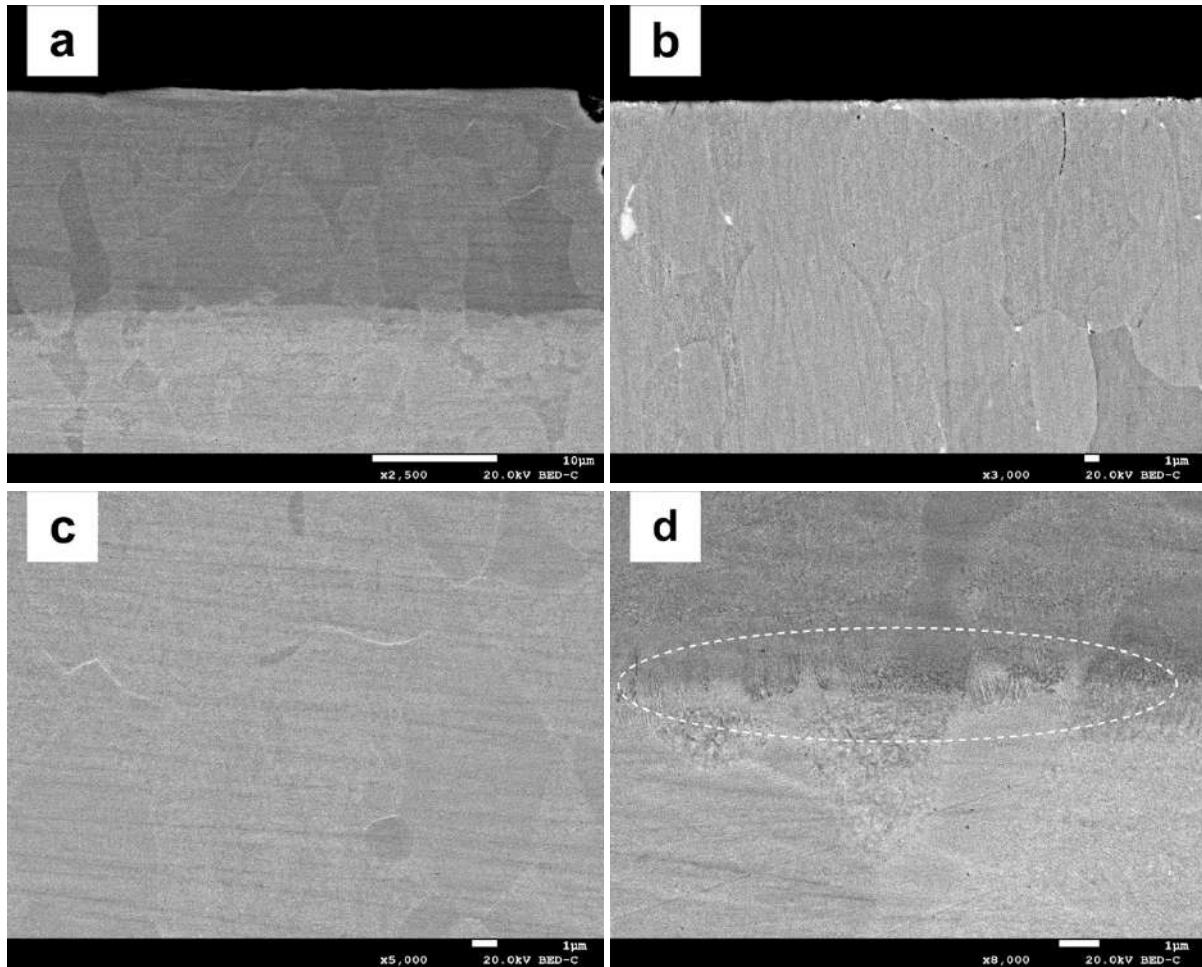


Figura 7. 5. Micrografías de microscopía electrónica de electrones retrodispersados (BSE) de la muestra MDNT (a)-(b) Superficie nitrurada a menor y mayores aumentos; (c) zona de difusión y (d) zona del interior de la muestra en la que se observa una zona con aspecto irregular dentro de la marca discontinua.

En todo proceso de nitruración, especialmente en los de baja temperatura, la incorporación de nitrógeno en la red metálica en posiciones intersticiales genera tensión en la red cristalina (dando lugar a su vez al endurecimiento del sistema). En la micrografía de la Figura 7. 5 (d) se puede intuir esa tensión en la zona marcada con círculo discontinuo.

Observando las micrografías de la muestra MSNT, se puede apreciar en la Figura 7. 6 (a)-(d) que la precipitación de fases secundarias se ha incrementado con respecto a la muestra MSN de la Figura 7. 3. Superficialmente, se aprecia en la Figura 7. 6 (a) y (b), la fase sigma entre los límites de grano de austenita/ferrita con una morfología de precipitación de tipo bloque, así como la precipitación de fase chi, en menor cantidad respecto a la de sigma, entre los límites de grano austenita/austenita.

En el material base, por debajo de la superficie nitrurada se puede ver el mismo aspecto de nitruros metálicos y fase chi (Figura 7. 6 (c)). La morfología de la fase sigma en bloque en los límites de grano ferrita/austenita también se observa en el material base, tal y como se puede ver en la Figura 7. 6 (d).

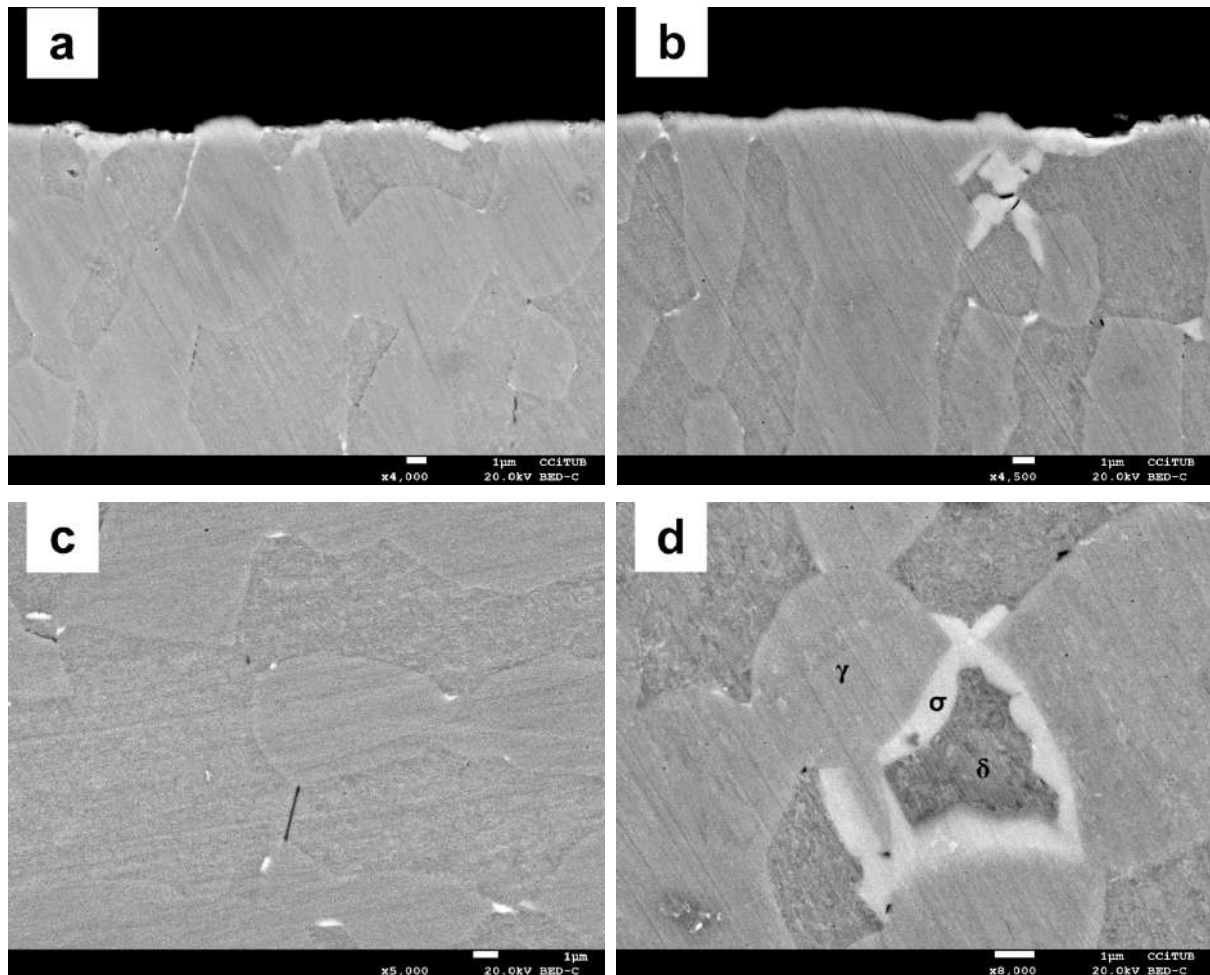


Figura 7. 6. Micrografías de microscopía electrónica de electrones retrodispersados (BSE) de la muestra MSNT (a)-(b) Superficie nitrurada a menor y mayores aumentos; (c) zona de difusión y (d) zona del interior no nitrurada de la muestra.

En vista a los resultados analizados, se considera que el tratamiento isotérmico aplicado posteriormente a la nitruración ha promovido la precipitación de fases intermetálicas como la fase chi. La precipitación de la fase sigma, observada en la microestructura del acero inoxidable superdúplex (MSNT) también se debe a la composición del material, especialmente el mayor porcentaje en Cr y Mo en comparación a la composición de la aleación del acero inoxidable dúplex, y, como

consecuencia del tratamiento térmico, se ve favorecida la formación de sigma. Este hecho también se ha observado en las muestras del mismo material sin ser tratadas superficialmente, cuyo análisis queda recogido en la sección 5 de esta memoria.

### 7.2.1.2. Análisis de la dureza

Se ha medido la dureza de las muestras en sección transversal para comprobar la formación de la capa y en consecuencia la mejora de la resistencia obtenida después del proceso de nitruración llevado a cabo en las dos muestras, MDN y MSN. Los valores mínimos y máximos de HV0.3 y espesores medios de las capas nitruradas se resumen en la Tabla 7. 1.

Tabla 7. 1. Dureza HV0,3 (valores de rango máximo y mínimo) y espesor medio de las capas de nitruro en las dos muestras después del tratamiento de nitruración.

<b>Material</b>	<b>HV0,3</b>	<b>Espesor de la capa nitrurada</b>
Dúplex UNS S32205 (MDN)	1263 ÷ 1329	$23,5 \pm 3,00 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}$
Superdúplex UNS S32750 (MSN)	1263 ÷ 1393	$13,7 \pm 6,00 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}$

En la Figura 7. 7 se representa la dureza tanto de la capa como del material base en sección transversal a lo largo de una profundidad de 70  $\mu\text{m}$ . Se observa una diferencia entre los valores de la capa y el material base, siendo la capa nitrurada alrededor de cinco veces más dura.

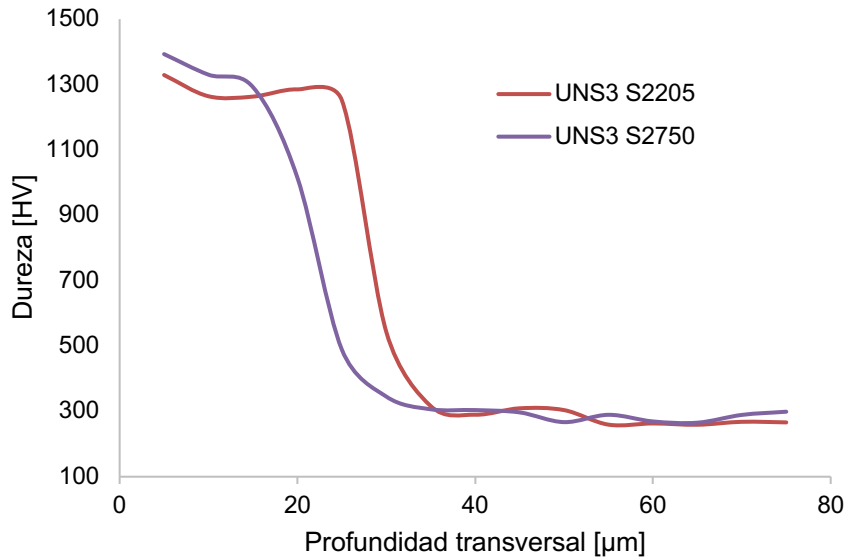


Figura 7. 7. Representación gráfica de la variación de la dureza HV a lo largo de la profundidad en sección transversal [μm] de los dos materiales nitrurados, UNS3 S2205 (MDN) y UNS3 S2750 (MSN).

Se ha obtenido diferente espesor de la capa de nitruro formada en las dos muestras lo que se puede asociar principalmente a la distinta composición de los dos aceros inoxidable. Por ejemplo, la muestra MDN ha mostrado casi el doble del grosor que la muestra MSN. Sin embargo, ambas muestras finalmente han presentado valores de dureza similares debido a la buena estructura de la capa nitrurada superficialmente. Debido a la mayor cantidad de cromo en el acero inoxidable superdúplex en comparación con la composición del acero inoxidable dúplex, los nitruros de cromo han tenido mayor tendencia a formarse. También se observa que la penetración de nitrógeno es significativamente superior para MDN. Las fases secundarias, principalmente la fase chi, ya se había formado en poca cantidad después del proceso de nitruración, debido a la larga duración del tratamiento. Después del tratamiento isotérmico de corto tiempo aplicado posteriormente, se ha observado mayor precipitación de la fase chi, así como la precipitación de fase sigma la muestra MSNT. Tal comportamiento no solo podría deberse a la temperatura, sino que puede considerarse que la ferrita y la austenita con alto contenido en nitrógeno ayudan a inducir su formación, incluso a temperaturas de 520°C. La cinética de nucleación y crecimiento podría estar influenciada por la historia del proceso de formación previo de la muestra relacionada con la textura y anisotropía desarrollada en cada caso, como por ejemplo la laminación en caliente de la muestra del dúplex

(MD) y la laminación en caliente del material superdúplex en forma tubular (MS). Además, tal como se ha visto, los nitruros de cromo actúan como un sitio favorable para la nucleación de la fase chi.

### 7.2.2. Proceso de Cementación

En este apartado se presentan los resultados del tratamiento termoquímico superficial de carburación, también llamado cementación, realizado mediante el proceso de carburación por plasma en atmósfera de carbono de 1,2% en peso a 925°C durante 10 h, detallado en la Sección 4. El enfriamiento ha sido en aceite desde 820°C con un tratamiento posterior de recocido. Con este tratamiento no se pretendía lograr aumento de dureza, sino observar la precipitación de fases secundarias después de la introducción de carbono en atmósfera controlada.

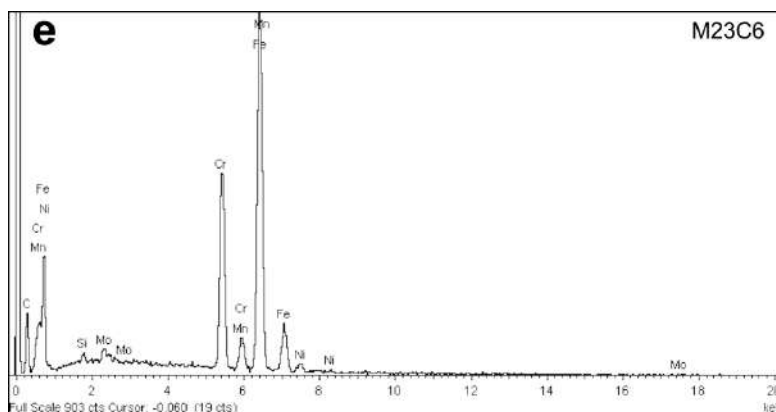
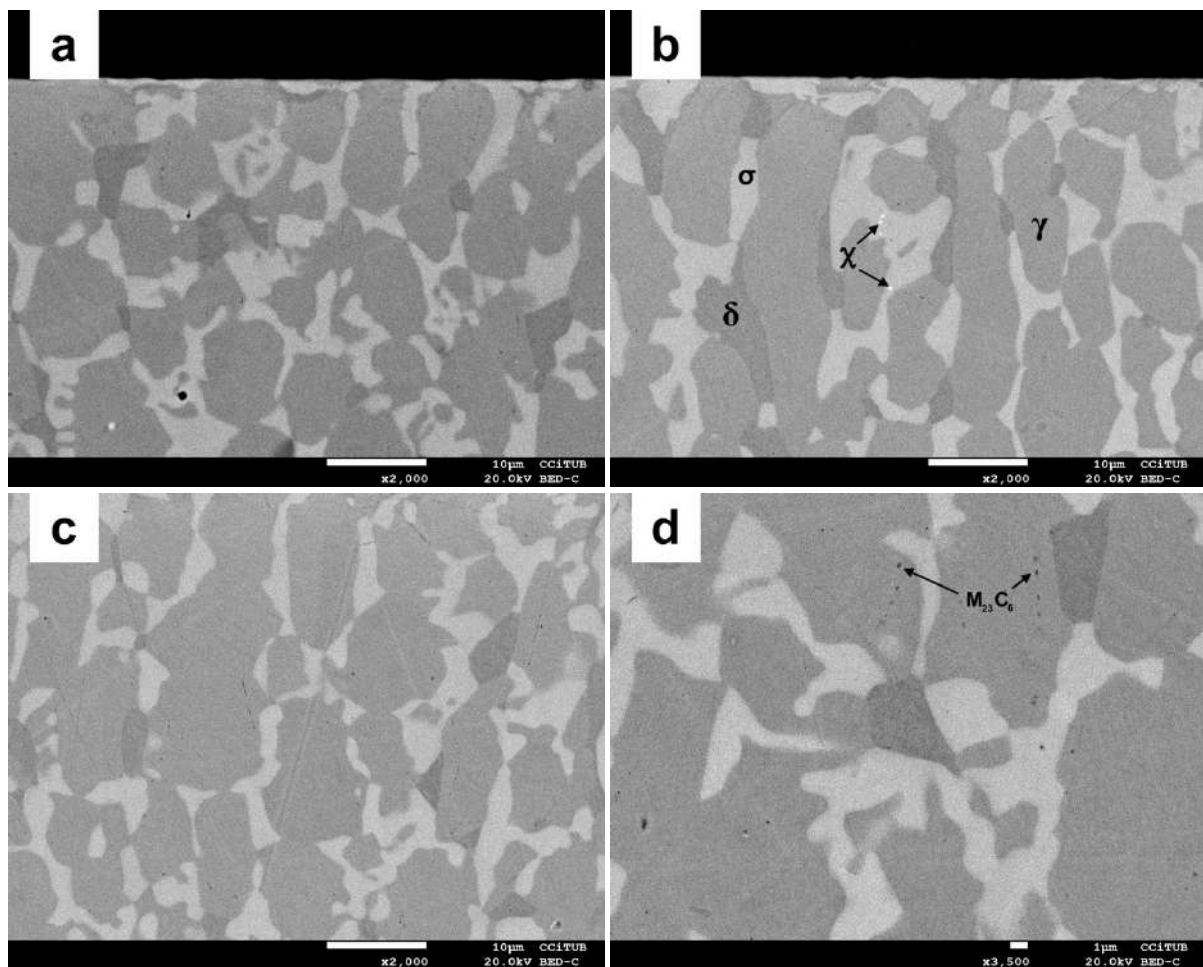
El objetivo de la cementación que se ha llevado a cabo consiste básicamente en analizar el efecto de la difusión de los átomos de carbono sobre la precipitación de fases secundarias en la microestructura del material inoxidable dúplex UNS3 S2205 y superdúplex UNS3 32750, siendo las muestras MDC y MSC, respectivamente. Así mismo, el tratamiento isotérmico que se ha aplicado al resto de muestras en los apartados anteriores también se ha aplicado a las muestras cementadas, siendo estas MDCT y MSCT, respectivamente.

#### 7.2.2.1. Caracterización de la microestructura por FE-SEM

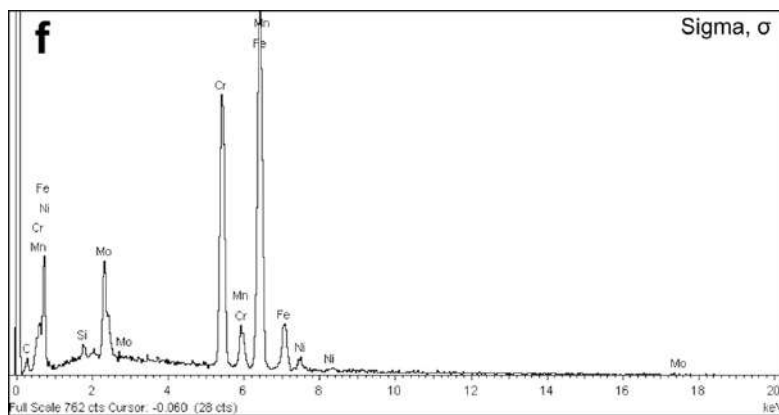
En la Figura 7. 8 y Figura 7. 9 se muestran micrografías de microscopía electrónica (FE-SEM) en modo de electrones retrodispersados (BSE) de las muestras MDC y MSC, respectivamente. Debido al tratamiento termoquímico a alta temperatura, 925°C, y el enfriamiento en horno hasta 820° y posterior temple en aceite, se ha producido la precipitación de fases secundarias. Las microestructuras de los dos materiales se observan diferentes en cuanto a la distribución y morfología de las fases. Pues, la muestra MDC proviene de un dúplex en forma de plancha laminada en caliente y la muestra MSC es de superdúplex en forma de tubo laminado en caliente.

En la Figura 7. 8 (a)-(b) se representa la parte superficial de las muestras, donde se observan principalmente las fases de ferrita ( $\delta$ ), austenita ( $\gamma$ ), sigma ( $\sigma$ ) y puntualmente la fase chi ( $\chi$ ) (Figura 7. 8 (b)). Estas han sido verificadas por EDS, los espectros de las dos fases intermetálicas junto con la tabla de composición se

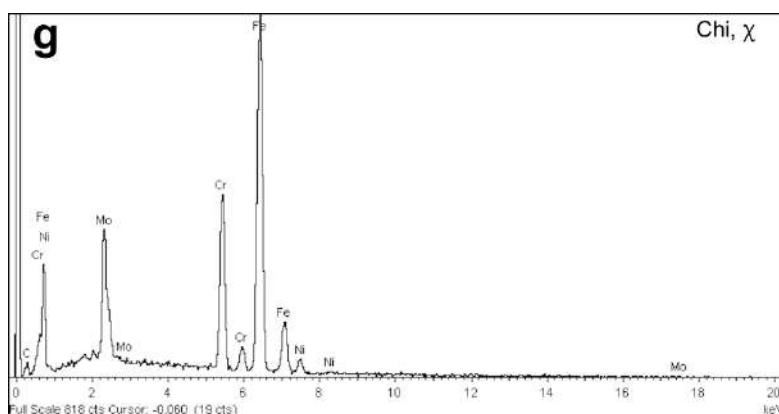
muestra en la Figura 7. 8 (f) y (g). La fase sigma ( $\sigma$ ) es la que ha precipitado en abundancia a lo largo de los límites de grano de austenita/ferrita con una morfología en bloque y alargada. Se han detectado también carburos metálicos, tal y como se observa en Figura 7. 8 (d) y en el espectro EDS (e), precipitando en la fase de austenita con un distanciamiento respecto la fase ferrita y sigma, marcado en la misma micrografía.



M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>		
Elemento	Peso %	σ%
C K	26,39	0,78
Cr K	15,68	0,29
Mn K	1,38	0,18
Fe K	50,29	0,63
Ni K	4,71	0,25
Mo L	1,54	0,26



Sigma ( $\sigma$ )		
Elemento	Peso%	$\sigma\%$
C K	6,11	0,25
Cr K	28,40	0,37
Mn K	1,36	0,16
Fe K	54,03	0,64
Ni K	2,03	0,25
Mo L	8,07	0,25



Chi ( $\chi$ )		
Elemento	Peso%	$\sigma\%$
C K	3,80	0,21
Cr K	26,83	0,34
Mn K	1,37	0,17
Fe K	55,10	0,58
Ni K	2,05	0,23
Mo L	10,85	0,27

Figura 7. 8. Micrografías de BSE por FE-SEM de la muestra MDC. (a) Zona del núcleo del material tras el proceso de cementación; (b) y (c) zonas superficiales y (d) zona cercana a la superficie con más aumentos en la que se observa la precipitación de carburos en la austenita; (e) y (f) espectros EDS de las dos fases señaladas en (d).

Por otro lado, las micrografías de la muestra MSC en la Figura 7. 9 (a)-(d) señalan una precipitación de fase sigma de morfología celular, expandida por la matriz de austenita, sin detectarse fase ferrita. La precipitación de una fase minoritaria más oscura, heterogéneamente e intragranularmente en las dos microestructuras, (a) y (b), se asigna a carburos metálicos (señalados con una flecha en la figura).

La formación de los carburos metálicos confirma la saturación por difusión de C que alcanza el límite de solubilidad en la microestructura austenita-ferrita. Pues el carbono suministrado al sustrato se combina con hierro y cromo principalmente en forma de carburos. Dichos carburos son principalmente del tipo  $M_{23}C_6$  (con M Fe o Cr) [13], [14].



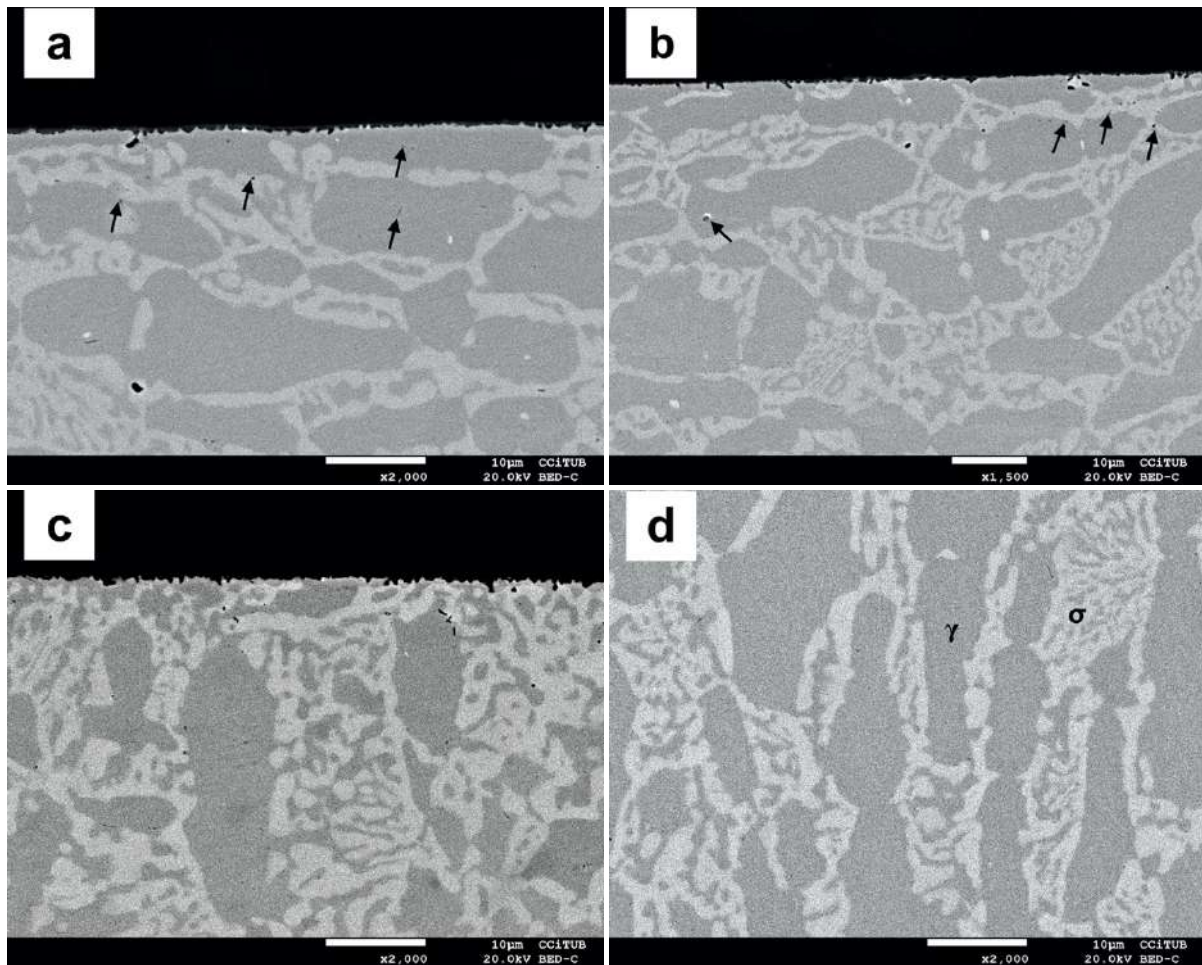


Figura 7. 9. Micrografías de BSE por FE-SEM de la muestra MSC en las que se detectan austenítica ( $\gamma$ ) y sigma ( $\sigma$ ) creciendo celularmente. (a) y (b) Zona superficial del material tras el proceso de cementación; (c) zona del núcleo y (d) zona superficial con más aumentos; (e) y (f) espectros E de las dos fases señaladas en (c).

#### 7.2.2.1.1. Tratamiento isotérmico

Después de observar la abundancia de fase sigma en las microestructuras de las muestras cementadas, se ha aplicado el mismo tratamiento isotérmico a las muestras posteriormente al proceso termoquímico (a 830°C durante alrededor de 3 minutos) con la finalidad de estudiar la evolución de las fases ya precipitadas (sigma y carburos metálicos) o la precipitación de otras fases secundarias.

##### 7.2.2.1.1.1. Caracterización de la microestructura por FE-SEM

La microestructura de la muestra MDCT se muestra en la Figura 7.10. Longitudinalmente en la microestructura de la Figura 7.10 (a), se observa una fase más brillante que la fase sigma, alargada en la dirección de laminado cerca de la superficie de la muestra. Su caracterización por EDS ha mostrado la presencia de

mayor contenido en Mo que en la fase sigma, confirmando que se trata de la fase chi ( $\chi$ ). La fase sigma, por otro lado, presenta la misma tendencia de precipitación en bloques alargados, que la observada en la muestra MDC de la Figura 7. 8. Se distribuye en la dirección de laminación de la muestra en los límites de fase de austenita/ferrita. Como se ha visto en los diagramas, es posible la precipitación de las fases sigma y chi simultáneamente a una temperatura particular y también se puede detectar alguna fase chi residual mientras la fase sigma progresa en su precipitación [15]–[20], por eso se observan ambas fases en la muestra de la Figura 7.10 (a).

Una morfología particular de la fase sigma similar a la misma forma de mariposa reportada por Nilsson et al. [21] también se observa en la Figura 7.10 (b) (marcada con círculos). Su nucleación ocurre en el punto triple de ferrita/ferrita/austenita.

Los carburos metálicos todavía aparecen aleatoriamente en el núcleo y en la superficie de la muestra carburada después del tratamiento isotérmico adicional, tal y como se observa en la sección transversal de la muestra en la Figura 7.10 (c). Sin embargo, longitudinalmente, como se ve en la micrografía de la Figura 7.10 (b), se han detectado en menor proporción, cerca de la superficie. En otra zona del núcleo de la muestra, se puede ver el desplazamiento de los carburos metálicos desde el límite  $\gamma/\sigma$ , de la misma manera que se ha observado anteriormente en la Figura 7. 8 (d). Dicho desplazamiento podría deberse a varias distorsiones microestructurales, como el movimiento del límite de grano, el desplazamiento del límite de fase o los movimientos de dislocaciones y vacantes (Figura 7.10 (d)).

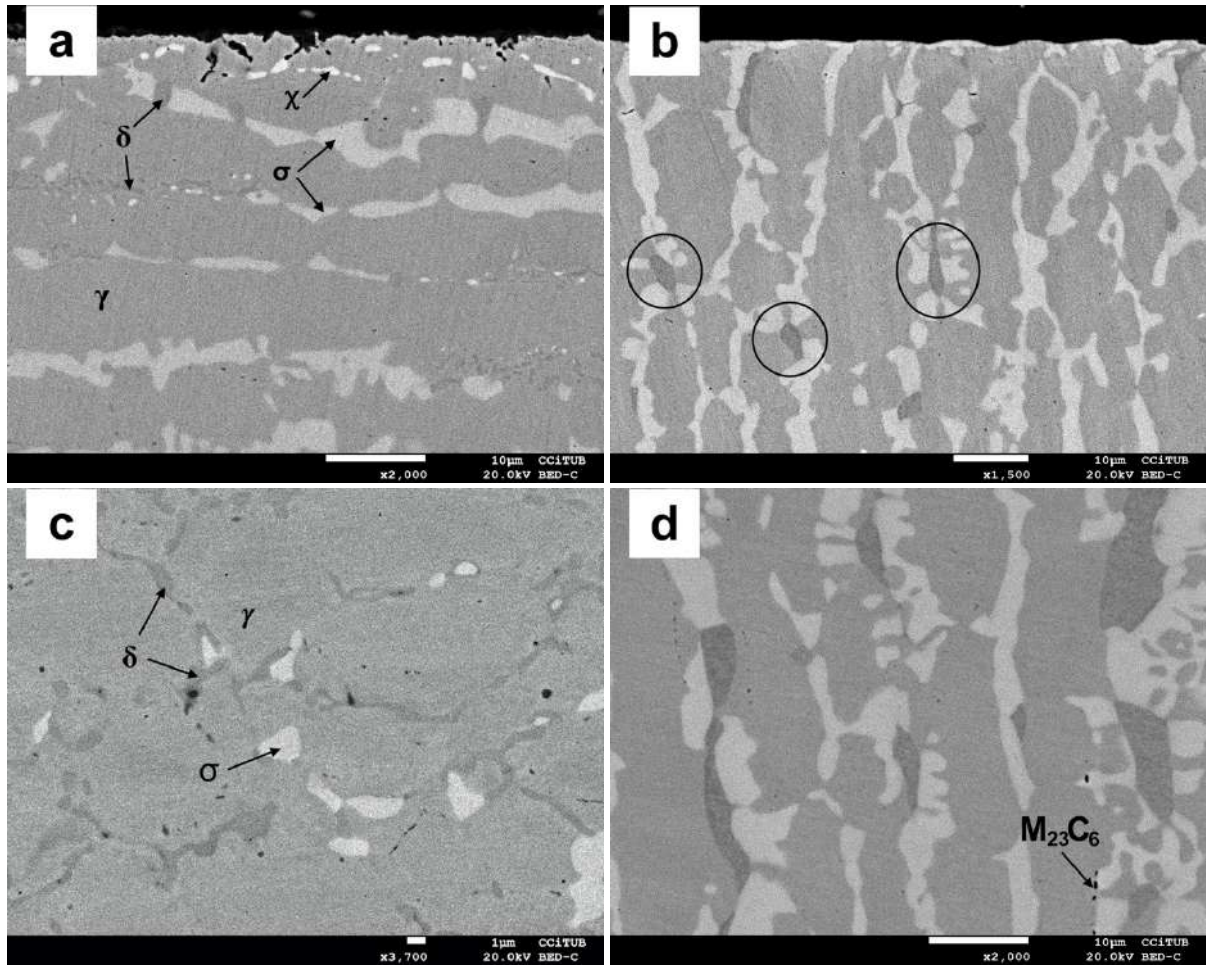
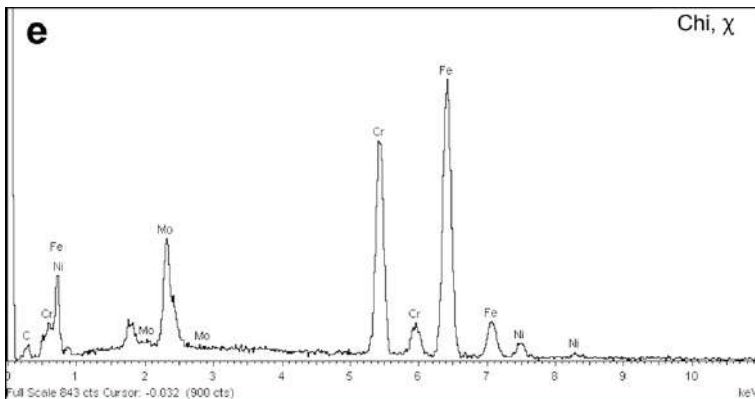
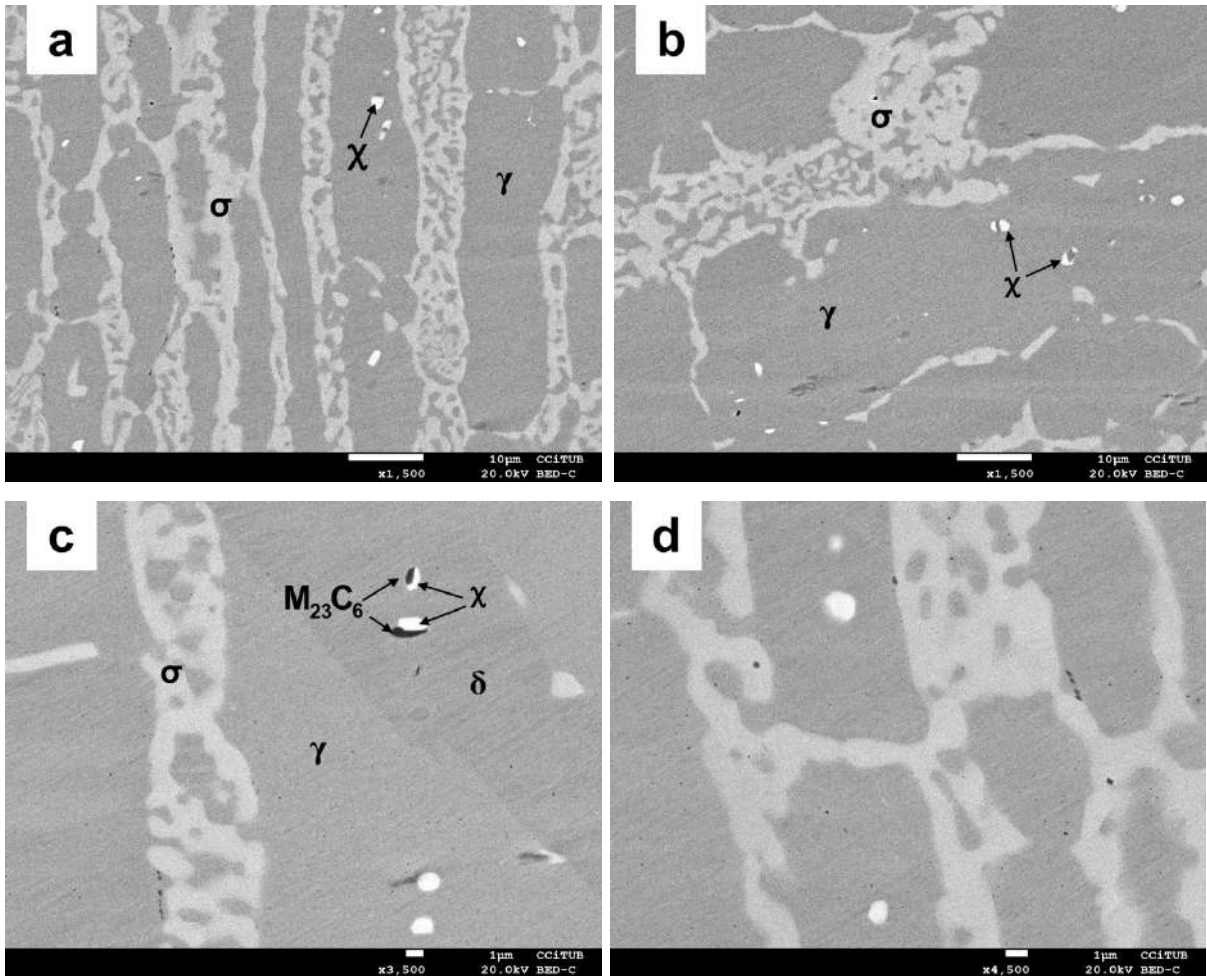


Figura 7.10. Micrografías BSE por FE-SEM y espectros EDS de la muestra MDCT. (a) Microestructura de la superficie señalando fase ferrita ( $\delta$ ), austenita ( $\gamma$ ), sigma ( $\sigma$ ) y chi ( $\chi$ ); (b) precipitación de fase sigma en puntos triples con la morfología conocida como mariposa señalada con círculos, (c) zona transversal señalando la  $\sigma$  entre medio de la matriz y pequeñas porciones de  $\delta$ ; (d) mayores aumentos de una zona de la micrografía (b) señalando carburos de cromo,  $M_{23}C_6$ .

De la misma manera, la microestructura de la muestra del acero inoxidable superdúplex, MSCT se muestra en la Figura 7. 11. Se observa la precipitación de la fase chi en medio de la austenita

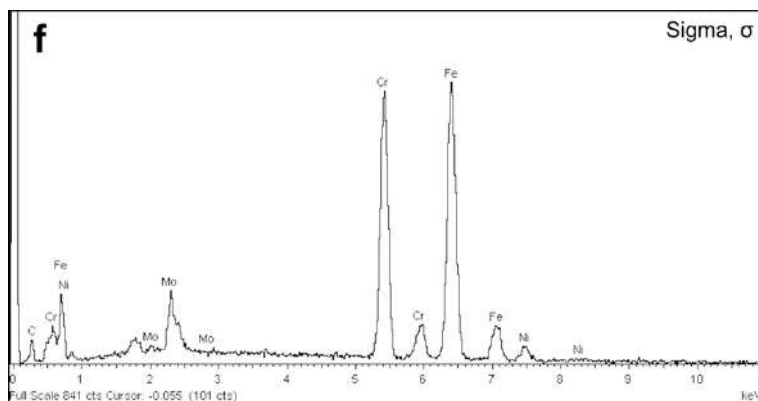
Figura 7. 11 (b)) y en la fase de ferrita (la Figura 7. 11 (c)) en comparación a la muestra MDCT de la Figura 7.10. La precipitación de la fase sigma es predominante y con morfología celular a lo largo de la fase ferrita a diferencia de la precipitación en bloques en la muestra MDC. Los espectros EDS de la Figura 7. 11 (e) y (f) junto con la tabla de composición confirman su presencia. Además, se ha encontrado que  $M_{23}C_6$  nuclea en la fase de ferrita y parece ser un sitio inicial favorable de nucleación

para la fase chi tal y como se observa en las micrografías de la Figura 7. 11 (a), (b) y (c).



Chi (χ)		
Elemento	Peso%	σ%
C K	7,42	1,35
Cr K	25,33	0,60
Fe K	48,74	0,95
Ni K	4,03	0,39
Mo L	14,47	0,72





<b>Sigma (<math>\sigma</math>)</b>		
Elemento	Peso%	$\sigma\%$
C K	10,81	1,18
Cr K	29,81	0,63
Fe K	48,61	0,88
Ni K	3,53	0,37
Mo L	7,24	0,58

Figura 7. 11. Micrografías BSE por FE-SEM y espectros EDS de la muestra MSCT, (a) microestructura de la superficie señalando fase ferrita ( $\delta$ ), sigma ( $\sigma$ ) y chi ( $\chi$ ); (b) precipitación de fase sigma con la morfología celular en zona central; (c) precipitación de  $\chi$  en los carburos metálicos como puntos de nucleación dentro la fase  $\delta$  (c); (d) mayores aumentos donde se observa la fase sigma y pequeños granos de fase chi en la matriz de austenita; (e) y (f) espectros EDS de las fases chi ( $\chi$ ) y sigma ( $\sigma$ ) y las tablas de la composición química respectiva.

Tal y como se ha observado en las micrografías de las figuras anteriores, la precipitación en los dos materiales difiere ligeramente. La cinética de nucleación y crecimiento de las fases secundarias es más rápida para el acero inoxidable superdúplex que para el acero inoxidable dúplex. Debido a que las fases intermetálicas están enriquecidas en Cr y Mo, el mayor contenido de estos elementos en el UNS S32750 (muestras MSC) conduce a una mayor formación de tales fases que en el UNS S32205 (muestras MDC). Aun así, la precipitación en ambas muestras se considera ligeramente diferentes, tal y como muestra el % de fases secundarias (chi y sigma) en las dos muestras cementadas y tratadas isotérmicamente posteriormente en la Tabla 7. 2.

Tabla 7. 2. % de fases secundarias (chi y sigma) en las dos muestras cementadas y tratadas isotérmicamente posteriormente.

	<b>MDCT</b>	<b>MSCT</b>
% Fases secundarias	24,3 ± 2,05	29,2 ± 1,96

### 7.2.3. Comportamiento a corrosión

Los procesos de nitruración y de cementación llevados a cabo en esta sección han sido realizados con un objetivo diferente, por esta razón las muestras han sido sometidas a un ensayo de corrosión con el objetivo de determinar qué tan efectivos superficialmente son, aunque haya ocurrido precipitación en la microestructura. Las muestras han sido ensayadas en un ambiente corrosivo de NaCl al 3,5% en peso, aplicando una polarización potenciodinámica. El comportamiento general de la corrosión se ha analizado y se discute en los siguientes apartados.

#### 7.2.3.1. Ensayos potenciodinámicos

El ensayo de polarización potenciodinámica es un método excelente para identificar parámetros como el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) y la densidad de corriente de corrosión ( $j_{\text{corr}}$ ) mediante el análisis de los gráficos de polarización obtenidos según la normativa ASTM [22]. En este ensayo se han realizado tres réplicas para cada muestra. En primer lugar, se han obtenido los potenciales de estabilización para cada muestra en circuito abierto (OCP) durante un tiempo mínimo de 3 horas. En la Tabla 7. 3, se recogen los valores promedios del potencial a circuito abierto para cada una de las muestras, nitruradas y cementadas, así como las respectivas sin tratamiento termoquímico. Los valores del potencial de estabilización son muy variables para las muestras nitruradas y cementadas. Teniendo en cuenta que cuánto más positivo es el potencial, más noble es el material, se observa una disminución del potencial para las muestras nitruradas, MDN y MSN, que además resulta ser muy similar para las dos, -0,432 y -0,431 V, respectivamente. Por otro lado, el potencial de estabilización para las muestras cementadas es mucho más próximo a los valores de las muestras sin tratamiento, alrededor de -0,131 y -0,107 V para MDC y MSC, respectivamente, que los valores -0,0897 y -0,0357 para el acero inoxidable dúplex y superdúplex, respectivamente.

Tabla 7. 3. Valores promedios del potencial a corto circuito para las muestras bajo estudio en solución de 3.5% NaCl a temperatura ambiente.

Muestra	OCP (V)	Muestra	OCP (V)
MDN	$-0,432 \pm 1,00 \cdot 10^{-2}$	MDC	$-0,131 \pm 8,00 \cdot 10^{-2}$
MSN	$-0,431 \pm 1,00 \cdot 10^{-2}$	MSC	$-0,107 \pm 3,00 \cdot 10^{-2}$
MD	$-0,0897 \pm 4,00 \cdot 10^{-4}$	MS	$-0,0357 \pm 3,00 \cdot 10^{-4}$

La Figura 7. 12 muestra las curvas potenciodinámicas para las muestras nitruradas (MDS y MSN) comparadas con las muestras sin nitruración (MD y MS). Se ha realizado un barrido de potenciales desde  $-0,3 \text{ V vs. OCP}$  hasta  $+0,3 \text{ V vs. OCP}$  con el fin de determinar la densidad de corriente de corrosión y observar el potencial de corrosión. En primer lugar, destaca la diferencia entre las muestras nitruradas y las que no han sido nitruradas en cuanto a la densidad de corrosión. Así las primeras presentan un valor mucho más alto. Estos valores obtenidos a partir de las curvas potenciodinámicas (llevando a cabo la pendiente de Tafel catódico-anódica), junto con los valores del potencial de corrosión se presentan en la Tabla 7. 4.

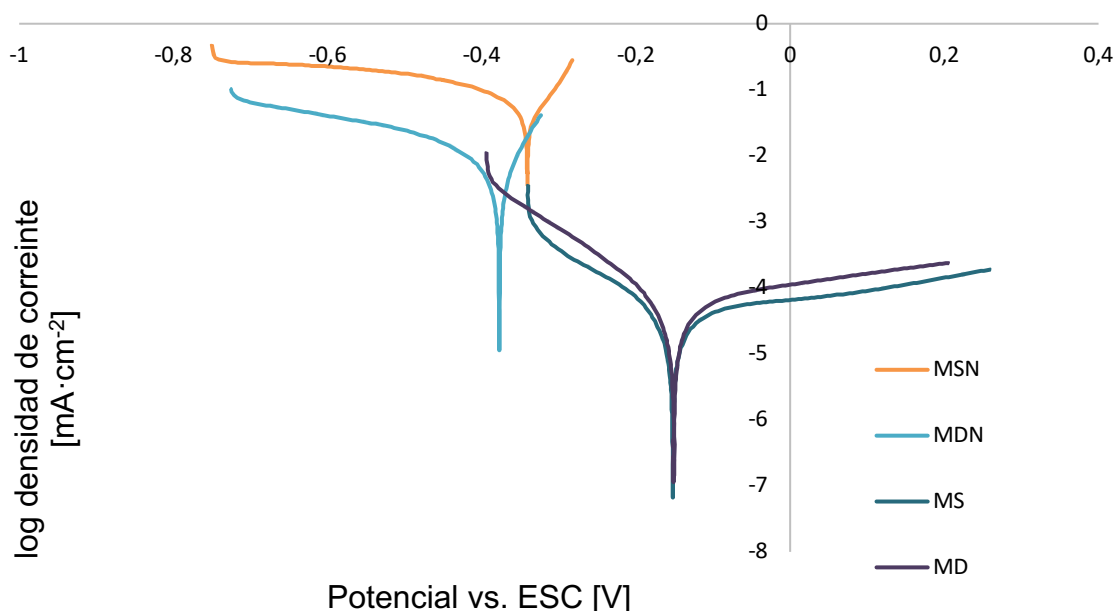


Figura 7. 12. Curvas potenciodinámicas de los aceros inoxidable dúplex nitrurado (MDN) y superdúplex nitrurado (MSN) en comparación a las de los mismos no nitrurados (MD y MS, respectivamente).

Tabla 7. 4. Valores del potencial de corrosión y densidad de corriente de las muestras tratadas termoquímicamente (MDN/MSN) y los correspondientes materiales de recepción (MD/MS).

	MDN	MSN	MD	MS
$E_{corr}$ [V]	$-0,372 \pm 6,00 \cdot 10^{-3}$	$-0,350 \pm 1,00 \cdot 10^{-2}$	$-0,147 \pm 4,00 \cdot 10^{-3}$	$-0,140 \pm 1,00 \cdot 10^{-2}$
$j_{corr}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	$2,82 \pm 1,00 \cdot 10^{-1}$	$1,28 \pm 2,00 \cdot 10^{-1}$	$0,0290 \pm 3,00 \cdot 10^{-2}$	$0,0250 \pm 6,00 \cdot 10^{-3}$

La Figura 7. 13 muestra las curvas potenciodinámicas de las muestras cementadas. Las muestras generalmente han mostrado una buena resistencia a la corrosión. En comparación con las muestras no tratadas, el proceso de carburación con plasma de ambas muestras ha mejorado ligeramente el comportamiento de corrosión a pesar de que se ha detectado una precipitación interna de la fase sigma en una cantidad significativa. Los valores resumidos ( $E_{corr}$  e  $j_{corr}$ ) extraídos de las curvas de polarización potenciodinámica se presentan en la Tabla 7. 5. Además, el potencial de corrosión de las muestras sin cementación por plasma, MD (-0,147 V) y MS (-0,140. V) es mayor que el de las muestras carburadas con plasma MDC (-0,108 V) y MSC (-0,0850 V).

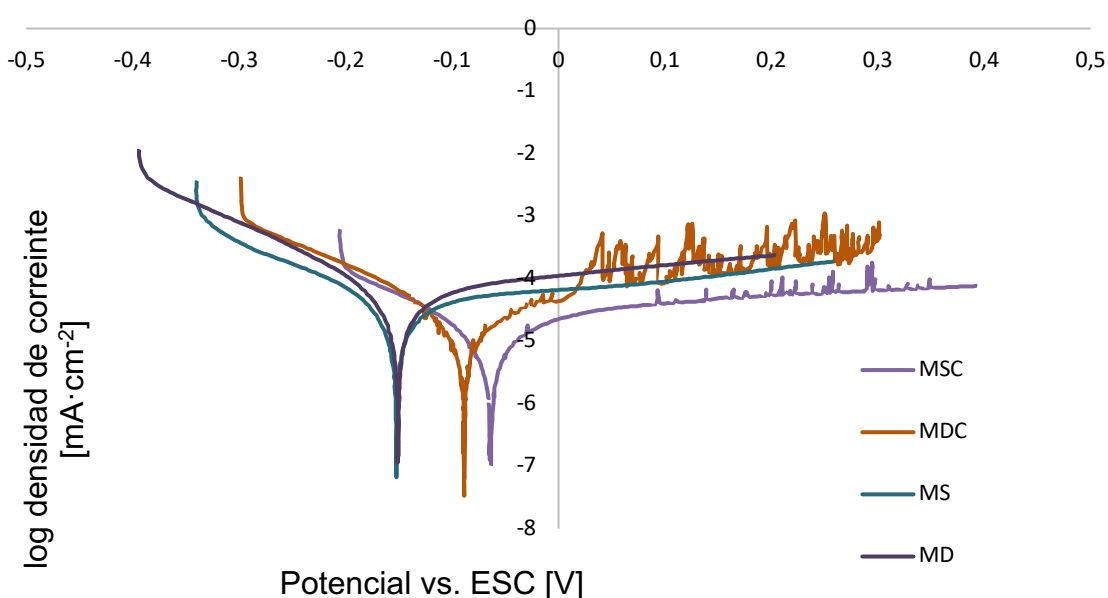


Figura 7. 13. Curvas potenciodinámica de los aceros inoxidable dúplex cementado (MDC) y superdúplex cementado (MSC) en comparación a las de los mismos no cementados (MD y MS, respectivamente).



Tabla 7. 5. Valores del potencial de corrosión y densidad de corriente de las muestras tratadas termoquímicamente (MDC/MSC) y los correspondientes materiales de recepción (MD/MS).

	<b>MDC</b>	<b>MSC</b>	<b>MD</b>	<b>MS</b>
$E_{\text{corr}}$ [V]	$-0,108 \pm 2,00 \cdot 10^{-2}$	$-0,0850 \pm 3,00 \cdot 10^{-2}$	$-0,147 \pm 4,00 \cdot 10^{-3}$	$-0,140 \pm 1,00 \cdot 10^{-2}$
$j_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	$0,0150 \pm 1,00 \cdot 10^{-2}$	$0,009 \pm 2 \cdot 10^{-3}$	$0,0290 \pm 3,00 \cdot 10^{-2}$	$0,0250 \pm 6,00 \cdot 10^{-3}$

Las curvas de polarización de la Figura 7. 13 y la Figura 7. 12, así como los valores de la Tabla 7. 6 y la Tabla 7. 7 muestran las diferencias entre muestras y tratamientos. No hay regiones de pasivación visibles correspondientes a incrementos abruptos en la densidad de corriente en el rango de potencial obtenido.

Es relevante discutir la región oscilatoria observada entre  $\sim 0.0$  y  $\sim 0.3$  V para las muestras carburizadas. Tal comportamiento se observa previamente [23], [24] y es típico de metales sumergidos en soluciones de cloruro. Las fluctuaciones bruscas en la densidad de corriente se definen como el crecimiento metaestable del pozo que se inicia por debajo del potencial de picaduras, pero no pueden propagarse por un período indefinido y, por lo tanto, repasivar bastante pronto [25]–[28]. Además, como se mencionó anteriormente, no se alcanza ningún potencial de picaduras.

## 7.3. DISCUSIÓN

---

Es bien sabido que los nitruros y carburos metálicos son fases secundarias que pueden perjudicar las propiedades de los aceros, sobre todo la resistencia a la corrosión cuando precipitan intergranularmente. Sin embargo, la introducción de nitrógeno o carbono controlado y su acumulación en la superficie del material aporta gran resistencia mecánica superficial que en ocasiones se requiere para muchas aplicaciones, por ejemplo, resistencia al desgaste y a la abrasión en industrias aeronáuticas, automoción y maquinarias entre muchas otras. Mediante la difusión de nitrógeno o carbono se consigue la formación de diferentes nitruros o carburos metálicos en la superficie del material que proporcionan este endurecimiento superficial y esta elevada resistencia mecánica y dependiendo de las condiciones de trabajo del proceso también se consigue buena resistencia a la corrosión.

En esta sección se ha mencionado que el proceso se ha fijado, es decir, se ha realizado un único proceso, tanto de nitruración como de cementación con el fin de observar su influencia sobre la precipitación de fases secundarias. Por lo tanto, se analiza la formación de las posibles fases sin hacer referencia a diferentes parámetros de trabajo de los procesos.

### 7.3.1. Proceso de Nitruración gaseosa

Los procesos de nitruración son muy conocidos y utilizados en los aceros inoxidables de una fase, como son los austeníticos (con estructura cristalina fcc) y aceros inoxidables ferríticos (con estructura cristalina bcc) con el fin de mejorar sus propiedades de dureza, desgaste y corrosión. La introducción de elementos intersticiales como el nitrógeno a diferentes temperaturas mediante difusión es una vía eficaz para obtener las propiedades deseadas. Sin embargo, por razones termodinámicas, la difusión del nitrógeno cambia en las diferentes estructuras cristalinas.

La difusión del nitrógeno en los aceros austeníticos (fcc) presenta mayor velocidad, y esta disminuye con la temperatura. Durante la introducción del nitrógeno se produce un cambio en la austenita, hasta llegar a estar sobresaturada [29],[30]. Esta fase sobresaturada, llamada austenita expandida ( $\gamma_N$  o  $\gamma'$ ) o fase S, también encontrada en aleaciones de Ni-Cr, Co-Cr, Co-Cr-Mo [31]–[34], ha sido objeto de

investigación durante muchos años. La concentración en solución sólida de N en la  $\gamma_N$  alcanza hasta 25-38% atómico en comparación a la solubilidad de equilibrio de <0,65% atómico en el acero inoxidable austenítico AISI316 [35]–[38].

Por otro lado, la difusión del nitrógeno en los aceros inoxidables ferríticos (bcc) disminuye en comparación con la difusión en los austeníticos y su solubilidad aumenta con el contenido en Cr. Esta difusión conduce a la formación de nitruros metálicos, generalmente de hierro ( $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N) y de cromo (CrN, Cr<sub>2</sub>N) [39], [40] en los límites de grano, en lugar de distribuirse homogénea e intersticialmente [41], [42].

Por lo tanto, las principales diferencias observadas durante la nitruración entre las estructuras de austenita y ferrita son debidas a las diferentes velocidades de difusión de los elementos intersticiales desde el punto de vista termodinámico.

Teniendo en cuenta que en el acero inoxidable dúplex se encuentran ambas fases (fcc y bcc), es de esperar la formación de la fase austenita expandida en los granos austeníticos y precipitados de nitruros de cromo en los granos ferríticos [43]. Sin embargo, esto no es una regla general ya que depende de las condiciones de trabajo del proceso llevado a cabo y la composición de la aleación bajo nitruración.

En los resultados experimentales de esta sección sobre la nitruración llevada a cabo se ha podido comprobar la formación de nitruros de cromo en la fase ferrítica, así como el aumento de N en ambas fases en la zona superficial, confirmando así la formación de la fase  $\gamma_N$  y  $\delta_N$ . Pinedo et al. [43], Bielawski et al. [44] y Chiu et al. [45] han observado también la generación de ferrita expandida ( $\delta_N$ ) y austenita expandida ( $\gamma_N$ ) tanto en la fase de ferrita como en la de austenita, respectivamente. Varios autores también han demostrado que la formación de austenita expandida en aceros inoxidables dúplex mediante la nitruración a baja temperatura, asegura una buena resistencia a la corrosión junto con la mejora en la dureza. Esto se debe al hecho de que se evita la formación de nitruros de cromo a temperaturas más bajas. Paijan et al. [46] han revelado este hecho al analizar muestras de acero inoxidable dúplex después de la nitruración en un horno tubular en el rango de temperatura de 400 a 500°C, manteniéndolo durante 6 horas. Por otro lado, algunos investigadores [46]–[48] han reportado que en procesos de nitruración por encima de 500°C, debido a la formación de precipitados de nitruro de cromo en la capa enriquecida con nitrógeno, se reduce significativamente la resistencia a la corrosión. En este trabajo, el proceso

de nitruración se considera a temperatura media (520°C) durante un largo tiempo. Efectivamente, se ha podido comprobar que la respuesta al ambiente salino de las muestras nitruradas ha sido peor comparada con la de las muestras sin nitruración. Aunque es de destacar que los valores son por debajo de 10  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , la densidad de corrosión de las muestras nitruradas ha sido de 2,82 y 1,28  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para los aceros inoxidable dúplex y superdúplex nitrurados, respectivamente respecto al 0,0290 y 0,0250  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para las muestras sin nitruración respectivas.

En este punto, es importante también mencionar la precipitación de la fase intermetálica chi en el acero inoxidable dúplex y en el superdúplex, tanto en la parte de la superficie del material como en el material base, aunque haya sido muy puntual y en poca cantidad. Pues debido a la duración del proceso incluso a una temperatura relativamente baja, inferior a la temperatura de precipitación de la fase chi (alrededor de 850°C [18]), ésta ha tenido tiempo suficiente para precipitar. Además, debido a la presencia de nitrógeno y por consiguiente la precipitación de nitruros metálicos, estos se convierten en sitios favorables para la precipitación de la fase chi tal y como ha sido comprobado en las secciones anteriores después del proceso mecánico y sobre todo después del tratamiento isotérmico posterior.

Por otro lado, tal y como se ha visto, después de aplicar el tratamiento isotérmico a las muestras nitruradas, la precipitación de la fase secundaria se ve incrementada, sobre todo en el acero inoxidable superdúplex. Esto está de acuerdo con lo observado previamente en las anteriores secciones donde se ha analizado el comportamiento del superdúplex después del mismo tratamiento isotérmico. La razón está relacionada con la precipitación de sigma en el tiempo tan corto del tratamiento isotérmico aplicado que ha dado lugar a su formación en las interfases de la fase ferrítica, es decir entre los límites de grano de ferrita/austenita, pero no ha sido suficiente como para expandirse hasta consumir la fase ferrítica.

En cuanto a la morfología de la capa formada después de la nitruración, el grosor de la capa es función de la temperatura. Algunos autores han descrito que los tratamientos por encima de 500°C producen espesores similares en las dos fases [9]. En este caso, se ha observado que el espesor sobre la austenita y la ferrita es prácticamente el mismo, pero el espesor entre las dos muestras difiere ligeramente. El espesor de la capa del material dúplex UNS3 S2205 es casi el doble ( $23,5 \pm 0,3 \cdot 10^{-3}$

<sup>3</sup> μm) que el espesor de la capa del material UNS3 S2750 ( $13,7 \pm 0,6 \cdot 10^{-3}$  μm). Esta diferencia es muy pequeña, teniendo en cuenta que se trata de micrómetros de espesor. Además, la dureza superficial en los dos materiales ha sido muy similar, alcanzando valores de hasta ~1400 HV, lo cual estaría relacionado con unos parámetros de difusión muy parecidos para ambos aceros.

### 7.3.2. Proceso de Cementación por plasma

En cuanto a la carburación por plasma o proceso de cementación, se ha podido observar una microestructura del acero inoxidable dúplex y superdúplex totalmente diferente en comparación a la microestructura de los materiales nitrurados. En primer lugar, tras el proceso de cementación es necesario realizar un enfriamiento rápido como es el temple en agua o aceite para de formar la capa cementada de endurecimiento y posterior tratamiento térmico de recocido para rebajar la fragilidad de la capa y del material en general. Sin embargo, el proceso de cementación a temperaturas altas (concretamente a 925° durante 10h como se ha realizado en esta sección) ha dado lugar a la precipitación de fases secundarias, sobre todo de fase sigma, en abundancia, incluso hasta la total consumición de la fase ferrita en el acero inoxidable superdúplex. Debido al largo ciclo de cementación y el posterior tratamiento de recocido de las muestras cementadas, se ha promovido la difusión suficientemente como para que la fase sigma precipite en abundancia.

Es bien conocido que a temperaturas más bajas, el carbono presenta menor difusión, consecuentemente baja su solubilidad en la fase ferrita (0,0025%) [49]. Por lo tanto, los átomos de carbono adsorbidos en la superficie no tienen suficiente movilidad para difundirse en el sustrato, consecuentemente se produce una saturación del carbono en la superficie y precipita cementita después de un enfriamiento rápido. Sin embargo, a mayor temperatura y enfriamiento normal como en este estudio, el carbono presenta una mejor difusión a profundidad [50]. Con la mayor solubilidad del carbono en la matriz de ferrita y el alto contenido de Cr en esta, se favorece la precipitación de carburos de cromo durante el tiempo de tratamiento. Se mantiene una mayor cantidad de cromo en la solución sólida y la precipitación de carburos es mayoritariamente heterogénea e interiormente [51]–[53].

Por lo general, los carburos y nitruros son los responsables de la disminución de la resistencia a la corrosión [14], [54], [55]. Aquí, debido a la cantidad

extremadamente baja de nitrógeno y la difusión de carbono por el tratamiento termoquímico superficial, las pequeñas fases oscuras observadas han sido identificadas principalmente como carburos metálicos. Estos se distribuyen de forma heterogénea y no parecen ser perjudiciales para las propiedades superficiales de las muestras carburadas. Por lo tanto, los resultados del ensayo de polarización potenciodinámica no han mostrado una disminución excesiva en cuanto al potencial y densidad de corrosión, representativos del comportamiento de corrosión general de las muestras cementadas superficialmente respecto las no cementadas. Éstos han quedado heterogéneamente repartidos, evitando concentraciones en la superficie.

## 7.4. CONCLUSIONES

---

Los procesos termoquímicos de difusión como son la nitruración y la cementación permiten observar y analizar la influencia de los elementos N y C sobre la evolución de la microestructura y precipitación de fases secundarias en los materiales UNS3 S2205 y UNS3 S2507.

Respecto a la nitruración, se ha observado la formación de ferrita y austenita nitruradas. El espesor de capa es prácticamente el doble para el material dúplex que para el acero superdúplex.

Se han detectado nitruros de cromo en la fase austenítica repartidos homogéneamente y heterogéneamente en la fase ferrítica que han influido en el comportamiento a la corrosión, dando lugar a densidades de corrosión de entre 1,5 y 3  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para el acero inoxidable superdúplex y dúplex, respectivamente.

En cuanto a la cementación, debido a la alta temperatura del proceso, se ha observado la precipitación de fases intermetálicas, sobre todo fase sigma, indicando la gran difusión de elementos que ha tenido lugar. En el material superdúplex casi toda la fase de ferrita se ha consumido por la nueva fase sigma dando como resultado una morfología celular a lo largo de la fase austenítica.

Los carburos de cromo se han observado de forma heterogénea en las muestras cementadas. No han mostrado una influencia significativa en la disminución de la corrosión, probablemente debido a su distribución heterogénea evitando concentraciones en la zona superficial. Los potenciales de corrosión han sido casi iguales para las dos muestras MDC y MSC, y aunque la precipitación de fases secundarias ha ocurrido en el interior de sus microestructuras, la superficie de las muestras, protegida termoquímicamente, no se ve significativamente afectada.

El tratamiento isotérmico aplicado, a 830°C por un tiempo corto a las muestras tanto cementadas como nitruradas simplemente ha favorecido la precipitación de las fases, sobre todo la fase sigma y chi. Además, los carburos y nitruros metálicos han sido sitios favorables de nucleación para la fase chi sobre todo en las muestras de acero superdúplex.



## REFERENCIAS

---

- [1] R. Gunn, Ed., *Duplex Stainless Steels: Microstructure, properties and applications*. Cambridge, England: Woodhead Publishing, 1997.
- [2] J.-O. Nilsson, "Super duplex stainless steels," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 8, pp. 685–700, Aug. 1992.
- [3] T. M. Solomon, Harvey D., & Devine Jr, "Duplex Stainless Steels- A Tale of Two Phases," *Duplex Stainl. Steels*, pp. 693–56, 1982.
- [4] T. Lundin, M. A. J, T. Christiansen, and M. A. J Somers, "Characterisation of low temperature surface hardened stainless steel Characterisation Characterisation of low temperature of low temperature surface hardened surface hardened stainless steel stainless steel," *ASM Int.*, vol. 12, pp. 439–450, 2014.
- [5] X. Yuan, Y. Zhao, X. Li, and L. Chen, "Effects of Gas Nitriding Temperature on the Surface Properties of a High Manganese TWIP Steel," *Metals (Basel)*., vol. 7, no. 3, p. 102, Mar. 2017.
- [6] T. Christiansen and M. A. J. Somers, "Low temperature gaseous nitriding and carburising of stainless steel," *Surf. Eng.*, vol. 21, no. 5–6, pp. 445–455, 2005.
- [7] W. R. de Oliveira, B. C. E. S. Kurelo, D. G. Ditzel, F. C. Serbena, C. E. Foerster, and G. B. de Souza, "On the S-phase formation and the balanced plasma nitriding of austenitic-ferritic super duplex stainless steel," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 434, pp. 1161–1174, 2018.
- [8] L. C. Casteletti, A. L. Neto, and G. E. Totten, "Nitriding of Stainless Steels," *Metallogr. Microstruct. Anal.*, vol. 3, no. 6, pp. 477–508, 2014.
- [9] M. Bobadilla and A. Tschiptschin, "On the Nitrogen Diffusion in a Duplex Stainless Steel," *Mater. Res.*, vol. 18, no. 2, pp. 390–394, Apr. 2015.
- [10] D. H. Mesa, C. E. Pinedo, and A. P. Tschiptschin, "Improvement of the cavitation erosion resistance of UNS S31803 stainless steel by duplex treatment," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, pp. 1552–1556, 2010.
- [11] A. Leyland, D. B. Lewis, P. R. Stevensom, and A. Matthews, "Low temperature plasma diffusion treatment of stainless steels for improved wear resistance,"

- Surf. Coatings Technol.*, vol. 62, no. 1–3, pp. 608–617, Dec. 1993.
- [12] J. Alphonsa, V. S. Raja, and S. Mukherjee, “Study of plasma nitriding and nitrocarburizing for higher corrosion resistance and hardness of 2205 duplex stainless steel,” *Corros. Sci.*, vol. 100, pp. 121–132, 2015.
- [13] J. Y. Maetz, T. Douillard, S. Cazottes, C. Verdu, and X. Kléber, “M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> carbides and Cr<sub>2</sub>N nitrides in aged duplex stainless steel: A SEM, TEM and FIB tomography investigation,” *Micron*, vol. 84, pp. 43–53, 2016.
- [14] Y. Sun, X. Li, and T. Bell, “Low temperature plasma carburising of austenitic stainless steels for improved wear and corrosion resistance,” *Surf. Eng.*, vol. 15, no. 1, pp. 49–54, 1999.
- [15] J. Michalska and M. Sozańska, “Qualitative and quantitative analysis of  $\sigma$  and  $\chi$  phases in 2205 duplex stainless steel,” *Mater. Charact.*, vol. 56, no. 4–5, pp. 355–362, Jun. 2006.
- [16] E. A. Melo and R. Magnabosco, “Influence of the Heterogeneous Nucleation Sites on the Kinetics of Intermetallic Phase Formation in Aged Duplex Stainless Steel,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 11, pp. 5273–5284, 2017.
- [17] M. Pohl, O. Storz, and T. Glogowski, “Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel,” *Mater. Charact.*, vol. 58, no. 1, pp. 65–71, 2007.
- [18] N. Llorca-Isern, H. López-Luque, I. López-Jiménez, and M. V. Biezma, “Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels,” *Mater. Charact.*, vol. 112, pp. 20–29, Feb. 2016.
- [19] I. Alvarez-Armas and S. Degallaix-Moreuil, *Duplex Stainless Steels*. John Wiley and Sons, 2009.
- [20] K. H. Lo, C. T. Kwok, W. K. Chan, H. C. Kuan, K. K. Lai, and K. Y. Wang, “Duplex Stainless Steels,” *Encycl. Iron, Steel, Their Alloy.*, pp. 1150–1160, 2016.
- [21] J. O. Nilsson and A. Wilson, “Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 7, pp. 545–554, 1993.

- [22] Astm, "ASTM G5 Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements," *Annu. B. ASTM Stand.*, pp. 1–8, 2014.
- [23] N. Sato, "Toward a more fundamental understanding of corrosion processes," *Boshoku gijutsu*, vol. 39, no. 9, pp. 495–511, 1990.
- [24] M. Campos, S. de Souza, J. P. Davim, S. D. de Souza, and M. Olzon-Dionysio, "Influence of the Gas Pressure of Plasma Nitriding on the Structural, Mechanical and Tribological Surface Properties of AISI 316L," *Mater. Res.*, vol. 22, no. 4, 2019.
- [25] N. J. Laycock and R. C. Newman, "Localised dissolution kinetics, salt films and pitting potentials," *Corros. Sci.*, vol. 39, no. 10–11, pp. 1771–1790, 1997.
- [26] G. S. Frankel, L. Stockert, F. Hunkeler, and H. Boehni, "Metastable Pitting of Stainless Steel.," *Corrosion*, vol. 43, no. 7, pp. 429–436, 1987.
- [27] M. Kazemipour, A. Nasiri, and M. Mohammadi, "On Microstructure and Corrosion Properties of Selective Laser Melted 316L Stainless Steel," in *Progress in Canadian Mechanical Engineering*, pp. 3–6, 2018.
- [28] P. C. Pistorius and G. T. Burstein, "Metastable pitting corrosion of stainless steel and the transition to stability," *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Phys. Eng. Sci.*, vol. 341, no. 1662, pp. 531–559, 1992.
- [29] H. Dong, "S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys," *Int. Mater. Rev.*, vol. 55, no. 2, pp. 65–98, Mar. 2010.
- [30] W. R. de Oliveira, B. C. E. S. Kurelo, D. G. Ditzel, F. C. Serbena, C. E. Foerster, and G. B. de Souza, "On the S-phase formation and the balanced plasma nitriding of austenitic-ferritic super duplex stainless steel," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 434, pp. 1161–1174, 2018.
- [31] T. Makishi and K. Nakata, "Surface Hardening of Nickel Alloys by Means of Plasma Nitriding," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 1200, pp. 227–238, 2004.
- [32] D. L. Williamson, J. A. Davis, and P. J. Wilbur, "Effect of austenitic stainless steel composition on low-energy , high-flux , nitrogen ion beam processing," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 104, pp. 178–184, 1998.

- [33] X. Y. Li, N. Habibi, T. Bell, and H. Dong, "Microstructural characterisation of a plasma carburised low carbon Co – Cr alloy," *Surf. Eng.*, vol. 23, no. 1, pp. 45–51, 2007.
- [34] R. Liu, X. Li, X. Hu, and H. Dong, "Surface modification of a medical grade Co-Cr-Mo alloy by low-temperature plasma surface alloying with nitrogen and carbon," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 232, pp. 906–911, Oct. 2013.
- [35] D. L. Williamson, R. Wei, and P. J. Wilbur, "Metastable phase formation and enhanced diffusion in fcc alloys under high dose , high flux nitrogen implantation at high and low ion energies," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 65, pp. 15–23, 1994.
- [36] C. E. Foerster *et al.*, "Effect of cathodic hydrogenation on the mechanical properties of AISI 304 stainless steel nitrided by ion implantation, glow discharge and plasma immersion ion implantation," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 257, no. 1–2, pp. 727–731, Apr. 2007.
- [37] Y. Sun, X. Li, and T. Bell, "Structural characteristics of low temperature plasma carburised austenitic stainless steel," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 10, pp. 1171–1178, Oct. 1999.
- [38] Z. L. Zhang and T. Bell, "Structure and Corrosion resistance of plasma nitrided Stainless Steel," *Surf. Eng.*, vol. 1, no. 2, pp. 131–136, 1985.
- [39] C. Blawert, B. L. Mordike, U. Rensch, G. Schreiber, and H. Oettel, "Nitriding Response of Chromium Containing Ferritic Steels on Plasma Immersion Ion Implantation at Elevated Temperature," *Surf. Eng.*, vol. 18, no. 4, pp. 249–254, Aug. 2002.
- [40] B. Larisch, U. Brusky, and H.-J. Spies, "Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 116–119, pp. 205–211, Sep. 1999.
- [41] L. C. Gontijo, R. Machado, L. C. Casteletti, S. E. Kuri, and P. A. P. Nascente, "X-ray diffraction characterisation of expanded austenite and ferrite in plasma nitrided stainless steels," *Surf. Eng.*, vol. 26, no. 4, pp. 265–270, May 2010.
- [42] B. Panicaud, M. Chemkhi, A. Roos, and D. Retraint, "Theoretical modelling of

- iron nitriding coupled with a nanocrystallisation treatment. Application to numerical predictions for ferritic stainless steels,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 17, pp. 6611–6620, Jun. 2012.
- [43] C. E. Pinedo, L. B. Varela, and A. P. Tschiptschin, “Low-temperature plasma nitriding of AISI F51 duplex stainless steel,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 232, pp. 839–843, 2013.
- [44] J. Bielawski and J. Baranowska, “Formation of nitrided layers on duplex steel - Influence of multiphase substrate,” in *Surface Engineering*, vol. 26, no. 4, pp. 299–304, 2010.
- [45] L. H. Chiu, Y. Y. Su, F. S. Chen, and H. Chang, “Microstructure and Properties of Active Screen Plasma Nitrided Duplex Stainless Steel,” *Mater. Manuf. Process.*, vol. 25, no. 5, pp. 316–323, May 2010.
- [46] M. Bobadilla and A. Tschiptschin, “On the nitrogen diffusion in a duplex stainless steel,” *Mater. Res.*, vol. 18, no. 2, pp. 390–394, Oct. 2015.
- [47] J. Alphonsa, V. S. Raja, and S. Mukherjee, “Study of plasma nitriding and nitrocarburizing for higher corrosion resistance and hardness of 2205 duplex stainless steel,” *Corros. Sci.*, vol. 100, pp. 121–132, 2015.
- [48] M. A. Maleque, P. H. Lailatul, A. A. Fathaen, K. Norinsan, and J. Haider, “Nitride alloy layer formation of duplex stainless steel using nitriding process,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 290, no. 1, p. 012015, Jan. 2018.
- [49] K. V. S. Damin, T. de S. Lamim, F. Cavilha Neto, C. Binder, A. N. Klein, and A. M. Maliska, “AISI 1005 Steel Plasma Treated by Different Thermochemical Surface Treatments,” *Mater. Res.*, vol. 19, no. 5, pp. 1049–1056, Aug. 2016.
- [50] B. Edenhofer, W. Gräfen, and J. Müller-Ziller, “Plasma-carburising - A surface heat treatment process for the new century,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 142–144, pp. 225–234, 2001.
- [51] Y. Sun, X. Li, and T. Bell, “Low temperature plasma carburising of austenitic stainless steels for improved wear and corrosion resistance,” *Surf. Eng.*, vol. 15, no. 1, pp. 49–54, 1999.
- [52] M. Tsujikawa, S. Noguchi, N. Yamauchi, N. Ueda, and T. Sone, “Effect of

- molybdenum on hardness of low-temperature plasma carburized austenitic stainless steel,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 9–11, pp. 5102–5107, Feb. 2007.
- [53] T. Christiansen and M. A. J. Somers, “On the crystallographic structure of S-phase,” *Scr. Mater.*, vol. 50, no. 1, pp. 35–37, Jan. 2004.
- [54] C. E. Pinedo and A. P. Tschiptschin, “Low temperature plasma carburizing of AISI 316L austenitic stainless steel and AISI F51 duplex stainless steel,” *Surf. Coatings and Technol.*, vol. 232, pp. 839–843, Oct. 2013.
- [55] F. da S. Severo, C. J. Scheuer, R. P. Cardoso, and S. F. Brunatto, “Cavitation erosion resistance enhancement of martensitic stainless steel via low-temperature plasma carburizing,” *Wear*, vol. 428–429, pp. 162–166, Jun. 2019.

## **SECCIÓN 8. CONCLUSIONES GENERALES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN**

---





En esta tesis, la deformación plástica severa por torsión a alta presión, siendo un proceso mecánico, y la nitruración y cementación, siendo procesos termoquímicos, junto con tratamientos isotérmicos, se han llevado a cabo con tal de analizar su influencia sobre la precipitación de fases secundarias en el acero inoxidable dúplex, incluyendo el UNS S32205 y UNS S32750.

La utilización de técnicas de caracterización microestructural, análisis de fases y características cristalográficas como la microscopía electrónica tanto de barrido como de transmisión han permitido correlacionar microestructuras con propiedades mecánicas y comportamiento a la corrosión.

En las diferentes secciones de la presente tesis se han presentado conclusiones específicas que finalmente conllevan a unas conclusiones generales resumidas a continuación.

- I. La deformación por cizallamiento de la torsión a alta presión conlleva a la microestructura de grano ultrafino homogénea, e incluso a la nanoestructuración, sin provocar la precipitación ni transformación de fases durante y después del proceso. La aplicación de un tratamiento isotérmico posterior, incluso siendo de corta duración, da lugar a la formación de fases secundarias en mayor cantidad y distribución en comparación a la microestructura no deformada plástica y severamente. La precipitación de las fases contribuye a un aumento en la dureza del material debido al fenómeno de envejecimiento por deformación.
- II. Para la caracterización de la nanoestructura del material, después de ser deformado por HPT, ha sido necesario el uso de técnicas de alta resolución para poder así identificar las fases de precipitación, sobre todo de menor tamaño. La precesión por difracción de electrones ha permitido obtener mayor resolución sobre la información cristalográfica de las diferentes fases en las muestras.
- III. Las principales fases secundarias encontradas después del tratamiento isotérmico en el acero inoxidable dúplex y superdúplex deformados por HPT son sigma, chi y nitruros de cromo. Se considera que la precipitación

de las fases tras el tratamiento isotérmico es una transformación invariante, donde la fase sigma es un producto de una fase inicial en estado sólido con distinta estructura cristalina a la suya. No se puede asignar una temperatura eutectoide y, por consiguiente, no se considera transformación eutectoide que da lugar a fase sigma y una nueva fase austenítica transformada. La formación de la fase sigma se considera fruto de una transformación in situ por control de difusión, por lo que aparecen zonas con diferente composición en comparación a la austenita principal.

- IV. El comportamiento a la corrosión general de las muestras deformadas por HPT, ensayadas en ambiente corrosivo de 3,5% en peso de NaCl no empeora excesivamente. Se muestra una pasivación estable sin llegar a observar picaduras en el rango de potenciales considerados. La pasivación estable del material se debe a la nanoestructuración obtenida previamente por el método de deformación severa plástica de HPT.
- V. La diferencia en cuanto a la precipitación en el acero inoxidable dúplex y superdúplex se debe a la ligera diferenciación en la composición de las dos aleaciones. El mayor contenido en Mo, N en el acero inoxidable superdúplex promueve la precipitación de sigma y nitruros de cromo en mayor abundancia.
- VI. Los procesos termoquímicos de difusión como son la nitruración y la cementación han mostrado promover la precipitación de fases secundarias, sobre todo de sigma y nitruros/carburos metálicos tras la incorporación de los elementos N y C, respectivamente. La nitruración ha provocado la precipitación de nitruros de cromo que se han reflejado en el comportamiento a la corrosión, dando lugar a unos potenciales de corrosión más elevados en comparación al material sin nitrurar. La cementación llevada a cabo a temperatura relativamente elevada, dentro del rango de temperaturas a las que precipitan las fases secundarias, ha dado lugar a una microestructura con distribución homogénea de la fase sigma y carburos metálicos. Estas fases secundarias no han mostrado una influencia significativa en la disminución del potencial de corrosión, debido

a su distribución heterogénea evitando concentraciones en la zona superficial. La superficie de las muestras, protegida termoquímicamente, no se ve significativamente afectado respecto la corrosión general.

En definitiva, la precipitación de las fases secundarias en el acero inoxidable dúplex, pueden llegar afectar las propiedades del material, según su cantidad en la microestructura. Por esta razón, es importante controlar la precipitación de las fases sobre todo de la fase sigma, cuando es inevitable su formación en las temperaturas correspondientes. Sin embargo, dependiendo del ambiente de trabajo y el funcionamiento requerido del acero inoxidable dúplex, la precipitación de la fase sigma puede no ser tan perjudicial.

Finalmente, esta tesis presenta el aumento de la precipitación de fases secundarias después de un tratamiento térmico, siendo la microestructura deformada por torsión a alta presión. Con la obtención de la nanoestructura y la precipitación de fases secundarias, se consiguen elevadas durezas y un comportamiento a la corrosión mejorable.

Como futuras líneas de investigación:

- Se propone el análisis del comportamiento de la precipitación a un rango de temperatura más amplio y durante más tiempo de tratamiento del material nanoestructurado. Por ejemplo, estudiar el comportamiento del material después de una transformación total de la fase ferrita en fase sigma.
- Se requiere tener muestras de mayor tamaño para poder estudiar las propiedades mecánicas como la plasticidad y fractura del material y evaluar el impacto de la precipitación de fase sigma sobre la fragilidad del material.
- Se sugiere estudiar el comportamiento a la corrosión en un rango de potenciales más amplio con la posibilidad de evaluar potenciales de picadura y repasivación del material.



## ANEXO I

---



En este anexo I se muestran los datos cristalográficos de las fases secundarias empleados como inputs (en archivos tipo CIF) en el programa de *Channel 5 HKL Oxford Instruments* para los análisis de EBSD y en el *Index software* para los análisis por ACOM.

Los datos han sido extraídos de la base de datos *Crystallography Open Database*.

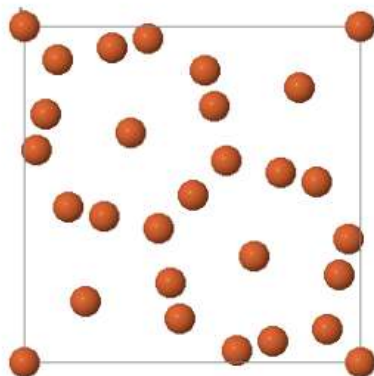




## Sigma

### $\sigma$ -CrFe ( $D8_b$ ) Structure: sigma\_tP30\_136\_bf2ij

HM: P4 2/mnm  
 a=8.800Å  
 b=8.800Å  
 c=4.544Å  
 $\alpha=90.000^\circ$   
 $\beta=90.000^\circ$   
 $\gamma=90.000^\circ$



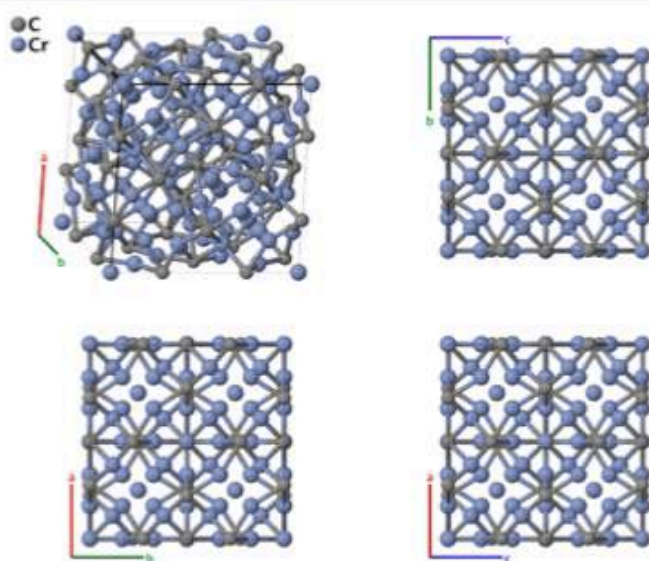
**Prototype** :  $\sigma$ -CrFe  
**AFLOW prototype label** : sigma\_tP30\_136\_bf2ij  
**Strukturbericht designation** :  $D8_b$   
**Pearson symbol** : tP30  
**Space group number** : 136  
**Space group symbol** :  $P4_2/mnm$   
**AFLOW prototype command** : aflow --proto=sigma\_tP30\_136\_bf2ij  
 --params=a, c/a, x2, x3, y3, x4, y4, x5, z5

A=8.80 B=8.80 C=4.544 90.0 90.0 90.0

	Wyckoff	x	y	z
Fe	1 2a	0.000000	0.000000	
	0.000000			
Cr	1 2a	0.000000	0.000000	
	0.000000			
Fe	2 4f	0.398100	0.398100	
	0.000000			
Cr	2 4f	0.398100	0.398100	
	0.000000			
Fe	3 8i	0.463200	0.131600	
	0.000000			
Cr	3 8i	0.463200	0.131600	
	0.000000			
Fe	4 8i	0.737600	0.065300	
	0.000000			
Cr	4 8i	0.737600	0.065300	
	0.000000			
Fe	5 8j	0.182300	0.182300	
	0.252400			
Cr	5 8j	0.182300	0.182300	
	0.252400			

## Carburo de Cromo - Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>

Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (D<sub>8h</sub>) Structure: A6B23\_cF116\_225\_e\_acfh



**Prototype** : Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>  
**AFLOW prototype label** : A6B23\_cF116\_225\_e\_acfh  
**Strukturbericht designation** : D<sub>8h</sub>  
**Pearson symbol** : cF116  
**Space group number** : 225  
**Space group symbol** : Fm $\bar{3}$ m  
**AFLOW prototype command** : aflow --proto=A6B23\_cF116\_225\_e\_acfh  
 --params=*a*, *x*<sub>3</sub>, *x*<sub>4</sub>, *y*<sub>5</sub>

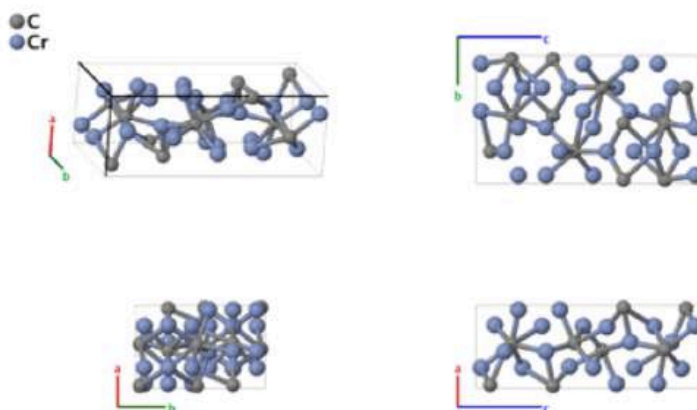
A=10.65000 B=10.65000 C=10.65000 90.00000 90.00000 90.00000

5

		Wyckoff	x	y	z
Cr	1	4a	0.000000	0.000000	0.000000
Cr	2	8c	0.250000	0.250000	0.250000
C	1	24e	0.276500	0.000000	0.000000
Cr	3	32f	0.619100	0.619100	0.619100
Cr	4	48h	0.000000	0.669900	0.669900

## Carburo de Cromo - Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>

C<sub>3</sub>Cr<sub>7</sub> (D10<sub>1</sub>) Structure: A3B7\_oP40\_62\_cd\_3c2d



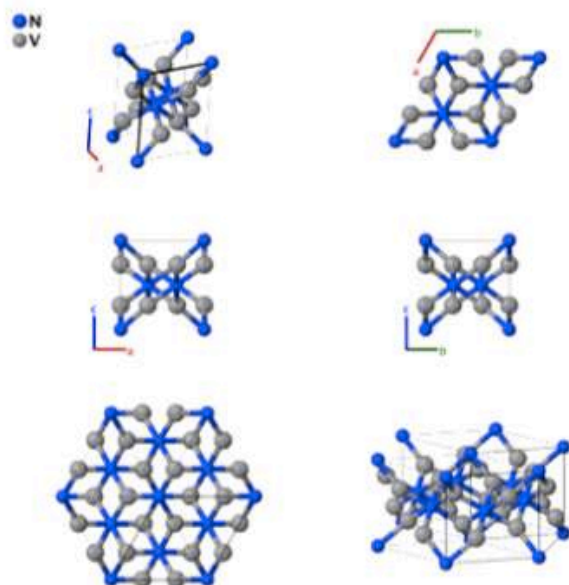
**Prototype** : C<sub>3</sub>Cr<sub>7</sub>  
**AFLOW prototype label** : A3B7\_oP40\_62\_cd\_3c2d  
**Strukturbericht designation** : D10<sub>1</sub>  
**Pearson symbol** : oP40  
**Space group number** : 62  
**Space group symbol** : Pnma  
**AFLOW prototype command** : aflow --proto=A3B7\_oP40\_62\_cd\_3c2d  
 --params=a, b/a, c/a, x<sub>1</sub>, z<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>, z<sub>2</sub>, x<sub>3</sub>, z<sub>3</sub>, x<sub>4</sub>, z<sub>4</sub>, x<sub>5</sub>, y<sub>5</sub>, z<sub>5</sub>, x<sub>6</sub>, y<sub>6</sub>, z<sub>6</sub>, x<sub>7</sub>, y<sub>7</sub>, z<sub>7</sub>

A=4.52600 B=7.01000 c=12.14200 90.00000 90.00000 90.00000

		Wyckoff	x	y	z
C	1	4c	0.459400	0.250000	0.562900
Cr	1	4c	0.057900	0.250000	0.626100
Cr	2	4c	0.250100	0.250000	0.206300
Cr	3	4c	0.261900	0.250000	0.416500
C	2	8d	0.028800	0.029100	0.342800
Cr	4	8d	0.056500	0.064200	0.811900
Cr	5	8d	0.250900	0.065700	0.021800

## Nitruro de Cromo - Cr<sub>2</sub>N

$\beta$ -V<sub>2</sub>N Structure: AB2\_hP9\_162\_ad\_k



**Prototype** :  $\beta$ -V<sub>2</sub>N  
**AFLOW prototype label** : AB2\_hP9\_162\_ad\_k  
**Strukturbericht designation** : None  
**Pearson symbol** : hP9  
**Space group number** : 162  
**Space group symbol** : P $\bar{3}$ 1m  
**AFLOW prototype command** : aflow --proto=AB2\_hP9\_162\_ad\_k  
 --params=a, c/a, x<sub>3</sub>, z<sub>3</sub>

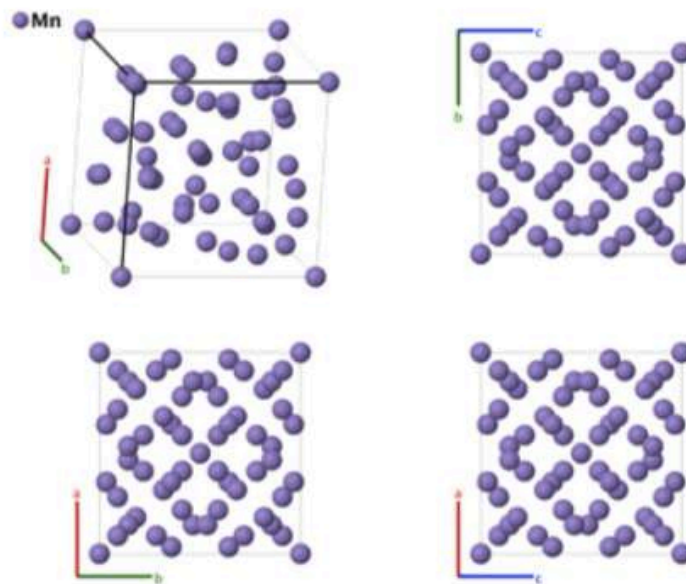
Cr<sub>2</sub>N

A=4.8000 B=4.8000 c=4.472 90.00000 90.00000 120.00000

	Wyckoff	x	y	z
Cr	6k	0.346000	0.000000	0.244444
N	1a	0.000000	0.000000	0.000000
N	1b	0.000000	0.000000	0.500000
N	2d	0.333333	0.666666	0.500000
N	2d	0.666666	0.333333	0.500000
N	2c	0.333333	0.666666	0.000000
N	2c	0.666666	0.333333	0.000000

## Chi

### $\alpha$ -Mn (A12) Structure: A\_cI58\_217\_ac2g



**Prototype** :  $\alpha$ -Mn  
**AFLOW prototype label** : A\_cI58\_217\_ac2g  
**Strukturbericht designation** : A12  
**Pearson symbol** : cI58  
**Space group number** : 217  
**Space group symbol** :  $I\bar{4}3m$   
**AFLOW prototype command** : `aflow --proto=A_cI58_217_ac2g`  
                                   `--params=a, x2, x3, z3, x4, z4`

A=8.91100 B=8.91100 C=8.91100 90.00000 90.00000 90.00000

		Wyckoff	x	y	z
Mn	1	2a	0.000000	0.000000	0.000000
Mn	2	8c	0.317870	0.317870	0.317870
Mn	3	24g	-0.089580	-0.089580	0.281940
Mn	4	24g	0.642940	0.642940	0.034570



## ANEXO II

---





En este anexo II se muestran las contribuciones a congresos internacionales y resultados que se han publicado en revistas indexadas.

## I. Contribución a congreso internacional

THERMEC 2021 – Junio 2021 (virtual) - Processing, Fabrication, Properties, Applications.



### ***THERMEC'2021***

*International Conference on  
PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS  
Processing, Fabrication, Properties, Applications  
June 1 – 5, 2021, Virtual Conference*

---

## CERTIFICATION

This is to certify that

**Ms. Alisiya Biserova Tahchieva**

has participated in the international virtual conference with an oral presentation.

THERMEC'2021  
Processing & Manufacturing of Advanced Materials  
Processing, Fabrication, Properties, Applications  
June 1 – 5, 2021

Prof. Dr. Christof Sommitsch  
Chairman: THERMEC Organizing Committee  
TU Graz, Austria  
June 5, 2021, Graz

---

*Conference Secretariat  
Institute of Materials Science, Joining and Forming  
Graz University of Technology  
Kopernikusgasse 24, 8010 Graz, Austria  
Phone: +43 316 873 1611 [www.thermec2021.tugraz.at](http://www.thermec2021.tugraz.at) Email: [secretariat2020thermec@tugraz.at](mailto:secretariat2020thermec@tugraz.at)*

## II. Publicaciones científicas

Biserova-Tahchieva, Alisiya, Jose Maria Cabrera, and Nuria Llorca-Isern. "Study of the Thermochemical Surface Treatment Effect on the Phase Precipitation and Degradation Behaviour of DSS and SDSS." *Materials*, 13.1, (2020): 165.

Factor de impacto (ISI): 3,057. JCR - Q2 (2019)



Article

### Study of the Thermochemical Surface Treatment Effect on the Phase Precipitation and Degradation Behaviour of DSS and SDSS

Alisiya Biserova-Tahchieva <sup>1,2,\*</sup>, Jose Maria Cabrera <sup>2,3</sup> and Nuria Llorca-Isern <sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> CPCM, Dept. Ciència de Materials i Química Física, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, E-08028 Barcelona, Spain; nullorca@ub.edu

<sup>2</sup> PROCOMAME, Dept. Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, EEBE, Universitat Politècnica de Catalunya, E-08019 Barcelona, Spain; jose.maria.cabrera@upc.edu

<sup>3</sup> Institute of Metallurgical Research, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo UMSNH, Av. Francisco Múgica s/n, CU, Morelia 58230, Mexico

\* Correspondence: abiserova.tahchieva@ub.edu; Tel.: +34-934021291

Received: 11 December 2019; Accepted: 25 December 2019; Published: 1 January 2020



**Abstract:** In this study, the effect of a plasma ion carburizing process to duplex and superduplex stainless steels (DSS and SDSS), at 925 °C for a long time, as thermochemical process influencing the microstructural evolution is presented. The objective is to analyse the diffusion elements' influence on the precipitation of secondary phases after additional short thermal treatment. A comparison among the different treatments was performed after the resulting microstructures were analysed by Field Emission—Scanning Electron Microscope. Precipitation of secondary phases—sigma ( $\sigma$ ), chi ( $\chi$ ), nitrides and carbides—seemed to occur during the treatments in a similar way for both steels (DSS and SDSS), although they showed a different morphology and precipitation mode. General corrosion behaviour of untreated and treated samples was investigated by potentiodynamic tests in order to prove their corrosion resistance. It was found that an improvement of the surface protection after the plasma carburizing process occurred.

**Keywords:** corrosion; duplex stainless steel; plasma ion carburizing; superduplex stainless steel; secondary phases; thermal treatments

Tahchieva, Alisiya Biserova, Núria Llorca-Isern, and José-María Cabrera. "Duplex and superduplex stainless steels: microstructure and property evolution by surface modification processes." *Metals*, 9. 3, (2019): 347.

Factor de impacto (ISI): 2.117. JCR - Q1 (2019)



Review

## Duplex and Superduplex Stainless Steels: Microstructure and Property Evolution by Surface Modification Processes

Alisiya Biserova Tahchieva <sup>1,\*</sup>, Núria Llorca-Isern <sup>1</sup> and José-María Cabrera <sup>2</sup>

- <sup>1</sup> PROCOMAME, Departament de Ciència de Materials i Química Física, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona, Spain; nullorca@ub.edu
  - <sup>2</sup> PROCOMAME, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, EEBE, Universitat Politècnica de Catalunya 2, 08019 Barcelona, Spain; jose.maria.cabrera@upc.edu
- \* Correspondence: abiserova.tahchieva@ub.edu; Tel.: +34-934-039-621

Received: 7 February 2019; Accepted: 13 March 2019; Published: 19 March 2019



**Abstract:** The paper presents an overview of diffusion surface treatments, especially nitriding processes, applied to duplex and superduplex stainless steels in the last five years. Research has been done mainly to investigate different nitriding processes in order to optimize parameters for the most appropriate procedure. The scope has been to improve mechanical and wear resistance without prejudice to the corrosion properties of the duplex and superduplex stainless steels. Our investigation also aimed to understand the effect of the nitriding layer on the precipitation of secondary phases after any heating step.

**Keywords:** duplex stainless steels; superduplex stainless steels; nitriding; secondary phases; surface treatments

Llorca-Isern, Nuria, Biserova-Tahchieva, Alisiya, Lopez-Jimenez, Isabel, Calliari, Irene, Cabrera, Jose Masria & Roca, Antoni. "Influence of severe plastic deformation in phase transformation of superduplex stainless steels". *Journal of materials science*, 54. 3, (2019): 2648-2657.

Factor de impacto (ISI): 3.553. JCR - Q2 (2019)

*J Mater Sci* (2019) 54:2648–2657

**Metals**



## Influence of severe plastic deformation in phase transformation of superduplex stainless steels

Núria Llorca-Isern<sup>1</sup> , Alisiya Biserova-Tahchieva<sup>1\*</sup> , Isabel Lopez-Jimenez<sup>1</sup> , Irene Calliari<sup>2</sup> , Jose Maria Cabrera<sup>3</sup> , and Antoni Roca<sup>1</sup> 

<sup>1</sup> Department of Materials Science and Physical Chemistry, University of Barcelona, Martí i Franquès 1-10, 08028 Barcelona, Spain

<sup>2</sup> Department of Industrial Engineering, University of Padova, Via Gradenigo, 6/a, 35131 Padua, Padova, Italy

<sup>3</sup> Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Polytechnic University of Catalonia, Eduard Maristany 10-14, 08019 Barcelona, Spain

Received: 20 June 2018

Accepted: 4 October 2018

Published online:  
8 October 2018

© Springer Science+Business  
Media, LLC, part of Springer  
Nature 2018

### ABSTRACT

Duplex and superduplex stainless steels are characterised by high corrosion resistance and high mechanical strength. However, these steels can suffer formation of secondary brittle phases when they reach temperatures between 600 and 950 °C, which can lead to the catastrophic service failure of components. In order to understand the influence of the mechanical history of the steel part, equal-channel angular pressing was applied followed by different thermal treatments. Microstructural characterisation was carried out on the ECAPed samples before and after thermal treatment. The analysis of the hardness evolution of the same samples was also evaluated.

