

## FASE SIGMA EN UNIONES SOLDADAS DE ACEROS DUPLEX

D. M. Arévalo <sup>(1)</sup>, F. J. Gallegos <sup>(1)</sup>, M. A. Camus <sup>(2)</sup>, R. L. Mannheim <sup>(1)</sup> y J. L. Garin <sup>(1)</sup>

(1) Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, CHILE.

(2) Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Antofagasta, CHILE.

E-mail (autor de contacto): [jorge.garin@usach.cl](mailto:jorge.garin@usach.cl)

### RESUMEN

*El extenso uso que los aceros del tipo dúplex han encontrado en la industria moderna, es una consecuencia de su excelente resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensiones en atmósferas cloradas, resistencia a la corrosión localizada y alta resistencia mecánica a la tracción y fluencia. En el amplio rango de procesos de manufactura que utilizan aceros dúplex conformados y fundidos, la soldadura de fusión ha jugado un rol de gran importancia. En este contexto, el comportamiento de estas aleaciones puede ser significativamente afectado por el proceso de soldadura. Así, el alto contenido de elementos aleantes y la existencia de una matriz ferrítica aumentan la susceptibilidad del material soldado a la fragilización y pérdida de propiedades mecánicas, debido a la precipitación de fases intermedias, principalmente aquella conocida como "fase sigma". El presente trabajo aborda el estudio microestructural de la formación de fase sigma en uniones soldadas de aceros dúplex S31803 y súper dúplex fundido J93404. La inducción del compuesto sigma se logró por calentamiento de las uniones soldadas, a temperaturas en el rango de 1.023 K a 1.173 K, durante períodos de tiempo de 1 a 96 horas. Las diferentes técnicas de análisis utilizadas comprendieron metalografía cuantitativa, difracción cuantitativa de rayos X, ferritoscopia magnética y microscopía electrónica de barrido con microanálisis. El análisis de las microestructuras resultantes consideró de especial interés las zonas afectadas térmicamente, zonas de fusión y metal base.*

*Los resultados experimentales de mayor relevancia indican que, a todas las temperaturas en estudio, la fase sigma precipita con gran rapidez en el intervalo de tiempo de recocido de 1 hora a 24 horas, después de lo cual la curva de transformación tiende a un valor asintótico en el rango de 35 a 42 % (vol.). Se comprobó que la nucleación de sigma ocurre en los bordes de grano que involucran a la ferrita, para luego crecer hacia el interior de dicha fase, confirmando, así, que la formación del compuesto obedece mayoritariamente a la transformación de ferrita. El aumento de temperatura del proceso de recocido, hasta aproximadamente 1173 K, se refleja en un incremento en la cinética de la transformación, durante la primera etapa de la precipitación. En todos los casos, las curvas de transformación sugieren un mecanismo de nucleación y crecimiento del tipo Jonson-Mehl-Avrami, regido por la expresión  $X_{\sigma} = 1 - \exp(-kt^n)$ .*

**Tópico 2:** Materiales Metálicos

**Palabras clave:** Fase sigma, Aceros dúplex, Soldadura, Microestructura.

### 1. INTRODUCCIÓN

El extenso uso que los aceros inoxidables del tipo *dúplex* han encontrado en la industria moderna, es una consecuencia de su excelente resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensiones en atmósferas cloradas, resistencia a la corrosión localizada y alta resistencia mecánica a la tracción. Tales propiedades posibilitan una gran variedad de aplicaciones industriales, particularmente en el campo de los combustibles, petroquímica, pulpa y papel, generación de energía, transporte marítimo, minería y contaminación ambiental [1,2]. Estas aleaciones presentan una estructura mixta compuesta por cantidades relativas aproximadamente iguales de las fases austenita (estructura FCC) y ferrita (estructura BCC), lo cual se logra mediante un adecuado balance de los

elementos aleantes. Las aleaciones de mayores aplicaciones industriales contienen de 22 a 26 % de Cr, de 4 a 7 % de Ni, hasta 4,5 % de Mo, 0,7 % de Cu y W y de 0,08 a 0,35 % de N, además de incluir un bajo contenido de C (menos de 0,03 %). De esta forma, los aceros inoxidable de mayor resistencia a la corrosión se clasifican como aceros *súper dúplex*, debido a que exhiben un valor equivalente de resistencia a la corrosión localizada (ERP) sobre 40 [3]. En el amplio rango de procesos de manufactura que utilizan aceros dúplex forjados y fundidos, la soldadura de fusión ha significado un rol de gran importancia [4-6]. En este contexto, el comportamiento de los aceros dúplex puede ser significativamente afectado por el proceso de soldadura [7-9]; así, el alto contenido de elementos aleantes y la presencia de una matriz ferrítica aumentan la susceptibilidad a la fragilización cuando estos materiales se someten a altas temperaturas de servicio (813-1.173 K) o, en su defecto, a enfriamientos lentos en su proceso de manufactura o por tratamientos térmicos [10-12]. El fenómeno debe su causa a la precipitación de fases intermedias, principalmente la denominada fase *sigma* ( $\sigma$ ) [13], la cual consiste en un compuesto inter metálico de Fe y Cr con contenidos menores de Mo. Esta especie se caracteriza estructuralmente mediante una celda tetragonal tipo Pearson tP30, relacionada a una estequiometría ideal  $AX_2$  [14]. Los efectos de los elementos aleantes sobre la formación de fase sigma en aceros dúplex son tales que el incremento del contenido relativo de Cr y Mo causa un aumento en la rapidez de precipitación y en la máxima cantidad formada; por el contrario, un incremento en el contenido de Ni disminuye la cantidad máxima de sigma que se puede formar, a la vez que acelera el mecanismo de precipitación. Las principales fases que se encuentran en el sistema ternario en estudio son las soluciones sólidas ferrita (Fe, Cr, Ni), austenita (Fe, Cr, Ni) y la fase intermedia sigma ( $Fe_7Cr_6$ ). También se pueden formar otras fases secundarias, tales como  $\alpha'$ ,  $\mu$ ,  $\chi$ ,  $\eta$ ,  $\epsilon$  y G [7], pero su detección experimental es normalmente muy difícil debido a sus bajas concentraciones en la aleación. La formación de fase sigma puede ser muy perjudicial en muchas aplicaciones de los aceros dúplex, debido a que fragiliza el material y permite una alta penetración de la corrosión [15-18]. En efecto, basta la formación de una pequeña cantidad relativa de este compuesto para reducir fuertemente la ductilidad, tenacidad y resistencia a la corrosión localizada de las uniones soldadas de aceros dúplex [19]. Desde el punto de vista del proceso de fabricación los aceros dúplex conformados y fundidos son ampliamente utilizados en medios acuosos a temperatura ambiente y en contacto con gases y líquidos calientes hasta 573 K. Comparados con los aceros dúplex ordinarios, los súper dúplex exhiben mayor resistencia mecánica y resistencia a la corrosión, particularmente corrosión localizada y corrosión bajo tensiones en ambientes clorados [20]. Sin embargo, dada la variedad y concentración de elementos aleantes en este grupo de aceros inoxidable, estos son muy susceptibles a la formación de fase sigma. En virtud de estas consideraciones el presente trabajo centra su atención en la formación de fase sigma en uniones soldadas de un acero del tipo “2205” y, principalmente, de un acero fundido súper dúplex, en términos de calentamiento a altas temperaturas durante diferentes periodos de tiempo.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras de acero dúplex 2205 utilizadas en este estudio se seleccionaron de chapa comercial de 3 a 5 mm de espesor, mientras que el acero súper dúplex fundido fue fabricado por un proveedor industrial y entregado en la forma de probetas tipo “Y”, de acuerdo a la norma ASTM A395. La composición química de ambos materiales, determinada mediante espectrometría de emisión (SPECTROLAB), se detalla en la tabla 1. Los valores obtenidos se encuentran dentro de los rangos de composición establecidos para los aceros dúplex del tipo UNS S31803 (2205) y del tipo UNS J93404, de acuerdo a las normas ASTM A 182/A 182M-90b y ASTM A 890/A 890 5a respectivamente. Las muestras para manufactura de las uniones soldadas se seleccionaron de la chapa de acero 2205 y de las secciones de prueba de los bloques Y. La soldadura de las uniones 2205 se efectuó por medio del proceso TIG con material de aporte ER2209, mientras que la del acero súper dúplex se realizó mediante la técnica de arco manual (KEMPI MASTERTIG MLS 3000), en la modalidad de “tope” con bisel tipo “X” y electrodo INOX 2509MoB. Las probetas para observación metalográfica y tratamientos térmicos de precipitación de sigma se extrajeron de las uniones soldadas, asegurando la presencia de la zona de fusión (ZF), zona afectada térmicamente (ZAT) y metal base (MB). Los recocidos de esas muestras para inducir la formación de fase sigma se efectuaron a 1.073 K, 1.123 K y 1.173 K, durante periodos de tiempo de 3 hasta 96 horas, finalizando cada calentamiento con enfriamiento en agua a temperatura ambiente. La caracterización microestructural cualitativa y cuantitativa de todas las probetas procedió por medio de microscopía de luz

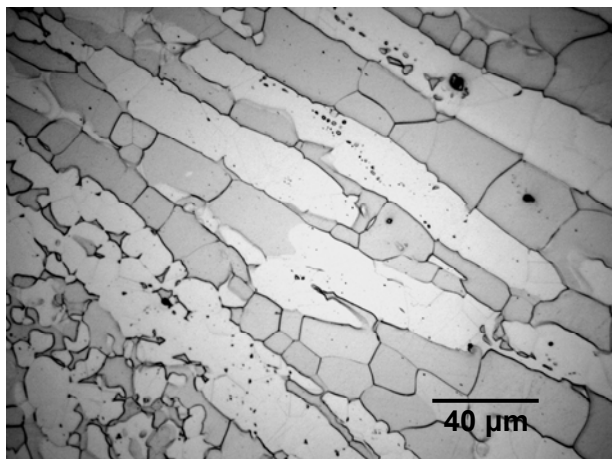
(ZEISS-AXIOTECH) y procesamiento digital de imágenes (KS300). La identificación estructural de las fases en estudio procedió mediante técnicas de difracción de rayos X para agregados policristalinos.

**Tabla 1.** Composición química de las aleaciones originales.

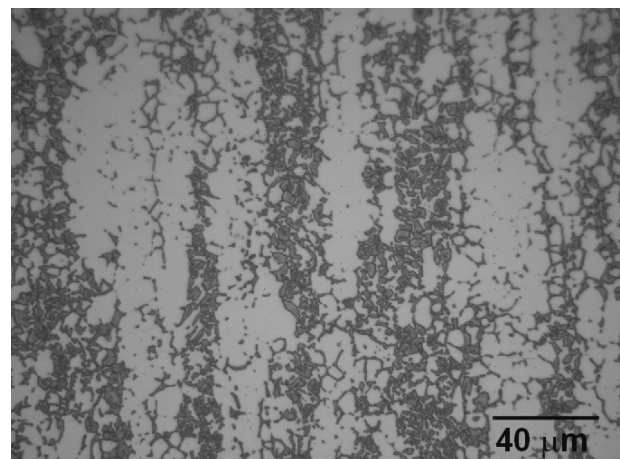
Elemento	Acero 2205 (w %)	Acero Súper dúplex (w %)
C	0,03	0,026
Cr	20,37	24,70
Ni	6,09	6,45
Mo	3,33	3,74
Mn	1,30	0,92
Si	0,46	0,57
P	0,03	0,03
S	0,02	0,007
Cu	-	0,12
N	-	0,25

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados logrados en esta investigación se presentan en términos de las microestructuras obtenidas en cada etapa de tratamiento de las probetas y de la identificación cuantitativa de las fases componentes. Por ser de amplia aplicación en su tipo, los resultados del acero 2205 se presentan más bien como marco de referencia, en tanto que aquellos relativos al acero súper dúplex reciben la mayor atención de este trabajo. La microestructura de la plancha original de acero dúplex 2205 se observa en la Figura 1 a), donde los granos de austenita (zonas claras) aparecen alargados según la dirección de laminación del material. Por su parte, la fase ferrita (zonas oscuras) se encuentra intercalada con los granos de austenita, exhibiendo una distribución un tanto más fragmentada que estos últimos. La figura 1 b) muestra la micro estructura del metal base de la unión soldada, sometida a recocido a 1.073 K durante 24 h. Se puede apreciar la formación de fase sigma (partículas oscuras) con una distribución situada entre las zonas originales de austenita, evidenciando, así, un mecanismo de formación de sigma a partir de la fase ferrítica. En la Figura 1 c) se presenta la microestructura de la zona afectada térmicamente (ZAT), mientras que la zona de fusión (ZF) se ilustra en la Figura 1 d). La formación de fase sigma en la ZAT se caracteriza por una gran cantidad de partículas de bajo tamaño y tono oscuro, ubicadas



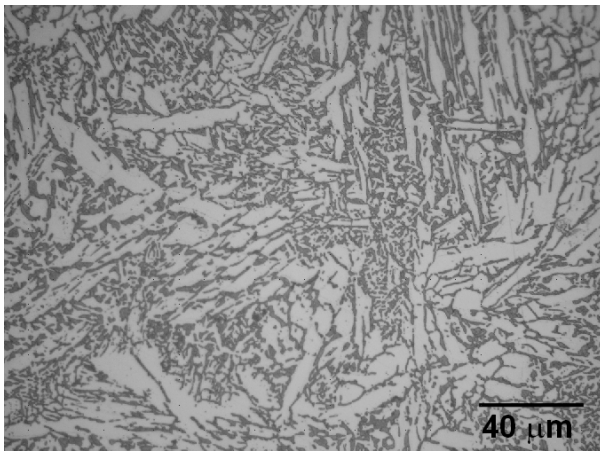
(a)



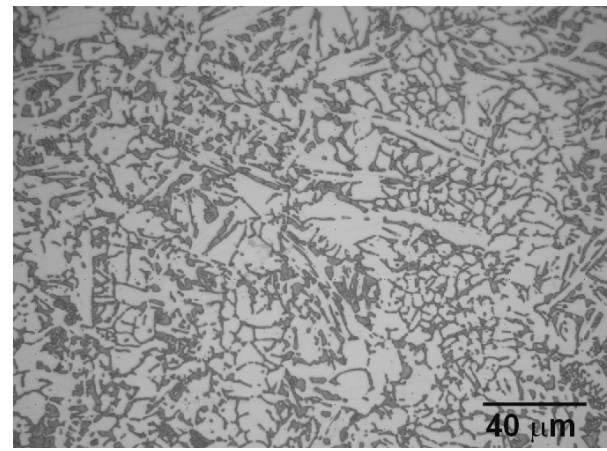
(b)

**Figura 1.** Micro estructura del acero 2205. a) Material original. b). Metal base unión soldada, recocida a 1073 K, 24 h.

en las zonas interausteníticas. Similares características presenta la zona de fusión en la Figura 1 (d), aunque el tamaño de las partículas de fase sigma es mayor que en el caso anterior, así como también lo es su delineación. La microestructura de colada del acero súper dúplex se exhibe en la Figura 2 a), donde los granos de austenita aparecen como “islotos” sobre un fondo oscuro correspondiente a la fase ferrítica. La figura 2 b) muestra la precipitación de fase sigma en forma de partículas irregulares rodeando los granos de austenita, en la zona afectada térmicamente de la unión soldada y luego sometida a calentamiento a 1.173 K durante 24 horas. Se tiene, así, una clara indicación de que sigma se formó a partir de la fase ferrítica, nucleando en los bordes de grano y luego creciendo hacia el centro de las partículas de ferrita.

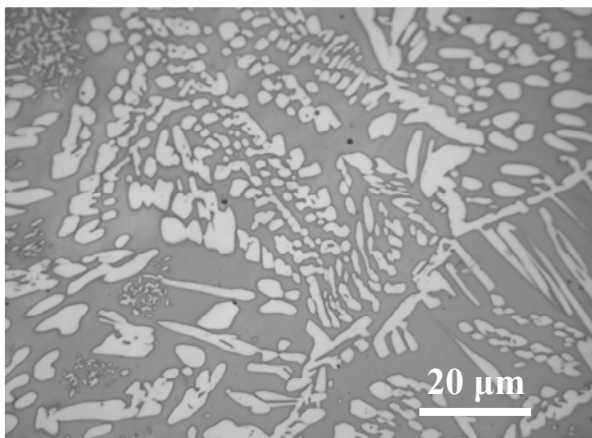


(c)

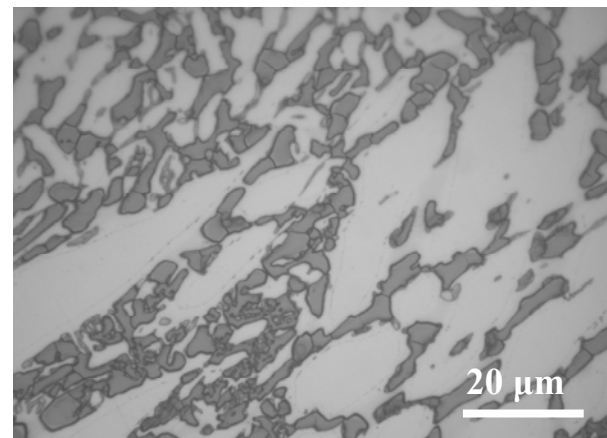


(d)

**Figura 1 (Cont.).** c) ZAT unión soldada, recocida a 1073 K, 24 h. d) ZF unión soldada, recocida a 1073 K, 24 h.



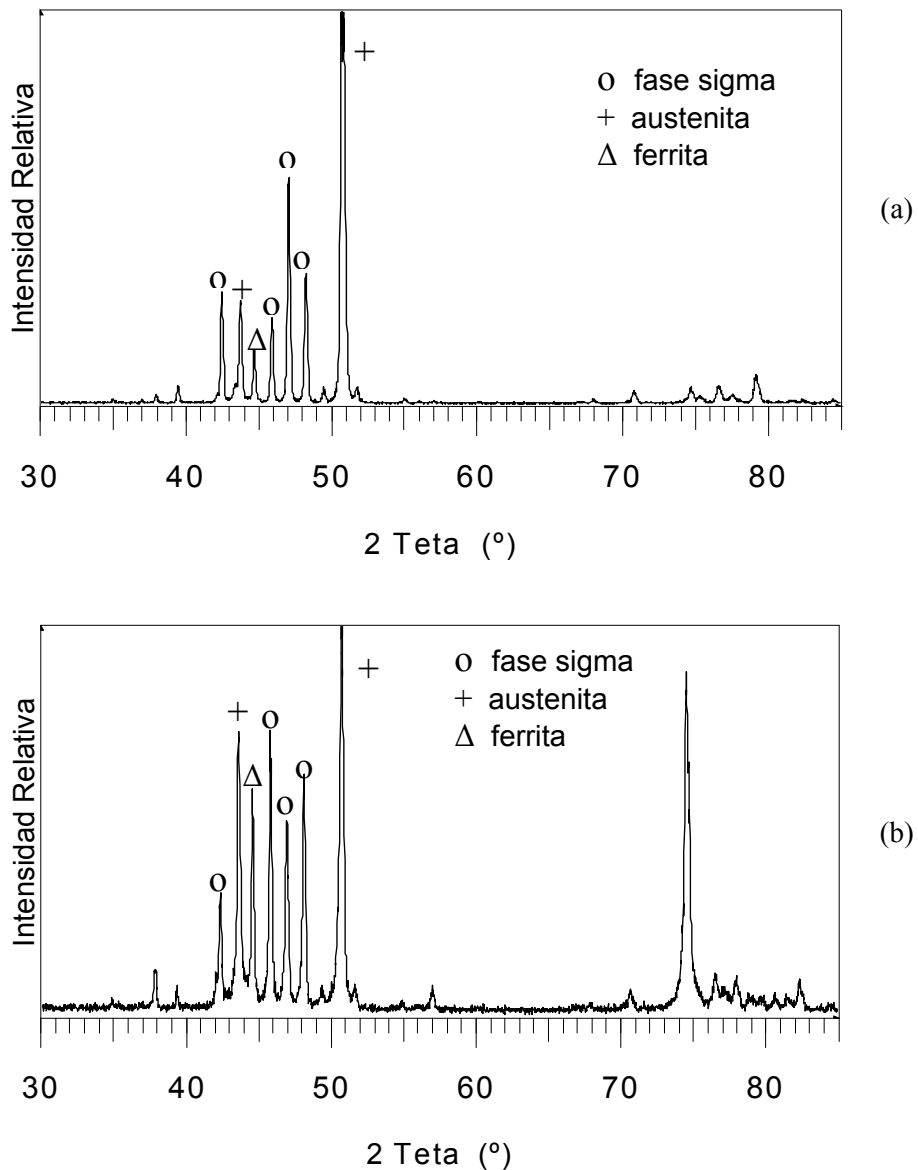
(a)



(b)

**Figura 2.** Acero súper dúplex. a) Microestructura de colada. b) ZAT unión soldada, recocida a 1173 K, 24 h. ...

Con el propósito de comprobar estructuralmente la formación de fase sigma en las uniones soldadas, se efectuaron análisis por difracción de rayos X en todas las probetas estudiadas. Para efectos de presentación de estos resultados, se ha considerado, a modo de ejemplo representativo, la zona afectada térmicamente de las uniones soldadas y recocidas a 1.073 K y 1.173 K, durante 72 horas. De esta forma, la Figura 3 revela los correspondientes difractogramas, los cuales permiten identificar las tres fases componentes en cada microestructura. Se puede observar un aumento de la intensidad relativa de las líneas de difracción de sigma con el aumento de temperatura, a la vez que se denota una fuerte orientación preferencial de la fase ferrítica, debido al proceso de solidificación empleado en la manufactura de la aleación original.

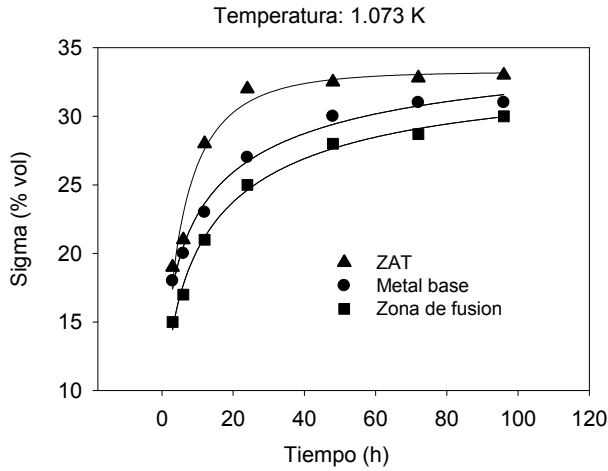


**Figura 3.** Difractogramas de la ZAT, unión soldada y recocida durante 72 h. a) 1073 K. b) 1173 K

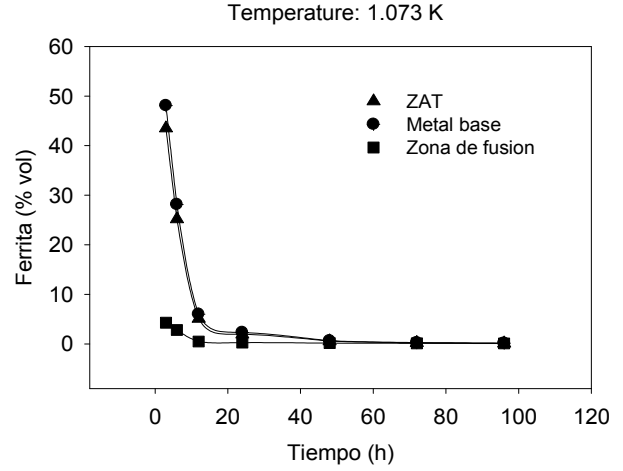
Los resultados de la determinación cuantitativa de la fase sigma en términos del tiempo de tratamiento a las temperaturas de trabajo, se presentan en los gráficos de las Figuras 4, 5 y 6, junto a la variación del contenido de ferrita con el tiempo de recocido. El comportamiento de las curvas en todos los casos analizados se puede asimilar al clásico mecanismo de Jonson-Mehl-Avrami, establecido para un proceso de nucleación y crecimiento controlado por difusión [21, 22]. En este contexto, la observación de cada uno de los gráficos revela que la rapidez de nucleación y crecimiento de las partículas de fase sigma, a una determinada temperatura, es muy alta para tiempos de tratamiento inferiores a 20 h, a la vez que sobre 40 h de proceso el fenómeno tiende a alcanzar asintóticamente los valores máximos de concentración de sigma, en cada una de las zonas analizadas. En términos globales la concentración de sigma en la ZAT es mayor que la observada en el metal base, la cual es, a su vez, mayor que aquella encontrada en la zona de fusión. Este efecto es causado por la cantidad relativa de ferrita formada originalmente en cada una de esas zonas, como consecuencia del proceso de soldadura:

ferrita en ZAT: 63,19 % (vol), ferrita en MB: 60,14 % (vol), ferrita en ZF: 37,13 % (vol)

Dado que la fase ferrítica es el principal componente microestructural que origina la formación de fase sigma, mayores concentraciones derivan en mayores cantidades relativas de sigma. Por su parte, la influencia de la

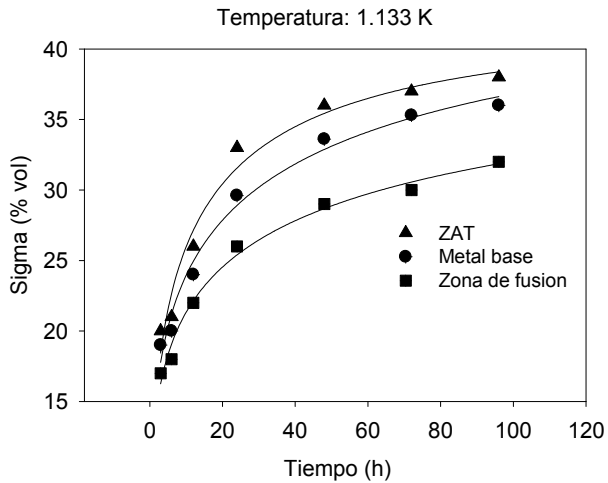


(a)

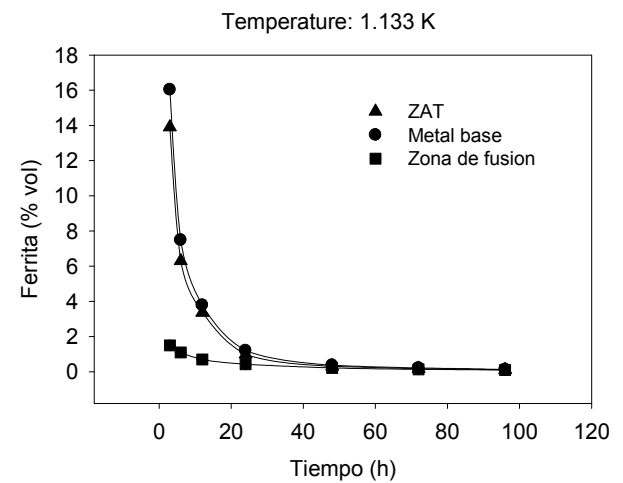


(b)

**Figura 4.** a) Contenido relativo de sigma en la unión soldada. b) transformación de la ferrita durante el recocido.

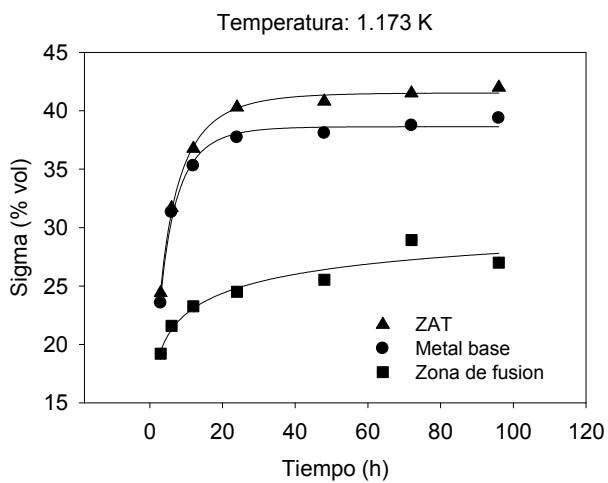


(a)

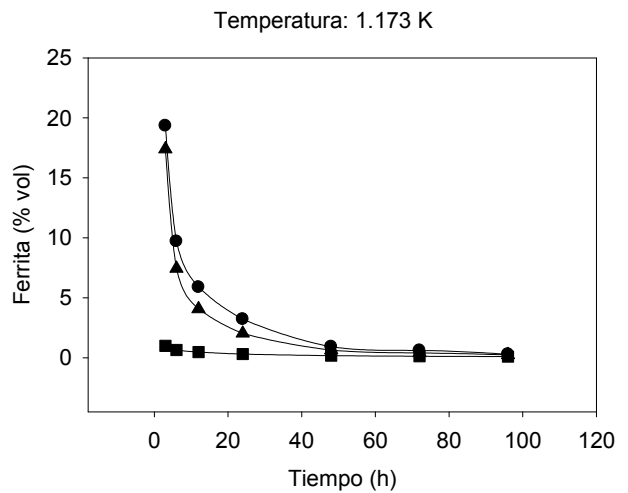


(b)

**Figura 5.** a) Contenido relativo de sigma en la unión soldada. b) transformación de la ferrita durante el recocido.



(a)



(b)

**Figura 6.** a) Contenido relativo de sigma en la unión soldada. b) transformación de la ferrita durante el recocido.

temperatura en la formación de fase sigma favorece la presencia de este componente, como se puede observar mediante comparación de los gráficos presentados en esas figuras. La causa de este comportamiento térmico del fenómeno obedece a la mayor difusividad atómica en la matriz de ferrita, cuando aumenta su temperatura de recocido. Para efectos de modelación de las curvas bajo los resultados experimentales, se consideró la forma general de la ecuación de Avrami como:

$$X_{\sigma} = a[1 - \exp(-kt^n)] \quad (1)$$

donde  $X_{\sigma}$  es la fracción transformada de fase sigma y  $k$  y  $n$  son constantes físicamente asociadas al mecanismo de nucleación y crecimiento, propias de cada material y proceso. El ajuste de curvas ligadas a los puntos experimentales de acuerdo a la ecuación (4), se logró mediante la aplicación de una rutina de mínimos cuadrados no lineales (SIGMA PLOT). La evolución microestructural de la fase ferrítica durante el recocido de las probetas reviste especial interés, por cuanto es el micro constituyente precursor de la fase sigma, a través de la reacción:



De acuerdo a esa ecuación la ferrita delta se transforma completamente, originando así, la formación de fase sigma y austenita secundaria, por lo cual aumenta el contenido relativo de este último componente en la microestructura. Se observa que la presencia de la fase ferrítica experimenta un rápido decaimiento en la ZAT y metal base durante las primeras 20 h de tratamiento, para reducirse a valores inferiores a 1,00 % (vol) cuando el tiempo de recocido excede la cifra señalada. En el caso de la zona de fusión la disminución de ferrita es notoriamente más efectiva, debido al mayor contenido de elementos estabilizadores de austenita en el metal de aporte, tales como Ni y Mn.

#### 4. CONCLUSIONES

El tratamiento térmico de las uniones soldadas de acero 2205 causa la precipitación de fase sigma en cantidades relativas crecientes con el tiempo de tratamiento, a través de un mecanismo de nucleación, preferentemente en los bordes de grano ferrita-ferrita, y luego crecimiento hacia las zonas ferríticas. El comportamiento evolutivo de la transformación de ferrita debido a la inducción de sigma es similar en la zona afectada térmicamente y en la zona de fusión. Al cabo de 96 horas de tratamiento a 1.123 K la saturación de sigma en las uniones soldadas alcanza valores promedio de 38 % (vol.). En lo referente al acero súper dúplex fundido, los resultados del presente trabajo aportan mayores conocimientos sobre la formación de fase sigma en uniones soldadas de este importante tipo de material, de interés tecnológico. El fenómeno de formación de fase sigma en esta aleación ocurre con gran efectividad en el rango de temperaturas de 1.073 K a 1.173 K, aumentando la cantidad relativa del compuesto con la temperatura y tiempo de tratamiento térmico, hasta alcanzar valores cercanos a la saturación, después de 96 h de calentamiento. De esta forma, las mayores concentraciones de fase sigma a 1.073 K, 1.133 K y 1.173 K, se encuentran en la zona afectada térmicamente (33 %, 38 %, y 42 %) respectivamente y, en menor proporción, en el metal base (31 %, 35 % y 39 % respectivamente) y en la zona de fusión (30 %, 31 % y 27 %). El compuesto se forma por descomposición de la fase ferrítica en los bordes de grano ferrita-austenita, para luego extenderse hacia las zonas de ferrita, creando además, nuevas regiones de austenita secundaria. El mecanismo de crecimiento obedece a la ecuación de Jonson-Mehl-Avrami, la cual se ajusta con muy buena exactitud a los datos experimentales logrados en esta investigación. Finalmente, el contenido de ferrita decae hasta concentraciones prácticamente nulas.

#### Agradecimientos

Este trabajo se realizó con el apoyo institucional y financiero de la Dirección de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (DICYT) de la Universidad de Santiago de Chile (USACH) y del Fondo Nacional de Desarrollo de la Investigación Científica y Tecnológica (FONDECYT), Proyecto N° 1085053. Los autores expresan sus agradecimientos a ambas instituciones.

## REFERENCIAS

1. R.N. Gunn, "Duplex Stainless Steels"; 1997, Abington Publishing.
2. J.R. Davis, "Stainless Steels"; 1994, ASM International.
3. G. Herbsleb, "Der einfluß von schwefeldioxid, schwefelwasserstoff und kohlenmonoxid auf die lochkorrosion von austenitischen chrom-nickel-stählen mit bis zu 4 massen-% molybdän in 1 M natriumchlorid-lösung"; *Werkstoffe Korrosion*, Vol. 33 (1982), p. 334-340.
4. A. Ureña, E. Otero, M. V. Utrilla and C. J. Múñez, "Weldability of a 2205 duplex stainless steel using plasma arc welding"; *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 182 (2007), p. 624-631.
5. S. D. Brandi, "Some aspects of weldability and jointability of duplex stainless steels"; *Materials Science Forum*, Vol. 426 (2003), p. 4063-4068.
6. D. N. Noble, "Welding, Brazing and Soldering"; 1993, ASM International.
7. M. R. El Koussy, I. S. Mahallawi, W. Khalifa, M. M. Al Dawood and M. Bueckins, "Effects of thermal aging on microstructure and mechanical properties of duplex stainless steel weldments"; *Materials Science and Technology*, Vol. 20 (2004), p. 375-381.
8. L. Karlsson, L. Ryen and S. Pak, "Precipitation of intermetallic phases in 22-percent Cr duplex stainless steel weld metals"; *Welding Journal*, Vol. 74 (1995), p. S28-S40.
9. S. Hertzman, "The influence of nitrogen on microstructure and properties of highly alloyed stainless steel welds"; *ISIJ International*, Vol. 41 (2001), p. 580-589.
10. R. Badji, M. Bouabdallah, B. Bacroix, C. Kahloun, K. Bettahar and N. Kherrouba, "Phase transformations and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds"; *Materials Characterization*, Vol. 41 (2008), p. 447-453.
11. M. Pohl, O. Stortz and T. Glogowski, "Effects of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel"; *Materials Characterization*, Vol. 58 (2007), p. 65-71.
12. I. Calliari, M. Zanesco and E. Ramous, "Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205"; *Journal of Materials Science*, Vol. 41 (2006), p. 7643-7649.
13. M. Pohl and O. Stortz, "Sigma-phase in duplex stainless steels"; *Zeitschrift für Metalkunde*, Vol. 95 (2004), p. 631-638.
14. A. K. Sihna, "Topologically close-packed structures of transition metal alloys"; *Progress in Materials Science*, Vol. 15 (1972), p. 104-109.
15. G. Fargas, M. Anglada and A. Mateo, "Effect of the annealing temperature on the mechanical properties, formability and corrosion resistance of hot-rolled duplex stainless steel"; *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 209 (2009), 1770-1782.
16. M. Martins and L. C. Casteletti, "Heat treatment temperature influence on ASTM A890 GR 6 A super duplex stainless steel microstructure"; *Materials Characterization*, Vol. 55 (2005), p. 225-233.
17. M. E. Wilms, V. J. Gadgil, J. M. Krougman and B. H. Kolster, "The effect of sigma-phase precipitation at 800-degrees-C on the mechanical properties of a high alloyed duplex stainless steel"; *Materials at High Temperatures*, Vol. 9 (1991), p. 160-166.
18. L. Jianchun, W. Tijan and Y. Riquier, "Sigma-phase precipitation and its effects on the mechanical properties of a super duplex stainless steel"; *Materials Science and Engineering A*, Vol. 174 (1988), p. 149-166.
19. Y. S. Sato, H. Kokawa and T. Kuwana, "Effect of nitrogen on sigma transformation in duplex stainless steel weld metal"; *Science and Technology of Welding and Joining*, Vol. 4 (1999), p. 41-49.
20. J. O. Nilson, "Super duplex stainless steels"; *Materials Science and Technology*, Vol. 8 (1992), p. 685-700.
21. R. W. Cahn and P. Haasen, "Physical Metallurgy"; 1996, North Holland.
22. D. U. Furrer and S. L. Semiatin, "Fundamentals of Modelling for Metals Processing"; 2009, ASM International.