

DESARROLLO DE NUEVOS ACEROS INOXIDABLE SUPERDÚPLEX CON UN ELEVADO CONTENIDO EN VOLFRAMIO

C. Muñoz⁽¹⁾, J.A. Jiménez⁽²⁾, O.A. Ruano⁽²⁾, y J.A. Odriozola⁽³⁾

(1) Centro Nacional de Aceleradores, Av. Thomas A. Edison 7, Isla de La Cartuja, E-41092, Sevilla, España

(2) Departamento de Metalurgia Física, CENIM, CSIC, Av. Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid, España.

(3) Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Universidad de Sevilla – CSIC, E-41092 Sevilla, Av. Américo Vespucio 49, España

E-mail (autor de contacto): jimenez@cenim.csic.es

RESUMEN

En el presente trabajo se han desarrollado dos nuevos aceros inoxidable superdúplex de composiciones (porcentaje en masa) Fe-24.4Cr-7.28Ni-1.19Mo-5.38W-0.413N y Fe-25.1-3.13Ni-1.07Mo-5.77W-0.436N mediante fusión por inducción en un horno de colada centrífuga bajo atmósfera de nitrógeno. En estos aceros se ha introducido un elevado contenido en volframio en sustitución de molibdeno para evitar la precipitación de fase sigma. Para eliminar la presencia de segundas fases que pudiesen haber precipitado durante el enfriamiento, se aplicó un tratamiento térmico de solubilización a 1050°C durante 15 minutos. Tras este tratamiento, la aleación con un 7.28% Ni presenta estructura dendrítica, en la que las regiones interdendríticas corresponderían a ferrita, con partículas de fase Chi en la interfase ferrita-austenita. Por otro lado, el material con 3.13% Ni muestra islas de austenita del tipo Widmstätten de tamaño y forma irregular en una matriz ferrítica, que además contiene precipitados de Cr₂N.

Se estudió la estabilidad de ambos materiales ante un tratamiento térmico a 850°C. Aunque en ninguno de los dos aceros se encontró fase sigma, la evolución de microestructura frente a este tratamiento fue distinta. Mientras que la aleación con 7.3% Ni apenas se observan modificaciones con el tratamiento, en el caso de la aleación con 3% Ni se encontró que a medida que aumentaba el tiempo aumentaba la fracción de volumen de partículas de Cr₂N e intermetálicas de fase Lave Fe₂W.

Finalmente, se estudió el comportamiento mecánico de estas aleaciones mediante ensayos de tracción y compresión a temperatura ambiente. Aunque para ambas aleaciones se midió el mismo valor de alargamiento a rotura del 30%, para el acero con 7.28% Ni se obtuvo un valor del límite elástico y resistencia a la tracción de 545 y 859 MPa y para el acero 3.13%Ni de 600 y 808 MPa. Estas diferencias se relacionaron con la fracción de volumen de las distintas fases presentes en cada caso.

Tópico: Tópico 2: Materiales Metálicos

Palabras clave: Aceros Inoxidables Dúplex, microestructura, fases intermetálicas, propiedades mecánicas.

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidable dúplex son de gran interés para aplicaciones donde se requiere de un material que combine una buena resistencia a la oxidación y a la corrosión con unas buenas propiedades mecánicas [1,2]. La elevada resistencia, ductilidad y tenacidad de estas aleaciones están relacionadas con la presencia de una microestructura bifásica consistente de ferrita (δ) y austenita (γ): por un lado, la ferrita es responsable de la resistencia, y por otro, la austenita asegura un elevado valor de tenacidad [3]. Para conseguir una determinada fracción de volumen de cada fase en la microestructura y optimizar el comportamiento a la corrosión es necesario realizar un riguroso control del contenido de los elementos aleantes (Cr, Ni, N, Cu, Mo, Si, Mn y W).

Aunque este tipo de material presenta una estructura dúplex homogénea para temperaturas superiores a 1000°C, a temperaturas inferiores se produce la precipitación de fases intermetálicas ricas en Cr (σ , χ , R...), cuya presencia reduce la resistencia a la corrosión y fragilizan a temperatura ambiente [4-6]. Por ello, es necesario un enfriamiento rápido cuando se realizan tratamientos térmicos a elevadas temperaturas y evitar durante el proceso de manufactura una elevada exposición a temperaturas comprendidas entre 450 y 900°C. Una solución a este problema consiste en la sustitución parcial de Mo por W, ya este elemento retarda la nucleación y crecimiento de la fase sigma [7-9]. La desaceleración en la precipitación de esta fase por el W se asocia a la menor difusividad en aceros inoxidable dúplex del W comparado con el Mo.

En el presente trabajo se ha analizado la microestructura y el comportamiento mecánico de dos aceros superdúplex con un elevado contenido W. Se ha partido de la composición en Mo convencional de este tipo de aceros, 4% en masa, y dado que el peso atómico del W es aproximadamente el doble del Mo, a la hora de calcular las composiciones en masa se aplicó la relación $4 = W + 2Mo$. Se desea, por un lado comprobar si la introducción de W retarda la precipitación de fase sigma durante un tratamiento a 850°C, y por otro si introduce mejoras en el comportamiento mecánico a temperatura ambiente respecto de un acero superdúplex comercial SAF 2507.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el presente estudio se desarrollaron dos nuevos aceros inoxidable superdúplex de composiciones, porcentaje en masa, Fe-24.4Cr-7.28Ni-1.19Mo-5.38W-0.413N y Fe-25.1-3.13Ni-1.07Mo-5.77W-0.436N mediante fusión por inducción en un horno de colada centrífuga bajo atmósfera de nitrógeno. El material de colada fue sometido a un tratamiento térmico de solubilización a 1050°C durante 15 minutos. Este tratamiento es similar al que convencionalmente se someten los aceros dúplex para eliminar las segundas fases que pudiesen haber precipitado durante el enfriamiento. La estabilidad de la microestructura obtenida frente a tratamientos térmicos a temperaturas inferiores a 1000°C se determinó siguiendo la precipitación de fases intermetálicas durante tratamientos de 1 minuto y 3 h a 850°C. Para el estudio microestructural se utilizaron técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Se utilizó una técnica convencional preparación metalográfica, que incluyó el desbaste y pulido con pasta de diamante de granulometría decreciente. Para la observación de la estructura de granos se procedió al ataque de esta superficie con una solución Beraha II (80 ml H₂O, 40 ml HCl, 5gr NH₄HF₂ y 1gr K₂S₂O₅). El espectro de difracción de rayos X se utilizó para identificar las fases presentes. Se utilizó un difractómetro Bruker AXS D8 Advance equipado con tubo de cobalto y espejo Goebel, que permite obtener simultáneamente un haz de rayos X paralelo y eliminar la radiación K β . Las propiedades mecánicas se determinaron mediante ensayos de tracción a temperatura ambiente. Se emplearon probetas planas con una sección transversal de 3 x 5 mm y una longitud útil de 11 mm mecanizadas por electroerosión.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los de espectros de difracción de rayos X para el acero Fe-24.4Cr-7.28Ni-1.19Mo-5.38W-0.413N tras los tres tratamientos térmicos ensayados (solubilización a 1050°C y solubilización + tratamiento a 850°C durante 1 minuto y 3 h), muestran la presencia de tres fases: ferrita, austenita y fase chi intermetálica, tal como se presenta en las Figura 1a, b y c. Sin embargo, si se comparan dichos espectros se observa una gran diferencia de intensidad entre los picos de la ferrita y la austenita. Como por otro lado, la intensidad de los picos de ambas fases tampoco se corresponde con los valores que aparecen en las bases de datos, se asoció estas diferencias a la presencia de un tamaño de grano muy grande. Por ello, no fue posible realizar una cuantificación ajustando dichos espectros con el método Rietveld.

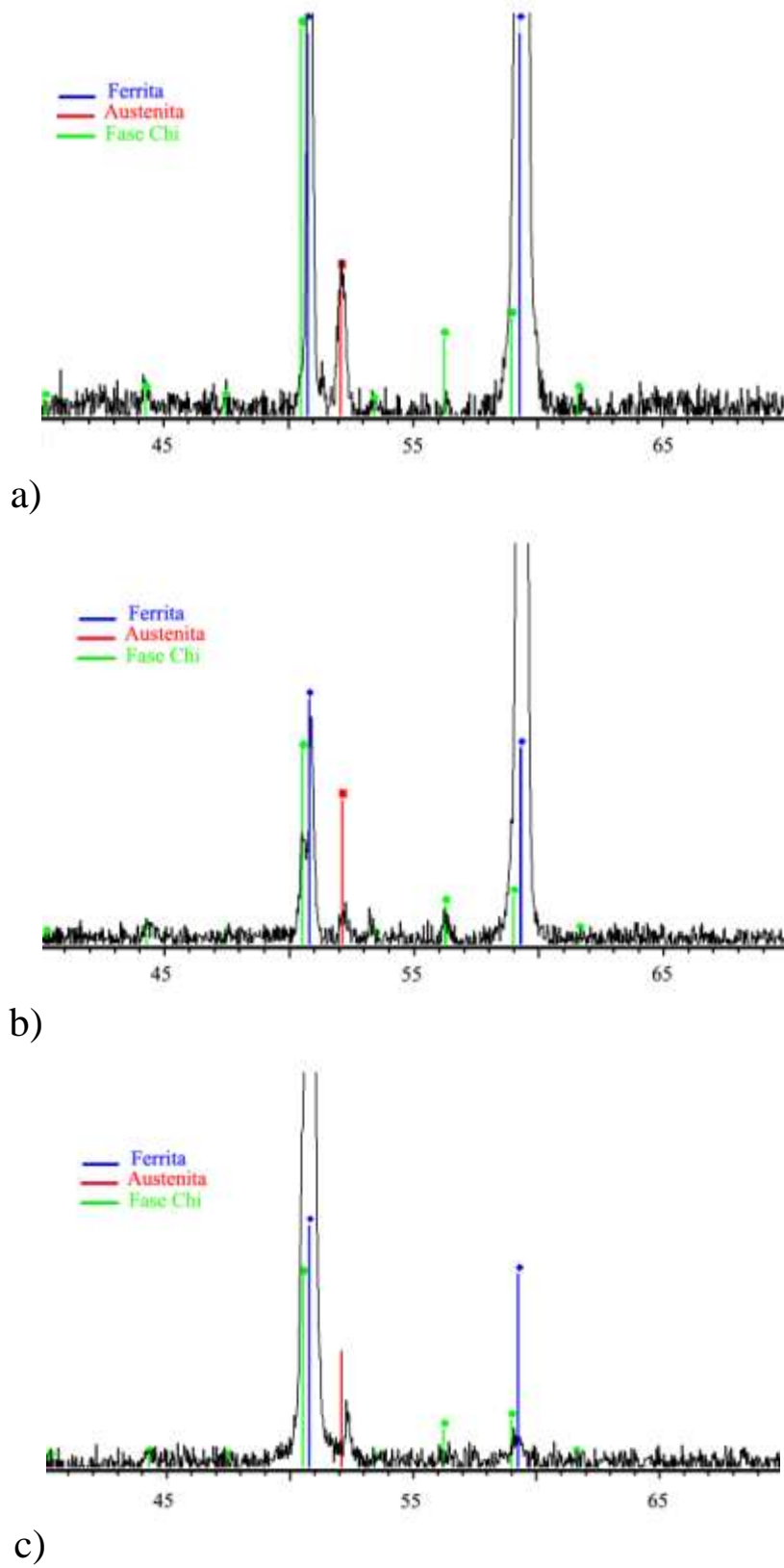
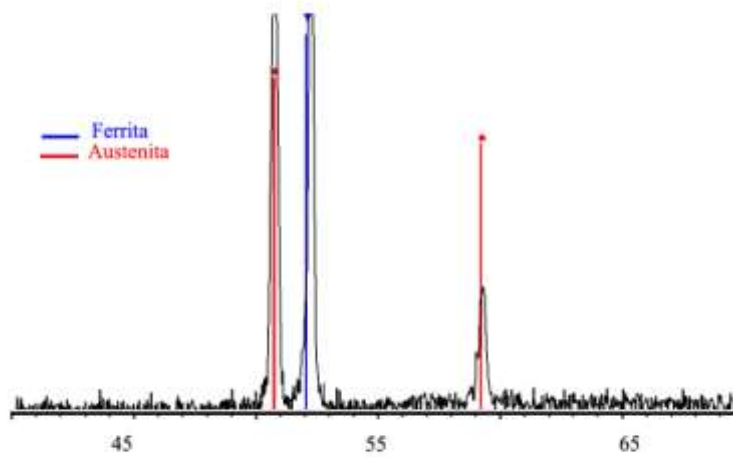
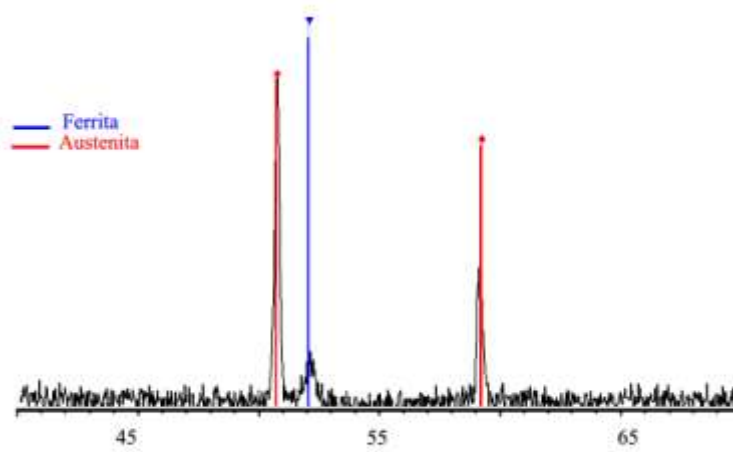


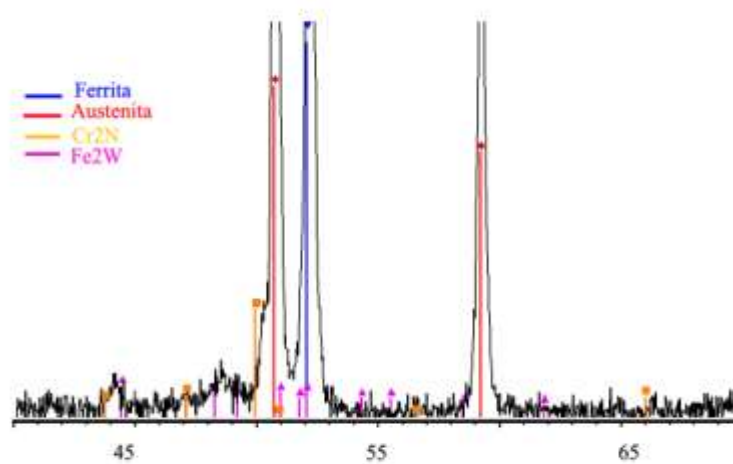
Figura 1. Espectro de difracción de rayos X para el acero Fe-24.4Cr-7.28Ni-1.19Mo-5.38W-0.413N tras los tratamientos de a) solubilización a 1050°C, b) solubilización 1050°C + 1 min. 850°C y c) solubilización 1050°C + 3h 850°C



a)



b)



c)

Figura 2. Espectro de difracción de rayos X para el acero Fe-25.1-3.13Ni-1.07Mo-5.77W-0.436N tras los tratamientos de a) solubilización a 1050°C, b) solubilización 1050°C + 1 min. 850°C y c) solubilización 1050°C + 3h 850°C

Los de espectros de difracción de rayos X para el acero Fe-25.1-3.13Ni-1.07Mo-5.77W-0.436N muestran la presencia sólo de ferrita y austenita tras los tratamientos de solubilización a 1050°C y solubilización + 1 minuto a 850°C, tal como se presenta en las Figuras 2a y b. Como se observa en la Figura 2c, sólo tras un tratamiento de 3h a 850°C se observó la presencia de nitruros de Cr del tipo Cr₂N y la fase Lave Fe₂W. Al igual que en el acero anterior, se llegó a la conclusión que tras los distintos tratamientos este acero presenta un tamaño de grano muy grande, por lo que tampoco fue posible aplicar el método Rietveld.

En las Figuras. 3 a, b, c y d se presenta la imagen de electrones secundarios para el acero Fe-24.4Cr-7.28Ni-1.19Mo-5.38W-0.413N tras los tratamiento de solubilización a 1050°C, y solubilización + tratamiento a 850°C durante 1 minuto y 3 h, respectivamente. A grandes aumentos, se observa una microestructura típica de solidificación dendrítica, como se muestra en la Figura 3a. Puesto que a mayores aumentos se observa una microestructura muy similar tras los tres tratamientos ensayados, se llegó a la conclusión que dichos tratamientos no producen ningún cambio apreciable en la microestructura del material.

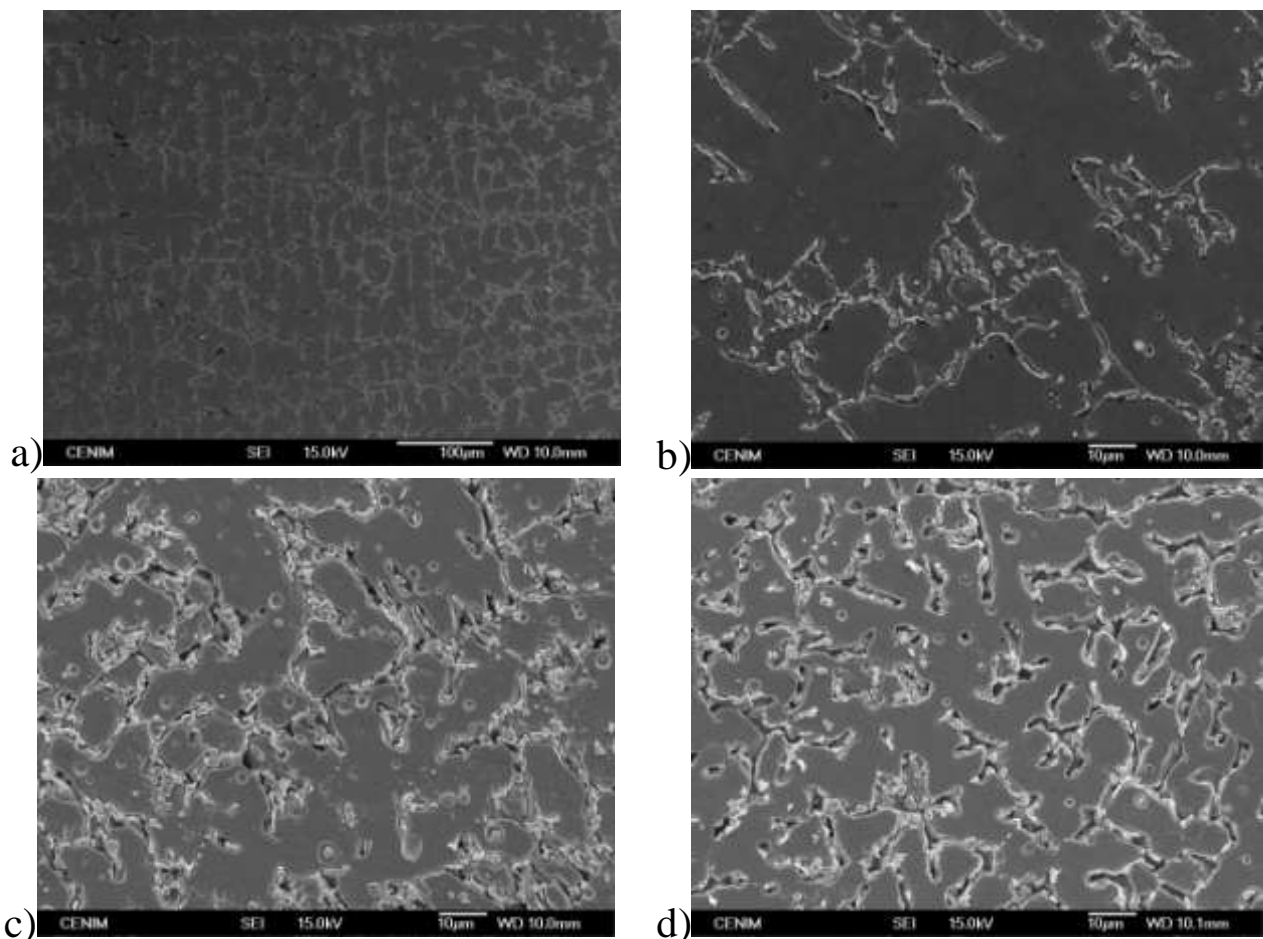


Figura 3. Microestructura presente el acero Fe-24.4Cr-7.28Ni-1.19Mo-5.38W-0.413N tras los tratamiento de a) y b) solubilización a 1050°C, c) solubilización 1050°C + 1 min. 850°C y d) solubilización 1050°C + 3h 850°C

Para relacionar las tres fases que se observan en estas micrografías con las fases determinadas a partir de los espectros de difracción de rayos X, se procedió al análisis elemental semicuantitativo de ellas con el espectro de dispersión de energías. Los resultados que se obtuvieron para las fases mayoritarias (ferrita y austenita) se presentan en la Tabla 1. Aunque estos resultados se obtuvieron a partir de las muestras sometidas sólo al tratamiento de solubilización a 1050°C, se obtuvieron valores idénticos, dentro del margen de error asociado a esta técnica, en las muestras que además se trataron a 850°C. De estos resultados se deduce que la fase

primaria de solidificación se corresponde con la austenita, mientras que la ferrita se encuentra en los espacios interdendríticos. Como las partículas situadas en la interfase ferrita - austenita presentan un tamaño muy pequeño, el espectro que se obtiene contiene información de las fases que las rodean. Por ello, este espectro solo se usó con fines cualitativos. Según se deduce de los espectros de dispersión de energía, esta fase es rica en W y Mo, y por tanto correspondería a la fase intermetálica Chi.

Tabla 1. Resultado de los microanálisis semicuantitativos para el acero Fe-24.4Cr-7.28Ni-1.19Mo-5.38W-0.413N tras el tratamiento de solubilización a 1050°C.

Fase	Fe	Cr	Ni	W	Mo
Ferrita	59.9	25.7	4.7	8.1	1.6
Austenita	60.2	24.3	8.0	6.6	0.8

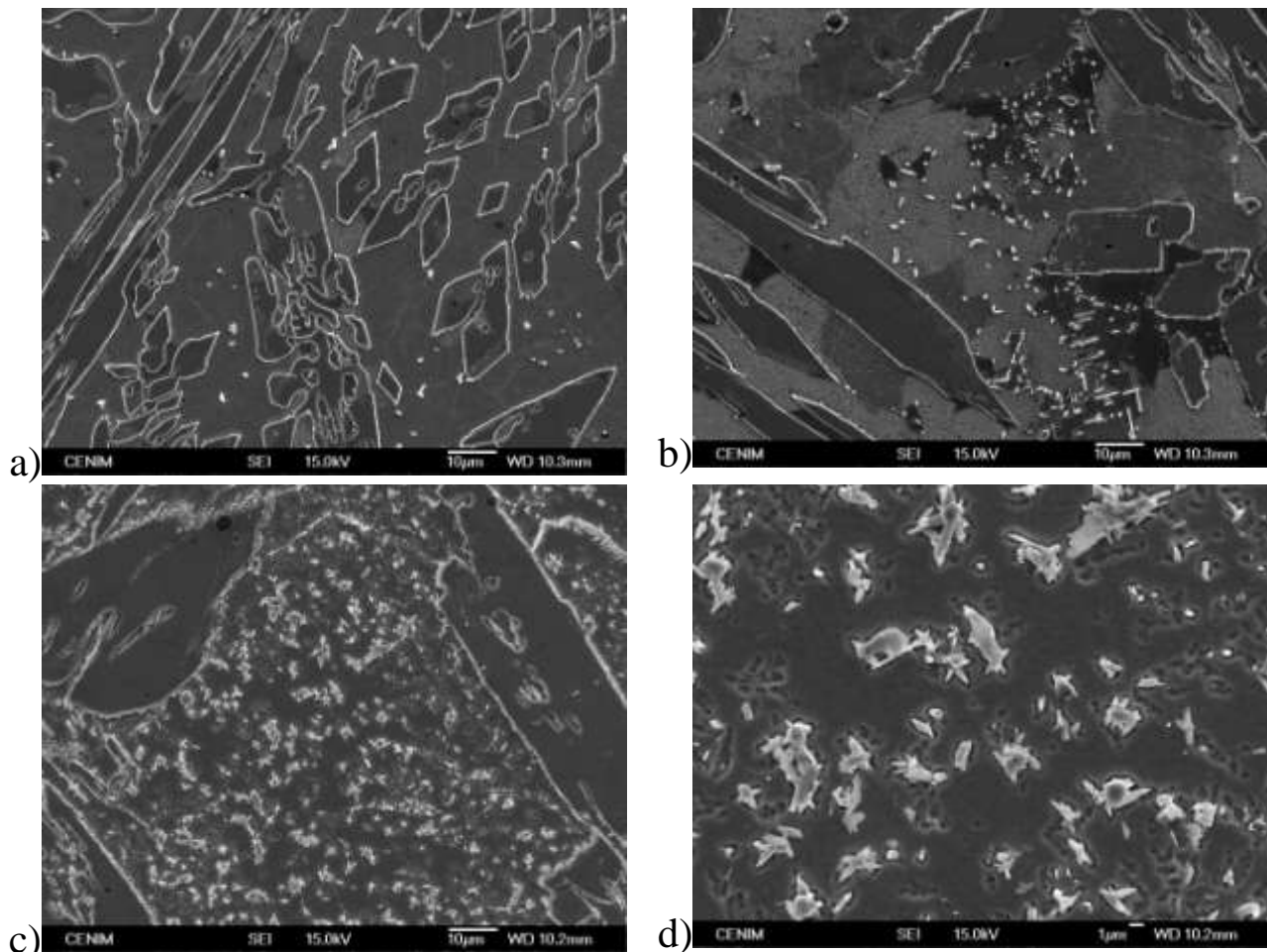


Figura 4. Microestructura presente el acero Fe-25.1-3.13Ni-1.07Mo-5.77W-0.436N tras los tratamiento de solubilización a 1050°C, b) solubilización 1050°C + 1 min. 850°C c) y d) solubilización 1050°C + 3h 850°C

En las Figuras. 4 a, b, c y d se presenta la imagen de electrones secundarios para el acero Fe-25.1-3.13Ni-1.07Mo-5.77W-0.436N tras los tratamiento de solubilización a 1050°C, y solubilización + tratamiento a 850°C durante 1 minuto y 3 h, respectivamente. Como se muestra en la Figura 4a, tras el tratamiento de solubilización se encontró una estructura con islas de austenita del tipo Widmastatten de tamaño y forma irregular en una matriz ferrítica. Además dentro de la ferrita y en la interfase ferrita austenita se encontró la presencia de partículas de segunda fase. Aunque un análisis semicuantitativo no fue posible debido al tamaño de las mismas, el espectro de dispersión de energía mostró que se trata de partículas ricas en Cr, por

lo que corresponderían a nitruros Cr_2N . Cuando el material solubilizado a 1050°C se sometió a un tratamiento térmico a 850°C , se encontró que mientras la austenita era estable a este tratamiento, en la ferrita se producía la precipitación de partículas de segunda fase. Como se observa en la Figura 4b, tras 1 minuto de tratamiento esta precipitación es escasa. Sin embargo, la Figura 4c muestra como tras 3 h de tratamiento se ha producido un aumento significativo de la fracción de volumen de precipitados. En la Figura 4d se muestra un detalle a mayor aumento de estos precipitados. De nuevo el tamaño de los mismos es muy pequeño como poder realizar microanálisis semicuantitativos. Sin embargo, es posible distinguir dos tipos de precipitados: unos más brillantes y de morfología acicular y otros menos brillantes y más redondeados. Según el espectro de dispersión de energías, los precipitados más brillantes son muy ricos en W, y por tanto correspondería a la fase Lave Fe_2W detectada por difracción de rayos X. Por el contrario, los precipitados menos brillantes son muy ricos en Cr, y por tanto corresponderían a partículas de nitruro Cr_2N .

En la Tablas 2 se presentan los resultados de los microanálisis semicuantitativos que se obtuvieron para la ferrita y la austenita. Mientras que en la austenita, dentro del margen de error asociado a la técnica, apenas se observan variaciones en la composición, en el caso de la ferrita se observa un empobrecimiento de W y Mo a medida que aumenta el tiempo de tratamiento a 850°C . Este cambio en la composición de la ferrita se asoció a la precipitación de partículas de fase Lave Fe_2W .

Tabla 2. Evolución de la composición de la ferrita y austenita en el acero Fe-25.1-3.13Ni-1.07Mo-5.77W-0.436N durante el tratamiento a 850°C

	Fe	Cr	Ni	W	Mo
Ferrita:					
Solubilización 1050°C	62.3	22.7	3.2	9.5	2.4
Solubilización $1050^\circ\text{C} + 1 \text{ min. } 850^\circ\text{C}$	61.7	22.9	3.3	9.8	2.3
Solubilización $1050^\circ\text{C} + 3\text{h } 850^\circ\text{C}$	65.7	23.5	3.1	5.7	2.1
Austenita:					
Solubilización 1050°C	62.6	24.5	3.1	7.5	2.2
Solubilización $1050^\circ\text{C} + 1 \text{ min. } 850^\circ\text{C}$	61.3	25.0	3.4	7.8	2.4
Solubilización $1050^\circ\text{C} + 3\text{h } 850^\circ\text{C}$	63.6	24.7	3.7	6.8	1.2

En la Tabla 3 se presentan los resultados de los ensayos de tracción a temperatura ambiente realizados en probetas sometidas a un tratamiento de solubilización a 1050°C . Aunque la mejora de propiedades mecánicas respecto del material de referencia utilizado es discreta, se espera que la degradación de estas propiedades frente a un tratamiento a temperaturas inferiores a 1000°C sea inferior en el caso de los materiales ensayados, ya que como se ha demostrado en el este trabajo, no se produce la precipitación de fase sigma tras 3 h de tratamiento a 850°C .

Tabla 3. Propiedades mecánicas a temperatura ambiente de los aceros Fe-24.4Cr-7.28Ni-1.19Mo-5.38W-0.413N y Fe-25.1-3.13Ni-1.07Mo-5.77W-0.436N tras un tratamiento de solubilización a 1050°C

Acero	Límite elástico al 0.2%	Resistencia a la tracción	Alargamiento a rotura
SAF 2507	525 MPa	830MPa	51%
Fe-24.4Cr-7.28Ni-1.19Mo-5.38W-0.413N	540 MPa	890 MPa	30%
Fe-25.1-3.13Ni-1.07Mo-5.77W-0.436N	600 MPa	810 MPa	30%

4. CONCLUSIONES

a) Con un tratamiento de solubilización a 1050°C durante 15 no se consigue la solubilización total de las partículas de segunda fase, y se encontró la presencia de partículas de fase Chi en el acero Fe-24.4Cr-7.28Ni-

1.19Mo-5.38W-0.413N y de nitruros Cr_2N en el acero Fe-25.1-3.13Ni-1.07Mo-5.77W-0.436N. Sería necesario incrementar la temperatura y/o tiempo de tratamiento para conseguir disolver estos precipitados.

b) La sustitución de la molibdeno por volframio en los acero Fe-24.4Cr-7.28Ni-1.19Mo-5.38W-0.413N y Fe-25.1-3.13Ni-1.07Mo-5.77W-0.436N evita la aparición de fase sigma tras 3 horas de tratamiento a 850°C.

c) Para el acero Fe-24.4Cr-7.28Ni-1.19Mo-5.38W-0.413N apenas se observan cambios en la microestructura a medida que se aumenta el tiempo de tratamiento a 850°C.

d) Para el acero Fe-25.1-3.13Ni-1.07Mo-5.77W-0.436N se encontró que a medida que se aumenta el tiempo de tratamiento a 850°C aumenta la fracción de volumen de partículas de Cr_2N e intermetálicas de la fase Lave Fe_2W . Esta precipitación se produce exclusivamente en la ferrita, y va acompañada de un empobrecimiento del contenido en W y Mo de la misma.

e) Aunque la mejora de propiedades mecánicas respecto acero superdúplex convencional es discreta, se espera que la degradación de estas propiedades frente a un tratamiento a temperaturas inferiores a 1000°C sea inferior, ya que no se produce la precipitación de fase sigma tras un tratamiento térmico prolongado a 850°C

Agradecimientos

Los autores agradecen a la CICYT la subvención proporcionada para realizar esta investigación (MAT2009-14385)

REFERENCIAS

1. R. G. Gibson, H. W. Hayden, and J. H. Brophy, "Properties of Stainless Steels with a microduplex structure"; Trans. ASM, Vol. 61 (1968), p. 85-93. (*paper*)
2. H. W. Hayden and S. Floreen, "The deformation and fracture of stainless steels having microduplex structures"; Trans. ASM, Vol. 61 (1968), p. 474-488. (*paper*)
3. S. Floreen and H. W. Hayden, "The influence of austenite and ferrite on the mechanical properties of two phase stainless steels having microduplex structures"; Trans. ASM, Vol. 61 (1968), p. 489-499. (*paper*)
4. Y. Maehara, Y. Ohmori, J. Murayama, N. Fujino and T. Kunitake, "Effects of alloying elements on σ -phase precipitation in δ - γ duplex stainless steel"; Met. Sci., Vol. 17 (1983), p. 541-547. (*paper*)
5. 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 (1993), p. 545-554 (*paper*)
6. J.A. Jiménez, M. Carsi, F. Peñalba y O.A. Ruano, "Characterization of a δ/γ stainless steel"; J. Mater. Sci., Vol. 35 (2000), p. 907-915. (*paper*)
7. J.S. Kim and H.-S. Kwon, "Effects of tungsten on corrosion and kinetics of sigma phase formation of 25% chromium duplex stainless steels"; Corrosion, vol. 55 (1999), p. 512-521. (*paper*)
8. J.O. Nilsson, T. Huhtala, P. Jonsson, L. Karlsson and A. Wilson, "Structural stability of super duplex stainless weld metals and its dependence on tungsten and copper"; Metall. Mater. Trans. A, Vol. 27 (1996), p. 2196-2208. (*paper*)
9. S.B. Kim, K.W. Paik and Y.G. Kim, "Effect of Mo substitution by W on high temperature embrittlement characteristics in duplex stainless steels"; Mater. Sci. Eng. A, vol. 247 (1998), p. 67-74. (*paper*)