



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRIA EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS
MATERIALES

“COMPARACIÓN DEL EFECTO DEL ENVEJECIMIENTO TÉRMICO 475 °C EN LAS
VARIABLES DE ENSAYOS NO DESTRUCTIVOS MEDIDAS EN DOS ACEROS
INOXIDABLES DÚPLEX UN AID LIGERO 2101 Y UN AISD 2507”

Tesis que para obtener el Grado de
Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

PRESENTA:

ING. JORGE RODRÍGUEZ GARCÍA

ASESOR:

DR. ALBERTO RUIZ MARINES

MORELIA, MICH., OCTUBRE 2021.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABLAS.....	viii
RESUMEN.....	ix
ABSTRACT	x
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivo general	3
1.2 Objetivos específicos.....	3
1.3 Justificación	3
1.4 Hipótesis.....	4
1.5 Metas científicas.....	4
Capítulo 2 REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE.....	5
2.1 Aceros inoxidables dúplex.....	5
2.2 Propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión de aceros inoxidables dúplex	5
2.3 Precipitados en aceros inoxidables dúplex	7
2.4 Fragilización 475°C.....	7
2.4.1 Efecto de la fragilización 475 °C en las propiedades mecánicas	9
2.5 Detección no destructiva en fragilización 475 °C	10
2.6 Ensayos no destructivos	11
2.6.1 Ultrasonido.....	11
2.6.2 Atenuación ultrasónica.....	13
2.6.3 Pérdida por impedancia acústica	14
2.6.4 Pérdida por difracción del haz ultrasónico	15
2.6.5 Pérdida por la interacción del haz ultrasónico en la microestructura.....	17
2.7 Caída de potencial de corriente alterna.....	18

2.8 Termoelectricidad.....	18
2.9 Determinación del contenido de ferrita	19
2.10 Estado del arte	20
Capítulo 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	24
3.1 Material de experimentación	24
3.2 Tratamiento térmico de envejecimiento	24
3.3 Mediciones de ensayos no destructivos.....	25
3.3.1 Mediciones de velocidad y atenuación ultrasónica	25
3.3.2 Mediciones de conductividad eléctrica	29
3.3.3 Mediciones de termoelectricidad	31
3.4 Caracterización microestructural.....	33
3.5 Medición del contenido de ferrita.....	34
3.6 Caracterización mecánica	34
3.6.1 Mediciones de microdureza	34
3.6.2 Ensayos de tensión	35
Capítulo 4 RESULTADOS	36
4.1 Caracterización microestructural.....	36
4.2 Efecto de la fragilización en la microdureza	43
4.3 Técnicas ultrasónicas.....	45
4.3.1 Efecto de la fragilización en la birrefringencia de la onda de corte.....	45
4.3.2 Efecto de la fragilización en la velocidad de la onda longitudinal.....	46
4.3.3 Efecto de la fragilización en la atenuación ultrasónica	47
4.4 Efecto de la fragilización en el coeficiente termoeléctrico.....	49
4.5 Efecto de la fragilización en la conductividad eléctrica	50
4.6 Mediciones de ferrita	51
4.7 Efecto de la fragilización en las propiedades a la tensión	52
4.7.1 Aplicación del modelo Ramberg-Osgood	54

4.7.2 Análisis de las superficies de fractura en las pruebas sometidas a tensión.....	59
4.8 Comparación entre resultados	62
Capítulo 5 CONCLUSIONES	65
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Microestructura típica de aceros inoxidable dúplex: a) Placa laminada en caliente, b) Fundición [37].	6
Figura 2.2 Diagrama de precipitación de aceros inoxidable dúplex [42].	7
Figura 2.3 Dureza y resistencia al impacto de la aleación Fe-38.8%wCr templada y envejecida a 475 °C a diferentes tiempos de permanencia [50].	9
Figura 2.4 Constantes elásticas, c_{11} ($=\lambda+2\mu$) y c_{44} ($=\mu$) en función del tiempo de envejecimiento [51].	10
Figura 2.5 (a) Cambio en el potencial termoelectrico y (b) relación entre el PTE y concentración de Cr de aceros dúplex de fundición envejecidos térmicamente a 400 °C [52].	11
Figura 2.6 Representación esquemática de las partículas y enlaces de un material elástico [53].	12
Figura 2.7 Representación esquemática de la propagación de una onda de presión en un material elástico [53].	13
Figura 2.8 Representación esquemática del fenómeno de reflexión y transmisión de ondas en la interfase de dos medios [53].	14
Figura 2.9 Representación esquemática de la divergencia del haz ultrasónico [53].	15
Figura 2.10 Representación esquemática de la divergencia del haz ultrasónico en acero y para tres frecuencias diferentes (a) 2.25 MHz, (b) 5 MHz y (c) 10 MHz [53].	16
Figura 2.11 Representación esquematizada del método de inducción magnética realizada por el ferritoscopio.	20
Figura 2.12 Imagen ultrasónica c-scan de una unión soldada de acero inoxidable dúplex 2101 y las micrografías correspondientes a las diferentes zonas de la unión soldada [67].	21
Figura 2.13 Coeficiente de atenuación en (a) acero inoxidable dúplex 2205 envejecido a 900 °C y (b) acero inoxidable súper dúplex 2507 envejecido a 475 °C [68, 69].	22
Figura 3.1 Rampa de temperatura utilizada para los tratamientos térmicos.	25
Figura 3.2 Equipo utilizado para medir el tiempo de vuelo de la onda ultrasónica (a) pulsador/receptor y (b) osciloscopio.	26
Figura 3.3 Diagrama esquemático para determinar la velocidad de onda de corte.	27

Figura 3.4 (a) Representación esquemática del método pulso-eco para las mediciones del coeficiente de atenuación, (b) señal de RF correspondiente al dominio del tiempo, (c) Señal en dominio de la frecuencia y (d) pérdida total en función de la frecuencia.	28
Figura 3.5 Equipo utilizado para realizar mediciones de conductividad eléctrica.	30
Figura 3.6 (a) Zapata utilizada para las mediciones de conductividad, (b) dimensiones de la zapata y (c) diagrama esquemático para las mediciones de conductividad en la dirección x.....	31
Figura 3.7 Equipo utilizado para realizar mediciones de termoelectricidad.	31
Figura 3.8 Representación esquemática de la medición de termoelectricidad en los especímenes usando una probeta de dos puntas [70].....	32
Figura 3.9 Regresión lineal para obtener la ecuación de PTE.....	33
Figura 3.10 Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600F.	33
Figura 3.11 Equipo utilizado para realizar las mediciones de ferrita equivalente.....	34
Figura 3.12 Equipo utilizado para realizar mediciones de microdureza.	34
Figura 3.13 (a) Máquina de ensayos universal y (b) Dimensiones de la probeta para ensayos de tensión del AIDL 2101.	35
Figura 4.1 Microestructura del (a) AISD 2507 y (b) AIDL 2101 en condición de recibido.....	36
Figura 4.2 Magnificaciones en la fase ferrita del AISD 2507 en (a) condición de recibido y sometida a envejecimiento a 475 °C por (b) 100 h, (c) 500 h y (d) 1000 h.	37
Figura 4.3 Magnificaciones en la fase ferrita del AIDL 2101 en (a) condición de recibido y envejecido por (b) 100 h, (c) 500 h y (d) 1000 h.....	38
Figura 4.4 Magnificación por MEB de la fase ferrita del (a) AISD 2507 y del (b) AIDL 2101 envejecido por 1000 h.....	39
Figura 4.5 (a) Magnificación de la fase ferrita en el AIDL 2101 y mapeos elementales de la fase ferrita para (b) Cr, (c) Mo, (d) Si, (e) Fe y (f) Ni, respectivamente.	41
Figura 4.6 (a) Magnificación de la fase ferrita en el AISD 2507 y mapeos elementales de la fase ferrita para (b) Cr, (c) Mo, (d) Si, (e) Fe y (f) Ni, respectivamente.	42

Figura 4.7 Cambio en la microdureza Vickers de (a) austenita y (b) ferrita en función del tiempo de envejecimiento.	43
Figura 4.8 Comparación de resultados experimentales de microdureza Vickers de (a) esta tesis, (b) Silva y col [75].	44
Figura 4.9 Mediciones de la velocidad de onda de corte en función del tiempo de envejecimiento en (a) AIDL 2101 y (b) AISD 2507.	45
Figura 4.10 Birrefringencia de la onda de corte en función del tiempo de envejecimiento.	46
Figura 4.11 Medición de la velocidad de onda longitudinal en función del tiempo de envejecimiento para ambas aleaciones.	47
Figura 4.12 Coeficiente de atenuación del AISD 2507 en función de (a) frecuencia y (b) tiempo de envejecimiento.	48
Figura 4.13 Coeficiente de atenuación del AIDL 2101 en función de (a) frecuencia y (b) tiempo de envejecimiento.	48
Figura 4.14 Efecto del tiempo de envejecimiento en el potencial termoeléctrico para ambos aceros.	49
Figura 4.15 Efecto del tiempo de envejecimiento en la conductividad eléctrica para ambos aceros.	51
Figura 4.16 Efecto del tiempo de envejecimiento en la ferrita equivalente para ambos aceros (valores normalizados a la condición de recibido).	52
Figura 4.17 Curva esfuerzo-elongación de las distintas probetas de AIDL 2101.	53
Figura 4.18 Esfuerzo último a la tensión y esfuerzo de fluencia en función del tiempo de envejecimiento del AIDL 2101.	54
Figura 4.19 Porcentaje de reducción de área para el AIDL 2101 en los especímenes envejecidos.	54
Figura 4.20 Curva esfuerzo-deformación verdaderos de las probetas envejecidas de AIDL 2101.	55
Figura 4.21 Gráficos representativos de los rangos utilizados para el modelo lineal en varias etapas.	56

Figura 4.22 Cambios de valores obtenidos en (a) el coeficiente de endurecimiento n y (b) el coeficiente de resistencia K del acero inoxidable dúplex 2101.....	57
Figura 4.23 Gráficos esfuerzo-deformación de los datos experimentales y del modelo para (a) MB, (b) 10 h, (c) 50 h, (d) 100 h y (e) 500 h.....	58
Figura 4.24 Fractografías de la región de fractura para (a) condición de recibido y envejecidos por (b) 10 h, (c) 50 h, (d) 100 h y (e) 500 h del AIDL 2101.....	60
Figura 4.25 Micrografías de la superficie de fractura para (a) condición de recibido y envejecidos por (b) 10 h, (c) 50 h, (d) 100 h y (e) 500 h del AIDL 2101.	61
Figura 4.26 Correlación entre mediciones de (a) conductividad-HV para AIDL 2101, (b) conductividad-HV para AISD 2507, (c) PTE-HV para AIDL 2101 y (d) PTE-HV para AISD 2507.	62
Figura 4.27 Comparación entre las mediciones realizadas en (a) AIDL 2101 y (b) AISD 2507 (los valores se encuentran normalizados a su condición de recibido).	63
Figura 4.28 Comparación entre las mediciones realizadas en (a) AIDL 2101 y (b) AISD 2507 (de Gutiérrez-Vargas y colaboradores [69]) para los esfuerzos de fluencia y esfuerzo ultimo de tensión.	64

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Propiedades físicas y mecánicas de un acero inoxidable súper dúplex 2205 a 20 °C [40].	6
Tabla 3.1 Composición química del acero inoxidable súper dúplex 2507 (% en peso).	24
Tabla 3.2 Composición química del acero inoxidable dúplex ligero 2101 (% en peso).	24
Tabla 4.1 Valores obtenidos del módulo de plasticidad (K) y coeficiente de endurecimiento (n) para AIDL 2101.	56

RESUMEN

Los aceros inoxidable dúplex son aceros bifásicos austeníticos-ferríticos en los que su combinación microestructural en relaciones cercanas al 50% cada una concede de propiedades mecánicas, físicas y de resistencia a la corrosión altamente atractivas para la fabricación de componentes en industrias petroleras, químicas y de generación de energía. Sin embargo, la exposición de estos aceros en rangos de temperatura de 280 a 516 °C promueve la transformación de la fase ferrita impactando en la tenacidad a la fractura y aumento de la susceptibilidad a la corrosión, siendo a 475 °C la cinética de mayor rapidez de fragilización. En esta investigación se envejecieron a una temperatura de 475 °C dos grados de aceros inoxidable dúplex (uno llamado AISD 2507 y el otro AIDL 2101) por distintos tiempos de permanencia y se caracterizaron microestructuralmente, mecánicamente y por tres diferentes métodos no destructivos. La caracterización microestructural se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), ensayos de microdureza, medición de ferrita equivalente, ensayos de tensión, ultrasonido, termoelectricidad y conductividad eléctrica. Los resultados de estas mediciones experimentales, muestran cambios en la birrefringencia de onda de corte, coeficiente termoeléctrico y conductividad eléctrica conforme aumenta el tiempo de permanencia en el envejecimiento a 475 °C; siendo el AISD2507 el acero con cambios más pronunciados en comparación con los que ocurren en el AIDL 2101, los cuales, a pesar de ser pequeños, son detectables. Adicionalmente, la microdureza Vickers de la ferrita aumentó significativamente con el envejecimiento mientras que en la austenita permaneció sin cambios aparentes. Los resultados experimentales revelan que las mediciones de coeficiente de potencial termoeléctrico y conductividad eléctrica se correlacionan con los cambios en microdureza causados por el envejecimiento térmico demostrando la factibilidad de que estas técnicas sean utilizadas *in situ* para evaluar este tipo de fragilización de estos aceros.

Palabras clave: birrefringencia ultrasónica, termoelectricidad, conductividad eléctrica, microdureza Vickers, fragilización térmica.

ABSTRACT

Duplex stainless steels are austenitic-ferritic biphasic steels in which their microstructural combination, close to 50% each one, provides of mechanical, physical and corrosion resistance properties highly attractive for the fabrication of components used in oil, chemical and power generation industries. However, when these steels are exposed to a temperature range between 280 and 516 °C promotes ferrite phase transformation deteriorating the fracture toughness and enhancing corrosion susceptibility, being 475 °C the highest embrittlement kinetic. In this investigation two duplex stainless steel (DSS) alloys (2507 SDSS and LDX 2101) were aged at 475 °C for different holding times and were characterized microstructural, mechanical and using three different nondestructive methods. Microstructural characterization was carried by means of scanning electron microscopy (SEM), microhardness measurements, equivalent ferrite measurements, tensile tests, ultrasound, thermoelectricity and electric conductivity. Results of these experimental measurements show change in shear wave birefringence, thermoelectric coefficient and electric conductivity as holding time increases in 475 °C aging; being SDSS 2507 the steel with more accelerated changes compared with those of LDX 2101, which despite being smaller, are detectable. Additionally, Vickers microhardness of ferrite increased significantly with aging whereas austenite remained with no apparent changes. Experimental results reveal that thermoelectric power and electric conductivity measurements correlate with changes in microhardness caused by thermal aging showing the feasibility of these techniques for being used *in situ* to evaluate this type of embrittlement in these steels.

Keywords: ultrasonic birefringence, thermoelectricity, electric conductivity, Vickers microhardness, thermal embrittlement.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

Se puede reconocer que la microestructura de los aceros dúplex, consistente de ferrita y austenita, generalmente en una relación 0.5 en los diferentes grados de esta aleación dotan de una combinación de mejores propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión [1-3]. La alta resistencia a la corrosión en estas aleaciones resulta del alto contenido en Cr y sus adiciones significativas de Mo y N, las cuales incrementan la resistencia a la corrosión localizada como la corrosión por picadura o hendidura en ambientes agresivos [4-9]. El acero inoxidable súper dúplex 2507 (AISD, UNS S32750) tiene una alta resistencia expresada en términos de PRE (pitting resistance equivalent, por sus siglas en inglés) mayor al 40%, la cual corresponde a una temperatura crítica de picadura mayor a los 60 °C [10]. La nueva generación de aceros inoxidables dúplex (AID) con bajo contenido de Ni llamada aceros inoxidables dúplex ligeros 2101 (AIDL, UNS S32101) fue desarrollada para mitigar el alto costo del Ni [9, 11, 12]. En esta aleación, se aumenta la adición de N y Mn para estabilizar la fase austenita, a su vez, el contenido de Mo es reducido para limitar la precipitación de fases perjudiciales [12, 13]. La aleación AIDL 2101 muestra una mayor o igual resistencia a la picadura y mejor resistencia mecánica y a la corrosión comparada con aceros inoxidables 316 y 304 respectivamente [14-16]. La excelente combinación de propiedades da ventaja a los AID en su aplicación en diferentes industrias como la nuclear, marina, petroquímica y de generación de energía [5, 7-9, 13, 17-19].

Varios autores han afirmado que la fase ferrita metaestable es susceptible a la precipitación de varias fases intermetálicas que reducen el comportamiento mecánico y susceptibilidad a la corrosión de los distintos grados de aceros inoxidables dúplex cuando son expuestos a temperaturas en los rangos de 300 a 1000 °C [12, 14, 19-21]. Sin importar el grado del AID, muchos autores han reportado que mantener la aleación en temperaturas entre 280 y 500 °C causa la descomposición de la ferrita, reduciendo su resistencia a la corrosión, causando una pérdida en la ductilidad y tenacidad [9, 16, 19], por otra parte, la dureza de la ferrita se incrementa; todo esto como resultado de la precipitación de la fase α' rica en Cr, aunado con la precipitación de la fase G [19, 22]. Se ha reportado que la tasa de fragilización es mayor a los 475 °C, por esto es llamada fragilización 475 °C [5, 23] este fenómeno ha sido estudiado por numerosos estudios [23-26]. La reducción en tenacidad y resistencia a la corrosión de estas aleaciones es un problema de importancia práctica en componentes que operan en temperaturas que provocan los efectos de la fragilización 475 °C.

Se conoce que durante algunos procesos de fabricación como tratamientos térmicos o laminación se desarrolla una textura (dirección preferencial) en el material y este se vuelve anisotrópico, es decir, las propiedades físicas como las magnéticas, elásticas y plásticas se vuelven dependientes de la dirección de aplicación. También otros procesos como la deformación en frío afectan la naturaleza de descomposición de la ferrita α en α' + α cambiado de nucleación y crecimiento a descomposición espinodal, la cual genera precipitados de menor tamaño que endurecen en mayor medida el material [27]. A su vez, la textura del material afecta la propagación de ondas ultrasónicas, por ejemplo, cuando una onda de corte se propaga en un material con textura la onda es afectada por un fenómeno llamado birrefringencia [28]. Este fenómeno involucra la generación de dos modos de ondas ultrasónicas con polarizaciones en direcciones mutuamente ortogonales [28, 29]. Es decir, los modos de onda de corte tienen direcciones de polarización que son aproximadamente paralela y perpendicular a la dirección de laminación; al medir la diferencia en velocidad de estos dos modos de onda de corte sobre la misma distancia de propagación se puede establecer un índice de birrefringencia.

El coeficiente de potencial termoeléctrico (PTE) es una propiedad electrónica dependiente de la temperatura en conductores y semiconductores. Este método ha sido aplicado efectivamente en la clasificación de materiales, detección de discontinuidades, mediciones de espesor, caracterización de soldaduras y análisis microestructural para varios materiales [30, 31]. La composición química del material ejerce el mayor efecto. El PTE es sensible a los cambios microestructurales del material [32], de esta manera, dicho coeficiente puede ser usado como una propiedad no destructiva del material para monitorear la precipitación de carburos, compuestos intermetálicos y fases secundarias.

Otra técnica no destructiva es la caída de potencial de corriente alterna, la cual ha sido utilizada para evaluar grietas superficiales [33], monitorear el creep en materiales de la industria nuclear [34, 35]. En estas mediciones, las propiedades del material cercanas a la superficie y cambios microestructurales son relacionados con los cambios en la conductividad eléctrica.

Desde el punto de vista de la integridad estructural de componentes, es de gran importancia monitorear y detectar el grado de fragilización en estructuras y componentes fabricados con las aleaciones AISI 2507 y/o A188 2101 mientras están en servicio. Como se discutió anteriormente, varios estudios sobre los efectos de las altas (500-800 °C) y bajas (280-500 °C) temperaturas en mediciones no destructivas han sido investigadas para estas aleaciones para cortos tiempos de

permanencia. Sin embargo, poca información no destructiva acerca del efecto del envejecimiento térmico a bajas temperaturas está disponible para el AIDL 2101 y su comparación con el AISD 2507. En la presente investigación se evalúa el efecto de la fragilización 475 °C en las variables de ensayos no destructivos como ultrasonido, potencial termoeléctrico y conductividad; Dado que el fenómeno de fragilización 475 ° resulta en un cambio en las propiedades mecánicas, también se llevaron a cabo mediciones del contenido de ferrita en cada aleación, así como ensayos mecánicos (ensayos de tensión) y medición de microdureza Vickers. Aunado a esto, se efectuó la caracterización microestructural por MEB en los diferentes especímenes envejecidos a 475 °C.

1.1 Objetivo general

El objetivo general de este trabajo de investigación es estudiar el efecto de las concentraciones de Cr y Ni de los aceros AISD 2507 y AIDL 2101 en las variables no destructivas, el comportamiento mecánico y la microestructura; para buscar la correlación entre todas las variables.

1.2 Objetivos específicos

- Producir diferentes grados de fragilización en especímenes mediante diferentes tiempos de permanencia a una temperatura de 475 °C.
- Caracterizar microestructuralmente mediante MEB para relacionar los cambios microestructurales con los cambios en las propiedades mecánicas de las aleaciones.
- Caracterizar mediante pruebas mecánicas de tensión y mediciones de microdureza Vickers.
- Caracterizar mediante ensayos no destructivos los especímenes envejecidos.
- Evaluar la sensibilidad de los métodos no destructivos para detectar el efecto de la fragilización 475 °C.
- Correlacionar los resultados de los métodos no destructivos con las propiedades mecánicas, microdureza Vickers y efectos microestructurales de los especímenes sometidos a envejecimiento.

1.3 Justificación

Los aceros inoxidables dúplex son frecuentemente usados debido a una buena combinación de propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión, haciéndolos llamativos en industrias donde se requiere este tipo de características para resistir altas cargas y exposiciones en medios agresivos.

Sin embargo, sus aplicaciones están limitadas a exposiciones de temperatura menor a 300 °C por tiempos prolongados o por debajo de 550 °C por periodos cortos de tiempo ya que sufren de un fenómeno de fragilización llamado fragilización 475 °C el cual es causante de cambios microestructurales que afectan las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión los que comprometen su funcionalidad y vida remanente.

A pesar de que la degradación de propiedades y cambios microestructurales han sido estudiados por varios investigadores, son pocos los estudios del efecto de la composición química en las en métodos no destructivos capaces de indicar el grado de deterioro para reconocer la funcionalidad o utilidad del material. El avance en investigación de degradación de propiedades y medición de daños como métodos preventivos reduce costos de mantenimiento y brindan seguridad. De ahí la importancia de emplear evaluaciones no destructivas para estudiar y conocer los efectos térmicos en las propiedades mecánicas y microestructurales logrando predecir el grado de daño o degradación en un componente.

1.4 Hipótesis

Cuando un espécimen es sometido a un envejecimiento térmico de baja temperatura llamado fragilización 475 °C, la microestructura y sus propiedades mecánicas se ven afectadas, este fenómeno se presenta por la descomposición espinodal el cual consiste en que la fase ferrita se descompone en dos fases una fase rica en Cr (α') y otra rica en Fe (α); esto propicia un endurecimiento y por lo tanto una fragilización. El fenómeno está controlado principalmente por la cantidad de Cr por lo que la fragilización se presenta en forma diferente en aceros con diferente contenido de Cr. Debido a los cambios en la composición a nivel microestructural, la aplicación de métodos no destructivos (sensibles a estos cambios) para monitorear y caracterizar el deterioro causado por este fenómeno puede ser factible de implementar.

1.5 Metas científicas

Demostrar que la aplicación de técnicas no destructivas son métodos de caracterización sensibles y consistentes para la detección de alteraciones microestructurales debido la precipitación de fases por efecto de la fragilización 475 °C.

CAPÍTULO 2 REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

2.1 Aceros inoxidables dúplex

De manera general se considera un acero inoxidable a una aleación ferrosa resistente a la corrosión debido a la oxidación. Una consideración importante para que un acero sea clasificado como inoxidable es su contenido de cromo, el cual debe estar presente en un mínimo de 10% en peso.

Los aceros inoxidables dúplex del sistema Fe-Cr-Ni son aquellos que tienen una microestructura proporcional de 50% ferrita (α) y 50% austenita (γ). Este tipo de aleación combina las propiedades de ambas fases constituyentes para lograr un acero con mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia a la corrosión. La principal ventaja de agregar cromo al acero es mejorar la resistencia a la corrosión localizada mediante la formación de una película pasiva [36]. Esta característica permite el uso variado en aplicaciones ingenieriles en la industria petroquímica, química, nuclear, generación de energía, así como en equipo biomédico.

Esta aleación se puede obtener a través de fundición y posteriormente ser trabajada, ambos productos tienen una fracción volumétrica similar de ferrita y austenita. Para los componentes trabajados en caliente, la textura microestructural resultante es de granos alargados en sentido de la dirección de laminado (Figura 2.1a), la morfología de granos de los componentes obtenidos por fundición están distribuidos en islas de austenita en una fase mayormente continua o matriz de ferrita (Figura 2.1b) [37].

2.2 Propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión de aceros inoxidables dúplex

La resistencia mecánica y alta tenacidad se obtiene de la composición química y un tamaño de grano pequeño, generalmente entre 5 y 10 μm , la combinación balanceada de ferrita y austenita confiere un efecto de sinergia entre ambas fases que favorecen una a la otra. Las propiedades mecánicas y el comportamiento a la corrosión bajo tensión se ven influenciadas por el radio ferrita-austenita [38]. La deformación plástica aplicada a un acero trabajado resulta en una elongación de los granos en la dirección de laminación, por lo que se desarrolla una fuerte anisotropía en las propiedades mecánicas del material [39]. Algunas de las propiedades mecánicas del acero inoxidable súper dúplex 2205 se muestran en la Tabla 2.1.

La resistencia a la corrosión es otra propiedad llamativa en los aceros dúplex obtenida por la formación de la capa pasiva altamente adherente y resistente al ataque químico. Sin embargo, cuando este tipo de aceros son expuestos a ciertas condiciones ambientales pueden generarse

ataques localizados como corrosión por picadura, corrosión bajo tensión y en menor medida corrosión intergranular.

Tabla 2.1 Propiedades físicas y mecánicas de un acero inoxidable súper dúplex 2205 a 20 °C [40].

Propiedad	Placa laminada en caliente	Laminado en caliente
Esfuerzo de cedencia	510 MPa	630 MPa
Último esfuerzo a la tensión	750 MPa	840 MPa
Elongación	35%	30%
Dureza	230	250
Densidad	7.8 g/cm ³	
Módulo de elasticidad	200 GPa	
Coefficiente de Poisson	0.3	
Conductividad térmica	15 W/m°C	
Resistividad eléctrica	0.8 m	

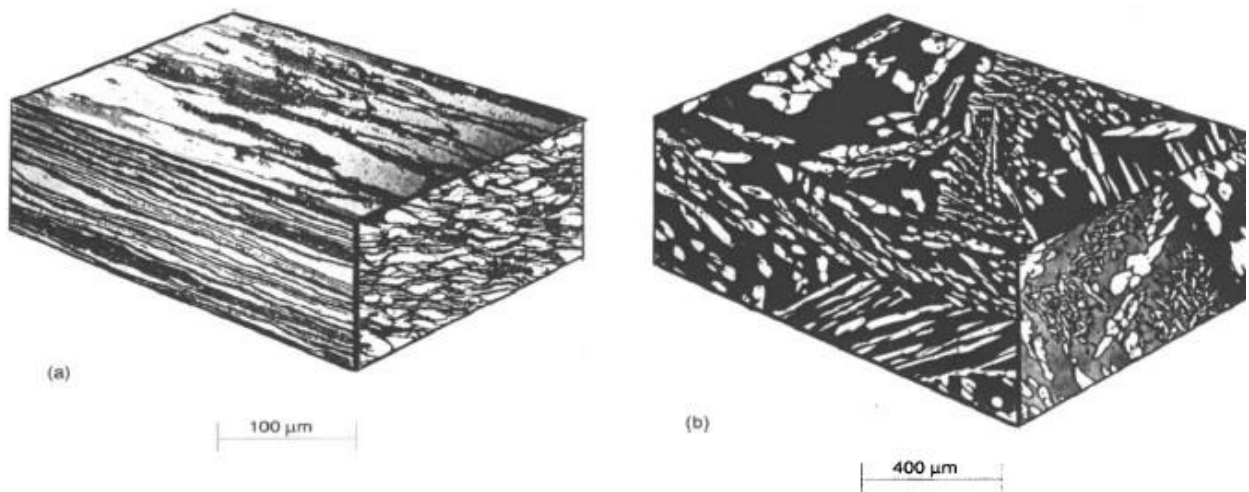


Figura 2.1 Microestructura típica de aceros inoxidables dúplex: a) Placa laminada en caliente, b) Fundición [37].

La corrosión por picadura es la más nociva de todas, esta ocurre al haber un rompimiento de la capa pasiva iniciando la corrosión del material adyacente formando una pequeña picadura sobre la superficie, conforme avanza el tiempo se forman más picaduras debido a una mayor acidez incitando un ataque subsuperficial en el que las picaduras suelen unirse y generar agrietamiento por corrosión o de manera más agresiva la fractura del material.

2.3 Precipitados en aceros inoxidable dúplex

Debido a la presencia de elementos aleantes en los aceros inoxidable dúplex se tiene un comportamiento complejo de precipitación, lo que termodinámicamente implica la formación de distintas fases (Figura 2.2). Esto también se debe a la alta difusión de elementos intersticiales en la ferrita la cual es más alta y con menor solubilidad que en la austenita, así la precipitación de carburos, nitruros y fases intermetálicas ocurren en la ferrita. La formación de dichas fases puede dividirse en dos rangos de temperatura, una entre 600 - 1000 °C, donde ocurre la precipitación de nitruros y carburos, así como las fases χ y σ , para un rango de temperatura más bajo, entre 300 - 550°C, ocurre la formación de las fases π , G y α' (fenómeno conocido como fragilización 475 °C) [41].

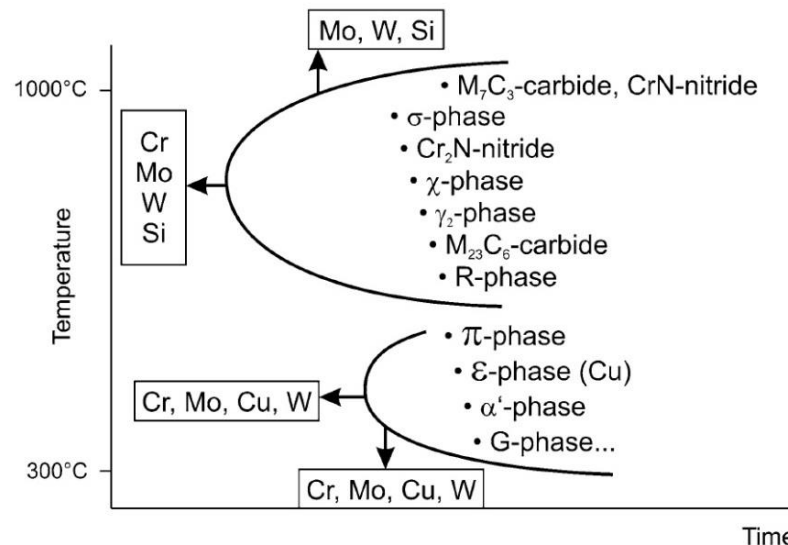


Figura 2.2 Diagrama de precipitación de aceros inoxidable dúplex [42].

2.4 Fragilización 475°C

La fragilización ocurre en aceros ferríticos y dúplex cuando son sometidos a un rango de temperaturas entre 400 y 500 °C, esto como consecuencia de la brecha de miscibilidad existente en el sistema Fe-Cr propuesto por Williams [43]. Esta reacción de fragilización puede llevarse a cabo de dos maneras diferentes, una llevada a cabo por la descomposición espinodal en una fase (α') rica en cromo y otra fase (α) rica en hierro, la otra manera se lleva a cabo dentro de la brecha de miscibilidad, pero de una forma clásica de nucleación y crecimiento de la fase (α'). Este fenómeno descrito se vuelve más susceptible al incrementar el contenido de cromo.

Hättestrand y col. [27] estudiaron la influencia de la deformación en frío en la descomposición de la ferrita en un acero inoxidable dúplex encontrando que este tipo de deformación puede cambiar el mecanismo de descomposición de nucleación y crecimiento a descomposición espinodal. El efecto de la deformación en frío puede hacer al material más susceptible a la fragilización durante los tratamientos térmicos subsecuentes o la exposición a altas temperaturas durante servicio.

La descomposición espinodal se refiere a la formación de dos fases con el mismo tipo de red cristalina, pero con diferentes propiedades y composiciones, es un proceso de difusión ascendente sin nucleación. La fase (α') rica en cromo formada de manera espinodal genera más fragilización que aquella formada por nucleación y crecimiento, esto por ser morfológicamente más fina y debido a sus diferentes parámetros de red y composición química, ejercen un efecto más restrictivo sobre el movimiento de dislocaciones, consecuentemente endureciendo y fragilizando la microestructura [27, 44].

Este tipo de fragilización no solo corresponde a la formación de fases (α') rica en cromo y (α) rica en hierro, varios estudios han reportado la formación de otros precipitados de la fase ferrita como lo son: la formación de la fase G y la precipitación de carburos y nitruros en las fronteras de grano. Mateo y col. [45] estudiaron la precipitación de la fase G en un acero AISI 329 analizando los tiempos de incubación desde la finalización de la descomposición espinodal hasta la nucleación de la fase G. Con tratamientos de envejecimiento relativamente cortos a una temperatura de 475 °C, observaron puntos finos en la imagen de campo claro de microscopia electrónica de transmisión que denotaban la nucleación de la fase G en las dislocaciones. Conforme se aumenta el tiempo de permanencia, la densidad de los precipitados también incrementa, siendo así que, para tiempos de envejecimiento más extensos, las partículas precipitadas de la fase G son más densas y homogéneas las cuales son formadas en los límites de grano.

El envejecimiento a esta temperatura también puede estar acompañado por la precipitación de muy pequeños carbonitruros de cromo que pueden ser causantes de endurecimiento por envejecimiento, esto por la existencia de carbono y nitrógeno en cantidades nominales en los diferentes grados de aceros dúplex. Los nitruros precipitarán particularmente durante el envejecimiento a menos de que sea removido mediante algún tratamiento previo [46]. A pesar de que estabilizar de esta manera la aleación reduce la precipitación de estas fases, este efecto no se elimina por completo, ya que existe la presencia de carbono y nitrógeno disueltos en los precipitados estabilizadores a las temperaturas típicas de recocido o trabajado en caliente.

2.4.1 Efecto de la fragilización 475 °C en las propiedades mecánicas

Es importante considerar que la incompatibilidad estructural entre la fase ferrita y la austenita modifica el comportamiento a la tracción [47]. Considerando la resistencia a la tracción, la ferrita suele ser más fuerte que la austenita teniendo el mismo contenido intersticial. Sin embargo, la solubilidad del carbono o nitrógeno en austenita es mucho mayor en comparación con la ferrita [37]. En los aceros dúplex el nitrógeno se divide preferentemente de manera que la austenita se vuelve más fuerte que la ferrita [48]. Sin importar el mecanismo por el cual se dé la descomposición de la fase ferrita en la fragilización 475 °C, el efecto más significativo es la disminución repentina de la tenacidad al impacto y esto es una consecuencia inevitable.

Sahu [49] observó que la energía de impacto en un acero inoxidable dúplex grado DINWNr. 1.4462 cae súbitamente de 260 J en estado recocido a 8 J después del tratamiento de envejecimiento a 475 °C durante 100 h. Mediante análisis de microscopía electrónica de transmisión, atribuyó la caída en el valor de la energía de impacto a la incapacidad de la fase ferrita para formar maclas por deformación una vez envejecido el material. Cortie y Pollak [50] analizaron una aleación Fe-38.8%wCr envejecida a 475 °C, encontraron una dramática disminución de la tenacidad debida probablemente a la fijación de dislocaciones por los precipitados de carburos o nitruros formados a pequeña escala que precipitan en la ferrita sobresaturada.

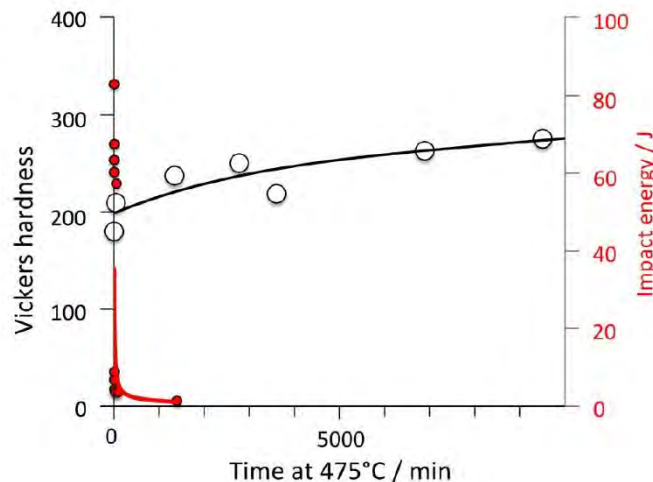


Figura 2.3 Dureza y resistencia al impacto de la aleación Fe-38.8%wCr templada y envejecida a 475 °C a diferentes tiempos de permanencia [50].

El aumento de dureza estuvo aunado a la aparición de maclas en los granos durante la deformación. La Figura 2.3 muestra la gráfica de dureza y resistencia al impacto de la aleación templada y envejecida a 475 °C a diferentes tiempos de permanencia.

2.5 Detección no destructiva en fragilización 475 °C

Debido a la importancia de la descomposición espinodal, varios estudios se han enfocado en la evaluación no destructiva de este fenómeno de descomposición en los aceros inoxidable. Tane y col. [51] midieron las constantes elásticas basados en un modelo de micromecánica de un acero inoxidable dúplex CF8M envejecido térmicamente a 400 °C con tiempos de permanencia desde 300 h utilizando el método de espectroscopía de ultrasonido resonante, observaron que la descomposición espinodal en aceros inoxidables dúplex propicia un cambio en el parámetro de red de la fase ferrita sin afectar el de la fase austenita, lo que a su vez conduce a cambios en las propiedades elásticas (Figura 2.4). Por lo que, métodos acústicos capaces de medir el cambio en la velocidad de ondas longitudinales, pueden ser una técnica no destructiva útil para la evaluación de la descomposición espinodal.

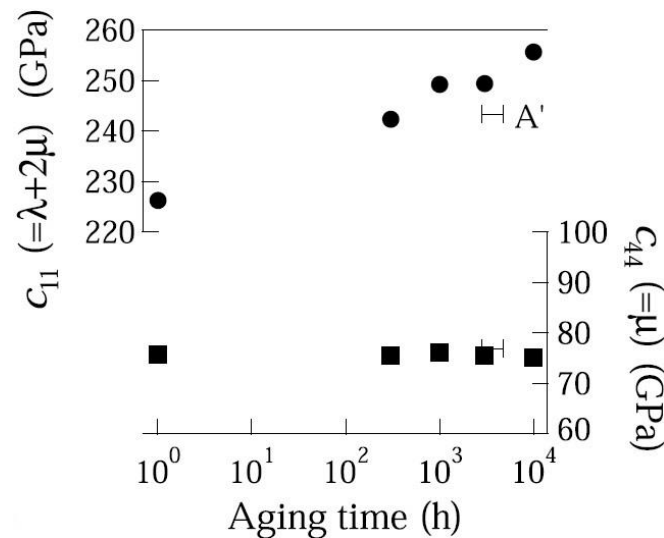


Figura 2.4 Constantes elásticas, $c_{11} (= \lambda + 2\mu)$ y $c_{44} (= \mu)$ en función del tiempo de envejecimiento [51].

Kawaguchi y Yamanaka [52] realizaron mediciones de potencial termoeléctrico para evaluar el envejecimiento térmico a 400 °C con distintos tiempos de permanencia para tres tipos de aceros inoxidables dúplex obtenidos de fundición grado SCS14A cada uno con diferente contenido de ferrita y Cr (el contenido de Cr es de 25.32%at para el espécimen F8, 24.62%at para F15 y 25.52%at

para F23), encontrando que el valor de potencial termoeléctrico incrementa conforme el tiempo de envejecimiento, la variación de potencial termoeléctrico se muestra en la Figura 2.5(a). A su vez, determinaron que mientras es más alto el contenido de ferrita, también el PTE es mayor y este potencial incrementa de manera más marcada conforme el contenido de ferrita aumenta. Por lo tanto, se puede considerar que el potencial termoeléctrico del acero dúplex aumenta conforme la distribución de la concentración de cromo, la cual se extiende conforme el envejecimiento térmico. Los mismos autores encontraron que la concentración de Cr influye en el PTE, de manera en que concentraciones entre 5 y 65% el PTE disminuye conforme aumenta la concentración de Cr; cuando el contenido es mayor al 65% el PTE aumenta conforme incrementa la concentración de Cr. Consideraron también que el Ni reduce el PTE de las aleaciones.

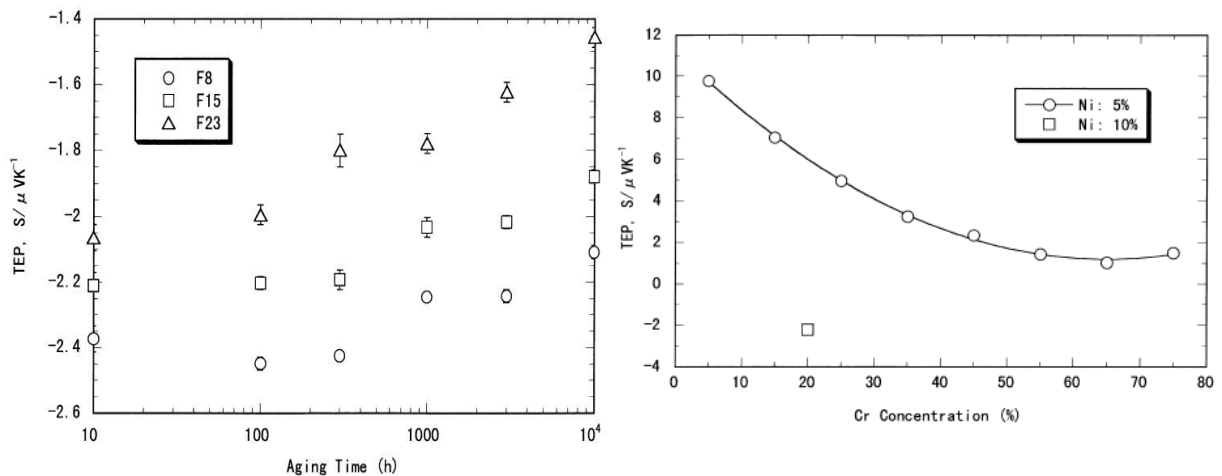


Figura 2.5 (a) Cambio en el potencial termoeléctrico y (b) relación entre el PTE y concentración de Cr de aceros dúplex de fundición envejecidos térmicamente a 400 °C [52].

2.6 Ensayos no destructivos

2.6.1 Ultrasonido

El ultrasonido es el nombre que se les da a las ondas de sonido cuya frecuencia es mayor a 20 kHz y por lo tanto son imperceptibles por el oído humano. Las aplicaciones industriales del ultrasonido están en un rango de frecuencias que van desde los 20 kHz hasta el orden de los MHz. En la inspección ultrasónica es una técnica no destructiva (END) en la cual se usan ondas ultrasónicas que son típicamente generadas por transductores piezoeléctricos que pueden ser del tipo contacto o de inmersión.

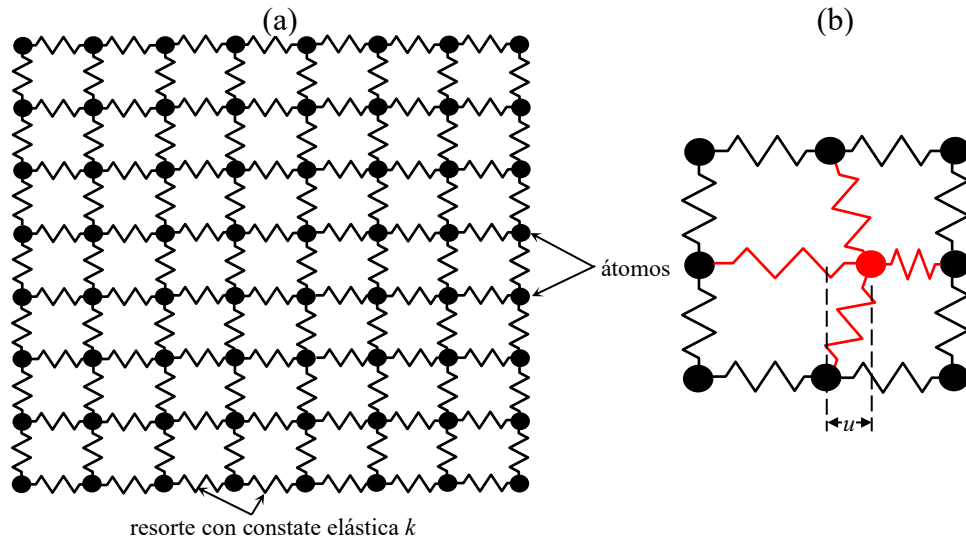


Figura 2.6 Representación esquemática de las partículas y enlaces de un material elástico [53].

El efecto piezoeléctrico consiste que cuando a un cristal de este tipo se le inyecta un pulso eléctrico que hace vibrar al cristal y generar una onda elástica. La frecuencia de las ondas generadas puede ser establecida controlando el voltaje y las dimensiones del cristal piezoeléctrico. La técnica ultrasónica se basa en la interpretación de la interacción entre variables como velocidad de onda y atenuación ultrasónica con la microestructura del material inspeccionado para establecer en forma cuantitativa propiedades mecánicas del material que presenta algún cambio en comparación con el material intacto o en condición de recibido. De esta forma se puede caracterizar el material, estructura, propiedades elásticas, dirección de laminación y hasta su geometría. La idealización de la interacción onda material puede ser ejemplificada con la Figura 2.6, donde los puntos pueden ser partículas (átomos) y los enlaces químicos son representados por resortes elásticos con constantes k .

Durante la interacción onda material Figura 2.6(b), supongamos que una partícula sufre un desplazamiento u (deformación elástica) hacia la derecha desde de su posición de equilibrio produciendo la compresión del resorte de la derecha y la elongación del de la izquierda. Después de que la onda pasa la partícula tenderá a regresar a su posición de equilibrio por acción de los resortes. En la Figura 2.7 se muestra la propagación de una onda de presión (longitudinal), la propagación de la onda hará que una cantidad de átomos sufran una compresión mientras otra cantidad de átomos sufre una rarefacción (separación).

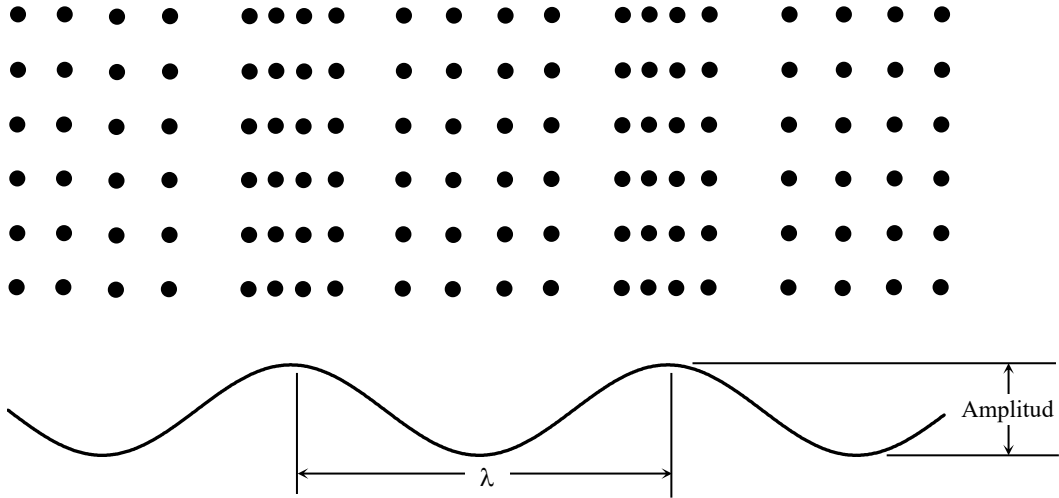


Figura 2.7 Representación esquemática de la propagación de una onda de presión en un material elástico [53].

Estos fenómenos de compresión y separación pueden ser representados por una onda sinusoidal como se muestra en la Figura 2.7 donde las crestas de la onda representan la compresión y los valles la rarefacción. Debido a esta similitud, el desplazamiento horizontal u puede representarse por medio de una función sinusoidal del tipo:

$$u = A \sin(\omega t - kx) \quad (1)$$

Donde A es la amplitud de la onda, ω es la frecuencia angular, x , es la posición, t es el tiempo y k es el número de onda. ω está relacionada a la frecuencia cíclica (f) por medio de $\omega = 2\pi f$ y el número de onda está relacionado a la longitud de onda por medio de $k = 2\pi/\lambda$.

2.6.2 Atenuación ultrasónica

La atenuación ultrasónica se refiere a la disminución de la intensidad de una onda en función de la distancia de propagación. En la inspección ultrasónica, es necesario tener en cuenta diferentes mecanismos de pérdida de la intensidad de una ultrasónica entre los más importantes:

- i. Pérdida de la intensidad debido a la impedancia acústica de los medios (P_{imp}).
- ii. Pérdida de la intensidad acústica debido a la difracción del haz ultrasónico (P_{dif}).
- iii. Pérdida de la intensidad acústica debido a la rugosidad superficial ($P_{rugosidad}$).
- iv. Pérdida de la intensidad acústica debido a la interacción onda microestructura (P_{mic}).

Partiendo de esto la pérdida total (P_{total}) de intensidad de una onda acústica en un experimento de medición de atenuación ultrasónica puede representarse por la siguiente ecuación:

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{imp}} + P_{\text{dif}} + P_{\text{rug}} + P_{\text{mat}} \quad (2)$$

En esta ecuación puede descartarse la pérdida por rugosidad si la muestra es lijada a espejo.

2.6.3 Pérdida por impedancia acústica

Casi todas las aplicaciones de ultrasonido involucran la interacción de ondas que alcanzan las fronteras de los especímenes de ensayo. Debido a que el aire es un mal transmisor de ultrasonido, la medición de atenuación ultrasónica es necesario un medio de acople (que generalmente es un fluido) entre el transductor y el espécimen para que la onda ultrasónica se propague del transductor al espécimen.

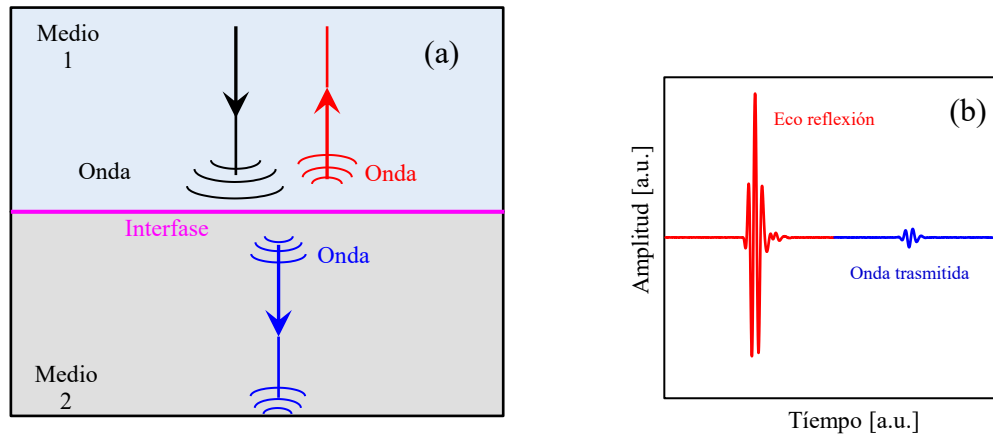


Figura 2.8 Representación esquemática del fenómeno de reflexión y transmisión de ondas en la interfase de dos medios [53].

Los fenómenos físicos que se presentan son la reflexión de la onda, la transmisión de la onda y conversión de modos que son de gran utilidad en la generación de imágenes de materiales, médicas y de sonar. Estos fenómenos también deben de ser tomados en cuenta en estudios básicos de atenuación de ondas ultrasónicas, determinación de propiedades de materiales.

La Figura 2.8(a) muestra en forma esquemática una onda longitudinal incidiendo en el medio 1 y la correspondiente onda reflejada en la interfase hacia el medio 1 y la onda transmitida al medio 2 la cual se refleja en la parte inferior del medio 2 y regresa hacia el medio 1. La Figura 2.8(b) muestra estas señales en la pantalla de un osciloscopio, como puede observarse en la Figura 2.8(b) la onda es transmitida y luego reflejada en la parte inferior de la señal transmitida. La impedancia acústica (Z) es la resistencia que opone un medio 2 (Figura 2.8a) en la interfase con un medio 1 para que una onda acústica que viene del medio 1 se transmita y propague a través el medio 2. Por tanto, la impedancia acústica es una forma de disipación de energía. La impedancia acústica se define como

$Z = \rho c$, donde ρ es la densidad del medio y c la velocidad acústica del medio. Las pérdidas por impedancia acústica pueden calcularse usando la siguiente ecuación:

$$L_{\text{imp}} = 20 \log \left(\frac{R_0}{R_1} \right) \quad (3)$$

Donde $R_0 = R$ es el coeficiente de reflexión en la interfase y $R_1 = RT$ donde T es el coeficiente de transmisión. La impedancia acústica de los medios es necesaria para calcular los coeficientes de reflexión, la ecuación para calcular R y T para una onda de presión está dado por:

$$R_s = \frac{\tau_r}{\tau_i} = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} = \frac{\rho_2 c_2 - \rho_1 c_1}{\rho_1 c_1 + \rho_2 c_2} \quad (4)$$

$$T_s = \frac{\tau_t}{\tau_i} = \frac{2Z_2}{Z_2 + Z_1} = \frac{2\rho_2 c_2}{\rho_1 c_1 + \rho_2 c_2}$$

El cálculo de P_{imp} requiere que tanto R y T respeten el principio de conservación de la energía que indica que la energía total es igual a la energía de la onda reflejada más la energía onda transmitida. Para una onda que incide en forma perpendicular a la superficie el coeficiente de reflexión en forma de potencia es R^2 y el de transmisión es T^2 por lo que de la conservación de la energía:

$$T^2 = 1 - R^2 \quad (5)$$

2.6.4 Pérdida por difracción del haz ultrasónico

Cuando la onda ultrasónica se genera en el transductor esta viaja como un haz colimado una distancia determinada. También, el haz ultrasónico es inestable dentro de una distancia conocida como campo cercano y denotado por la letra N como se muestra en la Figura 2.9.

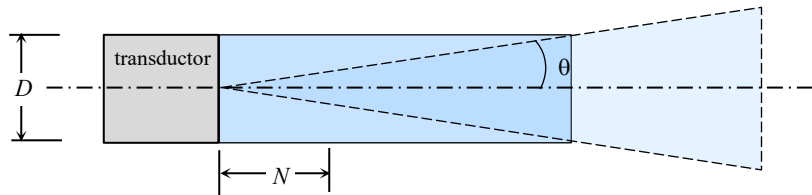


Figura 2.9 Representación esquemática de la divergencia del haz ultrasónico [53].

Si el haz viaja una distancia considerablemente larga entonces el haz comienza a divergir y ensancharse para dejar de ser colimado. El ángulo de ensanchamiento (θ) puede ser calculado por:

$$\theta = \sin^{-1} \left(1.22 \frac{\lambda}{D} \right) \quad (6)$$

Donde f es la frecuencia del transductor, λ es la longitud de onda, D es el diámetro del transductor.

La divergencia del haz produce también una pérdida de energía del haz, esta pérdida es debido a la geometría y frecuencia del transductor y es también función el medio donde se propaga el sonido. Esta pérdida es de naturaleza geométrica y no causada por la microestructura del espécimen, aun así, que hay que tomarla en cuenta para realizar mediciones precisas de atenuación ultrasónica. En la Figura 2.10 se ilustran tres casos de divergencia del haz cuando se propaga en acero usando un transductor de 12.7 mm de diámetro. Como puede observarse, el fenómeno de difracción (divergencia) es más pronunciado en frecuencias bajas, por lo tanto, las pérdidas de intensidad del haz ultrasónico por divergencia son mayores en frecuencias de inspección bajas.

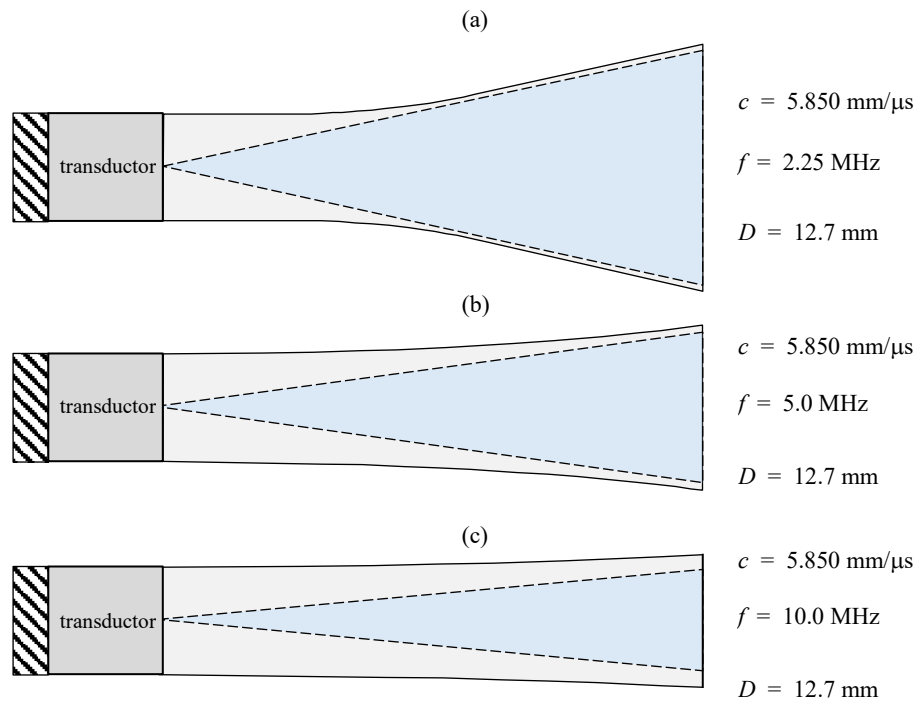


Figura 2.10 Representación esquemática de la divergencia del haz ultrasónico en acero y para tres frecuencias diferentes (a) 2.25 MHz, (b) 5 MHz y (c) 10 MHz [53].

En un experimento de medición de atenuación, las pérdidas por difracción del haz son función de la distancia de propagación en el agua y del espesor de la muestra, de la frecuencia (f), del radio del transductor (a) y del campo cercano del transductor (N). Estas pérdidas se calculan analíticamente usando la siguiente ecuación de corrección por difracción:

$$L_{\text{dif}} = 1 - e^{-i2\pi/s} \left[J_0\left(\frac{2\pi}{s}\right) + iJ_1\left(\frac{2\pi}{s}\right) \right] \quad (7)$$

Donde $s = 2\pi z / ka^2$ y z es la distancia del transductor a la pieza, a , es el radio del transductor, $k = 2\pi / \lambda$ es el número de onda, J_0 y J_1 son funciones de Bessel del primer tipo de orden cero y uno.

2.6.5 Pérdida por la interacción del haz ultrasónico en la microestructura

La microestructura del material produce también una pérdida en la intensidad del haz ultrasónico, esta pérdida es causada por dos fenómenos i) el de dispersión en la frontera de grano que es producida por la reflexión de la onda incidente en direcciones diferentes a la dirección original y ii) el fenómeno de absorción el cuál es la conversión de energía acústica en otras formas de energía como el calor. En ultrasonido el efecto combinado de la dispersión y la absorción es llamado *atenuación ultrasónica* y es definida como la razón de decaimiento de la onda causado por la microestructura conforme se propaga en el material. Matemáticamente puede ser descrito como:

$$\alpha = \alpha_{\text{absorción}} + \alpha_{\text{dispersión}} \quad (8)$$

Donde $\alpha_{\text{absorción}}$ es el coeficiente de atenuación por absorción y $\alpha_{\text{dispersión}}$ es el coeficiente de atenuación por dispersión. El coeficiente de dispersión es la pérdida dominante en materiales como los metales policristalinos y los materiales cerámicos y en ellos, la absorción es constante y puede ser despreciada, en otros materiales como los polímeros y los fluidos la pérdida por absorción es dominante y la pérdida por dispersión es despreciable.

La pérdida en la intensidad de onda por unidad de longitud de propagación (espesor de la probeta) es conocida como el *coeficiente de atenuación* (α) y este se relaciona a la pérdida L y al espesor del material d , mediante la siguiente:

$$L = \alpha d \quad (9)$$

En resumen, la onda emitida por un transductor ultrasónico y que viaja en un medio para transmitirse a otro, comenzará a sufrir pérdidas debidas a i) la interfase entre los dos medios, ii) la causada por el ensanchamiento del haz ultrasónico y iii) por la transmisión imperfecta de energía a través de los granos del material policristalino.

La teoría matemática que relaciona la atenuación y la dispersión en la frontera de grano es muy compleja, la dispersión varía dependiendo de la relación tamaño de grano y longitud de onda. La dispersión aumenta con la frecuencia, de tal forma que, en cualquier medio, las ondas con frecuencias altas se atenuarán más rápidamente que ondas con frecuencia más baja.

2.7 Caída de potencial de corriente alterna

La medición de caída de potencial de corriente alterna es una técnica electromagnética de ensayos no destructivos. Esta técnica de caída de potencial o diferencia de potencial se basa en la medición del voltaje eléctrico a través de la superficie de un material metálico por el que se induce una corriente eléctrica, su aplicación ha sido ampliamente aceptada dentro del uso de ensayos no destructivos ya que es un método fehaciente y de bajo costo para la medición de conductividad eléctrica. Su uso se extiende para el monitoreo de crecimiento de grietas [54], la caracterización de defectos [55] o evaluar los cambios microestructurales al medir la permeabilidad y conductividad de los materiales [56].

Esta medición está en función de la resistividad eléctrica entre el par de electrodos que inducen la corriente eléctrica. Al medir la resistividad eléctrica se puede determinar la conductividad eléctrica del espécimen. Las mediciones de resistividad eléctrica pueden ser afectadas por la permeabilidad magnética la cual depende de la frecuencia de trabajo y de la geometría y dimensiones de la zapata. En las inspecciones de caída de potencial de corriente alterna la corriente inducida está limitada a cierta profundidad de penetración debajo de la superficie, esta profundidad puede ser controlada por la frecuencia con la siguiente ecuación:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi\mu\sigma f}} \quad (10)$$

Donde, μ es la permeabilidad magnética, σ es la conductividad eléctrica del material y f es la frecuencia de la corriente inducida. La medición de resistividad eléctrica se relaciona a la conductividad eléctrica y la separación de las puntas por la siguiente ecuación:

$$R_1 = \frac{1}{\sigma\pi a} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \quad (11)$$

Donde, R_1 es la resistividad eléctrica, a es la separación entre las puntas que inducen la corriente y σ es la conductividad eléctrica.

2.8 Termoelectricidad

El fenómeno de termoelectricidad es causado por el transporte y conversión acoplado de calor y electricidad. Los termopares ordinarios utilizan el fenómeno conocido como efecto Seebeck para medir la temperatura en la unión de dos diferentes conductores. La fuerza electromotriz generada por el calor depende de la diferencia entre los potenciales termoeléctricos de los metales en contacto

y la temperatura de la unión [57]. Este efecto Seebeck es comúnmente usado para medir la temperatura de la unión entre dos diferentes conductores [58].

Las mediciones de potencial termoeléctrico han ganado interés en la caracterización de propiedades metalúrgicas en aceros y aleaciones. La técnica termoeléctrica de contacto convencional es sensible a propiedades del material solo en la proximidad del electrodo caliente, donde ocurren gradientes de temperatura significativos [59]. La composición química ejerce el mayor efecto en las propiedades termoeléctricas, por lo que, la mayor aplicación en la caracterización termoeléctrica de materiales es la selección de materiales [60]. Estas mediciones, basadas en el efecto Seebeck son sensibles a cambios de la estructura electrónica del material resultante de procesos mecánicos y metalúrgicos [61, 62]. El potencial termoeléctrico, S , es la propiedad electrónica dependiente de la temperatura de un material que puede ser descrita como la entropía de los electrones libres en la aleación [63]. En el sistema de medición que emplea dos electrodos, uno de estos es calentado por medios eléctricos a una temperatura preestablecida T_h , mientras que el otro electrodo (punta fría) es dejado a temperatura ambiente T_c . La medición debe realizarse de manera rápida para asegurar que el electrodo con punta caliente no se enfríe por el espécimen, mientras que, el resto del espécimen tampoco se vea afectado perceptiblemente por el calor en la región del punto de contacto. La medición de voltaje termoeléctrico se determina de la siguiente manera:

$$V = \int_{T_c}^{T_h} [S_s(T) - S_R(T)] dT = \int_{T_c}^{T_h} [S_{SR}(T)] dT \quad (12)$$

Donde, T es la temperatura, S_S y S_R denotan el potencial termoeléctrico (PTE) absoluto del espécimen y el electrodo de referencia respectivamente. Cualquier variación en las propiedades del material pueden afectar el voltaje termoeléctrico medido por $S_{SR} = S_S - S_R$, el cual es el coeficiente de PTE relativo del espécimen en prueba respecto al electrodo de referencia. En la mayoría de los casos, la dependencia a la temperatura del PTE puede ser desconsiderada sobre el rango de operación y el voltaje termoeléctrico puede ser aproximado por $V \approx (T_h - T_c) S_{SR}$. Idealmente, sin importar cuan grande es la diferencia de temperatura entre las uniones, solo los termopares hechos de diferente material (diferente potencial termoeléctrico), generarán señales termoeléctricas.

2.9 Determinación del contenido de ferrita

El contenido de fracción de ferrita es una variable microestructural de gran importancia la cual influye en las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables dúplex

[64]. Un enfoque indirecto para realizar esta técnica consiste en las mediciones magnéticas usando un ferritoscopio, la cual ha sido utilizada para determinar el contenido de ferrita en aceros inoxidables dúplex. La medición magnética usando un ferritoscopio es práctica, ya que permite realizar mediciones in-situ, además de proveer resultados confiables de manera rápida [65, 66].

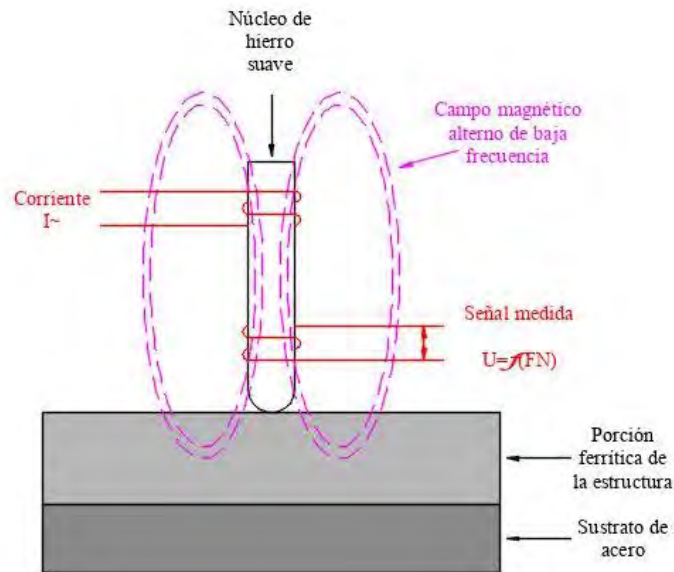


Figura 2.11 Representación esquematizada del método de inducción magnética realizada por el ferritoscopio.

El ferritoscopio realiza la medición de acuerdo al método de inducción magnética, como se muestra en la Figura 2.11, un campo magnético generado por una bobina entra en interacción con los componentes magnéticos del espécimen y los cambios en el campo magnético generados inducen un voltaje proporcional al contenido de ferrita en una segunda bobina el cuál es medido.

2.10 Estado del arte

El efecto de la microestructura de ondas longitudinales en la atenuación ultrasónica fue investigado por Ruiz y col. [67] caracterizaron y evaluaron mediante técnicas ultrasónicas la soldadura de un AIDBA 2101. En su investigación reportaron que la amplitud de la onda longitudinal ultrasónica es significativamente afectada por el tamaño de grano en la microestructura de la soldadura por un mecanismo de dispersión de granos que se lleva a cabo en las fronteras de grano entre los granos gruesos de ferrita y austenita Widmanstatten intergranular donde la propagación de la onda es dispersada debido a la discordancia de impedancia, las diferentes regiones de la soldadura

presentan diferentes tipos de microestructura producto de la recrystalización causada por las múltiples pasadas de soldadura.

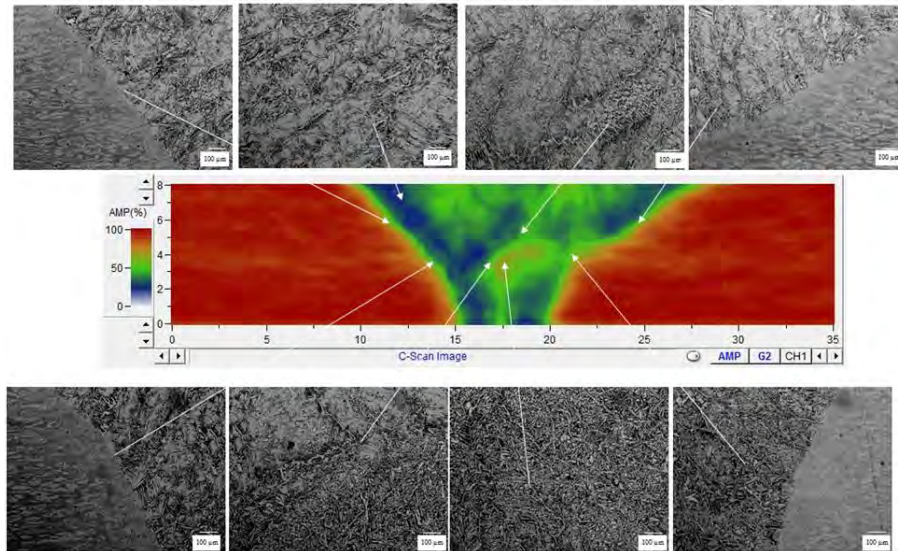


Figura 2.12 Imagen ultrasónica c-scan de una unión soldada de acero inoxidable dúplex 2101 y las micrografías correspondientes a las diferentes zonas de la unión soldada [67].

El incremento en el coeficiente de atenuación de las ondas ultrasónicas fue representado en forma de imagen y relacionado a la microestructura encontrando que en zonas con granos de ferrita más gruesos la onda se atenúa más que en las zonas de recrystalización como se observa en la Figura 2.12. Mediante la evidencia experimental, los autores concluyeron que las mediciones de atenuación ultrasónica pueden ser usadas como un método de evaluación no destructiva para valorar la microestructura en este tipo de soldaduras.

Diferentes técnicas como termoelectricidad, ultrasonido no lineal, ultrasonido lineal se han empleado en la caracterización no destructiva de la fragilización 475 °C. Aunque los métodos no destructivos han comprobado su capacidad para detectar en forma cuantitativa el fenómeno de fragilización 475° C. Resultados experimentales de atenuación ultrasónica reportados en la bibliografía no han podido explicar porque el coeficiente de atenuación disminuye en dos tipos de fragilización que ocurren en los aceros inoxidables en diferentes temperaturas y que son la fragilización 475 °C en un rango de temperatura de 280 °C a 550 °C y la fragilización por precipitación de fase sigma. En estos estudios, Ruiz y col. [68] y Gutiérrez-Vargas [69] reportan una disminución en el coeficiente de atenuación de aceros dúplex envejecidos como se muestra en la Figura 2.12.

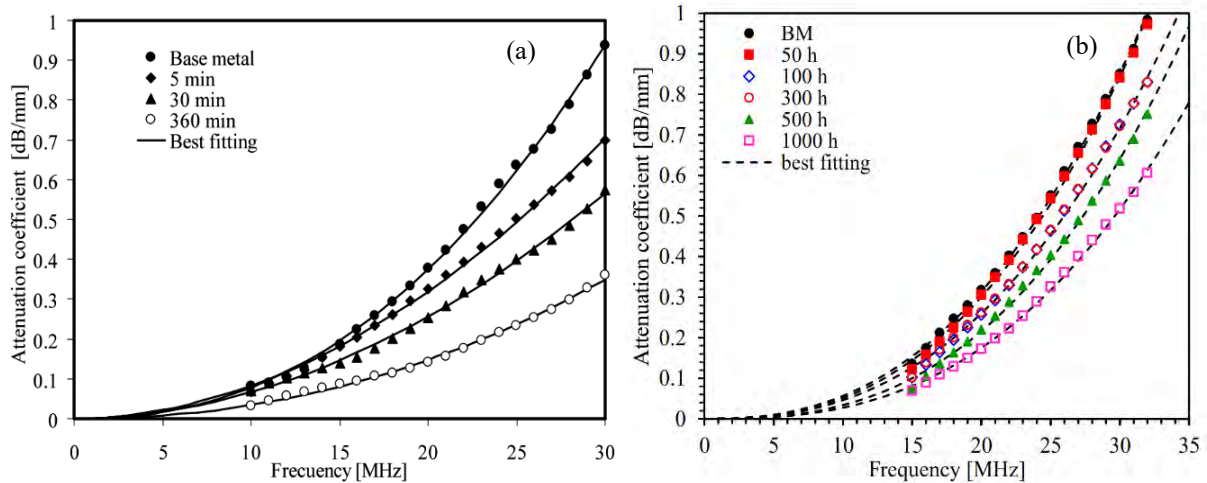


Figura 2.13 Coeficiente de atenuación en (a) acero inoxidable dúplex 2205 envejecido a 900 °C y (b) acero inoxidable súper dúplex 2507 envejecido a 475 °C [68, 69].

Como puede verse en ambas imágenes de la Figura 2.13 el coeficiente de atenuación disminuye conforme aumenta el tiempo de tratamiento para ambos aceros, indicando que se está llevando a cabo cambios microestructurales. En la experimentación realizada a temperaturas de 900 °C para el acero inoxidable dúplex 2205, la velocidad de la onda de corte en modo rápido disminuye conforme el tiempo de tratamiento es más largo y empieza a haber cambio incluso en tiempos cortos de permanencia, mientras que para los tratamientos a 700 °C no se presentan cambios notorios en tiempos cortos, si no, hasta tiempos mayores a los 360 minutos. En el caso de la precipitación de fase sigma que ocurre en el acero inoxidable dúplex 2205 la explicación parece lógica ya que la transformación de ferrita en fase sigma y austenita secundaria produce la desaparición gradual de ferrita y la aparición y crecimiento gradual de partículas de fase sigma con tamaño menor al del tamaño inicial del grano de ferrita. También existe una pérdida en las propiedades al impacto desde tiempos de tratamiento cortos.

Pero en el caso de la fragilización 475 °C no hay una explicación lógica ya que los granos de ferrita no desaparecen, aun así, el coeficiente de atenuación disminuye sin explicación aparente. Mediante las variaciones significativas de los parámetros de onda no lineales se puede correlacionar con los cambios de microdureza en la fase ferrita. De esta manera, estas técnicas de medición pueden ser utilizadas para la detección y posible evaluación del daño por fragilización 475 °C causado por los cambios microestructurales térmicamente activados de precipitación de la fase α' , las mediciones de ultrasonido no lineal presentan mayores cambios para determinar el daño por este tipo de fragilización [69]. En virtud de que no hay una respuesta a este comportamiento, en el presente

trabajo de investigación se investigarán las causas de esta disminución en el coeficiente de atenuación en acero inoxidable súper dúplex 2507 envejecido térmicamente.

CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Material de experimentación

Para el presente proyecto se emplearon dos aleaciones, un AISD 2507 y un AIDL 2101 de los cuáles se obtuvieron distintos especímenes para determinar el efecto de la fragilización a 475 °C en las mediciones de ensayos no destructivos. De cada aleación se prepararon 8 especímenes, una para analizar en condición de recibido y las restantes para realizar los tratamientos térmicos. Para el AISD 2507 se produjeron especímenes con dimensiones de 180 x 50 x 12.7 mm³, a partir de una placa de 12.7 mm de espesor, la composición química reportada por el fabricante para esta aleación es mostrada en la Tabla 3.1. Para el AIDL 2101 se produjeron especímenes con dimensiones de 4 x 3 x 6.3 mm³, a partir de una placa de 6.3 mm de espesor, la composición química reportada por el fabricante para esta aleación es mostrada en la Tabla 3.2.

Tabla 3.1 Composición química del acero inoxidable súper dúplex 2507 (% en peso).

C	Cr	Mn	S	Ni	Mo	N	Al	Si	Cu	Co
0.017	25.37	0.82	0.001	7.09	3.87	0.28	0.18	0.32	0.24	0.12

Tabla 3.2 Composición química del acero inoxidable dúplex ligero 2101 (% en peso).

C	Cr	Mn	S	Ni	Mo	N	Al	Si	Cu	Co
0.021	21.4	5.08	0.001	1.66	0.32	0.21	0.013	0.77	0.41	0.03

3.2 Tratamiento térmico de envejecimiento

Los tratamientos térmicos de envejecimiento en los especímenes se llevaron a cabo a una temperatura isotérmica de 475 °C con periodos de permanencia de 1, 10, 50, 100, 300, 500 h y 1000 h respectivamente, seguido de enfriamiento en agua. En la Figura 3.1 se esquematiza la rampa de temperatura utilizada para el envejecimiento.

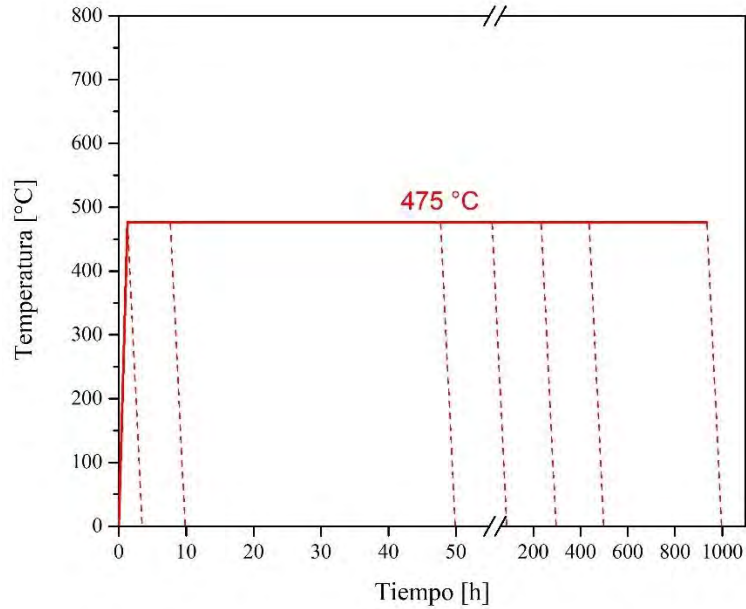


Figura 3.1 Rampa de temperatura utilizada para los tratamientos térmicos.

3.3 Mediciones de ensayos no destructivos

Con el propósito de conocer la sensibilidad de las técnicas no destructivas para la evaluación por el envejecimiento a 475 °C y conocer la susceptibilidad de estas aleaciones a los cambios microestructurales, los distintos especímenes tratados térmicamente fueron evaluados por medios no destructivos de atenuación y velocidad ultrasónica, mediciones de conductividad eléctrica y mediciones de termoelectricidad.

3.3.1 Mediciones de velocidad y atenuación ultrasónica

Durante el proceso de fabricación de estos materiales como los tratamientos térmicos o laminación, se induce una textura cristalográfica (orientación preferencial), lo que hace que el material se vuelva anisotrópico, es decir, las propiedades magnéticas, elásticas y plásticas del material se vuelven dependientes de la dirección en que se miden. La textura inducida en este material también afecta a la propagación de ondas ultrasónicas, por ejemplo, la propagación de una onda de corte se ve afectada por el fenómeno de birrefringencia. Este fenómeno consiste en la generación de dos modos de onda que polarizan en direcciones mutuamente ortogonales las cuales son aproximadamente paralela y transversal al sentido de laminación. Al medir la diferencia de velocidad entre estos dos modos de onda, se puede conocer el porcentaje de birrefringencia en el

material. Una de las aplicaciones de las mediciones de birrefringencia acústica consiste en la caracterización de propiedades relacionadas con la textura cristalográfica en materiales laminados. Para realizar las mediciones de ultrasonido siguiendo la técnica de contacto, las superficies de los diferentes especímenes se desbastaron con papel de lija de carburo de silicio hasta una granulometría de 1200, esto con el fin de reducir a condiciones despreciables los efectos de la rugosidad en las mediciones. Posteriormente para conocer la velocidad de propagación de la onda, se utilizaron dos transductores uno con onda de corte y otro con onda longitudinal, ambos de 5 MHz y por medio de un acoplante se sitúan en la dirección en la que se medirá el tiempo de vuelo de la onda ultrasónica, los transductores son excitados con un pulsador/receptor Panametrics 5073PR (Figura 3.2a) la señal ultrasónica se digitalizó y promedió mediante un osciloscopio LeCroy HDO 4034 (Figura 3.2b).



Figura 3.2 Equipo utilizado para medir el tiempo de vuelo de la onda ultrasónica (a) pulsador/receptor y (b) osciloscopio.

Para conocer la velocidad de la onda de corte, se midió el tiempo de vuelo de la onda propagándose a través del material tomando dos ecos consecutivos generados por la pared inferior para ambos modos de polarización de la onda, conociendo el tiempo de vuelo en que la onda recorre el espesor del material y su espesor, la velocidad de onda se calculó de la siguiente manera:

$$c_{m,n} = \frac{2d}{t_{m,n}} \quad (13)$$

Donde $c_{m,n}$ es la velocidad de corte, los subíndices m y n indican el sentido de propagación y el sentido de polarización de la onda, respectivamente, d el espesor del espécimen y t el tiempo de vuelo de la onda. Las mediciones obtenidas en los cambios de velocidad de onda de corte en ambas polarizaciones fueron utilizadas para calcular el porcentaje de birrefringencia de la siguiente manera:

$$\%B = \frac{c_{n,l} - c_{n,t}}{(c_{n,l} + c_{n,t})/2} \times 100 \quad (14)$$

Donde $c_{n,l}$ y $c_{n,t}$ son las velocidades de la onda de corte propagándose en la dirección de laminación y transversal respectivamente. En la Figura 3.3 se muestra un esquema del proceso experimental anteriormente descrito para obtener las mediciones de velocidad de la onda de corte.

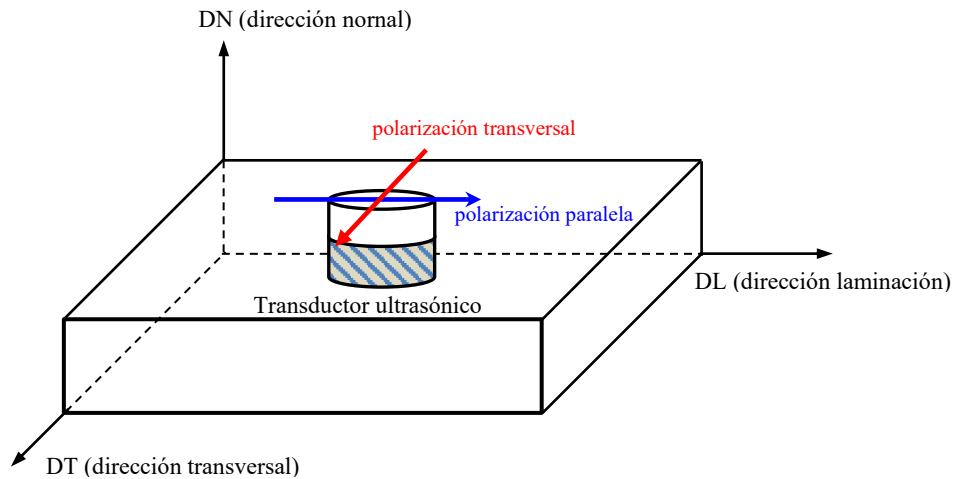


Figura 3.3 Diagrama esquemático para determinar la velocidad de onda de corte.

Para las mediciones de onda longitudinal, se sigue el mismo procedimiento anteriormente descrito, sin embargo, debido a que la onda polariza en el mismo sentido que la propagación no ocurre el fenómeno de birrefringencia. Por lo que, solo existirá un valor de velocidad de onda, el cual es calculado de la misma manera.

El cálculo del coeficiente de atenuación para determinar los cambios microestructurales producidos en los especímenes por el envejecimiento fue medido mediante la técnica de inmersión pulso-eco, el coeficiente se calculó a partir de los espectros de frecuencia de las señales reflejadas. La Figura 3.4 muestra un diagrama esquematizado del proceso para calcular el coeficiente de atenuación. En este proceso, se utilizó un transductor de inmersión con frecuencia central de 25 MHz el cual fue colocado a una distancia (z) de 30 mm de la superficie del espécimen. Mediante un goniómetro x - y y una placa de balance se aseguró tener una incidencia perpendicular durante la obtención de datos. Un pulsador-receptor excita al transductor para generar pulsos ultrasónicos en el agua los cuales viajan por este medio, al llegar a la pared posterior (interfase agua-especimen) el pulso es

reflejado de vuelta al transductor generando un eco ($E_1(t)$) parte de ese pulso también es transmitido al espécimen y se refleja en la pared inferior el cual llega de nuevo al transductor ($E_2(t)$).

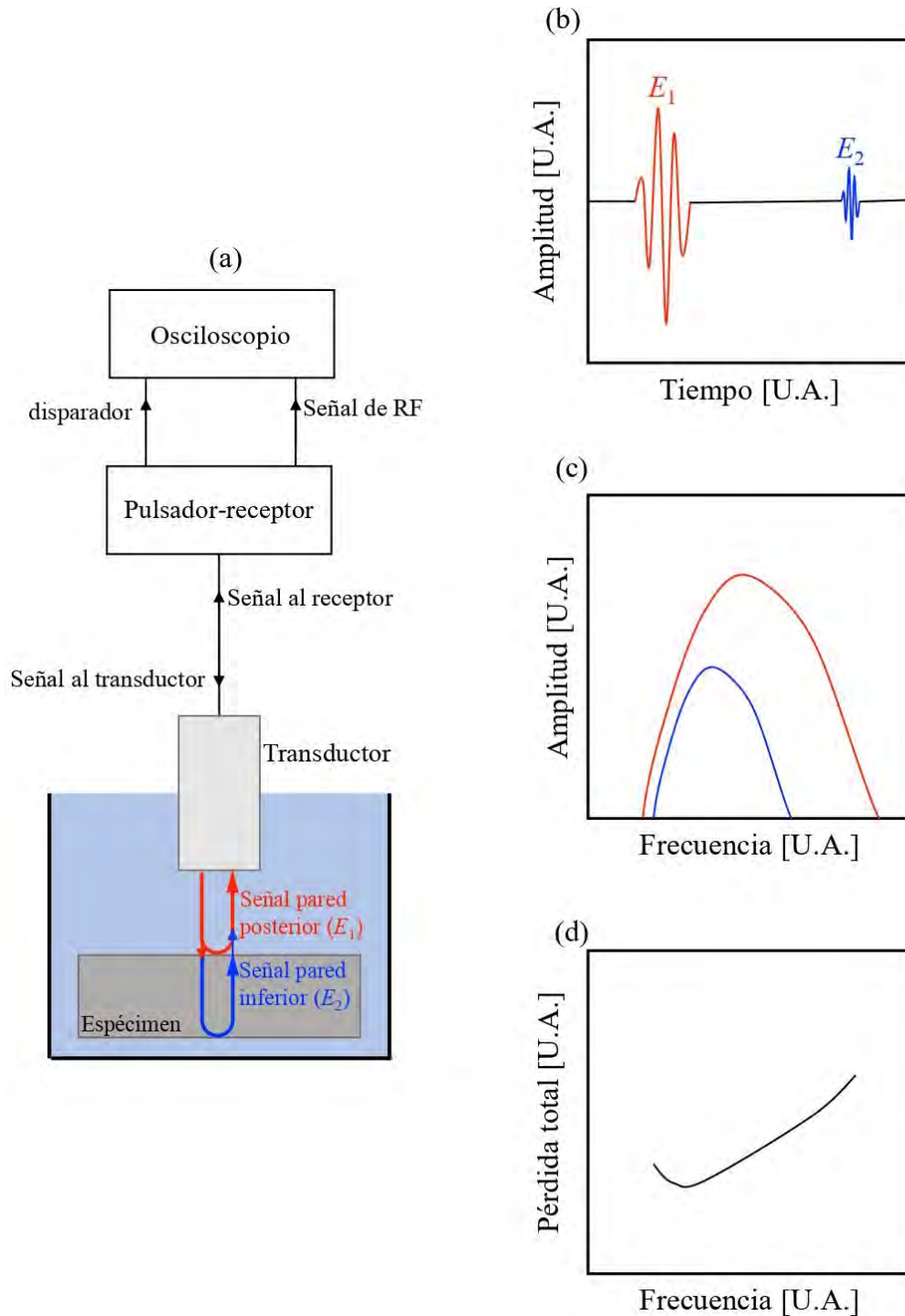


Figura 3.4 (a) Representación esquemática del método pulso-eco para las mediciones del coeficiente de atenuación, (b) señal de RF correspondiente al dominio del tiempo, (c) Señal en dominio de la frecuencia y (d) pérdida total en función de la frecuencia.

Al tomar de referencia estas dos reflexiones, el pulso generado viaja una distancia $2d$ la cuál es el doble del espesor del espécimen interactuando con la microestructura del material. Las señales detectadas son amplificadas por el receptor y enviadas al osciloscopio el cual muestra en la pantalla las señales de radiofrecuencia (RF) en dominio del tiempo (Figura 3.4b). Posteriormente el software del osciloscopio efectúa la transformada rápida de Fourier (TRF) en cada uno de los ecos para su análisis en el dominio de la frecuencia (Figura 3.4c). Los espectros de frecuencia resultantes son utilizados para los cálculos siguientes, en los que mediante la resta de estos dos espectros se obtiene la curva de pérdida total en función de la frecuencia (Figura 3.4d). Sin embargo, la pérdida obtenida no solo incluye la pérdida por la atenuación del material, sino que también incluye las pérdidas por difracción del haz, reflexiones parciales en las interfases (pérdida por impedancia) y la dispersión por rugosidad de la superficie. Sabiendo esto, es necesario hacer correcciones para estas pérdidas adicionales a partir de la pérdida total para así obtener solamente el coeficiente de atenuación del material. El efecto de pérdida por rugosidad puede ser despreciable al lijar la muestra hasta una granulometría fina, sabiendo esto, los especímenes fueron desbastados con lijas de SiC hasta granulometría 2000. Los otros dos efectos fueron corregidos usando fórmulas teóricas.

3.3.2 Mediciones de conductividad eléctrica

Para evaluar el efecto de la fragilización a 475 °C del AISD 2507 y el AIDL 2101 en la conductividad eléctrica, se realizaron mediciones de resistividad en los especímenes envejecidos con un sistema fabricado en conjunto con la Universidad de Cincinnati el cual consta con un puente de resistencia de corriente alterna marca Stanford Research Systems® modelo SIM921, dos amplificadores de 20x y 8x que permiten medir con gran precisión la resistencia eléctrica; todos ellos montados un procesador central marca Stanford Research Systems® modelo SIM 900, el sistema es mostrado en la Figura 3.5.

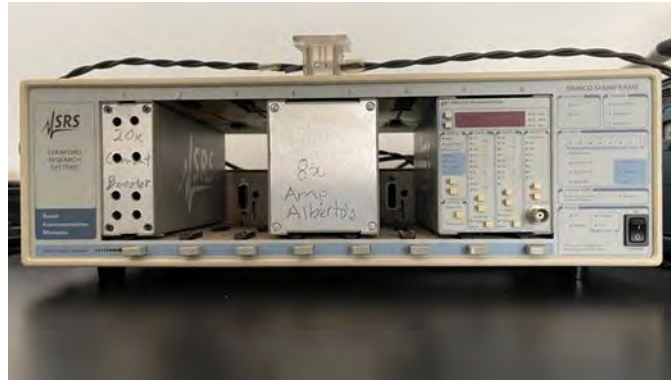


Figura 3.5 Equipo utilizado para realizar mediciones de conductividad eléctrica.

Las mediciones de conductividad eléctrica fueron llevadas a cabo usando de una zapata de plexiglás en el cual se montan 4 electrodos hechos con pines en forma de aguja y activados con resortes. El sensor tiene configuración cuadrada como se muestra en la Figura 3.6(a), Los pines tienen una separación (a) de 4 mm como se muestra en la Figura 3.6(b). Para realizar las mediciones, los cuatro pines son puestos en contacto con el espécimen y se mantienen en su posición mientras se realiza la medición. Un par de electrodos suministran corriente eléctrica alterna en el espécimen y el otro par de electrodos detecta la diferencia de voltaje resultante; el puente de resistencia de corriente alterna mide la resistencia eléctrica en la dirección x como se muestra en la Figura 3.6(c). En el presente trabajo se utiliza frecuencia baja (3 Hz) la cual es lo suficientemente baja para omitir la influencia de variaciones por propiedades magnéticas inducidas por las características ferromagnéticas de los aceros inoxidables dúplex.

En la Figura 3.6 se muestra en forma esquemática lo arriba explicado, la resistividad $R_1 (=V_1/I_1)$ se obtiene al suministrar corriente alterna I_1 en los electrodos A_1-A_2 y medir la caída de potencial resultante V_1 entre los electrodos C_1-C_2 . La zapata que guía a los electrodos asegura una separación (a) constante para múltiples mediciones. La amplitud de la corriente inducida es de 10 mA. A ser cuadrada la configuración de los electrodos, la medición es insensible a efectos geométricos y puede ser usada selectivamente para detectar cambios únicamente en el material. La resistividad medida (R_1) se relaciona a la conductividad eléctrica y la separación de los electrodos y se obtiene mediante la ecuación 11.

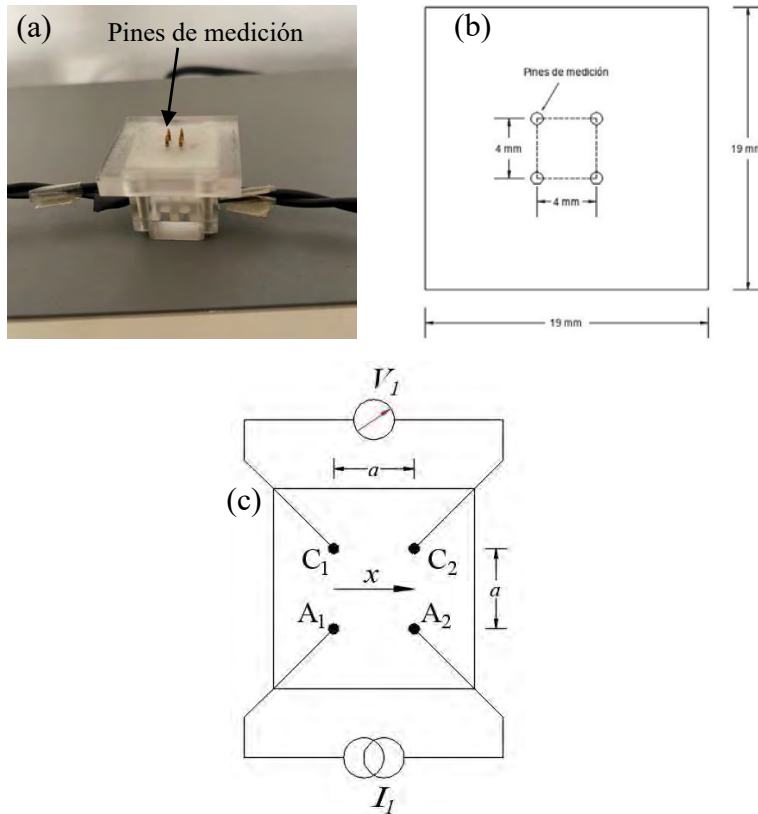


Figura 3.6 (a) Zapata utilizada para las mediciones de conductividad, (b) dimensiones de la zapata y (c) diagrama esquemático para las mediciones de conductividad en la dirección x .

3.3.3 Mediciones de termoelectricidad

Para obtener el potencial termoeléctrico de los especímenes envejecidos a $475\text{ }^{\circ}\text{C}$, se obtuvieron mediciones de voltaje usando el equipo Walker Scientific Inc. ATS-6044T utilizando electrodos de cobre para la punta fría y de oro para la punta caliente, este equipo se muestra en la Figura 3.7. Los especímenes fueron lijados para obtener un mejor contacto entre la muestra y la punta de los electrodos.



Figura 3.7 Equipo utilizado para realizar mediciones de termoelectricidad.

El sistema para realizar las mediciones consiste en dos electrodos de referencia, uno es calentado por medios eléctricos a una temperatura preestablecida T_h , mientras que el otro electrodo es dejado a temperatura ambiente T_c . Para la medición del coeficiente de Seebeck se produce una diferencia entre los electrodos (ΔT) y el voltaje correspondiente producido (ΔV) entre las puntas es medido, la Figura 3.8 muestra una representación esquemática de las mediciones termoelectricas realizadas para la caracterización del fenómeno producido por la fragilización a 475 °C.

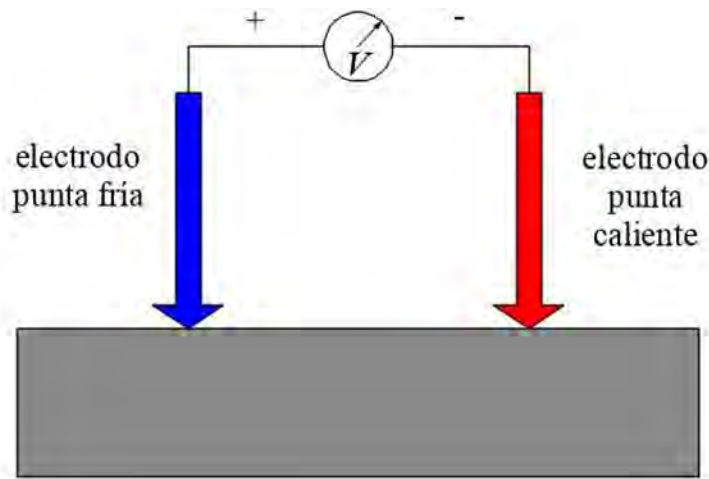


Figura 3.8 Representación esquemática de la medición de termoelectricidad en los especímenes usando una probeta de dos puntas [70].

Para calcular el PTE de cada espécimen se requiere hacer un modelo lineal del mejor ajuste obtenido de voltajes medidos en materiales con un PTE conocido, los cuales son el cromel, alumel, cromo y Ti6Al4V. Con este método, las mediciones de PTE son obtenidas en poco tiempo al permitir obtener valores de voltaje en pocos segundos. El modelo lineal obtenido para las mediciones de PTE en los especímenes envejecidos se muestra en la Figura 3.9.

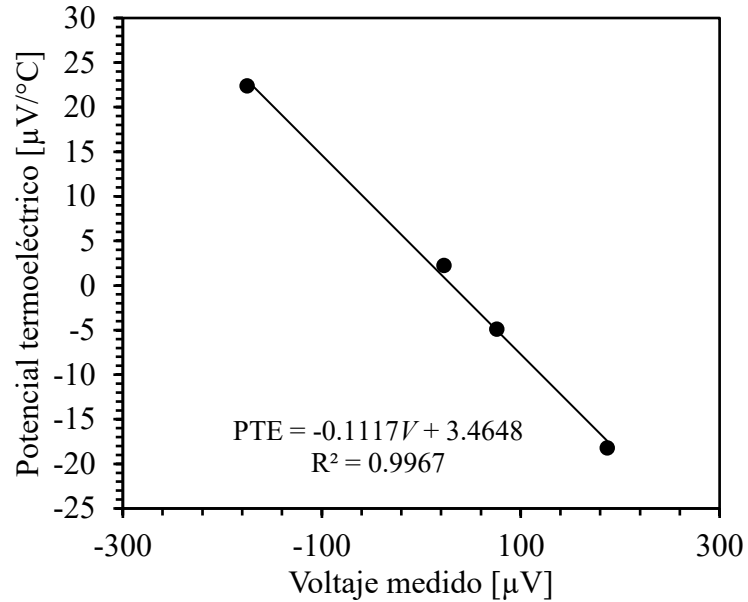


Figura 3.9 Regresión lineal para obtener la ecuación de PTE.

3.4 Caracterización microestructural.

Para el análisis microestructural, los especímenes se prepararon por metalografía convencional, realizando un desbaste mecánico con lija de carburo de silicio con granulometrías de 80 al 2000, después se realizó un electropulido con solución de ácido perclórico y ácido acético (solución al 20%) para obtener un acabado espejo. Para revelar la microestructura se utilizó un electroataque con solución de NaOH (20 g NaOH, 100 ml de agua) a 3 V con tiempos de aproximadamente un minuto. Las imágenes por microscopía electrónica de barrido se obtuvieron en el equipo JEOL JSM-7600F (Figura 3.10).



Figura 3.10 Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600F.

3.5 Medición del contenido de ferrita

Las mediciones del porcentaje de ferrita equivalente se llevaron a cabo en un ferritoscopio Fischer FMP30C este equipo se muestra en la Figura 3.11. El equipo cuenta con una sonda que, al hacer contacto con la superficie del espécimen, genera el campo magnético y obtiene la señal medida, la cual es mostrada en la pantalla del equipo, por lo tanto, este método no destructivo es fácil y rápido, por lo que puede ser utilizado in-situ.



Figura 3.11 Equipo utilizado para realizar las mediciones de ferrita equivalente.

3.6 Caracterización mecánica

3.6.1 Mediciones de microdureza

La microdureza Vickers fue medida usando un microdurómetro marca Mitutoyo HM-200 equipado con un portamuestras manualmente controlado x - y .



Figura 3.12 Equipo utilizado para realizar mediciones de microdureza.

Se realizaron cinco indentaciones en granos individuales de ferrita y austenita usando una carga de 10 g. La Figura 3.12 muestra el microdurómetro usado para este ensayo.

3.6.2 Ensayos de tensión

Se llevaron a cabo ensayos de tensión a temperatura ambiente en los especímenes envejecidos y en condición de recibido del AIDL 2101 en una máquina de ensayos universal servohidráulica MTS (Figura 3.13a) con una velocidad de cabezal de 0.01 mm/s. Las probetas de tensión se maquinaron de acuerdo a la norma ASTM E8/E8M 21, las dimensiones de la probeta se muestran en la Figura 3.13(b).

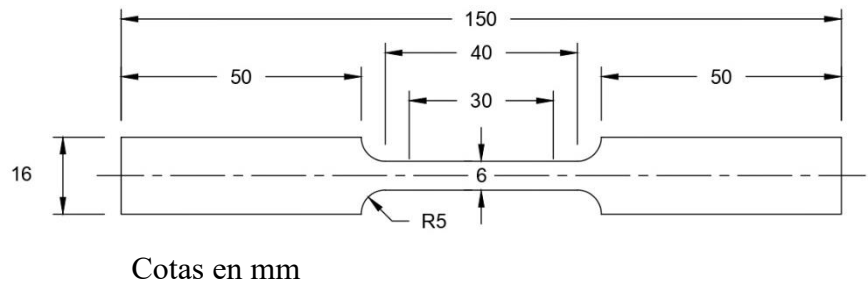


Figura 3.13 (a) Máquina de ensayos universal y (b) Dimensiones de la probeta para ensayos de tensión del AIDL 2101.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS

4.1 Caracterización microestructural

La microestructura de las aleaciones de AISD 2507 y de AIDL 2101 en condición de recibido constan de granos alargados de austenita (γ) en una matriz ferrita (α) como se puede apreciar en la Figura 4.1 donde se muestran las imágenes obtenidas por MEB a 500x para ambas aleaciones. Al someter este tipo de material al envejecimiento a 475 °C ocurre una fragilización en el material ocasionando cambios en las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión [71]. Este fenómeno se ha atribuido a la descomposición espinodal, la cual se refiere a la reacción que promueve la formación de dos fases con estructuras cristalinas coherentes pero diferentes propiedades físicas y distintas composiciones químicas [72].

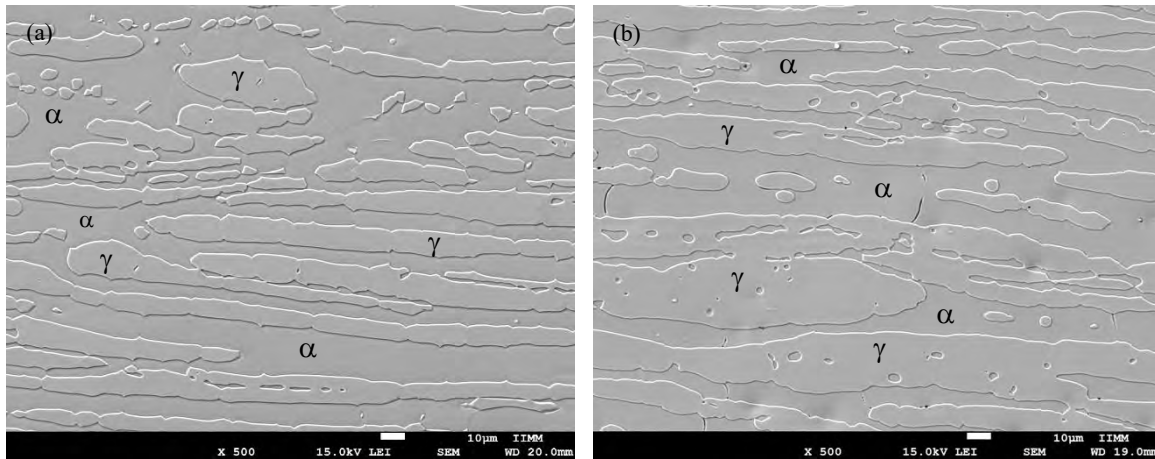


Figura 4.1 Microestructura del (a) AISD 2507 y (b) AIDL 2101 en condición de recibido.

Además, ocurre la precipitación de otra fase intermetálica (fase G, el cual es un siliciuro con estructura fcc), sin embargo, para que se lleve a cabo la precipitación de esta fase de manera uniforme en la fase ferrita, se requieren tiempos prolongados de envejecimiento [25] y para su detección se requieren equipos más especializados como la microscopía electrónica de transmisión; Mateo [45] en su estudio de esta fase reporta partículas de tamaño entre 20 y 50 nm dependiendo de las condiciones de envejecimiento, por lo que su caracterización por medio de MEB resulta más compleja. A su vez, la composición de la fase G es rica en Ni, Mo, Mn y Si, por lo que su cinética de precipitación también se verá afectada por la composición química del material.

La Figura 4.2 muestra magnificaciones en la fase ferrita del AISD 2507 para a) condición de recibido, b) 100 h, c) 500 h y d) 1000 h, en estas imágenes se puede observar la evolución microestructural de la aleación al ser sometida al proceso térmico de envejecimiento a 475 °C, es

apreciable que desde las 100 h de tratamiento se pueden detectar pequeñas zonas afectadas por la descomposición de la fase ferrita, las pequeñas picaduras que presenta la fase austenita pueden atribuirse al electroataque utilizado, al sobrepasar el tiempo de permanencia de envejecimiento (500 h y 1000 h) la densidad de los precipitados se vuelve más notoria.

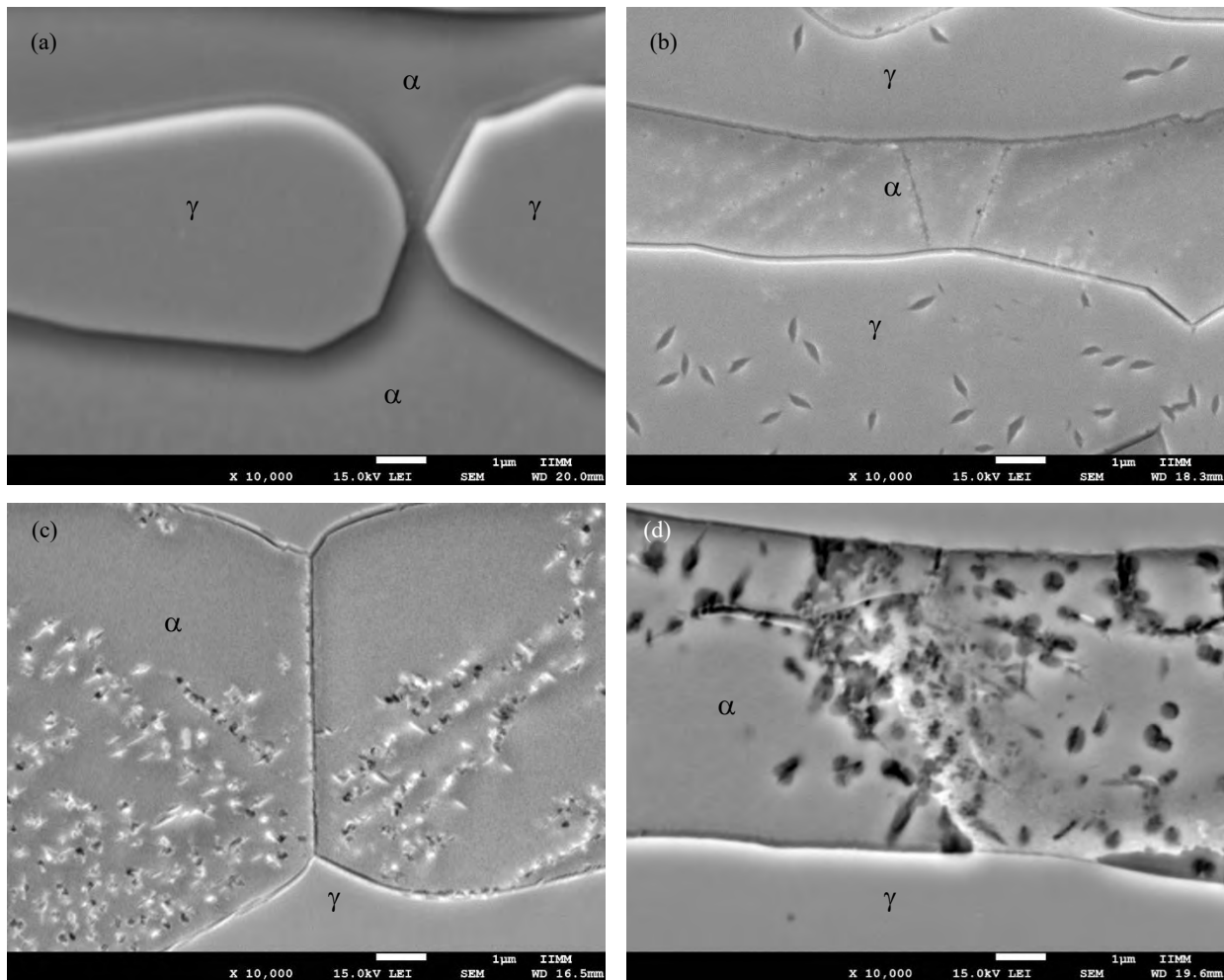


Figura 4.2 Magnificaciones en la fase ferrita del AISD 2507 en (a) condición de recibido y sometida a envejecimiento a 475 °C por (b) 100 h, (c) 500 h y (d) 1000 h.

El cambio microestructural del AIDL 2101 sometido a envejecimiento térmico 475 °C a distintos tiempos de permanencia se muestra en la Figura 4.3, esta aleación es menos susceptible a la descomposición espinodal que los aceros dúplex estándar, sin embargo, al ser sometido a envejecimiento térmico a bajas temperaturas puede ocurrir este fenómeno considerando tiempos más prolongados.

Se puede apreciar que para las 100 h (Figura 4.3b) ya se muestra los precipitados generados por la descomposición espinodal los cuales surgen preferentemente en los límites de grano de la fase ferrita, para los tiempos de permanencia posteriores la densidad de estos precipitados aumenta.

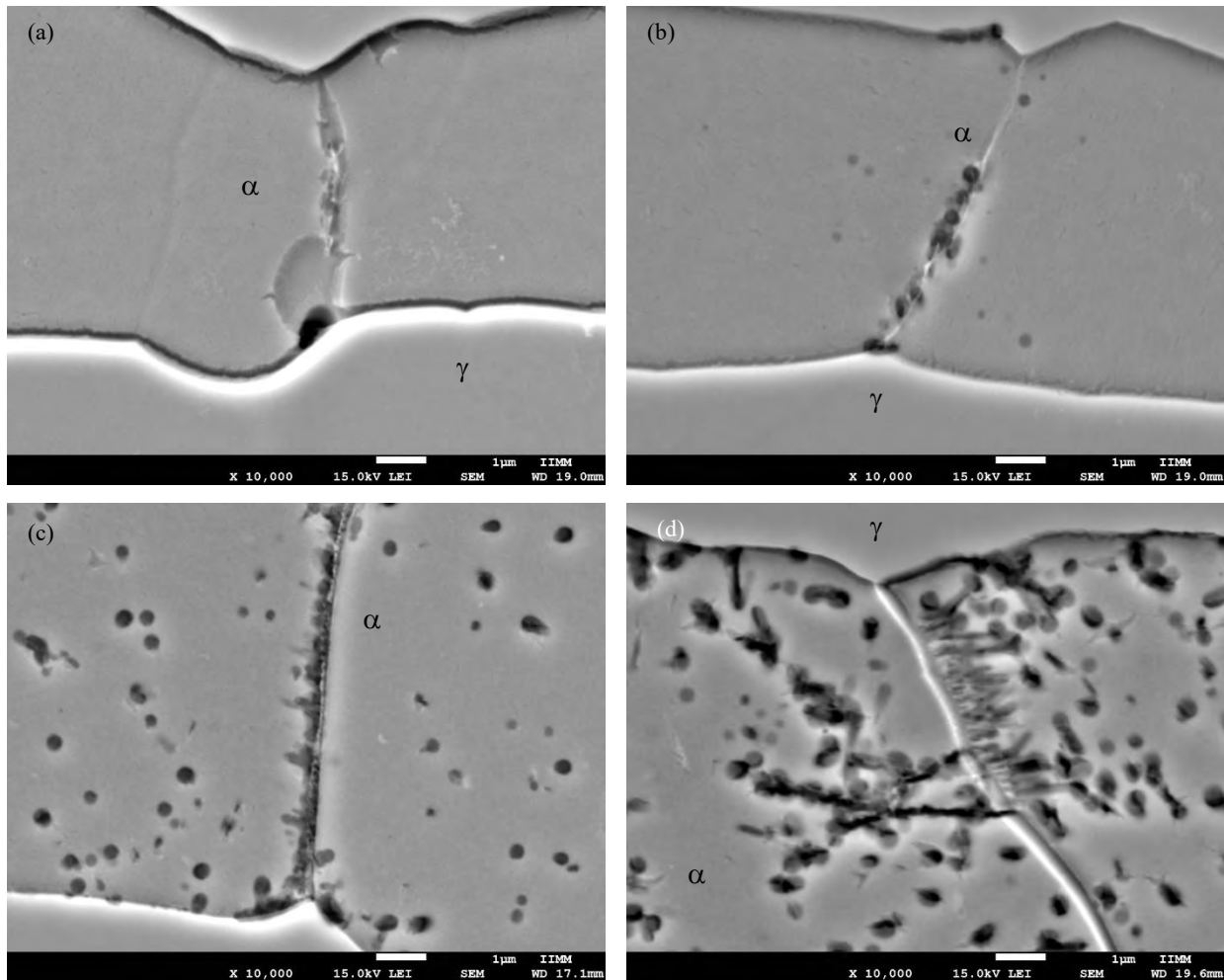


Figura 4.3 Magnificaciones en la fase ferrita del AIDL 2101 en (a) condición de recibido y envejecido por (b) 100 h, (c) 500 h y (d) 1000 h.

La Figura 4.4 muestra magnificaciones de la fase ferrita del a) AISD 2507 y del b) AIDL 2101 a 10000X obtenida por MEB de los especímenes envejecidos por 1000 h a 475 °C, en estas micrografías se puede observar los precipitados revelados por el electroataque los cuales son formados preferencialmente entre los límites de grano de la fase ferrita, indicando la descomposición en α y α' de la ferrita inicial. Este tipo de precipitados ha sido identificado por otros estudios [73, 74], en los que atribuyen la degradación de propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión debido a esta descomposición.

La diferencia de composición química entre el AISD 2507 y el AIDL 2101 varía la cinética de descomposición de la fase ferrita y la consecuente precipitación de la fase G, sin embargo, esta también ocurre afectando sus propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión [9, 75]. Tucker y col. [26] mencionan que el AIDL 2101 es más resistente a la fragilización por su menor contenido equivalente de Cr y Ni. Por lo que este tipo de aleación puede ser expuesto a 475 °C por mayores tiempos de permanencia antes de fragilizarse [76].

Las fases α y α' son ambas de escalas muy finas. Shek y col. [77] han propuesto que los dominios α y α' tienen diferentes morfologías, siendo la fase rica en cromo regiones discretas que se encuentran embebidas en la matriz de la fase rica en hierro. La fase α' formada por descomposición espinodal causa mayor fragilización que aquella formada mediante nucleación y crecimiento ya que la formada por descomposición espinodal es mucho más fina [27]. A su vez, la deformación plástica propicia la descomposición espinodal ya que las dislocaciones pueden deshacer los esfuerzos de coherencia, los cuales actúan como barrera para el proceso de descomposición espinodal [27]. Cualitativamente se puede observar que a tiempos de permanencia más prolongados se producen precipitados más grandes y un mayor dominio de α y α' .

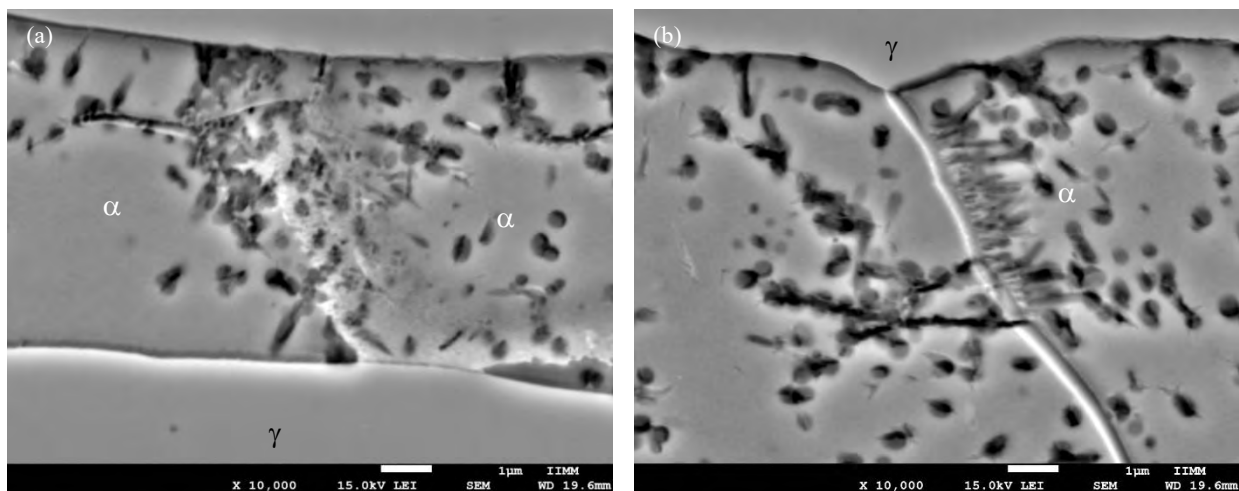


Figura 4.4 Magnificación por MEB de la fase ferrita del (a) AISD 2507 y del (b) AIDL 2101 envejecido por 1000 h.

De acuerdo a lo reportado por Silva y col. [75], la descomposición espinodal $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$ ocurre durante un tiempo de permanencia entre 100 y 2000 horas, además de que varios investigadores reportan la presencia de la fase G durante el proceso de fragilización de los aceros inoxidables

dúplex. Por otra parte, la composición química de la aleación es determinante para la precipitación de estas fases, tal como el contenido de Mo y ya que el contenido de Mo en el AIDL 2101 es menor al del AISD 2507, la precipitación de fases intermetálicas, como la fase G, requerirá de tiempos de exposición más prolongados [16].

La cinética de precipitación para ambas aleaciones ocurre a diferentes tiempos de envejecimiento, siendo la del acero dúplex ligero 2101 más lenta, aludiendo que esta aleación puede resistir periodos de permanencia más largos a esta temperatura. Para determinar la naturaleza de los precipitados observados se llevaron a cabo mapeos elementales en la fase ferrita.

La Figura 4.5(a) muestra una magnificación de la fase ferrita para el AIDL 2101 envejecido por 1000 h, en la Figura 4.5(b-f) se muestran los mapeos elementales para Cr, Mo, Si, Fe y Ni, respectivamente. Como puede observarse, a esta magnificación resulta complicado distinguir la precipitación de fases. Se ha reportado que en este acero técnicas de caracterización como la difracción de rayos X o MEB a bajas magnificaciones, proporcionan poca evidencia en la presencia de fases que pueden precipitar a estas temperaturas como la descomposición en α' o la precipitación de la fase G, ya que son de tamaño muy pequeño (en el orden de pocos nm) [75].

Para el caso del AISD 2507 se muestra la magnificación de la fase ferrita en la Figura 4.6(a) además de los mapeos de la Figura 4.6(b-f) correspondientes para Cr, Mo, Si, Fe y Ni, respectivamente. Para esta aleación es ligeramente perceptible la presencia de precipitados de Mo, Si y Ni, los cuales insinúan la presencia de la fase G.

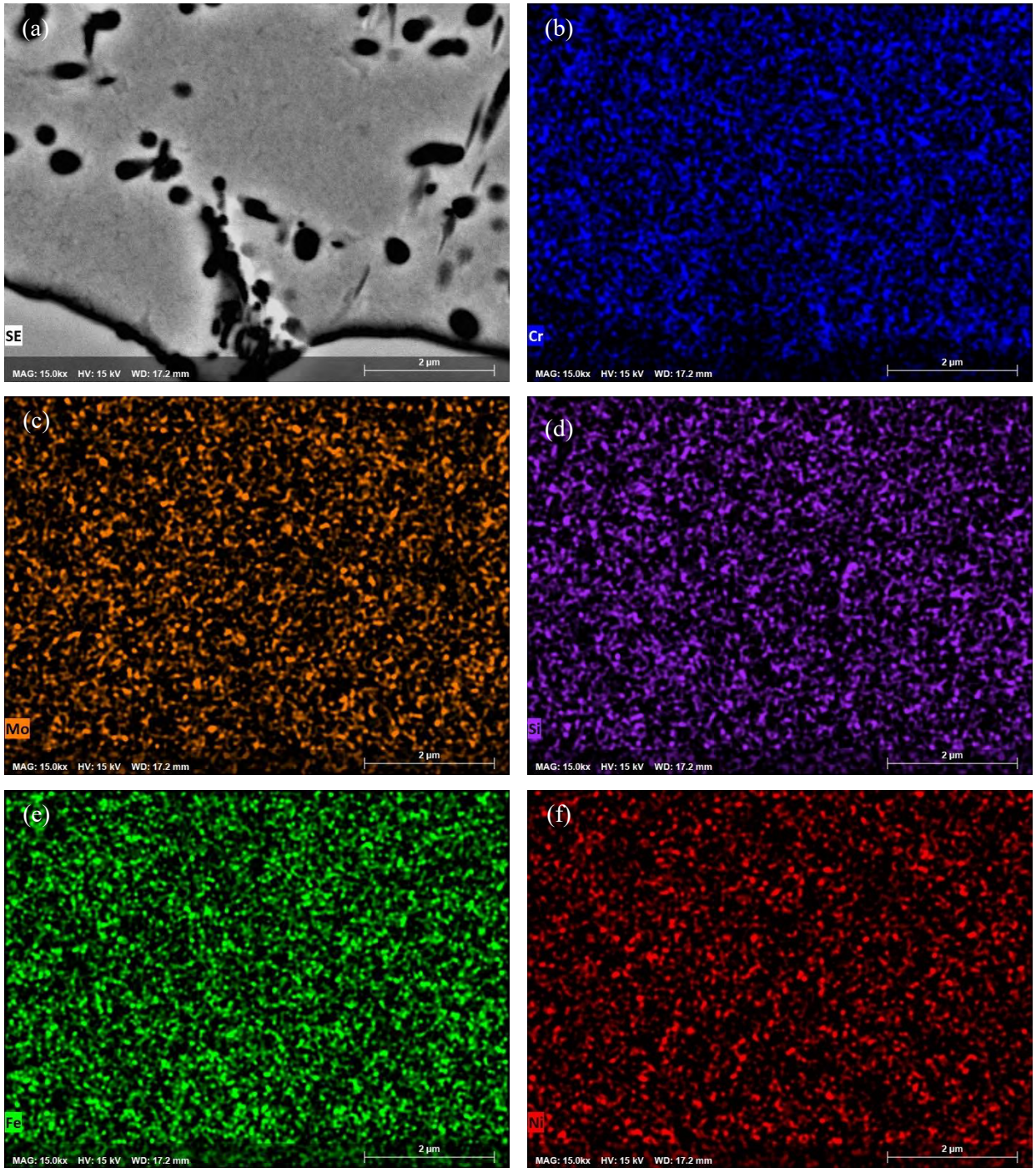


Figura 4.5 (a) Magnificación de la fase ferrita en el AIDL 2101 y mapeos elementales de la fase ferrita para (b) Cr, (c) Mo, (d) Si, (e) Fe y (f) Ni, respectivamente.

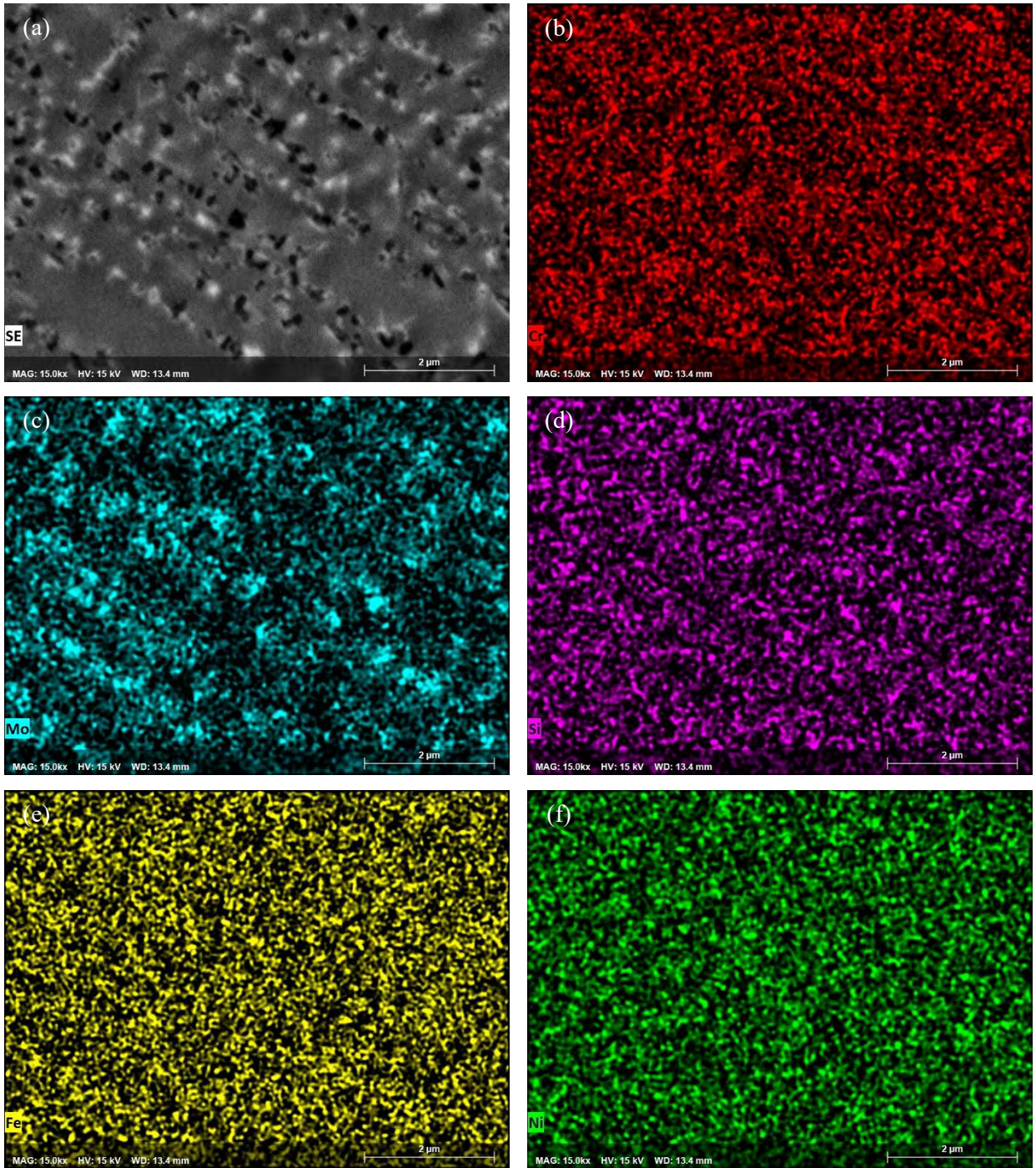


Figura 4.6 (a) Magnificación de la fase ferrita en el AISD 2507 y mapeos elementales de la fase ferrita para (b) Cr, (c) Mo, (d) Si, (e) Fe y (f) Ni, respectivamente.

4.2 Efecto de la fragilización en la microdureza

Una forma de monitorear el fenómeno de fragilización a 475° es a través de mediciones de microdureza en la fase ferrita y austenita. La ferrita tiende a endurecerse y la austenita tiende a permanecer sin cambios significativos. La Figura 4.7 muestra los valores obtenidos de microdureza normalizada al valor de probeta sin daño y medida en cinco granos diferentes de cada una de las fases individuales en función del tiempo de envejecimiento para ambos aceros, los valores están normalizados al valor en condición de recibido.

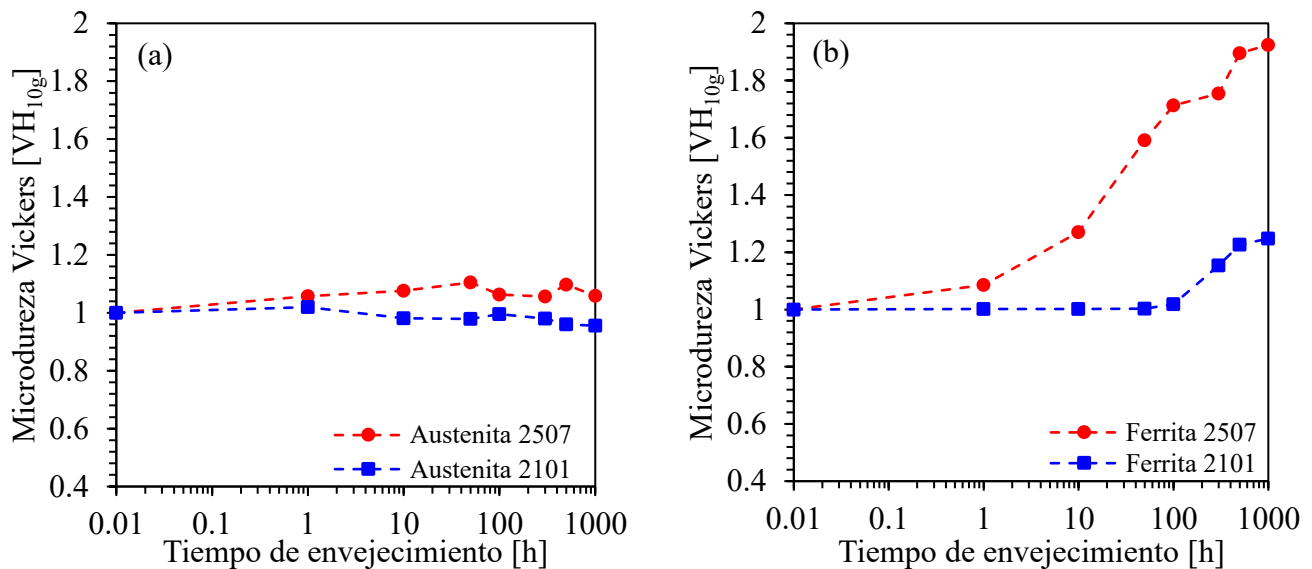


Figura 4.7 Cambio en la microdureza Vickers de (a) austenita y (b) ferrita en función del tiempo de envejecimiento.

Se puede observar en la Figura 4.7(a), la microdureza de la fase austenita muestra cambios poco significativos en ambos aceros para todos los tiempos de envejecido, en el caso del AIDL 2101 se mantiene con valores de ~ 350 HV; para el caso del AISD 2507 esta se mantiene en valores de ~ 315 HV.

De la Figura 4.7(b), se puede observar que la microdureza de la fase ferrita del AIDL 2101 se mantiene casi sin cambios (~ 275 HV) hasta alcanzar tiempos de 50 h, después de este tiempo, tiene un ligero incremento alcanzando 280 HV, para los tiempos de permanencia entre 100 h y 500 h, la microdureza continúa aumentando y parece saturarse al alcanzar 1000 h. Para el caso del AISD 2507, la microdureza se incrementa ligeramente a 1 h y continúa incrementando rápidamente para los tiempos de permanencia posteriores.

Resultados similares son reportados por Tavares y col. [78] para un AID 2205 envejecido, por Gutiérrez y col. [70] en un AISD 2507 envejecido a la misma temperatura hasta 500 h y por Silva y col. [75] en un AIDL 2101. En los resultados obtenidos, claramente se puede identificar que el envejecimiento térmico provoca un comportamiento al endurecimiento de la fase ferrita completamente distinto en el AIDL 2101. Los resultados obtenidos en estudios anteriores indican que el AID 2205 y el AISD 2507 muestran un incremento rápido en la microdureza de la ferrita en tiempos de envejecimiento más cortos (menos de 100 h). Los resultados confirman que la fragilización del AIDL 2101 experimenta un comportamiento a la fragilización más prolongado remarcando el uso de los END para la detección de este comportamiento a la fragilización el cual es de suma importancia en la industria.

En el caso del AIDL 2101 y con el objetivo de comprobar si al alcanzar 1000 h de envejecido la microdureza comienza a saturar (lo cual nos permitiría detener nuestras mediciones en un tiempo de 1000 h), se procedió a comparar los resultados de este proyecto con resultados de Silva y col. [75] en un AIDL 2101 envejecido a la misma temperatura. La Figura 4.8 muestra los resultados experimentales obtenidos en este trabajo y los resultados tomados de la referencia [73]. Como puede apreciarse, ambos estudios muestran una saturación en la microdureza de la fase ferrita.

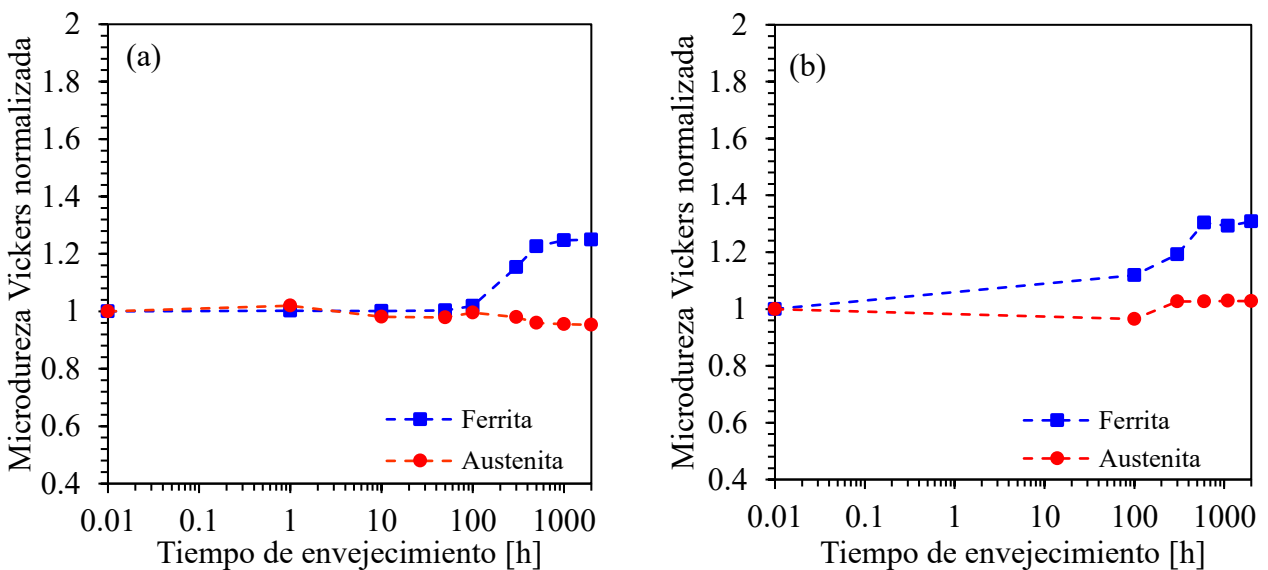


Figura 4.8 Comparación de resultados experimentales de microdureza Vickers de (a) esta tesis, (b) Silva y col [75].

4.3 Técnicas ultrasónicas

Estudios como el de Tane y col. [79] han observado que la descomposición espinodal llevada a cabo en aceros dúplex conllevan a un cambio en el parámetro de red de la fase ferrita, sin cambios aparentes en la fase austenita, por lo que se ocasiona un cambio en las propiedades elásticas del material. De esta manera para evaluar el grado de sensibilidad de las técnicas ultrasónicas en la detección de la descomposición espinodal causada por la fragilización a 475 °C, se utilizaron ondas longitudinales y de corte para medir el cambio de velocidad, así como mediciones de atenuación.

4.3.1 Efecto de la fragilización en la birrefringencia de la onda de corte

La Figura 4.9 muestra las mediciones de velocidad de la onda de corte en el AIDL 2101 y AISD 2507, la presencia de ambos modos de la onda de corte indica la existencia de birrefringencia en la onda de corte causado por la textura cristalográfica inducida durante el proceso de laminación de la placa. Como puede observarse en la Figura 4.9, el AIDL 2101 exhibe una mayor diferencia entre las velocidades de ambos modos. La Figura 4.9(a) muestra que para los tiempos de permanencia en el AIDL 2101 no hay cambios significativos de la velocidad de los modos rápido y lento de la onda durante el tratamiento de envejecimiento. Por otro lado, para el AISD 2507 (Figura 4.9b), se muestra que la onda de corte se ve afectada por el tiempo de permanencia a una temperatura de 475 °C, en ambos modos la velocidad incrementa continuamente conforme aumenta el tiempo de envejecimiento, siendo ligeramente más notorio el aumento de velocidad de la onda en modo lento.

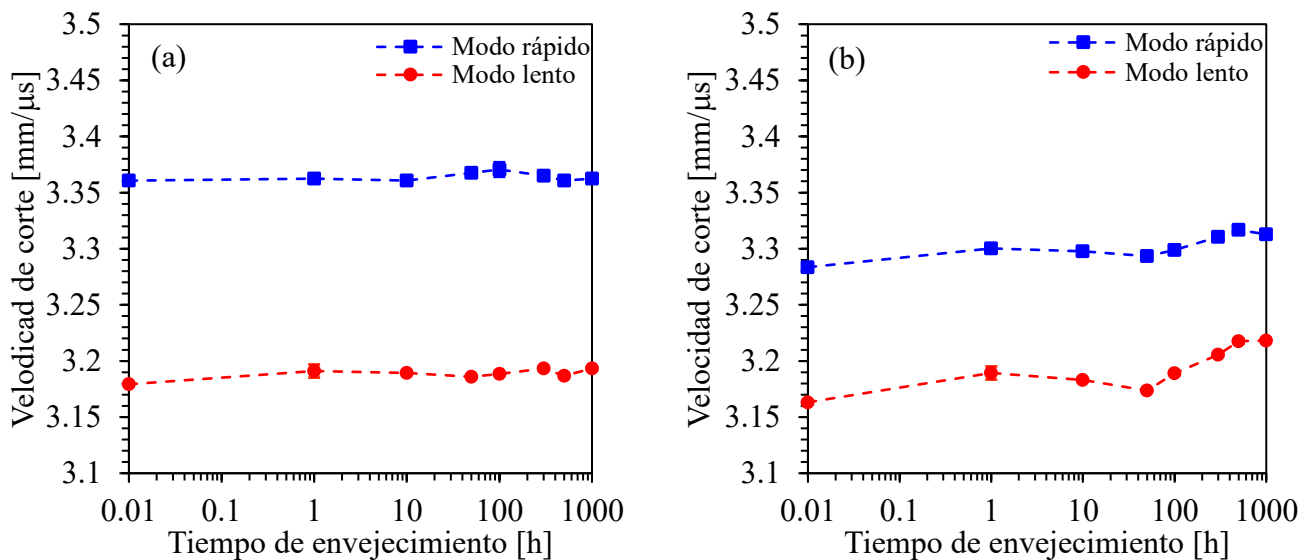


Figura 4.9 Mediciones de la velocidad de onda de corte en función del tiempo de envejecimiento en (a) AIDL 2101 y (b) AISD 2507.

Como puede observarse en la Figura 4.10, la birrefringencia de la onda de corte calculada disminuye ligeramente a las 10 h de permanencia, indicando que la textura inicial del AIDL 2101 está siendo afectada por el tratamiento de envejecimiento. Ambas aleaciones muestran un aumento en la birrefringencia a las 50 h y después comienzan a decaer llegando a sus valores mínimos en 1000 h. El cambio total en birrefringencia es más notorio en el AISD 2507 con una diferencia del 22.39% entre el tiempo de exposición más prolongado y la condición de recibido, en cambio para el AIDL 2101, el cambio es solamente del 6.91%.

Esta reducción en la birrefringencia indica que la textura comienza a cambiar entre 50 h y 100 h y continúa disminuyendo para los tiempos de permanencia restantes. La razón del cambio en birrefringencia no es claro y puede estar relacionado con la densidad de dislocaciones inicial en la fase ferrita. Hättestrand y col. [80] hipotetizan que las deformaciones en la red ocasionadas por las dislocaciones interactúan con la coherencia de los campos de deformación originados por la descomposición espinodal. Concluyen que la deformación en frío induce una mayor susceptibilidad a la fragilización si hay exposición al calor en componentes de servicio a largo plazo.

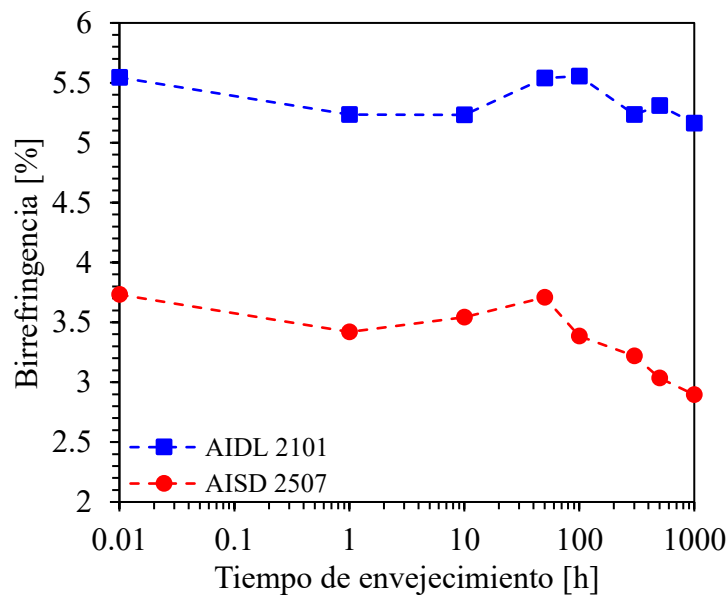


Figura 4.10 Birrefringencia de la onda de corte en función del tiempo de envejecimiento.

4.3.2 Efecto de la fragilización en la velocidad de la onda longitudinal

La variación de la velocidad de onda longitudinal para ambas aleaciones se muestra en la Figura 4.11, para el AIDL 2101 la velocidad de onda se mantiene en un valor promedio de 5.8 mm/ μ s para todos los tiempos de envejecimiento, en el caso del AISD 2507 la velocidad de la onda longitudinal

se mantiene sin cambios notorios hasta las 300 h, donde tiene un aumento perceptible y este continúa aumentando para los tiempos de permanencia restantes alcanzando una variación aproximada del 1.73%.

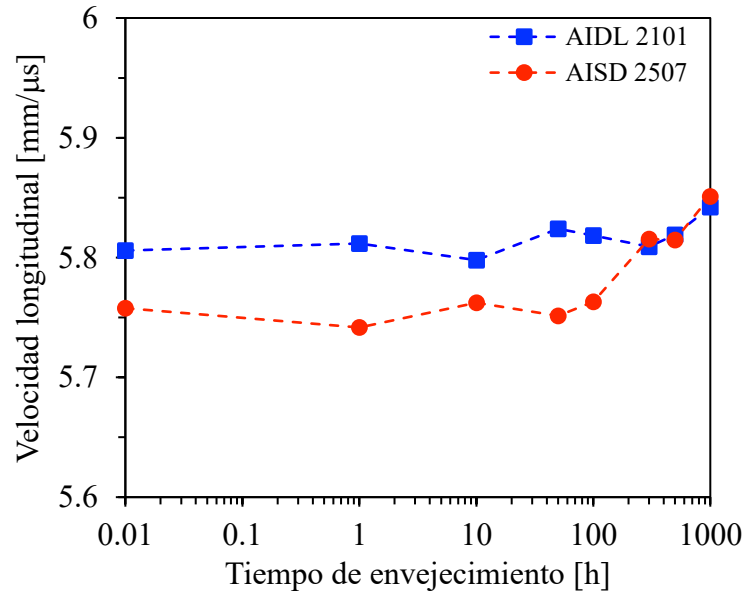


Figura 4.11 Medición de la velocidad de onda longitudinal en función del tiempo de envejecimiento para ambas aleaciones.

4.3.3 Efecto de la fragilización en la atenuación ultrasónica

La Figura 4.12(a) muestra las curvas de coeficiente de atenuación en función de la frecuencia, la línea punteada en la Figura representa la curva de mejor ajuste para cada conjunto de datos. Los resultados obtenidos demuestran que el coeficiente de atenuación se reduce conforme se aumenta el tiempo de exposición a la temperatura de fragilización 475 °C mientras que aumenta conforme la frecuencia se incrementa. Es importante mencionar que las curvas para las muestras de 1 h, 10 h y 50 h no se muestran en la Figura ya que esta se superpone a la curva del metal base (condición de recibido), la curva para 300 h se superpone a la de 100 h y la de 500 h con la curva para 1000 h, esta superposición de curvas denota que para esos tiempos las mediciones de atenuación no tienen un efecto en el coeficiente de atenuación respecto a los cambios microestructurales relacionados con estos tiempos de envejecimiento. Se puede notar también que a frecuencias altas (mayores a 25 MHz) el coeficiente de atenuación muestra una mayor variación.

La Figura 4.12(b) muestra el coeficiente de atenuación en función del tiempo de envejecimiento para tres tiempos de envejecimiento y en tres distintas frecuencias, se aprecia que el coeficiente de

atenuación se reduce conforme se aumenta el tiempo de envejecimiento. De igual manera, se puede denotar que el cambio en el coeficiente de atenuación es mayor cuando se usan frecuencias altas.

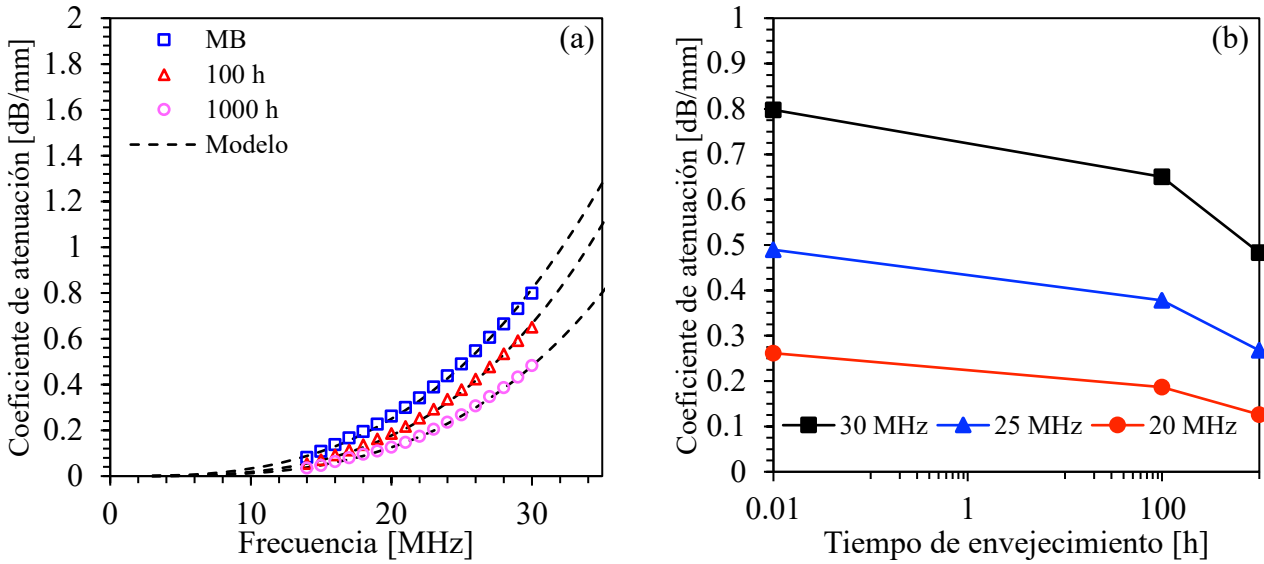


Figura 4.12 Coeficiente de atenuación del AISD 2507 en función de (a) frecuencia y (b) tiempo de envejecimiento.

La figura 4.13(a) muestra las curvas de coeficiente de atenuación en función de la frecuencia para el AIDL 2101. Para esta aleación no existen cambios notorios en el coeficiente de atenuación para detectar cambios entre el metal base y el mayor tiempo de envejecimiento, por lo que esta técnica no es lo suficientemente sensible para medir los cambios microestructurales en esta aleación.

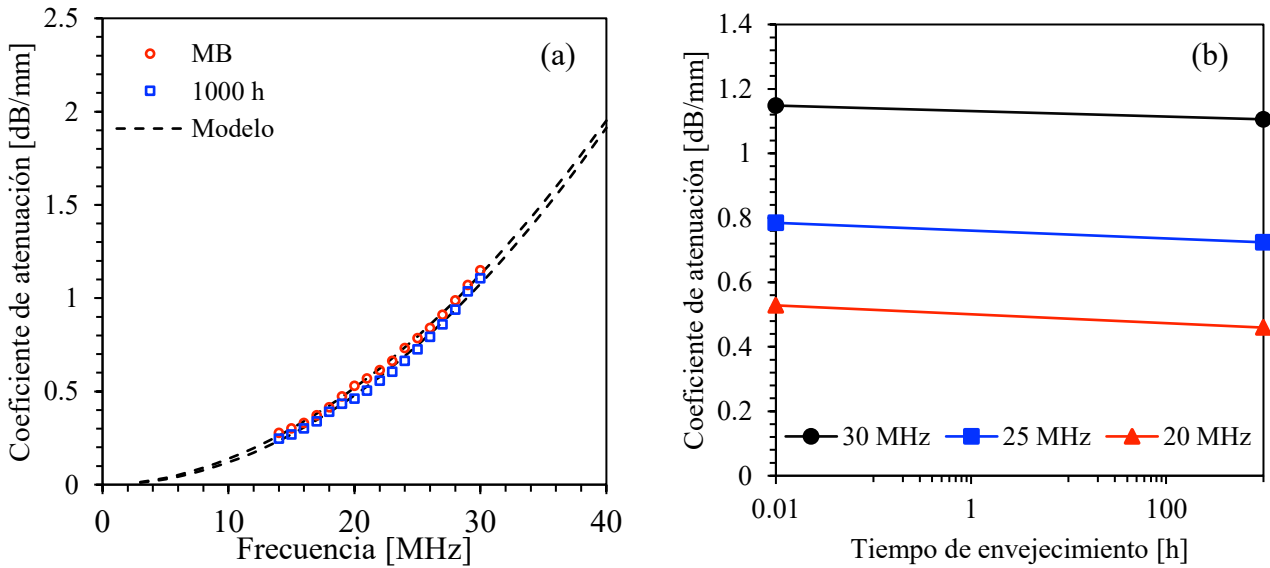


Figura 4.13 Coeficiente de atenuación del AIDL 2101 en función de (a) frecuencia y (b) tiempo de envejecimiento.

La Figura 4.13(b) muestra el coeficiente de atenuación en función del tiempo de envejecimiento medido entre el metal base y envejecido por 1000 h en tres distintas frecuencias para el AIDL 2101, en donde se puede apreciar que incluso a altas frecuencias el valor de atenuación de la aleación no tiene cambios perceptibles entre las condiciones de recibido y envejecido.

4.4 Efecto de la fragilización en el coeficiente termoeléctrico

La Figura 4.14 muestra la variación de potencial termoeléctrico para el AISD 2507 y el AIDL 2101 en función del tiempo de envejecimiento, se puede observar que para el AIDL 2101 el coeficiente de potencial termoeléctrico comienza a incrementarse de manera casi lineal conforme el tiempo de envejecimiento se extiende, el cambio total entre el metal base y las 1000 h es de aproximadamente 132.8%. Para el caso del AISD 2507, se exhiben valores más altos de este coeficiente comparados al AIDL 2101, esta muestra un comportamiento similar de manera lineal entre el metal base y las 50 h, después de este tiempo el coeficiente aumenta rápidamente para los tiempos restantes, sin embargo, el cambio total entre el tiempo más largo y el metal base para esta aleación es también de aproximadamente 133%. Comportamientos similares han sido reportados por Kawaguchi y Yamanaka [81] en su estudio realizado en aceros dúplex de fundición con diferentes contenidos de cromo demuestran que la descomposición gradual de la ferrita debido al envejecimiento térmico propicia la creación de fases ricas en Cr resultando en un incremento del PTE.

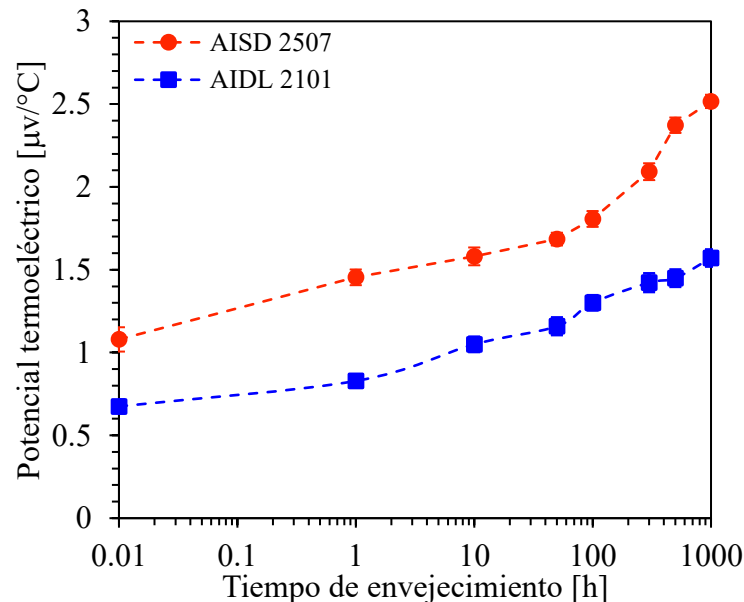


Figura 4.14 Efecto del tiempo de envejecimiento en el potencial termoeléctrico para ambos aceros.

Los mismos autores [82] en una aleación ternaria Fe-Cr-Ni consideran que las regiones concentradas de Cr que tienen un mayor potencial termoeléctrico son formadas por la descomposición espinodal, los elementos Fe-Cr-Ni pertenecen a los metales de transición 3-d y estos tienen un efecto principal en la conductividad eléctrica proveniente de la dispersión de los electrones s a la banda d parcialmente llena. Estos a su vez sugieren también que el PTE es altamente dependiente de la concentración de Ni.

4.5 Efecto de la fragilización en la conductividad eléctrica

La configuración utilizada hace uso de una frecuencia de inspección baja (3 Hz) esto para asegurar una operación fundamentalmente cuasi-estática para prevenir efectos de permeabilidad magnética típicos de materiales ferromagnéticos de baja aleación como los aceros Cr/Mo o el acero inoxidable austenítico 304 que tiene una característica paramagnética [18].

La Figura 4.15 muestra la variación de la conductividad eléctrica en función del tiempo de envejecimiento para los dos aceros, para el AISD 2507 se observan ligeros cambios hasta las 100 h, a tiempos mayores de 100 h la conductividad eléctrica aumenta progresivamente hasta alcanzar un cambio del 9.48% aproximadamente para las 1000 h. En el AIDL 2101 los cambios en conductividad eléctrica son más lentos llegando a una variación aproximada del 5.3% para las 1000 h de permanencia. Esta variación en la conductividad eléctrica puede atribuirse a los cambios que ocurren en la ferrita como la descomposición en la fase α' la cuál incrementa la concentración de Cr conforme aumenta el tiempo de envejecimiento, así como la subsecuente formación de los precipitados de la fase G.

Estos resultados de conductividad eléctrica tienen un comportamiento similar a los encontrados por Kawaguchi y Yamanaka [82] en su estudio observaron el mecanismo del PTE para diferentes aleaciones Fe-Cr-Ni con diferentes contenidos de Cr, en el que concluyen que el PTE del material aumenta debido al envejecimiento térmico que ocasiona regiones de altos y bajos contenidos de Cr los cuales tienen un mayor PTE.

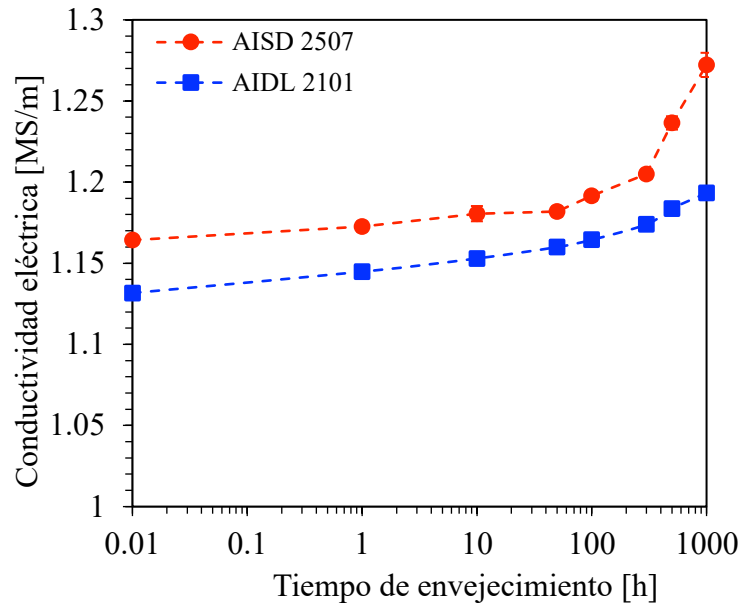


Figura 4.15 Efecto del tiempo de envejecimiento en la conductividad eléctrica para ambos aceros.

4.6 Mediciones de ferrita

En la Figura 4.16 se muestra la medición de ferrita equivalente normalizada respecto al material base (condición de recibido) en ambos aceros respecto a el tiempo de envejecimiento a 475 °C, se obtuvo como concentración inicial un 37% de ferrita para el acero súper dúplex 2507 y 46.54% de ferrita para el acero dúplex ligero 2101. Se puede notar que ambas aleaciones tienen un comportamiento similar al mostrar una ligera disminución del contenido de ferrita hasta las 100 h, después de este tiempo el comportamiento del AIDL 2101 continúa disminuyendo de manera casi uniforme para los tiempos restantes. En cambio, para el AISD 2507, el contenido de ferrita decae bruscamente hasta alcanzar una diferencia de aproximadamente 98% entre el metal base y las 1000 h de tiempo de envejecimiento.

Es notable como el contenido de ferrita, representada por la permeabilidad magnética, se reduce continuamente conforme aumenta el tiempo de envejecimiento. Resultados similares han sido reportados por Kawaguchi [18] para un acero dúplex de fundición CF8M envejecido por largos periodos a bajas temperaturas en el que encontró una reducción del contenido de ferrita en envejecidos a temperaturas de 400-450 °C. Esta reducción del contenido de ferrita se atribuye a los cambios microestructurales que causan cambios en la permeabilidad magnética de dicha fase como resultado de la separación de la fase ferrita en α' y α la cual tiene características paramagnéticas [18, 83].

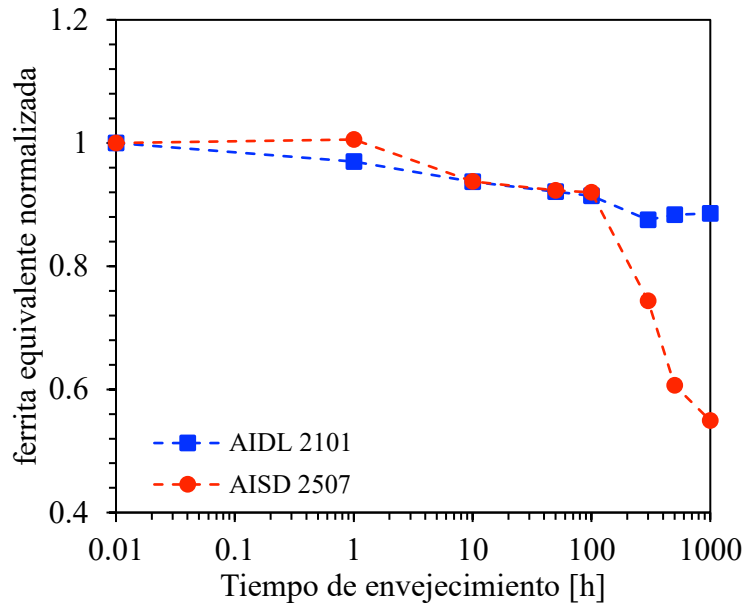


Figura 4.16 Efecto del tiempo de envejecimiento en la ferrita equivalente para ambos aceros (valores normalizados a la condición de recibido).

4.7 Efecto de la fragilización en las propiedades a la tensión

Para medir el efecto de la fragilización causada por el envejecimiento a 475 °C en los especímenes del AIDL 2101 se realizaron pruebas de tensión para determinar sus propiedades mecánicas. Los ensayos de tensión uniaxial reflejaron cambios en las propiedades mecánicas de la aleación, en la Figura 4.17 se muestran las curvas esfuerzo-elongación de las probetas sometidas a ensayos de tensión, en las curvas se puede apreciar que conforme aumenta el tiempo de envejecimiento hay un aumento en el punto de fluencia de las curvas, de igual manera el área bajo la curva de cada una de las probetas se reduce conforme el tiempo de envejecimiento es más prolongado, con lo que puede determinarse que la tenacidad del material va reduciéndose; este comportamiento puede deberse al efecto de los precipitados formados en la microestructura por la descomposición espinodal los cuales impiden el movimiento de dislocaciones haciendo que el comportamiento plástico requiera la aplicación de cargas más grandes.

La Figura 4.18 muestra los valores obtenidos de esfuerzo último a la tensión y esfuerzo de fluencia (medido al 0.2%), puede observarse que para ambas propiedades se tiene un ligero aumento a las 10 h de tratamiento y este continúa aumentando gradualmente hasta llegar a valores de 924 MPa para el esfuerzo último y 773 MPa para el esfuerzo de fluencia. La Figura 4.19 muestra el porcentaje en reducción de área en función del tiempo de envejecimiento, en las primeras 100 h se observa que no hay variación significativa en la reducción de área, sin embargo, para los tiempos

subsecuentes la reducción de área es mucho menor debido a la fragilización del material pasando de 68.2% en condición de recibido a un 57.9% para las 1000 h de tratamiento de envejecimiento. Örneker y col. [84] realizó envejecimientos por tiempos cortos a 475 °C en un AID 2205 reportando que existía un aumento del esfuerzo de fluencia en los ensayos de tensión conforme se aumentaba el tiempo de permanencia, a su vez, identificó que la fragilización también ocasiona una pérdida en la elongación uniforme y total de los especímenes envejecidos, adjudica que estos cambios se deben a que la ferrita es la fase matriz en la microestructura dúplex, por lo que es la fase principal que resiste la carga y al ser la fase en la que ocurre la descomposición espinodal sus propiedades mecánicas se ven afectadas. Otros resultados similares han sido encontrados por Gutiérrez-Vargas y col. [69] para un AISD 2507 envejecido a 475 °C por distintos tiempos donde reporta que los valores de esfuerzo último a la tensión y esfuerzo de fluencia incrementan rápidamente hasta las 100 h y sus valores se saturan en los tiempos de tratamiento subsecuentes hasta las 500 h, denotando que la fragilización afecta las propiedades a la tensión hasta las 100 h para esta aleación.

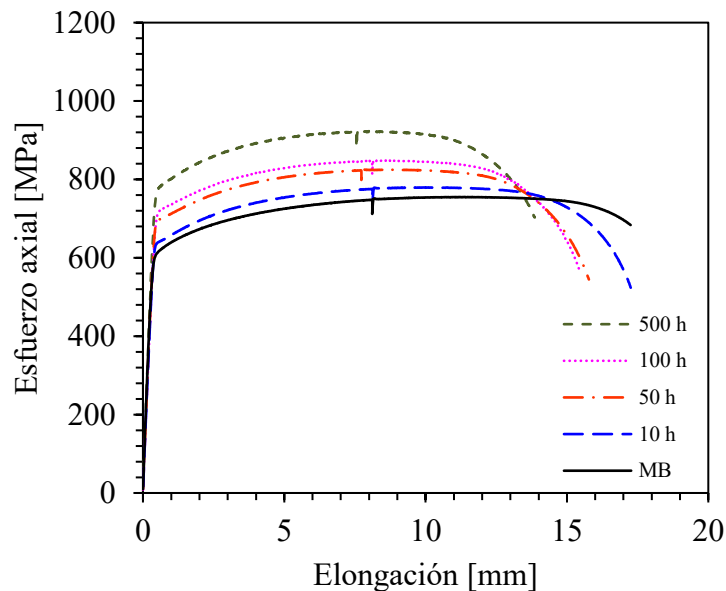


Figura 4.17 Curva esfuerzo-elongación de las distintas probetas de AIDL 2101.

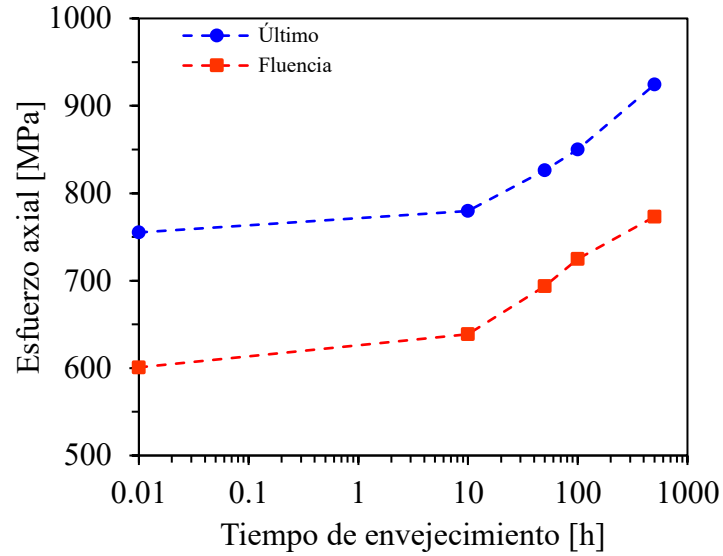


Figura 4.18 Esfuerzo último a la tensión y esfuerzo de fluencia en función del tiempo de envejecimiento del AIDL 2101.

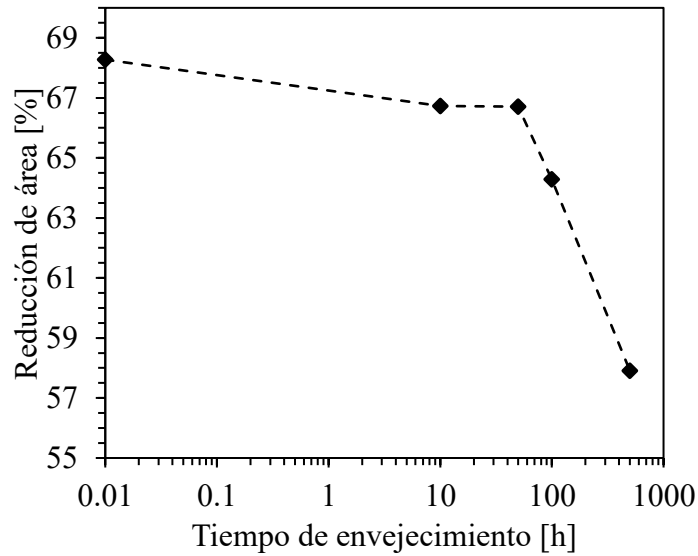


Figura 4.19 Porcentaje de reducción de área para el AIDL 2101 en los especímenes envejecidos.

4.7.1 Aplicación del modelo Ramberg-Osgood

Las curvas esfuerzo-deformación fueron ajustadas mediante el modelo simplificado de tres parámetros propuesto por Ramberg-Osgood [85] donde la curva puede ser modelada de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\varepsilon_e + \varepsilon_p = \left(\frac{\sigma}{E}\right) + \left(\frac{\sigma}{K}\right)^{n_{RO}} \quad (15)$$

donde K es el coeficiente de resistencia (en unidades de esfuerzo), E el módulo elástico, σ el esfuerzo y n_{RO} el exponente de Ramberg-Osgood. Para obtener los coeficientes los datos fueron ajustados a un modelo lineal en la parte plástica obteniendo $\log(\varepsilon_p) = n_{RO} \log(\sigma) - \log(K)$, donde ε_p es la deformación plástica y n_{RO} está relacionado al exponente de endurecimiento por deformación de Hollomon (n) de la forma $n = 1/n_{RO}$, la magnitud de este coeficiente refleja la habilidad del material para resistir la deformación, por lo que materiales de alta dureza tienen un valor de n más bajo que los materiales de baja dureza. De otra manera, si n es bajo, la tasa de endurecimiento por deformación es inicialmente alta y esta tasa se disminuye rápidamente con la deformación, en contraste, cuando n es alto, el endurecimiento por deformación es más lento, pero continúa a altas deformaciones [86]. Para el modelo lineal se tomó en cuenta la curva de esfuerzo-deformación verdaderos (Figura 4.20) de la forma $\varepsilon = \ln(1+e)$ siendo e la deformación de ingeniería y $\sigma_t = \sigma(1+e)$. Los cálculos se realizaron a partir del esfuerzo de fluencia (0.2% deformación).

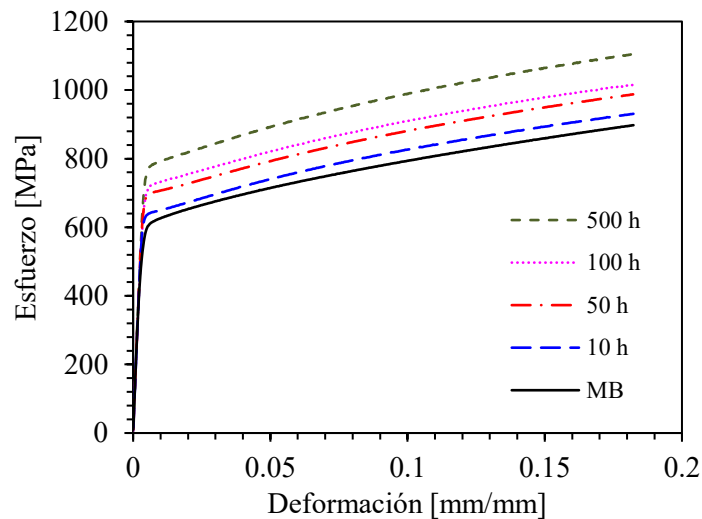


Figura 4.20 Curva esfuerzo-deformación verdaderos de las probetas envejecidas de AIDL 2101.

Los resultados del modelo lineal aplicado a los distintos tiempos de envejecimiento se presentan en la Figura 4.21, de estos gráficos puede notarse que los datos requieren ser modelados en varias etapas para obtener el coeficiente de endurecimiento por deformación, por lo que las curvas presentan secciones en las que se realiza el ajuste lineal, esto para obtener un mejor modelado al momento de obtener las variables. Este tipo de endurecimiento por deformación en varias etapas

ha sido reportado por distintos investigadores [87-90]. La Tabla 4.1 muestra los coeficientes obtenidos para las distintas etapas de endurecimiento por deformación los cuales fueron usados para el modelado de las curvas, en la Figura 4.22(a) y (b) se puede observar que el coeficiente de endurecimiento se reduce con el tratamiento de 10 h y permanece sin cambios notorios en los tiempos subsiguientes, el módulo de plasticidad tiene una ligera reducción a las 10 h de tratamiento y este vuelve a aumentar ligeramente conforme se avanza en el tiempo de envejecimiento.

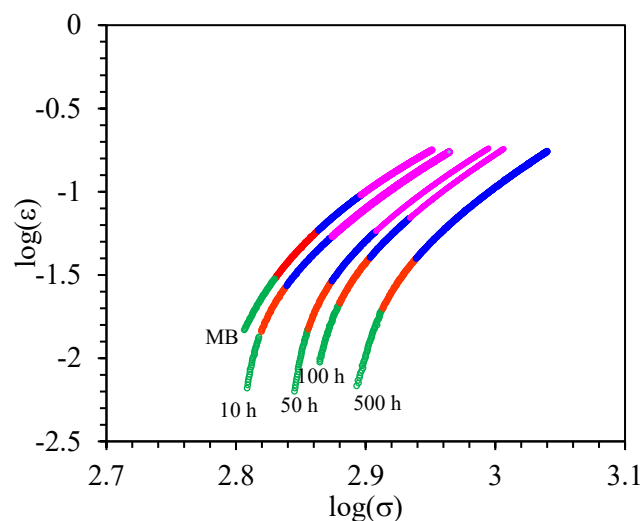


Figura 4.21 Gráficos representativos de los rangos utilizados para el modelo lineal en varias etapas.

Tabla 4.1 Valores obtenidos del módulo de plasticidad (K) y coeficiente de endurecimiento (n) para AIDL 2101.

	MB	10 h	50 h	100 h	500 h
n_0	0.0768	-	-	-	-
K_0 [MPa]	882.45	-	-	-	-
n_1	0.1165	0.0336	0.03219	0.04431	0.04235
K_1 [MPa]	1013.53	759.46	821.07	896.84	963.71
n_2	0.1565	0.0859	0.0883	0.0909	0.0868
K_2 [MPa]	1135.73	941.20	1025.34	1066.19	1145.89
n_3	0.2036	0.1706	0.1713	0.1672	0.1626
K_3 [MPa]	1273.77	1236.37	1323.36	1348.23	1455.84

Para la aplicación del modelo la parte elástica de la curva esfuerzo-deformación para las distintas gráficas se modelaron usando la ley de Hooke como $\varepsilon_{el} = \sigma / E$. Y una vez obtenidas las constantes

de ajuste para la aplicación del modelo, las curvas esfuerzo-deformación se modelaron con valores de deformación entre 0 y 0.18, estas fueron comparadas con los datos experimentales y los datos obtenidos de la Tabla 4.1.

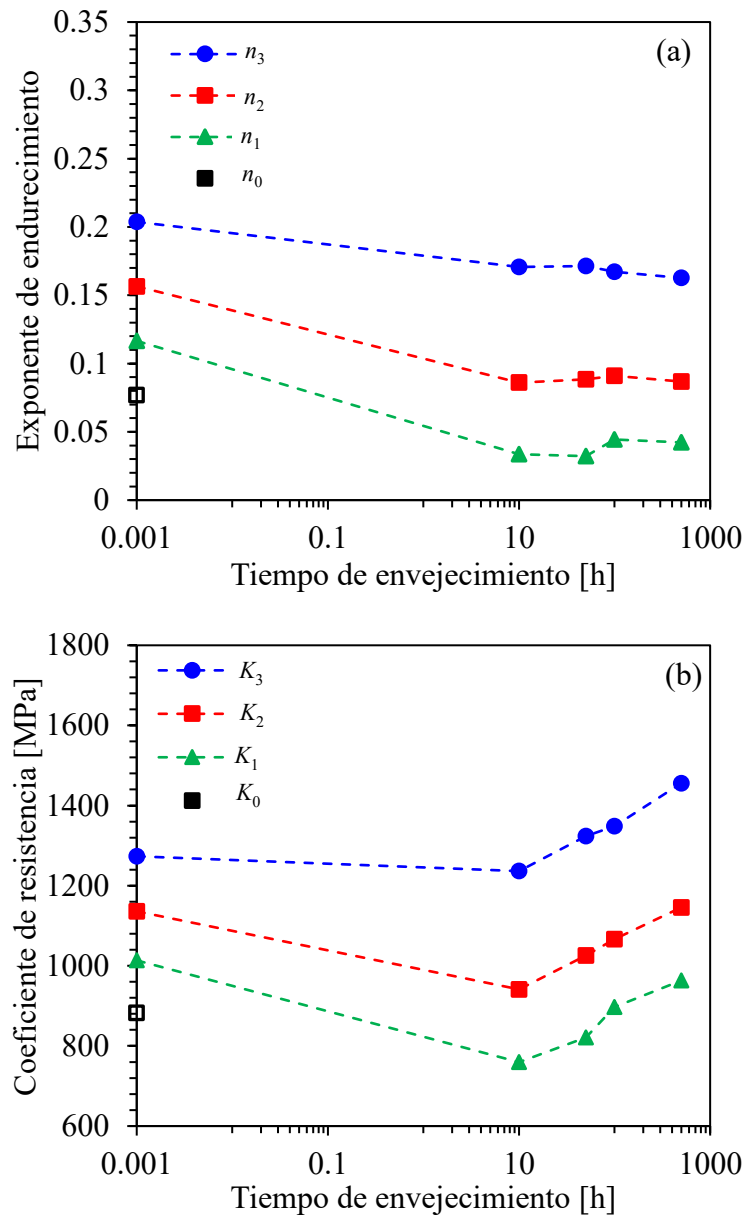


Figura 4.22 Cambios de valores obtenidos en (a) el coeficiente de endurecimiento n y (b) el coeficiente de resistencia K del acero inoxidable dúplex 2101.

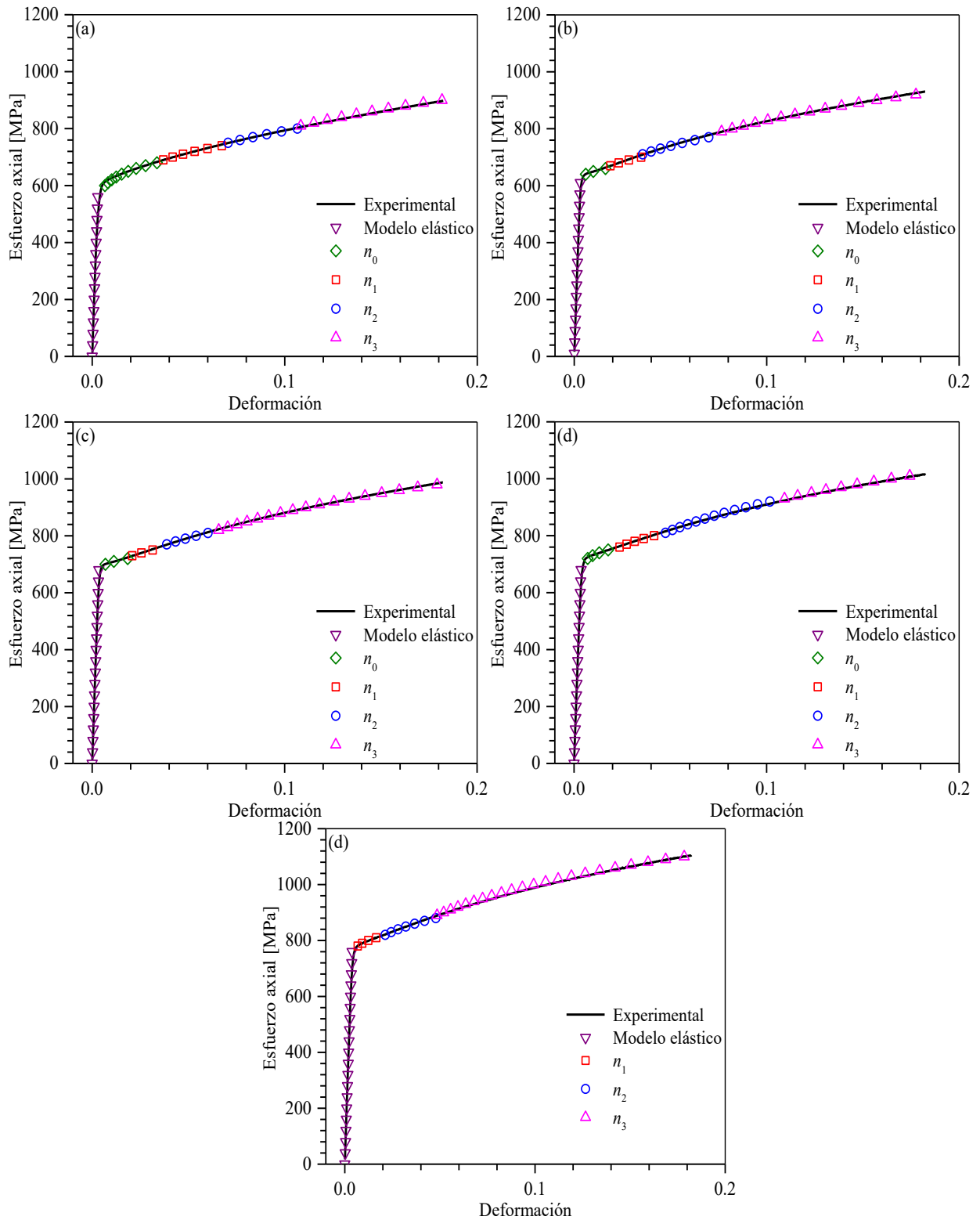


Figura 4.23 Gráficos esfuerzo-deformación de los datos experimentales y del modelo para (a) MB, (b) 10 h, (c) 50 h, (d) 100 h y (e) 500 h.

El resultado de la aplicación del modelo junto con los valores experimentales se muestra en la Figura 4.23 para los distintos tiempos de envejecimiento. Las curvas esfuerzo-deformación demuestran que los datos obtenidos experimentalmente pueden ser modelados con un buen ajuste usando el método de linealización en varias etapas.

4.7.2 Análisis de las superficies de fractura en las pruebas sometidas a tensión.

La Figura 4.24 muestra las fractografías de la región de fractura para los distintos especímenes sometidos a ensayos de tensión de AIDL 2101 en condición de recibido y envejecidos a 475 °C por 10, 50, 100 y 500 horas. En las imágenes se puede apreciar la disminución de ductilidad resultando en una menor reducción de área al formarse el cuello en el espécimen. El material en condición de recibido presenta la mayor reducción de área y esta va reduciéndose conforme aumenta el tiempo de envejecimiento debido a la fragilización. En las fractografías también es posible apreciar la presencia de una grieta que crece paralelamente a la dirección de la aplicación de la carga de tensión, se puede especular que debido al tratamiento termomecánico del material y la resultante textura inducida pueden cambiar la distribución de esfuerzos en el material, generando una fractura a través de planos de deslizamiento que se encuentren orientados a la aplicación del esfuerzo.

La Figura 4.25 muestra magnificaciones a 1000X de las superficies de fractura para los mismos especímenes, en la condición de recibido el material presenta mayoritariamente la formación y coalescencia de microhuecos indicando una fractura dúctil. Conforme se avanza en el tiempo de envejecimiento se nota una disminución de la presencia de microhuecos y el creciente aumento de áreas de clivaje, indicativos de una transición a un tipo de fractura frágil, con la presencia de microgrietas más extensas y menor reducción de área debido a la fragilización inducida por el tratamiento. La descomposición espinodal en la ferrita retrasa el deslizamiento de planos, requiriendo mayor energía para el intercambio por deslizamiento entre la ferrita y la austenita. Este tipo de descomposición se asocia con una mayor energía de deformación elástica debido a la diferencia en tamaños de los átomos de hierro y cromo [25].

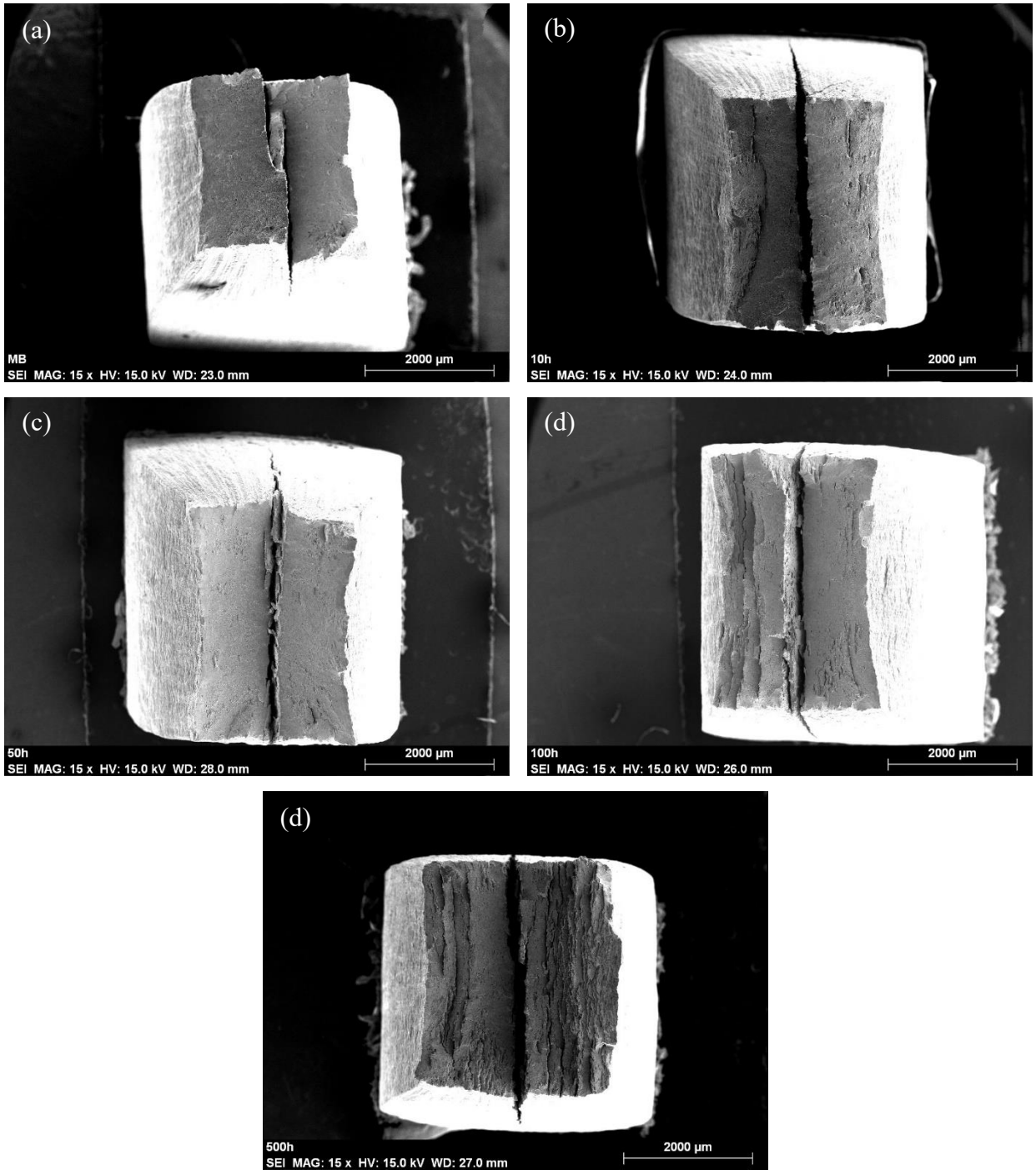


Figura 4.24 Fractografías de la región de fractura para (a) condición de recibido y envejecidos por (b) 10 h, (c) 50 h, (d) 100 h y (e) 500 h del AIDL 2101.

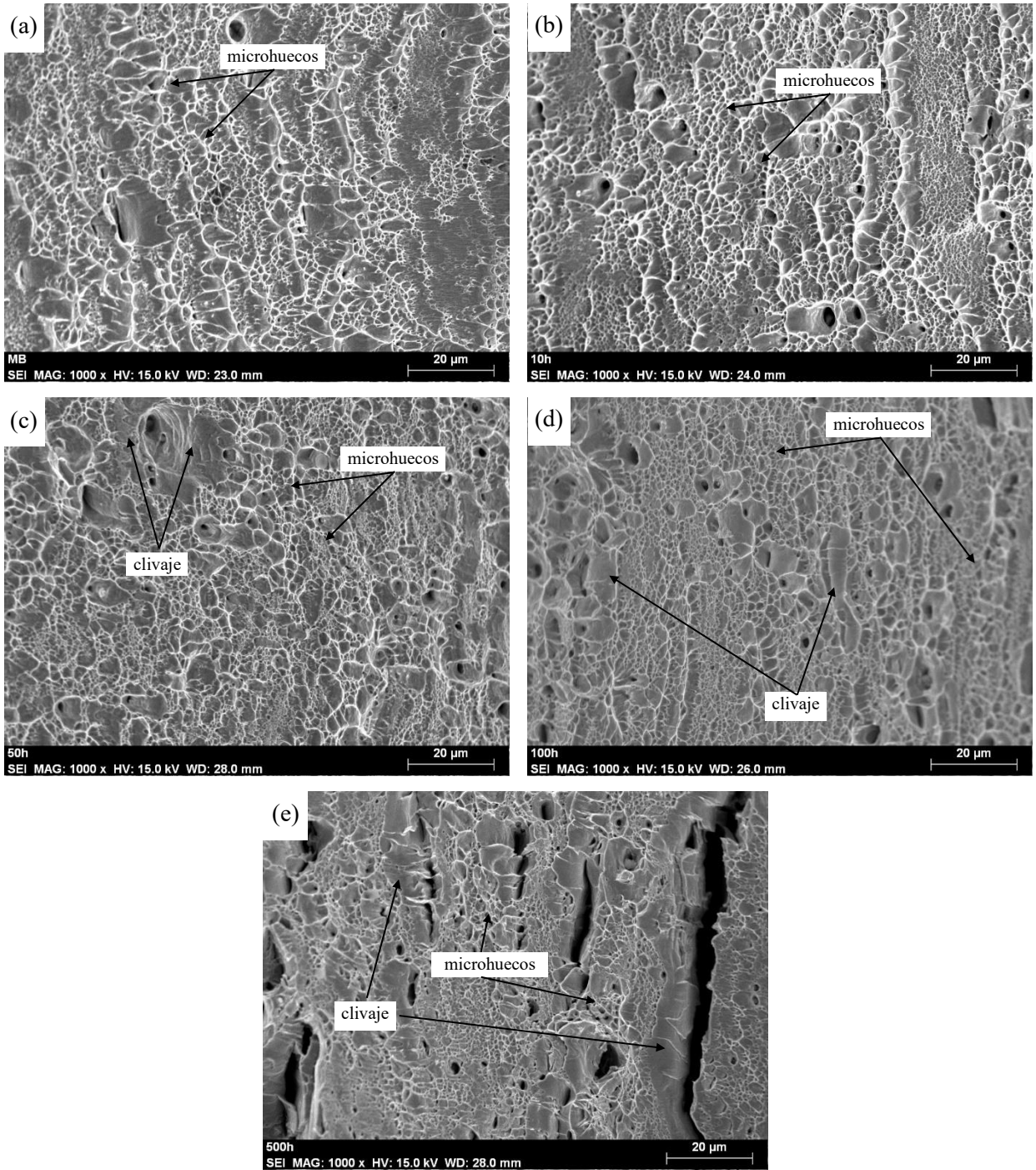


Figura 4.25 Micrografías de la superficie de fractura para (a) condición de recibido y envejecidos por (b) 10 h, (c) 50 h, (d) 100 h y (e) 500 h del AIDL 2101.

4.8 Comparación entre resultados

La fragilización de los aceros dúplex es típicamente monitoreada utilizando mediciones de microdureza, la correlación de la microdureza en función del potencial termoelectrico (PTE) y conductividad eléctrica se muestran en la Figura 4.26(a-b). Como puede observarse en las gráficas, la fragilización tiene un mayor impacto en la fase ferrita de ambas aleaciones, además, puede observarse que la correlación del PTE y la conductividad eléctrica tiene un menor efecto en el AIDL 2101. Por otra parte, las correlaciones para el AIDL 2101 permanecen casi sin cambios para el PTE en el rango $0.65 < \text{TEP} < 1.3 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ y para la conductividad eléctrica (σ) en el rango $1.13 < \sigma < 1.165 \text{ MS/m}$. Para la misma aleación, la correlación con el PTE cambia rápidamente en el rango $1.23 < \text{PTE} < 1.5 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ y para la conductividad eléctrica en el rango de $1.17 < \sigma < 1.25 \text{ MS/m}$, respectivamente. En el caso del AISD 2507 la correlación cambia rápidamente en el rango $1.1 < \text{PTE} < 2.5 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ y $1.165 < \sigma < 1.97 \text{ MS/m}$ para el PTE y la conductividad eléctrica, respectivamente. Finalmente, parece ser que la correlación comienza a saturar conforme el tiempo de permanencia es mayor a 1000 h para ambas aleaciones. Esta buena correlación con la microdureza de la fase ferrita indica que las mediciones de conductividad eléctrica y PTE pueden ser utilizadas para monitorear continuamente la fragilización a una temperatura de 475°C en el AISD 2507 y AIDL 2101.

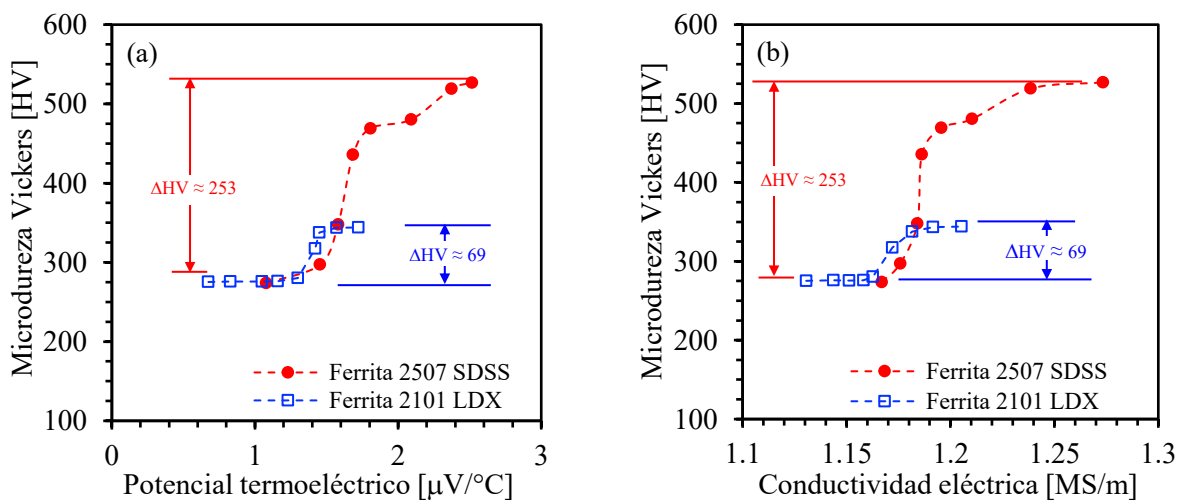


Figura 4.26 Correlación entre mediciones de (a) conductividad-HV para AIDL 2101, (b) conductividad-HV para AISD 2507, (c) PTE-HV para AIDL 2101 y (d) PTE-HV para AISD 2507.

En la Figura 4.27 se muestran las comparaciones entre las distintas mediciones realizadas para detectar la fragilización a 475 °C en las aleaciones de (a) AIDL 2101 y (b) AISD 2507, todos los valores están normalizados a la condición de recibido. Se puede apreciar que existe una mayor detección de este fenómeno en el AISD 2507 utilizando las distintas técnicas, ya que el grado de fragilización de esta aleación es mayor y ocurre con una cinética más rápida en comparación con el AIDL 2101. Para ambos casos el método de PTE consigue detectar estos cambios con mayor sensibilidad incluso en tiempos cortos de exposición. Los métodos de conductividad eléctrica y ultrasonido con ondas de corte presentan menos cambios en la detección de este fenómeno, sin embargo, pueden ser utilizados como métodos de detección de la fragilización a 475 °C.

Finalmente, en la Figura 4.28, se muestra los resultados de los ensayos de tensión obtenidos en esta tesis para el AID ligero 2101 y resultados de Gutiérrez-Vargas y col. [69] para el AISD 2507. Se puede apreciar que el AIDL 2101 tiene esfuerzos menores a los del AISD 2507 para todas las condiciones de envejecimiento. En el caso del AISD 2507 se puede apreciar que los esfuerzos de fluencia y último (YS y UTS por sus siglas en inglés, respectivamente) alcanza valores máximos en 100 h de envejecimiento y posterior a este tiempo los esfuerzos tienden a saturarse y permanecer sin cambios para tiempos de 100 a 500 h, por otra parte, el AIDL 2101 alcanza valores máximos en 500 h. Cabe mencionar que los datos experimentales no prevén una saturación en tiempos mayores, pero de acuerdo a la Figura 4.7, correspondiente a la microdureza, es posible que después de un tiempo de 1000 h el AID ligero también presente este comportamiento de saturación.

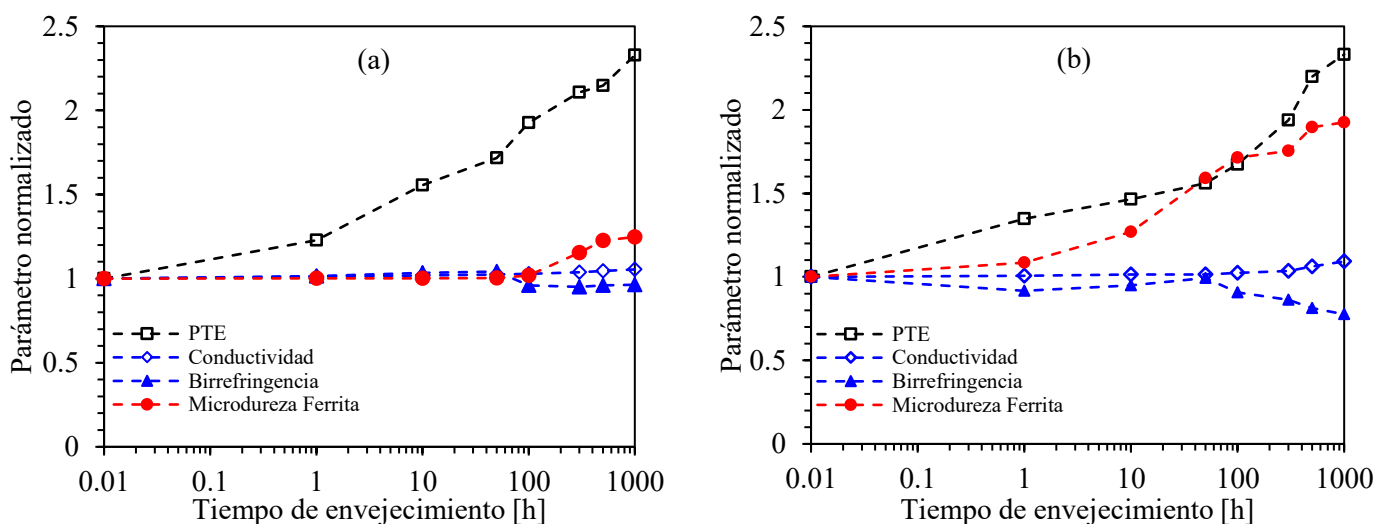


Figura 4.27 Comparación entre las mediciones realizadas en (a) AIDL 2101 y (b) AISD 2507 (los valores se encuentran normalizados a su condición de recibido).

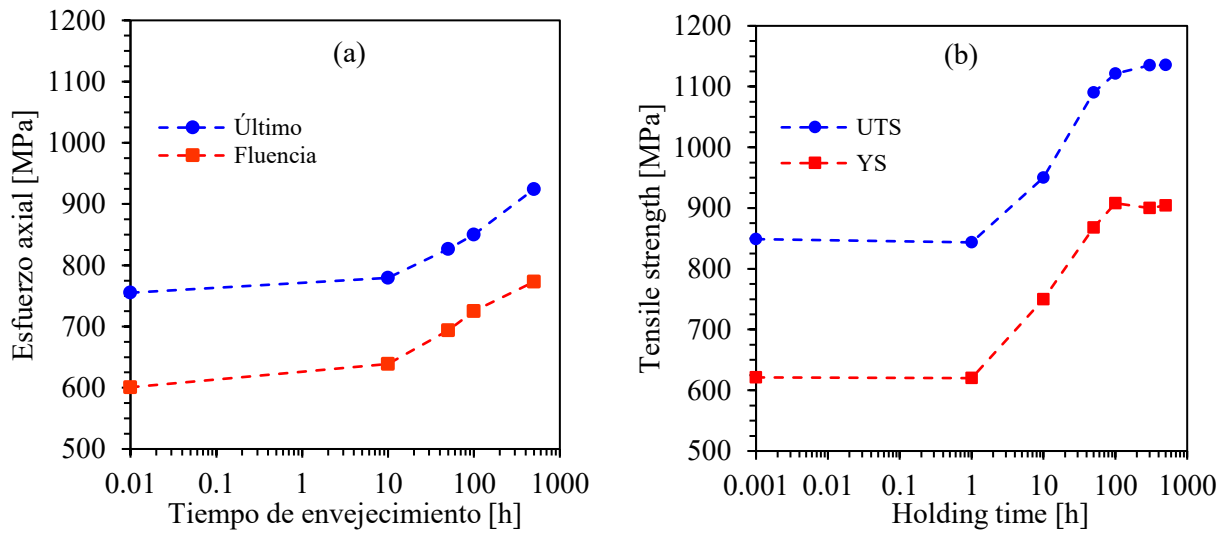


Figura 4.28 Comparación entre las mediciones realizadas en (a) AIDL 2101 y (b) AISD 2507 (de Gutiérrez-Vargas y colaboradores [69]) para los esfuerzos de fluencia y esfuerzo ultimo de tensión.

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES

- En el presente trabajo se utilizaron tres métodos de pruebas no destructivas para el monitoreo y detección de la fragilización a 475 °C, siendo estas el ultrasonido, conductividad eléctrica y potencial termoeléctrico. Dichas técnicas fueron complementadas con mediciones del contenido de ferrita equivalente, la caracterización metalográfica se llevó a cabo mediante MEB, la caracterización mecánica mediante ensayos de tensión y mediciones de microdureza Vickers.
- El envejecimiento a 475 °C se llevó a cabo satisfactoriamente en los especímenes para ambas aleaciones, la presencia de pequeños precipitados en la microestructura al ser observados mediante MEB son prueba de la descomposición de $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$.
- La técnica de potencial termoeléctrico presenta buena correlación con el aumento de la dureza de la fase ferrita debido a la fragilización por el envejecimiento, detectando cambios de hasta 133% en ambas aleaciones para el mayor tiempo de permanencia. Además de que presenta variación desde tiempos cortos de envejecimiento por lo que esta técnica puede ser aplicada para la detección y monitoreo de la fragilización a 475 °C.
- El potencial termoeléctrico muestra que los cambios ocurren en tiempos mayores en el caso del AIDL 2101 en comparación con el AISD 2507, esto puede ser debido a que los cambios microestructurales ocurren de manera más lenta en el AIDL 2101 debido a que la precipitación de fase α' es controlada por el contenido de Cr el cual es menor al del AISD 2507.
- El AISD 2507 parece tener la precipitación de fase G en tiempos a partir de 300 h, mientras que la fase G no fue evidente en el AIDL 2101 en tiempos de 1000 h, lo cual coincide con lo reportado por Silva y colaboradores [74] para este acero.
- Las mediciones de conductividad eléctrica basadas en la técnica de caída de potencial de corriente alterna también presenta una buena correlación con el aumento de la dureza de la fase ferrita, a pesar de que es menos sensible que la técnica de PTE, encontrando cambios de 9.48% para el AISD 2507 y 5.3% para el AIDL 2101 para el mayor tiempo de permanencia respecto al valor en condición de recibido, por lo que las mediciones de conductividad eléctrica también son capaces de detectar los cambios microestructurales en las aleaciones.
- La aplicación de técnicas ultrasónicas como la velocidad de onda y atenuación presentaron varios resultados, la velocidad de onda longitudinal no presentó cambios significativos en los distintos tiempos de permanencia durante el envejecimiento, por otro lado, las mediciones de velocidad de onda de corte en ambos modos presentaron ligeros cambios conforme se extendía el

tiempo de permanencia en el envejecimiento a 475 °C, la birrefringencia de la onda de corte fue mayor en el acero AIDL 2101 debido a que este acero fue laminado a un espesor menor al del acero AISD 2505. Los cambios individuales en cada acero fueron de 22.39% y 6.91% para el AISD 2507 y AIDL 2101 respectivamente. La medición de atenuación de onda longitudinal detectó que el coeficiente de atenuación disminuye conforme se aumenta el tiempo de exposición al envejecimiento para el AISD 2507, esto por la presunta aparición de nuevas fronteras de grano en la fase ferrita la cual reduce la dispersión de la onda cuando esta interactúa con la microestructura. Sin embargo, para el caso del AIDL 2101 las mediciones de atenuación no fueron capaces de detectar cambios notorios en el coeficiente de atenuación, esta característica puede deberse a la cinética de descomposición en esta aleación, la cual al tener un menor contenido de elementos formadores de estos precipitados se tengan que requerir tiempos más prolongados para lograr una descomposición de manera homogénea.

- Finalmente, la comparación entre los resultados de mediciones de microdureza, TEP, y conductividad eléctrica sugieren que los altos contenidos de elementos como Cr, Mo, y Ni del 2507 SDSS no solamente activan y aceleran la fragilización de la aleación en tiempos entre 100 y 1000 h, sino que también, inducen valores de TEP y conductividad eléctrica mayores en comparación con el acero ligero dúplex 2101.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Debold, T.A.J.J., *Duplex stainless steel—microstructure and properties*. 1989. **41**(3): p. 12-15.
2. Nilsson, J.-O.J.M.s. and technology, *Super duplex stainless steels*. 1992. **8**(8): p. 685-700.
3. Solomon, H.D. and T. Devine Jr. *Duplex Stainless Steels--A Tale of Two Phases*. in *Duplex stainless steels*. 1982.
4. Antony, P., et al., *Role of microstructure on corrosion of duplex stainless steel in presence of bacterial activity*. 2010. **52**(4): p. 1404-1412.
5. Chandra, K., et al., *Low temperature embrittlement of duplex stainless steel: Correlation between mechanical and electrochemical behavior*. 2010. **527**(16-17): p. 3904-3912.
6. Chopra, O., G.J.N.e. Ayrault, and design, *Aging degradation of cast stainless steel: status and program*. 1985. **86**(1): p. 69-77.
7. Deng, B., et al., *Effect of thermal cycles on the corrosion and mechanical properties of UNS S31803 duplex stainless steel*. 2009. **51**(12): p. 2969-2975.
8. Olsson, J. and M.J.D. Snis, *Duplex—A new generation of stainless steels for desalination plants*. 2007. **205**(1-3): p. 104-113.
9. Zhang, L., et al., *Effect of aging on the corrosion resistance of 2101 lean duplex stainless steel*. 2009. **60**(12): p. 1522-1528.
10. Association, I.M., et al., *Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels*. BPR Publishers, 2009.
11. Feng, Z.H., J.Y. Li, and Y.D.J.s.r.i. Wang, *The microstructure evolution of lean duplex stainless steel 2101*. 2017. **88**(12): p. 1700177.
12. Zhang, W., et al., *Effect of ageing on precipitation and impact energy of 2101 economical duplex stainless steel*. 2009. **60**(1): p. 50-55.
13. Bhattacharya, A. and P.J.C. Singh, *Role of microstructure on the corrosion susceptibility of UNS S32101 duplex stainless steel*. 2008. **64**(6): p. 532-540.
14. Deng, B., et al., *Application of the modified electrochemical potentiodynamic reactivation method to detect susceptibility to intergranular corrosion of a newly developed lean duplex stainless steel LDX2101*. 2010. **52**(3): p. 969-977.
15. Gao, J., et al., *Investigation of selective corrosion resistance of aged lean duplex stainless steel 2101 by non-destructive electrochemical techniques*. 2009. **54**(24): p. 5830-5835.
16. Zanotto, F., et al., *Effect of brief heat treatments performed between 650 and 850 C on corrosion behaviour of a lean duplex stainless steel*. 2015. **94**: p. 38-47.
17. Biezma, M., et al., *Non-destructive techniques for the detection of sigma phase in duplex stainless steel: a comprehensive review*. 2021: p. 105227.
18. Kawaguchi, S., et al., *Microstructural changes and fracture behavior of CF8M duplex stainless steels after long-term aging*. 1997. **174**(3): p. 273-285.
19. Tavares, S., et al., *Influence of the microstructure on the toughness of a duplex stainless steel UNS S31803*. 2005. **40**(1): p. 145-154.
20. Bassani, P., et al., *Characterization of a cold-rolled 2101 lean duplex stainless steel*. 2013. **19**(4): p. 988.
21. Yi, Y. and T.J.J.o.N.M. Shoji, *Detection and evaluation of material degradation of thermally aged duplex stainless steels: electrochemical polarization test and AFM surface analysis*. 1996. **231**(1-2): p. 20-28.
22. Li, S., et al., *G-phase precipitation in duplex stainless steels after long-term thermal aging: A high-resolution transmission electron microscopy study*. 2014. **452**(1-3): p. 382-388.

23. Solomon, H. and L.M.J.A.M. Levinson, *Mössbauer effect study of '475 C embrittlement' of duplex and ferritic stainless steels*. 1978. **26**(3): p. 429-442.
24. Chandra, D. and L.J.M.T. Schwartz, *Mössbauer effect study of the 475 \pm C decomposition of Fe-Cr*. 1971. **2**(2): p. 511-519.
25. Sahu, J., et al., *Effect of 475 C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steel*. 2009. **508**(1-2): p. 1-14.
26. Tucker, J., M.K. Miller, and G.A.J.A.M. Young, *Assessment of thermal embrittlement in duplex stainless steels 2003 and 2205 for nuclear power applications*. 2015. **87**: p. 15-24.
27. Hättestrand, M., et al., *Study of decomposition of ferrite in a duplex stainless steel cold worked and aged at 450–500 C*. *Materials Science and Engineering: A*, 2009. **499**(1-2): p. 489-492.
28. Bergman, R. and R.J.J.o.A.P. Shahbender, *Effect of statically applied stresses on the velocity of propagation of ultrasonic waves*. 1958. **29**(12): p. 1736-1738.
29. Dixon, S., M. Fletcher, and G.J.J.o.A.P. Rowlands, *The accuracy of acoustic birefringence shear wave measurements in sheet metal*. 2008. **104**(11): p. 114901.
30. Carreon, H., A. Ruiz, and B. Santoveña. *Study of aging effects in a Ti-6AL-4V alloy with Widmanstätten and equiaxed microstructures by non-destructive means*. in *AIP Conference Proceedings*. 2014. American Institute of Physics.
31. Morgner, W.J.M.e., *Introduction to thermoelectric nondestructive testing*. 1991. **49**(9): p. 1081-1088.
32. Lara, N.O., et al., *Nondestructive assessing of the aging effects in 2205 duplex stainless steel using thermoelectric power*. 2011. **44**(5): p. 463-468.
33. Michael, D., et al., *The measurement of surface cracks in metals by using ac electric fields*. 1982. **381**(1780): p. 139-157.
34. Corcoran, J., et al., *Monitoring creep damage at a weld using a potential drop technique*. 2017. **153**: p. 15-25.
35. Madhi, E., P.B.J.N. Nagy, and E. International, *Sensitivity analysis of a directional potential drop sensor for creep monitoring*. 2011. **44**(8): p. 708-717.
36. Hashimoto, K., K. Asami, and K. Teramoto, *An X-ray photo-electron spectroscopic study on the role of molybdenum in increasing the corrosion resistance of ferritic stainless steels in HCl*. *Corrosion Science*, 1979. **19**(1): p. 3-14.
37. Gunn, R., *Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications*. 1997: Elsevier.
38. Li, S., Y. Wang, and X. Wang, *Effects of ferrite content on the mechanical properties of thermal aged duplex stainless steels*. *Materials Science and Engineering: A*, 2015. **625**: p. 186-193.
39. Nilsson, J.-O., *Super duplex stainless steels*. *Materials science and technology*, 1992. **8**(8): p. 685-700.
40. Victoria, B., G. George, and K.A. Kumar, *Ultrasonic Characterization And Micro-Structural Studies On 2205 Duplex Stainless Steel In Thermal Variations*.
41. Knyazeva, M. and M. Pohl, *Duplex steels: Part I: genesis, formation, structure*. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 2013. **2**(2): p. 113-121.
42. Charles, J. *Super duplex stainless steels: structure and properties*. in *Proc. Conf. Duplex Stainless Steels' 91*. 1991.
43. Williams, R., *Further studies of the iron-chromium system*. *Trans. Met. Soc. AIME*, 1958. **212**.
44. Grobner, P., *The 885 F (475 C) embrittlement of ferritic stainless steels*. *Metallurgical Transactions*, 1973. **4**(1): p. 251-260.

45. Mateo, A., et al., *Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel*. Journal of materials science, 1997. **32**(17): p. 4533-4540.
46. Leitch, J.E., *The role of interstitial nitrogen in the precipitation hardening reactions in high-chromium ferritic steels*. 1987, University of Cape Town.
47. Johansson, J. and M. Odén, *Load sharing between austenite and ferrite in a duplex stainless steel during cyclic loading*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000. **31**(6): p. 1557-1570.
48. Häberle, P., et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. in conference. 2001.
49. Sahu, J.K., *Effect of 475°C embrittlement on the fatigue behaviour of a duplex stainless steel*. 2008, University Siegen.
50. Cortie, M. and H. Pollak, *Embrittlement and aging at 475 C in an experimental ferritic stainless steel containing 38 wt.% chromium*. Materials Science and Engineering: A, 1995. **199**(2): p. 153-163.
51. Tane, M., et al., *Elastic property of aged duplex stainless steel*. Scripta materialia, 2003. **48**(3): p. 229-234.
52. Kawaguchi, Y. and S. Yamanaka, *Change in Thermoelectric Power of Cast duplex Stainless Steel due to Fluctuation of Cr Concentration in Ferrite Phase Caused by Thermal Aging*. Journal of the Japan Institute of Metals, 2002. **66**(8): p. 840-848.
53. Ruiz, A., *Apuntes del Dr. Alberto Ruiz*.
54. Venkatsubramanian, T. and B.J.J.o.p.E.s.i. Unvala, *An AC potential drop system for monitoring crack length*. 1984. **17**(9): p. 765.
55. Thompson, R. and W.J.P.T.o.t.R.S.o.L.S.A. Dover, *The Use of AC-Field Measurement for Crack Detection and Sizing in Air and Underwater: Discussion*. 1986. **320**(1554): p. 283.
56. Bowler, N. and Y.J.I.t.o.m. Huang, *Model-based characterization of homogeneous metal plates by four-point alternating current potential drop measurements*. 2005. **41**(6): p. 2102-2110.
57. Hu, J. and P.B.J.A.p.l. Nagy, *On the role of interface imperfections in thermoelectric nondestructive materials characterization*. 1998. **73**(4): p. 467-469.
58. Park, Y., et al. *Thermoelectric Diagnostics for Non-Destructive Evaluation of Materials*. in *10th CF/DRDC Meeting on Naval Applications of Materials Technology*, CRDC, Dartmouth, NS, Canada. 2003.
59. Kleber, X.J.n. and E. International, *Detection of surface and subsurface heterogeneities by the hot tip thermoelectric power method*. 2008. **41**(5): p. 364-370.
60. Henry, E., C. Stuart, and W.J.N.t.h. Tomasulo, *Metal and alloy identification*. 1995. **9**: p. 363-376.
61. Caballero, F., et al., *Thermoelectric power studies on a martensitic stainless steel*. 2004. **50**(7): p. 1061-1066.
62. Carreon, H., A.J.N.T. Medina, and Evaluation, *Nondestructive characterization of the level of plastic deformation by thermoelectric power measurements in cold-rolled Ti-6Al-4V samples*. 2007. **22**(4): p. 299-311.
63. Lasseigne, A., et al., *Microstructural assessment of nitrogen-strengthened austenitic stainless-steel welds using thermoelectric power*. 2005. **36**(11): p. 3031-3039.
64. Karlsson, L.J.W.W., *Welding duplex stainless steels-A review of current recommendations*. 2012. **56**(5): p. 65-76.
65. Kotecki, D.J.W.J.-I.W.R.S., *Ferrite determination in stainless steel welds-advances since 1974*. 1997. **76**(1): p. 24-25.

66. Lefebvre, J.J.W.i.t.W., *Guidance on specifications of ferrite in stainless steel weld metal*. 1993. **31**(6): p. 390-407.
67. Ruiz, A., et al., *Microstructural and ultrasonic characterization of 2101 lean duplex stainless steel welded joint*. Applied Acoustics, 2017. **117**: p. 12-19.
68. Ruiz, A., et al., *Utilization of Ultrasonic Measurements for Determining the Variations in Microstructure of Thermally Degraded 2205 Duplex Stainless Steel*. Journal of Nondestructive Evaluation, 2009. **28**(3): p. 131.
69. Gutiérrez Vargas, G., *Mechanical and nondestructive characterization of low temperature embrittlement effects of a 2507 super duplex stainless steel*, in *Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales*. 2019, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
70. Gutiérrez-Vargas, G., et al., *Evaluation of thermal embrittlement in 2507 super duplex stainless steel using thermoelectric power*. 2019. **51**(7): p. 1816-1821.
71. Iacoviello, F., F. Casari, and S.J.C.S. Gialanella, *Effect of "475 C embrittlement" on duplex stainless steels localized corrosion resistance*. 2005. **47**(4): p. 909-922.
72. Cahn, J.W.J.A.m., *On spinodal decomposition*. 1961. **9**(9): p. 795-801.
73. Engelberg, D., et al. *Effect of "475° C embrittlement" on the corrosion behaviour of grade 2205 duplex stainless steel investigated using local probing techniques*. in *EuroCorr 2014*. 2013.
74. Silva, R., et al., *Thermal aging at 475 C of newly developed lean duplex stainless steel 2404: Mechanical properties and corrosion behavior*. 2017. **116**: p. 66-73.
75. Silva, R., et al., *Effect of thermal aging at 475 C on the properties of lean duplex stainless steel 2101*. 2016. **114**: p. 211-217.
76. Tucker, J.D., G.A. Young Jr, and D.R. Eno. *Thermal embrittlement of a lean grade of duplex stainless steel: alloy 2003*. in *Solid State Phenomena*. 2011. Trans Tech Publ.
77. Shek, C., et al., *Spatial fractal characteristic of spinodal decomposition in Fe-Cr-Ni duplex stainless steel*. 1997. **37**(4): p. 529-533.
78. Tavares, S., et al., *Magnetic property changes during embrittlement of a duplex stainless steel*. 2000. **313**(1-2): p. 168-173.
79. Tane, M., et al., *Elastic property of aged duplex stainless steel*. 2003. **48**(3): p. 229-234.
80. Hättestrand, M., et al., *Study of decomposition of ferrite in a duplex stainless steel cold worked and aged at 450–500 C*. 2009. **499**(1-2): p. 489-492.
81. Kawaguchi, Y., S.J.J.o.a. Yamanaka, and compounds, *Mechanism of the change in thermoelectric power of cast duplex stainless steel due to thermal aging*. 2002. **336**(1-2): p. 301-314.
82. Kawaguchi, Y. and S.J.J.o.N.E. Yamanaka, *Applications of thermoelectric power measurement to deterioration diagnosis of nuclear material and its principle*. 2004. **23**(2): p. 65-76.
83. Lo, K.H., et al., *Recent developments in stainless steels*. 2009. **65**(4-6): p. 39-104.
84. Örnek, C., et al., *748 K (475 C) Embrittlement of Duplex stainless steel: effect on microstructure and fracture behavior*. 2017. **48**(4): p. 1653-1665.
85. Ramberg, W. and W.R. Osgood, *Description of stress-strain curves by three parameters*. 1943.
86. Hosford, W.F., *Mechanical behavior of materials*. 2010: Cambridge university press.
87. Hertelé, S., W. De Waele, and R.J.I.J.o.N.-L.M. Denys, *A generic stress-strain model for metallic materials with two-stage strain hardening behaviour*. 2011. **46**(3): p. 519-531.
88. Li, T., J. Zheng, and Z.J.S. Chen, *Description of full-range strain hardening behavior of steels*. 2016. **5**(1): p. 1-12.

89. Nie, W., et al., *Stress-strain behavior of multi-phase high performance structural steel*. 2012. **55**(7): p. 1791-1796.
90. Umemoto, M., et al., *Tensile stress-strain analysis of single-structure steels*. 2000. **31**(7): p. 1785-1794.