

S. Strobl, R. Haubner\*, G. Ball, P. Linhardt, M. V. Biezma

# Influence of heat treatments of an HDSS alloy on the microstructure and corrosion behavior

## Einfluss von Wärmebehandlungen einer HDSS Legierung auf das Gefüge und Korrosionsverhalten

Received: 09.09.2025

Accepted: 25.09.2025

Translation: M. Engstler

Eingegangen: 09.09.2025

Angenommen: 25.09.2025

### Abstract

Microstructural changes in grade 7A hyperduplex stainless steel (HDSS) according to ASTM 890 were examined after various annealing treatments. Electrochemical measurements were then performed to evaluate the impact of these treatments on corrosion behavior.

Two initial grades were available, one of which had an austenite-to-ferrite ratio of approximately 1 : 1. The annealing processes

### Kurzfassung

An einem Hyper-Duplex Edelstahl (HDSS) der Qualität 7A nach ASTM 890 wurden die Gefügeveränderungen nach verschiedene Glühungen untersucht. Danach wurden elektrochemische Messungen durchgeführt, um den Einfluss der Glühbehandlungen auf das Korrosionsverhalten abschätzen zu können.

Es standen zwei Ausgangsqualitäten zur Verfügung, wobei eine Probe ein Austenit zu Ferritverhältnis von etwa 1 : 1 aufwies. Durch die

### Authors:

**\*Corresponding author: Roland Haubner** Technische Universität Wien, Wien, Austria;  
Email: roland.haubner@tuwien.ac.at

**Susanne Strobl, Günther Ball, Paul Linhardt** Technische Universität Wien, Wien, Austria

**Maria Victoria Biezma** Universidad de Cantabria, Santander, Spanien

altered the ferrite-to-austenite ratio and resulted in the formation of a sigma phase. Following metallographic preparation, various etching methods were employed to highlight the different phases. The Murakami concentrated, Blöch-Wedel 2 and Beraha 2 etching agents were used.

Four microstructural states that differed as much as possible were selected for the electrochemical measurements. First, potentiodynamic measurements were performed in an alkaline electrolyte to identify potentials with increased current flow. This was followed by potentiostatic measurements at the selected potentials, using electrochemically controlled etching to identify the corresponding reacting phases.

**Keywords:** HDSS, heat treatment, corrosion

## 1 Introduction

High-alloy hyper-duplex stainless steels (HDSS) are used primarily in environments where corrosion is severe. They also offer excellent corrosion resistance in seawater. They are therefore used in applications where corrosion, erosion and cavitation may occur. Their microstructure consists of approximately equal proportions of ferrite and austenite, and is free of intermetallic phases, nitrides or carbides. In this state, they exhibit outstanding mechanical properties and excellent corrosion resistance. The latter is described by the PREN (pitting resistance equivalent number)  $= 1 \times \% \text{Cr} + 3,3 \times (\% \text{Mo} + 0,5 \times \% \text{W}) + 16 \times \% \text{N}$  value, which is greater than 45 for hyper-duplex steels [1, 2].

Several studies have already been conducted on the formation of the various phases in HDSS alloys [3–6].

Glühungen veränderte sich das Verhältnis von Ferrit zu Austenit und zusätzlich entstand sigma-Phase. Nach der metallographischen Präparation wurde unterschiedlich geätzt, um einzelne Phasen entsprechend zu kontrastieren. Es wurden die Ätzmittel Murakami konzentriert, Blöch-Wedel 2 oder Beraha 2 angewendet.

Für die elektrochemischen Messungen wurden vier möglichst unterschiedliche Gefügestände ausgewählt. Zuerst erfolgten potentiodynamische Messungen in alkalischem Elektrolyten, um Potentiale mit erhöhten Stromflüssen zu identifizieren. Danach folgten potentiostatische Messungen bei ausgewählten Potentialen, um durch die elektrochemisch kontrollierte Ätzung die entsprechenden reagierenden Phasen zu identifizieren.

**Schlagwörter:** HDSS, Wärmebehandlung, Korrosion

## 1 Einleitung

Hochlegierte Hyper-Duplex Edelstähle (HDSS) finden in erster Linie dort Anwendung wo harsche, aggressive Korrosionsbedingungen herrschen. Sie zeichnen sich auch in Meerwasser durch eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit aus. Daher erfolgt ihr Einsatz in Anwendungen bei denen Korrosion, Erosion und Kavitation auftreten können. Die Mikrostruktur besteht aus etwa äquivalenten Anteilen von Ferrit und Austenit, frei von intermetallischen Phasen, Nitriden oder Carbiden. In diesem Zustand zeichnen sie sich nicht nur durch hervorragende mechanische Eigenschaften, sondern auch durch eine exzellente Korrosionsbeständigkeit aus. Diese wird durch den PREN-Wert beschrieben (Pitting Resistance Equivalent Number,  $\text{PREN} = 1 \times \% \text{Cr} + 3,3 \times (\% \text{Mo} + 0,5 \times \% \text{W}) + 16 \times \% \text{N}$ ), der für Hyperduplexstähle höher als 45 liegt [1, 2].

Zur Ausbildung der verschiedenen Phasen in HDSS Legierungen gibt es bereits einige Arbeiten [3–6].

2 Test methods

Type 7A hyper-duplex stainless steel was used for the tests. According to the manufacturer, its weight percentages are as follows: 26.6 % Cr, 7.7 % Ni, 3.5 % W, 3 % Mo, 1 % Mn, 0.8 % Si, 0.4 % Cu, 0.03 % C, and 0.3 % N. The PREN value is 47.2. It is a cast material with different microstructures. Sample A has an austenite-to-ferrite ratio of approximately 1 : 1 and does not contain any sigma phase. Sample B contains a sigma phase in addition to austenite and ferrite.

Heat treatments: HDSS pieces with an approximate edge length of  $2 \times 2 \times 5 \text{ cm}^3$  were used. The heat treatment was carried out in a chamber furnace with air circulation. Due to the high chromium content, no visible scaling occurred. The variations in the annealing treatments are summarized in Table 1. All samples were quenched in water after annealing.

Metallography: the samples were embedded in Bakelite. After surface grinding with P220 grit, the samples were polished with diamond suspensions ranging from 9 to  $1 \text{ }\mu\text{m}$ . Murakami, Beraha 2, or Blöch-Wedel

| HDSS | Heat treatment /<br>Wärmebehandlung |  |
|------|-------------------------------------|--|
| A    | –                                   |  |
| A1   | 450 °C, 1 h                         |  |
| A2   | 800 °C, 1 h                         |  |
| B    | –                                   |  |
| B1   | 450 °C, 1 h                         |  |
| B2   | 800 °C, 1 h                         |  |
| B3   | 900 °C, 0.5 h                       |  |

Table 1: Annealing tests with HDSS steel. Samples A and B are in their initial state.

Tabelle 1: Glühversuche mit HDSS Stahl. Die Proben A und B sind die Proben im Ausgangszustand.

2 Untersuchungsmethoden

Für die Untersuchungen wurde ein Hyper-Duplex Stainless Steel Typ 7A (Analyse Gew.-%, gemäß Hersteller: 26,6 % Cr, 7,7 % Ni, 3,5 % W, 3 % Mo, 1 % Mn, , 0,8 % Si, 0,4 % Cu, 0,03 % C, 0,3 % N) mit einem PREN – Wert von 47,2 verwendet. Es handelt sich um Gussmaterial, bei dem unterschiedliche Gefüge eingestellt wurden. Probe A besitzt ein Austenit zu Ferritverhältnis von etwa 1 : 1 und enthält keine Sigma-Phase. Probe B enthält neben Austenit und Ferrit auch Sigma-Phase.

Wärmebehandlungen: Für die Wärmebehandlungen wurden etwa  $2 \times 2 \times 5 \text{ cm}^3$  große HDSS Stücke verwendet. Die Wärmebehandlung erfolgte in einem Kammerofen an Luft. Aufgrund der hohen Chromgehalte trat keine sichtbare Verzunderung auf. Die Variation der Glühbehandlungen ist in Tabelle 1 zusammengefasst. Alle Proben wurden nach der Glühung in Wasser abgeschreckt.

Metallographie: Die Proben wurden in Bakelit eingebettet. Nach dem Planschleifen (P220) folgten die Polierstufen mit 9 bis  $1 \text{ }\mu\text{m}$  Diamantsuspensionen. Zur Entwicklung der Mikrostrukturen wurde das Ätzmittel Murakami,

| HDSS | Heat treatment /<br>Wärmebehandlung |               |
|------|-------------------------------------|---------------|
| B4   | 1000 °C, 0.5 h                      |               |
| B5   | 1100 °C, 1 h                        |               |
| B6   | 1100 °C, 1 h +                      | 400 °C, 0.5 h |
| B7   | 1100 °C, 1 h +                      | 500 °C, 0.5 h |
| B8   | 1100 °C, 1 h +                      | 600 °C, 0.5 h |
| B9   | 1100 °C, 1 h +                      | 700 °C, 0.5 h |
| B10  | 1100 °C, 1 h +                      | 800 °C, 0.5 h |

etching agents were used to reveal the microstructures [7]. The samples were examined using a light microscope (LOM), a scanning electron microscope (SEM) in back-scatter electron (BSE) mode, and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

For potentiodynamic measurements as part of electrochemical corrosion tests, acrylic tubes were pressed to the ground sample to obtain a defined measurement area of  $0.28 \text{ cm}^2$ . Initial experiments with a soda electrolyte yielded no meaningful results, so measurements were carried out in 3 N KOH instead. A Hg/HgO reference electrode, calibrated against an Ag/AgCl electrode, was used in this electrolyte. All potential values listed below refer to Ag/AgCl in a saturated KCl solution. A platinum wire served as the counter electrode. Starting at the free corrosion potential (approximately  $-0.43 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ ), the potential was shifted first to the cathodic side (to  $-0.7 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ ) and then to the anodic side (to  $+0.7 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ ). The scan speed was  $1 \text{ mV/s}$ .

For potentiostatic measurements, embedded samples were drilled from the rear, electrically contacted, and resealed. Four samples were measured simultaneously using an eight-channel potentiostat (Octopoti [8]). These tests were carried out in 3 N KOH at potentials of  $+180$ ,  $+300$ , and  $+500 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ . The test duration was 72 hours.

### 3 Results and discussion

The annealing treatments performed on the HDSS samples are summarized in Table 1. Due to the large amount of data, four samples with the most different structures possible were selected for electrochemical investigation.

Beraha 2 oder Blöch-Wedel verwendet [7]. Die verschiedenen Proben wurden mittels Lichtmikroskop (LOM), Rasterelektronenmikroskop (REM) im BSE-Modus (back scattered electron) und energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) untersucht.

Elektrochemische Korrosionstests: Für die potentiodynamischen Messungen wurden Plexiglasröhrchen auf die geschliffene Probe gepresst, um eine definierte Messfläche von  $0,28 \text{ cm}^2$  zu erhalten. Anfängliche Versuche mit einem Sodaelektrolyt lieferten keine aussagekräftigen Resultate und es wurden daher Messungen in 3 N KOH durchgeführt. Es wurde in diesem Elektrolyten eine Hg/HgO-Referenzelektrode eingesetzt, die gegen eine Ag/AgCl-Elektrode kalibriert wurde. Alle im Folgenden angeführten Potentialangaben beziehen sich auf Ag/AgCl in gesättigter KCl-Lösung. Als Gegenelektrode diente ein Platindraht. Beginnend beim freien Korrosionspotential (ca.  $-0,43 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ ) wurde das Potential zuerst auf die kathodische Seite (bis  $-0,7 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ ) und von dort auf die anodische Seite (bis  $+0,7 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ ) verschoben. Die Scan-geschwindigkeit betrug  $1 \text{ mV/s}$ .

Für die potentiostatischen Messungen wurden die eingebetteten Proben von der Rückseite her angebohrt, elektrisch kontaktiert und wieder dicht verschlossen. Mit einem Mehrkanal-Potentiostat (Octopoti [8]) wurden vier Proben gleichzeitig gemessen. Auch diese Versuche erfolgten in 3 N KOH und wurden bei den Potentialen  $+180$ ,  $+300$  und  $+500 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  durchgeführt. Die Versuchsdauer betrug 72 h.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Die an den HDSS-Proben durchgeführten Glühbehandlungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Aufgrund der großen Datenmenge wurden vier Proben mit möglichst unterschiedlichen Gefügen ausgewählt und für die elektrochemischen Untersuchungen verwendet.

### 3.1 Microstructure examinations

To describe the microstructure of high-alloy duplex steels, etching agents must be carefully selected. Since ferrite and austenite must be distinguishable from each other, color etching agents are preferable to "black-and-white etching". The initial choice was a concentrated, hot Murakami or Beraha 2 solution. However, due to the fluoride ions they contain, these solutions require special handling. As early as the 1970s, Lichtenegger and Blöch conducted experiments with fluoride-free, Beraha-based etching agents for high-alloy steels. In this study, the researchers successfully used a fluoride-free etchant known as "Blöch-Wedel 2" [9].

Two initial samples, HDSS-A and HDSS-B, were available (see Table 1).

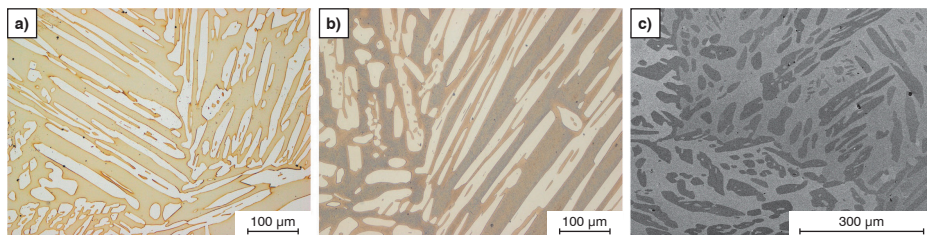
Figure 1 shows the microstructure of sample HDSS-A after etching in the LOM and SEM-BSE. Both the Murakami and Blöch-Wedel solutions cause only brown discoloration of the ferrite, while the austenite remains light in color. Blöch-Wedel etching is slightly more intense (Figures 1a and b). An SEM-BSE image shows the Cr-, Mo-, and W-rich ferrite as light and the Ni-rich austenite as dark (Figure 1c). A possible sigma phase

### 3.1 Gefügeuntersuchungen

Um die Mikrostruktur hochlegierten Duplexstähle zu beschreiben, sollten die einzusetzenden Ätzmittel sorgfältig ausgewählt werden. Da zumindest Ferrit und Austenit voneinander unterschieden werden müssen, sind Farbatzmittel den sogenannten „Schwarz-Weißätzungen“ vorzuziehen. Deshalb fiel die Wahl zunächst auf eine konzentrierte, heiße Murakami- bzw. eine Beraha 2-Lösung, die jedoch aufgrund enthaltender Fluoridionen eine besondere Handhabung erfordert. Doch schon in den 1970er Jahren führten Lichtenegger und Blöch Versuche mit fluoridfreien, auf Beraha basierenden Ätzmittel für hochlegierte Stähle durch. So wurde in dieser Arbeit auch ein fluoridfreies Ätzmittel, eine als Blöch-Wedel 2 bezeichnete Lösung, erfolgreich eingesetzt [9].

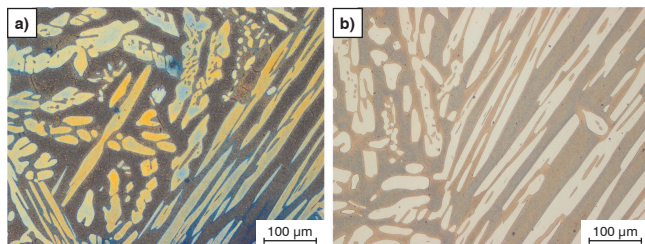
Zwei unterschiedliche Ausgangsproben, mit der Bezeichnung HDSS-A bzw. B, standen zur Verfügung (Tabelle 1).

In den Bild 1 ist das Gefüge der Probe HDSS-A nach verschiedenen Ätzungen im LOM bzw. im REM-BSE dargestellt. Sowohl die Murakami- als auch die Blöch-Wedel-Lösung bewirken ausschließlich eine Braunfärbung des Ferrits, der Austenit bleibt hell, wobei die Blöch-Wedel Ätzung etwas intensiver ist (Bild 1a, b). Eine Aufnahme im REM-BSE zeigt den Cr-, Mo-, W-reicheren Ferrit hell, den Ni-reicheren Austenit dunkel (Bild 1c). Eine mög-



**Figure 1a to c:** HDSS initial structure HDSS-A: a) Murakami, b) Blöch Wedel, c) SEM-BSE.

**Bild 1a bis c:** HDSS Ausgangsgefüge HDSS-A: a) Murakami, b) Blöch Wedel, c) REM-BSE.



**Figure 2a and b:** HDSS-A: comparison of Beraha a) with Blöch Wedel b).

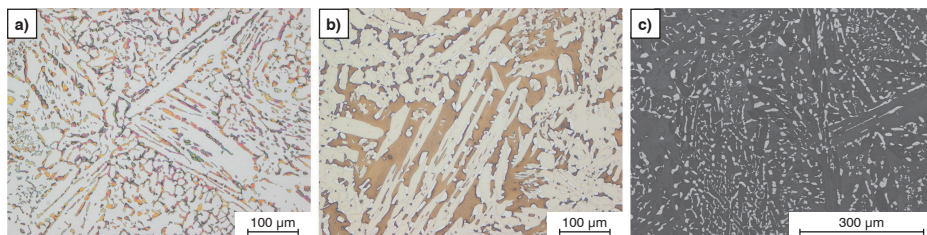
**Bild 2a und b:** HDSS-A: Vergleich Beraha a) mit Blöch Wedel b).

is not visible. The Beraha etching solution attacks both phases; the ferrite appears dark, and the austenite appears yellow-blue (Figure 2a). Beraha and Blöch-Wedel etchings both enable a clear distinction between ferrite and austenite (Figure 2), with the latter being fluoride-free.

In addition to ferrite and austenite, a third phase, the intermetallic sigma phase, appears in the microstructure of sample HDSS-B (Figure 3). Cr, Mo, and W are enriched in the sigma phase [10]. These elements react very sensitively and rapidly with a Murakami solution. Figure 3a shows the sigma phase undergoing selective color etching, while the ferrite and austenite remain light in color. This allows the size, distribution, and quantity of the sigma phase to be clearly identified and estimated. In this sample, the sigma phase has a network-like distribution, which is partially elongated or very finely precipitated. Using the Blöch-Wedel method, the ferrite

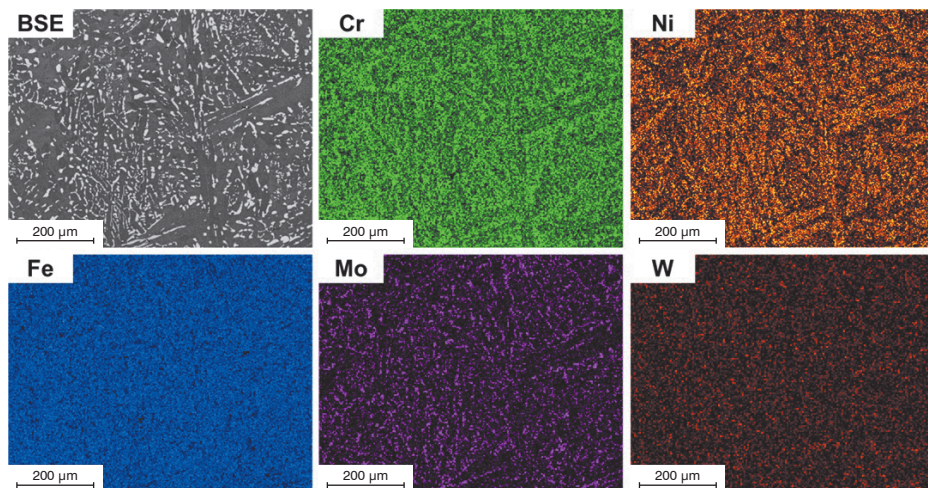
liche Sigma-Phase ist nicht zu erkennen. Durch die Beraha Ätzung werden beide Phasen angegriffen: der Ferrit ist dunkel, der Austenit gelb-blau gefärbt (Bild 2a). Sowohl eine Beraha als auch die Blöch-Wedel Ätzung lassen eine eindeutige Unterscheidung zwischen Ferrit und Austenit zu (Bild 2), jedoch ist letztere Lösung fluoridfrei.

Im Gefüge der Probe HDSS-B tritt neben Ferrit und Austenit als dritte Phase die intermetallische Sigma-Phase auf (Bild 3). In der Sigma-Phase sind Cr, Mo und W angereichert [10]. Diese Elemente reagieren sehr sensitiv und rasch mit einer Murakami-Lösung. In Bild 3a wird eine selektive Farbätzung der Sigma-Phase gezeigt, während Ferrit und Austenit hell bleiben. Somit lassen sich sowohl Größe, Verteilung als auch Menge von Sigma ausgezeichnet erkennen und abschätzen. Bei dieser Probe liegt eine netzartige Verteilung von Sigma vor, teilweise länglich oder sehr fein ausgeschieden. Mit Blöch-Wedel wird der Ferrit braungefärbt, der



**Figure 3a to c:** HDSS initial structure HDSS-B: a) Murakami, b) Blöch Wedel, c) SEM-BSE.

**Bild 3a bis c:** HDSS Ausgangsgefüge HDSS-B: a) Murakami, b) Blöch Wedel, c) REM-BSE.



**Figure 4:** EDS element distribution of the initial sample HDSS-B.

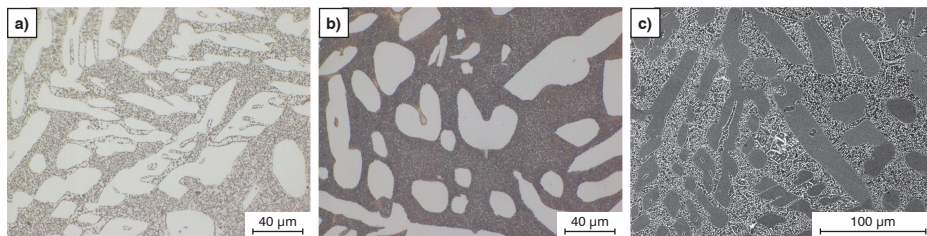
**Bild 4:** EDX-Elementverteilung der Ausgangsprobe HDSS-B.

appears brown, the austenite appears light, and the sigma phase appears white (see Figure 3b). In the SEM-BSE image (Figure 3c), the sigma phase appears white because it is enriched with the heavy elements Mo and W, in addition to iron and chromium. Thus, the sigma phase can be identified using Murakami etching and an SEM-BSE image. Additionally, an EDS element distribution mapping was performed in the SEM. The result is shown in Figure 4. Chromium, in particular, is enriched in ferrite and provides more intense signals. Austenite, on the other hand, is indicated by higher nickel concentrations.

The HDSS-A2 sample is a heat-treated HDSS-A sample (see Table 1). In addition to ferrite and austenite, the sigma phase formed and is very finely distributed in the ferrite (see Figures 5a and c). It is clearly visible in the Murakami etching and the SEM-BSE images. According to Blösch-Wedel, the austenite remains white while the ferrite becomes dark. However, the fine, light-colored sigma precipitates are also clearly visible (Figure 5b). Figure 6 shows a comparison of the Beraha

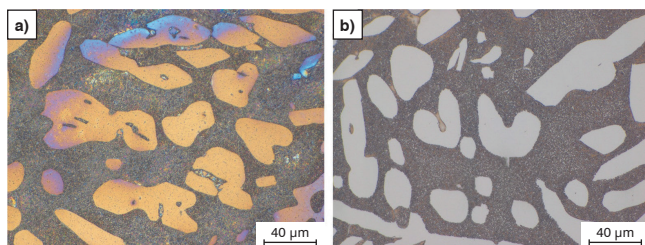
Austenit erscheint hell und die Sigma-Phase weiß (Bild 3b). Im REM-BSE-Bild zeigt sich die Sigma-Phase weiß, denn neben Eisen und Chrom sind die schweren Elemente Mo und W angereichert (Bild 3c). Das bedeutet, dass die Sigma-Phase durch eine Murakami-Ätzung und durch eine REM-BSE-Aufnahme eindeutig identifizierbar ist. Zusätzlich wurde im REM eine EDX-Elementverteilung durchgeführt. Das Ergebnis ist in Bild 4 dargestellt. Während vor allem Cr im Ferrit angereichert ist und intensivere Signale liefert, wird Austenit durch das Auftreten höherer Ni Konzentrationen angezeigt.

Probe HDSS-A2 ist eine wärmebehandelte HDSS-A Probe (Tabelle 1). Neben Ferrit und Austenit hat sich Sigma-Phase gebildet, die sehr fein verteilt im Ferrit vorliegt (Bild 5a, c) und gut bei der Murakami Ätzung und im REM-BSE zu sehen ist. Nach Blösch-Wedel bleibt der Austenit weiß, der Ferrit wird sehr dunkel gefärbt. Es sind aber auch die feinen, hellen Sigma-Ausscheidungen gut zu erkennen (Bild 5b). In Bild 6 werden die Beraha und die Blösch-Wedel Ätzungen miteinander



**Figure 5a to c:** HDSS-A2: a) Murakami, b) Blösch Wedel, c) SEM-BSE.

**Bild 5a bis c:** HDSS-A2: a) Murakami, b) Blösch Wedel, c) REM-BSE.



**Figure 6a and b:** HDSS-A2: comparison of Beraha a) with Blösch Wedel b).

**Bild 6a und b:** HDSS-A2: Vergleich Beraha a) mit Blösch Wedel b).

and Blösch-Wedel etchings. The only difference is the brown-blue coloration of the austenite in the Beraha etching.

All of the samples described below (HDSS-B3, HDSS-B5, and HDSS-B9) are heat-treated HDSS-B samples in which the proportion of the sigma phase has changed significantly.

The HDSS-B3 sample was annealed at 900 °C, resulting in the formation of a predominantly coarse sigma phase. After Murakami etching, the ferrite is beige and mixed with austenite in an eutectoid manner (Figure 7a). This is also clearly visible after Blösch-Wedel etching: the dark ferrite is mixed with the beige, coarse austenite, and the sigma phase remains white (Figure 7b). In the SEM-BSE image (Figure 7c), the austenite appears gray, the ferrite appears light gray, and the sigma phase appears white.

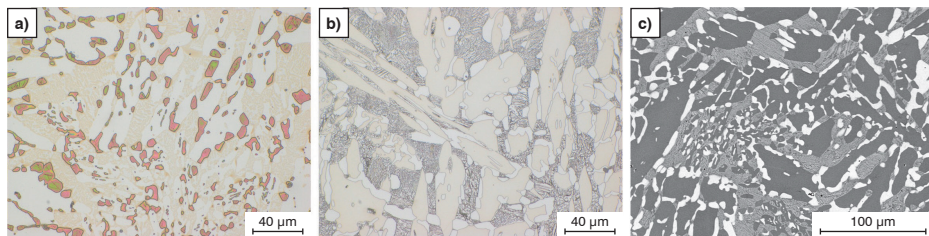
The HDSS-B5 sample was annealed at 1100 °C, which should have reduced the sigma phase through dissolution. The re-

verglichen. Der einzige Unterschied ist die braun-blaue Färbung des Austenits bei Beraha.

Alle im Nachfolgenden beschriebenen Proben (HDSS-B3, HDSS-B5, HDSS-B9) sind wärme-behandelte HDSS-B Proben, bei denen sich im Wesentlichen der Anteil an Sigma-Phase verändert hat.

Die Probe HDSS-B3 wurde bei 900 °C gegläut, wodurch sich überwiegend grobe Sigma-Phase ausgebildet hat. Nach der Murakami-Ätzung ist der Ferrit beige gefärbt und eutektoidartig mit Austenit gemischt (Bild 7a). Das kann man auch klar nach der Blösch-Wedel Ätzung erkennen, denn der dunkle Ferrit ist mit dem beige, teilweise groben Austenit vermischt und die Sigma-Phase bleibt weiß (Bild 7b). Im REM-BSE erscheint der Austenit grau, der Ferrit hellgrau und Sigma ist weiß (Bild 7c).

Die Probe HDSS-B5 wurde bei 1100 °C gegläut, was zu einer Verringerung der Sigma-Phase durch Auflösung führen sollte. Die Ab-



**Figure 7a to c:** HDSS-B3: a) Murakami, b) Blösch Wedel, c) SEM-BSE.

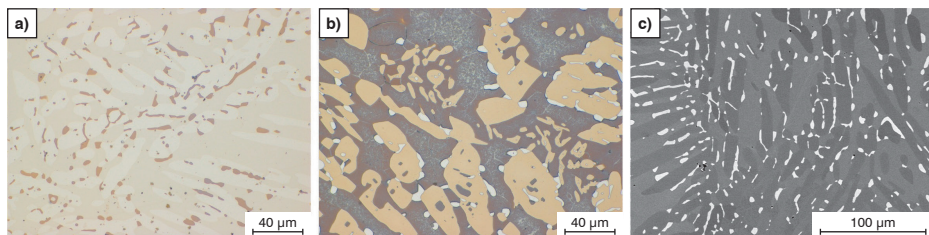
**Bild 7a bis c:** HDSS-B3: a) Murakami, b) Blösch Wedel, c) REM-BSE.

duced amount of sigma phase compared to the HDSS-B3 sample is clearly visible after Murakami etching and in the SEM-BSE (Figure 8a and c). After Blösch-Wedel etching, the ferrite is dark, the coarse light brown austenite remains coarse, and the sigma phase is white (Figure 8b).

A two-stage annealing process was applied to the HDSS-B9 sample: first at 1100 °C, then at 700 °C. This resulted in fine sigma precipitates in the ferrite and a few coarse accumulations (Figure 9a and c). After Blösch-Wedel etching, dark gray ferrite is visible in the light brown austenite, in addition to the ferrite-and-sigma mixture (Figure 9b). Additionally, an EDS element distribution analysis was performed (Figure 10). The Cr, Mo, and W enrichment in the ferrite, sigma phase, and austenite, respectively, is clearly visible, as is the increased Ni concentration in the austenite.

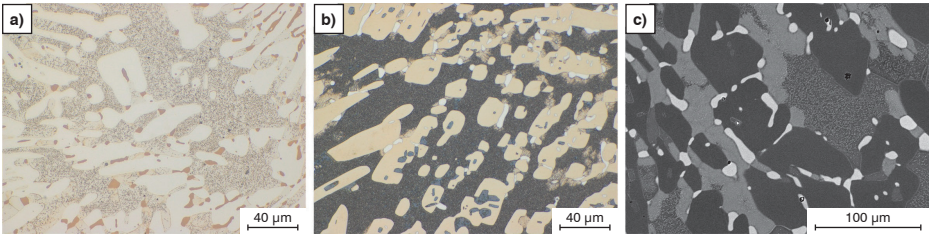
nahme an Sigma im Vergleich zu HDSS-B3 ist nach der Murakami-Ätzung bzw. im REM-BSE gut zu erkennen (Bild 8a, c). Nach der Blösch-Wedel Ätzung ist der Ferrit dunkel gefärbt, der hellbraune Austenit ist überwiegend grob ausgebildet und die Sigma-Phase bleibt weiß (Bild 8b).

Bei der Probe HDSS-B9 wurde eine zweistufige Glühung, zuerst bei 1100 °C, danach 700 °C, angewendet. Dies führte zu überwiegend feinen Sigma Ausscheidungen im Ferrit und nur wenigen groben Ansammlungen (Bild 9a, c). Nach der Blösch-Wedel Ätzung lässt sich neben dem Gemisch aus Ferrit und Sigma vereinzelt auch dunkelgrauer Ferrit im hellbraunen Austenit erkennen (Bild 9b). Zusätzlich wurde eine EDX-Elementverteilung durchgeführt (Bild 10). Klar erkennbar sind die Cr-, Mo-, W-Anreicherungen im Ferrit bzw. in der Sigma-Phase sowie erhöhte Ni-Konzentrationen im Austenit.



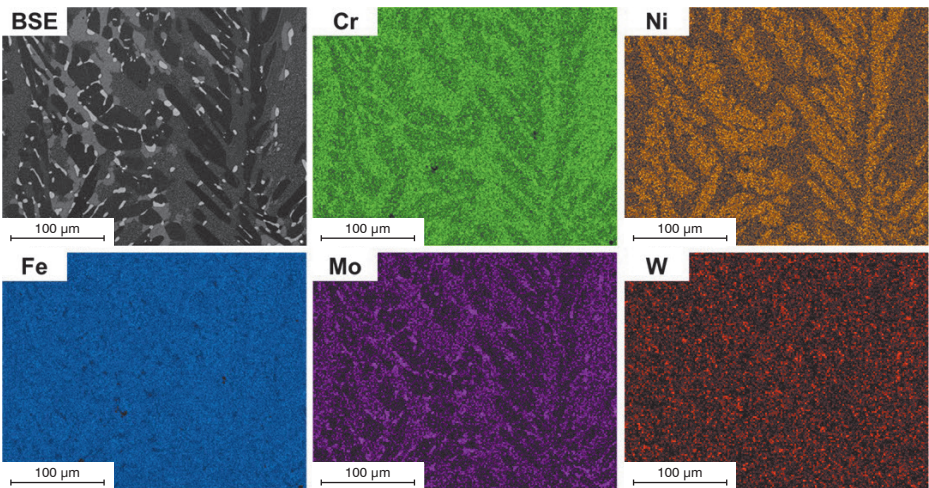
**Figure 8a to c:** HDSS-B5: a) Murakami, b) Blösch Wedel, c) SEM-BSE.

**Bild 8a bis c:** HDSS-B5: a) Murakami, b) Blösch Wedel, c) REM-BSE.



**Figure 9a to c:** HDSS-B9: a) Murakami, b) Blösch Wedel, c) SEM-BSE.

**Bild 9a bis c:** HDSS-B9: a) Murakami, b) Blösch Wedel, c) REM-BSE.



**Figure 10:** EDS element distribution of sample HDSS-B9.

**Bild 10:** EDX-Elementverteilung der Probe HDSS-B9.

### 3.2 Potentiostatic measurements

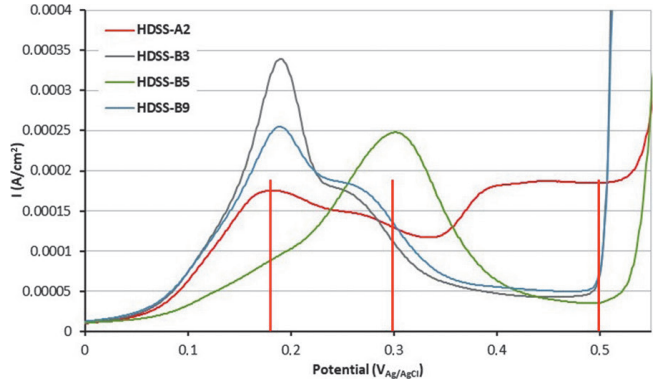
Potentiodynamic measurements provide information about the corrosion behavior of samples. The obtained curves are influenced by the reactivity of the present phases, as more reactive phases dissolve at lower potentials than stable ones. Another influencing factor is the size of the phases: very fine phases dissolve quickly and cause only a small peak. In practice, these phenomena can overlap (see Figure 11).

### 3.2 Potentiostatische Messungen

Aus den potentiodynamischen Messungen sollen Hinweise auf das Korrosionsverhalten der Proben erhalten werden. Die erhaltenen Kurven werden von der Reaktivität der vorliegenden Phasen beeinflusst, da sich reaktivere Phasen bei niedrigeren Potentialen auflösen als stabilere Phasen. Ein weiterer Parameter ist die Phasengröße, denn sehr feine Phasen lösen sich schnell auf und verursachen nur einen kleinen Peak. In der Praxis können sich diese Phänomene auch überlagern (Bild 11).

**Figure 11:** Results of potentiodynamic measurements of selected HDSS samples. The relevant section of the entire measured potential range is shown.

**Bild 11:** Ergebnisse potentiodynamischer Messungen ausgewählter HDSS-Proben. Es ist der relevante Ausschnitt des gesamten, gemessenen Potentialbereichs gezeigt.



In the HDSS alloy in this study, the sigma phase is the most reactive in the KOH electrolyte and reacts at low potentials. As the potential increases, first the ferrite and then the austenite react. Potentiodynamic measurements (Figure 11) show peaks of varying heights around 180 mV<sub>Ag/AgCl</sub>, which correlate with the amount and grain size of the sigma phase.

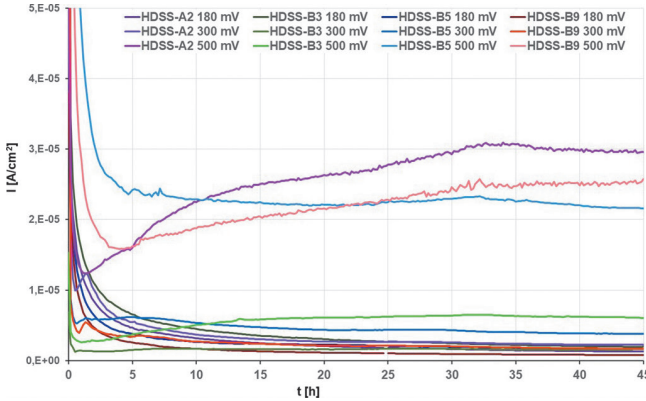
In the HDSS-B5 sample, there is only a small amount of sigma phase due to annealing. However, this changes the ferrite's composition, which is why the peak occurs at 300 mV<sub>Ag/AgCl</sub>. At around 500 mV<sub>Ag/AgCl</sub>, the current rises rapidly, indicating the dissolution of ferrite and austenite.

The potentiostatic measurements (Figure 12) are consistent with the potentiodynamic results. The initially high current is due to the dissolution of the sigma phase, while the drop is determined by the amount and size of the present sigma phase. At low potentials (180 and 300 mV<sub>Ag/AgCl</sub>), ferrite and austenite are minimally attacked, so the current remains low. At 500 mV<sub>Ag/AgCl</sub>, slight differences in current densities appear, presumably due to the different compositions of ferrite and austenite. These differences are caused by the formation of the sigma phase.

Bei der vorliegenden HDSS-Legierung ist im KOH-Elektrolyten die Sigma-Phase am reaktivsten und reagiert bei niedrigen Potentialen. Mit steigenden Potentialen reagiert zuerst der Ferrit und danach der Austenit. Die potentiodynamischen Messungen (Bild 11) zeigen bei etwa 180 mV<sub>Ag/AgCl</sub> unterschiedlich hohe Peaks, die mit der Menge an Sigma-Phase und ihrer Korngröße korrelieren.

Bei der Probe HDSS-B5 liegt aufgrund der Glühung nur wenig Sigma-Phase vor, was jedoch die Zusammensetzung des Ferrits verändert hat und worauf der Peak bei 300 mV<sub>Ag/AgCl</sub> zurückgeführt werden könnte. Bei etwa 500 mV<sub>Ag/AgCl</sub> steigt der Strom dann schnell an was auf die Auflösung von Ferrit und Austenit hindeutet.

Die potentiostatischen Messungen (Bild 12) stimmen mit den Ergebnissen aus den potentiodynamischen Messungen überein. Der anfänglich hohe Strom ist auf die Auflösung der Sigma-Phase zurückzuführen und der Abfall wird durch die Menge und Größe der vorliegenden Sigma-Phase bestimmt. Bei niedrigen Potentialen (180 und 300 mV<sub>Ag/AgCl</sub>) werden Ferrit und Austenit nur minimal angegriffen und der Strom bleibt niedrig. Bei 500 mV<sub>Ag/AgCl</sub> sind geringfügige Unterschiede in den Stromdichten zu sehen, welche vermutlich auf die unterschiedlichen Zusammensetzungen von Ferrit und Austenit, bedingt durch die Bildung der Sigma-Phase, zu erklären sind.



**Figure 12:** Potentiostatic measurements at 3 different potentials ( $mV_{Ag/AgCl}$ ).

**Bild 12:** Potentiostatische Messungen bei 3 unterschiedlichen Potentialen ( $mV_{Ag/AgCl}$ ).

Material removal during potentiostatic measurements causes etching structures on the sample surface, clearly visible in SEM (Figure 13). At 180 and 300  $mV_{Ag/AgCl}$ , the sigma phase was preferentially dissolved. At 500  $mV_{Ag/AgCl}$ , however, etching effects were already visible in the ferrite and austenite.

Der bei den potentiostatischen Messungen erfolgte Materialabtrag verursacht an der Probenoberfläche Ätzstrukturen, die im REM gut zu erkennen sind (Bild 13). Bei 180 und 300  $mV_{Ag/AgCl}$  wurde bevorzugt die Sigma-Phase aufgelöst und bei 500  $mV_{Ag/AgCl}$  sind auch bereits Ätzeffekte im Ferrit und Austenit zu erkennen.

## 4 Conclusions

Hyper-duplex stainless steel grade 7A, as defined by ASTM 890, was used in the study.

The proportion of the sigma phase can be altered through annealing. Depending on the annealing temperature, a sigma phase of varying fineness is produced. Annealing at 1100 °C reduced the proportion of the sigma phase but did not completely dissolve it.

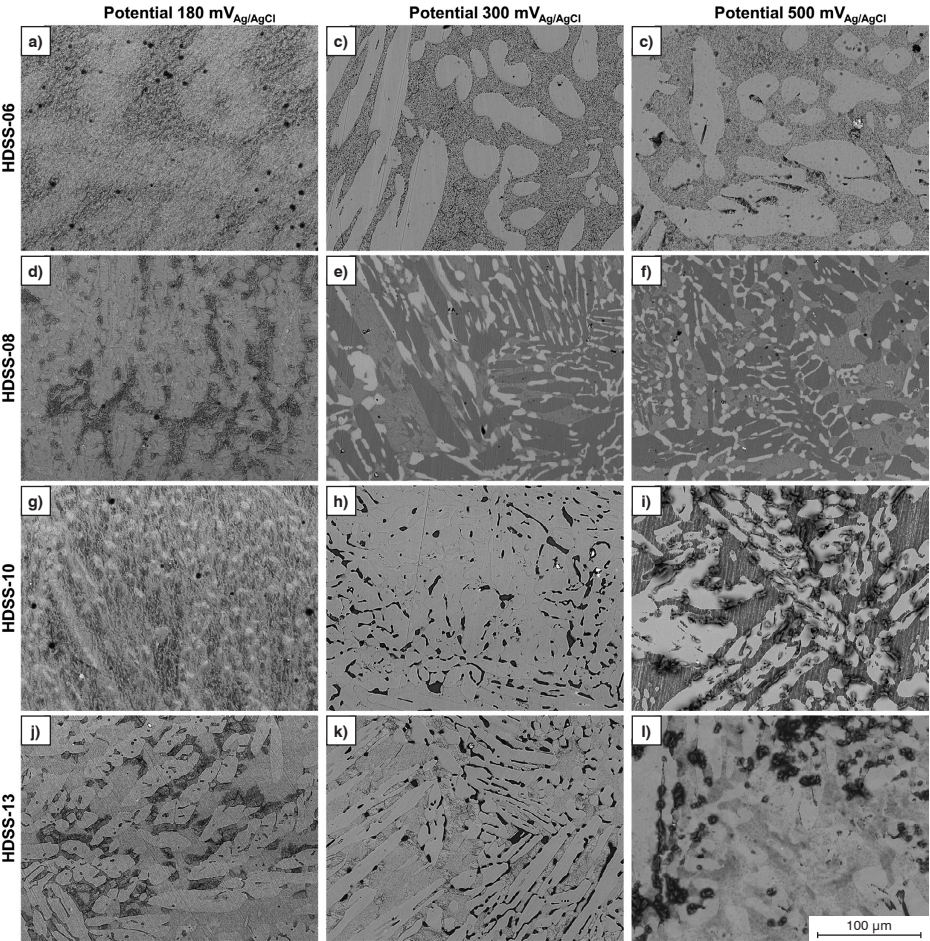
Murakami and Blösch-Wedel etching agents were used to track structural changes. Comparisons of the Blösch-Wedel and Beraha 2 etching agents produced similar results. The Blösch-Wedel etching agent has the advantage of not containing fluoride.

## 4 Schlussfolgerungen

Es wurde Hyper-Duplex Edelstahl der Qualität 7A nach ASTM 890 für die Untersuchungen verwendet.

Es wurde gezeigt, dass durch Glühungen der Anteil an Sigma-Phase geändert werden kann. Je nach Glühtemperatur entstand unterschiedlich feine Sigma-Phase. Durch Glühung bei 1100 °C konnte der Anteil der Sigma-Phase reduziert werden, jedoch wurde sie nicht vollständig aufgelöst.

Mit den Ätzmitteln Murakami und Blösch-Wedel konnten die Gefügeveränderungen gut nachverfolgt werden. Vergleiche der Ätzmittel Blösch-Wedel und Beraha 2 ergaben ähnliche Ergebnisse, wobei Blösch-Wedel den Vorteil besitzt, dass es kein Fluorid enthält.



**Figure 13a to l:** Surfaces of the samples after the potentiostatic tests.

**Bild 13a bis l:** Oberflächen der Proben nach den potenzionstatischen Versuchen.

Potentiodynamic measurements in KOH electrolytes showed that current curves depend on the amount and size of the sigma phase. Ferrite and austenite, on the other hand, only react at higher potentials. The results of the potentiostatic measurements corresponded to those of the potentiodynamic measurements. After the potentiostatic measurements, the corresponding etching effects were documented.

Potentiodynamische Messungen in KOH Elektrolyten zeigten, dass die Verläufe des Stroms von der Menge und Größe der Sigma-Phase abhängen. Ferrit und Austenit reagieren erst bei höheren Potentialen. Die Ergebnisse der potentiostatischen Messungen stimmen mit den Ergebnissen potentiodynamische Messungen überein. Nach den potentiostatischen Messungen konnten entsprechende Ätzeffekte dokumentiert werden.

## 5 Acknowledgments

We would like to thank Mr. Gabin Robin-Mirassou from the University of Technology Bordeaux (IUT Bordeaux), who supported us with experiments at the Technical University of Vienna (TU Wien) as part of an internship. We would also like to thank the Spanish company J. C. Navalips for providing the sample material.

Finally, the authors would like to thank the TU Wien library for its financial support through its open access funding program.

## References / Literatur

- [1] Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless. International Molybdenum Association, IMO, London, UK, 2009.
- [2] Tavares, S. S. M.; Pardal, J. M.; Almeida, B. B.; Mendes, M. T.; Freire, J. L. F.; Vidal, A. C.: Failure of superduplex stainless steel flange due to inadequate microstructure and fabrication process, *Engineering Failure Analysis* 84 (2018), pp. 1–10. DOI:10.1016/j.engfailanal.2017.10.007
- [3] Biezma, M. V.; Diaz, U. M.; Linhardt, P.; Ress, J.: Non-destructive techniques for the detection of sigma phase in duplex stainless steel: A comprehensive review. *Engineering Failure Analysis* 122 (2021) 105227. DOI:10.1016/j.engfailanal.2021.105227
- [4] Argandoña, G.; Palacio, J. F.; Berlanga, C.; Biezma, M. V.; Rivero, P. J.; Peña, J.; Rodriguez, R.: Effect of the Temperature in the Mechanical Properties of Austenite, Ferrite and Sigma Phases of Duplex Stainless Steels Using Hardness, Microhardness and Nanoindentation Techniques. *Metals* 7 (2017) 219. DOI:10.3390/met7060219
- [5] Llorca-Isern, N.; López-Jiménez, I.; López-Luque, H.; Biezma, M. V.: Study of the Precipitation of Secondary Phases in Duplex and Superduplex Stainless Steel. *Materials Science Forum* 879 (2016), pp. 2537–2542. DOI:4028/www.scientific.net/MSF.879.2537
- [6] Llorca-Isern, N.; López-Jiménez, I.; López-Luque, H.; Biezma, M. V.: Identification of sigma

## 5 Danksagung

Unser Dank geht an Herrn Gabin Robin-Mirassou von der University of Technology Bordeaux (IUT Bordeaux), der im Rahmen eines Praktikums an der TU Wien bei den Experimenten geholfen hat. Außerdem möchten wir der Firma „J. C. Navalips“ aus Spanien für das Probenmaterial danken.

Die Autoren danken der TU Wien Bibliothek für die finanzielle Unterstützung durch ihr Open-Access-Förderprogramm.

- and chi phases in duplex stainless steels. *Materials Characterization* 112 (2016), pp. 20–29. DOI:10.1016/j.matchar.2015.12.004
- [7] Vander Voort, G. F.: in: *Metallography – Principles and Practice*. ASM International, Materials Park, OH, 3rd printing, 2004.
- [8] Linhardt, P.; Kührer, S.; Ball, G.; Biezma, M. V.: Design of a multichannel potentiostat and its application to corrosion testing of a nickel-aluminum bronze, *Materials and Corrosion* 69 (2017), pp. 358–364. DOI:10.1002/maco.201709781
- [9] Lichtenegger, P.; Blöchl, R.: *Beitrag zur Farbätzung hochlegierter Stähle*, *Praktische Metallographie* 12 (1975), pp. 567–573.
- [10] Houdremont, E.: *Handbuch der Sonderstahlkunde*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin (1956), pp. 617–623.

## Bibliography

DOI 10.1515/pm-2025-0073

*Pract. Metallogr.* 62 (2025) 11; page 802–816

Open Access. © 2025 the author(s),

published by De Gruyter. 

This work is licensed under the Creative Commons Attribution 4.0 International License.

ISSN 0032–678X · e-ISSN 2195–8599

**Susanne Strobl**



is working as a scientific officer at the Institute of Chemical Technologies and Analytics (TU-Wien) and is teaching supervisor of metallography. She studied chemistry and her doctoral thesis was about sintered steels.

**M. Victoria Biezma-Moraleda**



is full professor of Materials Science and Engineering of University of Cantabria, Spain. She is currently involved in the study of the relationship between chemical composition, microstructure, and corrosion behavior of different metallic systems, mainly copper based alloys and

superduplex stainless steels, as well as failure analysis of materials.