Precipitazione di fasi secondarie in un acciaio duplex 2205 trattato isotermicamente

I. Calliari, M. Zanesco, E. Ramous

In questo lavoro è stata studiata la precipitazione di fasi secondarie in un acciaio inossidabile duplex 22Cr5Ni3Mo, dopo trattamento termico a 780, 850 e 900°C per 10-40 minuti. Le frazioni di fasi secondarie sono state determinate tramite analisi d'immagine, abbinata alla microscopia SEM-BSE. E' presentato un tentativo di discriminare la fase χ dalla σ, allo scopo di studiarne separatamente l'effetto sulle proprietà meccaniche e di indagarne la cinetica di formazione. La composizione chimica delle fasi è stata determinata con EDS. La quantità di fasi secondarie aumenta con il tempo di trattamento per tutte le temperature esaminate ma le cinetiche sono diverse.

Parole chiave: acciaio inossidabile, intermetallici, trattamenti termici, microscopia elettronica

INTRODUZIONE

Gli acciai duplex sono caratterizzati da una favorevole combinazione di proprietà meccaniche e termiche, dovuta alla loro microstruttura bifasica austenite - ferrite.
La permanenza nell'intervallo di temperatura 700÷1000°C può indurre in questi la precipitazione di fasi secondarie, composti in prevalenza intermetallici, che ne causano l'infragilimento, la diminuzione di proprietà meccaniche e della resistenza a corrosione. Queste separazioni di fase avvengono principalmente allo stato solido presso siti di nucleazione caratterizzati da più bassa energia interfacciale. Elementi quali Cromo e Molibdeno tendono ad uscire dalla soluzione solida e a formare composti intermetallici con strutture caratteristiche e con diverse cinetiche di formazione.
La nucleazione delle fasi secondarie e il loro successivo accrescimento determinano un aumento di durezza ed una significativa diminuzione della tenacità del materiale. È stato inoltre dimostrato che Cromo, Molibdeno, Rame ed Azoto favoriscono la formazione di tali fasi.
Le fasi secondarie che si possono individuare nei Duplex sono: carburi, nitruri, composti intermetallici, austenite secondaria. In questo lavoro sono studiate le fasi σ e χ.
La fase σ è un composto intermetallico ricco in Cromo (29÷34%), Ferro (50÷60%), Molibdeno (3÷9%), e povero in Nickel (3÷5%) e Tungsteno (0÷7%) con struttura tetragonale molto complessa, i cui parametri reticolari dipendono fortemente dalla presenza di atomi interstiziali e sostituzionali di varie dimensioni. (a≅8.79 Å, c≅4.54Å).[1]
La precipitazione di σ avviene in prevalenza ai punti tripli e al bordo grano tra ferrite e austenite, con crescita dalla parte della ferrite, nell'intervallo di temperature 600÷1000°C e con il massimo di velocità intorno a 800÷850°C.
In letteratura sono riportati studi in cui sono state notate anche precipitazioni all'interno del grano ferritico [2], dovute all'arricchimento in Cromo e Molibdeno della ferrite quando, in fase solida, si ha la trasformazione ferrite→ferrite + austenite. L'accrescimento preferenziale di σ a bordo grano, a spese della ferrite α, origina in alcuni casi dei precipitati con il caratteristico aspetto a farfalla [3].

I. Calliari, M. Zanesco, E. Ramous
Dipartimento di Innovazione Meccanica e Gestionale (DIMEG), Università di Padova

Memoria pervenuta il 21 aprile 2004

La fase χ è un composto intermetallico ricco in Molibdeno (9÷22%) e Cromo (20÷28%), con struttura cubica (a≅8.92 Å) e precipita principalmente per temperature tra 700 e 900°C, con velocità massima intorno a 850°C. Per queste ragioni gli effetti dannosi della fase χ sulle proprietà dell'acciaio sono difficilmente separabili da quelli prodotti dalla fase σ [4]. La χ precipita in frazioni volumetriche molto minori rispetto alla fase σ e in precipitati dall'aspetto allungato tra i bordi grano. I precipitati nucleano e si accrescono all'interfaccia γ–α e α–α [5]. Hanno forma allungata o globulare; le loro cinetiche di formazione sono accelerate dalle lavorazioni a caldo.
La formazione di χ impoverisce la ferrite circostante di molibdeno (elemento alfageno), destabilizzando la ferrite, la quale tende ad essere sostituita da austenite.
Alcuni autori asseriscono che χ è uno dei precursori della fase σ [6] [1] [7]; studi su campioni di 2205 trattati a 900°C ipotizzano inoltre che le piccole particelle di fase χ siano metastabili a queste temperature, e si trasformino in fase σ per trattamenti di soli 10' [7].
Gli effetti della precipitazione di χ e σ sulle proprietà del materiale non sono quindi facilmente distinguibili, anche per la difficoltà di identificarle separatamente con microscopia ottica [5].
In un precedente lavoro [8] è stato dimostrato che, in presenza di entrambe le fasi, la procedura di attacco metallografico, con diversi reagenti, consente di determinare solo la quantità totale di fasi presenti e con un notevole errore, che dipende dalla quantità di fase presente.
Risultati attendibili sono stati invece ottenuti analizzando le immagini di campioni non attaccati e ricavate al SEM-BSE sfruttando il contrasto di numero atomico.
I dati presenti in letteratura evidenziano che bassi contenuti di fasi intermetalliche (1-3%) possono indurre modifiche significative delle proprietà meccaniche, in particolare fanno diminuire drasticamente la resilienza, mentre hanno effetto meno marcato sulla durezza. Non sono invece noti studi che indaghino sugli effetti delle singole fasi.
La messa a punto di una procedura corretta per la determinazione di bassi contenuti di fasi intermetalliche (i più critici), sia come somma sia separando il contributo di ciascuna fase, è pertanto molto importante.
In questo articolo vengono presentati i risultati della determinazione attraverso microscopia SEM-BSE dei contenuti di fasi χ e σ, dopo trattamenti isotermi a 780, 850 e 900°C in un acciaio duplex 22Cr 5Ni 3Mo. Le fasi sono state identifi-

cate in base alla loro diversa composizione, la determinazione quantitativa delle percentuali è stata effettuata con tecniche di analisi d'immagine, la composizione delle fasi è stata determinata tramite microanalisi EDS.

MATERIALI E METODI

Il materiale è stato fornito sotto forma di tondino trafilato a freddo (diametro 23 mm) e successivamente solubilizzato (1050°C, 30', raffreddamento in acqua). La composizione nominale è riportata in tab. 1.

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S	N	Fe
0.03	0.56	1.46	22.75	5.04	3.19	0.025	0.002	0.16	bal

Tabella1 – Composizione chimica dell'acciaio duplex 2205.

Table 1 – Chemical composition of duplex 2205.

La misura delle percentuali di ferrite ed austenite nel solubilizzato è stata effettuata ,con un sistema di analisi di immagine (Image Pro Plus) collegato al microscopio ottico, su campioni attaccati con reagente Beraha.
La precipitazione di fasi secondarie è stata indotta trattando i provini a 780, 850 e 900 °C per tempi compresi tra 10' e 40'. Sono stati scelti dei tempi relativamente brevi, in modo da ottenere ridotte percentuali di fasi secondarie e poterne studiare la cinetica di precipitazione.
La composizione chimica delle diverse fasi presenti nei campioni trattati (δ, γ, χ, σ) è stata determinata con la tecnica EDS.
La frazione di fasi secondarie è stata misurata con analisi d'immagine su micrografie SEM - BSE, (Microscopio Cambridge Stereoscan 440, tensione di accelerazione di 25kV, 1000x) sfruttando il contrasto di composizione esistente tra le diverse fasi. La ferrite è più scura dell'austenite, mentre le fasi secondarie (più ricche in elementi pesanti) sono le più chiare. Gli effetti sulle proprietà meccaniche sono stati valutati tramite prove di durezza con un microindentatore Vickers e tramite la misura della resilienza.
Nel presente lavoro si presentano i dati di durezza, i risultati della prova di resilienza saranno presentati in un prossimo lavoro.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Materiale solubilizzato

Il materiale, allo stato solubilizzato, ha una struttura bifasica ferrite–austenite, e non sono state osservate fasi secondarie.
La frazione volumetrica delle due fasi è stata misurata sulle sezioni longitudinali e trasversali (200x), in modo da valutare l'effetto dell'anisotropia sulla misura. I valori medi (con le rispettive deviazioni standard) sono riportati in tab. 2.

	γ%	dev.st	δ%	dev.st
Long.	51	2	49	2
Trasv.	50	3	50	3

Tabella 2 – Frazioni di ferrite ed austenite misurate nelle sezioni trasversali e longitudinali.

Table 2 – γ and _% in long. and transverse sections.

La differenza tra le frazioni misurate nelle sezioni trasversali e longitudinali è inferiore alla deviazione standard nelle singole misure. Tutte le misure sono state eseguite sulle sole

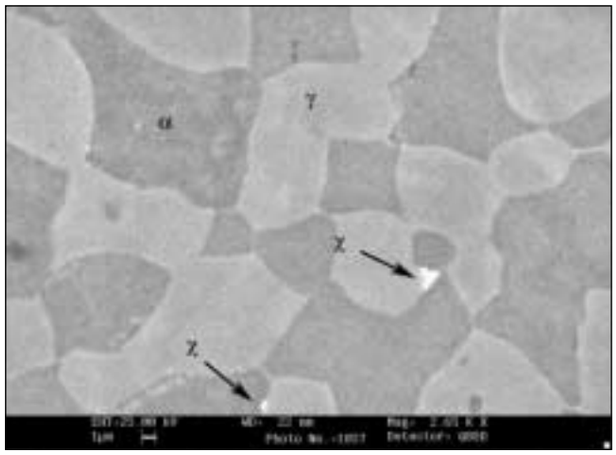

Fig. 1 – SEM-BSE, 780°C per 40'.

Fig. 1 – SEM-BSE, 780°C , 40'.

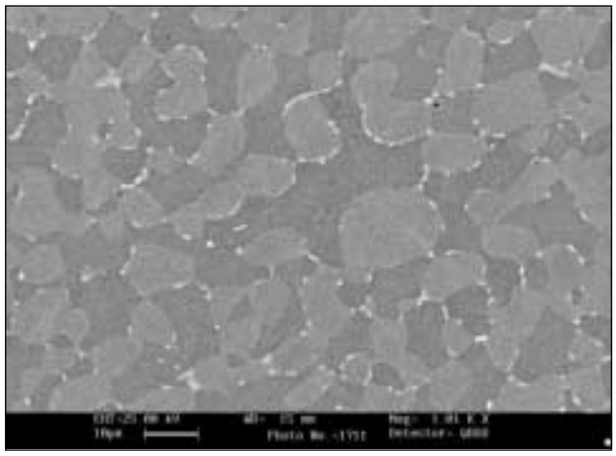

Fig. 2 – SEM-BSE, 850°C , 25'.

Fig. 2 – SEM-BSE, 850°C , 25'.

sezioni trasversali. Le percentuali di ferrite ed austenite, misurate su 80 campi, sono rispettivamente: austenite=51+-4%, ferrite=49+-4%, valori conformi ad un acciaio duplex 2205 allo stato solubilizzato.

Campioni trattati termicamente

A 780 °C si nota una precipitazione di fasi secondarie molto ridotta e con particelle di dimensioni inferiori al micron, di difficile quantificazione con l'analisi d'immagine.
In fig.1 è riportata la micrografia SEM-BSE del campione trattato a 780 °C per 40'. Le fasi sullo sfondo sono ferrite (la più chiara) ed austenite, le fasi più brillanti che compaiono a bordo dei grani di ferrite ed austenite sono le fasi secondarie.
L'analisi EDS, pur al limite della risoluzione strumentale, indica che si tratta di fase χ [7] di composizione media (% peso): Mo=10%, Cr=26%.
Dalle osservazioni al SEM-BSE di tutti i campioni trattati a 780°C si ricava che, a questa temperatura, fino a 30' di trattamento non si ha alcuna precipitazione, dopo i 30'si ha la precipitazione della sola fase χ, in forma di piccoli precipitati a bordo grano e non si nota alcuna particella di fase σ.
In fig. 2 è riportata la micrografia del campione trattato a 850°C per 25'.
In essa sono evidenti entrambe le fasi χ e σ, la χ è rappresentata dai precipitati allungati all'interfaccia ferrite/austenite e ferrite/ferrite, la σ ha forma più tondeggiante e si accresce nella direzione del grano ferritico.
Le micrografie SEM-BSE di tutti i campioni trattati a 850 e

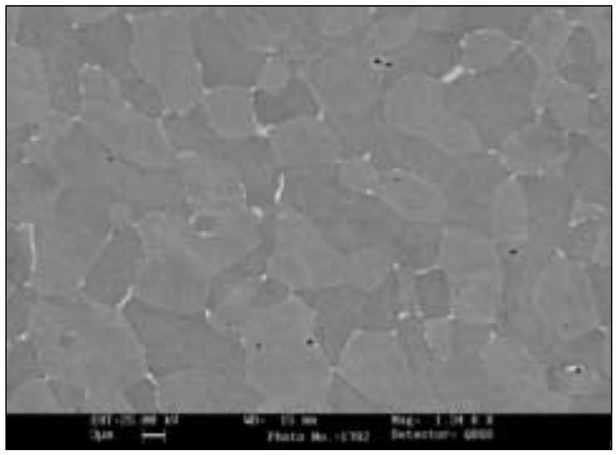

Fig. 3 – SEM-BSE, 900°C , 20'.

Fig. 3 – SEM-BSE, 900°C , 20'.

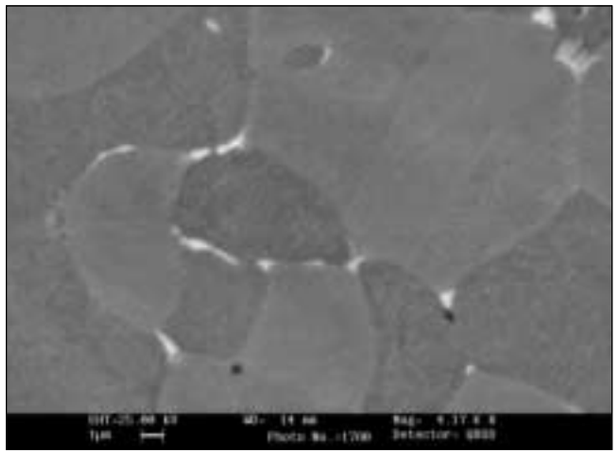

Fig. 5 – SEM-BSE, 900°C , 20'.

Fig. 5 – SEM-BSE, 900°C , 20'.

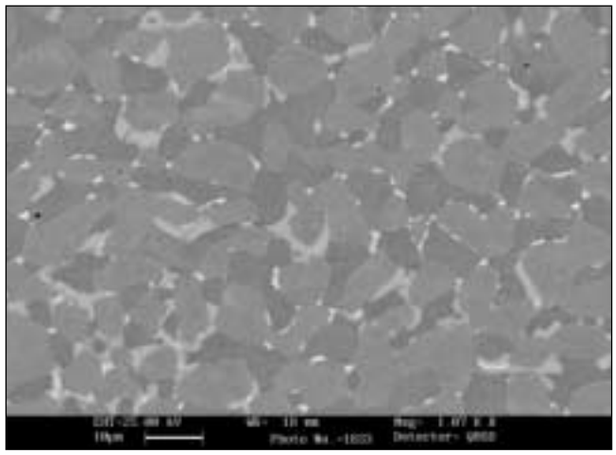

Fig. 4 – SEM-BSE, 900°C , 25'.

Fig. 4 – SEM-BSE, 900°C , 25'.

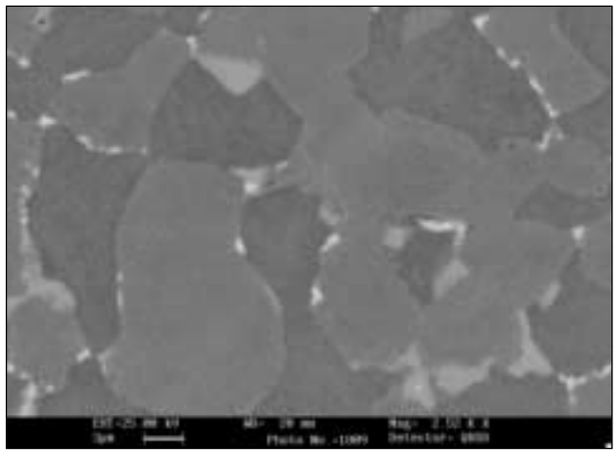

Fig. 6 – SEM-SE, 900°C , 25'.

Fig. 6 – SEM-SE, 900°C , 25'.

900°C indicano che a queste temperature i tempi di trattamento impiegati provocano la precipitazione di entrambe le fasi.
A 850°C la χ precipita dopo 10' mentre la σ compare dopo 20'. A 900°C la χ precipita dopo 20' di trattamento e la σ dopo 25'.
Le fig. 3, 4 evidenziano la microstruttura dopo trattamento a 900°C per 20 e 40'.
All'interfaccia α/γ a α/α, dopo 20' di trattamento (fig.5) compaiono i primi precipitati di fase χ, con la loro caratteristica forma stretta ed allungata. Con il proseguire del trattamento termico, la frazione volumetrica di fase χ continua ad aumentare, mentre iniziano a formarsi i primi precipitati di fase σ, i quali sin dall'inizio presentano una forma arrotondata e un volume nettamente maggiore rispetto ai precipitati di fase χ.
Di conseguenza, nonostante i precipitati indicati come fase σ siano meno numerosi rispetto a quelli della fase χ, la frazione volumetrica di fase σ equivale sin dai primi stadi quella di fase χ.
Nella fig.6, relativa al trattamento a 900°C per 25', sono particolarmente visibili degli estesi precipitati grigi di σ, circondati dalla matrice ferritico-austenitica, contenenti piccoli residui di precipitati più luminosi di χ, la quale a 900°C è più instabile rispetto alla σ.
Infatti, come già evidenziato in recenti studi sull'acciaio 2205 [1][7], a 900°C la fase metastabile χ, formata nello stadio iniziale del trattamento termico, si trasforma in fase σ a seguito di un prolungato tempo di trattamento isotermo. Questi studi hanno confermato che la trasformazione di χ in σ è un processo graduale, durante il quale la composizione degli intermetallici varia tra le due composizioni limite. È stato notato che un trattamento isotermo a 900°C per alcune ore conduce ad una completa trasformazione, alla fine della quale è rilevabile esclusivamente fase σ [1]. Queste considerazioni e le micrografie SEM effettuate inducono ad ipotizzare che i precipitati indicati come fase χ possano essere siti preferenziali per la precipitazione di fase σ, la quale nello svilupparsi ingloba i precipitati metastabili di χ; la composizione evolve poiché gli elementi caratteristici sono ridistribuiti, secondo le appropriate proporzioni, nell'intera massa del precipitato. A 900°C la trasformazione è favorita per la maggiore velocità di diffusione degli atomi e per la possibilità di riassestamento strutturale che porta dal reticolo cubico della fase χ a quello tetragonale della fase σ.
La determinazione quantitativa della quantità totale ($\sigma + \chi$) di fasi precipitate, effettuata tramite analisi d'immagine sulle micrografie SEM-BSE a 1000X, ha consentito di ottenere risultati attendibili solo per le temperature di 850 e 900°C, i valori delle percentuali di fase così misurati sono riportati in fig.7.
L'analisi d'immagine sulle micrografie relative ai provini trattati a 780°C non consente di ottenere dati quantitativamente affidabili, ma fornisce solo indicazioni qualitative di percentuali volumetriche inferiori a 0.3 % per tempi di trattamento superiori ai 30'.

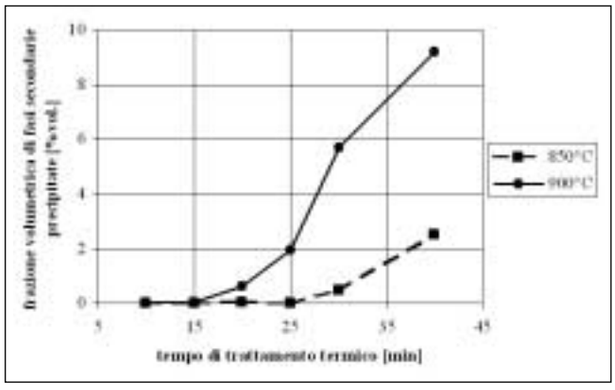

Fig. 7 – Fraz. volum. delle fasi secondarie precipitate durante il trattamento termico a 850 e 900°C. L'analisi è stata effettuata su micrografie SEM.

Fig. 7 – Sec. phase % vs. time (SEM-BSE and IA).

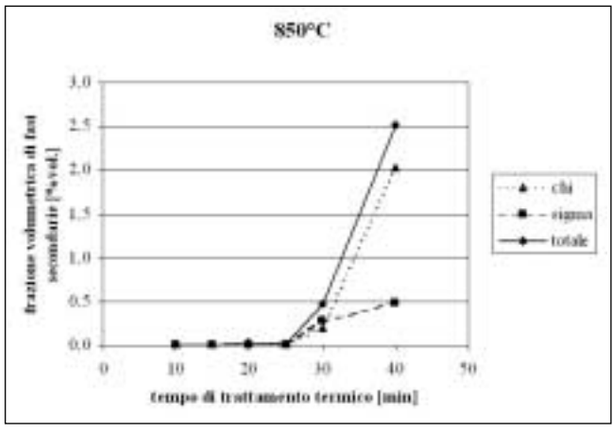

Fig. 8 – Fraz. vol. delle fasi secondarie (850°C). L'analisi è stata effettuata su micrografie SEM.

Fig. 8 – Sec. phase % vs. time (SEM-BSE and IA).

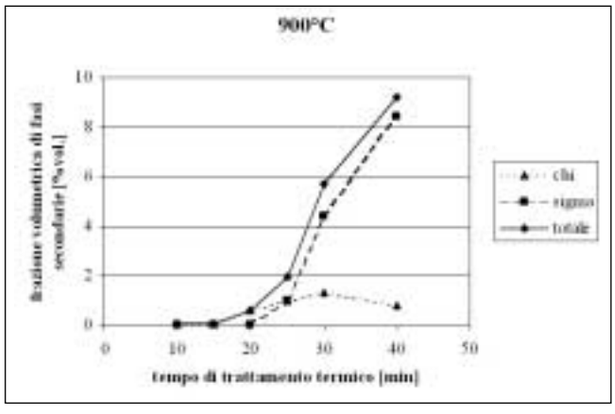

Fig. 9 – Fraz. volum. delle fasi secondarie (900°C). L'analisi è stata effettuata su micrografie SEM.

Fig. 9 – Sec. phase % vs. time (SEM-BSE and IA).

I grafici di fig.7 indicano che la precipitazione aumenta con il tempo per entrambe le temperature, con velocità maggiore a 900°C.
La diversa composizione di χ e σ ha consentito inoltre di misurarne separatamente le frazioni volumetriche nei campioni trattati a 850 e 900°C. I risultati sono riportati in fig.8 e 9.
A 850°C (fig.8) le percentuali di entrambe le fasi hanno andamento crescente, i primi precipitati, costituiti da particelle finissime di χ distribuite a bordo grano e simili a quanto evidenziato a 780°C, compaiono, infatti, dopo 10' ma sono valutabili quantitativamente solo dopo 20 minuti di trattamento. Per tempi di 30 e 40' si nota, per entrambe le fasi, un incremento sia della velocità di formazione sia delle frazioni volumetriche. A questa temperatura la cinetica di formazione della fase χ è favorita rispetto a quella di σ. Dopo 30' le frazioni di χ e σ sono circa uguali, mentre dopo 40' la fase σ è circa un quinto all'intera frazione volumetrica.
Il trattamento a 900°C (fig.9) indica cinetiche di formazione diverse, si ha, infatti, che la percentuale di σ aumenta con il tempo, mentre la percentuale di χ dopo 30' diminuisce. In questo punto si ha che la percentuale di σ è circa il triplo di quella di χ, mentre a 40' la fase σ rappresenta circa i nove decimi del totale.
La struttura e la morfologia delle due fasi sono ben evidenziate nelle micrografie ottenute al SEM dopo attacco metallografico. Nelle fig.10 e 11 sono riportate le micrografie SEM dei campioni trattati a 780°C per 40' e a 900°C per 30'. Si notano i primi precipitati di χ (fig.10) e la coesistenza di χ e σ (fig.11).
La microanalisi EDS ha consentito di determinare la composizione delle due fasi. I valori medi di tali composizioni, riportati in tab. 3, sono abbastanza in accordo con dati pubblicati di recente [8] e relativi a fasi χ e σ precipitate in un 2205 dopo trattamento isotermo. Mo e Cr sono stabilizzatori della ferrite, dove si trovano in maggior percentuale. Il coefficiente di diffusione del Mo è più alto di quello del Cr e del

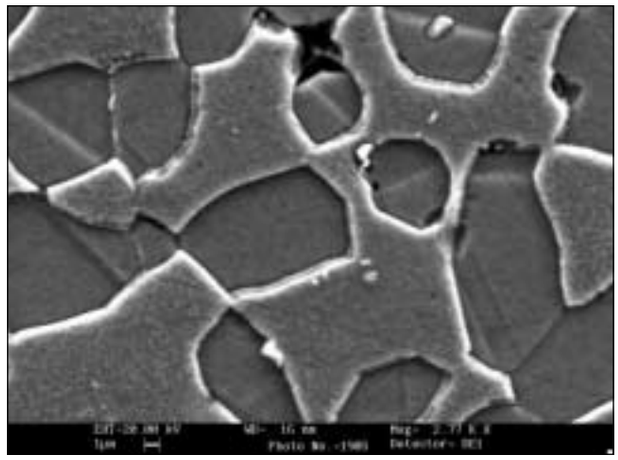

Fig. 10 – SEM-SE, 780°C , 40'.

Fig. 10 – SEM-SE, 780°C , 40'.

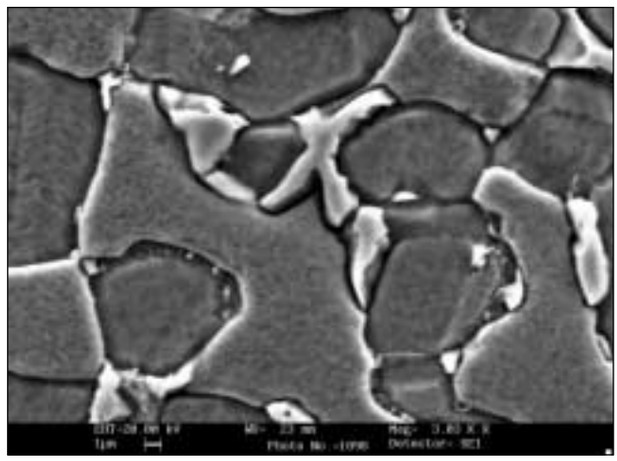

Fig. 11 – SEM-SE, 900°C , 30'.

Fig. 11 – SEM-SE, 900°C , 30'.

	χ	σ
Mo	11.6+-2.0	7.8+-1.5
Cr	24.5+-0.9	27.0+-1.7
Ni	3.3+-0.3	3.4+-0.3

Tabella 3 – Composizione chimica media (EDS) delle fasi σ e χ.

Table 3 – Chemical composition of χ and σ (EDS).

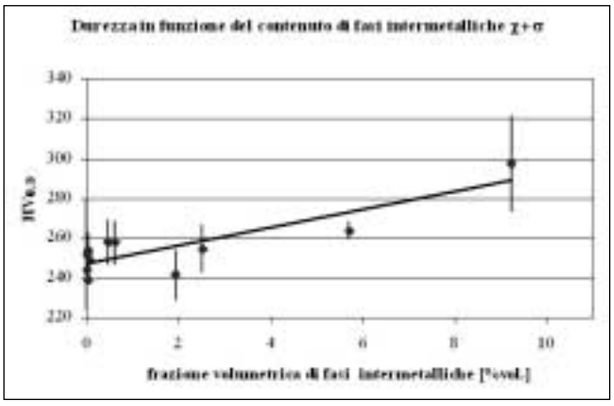

Fig. 12 – Durezza $HV_{0.3}$ su fraz. volum. di σ+χ. L'analisi è stata effettuata su micrografie SEM.

Fig. 12 – $HV_{0.3}$ vs sec. phases (σ+χ) % (SEM-BSE).

Ni, e per i tre elementi il coefficiente di diffusione è più elevato nella ferrite che nell'austenite [8]; questo giustifica la formazione delle fasi a bordo grano e il loro accrescimento all'interno del grano ferritico.

Misure di durezza

Il grafico di fig.12 riporta i valori di durezza in funzione della percentuale di fase secondaria. Si nota che frazioni volumetriche di fasi secondarie inferiori al 3% non hanno effetto sulla durezza, mentre per valori superiori la durezza cresce leggermente all'aumentare della percentuale di fase secondaria. Questi risultati confermano che la durezza, pur fornendo indicazioni qualitative sull'effetto indurente delle fasi secondarie, non è il parametro più sensibile per evidenziarne bassi tenori, come indicato da Chen [7] e J. O. Nilsson [9].

CONCLUSIONI

Lo studio della precipitazione di fasi secondarie nell'acciaio duplex 22Cr5Ni3Mo dopo trattamento isotermo a 780, 850 e 900°C ha evidenziato che:

- a 780°C per tempi di trattamento inferiori a 40' si ha sola precipitazione di fase χ;
- a 850 e 900°C si ha precipitazione di fase χ dopo 10-15' di trattamento e di fase σ dopo 20-25';
- per tutte le temperature all'aumentare del tempo la quantità totale aumenta;
- a 850°C aumentano le percentuali di entrambe;
- a 900°C aumenta la percentuale di σ e diminuisce quella di χ, indicando una trasformazione della fase metastabile χ in σ;
- la durezza non è un parametro adatto per evidenziare bassi tenori (< 3-4%) di fasi precipitate.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano le Acciaierie Valbruna per aver gentilmente fornito il materiale.

BIBLIOGRAFIA

[1] L. Karlsson, L. Bengtsson, U. Rolander, S. Pak. "The kinetics of intermetallic phase formation in Duplex stainless weld metals and their influence on mechanical properties". Conference Proc. Application stainless steel 92, The institute of Metals, Stockholm, Sweden.,1992, 335-344.

[2] T. H. Chen, J. R. Yang. "Effects of solution treatment and continuous cooling on σ-phase precipitation in a 2205 Duplex stainless steel". Material Science and Engineering, 2001,A311,28-41.

[3] J. O. Nilsson, A. Wilson. "Influence of isothermal phase transformation on toughness and pitting corrosion of super Duplex stainless steel SAF 2507". Material Science and Technology, 1993,9,545-554,.

[4] Nilsson J. O., "Super Duplex Stainless Steel", Material. Science. and Technology , 1992, 8, 685-700

[5] Charles, "Super duplex stainless steels: structure and properties", Duplex Stainless Steels '91, 1991,Vol.1, 1991, 3-48

[6] Jan-Olof Nilsson. "The physical metallurgy of Duplex stainless steels" Stainless Steel World 97- 5th World Conference, 1997,1,73-82, KCI Publishing.

[7] T. H. Chen, K. L. Weng, J. R. Yang. "The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 Duplex stainless steel". Material Science and Engineering, 2002, A338, 259-270,.

[8] Duprez L., Cooman B. C., Akdut N., "Microstructural changes in Duplex Stainless Steel During Isothermal Annealing" proc of Duplex 2000", AIM,Milano, 2000, 355-366.

[9] Nilsson J.O., Kangas P., Karlsson T. and A.Wilson, "Mechanical properties , microstructural stability and kinetics of σ-phase formation in 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N superduplex stainless steel", Metallurgical and materials Transactions A, 2000,31A,35-45.

ABSTRACT

PRECIPITATION OF SECONDARY PHASES OF 2205 DUPLEX STAINLESS STEEL AFTER ISOTHERMAL TREATING

KEYWORDS: stainless steel, intermetallics, heat treatments, electron microscopy

A duplex stainless steel (DSS) containing nominally 22Cr, 5Ni, 3.2Mo and 1.5Mn has been investigated for secondary phases precipitation, after ageing at 780, 850 and 900°C. SEM-BSE have been used to quantify ferrite, austenite and secondary phases. The chemical composition of the phases has been determined by means of EDS. As the holding time increases, and whatever the temperatures, the amount of secondary phases increases. χ phase precipitates for shorter times than σ [7] (at slightly lower temperatures) and has shown to be a metastable phase, probably acting as a precursor of σ phase. Small particles of χ phase were detected at 780 °C after 30' (fig.10), but phase quantification by image analysis was impossible. At 850°C the amount of secondary phase increases with time and the first phase to precipitate at austenite-ferrite grain boundary is χ phase (fig.2). The hardness data indicate that hardness is not a sensitive parameter to low amounts of secondary phases. In another paper Charpy Impact Test results will be presented.