

Metallurgia fisica degli acciai inossidabili duplex

E. Ramous

Gli acciai inossidabili duplex (DSS) sono caratterizzati da una microstruttura bifasica, costituita di ferrite α ed austenite γ , che normalmente dovrebbero essere presenti in percentuali volumetriche approssimativamente uguali. Ciò consente di ottenere acciai con caratteristiche, per certi aspetti, migliori di quelle degli inossidabili tradizionali, che però sono strettamente condizionate e legate alla presenza di questa particolare microstruttura.

La conoscenza della metallurgia fisica di tali leghe, delle cinetiche di precipitazione di fasi indesiderate e delle variabili che su esse intervengono è dunque fondamentale per il loro corretto utilizzo e per il raggiungimento delle caratteristiche ottimali.

Parole chiave: Acciai inox, intermetallici, trattamenti termici, metallurgia fisica, rassegna

INTRODUZIONE: GLI ACCIAI DUPLEX

Gli acciai duplex erano commercialmente disponibili già a partire dagli anni '30, ma il loro impiego si è diffuso molto più recentemente, quando i più moderni processi di produzione degli acciai ad elevato contenuto di cromo, nei convertitori AOD, VOD e simili, hanno consentito di migliorare notevolmente sia il controllo del processo di fabbricazione, sia la qualità e la riproducibilità delle caratteristiche degli acciai prodotti.

Attualmente sono disponibili numerosi tipi di acciai duplex, che possono essere classificati e raggruppati in base alla composizione chimica. Per ogni acciaio si riporta di solito anche il corrispondente valore di resistenza a corrosione puntiforme, PRE (pitting resistance equivalent), che è un parametro che tiene conto del contributo di cromo, molibdeno e recentemente, azoto, alla resistenza a corrosione localizzata. Non bisogna dimenticare che il PRE è solo un indice macroscopico; infatti non è in grado di valutare eventuali disomogeneità microstrutturali, come ad esempio una non uniforme distribuzione degli elementi in lega all'interno delle due fasi. L'espressione più usata per calcolare del PRE è:

$$PRE_N = Cr(\%) + 3.3 Mo(\%) + k \cdot N(\%)$$

dove k è una costante che varia tra 10 e 30; un valore largamente utilizzato è 16. Quando si tiene conto anche del contributo del tungsteno, si utilizza invece l'espressione:

$$PRE_W = Cr(\%) + 3.3[Mo(\%) + 0.5W(\%)] + k \cdot N(\%)$$

In base alla composizione ed ai corrispondenti valori del PRE, gli acciai inossidabili duplex possono essere classificati in tre grossi gruppi:

- 1) duplex "comuni", con composizione tipica 22%Cr-5%Ni-3%Mo-0.17%N; si possono considerare lo standard di riferimento degli acciai inossidabili duplex e la loro resistenza alla corrosione è intermedia tra quella dell'austenitico AISI 316 e i super austenitici al 5-6% di molibdeno; il valore del PRE è di circa 35;
- 2) super duplex (SDSS), tipicamente 25%Cr-6.8%Ni-3.7%Mo-0.27%N; la loro resistenza alla corrosione, con PRE compreso fra 35 e 39, è equivalente a quella dei super austenitici. Sono indicati per impieghi in ambienti fortemente aggressivi anche in presenza di elevate sollecitazioni meccaniche;

- 3) duplex "economici", tipicamente 23%Cr-4%Ni-0.10N; sono gli acciai duplex di minor costo, senza molibdeno, con PRE \approx 25. Possono essere impiegati in sostituzione degli austenitici tipo AISI 304.

Caratteristiche generali degli acciai duplex

Gli acciai inossidabili duplex offrono un'interessante combinazione di proprietà meccaniche, fisiche e di resistenza alla corrosione in un intervallo di temperature abbastanza ampio, compreso tra -50 e 250°C [1-3, 7]

L'unione nella microstruttura dell'austenite con la ferrite, in parti all'incirca uguali, porta, in generale, al miglioramento di alcune proprietà, come la resistenza alla corrosione intergranulare e la stessa resistenza meccanica, rispetto agli inossidabili tradizionali. Le principali caratteristiche che contraddistinguono i DSS sono:

- Ottima resistenza alla corrosione localizzata (pitting);
- Insensibilità quasi completa alla corrosione intercristallina;
- Buona resistenza alla corrosione sotto tensione (stress corrosion);
- Resistenza alla corrosione in ambienti particolarmente aggressivi (acqua di mare, acidi...)
- Elevata resistenza meccanica, in termini di limite di scostamento dalla proporzionalità, $R_{p0.2}$;
- Buona tenacità fino a circa -50°C;
- Basso coefficiente di dilatazione termica;
- Costo competitivo con gli acciai austenitici;
- Vantaggiosi aspetti economici nei riguardi del costo del ciclo di vita "LCC" (Life Cycle Cost) dell'intero manufatto;
- Biocompatibilità.

Questo insieme di caratteristiche ha esteso l'impiego di questi acciai in vari settori, naturalmente dove sono richieste una particolare resistenza ad ambienti aggressivi unita ad una buona resistenza meccanica: quindi nell'industria chimica e petrolchimica, negli impianti off-shore, nell'alimentare, nell'energetica, nei trasporti, ecc.

Non bisogna però dimenticare che le caratteristiche tecnologiche dei duplex dipendono direttamente dalla loro struttura, quindi il loro raggiungimento è subordinato all'ottenimento di una precisa composizione chimica ed al mantenimento di una ben bilanciata struttura austeno-ferritica tramite opportuni trattamenti termici.

La conoscenza della metallurgia fisica di tali leghe, delle cinetiche di precipitazione di fasi indesiderate e delle variabili che su esse intervengono è dunque fondamentale per il loro corretto utilizzo e per il raggiungimento delle caratteristiche ottimali [4].

Emilio Ramous
DIMEG - Università di Padova

Memoria presentata alla giornata di studio "Acciai Inossidabili Duplex",
Milano 19 marzo 2003

La struttura bifasica di questa famiglia di acciai ne è da un lato la chiave del successo, ma al tempo stesso li rende intrinsecamente sensibili alle trasformazioni di fase con formazione di fasi dannose, e questo può condurre alla netta diminuzione della tenacità e/o della resistenza alla corrosione. E' pertanto di fondamentale importanza definire i parametri che condizionano ed influenzano tali trasformazioni al fine di evitare durante il ciclo produttivo, la lavorazione o ancor peggio in esercizio, la formazione di fasi infragilenti o comunque dannose che potrebbero compromettere irrimediabilmente le proprietà della lega.

IL CONTROLLO DELLA MICROSTRUTTURA

In leghe a struttura complessa come gli acciai duplex, il controllo della microstruttura è essenziale: naturalmente la struttura dipende essenzialmente dalla composizione e dai trattamenti termici. Anche se in pratica neanche i duplex, come del resto quasi tutti gli acciai, vengono impiegati con la loro struttura d' equilibrio, tale struttura, che è quella indicata e descritta dai classici diagrammi di stato, costituisce un riferimento essenziale per stabilire sia le condizioni di lavorazione e di trattamento per ottenere la struttura ottimale, sia per stabilire le condizioni limite di impiego.

Purtroppo la composizione dei duplex comprende almeno sei o sette elementi importanti, ed è quindi troppo complessa per poter essere descritta con i diagrammi di stato usuali. Bisogna perciò ricorrere a dei diagrammi semplificati, come i diagrammi pseudobinari o a sezioni del ternario Fe-Cr-Ni, come indicato ad esempio nella fig. 1. Gli inconvenienti sono sia la limitata affidabilità, perché si è costretti ad approssimare la composizione a pochi componenti, sia la necessità di avere dati sperimentali molto numerosi. Per questi motivi più recentemente si è fatto ricorso a diagrammi di stato, generalmente sempre pseudobinari, ma ottenuti mediante programmi di calcolo, che riescono a determinare tipo e quantità delle fasi presenti attraverso la determinazione dei minimi dell' energia libera nelle varie condizioni. E' così possibile tracciare rapidamente diagrammi per un esteso campo di composizioni: un esempio che si riferisce agli acciai superduplex, è riportato nella fig. 2.

Pur con tutte le loro limitazioni, questi diagrammi forniscono importanti informazioni sulle microstrutture dei duplex e sulla loro evoluzione, al variare della temperatura. Ad esempio, dalle fig. 1 e 2, si ricava tra l' altro che negli acciai duplex:

- la solidificazione porta inizialmente alla formazione di ferrite, e solo successivamente, con la scomparsa del liquido si ha la formazione di aliquote di ferrite;
- la struttura mista ferrite/austenite è stabile solo in un certo intervallo di temperatura, e il rapporto fra le due fasi è anch' esso funzione della temperatura;
- a temperature più basse, compare anche la fase sigma, che è una fase stabile, di equilibrio, e si forma sostituendo gradatamente la ferrite.

E' anche evidente che, per i vari tipi di duplex, la struttura mista con percentuali equivalenti di ferrite ed austenite, non corrisponde alla struttura di equilibrio a temperatura ambiente, e può essere ottenuta solo con opportuni trattamenti termici: e le condizioni di trattamento possono essere individuate proprio da questi diagrammi di stato.

Gli stessi diagrammi già descritti indicano anche che le principali fasi costituenti, ferrite ed austenite, hanno composizioni diverse e quindi diverse caratteristiche come PRE_N e come resistenza alla corrosione. La composizione delle due fasi varia al variare della temperatura e del loro rapporto: in generale cromo, molibdeno e tungsteno si concentrano di preferenza nella ferrite, mentre nichel e manganese nell' austenite.

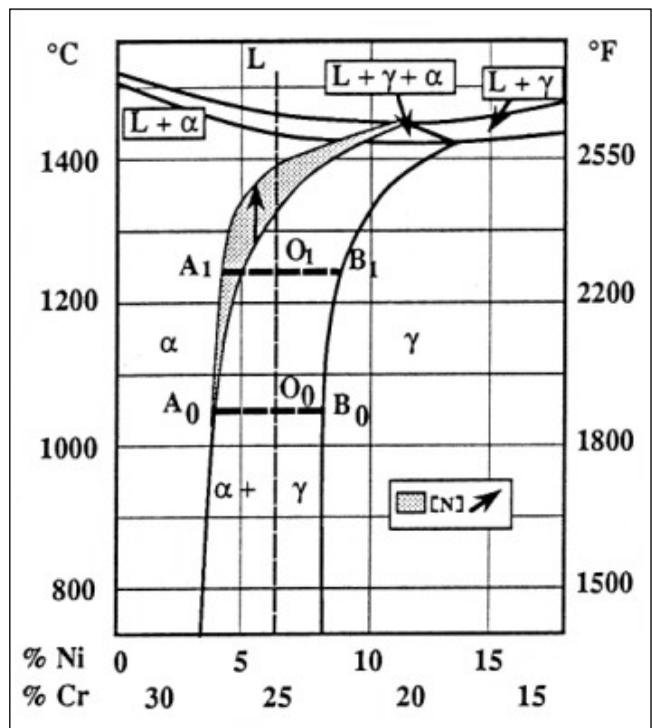


Fig. 1 - Diagramma di stato pseudobinario Fe-Cr-Ni.

Fig. 1 - Pseudobinary phase-diagram Cr-Ni-68Fe.

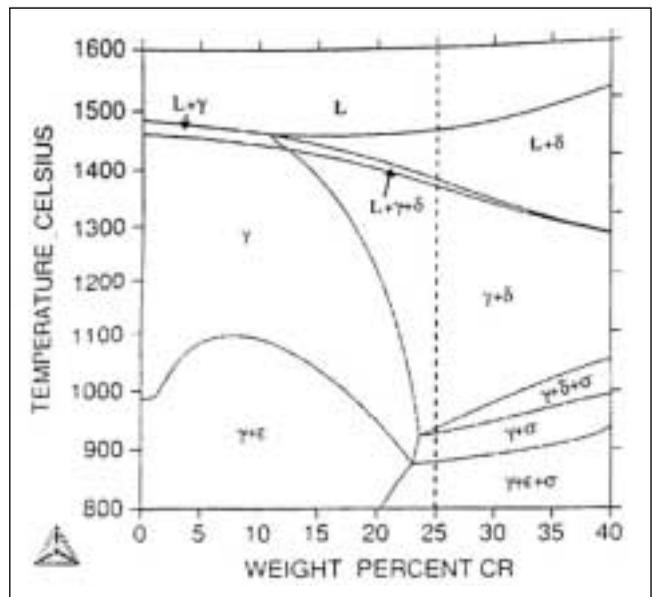


Fig. 2 - Diagramma di stato calcolato col software ThermoCalc per un intervallo di composizione tipico degli acciai superduplex.

Fig. 2 - Computer calculated phase-diagram by Thermo-Calc software, for the range of composition of superduplex steels.

LE FASI SECONDARIE

Ferrite ed austenite, anche per la loro diversa composizione, hanno anche un diverso comportamento per quanto riguarda la formazione delle cosiddette "fasi secondarie". Vengono così indicate numerose altre fasi, soprattutto fasi intermetalliche, ma anche carburi ed azoturi, che hanno importanza soprattutto per i loro effetti generalmente negativi, su alcune caratteristiche tecnologiche dei acciai duplex, e in particolare sulla resistenza alla corrosione e sulla tenacità. Nella tabella 1 sono elencate le principale fasi secondarie individuate nei duplex e gli intervalli di temperatura di precipitazione. Gli effetti negativi dei carburi sono ben noti ed analoghi a

Tabella 1 – Tipi e composizione di alcuni acciai duplex.

Table 1 – Chemical composition of common wrought duplex stainless steels.

UNS N				CR	NI	MO	N	ALTRI	PREN
UNS S39230	UNS S32304	SAF 2304	Sandvik	23	4	0,2	0,1		25
	WNr 1.4362	UR 35N	Cr. Loire	"	"	"	"		"
UNS S39209	UNS S31803	UR 45N	Cr. Loire	22	5,3	3	0,16		35
	WNr 1.4462	SAF 2205	Sandvik	"	"	"	"		"
	NFA 36209	FALC 223	Krupp Stahl	"	"	"	"		"
	Z3CN2209AZ	AF22	DMV	"	"	"	"		"
UNS S39226	UNS S31260	NAR DP3		25	6,5	3	0,16	0,5Cu0,3W	38
UNS S39255	Z3CNDU2507 AZ	Ferralum225	Langley	25	7	3	0,2	1,8Cu	38
	UNS S32550	UR 52N	Cr. Loire	25	6	3	0,2		38
		A 905	IEWW	26	3,7	2,3	0,34	6Mn	39
UNS S39276	UNS S32760	ZERON 100	Weir	25	7	3,6	0,25	0,7Cu0,7W	41
UNS S39255	UNS S32550	UR 52N+	Cr. Loire	25	6	3,8	0,26	1,5Cu	42
UNS S39275	UNS S32750	SAF 2507	Sandvik	25	7	3,6	0,27		42

Tabella 2 – Fasi secondarie osservate negli acciai duplex.

Table 2 – Secondary phases observed in duplex and superduplex stainless steels.

Carburi	M23C6 (600-950°C) M7C3 (950-1050°C)
Nitruri	Cr2N, CrN (700-900°C)
Fasi intermetalliche	σ Fe-Cr-Mo (600-1000°C) χ Fe-Cr-Mo (700-900°C) G, R, π (500-700°C)
Austenite secondaria	γ 2 (<900°C)
"Fragilità a 475°C"	α' (<600°C)
Altre fasi	ϵ - Cu

quelli che si verificano anche negli altri tipi di acciai inossidabili. Tuttavia il basso contenuto di carbonio dei duplex, mediamente attorno allo 0,03%, la più frequente formazione di altre fasi intermetalliche che coinvolgono i principali elementi formatori di carburi, come il cromo e il molibdeno, e la presenza in lega dell' azoto, limitano alquanto la precipitazione dei carburi e quindi i conseguenti effetti negativi di sensibilizzazione alla corrosione localizzata. Il buon comportamento dei duplex nei confronti di questo tipo di corrosione, che costituisce proprio una delle loro caratteristiche peculiari, deriva proprio dalla scarsa e limitata precipitazione dei carburi.

Invece nei duplex purtroppo è più frequente la formazione di altre fasi intermetalliche, delle quali la sigma è certamente la più importante. Si è già visto che la sigma non è un'anomalia strutturale, né la conseguenza di errori o imperfezioni nel ciclo di lavorazione. Praticamente in tutti i duplex la sigma è una fase "normale", cioè "di equilibrio", che, al di sotto di una certa temperatura, si forma per decomposizione della ferrite, secondo la sequenza: ferrite ---> sigma + austenite. In realtà in molti casi la sequenza di trasformazione è più complessa e coinvolge la formazione di altre fasi intermedie, come la fase χ , i carburi, ecc. Ciò porta spesso a valutare e considerare come "fase sigma" un insieme di composti intermetallici diversi, difficilmente distinguibili al microscopio ottico, che in realtà sono costituiti solo in parte da fase σ . L'individuazione e la quantificazione dei vari precipitati ha un'importanza relativa dal punto di vista applicativo, perché tutti hanno praticamente gli stessi effetti negativi sulle caratteristiche del materiale. L'analisi dettagliata dei precipitati ha tuttavia una certa importanza sia per comprendere i reali meccanismi di precipitazione, sia perché questi precipitati intermedi determinano le sequenze e quindi le cinetiche e i tempi di precipitazione della σ , al variare della temperatura.

Struttura e caratteristiche delle fasi sigma o TCP (topologically close packed) sono ben note: in particolare quelle della

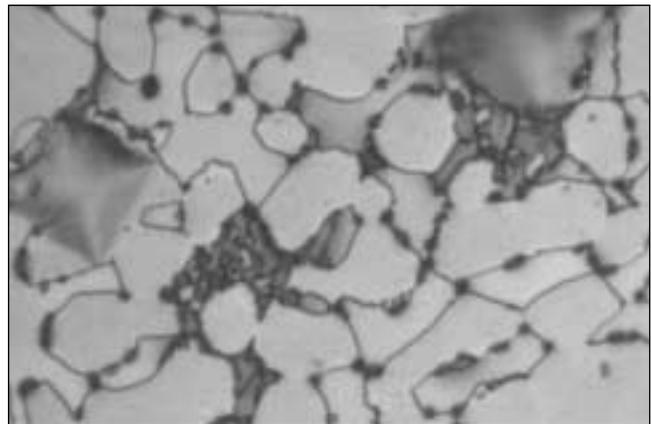


Fig. 3a – Fase sigma al bordo ferrite/austenite (micr. ottico).

Fig. 3a – Sigma phase at the ferrite-austenite grain boundary (l.m.).

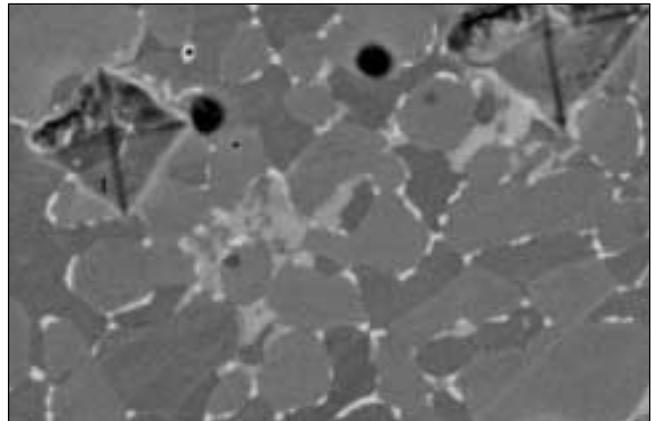


Fig. 3b – Fase σ e χ al bordo ferrite/austenite (SEM).

Fig. 3b – Sigma and chi phases at the ferrite-austenite grain boundary (SEM).

sigma a base Fe-Cr che si forma negli acciai inossidabili e nei duplex. Stabilità e velocità di formazione della σ aumentano con l' aumentare del contenuto in cromo e molibdeno. L' effetto non è compensato dall' eventuale aumento del nichel, perché questo provoca una diminuzione dell' aliquota di ferrite nella lega, e quindi la presenza di una ferrite più arricchita in cromo e molibdeno: ciò facilita ed accelera la formazione della fase σ .

Per evitare la formazione della sigma è essenziale il trattamento di solubilizzazione ad alta temperatura, seguito da un raffreddamento abbastanza rapido per evitare di incrociare le curve di trasformazione. E' importante anche la scelta della temperatura di solubilizzazione, perché ad alta temperatura aumenta l' aliquota di ferrite, che quindi risulta meno ric-

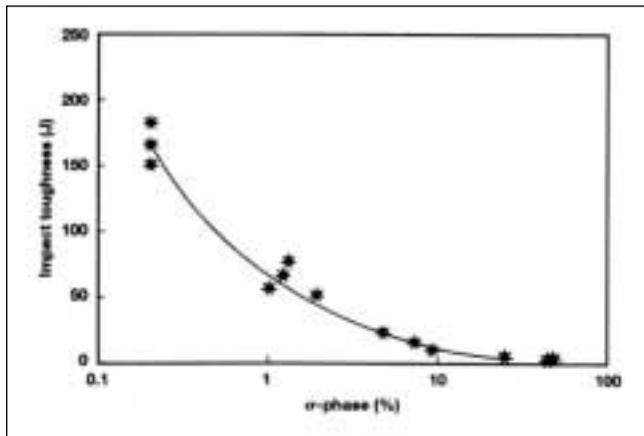


Fig. 4 - Diminuzione dei valori della resilienza provocata dalla precipitazione della fase σ .

Fig. 4 - Influence of sigma phase content on toughness.

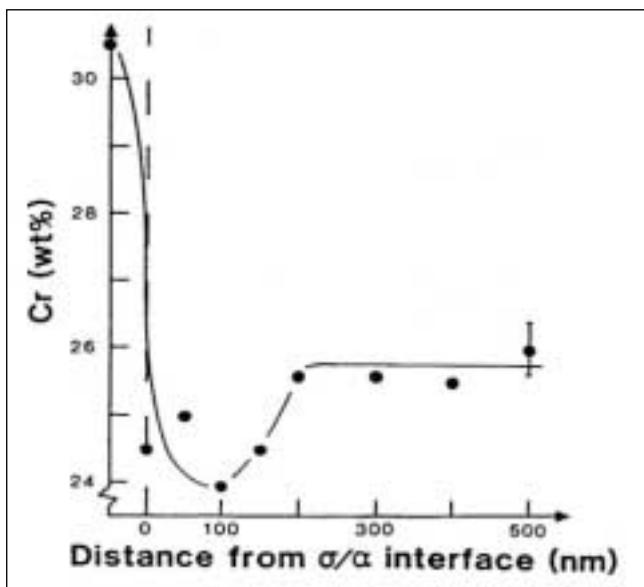


Fig. 5 - Impoverimento in cromo della ferrite al bordo ferrite/sigma.

Fig. 5 - Chromium depletion of ferrite at the boundary with the sigma phase.

ca in cromo e molibdeno, e quindi diventa meno sensibile alla formazione della sigma.

La formazione della fase σ

La trasformazione della ferrite nell'intervallo tipico di formazione della fase σ è stata ampiamente studiata, perché è essenziale per le applicazioni e per stabilire l'intervallo delle temperature di esercizio accettabili per l'acciaio, evitando fenomeni di fragilizzazione. La maggior parte degli studi sono stati svolti sugli acciai superduplex, che sono i più soggetti alla formazione di fasi secondarie [5-6].

La formazione della σ è molto simile ad una decomposizione eutettoide, e può essere schematizzata con la espressione ferrite \rightarrow sigma + austenite, questa austenite viene spesso indicata come γ_3 . La trasformazione della ferrite si attua secondo questo meccanismo perché l'accrescimento della fase σ provoca un impoverimento in cromo e molibdeno, e un arricchimento in nichel della ferrite circostante che diventa quindi instabile e si trasforma in austenite. Contemporaneamente la formazione di questa austenite induce un arricchimento in cromo e molibdeno della ferrite adiacente, che quindi diventa sito più adatto alla trasformazione in sigma:

ed il meccanismo si ripete dando luogo alla formazione di zone alternate di austenite e sigma. Questo meccanismo giustifica anche la formazione preferenziale della sigma al bordo ferrite/austenite. Invece molto più raramente se ne osserva la precipitazione all'interno della ferrite, che pure è arricchita in elementi formatori di sigma, come il cromo e il molibdeno.

Altre fasi intermetalliche

La fase χ è un altro intermetallico, che contiene circa il doppio di molibdeno rispetto alla σ . Si forma in un intervallo di temperatura simile a quello della sigma, ma solo alle temperature più elevate, con tempi di precipitazione più brevi: spesso sembra essere una fase intermedia, quasi un precursore della sigma. Molto spesso la fase χ viene confusa ed assimilata alla fase σ ; ma per le sue modalità di precipitazione prima della stessa fase σ , ha importanza soprattutto quando pur essendo la quantità di fasi intermetalliche ancora molto ridotta, è già in grado di provocare drastiche riduzioni della tenacità, con un meccanismo che non è stato ancora ben individuato.

Più che altre fasi intermetalliche pur presenti, ma di secondaria importanza come le fasi G, R, π , ecc., è da ricordare che anche nella ferrite dei duplex per mantenimenti prolungati a temperature di 400-475°C si può verificare la decomposizione spinodale: $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$, che è una trasformazione tipica degli acciai ferritici al cromo, detta anche "infragilimento a 475°C". Questa trasformazione provoca una diminuzione della tenacità ed un aumento della durezza e può verificarsi per mantenimenti prolungati, superiori alle 1000 ore, anche a temperature di circa 300°C. Ciò naturalmente comporta una limitazione nelle temperature massime di esercizio, che devono essere tali da evitare questo tipo di infragilimento.

Effetti delle fasi secondarie

La possibilità della formazione di fasi intermetalliche dannose, che è forse il principale difetto degli acciai duplex, pone una serie di limitazioni agli impieghi e alle stesse condizioni di lavorazione di questi acciai [8-10]. In particolare:

- la decomposizione spinodale $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$ per mantenimenti prolungati in temperatura, di fatto ne determina la temperatura massima di esercizio;
- la formazione delle fasi χ e σ , a causa degli effetti infragilienti sia ad alta che a bassa temperatura, condiziona invece la temperatura minima per le lavorazioni per deformazione plastica a caldo e naturalmente per i trattamenti di solubilizzazione (980-1050°C);
- σ e χ provocano sensibili riduzioni delle caratteristiche meccaniche a temperatura ambiente: non tanto del carico massimo e dello snervamento, ma dell'allungamento e della resilienza, cioè della tenacità, vedi fig. 4;
- inoltre la presenza della σ fa diminuire la resistenza alla corrosione localizzata, per l'impoverimento in cromo delle zone circostanti i precipitati di σ , vedi fig. 5.

Questi ultimi effetti, anche se non lo giustificano pienamente, inducono spesso a formulare per questi acciai specifiche di accettazione molto drastiche, espresse da richieste come "esente da sigma" o "free from intermetallic phases". Su questo è quasi ovvio rilevare che sarebbe forse più corretto fissare un sia pur bassissimo limite di presenza, invece di richiedere l'assoluta assenza, cosa che può diventare troppo facilmente oggetto di discussione. E' però vero e ripetutamente verificato che è sufficiente la presenza di bassissime aliquote, anche l'1%, di fasi intermetalliche, che non sempre sono fase σ , per far diminuire sensibilmente la resilienza. Ed è anche vero che l'assenza di fase σ non garantisce che questa non si possa formare se poi il componente dovrà essere impiegato a temperature troppo elevate, o se il mate-

riale non verrà saldato in modo non del tutto corretto. E viceversa, la presenza di piccole aliquote di σ , non sono inevitabilmente destinate ad aumentare pericolosamente, se il componente verrà usato a temperatura ambiente o a temperature non troppo elevate. E' indubbio che le fasi infragilenti possono costituire un pericolo e pongono dei limiti per le condizioni di esercizio, però è anche certo che le conoscenze su meccanismi, tempi e temperature di formazione sono ben adeguate per mantenere il fenomeno sotto controllo e consentono il corretto impiego anche questi acciai.

BIBLIOGRAFIA

[1] J.CHARLES - 1991 - Super duplex stainless steels. Duplex stainless steel '91. 1:3-48. Les editions de Phisique. Les Cedex Ulys, Paris
 [2] J.O.NILSSON - 1992 - Super duplex stainless steels. Materials science and technology. 8: 685-698 (1992)
 [3] J.CHARLES - 1997 - Why and where duplex stainless steels. Duplex stainless steels '97. 345-353. KCI publishing. Maastricht.
 [4] J.O.NILSSON - 1997 - The physical metallurgy of duplex stainless steels. Duplex stainless steels '97. 73-82.

KCI publishing. Maastricht.
 [5] O. SMUK, P. NENONEN - 2000 - Study of the mechanism of the secondary phase in super duplex stainless steel. 6th world duplex 2000. 395-404. AIM. Milano.
 [6] J.O. NILSSON, P. KANGAS, T. KARLSSON, A. WILSON - 2000 - Mechanical properties, microstructural stability and kinetics of s-phase formation in 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N superduplex stainless steel. Metal. Trans. 31A, 35-45 (2000)
 [7] S. BIRKS - 2000 - Success with duplex casting. Duplex America 2000 Conference. 415-423. KCI Publishing. Houston, Texas.
 [8] J.S. AHN, C.S. LEE, K.T. KIM, K.Y. KIM - 2000 - Effect of s-phase precipitation on the mechanical properties of duplex stainless steels. 6th World duplex 2000. 785-790. AIM. Milano
 [9] R.N. GUNN - 2000 - Reduction in fracture toughness due to intermetallic precipitates in duplex stainless steels. Duplex America 2000 conference. 299-314. Houston, Texas.
 [10] M. LILJAS G. GEMMEL - 2000 - Choice of specifications and desing codes for duplex stainless steel. Duplex America 2000 conference. 199-210. KCI publishing. Houston, Texas.

A B S T R A C T

PHYSICAL METALLURGY OF DUPLEX STAINLESS STEELS

KEYWORDS:

stainless steel, intermetallics, heat treatments, physical metallurgy, review

Duplex stainless steels (DSS) have a two phase microstructure, where ferrite and austenite should be present in approximately equal volume fractions. These particular microstructure allows to obtain interesting technological properties, in some extent better than that of other traditional stainless steels: higher mechanical properties, superior resistance to corrosion and lower price because of the nickel content lower than that of austenitic steels.

The DSS have been used since the 1930s, but become more commercially available in the last decades, when the modern refining process in the AOD and VOD converter became the current practice for high chromium steels production.

At now a number of different type of DSS are produced and available. Its corrosion resistance is commonly classified by

calculating the PREN number, according the empirical formula:

$$PRE_N = Cr(\%) + 3.3 Mo(\%) + k.N(\%)$$

On the basis of the composition, three different types of DSS can be identified :

- 1 – the common DSS, of the type: 22%Cr-5%Ni-3%Mo-0,17%N, PRE_N about 35, and corrosion resistance lying between AISI 316 and superaustenitic grades;
- 2 – the superduplex SDDSS: 25%Cr-6,8%Ni-3,7%Mo-0,27N, having PRE_N near and over 40, and corrosion resistance similar to the superaustenitic grades;
- 3 – low cost, molybdenum free DSS: 23%Cr-4%Ni-0,10%N, with PRE_N about 25, proving alternatives to AISI 304 and 316.

Microstructure

For multicomponent alloys, like the DSS, the microstructure control is essential. The required final microstructure is obtained, after work-hardening, by solution annealing and quenching, and ask for accurate control of both chemical compo-

sition and annealing temperature. Traditional binary phase diagrams of course cannot be useful to describe the ternary system Fe-Cr-Ni: therefore pseudobinary diagrams or ternary sections are preferred. More recently phase equilibria of such multicomponent alloys can be calculated by computer programs. These calculated diagrams offer sufficient indications on the microstructure modifications during solidification and heat treatments of these alloys, for instance:

- ferrite is the first phase to solidify and only at the end of solidification also the austenite appears;
- the duplex microstructure ferrite/austenite is stable only in a limited temperature range;
- at lower temperature the sigma phase appears, gradually replacing the ferrite.

Secondary phases

In the temperature range 300-1000°C a number of undesirable secondary phases may form in the DSS. The more important and well known are: the σ -phase, χ -phase, secondary austenite γ_2 , the carbides M₂₃C₆ and M₇C₃, R-phase, π -phase, the α' from the spinodal decomposition of the ferrite.

The carbides formation in the DSS is not of great significance as in the austenitic steels, being limited by the precipitation of other intermetallic phases and by the high nitrogen content.

Much more important are the TCP phases, and mainly the sigma phase, which is a stable constituent of the alloys at lowest temperatures. The sigma occurs from the ferrite decomposition to sigma and austenite, but often the transformation is more complicated involving other phases, like chi

and carbides. Chromium and molybdenum increase both the stability range and the precipitation rate of the sigma. To avoid this dangerous phase the high temperature annealing is essential, followed by a rapid quenching.

The χ -phase is an intermetallic, with a high molybdenum content. It is more stable at higher temperatures than the σ , with shorter precipitation times. Therefore often the χ is confused with the σ and appears as a metastable phase acting as a precursor of the σ , having similar dangerous effects on the properties.

Also important in the DSS is the ferrite spinodal decomposition, typical of the ferritic grades, known as the "475°C-embrittlement". This phenomenon occurs for times greater than 1000 h at about 300°C.

The main dangerous effect of secondary phases is the abrupt decrease of toughness. This induces some important limitations on possible conditions for the applications of the DSS:

- the spinodal decomposition determines the maximum temperature for long time exposures;
- the χ and σ formation reduce the toughness both at room and high temperature, and therefore determine the lowest temperature of plastic deformation operations;
- for room temperature applications the σ and χ have to be reduced to extremely low contents;
- the σ reduce also the corrosion resistance, by the chromium depletion at the sigma-ferrite boundaries.

Undoubtedly the dangerous secondary phases pose significant limitations on the DSS possible applications. However their formations and effects are well known and can be accurately controlled, allowing the satisfactory application of the DSS.