

Trattamenti di ricottura dell'acciaio inossidabile duplex 2205 dopo deformazione plastica

A.F. Miranda Pérez, I. Calliari, E. Ramous, M. Breda

Le buone caratteristiche meccaniche e le elevate proprietà di resistenza a corrosione spiegano il vasto utilizzo degli inossidabili duplex in ambito chimico, petrolchimico e strutturale i duplex sono, però soggetti a precipitazione di fasi secondarie, che ne degradano le proprietà, negli intervalli di temperatura 500-1000 °C. In questo lavoro si è analizzata l'influenza del trattamento isothermico nell'intervallo 850-900 °C sulle trasformazioni di fase per l'acciaio 2205 deformato a freddo.

La lega è stata sottoposta a deformazioni a freddo con una riduzione di spessore del 5%, 10%, 15%; in seguito a trattamenti termici presenta precipitazione di fasi deleterie χ e σ . Si è analizzata l'evoluzione della precipitazione in funzione del grado di deformazione e del tempo di trattamento, mediante microscopia ottica ed elettronica. Mediante software d'analisi d'immagine è stata realizzata la quantificazione delle fasi precipitate. I risultati ottenuti hanno rivelato che il materiale deformato a freddo è molto più sensibile alla precipitazione di fasi secondarie rispetto al materiale allo stato solubilizzato ed al conseguente infragilimento dopo brevi soste nell'intervallo di temperatura critico per la precipitazione.

Parole chiave:

acciaio inossidabile, deformazioni plastiche, trattamenti termici

INTRODUZIONE

Gli acciai inossidabili duplex sono tra i materiali più utilizzati nell'industria chimica e petrolchimica per la loro elevata resistenza alla corrosione e buone proprietà meccaniche.

Questi tipi d'acciai sono normalmente deformati a caldo, e successivamente solubilizzati per ottenere la corretta frazione di fase alfa e gamma e per portare in soluzione le eventuali fasi secondarie (σ), χ , γ_2 e nitruri) precipitate durante la permanenza nell'intervallo di temperatura di 600°-1000 °C, e che hanno effetti negativi soprattutto sulla tenacità. [1-3]. L'entità e la cinetica di tali precipitazioni sono determinate dalla composizione chimica, dalle frazioni di ferrite ed austenite e dalla storia termo-meccanica del materiale [4-6].

Il presente studio analizza l'influenza della deformazione a freddo sulle trasformazioni di fase per l'acciaio SAF 2205 sottoposto a trattamento isothermico nell'intervallo 850-900 °C, ritenuto critico per la precipitazione di fasi deleterie χ e σ .

MATERIALI E TRATTAMENTI

L'acciaio inossidabile 2205 è stato fornito allo stato solubilizzato a 1050 °C per 30 minuti, sotto forma di barra di sezione 10x30 mm la cui composizione chimica e proprietà meccaniche sono riportati nella seguente tabella 1.

Il materiale è stato sottoposto a deformazioni plastiche del 5-10-15%; successivamente si sono eseguiti i trattamenti termici a 850 e 900 °C e per tempi di permanenza di 5, 10 e 30 minuti, sia sui campioni deformati che sul materiale allo stato di fornitura. Per caratterizzare le microstrutture, i campioni sono stati sottoposti a tecniche standard di levigatura e lucidatura con successivo attacco sia chimico (Beraha) che elettrochimico (20% di

Deformazione a freddo [%]	Temperatura [°C]	Tempo [min]
(TQ8) 5 (A8) 10 (B8) 15 (C8)	850	10
(TQ9) 5 (A9) 10 (B9) 15 (C9)	900	5, 10, 30

Tab. 2 Deformazione plastica e trattamento isothermico.
Cold rolling and heat treatment parameters.

A.F. Miranda Pérez,
I. Calliari, E. Ramous,
M. Breda
Dipartimento di Processi
Chimici dell'Ingegneria,
Università di Padova,
Via Marzolo 9,
35131 Padova, Italy

C	N	Mn	Ni	Cr	Mo	Si	S	P	Fe
0.030	0.16	1.46	5.04	22.75	3.19	0.56	0.025	0.002	Balance
R0.2 [MPa]		R [Mpa]	E [GPa]	G [GPa]	A%	HB	Resilienza KV		
≥ 460		≥ 620	189	75	≥ 35	≤ 290	110		

TAB. 1 Composizione chimica e proprietà meccaniche del materiale base.
Chemical composition and mechanical properties of base material.

FIG. 1

Micrografie ottiche a 500x del materiale allo stato di fornitura dopo attacco Beraha: a) sezione trasversale; b) sezione longitudinale

Micrograph at 500x of the base material etched with Beraha; (a) longitudinal and (b) transversal section.

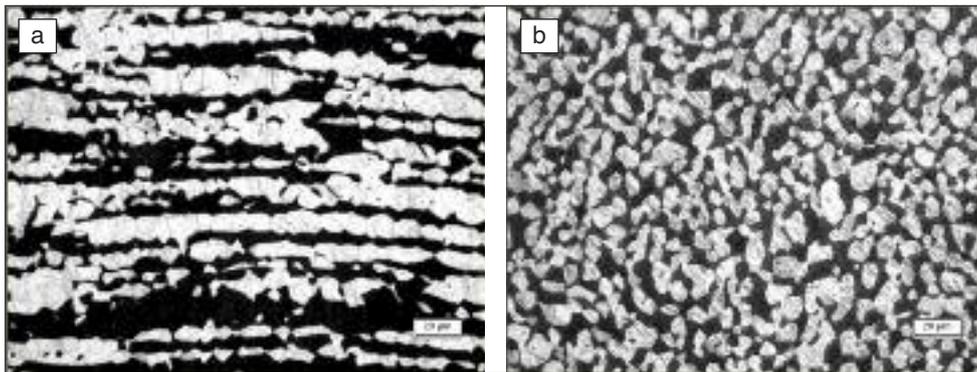


FIG. 2

Micrografie ottiche a 200x dei campioni deformati, tal quale e al 15%.

Micrograph at 200x of original sample and 15% size reduction.

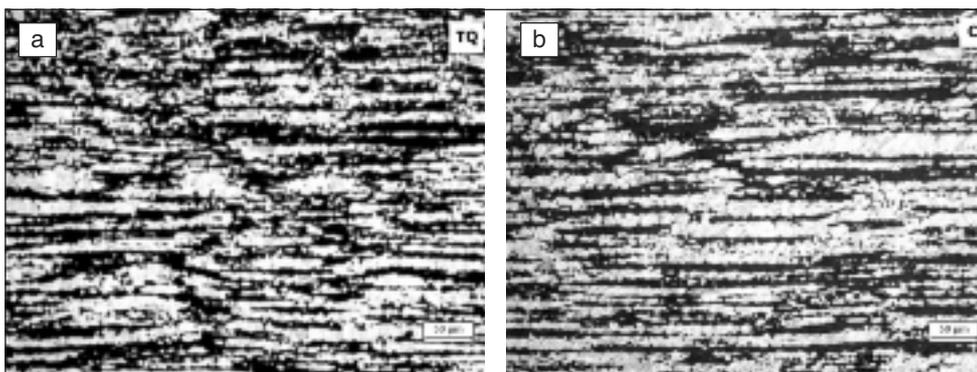
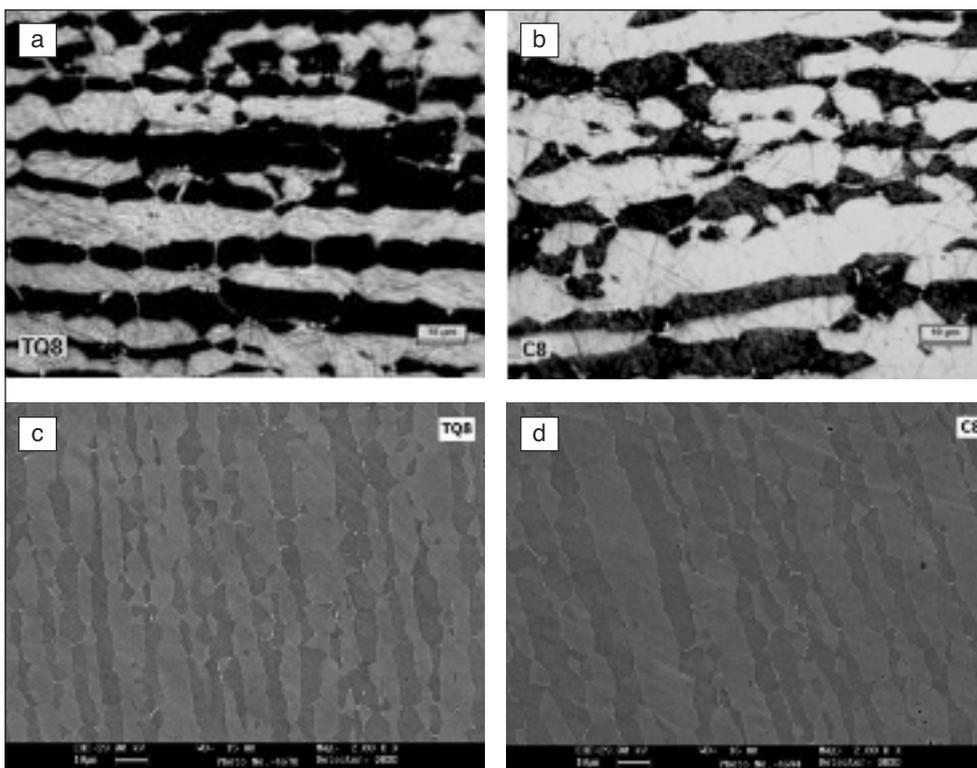


FIG. 3

a,b) Micrografie ottiche a 1000x a sinistra, c,d) Micrografie SEM a 2000x a destra. Per campione TQ e campione deformato al 15% trattati termicamente a 850°C per 10 minuti.

a,b) Micrographs at 1000x left side, c,d) SEM micrographs 2000x right. For as received sample and 15% deformed sample, both heat treated at 850°C for 10 minutes.



NaOH, 7 V in corrente continua). Le micrografie sono state acquisite attraverso microscopio ottico LEICA DM 100 ed elettronico a scansione Leica Cambridge Stereoscan 440, corredato di un sistema per microanalisi EDS (EDAX Philips).

La frazione volumetrica delle fasi è stata stimata mediante analisi d'immagine utilizzando il software JMicroVision v1.2.7.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Materiale Base

Il materiale è stato fornito sottoforma di barre, ottenute mediante

estrusione e di conseguenza la microstruttura è costituita da grani austenitici e ferritici allungati lungo la direzione di lavorazione realizzando la tipica microstruttura a bande. Le successive micrografie ottiche relative al materiale allo stato di fornitura, campione tal quale, riportano la sezione trasversale e longitudinale rispetto la direzione d'estrusione.

La Tabella 3 riporta in termini di frazione volumetrica e deviazione standard, i valori per la sezione trasversale e longitudinale dell'analisi quantitativa relativo alla fase austenitica.

	Fraz. Volumetrica Austenita [%]	Dev. St.
Sezione trasversale	48.2	1.0
Sezione longitudinale	50.2	3.2

TAB. 3 *Frazione volumetrica della percentuale d'austenita.*
Volumetric fraction of austenite.

Deformazione plastica

Il materiale allo stato di fornitura è stato deformato a freddo mediante laminatoio manuale.

La Figura 2 riproduce la sezione longitudinale, poiché in questo caso la microstruttura a bande risulta più evidente e rappresentativa rispetto quella trasversale. Le bande austenitiche (contrasto bianco) e ferritiche (contrasto scuro) si assottigliano col grado di riduzione; tale fenomeno interessa maggiormente le bande ferritiche.

Trattamento termico

Campioni trattati a 850°C

I campioni in precedenza laminati sono stati sottoposti a trattamento isoteramico assieme al campione tal quale, in modo da osservare l'influenza della deformazione a freddo sulla precipitazione di fasi secondarie. Le temperature e i tempi di trattamento sono stati scelti in conformità a lavori precedenti [7-9] e risultano essere critici per la comparsa di fasi precipitate.

Precipitati di forma sferica e piccola dimensione si trovano prettamente a bordo grano tra austenite e ferrite e in minor quantità rispetto quelli aciculari (Figura 3 a). I precipitati all'interno della grana ferritica, quest'ultima in contrasto scuro, sono principalmente di forma lineare e sembrano delineare una substruttura all'interno della banda ferritica soprattutto per il campione C (Figura 3 b). Le modalità di precipitazione sono analoghe anche nei campioni A e B

Precipitati di forma aciculare e presenti lungo bordi grano ferrite/austenite e ferrite/ferrite come pure alle triple giunzioni tra le due fasi sono da considerare fase χ . Questa fase è predominante per i campioni trattati a 850°C per 10 minuti, mentre i precipitati d'estesa dimensione sono associabili alla fase σ , pre-

sente in quantità molto basse minime. Per quanto riguarda la fase nera attraversante il grano ferritico (Figura d) si può formulare l'ipotesi, poiché l'analisi EDS non è attendibile per precipitati di così ridotta dimensione, che possa trattarsi di carburi di cromo o nitruri di cromo.

Date le modeste quantità di carbonio e il cospicuo numero di linee presenti nel campione TQ come pure nei deformati si può ritenere che si trattino di nitruri od eventualmente carbonitruri di cromo. Successivamente tali precipitati saranno indicati come nitruri, anche se una conferma definitiva richiede ulteriori analisi, come la microscopia TEM.

Campioni trattati a 900°C

In Figura 4 le micrografie SEM indicano che il campione tal quale trattato per 5 minuti, TQ5, non presenta precipitati χ e σ bensì nitruri che attraversano alcuni grani ferritici questi ultimi compaiono anche nel campione tal quale trattato per 10 minuti. Invece la precipitazione di fase χ e σ aumenta notevolmente dal campione TQ10 a TQ30 soprattutto per la fase σ che è caratterizzata da precipitati di maggiore volume rispetto quelli χ , in accordo con quanto già ottenuto in ricerche precedenti [8,10].

I precipitati si formano in prevalenza ai bordi grano ferrite/ferrite e ferrite/austenite, più raramente all'interno della ferrite. Soprattutto nel TQ si notano piccoli precipitati di fase χ inseriti nella fase .

Analisi quantitativa delle fasi secondarie dei materiali deformati e trattati termicamente

L'influenza del grado di deformazione e delle condizioni di trattamento termico sulla quantità di fasi dannose precipitate è rappresentata nella fig. 6. Con particolare attenzione sono stati esaminati i campioni con modeste frazioni volumetriche di fasi χ e σ perché ricerche precedenti hanno dimostrato che si ha una notevole diminuzione della resilienza, fino a valori di circa 5° J, anche per frazioni volumetriche molto basse, vicine all'1%.

Dall'esame dei risultati riportati nella fig. 6 si nota che per trattamenti di breve durata, 10 minuti a 850°C e 5 minuti a 900°C, la quantità di fasi dannose che si possono formare è molto ridotta, inferiore allo 0,5% e sembra non essere influenzata dal grado di deformazione. Precipitazioni di maggiore entità si

FIG. 4
Micrografie SEM dei campioni tal quali, trattati termicamente a 900°C per 5, 10 e 30 minuti.

SEM micrographs of the as received sample and heat treated at 900°C for 5, 10 and 30 minutes.

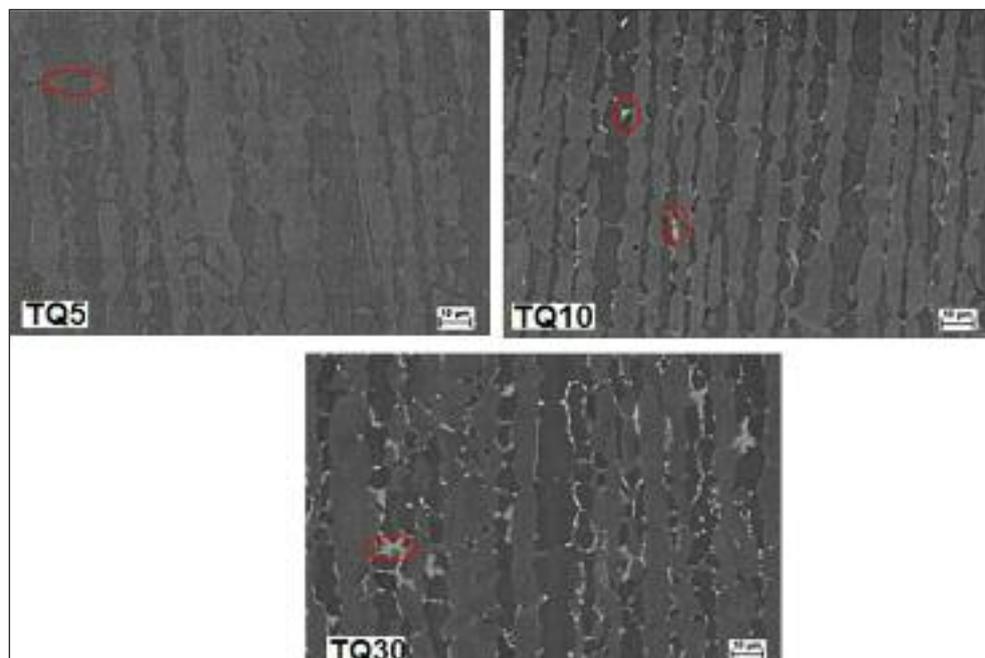


FIG. 5

Micrografie SEM a 2000x dei campioni deformati a 5 e 10% dopo trattamento isotermico di 900°C.

SEM micrographs at 2000x of treated 900 °C samples, previously deformed 5% and 10%.

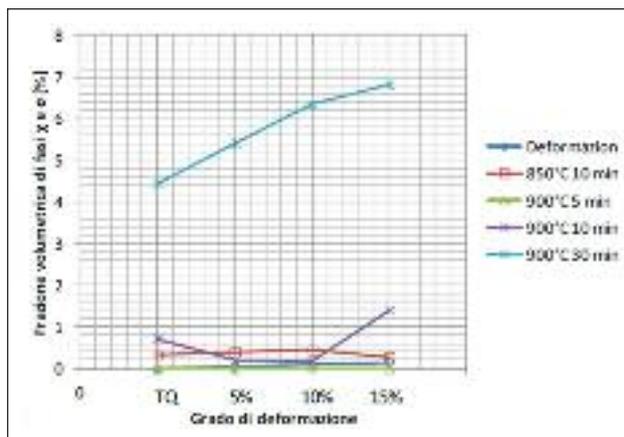
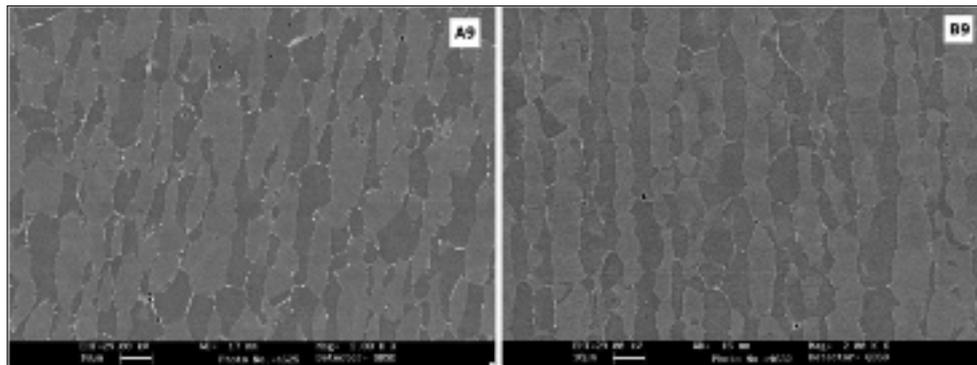


FIG. 6 Grafico per la precipitazione di fasi χ e σ in funzione del grado di riduzione con parametro la temperatura e il tempo di trattamento termico.

Plot of precipitation of χ and σ phases depending on the reduction degree with the temperature parameter and time of heat treatment.

hanno invece a 900°C già con tempi di trattamento di 10 minuti, in particolare nel campione deformato del 15%.

Infine la precipitazione è ben più consistente nei campioni trattati a 900°C per 30 minuti, con andamento sensibilmente crescente con la deformazione, passando dal 4,5% nel TQ a circa il 7% nel campione più deformato.

In conclusione i risultati ottenuti e rappresentati nella fig. 6 indicano che alla temperatura di trattamento inferiore, 850°C, la quantità di fasi precipitate rimane molto limitata e non sembra essere influenzata dai gradi di deformazione. Invece questo influisce sull'andamento della precipitazione a 900°C, che avviene con una cinetica che diventa più rapida con l'aumentare della deformazione.

Analisi EDS

Questa analisi ha lo scopo di determinare la composizione chimica delle fasi. L'analisi EDS è stata eseguita sul campione C8 trattato a 850°C per 10 minuti e sui campioni D9, E9 e F9 trattati a 900°C per 10 minuti a cui corrisponde una complessa microstruttura. È stata determinata la composizione chimica delle fasi austenite, ferrite, sigma e chi (Tabella 4).

Le composizioni della ferrite ed dell'austenite corrispondono a quelle tipiche di un 2205 allo stato solubilizzato [8,9].

Per quanto riguarda le fasi secondarie, si può notare che il tenore di Mo e Cr è leggermente inferiore a quello indicato in letteratura: questa discrepanza può essere spiegata con le ridotte dimensioni dei precipitati esaminati, in alcuni casi al limite della soluzione strumentale.

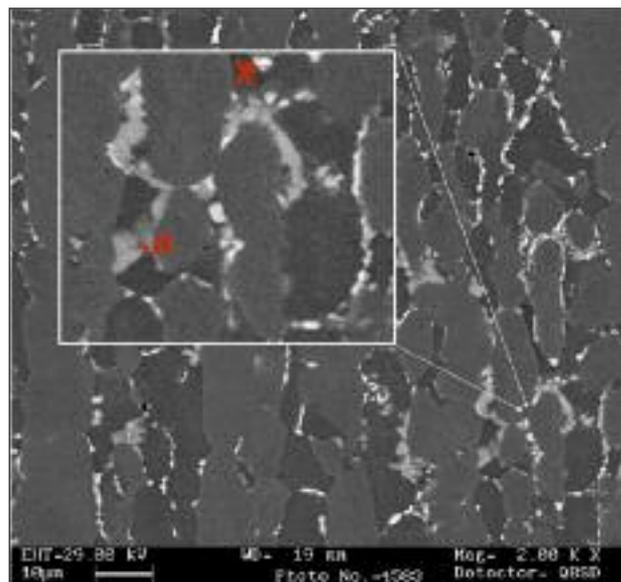


FIG. 7 Micrografia SEM a 6000x del campione trattato e deformato per l'analisi EDS.

SEM micrographs at 6000x for EDS analysis of rolled and treated sample.

%Wt	Si	Mo	Cr	Mn	Fe	Ni
α	0.7	3.1	23	1.2	67.2	4.8
γ	0.6	2.6	21.9	1.3	67.3	6.2
σ	1.1	5.9	25.1	1.1	62.6	4.2
χ	0.9	7.5	23.9	1.2	62.9	3.7

Tab. 4 Composizione chimica delle fasi secondarie presenti nei campioni lavorati a freddo e trattamenti termicamente.

Chemical composition of secondary phases in cold worked and isothermally treated samples

CONCLUSIONI

Il materiale deformato a freddo presenta una progressiva riduzione dello spessore dei grani austenitici e ferritici nella direzione di laminazione con l'aumentare della deformazione, aumentando così l'anisotropia del materiale.

Trattamenti termici di mantenimento a 850-900°C per tempi fino a 30 minuti provocano la formazione di fasi secondarie, identificate come χ e σ mediante esami al SEM-EDS. La precipitazione avviene prevalentemente ai punti tripli e ai bordi di grano, in quantità differenti per diversi gradi di deformazione. Nelle condizioni di trattamento considerate l'entità della preci-

pitazione a 850 °C è molto modesta, inferiore all'1% e non sembra essere influenzata dal grado di deformazione.

Invece a 900 °C la quantità di precipitati è notevolmente superiore e, a parità di condizioni di trattamento, aumenta con l'aumentare della deformazione.

I risultati ottenuti indicano quindi che la deformazione a freddo provoca una riduzione dei tempi di precipitazione, già per deformazioni del 15%. Di conseguenza il materiale deformato a freddo risulta molto più sensibile alla precipitazione e ai conseguenti effetti dannosi sia per la tenacità che per la resistenza alla corrosione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Keichel J, Crumbach M, Schraven P, Gottstein G, Focht J. Proc, ICOTOM-12, Ed. By Szpunar JA. Montreal, 1999;817.
- [2] J. Kichel, J. Focht e G. Gottstein. "Deformation and Annealing Behavior of Nitrogen Alloyed Duplex Stainless Steels. Part I", ISIJ International, 2003, 43, 1781-87.
- [3] Merino C, Hierro P, Fernandez P, Fosca C. Kinetic study of eutectoid transformation to 24% Cr/ 7% Ni duplex stainless steel. Gooch TG, editor. Proc 4th Int Conf on Duplex 94 Stainless Steels, vol. 1, Glasgow, Scotland, Paper 41, 1994.
- [4] Calliari et al., Precipitation of secondary phases in super duplex stainless steel ZERON100 isothermally aged, Mater. Sci. Technol., (2010) in press.
- [5] G. Straffelini, S. Baldo, I. Calliari, E. Ramous Effect of Aging on the Fracture Behavior of Lean Duplex Stainless Steels. Metallur. and Mat. Trans. A (2009) v 40A, p 2617
- [6] S. Baldo, I. Mészáros. Effect of cold rolling on microstructure and magnetic properties in a metastable lean duplex stainless steel. Journal of Mat. Scien. (2010) v 45, p 5339-5346
- [7] I. Calliari, E. Ramous, G. Rebuffi, G. Straffelini. "Investigation of Secondary Phase Effect on 2205 DSS Fracture Toughness", La Metallurgia Italiana, luglio-agosto 2008, 5-8.
- [8] I. Calliari, E. Ramous, M. Zanesco, "Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel 2205. J. Mat. Sci. (2006) 41, 7643-7649.
- [9] Calliari et al., Investigation of secondary phase effect on 2205 DSS fracture toughness, Mater. Sci. Technol., 26 (2010) 81-86
- [10] S. Baldo, M. Zanellato, I. Calliari . Phase transformations in a Super Duplex Stainless Steel after isothermal and continuous cooling treatments. Proc. Eur. Cong. and Exh. on Advan. Mat. and Proc. EUROMAT, Glasgow (UK) 2009

Abstract

Effect of heat treatment after cold rolling deformation of duplex stainless steels SAF 2205

Key word: heat treatment, cold rolling deformation, duplex stainless steel 2205.

The favorable combination of properties of duplex steels makes this class of stainless steels widely employed in oil and gas, petrochemical, pulp and paper, pollution control, and nuclear industries. They are subjected to precipitation of secondary phases, which degrade the properties in the temperature range 500-1000 °C. The aim of this work is to analyze the influence of the heat treatment carried out at 850° and 900 °C, in the precipitation of secondary phases after cold rolling deformation (reduction 5%, 10% and 15%). The influence of percent reduction on phase precipitation was analyzed, using optical and electron microscopy. In order to quantify the precipitate phases, the image analysis software was employed. The results revealed that the cold worked material is much more sensitive to precipitation of secondary phases and have consequent weakening after isothermal treatment.