

Il trattamento di solubilizzazione degli acciai inossidabili duplex

G. Melotti, R. Bertelli, M. Zanesco, I. Calliari, E. Ramous

Sono state esaminate le condizioni per il trattamento termico finale di alcuni fra gli acciai duplex di più largo impiego. Dopo il mantenimento a temperature comprese fra 1050 e 1100°C, necessario per ripristinare il corretto rapporto fra austenite e ferrite e solubilizzare le eventuali fasi dannose, deve essere eseguito un raffreddamento sufficientemente rapido, per evitare che queste possano riprecipitare. I tempi di precipitazione delle fasi χ e σ nell'intervallo critico di 750-950°C sono stati determinati con trattamenti isotermici e raffreddamenti a velocità controllata, che hanno consentito di determinare le velocità di raffreddamento minime necessarie per evitare la formazione di queste fasi.

Parole chiave: acciaio inossidabile, trattamenti termici, trasformazioni di fase, caratterizzazione materiali

INTRODUZIONE

Gli acciai inossidabili duplex, con struttura mista austenite-ferrite, stanno trovando sempre più diffuse applicazioni sia per le loro caratteristiche meccaniche, sia per la buona resistenza alla corrosione in ambienti particolarmente aggressivi. Accanto ai tipi ormai ben noti, più recentemente ne sono stati introdotti di nuovi, con composizione modificata e più complessa, per ottenere caratteristiche migliorate soprattutto come resistenza alla corrosione. In questi nuovi tipi, ma in generale in tutti i duplex, l'accurato controllo della microstruttura è essenziale per ottenere le caratteristiche tecnologiche desiderate e proprie di questi tipi di acciai.

Tali caratteristiche sono legate anzitutto ad un rapporto ottimale, generalmente al 50%, fra i contenuti di austenite e ferrite. La struttura di equilibrio a temperatura ambiente, corrispondente alla composizione degli acciai duplex, presenta un contenuto in austenite ben maggiore. Inoltre, com'è ben noto, in questi acciai il mantenimento a temperature comprese fra 700 e 900 °C può provocare la formazione di fasi dannose come σ , χ , azoturi e carburi, che ne compromettono sostanzialmente sia la resistenza a corrosione sia la tenacità [1,2]. La fase σ è comunque una delle fasi presenti nella stessa struttura d'equilibrio di questi acciai a temperatura ambiente.

Per ottimizzare la struttura dei duplex è quindi necessario eseguire un trattamento termico finale che deve portare alla formazione di una struttura ben diversa da quella di equilibrio e che consiste in raffreddamento rapido dopo mantenimento a temperature superiori a 1000 °C, che non è semplicemente una tempra di soluzione, ma ha un duplice scopo. Il mantenimento a temperatura elevata per tempi adeguati deve riportare il rapporto fra le quantità di austenite e ferrite al rapporto ottimale del 50/50, perché, con l'aumentare della temperatura aumenta l'aliquota di ferrite. Inoltre, durante questo periodo di mantenimento ad alta temperatura, devono essere eliminate per solubilizzazione le eventuali fasi dannose che si possono essere formate durante le lavorazioni precedenti. Infine il raffreddamento dalla temperatura di solubilizzazione deve essere eseguito con velocità sufficientemente elevata, per evitare che le fasi dannose si

possano nuovamente formare durante il passaggio alle temperature intermedie, dove la loro formazione è più rapida.

In questo lavoro sono state esaminate le condizioni per il trattamento ottimale di alcuni fra gli acciai duplex di più largo impiego: il 1.4462, il 1.4460 e il 1.4410.

MATERIALI E METODI

Nella tabella 1 è riportata la composizione dei due acciai esaminati. I campioni per l'esecuzione delle prove sono stati ricavati da tondini trafilati (diametro 23 mm) e successivamente solubilizzati (1050 °C-1080 °C, 30', raffreddamento in acqua).

La precipitazione di fasi secondarie è stata indotta trattando isotermicamente i campioni solubilizzati: l'acciaio 1.4462 a 780, 850 e 900 °C per 10-40 minuti, ed i due 1.4410 / 1.4460 a 800, 850, 900 e 950 °C rispettivamente per 3-15 minuti e 10-120 minuti. Le temperature più alte e i tempi più brevi impiegati per il 1.4410 rispetto al 1.4462 e al 1.4460 sono dovuti al maggiore tenore di Cr, Mo e W, che sposta il "naso" della curva verso tempi più brevi e temperature più alte [3].

I tempi di trattamento relativamente brevi sono inoltre tecnologicamente interessanti perché, durante il raffreddamento dopo solubilizzazione, le zone centrali di pezzi di grandi dimensioni raffreddano più lentamente delle zone esterne e possono facilmente realizzarsi condizioni favorevoli alla precipitazione di fasi secondarie.

Alcuni campioni di 1.4462, dopo solubilizzazione, sono stati anche raffreddati con velocità controllate nell'intervallo 0,02-0,4 °C/s, allo scopo di determinare la velocità minima di raffreddamento che consente di evitare o ridurre al minimo la precipitazione di fasi secondarie. La misura delle percentuali di ferrite ed austenite nei solubilizzati è stata effettuata, con un software di analisi di immagine (Image-Pro Plus), su campioni attaccati con reagente Beraha.

L'identificazione e la composizione chimica delle diverse fasi presenti nei campioni trattati (δ , γ , χ , σ) sono state determinate con la tecnica EDS. Le frazioni di fasi secondarie sono state misurate con analisi d'immagine su micrografie SEM-BSE,

G. Melotti, R. Bertelli
Acciaierie Valbruna, Vicenza

M. Zanesco, I. Calliari, E. Ramous
DIMEG, Università di Padova

Memoria presentata
al 30° Convegno Nazionale AIM,
Vicenza 17-19 novembre 2004

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S	N	Cu	W	Fe
1.4462	0.03	0.56	1.46	22.75	5.04	3.19	0.025	0.002	0.160	-	-	bal
1.4460	0.02	0.58	1.46	25.61	5.50	1.37	0.028	0.025	0.078	-	-	bal
1.4410	0.02	0.72	0.61	25.24	7.46	3.67	0.025	0.001	0.248	0.60	0.61	bal

Tabella 1 – Composizione chimica degli acciai inossidabili duplex.

Table 1 – Chemical composition of duplex stainless steels.

(Microscopio Leica Cambridge Stereoscan 440, tensione di accelerazione di 25 kV, 1000x) sfruttando il contrasto di composizione esistente tra le diverse fasi, seguendo modalità già descritte in una precedente pubblicazione [4]. Le varie fasi sono ben distinguibili perché la ferrite appare leggermente più scura dell'austenite, mentre le fasi secondarie, più ricche in elementi pesanti, appaiono più chiare, con la χ più brillante della σ . Gli effetti delle fasi secondarie sulle proprietà meccaniche sono stati studiati effettuando misure di durezza ($HV_{0,3}$) e di resilienza a temperatura ambiente, anche con lo scopo di verificare se la prova di durezza poteva essere utilizzata per evidenziare la presenza di fasi secondarie, senza dover ricorrere ad esami microstrutturali al SEM.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Temperatura del trattamento di solubilizzazione

L'intervallo di temperatura consigliato per le lavorazioni per deformazione plastica degli acciai duplex è generalmente compreso fra 1000 e 1250 °C. I diagrammi di equilibrio evidenziano che con l'aumentare della temperatura la struttura diventa in prevalenza ferritica. Per ripristinare il rapporto ottimale tra le aliquote di ferrite ed austenite è quindi necessario limitare la temperatura di mantenimento a valori inferiori, che sono generalmente compresi fra 1050 e 1100 °C. Il limite inferiore è condizionato dalla necessità di solubilizzare in tempi non troppo lunghi le eventuali fasi secondarie. Dai diagrammi di equilibrio si rileva che, con contenuti di cromo del 25% o superiori, la fase σ è stabile anche a temperature di circa 950 °C. Il trattamento di solubilizzazione è quindi eseguito ad una temperatura minima di 1050 °C, ed eventualmente più elevata per i tipi a maggior contenuto di cromo.

Acciaio 1.4462

Il materiale, allo stato solubilizzato, ha una struttura bifasica ferrite-austenite, con frazioni volumetriche rispettivamente: austenite=51±4%, ferrite=49±4%, valori conformi ad un acciaio duplex 1.4462 allo stato solubilizzato. Non sono state osservate fasi secondarie.

In figura 1 e 2 sono riportate, rispettivamente, le micrografie ottenute al SEM del campione trattato a 850 °C per 25 minuti (fig.1) e a 900 °C per 40 minuti (fig.2).

In base ai risultati degli esami metallografici sui campioni dopo i trattamenti di mantenimento alle varie temperature, le modalità di precipitazione delle fasi secondarie possono essere così riassunte:

- nell'intervallo di temperature considerato precipita sempre per prima la fase χ , che è seguita successivamente dalla fase σ ;
- la quantità di fase χ raggiunge un massimo ed è poi gradatamente sostituita dalla fase σ , per tempi di trattamento prolungati;
- a circa 850°C si ha l'inizio di formazione della fase χ per i tempi più brevi: circa 10 minuti;
- la precipitazione inizia sempre ai bordi grano ferrite/austenite e preferenzialmente ai punti tripli; l'accrescimento avviene verso l'interno dei grani di ferrite, accompagnato dalla formazione di austenite secondaria,
- nel periodo iniziale le cinetiche di precipitazione seguono con buona approssimazione una legge tipo Avrami.

Gli esami metallografici al SEM-BSE hanno inoltre consentito di seguire il progressivo sviluppo della precipitazione delle due fasi. L'andamento delle curve di inizio precipitazione è indicato nella fig.3.

Durezza

Nel diagramma della fig.4 sono riportati i valori di durezza in funzione della percentuale volumetrica complessiva delle fasi secondarie, dal valore dell'acciaio dopo solubilizzazione ($HV_{0,3}=250$). Si nota che frazioni volumetriche di fasi secondarie inferiori al 5-8% non hanno alcun effetto sulla durezza,

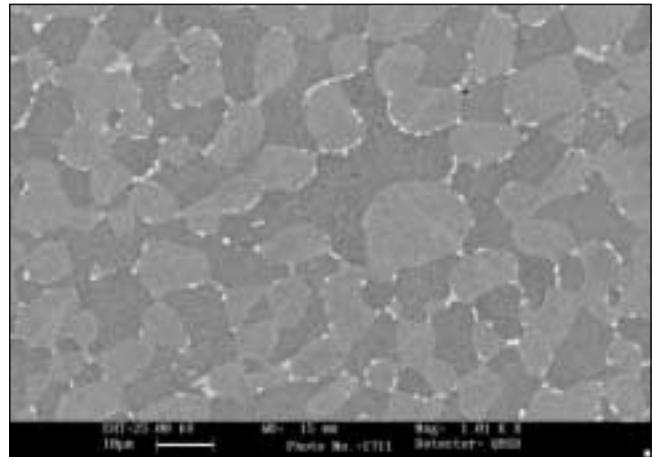


Fig.1 – Micrografia SEM del campione trattato a 850 °C per 25 minuti (1.4462).

Fig.1 – SEM micrograph of the specimen heat treated at 850°C for 25 min (1.4462).

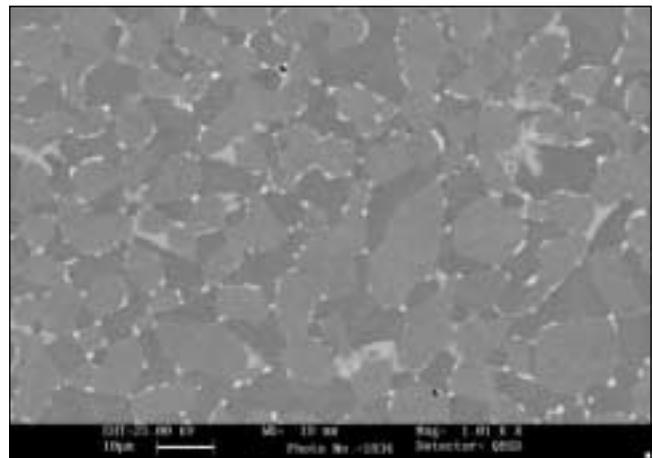


Fig. 2 – Micrografia SEM del campione trattato a 900 °C per 40 minuti (1.4462).

Fig. 2 – SEM micrograph of the specimen heat treated at 850°C for 25 min (1.4462).

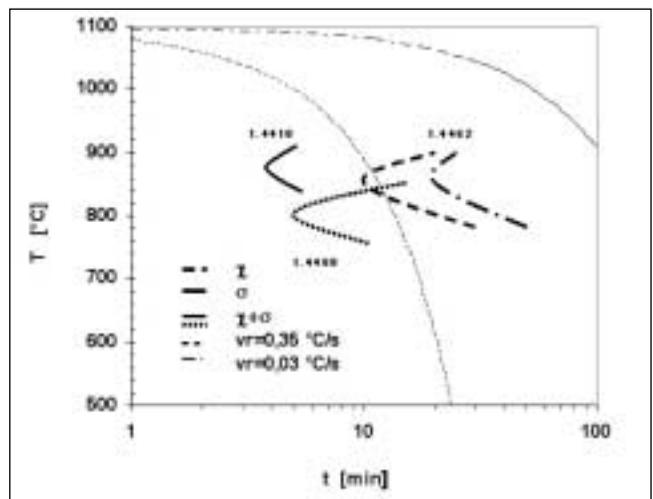


Fig. 3 – Curve di inizio precipitazione.

Fig. 3 – Precipitation start curves.

mentre per valori superiori la durezza cresce leggermente all'aumentare della percentuale di fasi secondarie. Questi risultati confermano che la durezza non è un parametro significativo per

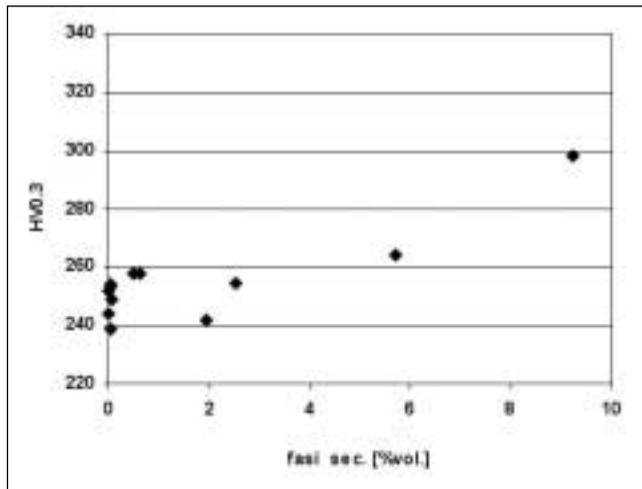


Fig. 4 – Durezza Vickers su % vol. delle fasi secondarie (1.4462).

Fig. 4 – Vickers hardness versus % vol. of secondary phases (1.4462).

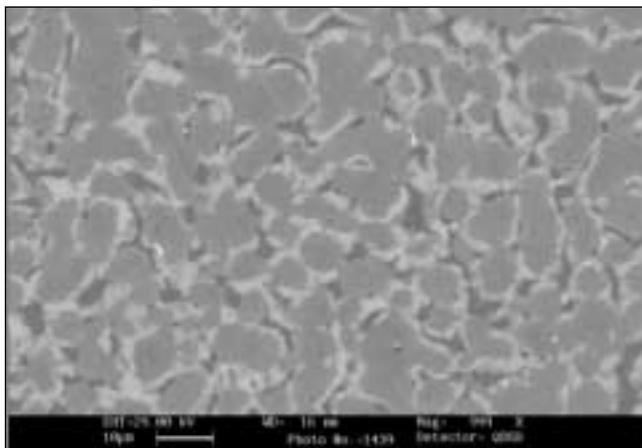


Fig. 5 – Micrografia SEM del campione raffreddamento a 0,03 °C/min (1.4462).

Fig. 5 – SEM micrograph of the specimen cooled at 0,03 °C/min (1.4462).

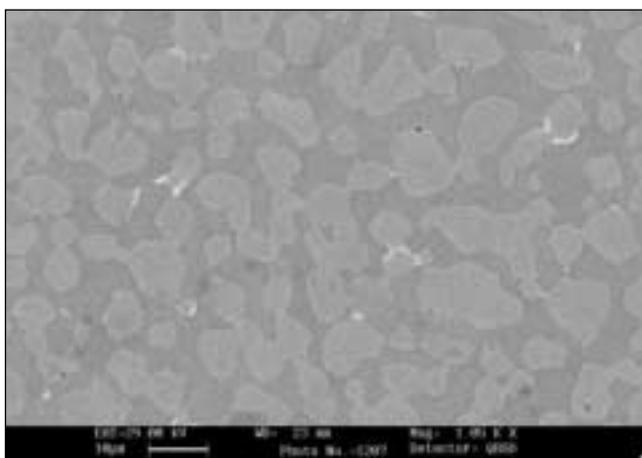


Fig. 6 – Micrografia SEM dopo raffreddamento a 0,35 °C/min (1.4462).

Fig. 6 – SEM micrograph of the specimen cooled at 0,35 °C/min (1.4462).

evidenziare bassi tenori di queste fasi, come rilevato anche da altri autori [6,7]. Non è quindi possibile utilizzare la durezza come parametro indicativo per segnalare la presenza di fasi secondarie, almeno per frazioni volumetriche inferiori al 10%.

Resilienza

Il materiale allo stato solubilizzato presenta un valore medio di resilienza pari a 250 J. L'effetto delle fasi secondarie inizia ad evidenziarsi già con percentuali intorno allo 0,5%: in corrispondenza di questi valori infatti la resilienza scende a circa 100 J. Questi valori sono tuttavia superiori a quanto richiesto dalle specifiche per gli acciai duplex, dove si richiedono valori di tenacità superiori a 50 J. Nel caso del 1.4462 si raggiungono tali valori limite di resilienza per percentuali di fase secondaria intorno a 1,5-2%.

Questi dati confermano che l'effetto delle fasi secondarie è molto più marcato sulla resilienza che non sulla durezza, con effetti che si manifestano per percentuali volumetriche molto basse. Le analisi metallografiche al microscopio ottico e al SEM e i risultati recentemente pubblicati dagli autori [4], hanno dimostrato che percentuali così basse di fasi secondarie sono evidenziabili e misurabili solo con l'indagine al SEM.

Raffreddamenti a velocità controllata

L'esame al SEM-BSE dei provini sottoposti a raffreddamento controllato ha evidenziato che la velocità critica di raffreddamento per la precipitazione della fase sigma è di 0,35 °C/s, in queste condizioni la frazione volumetrica di σ è inferiore allo 0,2%. Per la fase χ invece la velocità limite di formazione è di circa 0,1÷0,15 °C/s. I campioni raffreddati alle velocità più basse presentano precipitati voluminosi, spesso interconnessi, mentre quelli raffreddati con velocità vicine al valore limite contengono precipitati molto piccoli. In figura 5 e 6 sono riportate rispettivamente le micrografie ottenute al SEM dopo raffreddamento a 0,03 °C/m e 0,35 °C/m. Il provino raffreddato a 0,03 °C/s presenta precipitazione diffusa di σ a bordo grano, mentre la fase χ , corrispondente ai piccoli precipitati più luminosi, è molto meno diffusa.

Il provino raffreddato a 0,35 °C/s presenta precipitazione molto limitata, inferiore allo 0,5%, e giustifica quindi la scelta di 0,3 °C/s come valore limite della velocità di raffreddamento, per ridurre a valori accettabili la presenza delle fasi secondarie.

L'influenza della temperatura sui tempi di precipitazione delle fasi secondarie è analoga sia per i trattamenti isotermitici che per i raffreddamenti continui. Si può quindi dedurre che anche i risultati dei trattamenti isotermitici possono fornire indicazioni utili per la scelta delle condizioni di raffreddamento dopo solubilizzazione, al fine di evitare la formazione di fasi secondarie.

Acciaio 1.4410

Il materiale solubilizzato ha struttura bifasica, con percentuali di austenite e ferrite rispettivamente di 58±2 e 42±2, conformi ai valori previsti per il 1.4410 [8]. La durezza è di 250 HV.

In figura 7 è riportata la micrografia al SEM del campione trattato a 900 °C per 10 minuti, con frazione volumetrica totale ($\sigma + \chi$) circa 20%.

In questo acciaio le modalità di precipitazione delle fasi secondarie sono analoghe a quelle già descritte per il tipo Cr22Ni5, ma con alcune importanti differenze:

- i tempi di precipitazione sono molto più brevi: a 850 °C, già dopo 5 minuti è rilevabile circa il 2% di fasi secondarie;
- i tempi di inizio precipitazione delle due fasi sono difficilmente distinguibili: inizialmente anche in questo acciaio prevale la χ , ma dopo tempi brevissimi si ha tuttavia precipitazione anche di σ ;
- anche i tempi di accrescimento sono molto più brevi: a 900-950 °C bastano 15 minuti per avere la presenza di circa il 30% di σ , con conseguente riduzione dell'aliquota di ferrite.

Visto che per questo acciaio i tempi di precipitazione sono molto più brevi, si deve di conseguenza aumentare anche la velocità del raffreddamento dopo solubilizzazione. Dall'andamento delle curve di precipitazione, riportate nella fig.3, si può dedurre che le velocità di raffreddamento necessarie per evitare la formazione di fasi secondarie, sono dell'ordine di 1 °C/s.

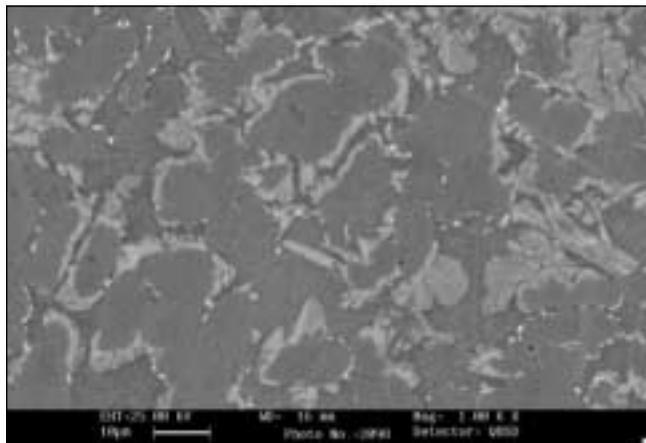


Fig. 7 – Micrografia SEM del campione trattato a 900 °C per 10 min (1.4410).

Fig. 7 – SEM micrograph of the specimen heat treated at 900°C for 10 min (1.4410).

Acciaio 1.4460

La composizione di questo acciaio si differenzia da quella del 1.4410 per i minori contenuti di molibdeno e di azoto. Le differenze non appaiono numericamente importanti, ma in realtà sono tali da indurre notevoli variazioni delle condizioni di precipitazione delle fasi secondarie ed evidenziano quindi come anche relativamente piccoli scarti di analisi possano portare a non trascurabili modificazioni nelle trasformazioni di fase che avvengono in questi acciai a temperatura elevata.

Il materiale allo stato solubilizzato contiene 73%±3 di ferrite e 27% ±3 di austenite.

In questo acciaio la precipitazione avviene con modalità leggermente diverse rispetto agli acciai precedenti e che possono essere così riassunte:

- i tempi di precipitazione sono più lunghi e le temperature più basse : a 750 °C dopo 40 minuti si ha circa il 2.5% , a 850 °C dopo 60 minuti si ha circa il 15% di fasi secondarie;
- anche i tempi di accrescimento sono più lunghi: dopo 120 minuti a 850 °C si trova circa il 25% e dopo 60-120 minuti a 900 e 950 °C si ha una precipitazione inferiore allo 0,5%;
- non è stato possibile individuare separatamente le fasi χ e σ , per la difficoltà di distinguere le due fasi a causa dello scarso contrasto tra le due fasi ottenibile negli esami al SEM-BSE, dovuto al basso tenore di molibdeno.

Questo acciaio è meno sensibile dei precedenti alla precipitazione di fasi secondarie e non richiede quindi velocità di raffreddamento molto elevate.

CONCLUSIONI

La scelta delle condizioni per il trattamento termico finale degli acciai duplex, indispensabile per ottenere la struttura che conferisce a questi acciai le loro caratteristiche peculiari, è necessariamente condizionata dalle trasformazioni in fase solida che avvengono in questi acciai ad alta temperatura.

- La temperatura minima di solubilizzazione, generalmente 1050 °C, è condizionata dalla necessità di solubilizzare le eventuali fasi secondarie formatesi durante le lavorazioni precedenti;
- La temperatura massima, generalmente 1100 °C è invece condizionata dalla necessità di limitare l'aumento del contenuto di ferrite con l'aumentare della temperatura e di ripristinare il corretto rapporto fra aliquote di ferrite ed austenite;
- La velocità del successivo raffreddamento è condizionata dalla cinetica di precipitazione delle fasi secondarie nell'intervallo critico di temperatura, 750-900 °C. Per i tipi a minor contenuto di cromo sono sufficienti velocità anche non eccessivamente elevate, dell'ordine di 0,3 °C/s, ma per i tipi a maggior contenuto di cromo e molibdeno la velocità limite passa a circa 1 °C/s, che può diventare non troppo facilmente raggiungibile al cuore in pezzi con diametro superiore a 80 mm.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano la dott. Paola Bassani che ha eseguito le prove di raffreddamento controllato.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] J. O. NILSSON, A. WILSON, Mater. Sci. Technol. 9 (1993), p.545-554
- [2] J. O. NILSSON, Proc. 5th World Conf. of Duplex Stainless Steel, (1997), p.73-82
- [3] L. KARLSSON, 5th World Conf. of Duplex Stainless Steel, (1997), p.43-57
- [4] I. CALLIARI, M. MAGRINI, F. PIASENTINI, E. RAMOUS, Prakt. Met. Sonderband (2003), p.235.
- [5] I. CALLIARI, K. BRUNELLI, F. PIASENTINI, E. RAMOUS, 29° Conv. Naz. AIM (2002)
- [6] NILSSON, Mater. Sci. Technol. 8 (1992), p.685-700.
- [7] T.H. CHEN, K.L. WENG, J.R. YANG, Mater. Sci. Eng. A 338 (2002), p.259-270
- [8] Z.H. JIANG, X.Y. CHEN, H. HUANG, X.Y. LIU, Mater. Sci. Eng. A363 (2003), p.263-267

A B S T R A C T

SOLUTION TREATMENT IN DUPLEX STAINLESS STEELS

Keywords: duplex stainless steel, heat treatment, secondary phases, materials characterisation

It is well established that duplex stainless steels have a favorable combination of mechanical properties and corrosion resistance. Such good properties are related to the two-phase microstructure and to the control of secondary phases precipitation. The solution treatment optimization is therefore necessary to avoid secondary phases precipitation and to keep a/g phase balance.

In the last few years' new duplex stainless steels with different compositions were produced especially to improve corrosion resistance. In this paper the solution treatment conditions of three commercial duplex stainless steels (1.4462, 1.4460 and 1.4410) were examined in the temperature range of 1050-1100 °C. Solution heat treatments, necessary to re-

store the a/g phase balance and solubilize unwanted phases, have to be sufficiently rapid in order to avoid their precipitation. Precipitation times of c and s phase were determined in the temperature range of 750-950 °C with isothermal treatments. Moreover continuous cooling treatments were used to determine minimum cooling rates to avoid secondary phases formation. The lowest solubilization temperature (1050°C) is determined by the request to solubilize secondary phases precipitated after prior heat treatments while the higher solubilization temperature (1100°C) is determined by the request to keep a/g phase balance.

The precipitation kinetics of secondary phases in the critical temperature range strongly determines the minimum requested cooling rate. For duplex stainless steels with low chromium content the critical cooling rate is about 0,3 °C/s, while for higher chromium and molybdenum contents is about 0,1°C/s, which is not easily achievable at the core of pieces with a diameter greater than 80 mm.