

## **Indice**

**Abstract**

**Prefazione**

**Scopo del lavoro**

**Indice delle abbreviazioni**

**CapI Introduzione**

1.1 Acciai inossidabili

1.2 Laminazione

1.3 Trasformazione martensitica

1.4 Disposizione elettronica

1.5 Effetto della composizione sulla formazione di fasi secondarie

1.6 Precipitazione di fasi secondarie

**Cap II Materiali e metodi**

2.1 materiali trattati

2.2 Tecniche utilizzate

2.3 Suddivisione del lavoro

**Cap III D Procedura Sperimentale**

**CAP V Conclusioni**

## Abstract

In this work the martensitic transformation in austenitic grains of the duplex stainless steels, the precipitation of chi and sigma phases into the ferritic grains after thermal aging and the carbide growth at grain boundaries were investigated.

Different types of duplex stainless steel were investigated with almost the same techniques.

The analysed materials are called SAF 2101, SAF 2205, SAF 2304 and SAF 2507.

The techniques used are:

- an observation with optical and electronically microscope ;
- the micro Vickers hardness,
- the X-ray diffraction for all the steels
- the corrosion tests for 2101 and 2205
- magnetic tests for 2101 and 2507.

In other works, for example my degree thesis, it was seen how deformation can influence the precipitation of  $\alpha'$  martensite or chi and sigma phases inside the grains. But it was seen also how the deformation causes a different orientation of both the grains and the sub grains inside the two phases.

We remember that there are in literature many works that explain this transformation and that divided the martensitic transformation into two types: we can find the  $\alpha'$  and the  $\epsilon$  martensite, the difference between these two martensitic types consists above all in the crystal structure; for the  $\alpha'$ -martensitic crystals the shown structure is a c.c.c structure while for the epsilon we individuate an hexagonal structure (hcp).

The martensite can appear in the investigated steel and the main problem due to this formation is for a good weldability of the material in different applications.

Other problems studied during this work were the secondary phases formation owing to their influence on corrosion resistance or mechanical properties. In order to well understand this, thermal treatments in the temperature range between 600°-1000°C were performed to investigate how the temperature can influence the secondary phases precipitation above all chi and sigma precipitation. In fact the presence of these two phases can lead the mechanical properties to decrease under the values that we would maintain for the material. In order to investigate the decrease of the “ toughness , the Charpy instrumented ” impact test at Trento’s University was carried out

## ***PREFAZIONE***

Il presente lavoro rientra nell'ambito del progetto di ricerca sui duplex .

Si sono utilizzate le tecniche di micrografia ottica ed elettronica. Ma anche la tecnica spettrometrica ( di diffrazione ai raggi X ) e quelle di corrosione ( pitting corrosion ) per l'osservazione e la caratterizzazione di campioni deformati su cui sono poi stati eseguiti anche dei trattamenti termici per verificare la precipitazione di fasi secondarie o di carbo-azoturi a bordo grano, in quantità pericolosa per le proprietà meccaniche. .

Ovviamente tali tecniche sono state utilizzate su diversi tipi di duplex in modo da evidenziarne il diverso comportamento.

L'università di Padova , in collaborazione con quella di Trento può fornire in prima istanza una caratterizzazione micro strutturale dei diversi materiali e inoltre fornisce la resilienza dei campioni trattati attraverso prove charpy .

Si è ricorso anche all'utilizzo di metodi magnetici con la collaborazione dell'università di Budapest ed in particolare del dipartimento di tecnologia meccanica e di ingegneria : "*Department of Mechanical Technology and Engineering, Budapest University of Technology and Economic*" in collaborazione con il del professor I.MESZAROS .

Si è visto anche più da vicino l'applicazione degli effetti dovuti ai cambiamenti strutturali trattati in campo pratico, andando a vedere come influenzano la saldatura a Cominsa, in Messico (Corporacion Mexicana De Investigacion De Materiales), sotto la supervisione del dottor Arturo Reyes.

Gli acciai inossidabili studiati in questo lavoro sono gli acciai poveri come il SAF 2101 e il SAF 2304 ma anche il SAF 2205 e il SAF 2507.

Si è dato particolare interesse alla deformazione , che ricopre riduzioni di spessore che vanno da un 10% fino ad arrivare a grandi riduzioni 85%, in modo da evidenziare come varia la microstruttura in seguito a deformazione plastica a freddo .

La deformazione è stata ottenuta laminando a freddo i diversi materiali forniti in barre con differenti riduzioni di spessore. Si è anche vista l'influenza del trattamento termico eseguito in un intervallo di temperatura compreso tra gli 600°-1000°C per tempi diversi , sia sui deformati che su campioni non deformati.

Trattamenti termici vengono eseguiti sui campioni deformati per tempi soprattutto dell'ordine dei minuti per approfondire come varia la precipitazione, soprattutto di fasi secondarie, in seguito a deformazione. Questa infatti, anche in bassa quantità, ne modifica le proprietà meccaniche, le quali vanno ad influire negativamente sui diversi tipi di lavorazione a cui gli acciai vengono sottoposti per la messa in opera. Ma i trattamenti termici vengono svolti anche sul materiale di fornitura per il SAF 2507 per capire come la precipitazione di fasi secondarie, in quantità intorno all'1%, influisce sulla resilienza di tale materiale.

## **SCOPO DEL LAVORO**

Si vogliono caratterizzare dal punto di vista strutturale i duplex denominati commercialmente SAF 2101, SAF 2304, SAF 2205, SAF 2507.

Essi vengono soggetti sia a deformazione che a trattamento termico, in modo poi da vederne l'influenza dapprima sulla microstruttura e poi sulle proprietà meccaniche per definirne in modo più corretto i settori di utilizzo.

Tutto questo alla luce di ciò che già è stato osservato in diversi lavori presenti in bibliografia e di studi già eseguiti su questo tipo di acciai.

Si riscontra infatti precipitazione di fasi secondarie  $\chi$  e  $\sigma$  entro la ferrite o di martensite entro la grana austenitica oppure coalescenza di carburi o carbo-azoturi a bordo grano o in prossimità di questo. Tutto ciò incide negativamente sulle proprietà meccaniche e a corrosione, nonché sui settori di utilizzo del materiale a seconda della lavorazione che subisce per la messa in opera. [1,2,3,4,5,6,7, 8,9, 10]

## **LISTA DELLE ABBREVIAZIONI:**

BCC struttura cubica a corpo centrato

FCC struttura cubica a facce centrate

HCP struttura esagonale compatta

SEM microscopio ottico a scansione

EBSD Diffrazione con gli elettroni back scatterin

TEM microscopio elettronico a trasmissione

XRD diagramma a raggi

FEM Metodo agli elementi finiti

EDS Energy Dispersive Spectrometry

Nei diversi corsi universitari e nelle differenti tesi si sono trattati i diversi tipi di acciai duplex presenti a causa del sempre maggiore impiego che trovano a livello industriale.

In questa introduzione vogliamo definire come sono classificati i diversi tipi di acciai inossidabili impiegati .

## **1.1 Acciai inossidabili**

Gli acciai duplex trovano applicazione in campo industriale già a partire dagli anni '30.

Essi trovano un buon impiego per due motivi:

in prima istanza possono mantenere una buona affinità con le tecnologie di fabbricazione che ne consentono quindi di migliorare la qualità e la riproducibilità .

In secondo luogo essi manifestano delle proprietà meccaniche, soprattutto di resistenza alla corrosione localizzata superiori rispetto agli acciai tradizionali.[11]

La nomenclatura dei diversi tipi di acciai dipende dal tipo di norma che viene adottata.

Infatti i problemi che affliggono gli utilizzatori dei manufatti in acciaio inossidabile sono:

- corrosione
- pulizia
- incrostazioni
- effetto parete
- cessione,

l'esperienza ha indotto a qualificare le superfici sulla base delle proprietà che minimizzano tali problemi .

Allo stato attuale non esiste ancora una normativa da tutti riconosciuta. I vari utilizzatori industriali, a seconda delle diverse esigenze, hanno messo a punto o definito criteri di controllo per l'accettazione dei manufatti.

Di seguito viene riportata una tabella ( tab. 1) dove è riportata la designazione di uno stesso acciaio secondo sia la norma EN che quella UNS, ma viene anche data la designazione commerciale, usata in questo lavoro, ed è rappresentata la composizione dell'acciaio considerato .

Standard		Product Form	Commercial Grades	Typical Analysis, wt%						PRE*
UNS	EN			Cr	Ni	Mo	Cu	W	N	
S31803	1.4462	Wrought	UR 45N SAF2205	22	5	3	-	-	0.15	33
S32205	1.4462	Wrought	2205 UR45N+	23	5	3	-	-	0.18	35
J92205	-	Cast	2205	22	5	3	-	-	0.18	35
S32750	1.4410	Wrought	SAF2507 UR45N+	25	5	4	-	-	0.25	41
J93404	1.4469	Cast	2507	25	7	4.5	-	-	0.25	41
S32760	1.4501	Wrought	Zeron 100	25	7	3.5	0.7	0.7	0.25	40
J93380	1.4508	Cast	Zeron 100	25	7	3.5	0.7	0.7	0.25	40
S32550	1.4507	Wrought	Ferralium 255 UR52N	25	7	3	1.5	-	0.15	38
S32550	1.4507	Wrought	Ferralium SD40 UR52N+	26	7	3.5	1.5	-	0.25	41
(J93370)	1.4515 1.4517	Cast	CD4MCuN	25	5	2	3	-	0.20	40

Tab.1: nomenclatura e composizione di vari tipi di acciaio inossidabile

A seconda della nomenclatura utilizzata si mette in rilievo un particolare anziché un altro. In questo lavoro si usa la denominazione commerciale. Con essa si sottolinea la composizione dell'acciaio, soffermandosi sui tenori di Cr (prime due cifre), N (terza cifra) e Ni (quarta cifra). Questo risulta essere abbastanza ovvio in quanto lo studio che si vuole fare è di carattere metallurgico, per cui ci si sofferma sulla composizione e sul vario tipo di precipitazione che essa consente.

Riportiamo anche le proprietà meccaniche che devono avere gli acciai utilizzati in un'altra tabella che si trova in letteratura. In essa vengono indicati per comodità anche gli acciai inossidabili austenitici (tab. 2):

ACCIAIO	Rp0,2 [MPa] min.	Rm [MPa]	A%
SAF 2304	400	600 ÷ 820	25
SAF 2205	450	680 ÷ 880	25
SAF 2507	550	800 ÷ 1000	25
AISI 304*	210	515 ÷ 690	45
AISI 316*	220	515 ÷ 690	40

Tabella 2: caratteristiche meccaniche di alcuni acciai inossidabili

In questa tabella si indicano i valori:

- Rp0,2 che rappresenta il carico di snervamento;
- Rm che individua il carico di rottura
- A% che esprime l'allungamento percentuale;

Questi valori risultano essere molto importanti dal punto di vista industriale perché individuano i parametri per i quali, in un determinato contesto si sceglie un materiale anziché un altro.

Sappiamo che un acciaio si dice essere inossidabile per il suo tenore di Cr che deve essere dell'11- 12 %; tale contenuto infatti conferisce all'acciaio la possibilità di passivarsi , si forma cioè sul materiale un sottile strato protettivo dell'ordine di circa 1-10 micron.

La necessità di abbinare un eccellente comportamento a corrosione con apprezzabili caratteristiche meccaniche è stata la forza motrice che ha portato a sviluppare, dagli anni '80 ad oggi, le differenti tipologie di acciai inossidabili duplex e superduplex. Il termine "duplex" è stato introdotto proprio per evidenziare la microstruttura ottimale di questi acciai, costituita dalla presenza bilanciata di due fasi, ferrite e austenite. Ciascuna delle due fasi assolve a compiti specifici: la ferrite provvede alla resistenza meccanica e alla resistenza a tenso-corrosione, mentre l'austenite garantisce una certa duttilità, cosicché insieme al 50/50 costituiscono una microstruttura che gode di elevate caratteristiche meccaniche e buona resistenza a corrosione. Quando l'equilibrio tra le due fasi viene modificato, ad esempio per eccesso di ferrite o per la presenza di fasi indesiderate, non è più lecito aspettarci dai DSS le caratteristiche da cui deriva il loro successo.

Quando è impedita la formazione di questo strato di ossido di cromo o quando questo viene continuamente distrutto, gli acciai inossidabili si corrodono. I tipi di corrosione riscontrabili sono:

- corrosione uniforme;
- corrosione galvanica;
- corrosione interstiziale;
- corrosione puntiforme (vaiolatura o pitting);
- corrosione sotto sforzo (stress corrosion);
- corrosione intercristallina;
- ossidazione da eterogeneità;
- corrosione per fatica, ecc.

Nella lega di partenza vengono aggiunti degli elementi in modo da avere all'incirca un rapporto unitario tra le due fasi. Essi stabilizzano maggiormente l'una o l'altra fase a seconda che il loro effetto sia quello di allargare il campo di stabilità della fase gamma , elementi austenitizzanti definiti gammageni, o quello della fase alfa, elementi ferritizzanti definiti alfageni. (figura 1).

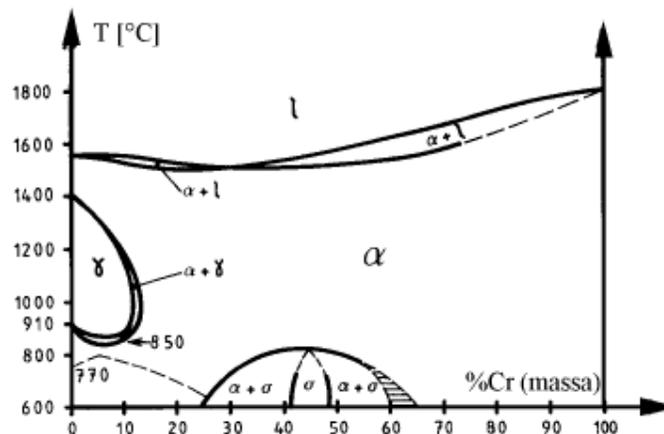


Fig.1:Diagramma di equilibrio Fe-Cr

Dalla metallurgia fisica si sa che gli elementi stabilizzanti l'una o l'altra fase, anche se presenti in modesta quantità, sono quelli che risultano essere i più significativi in quanto consentono la precipitazione di fasi secondarie o di carbo- azoturi a bordo grano che ne abbassano le proprietà meccaniche. Nella tab.1 vengono riportati anche i valori di PREN ( pitting resistance equivalent ) relativi ai diversi materiali, che forniscono un indice della resistenza a corrosione localizzata tipica di ogni materiale.

Il PREN è un parametro importante per gli acciai inossidabili in quanto trovano utilizzo soprattutto in ambienti aggressivi. Esso è un parametro che tiene conto del contributo di cromo, molibdeno e recentemente azoto nella resistenza a corrosione localizzata. E' un indice macroscopico, in quanto 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 il PREN è:

$$\text{PREN} = \text{Cr}(\%) + 3.3 \text{ Mo}(\%) + k \cdot \text{N}(\%).$$

Teniamo conto del fatto che il PREN è un indice localizzato che non tiene quindi conto di eventuali disomogeneità composizionali dovute alla lavorazione subita dal pezzo e al trattamento termico[ 11 ]

Diamo una breve descrizione di come si comportano gli elementi che più vengono

Trattati in questo lavoro.

**CROMO** : allarga il campo di stabilità della fase alfa, cioè dell'austenite, per tale motivo il suo tenore supera il 20%; però nel contempo porta alla formazione di fasi infragilenti, chi e sigma all'interno del grano ferritico. La loro formazione porta ad una riduzione delle proprietà meccaniche, in particolar modo viene in questo lavoro verrà considerato come varia la resilienza.[ 24]

**NICHEL**: è un elemento gammageno, che si solubilizza nella ferrite e non forma carburi. Il suo effetto tende a sommarsi a quello del carbonio[12]. Pertanto allarga il campo di stabilità della fase gamma, cioè dell'austenite.

**MOLIBDENO**: è un alfageno chiuso. Può essere aggiunto in qualunque momento della lavorazione metallurgica. Porta ad un aumento delle caratteristiche meccaniche, quali del limite di fatica e del limite di scorrimento. Può stabilizzare la fase sigma nella microstruttura dell'acciaio ed ha tendenza [13].

**AZOTO**: Elemento gammageno. Esso porta ad un miglioramento delle proprietà sia meccaniche che anticorrosive e aumenta la saldabilità in quanto stabilizza la struttura bifasica.[14] Gli acciai duplex contenenti azoto vengono chiamati superduplex.

**SILICIO**: è un alfageno chiuso, più forte del cromo. In tenori minori del 2% aumenta la resistenza sotto tensione, per tenori maggiori può provocare la precipitazione di fasi intermetalliche e ridurre troppo la solubilità dell'azoto [15].

**MANGANESE**: elemento gammageno. Aumenta la solubilità dell'azoto, però riduce la resistenza a corrosione dell'acciaio. Inoltre favorisce la formazione di martensite entro il grano austenitico. [16,17,18,19, 20, 21, 22, 23]

Gli elementi detti alfageni si concentrano nella ferrite, mentre l'austenite si arricchisce in elementi gammageni secondo coefficienti di ripartizione (definiti come il rapporto del tenore di ciascuno elemento nelle due fasi in questione) che dipendono dalla temperatura di solubilizzazione e, in maniera più limitata, dalla composizione chimica dell'acciaio. In *tabella3* sono riportati alcuni

coefficienti di ripartizione in funzione della composizione chimica e della temperatura di solubilizzazione [25].

Acciaio	Cr	Ni	Mn	Mo	T solubilizzazione [°C]
23 Cr 4 Ni	1,19	0,61	0,89	1,65	980
22 Cr 5 Ni	1,19	0,61	0,56	1,66	1040
25 Cr 7 Ni	1,15	0,65	0,87	1,60	1080
21 Cr 8 Ni	1,18	0,67	0,83	1,30	1100
22 Cr 5 Ni	1,20	0,66	0,81	1,63	1050

Tabella 3: Coefficienti di ripartizione degli elementi tra le fasi  $\alpha$  e  $\gamma$  (%El( $\alpha$ )/%El( $\gamma$ )).

Siccome la composizione che si ha nei duplex coinvolge elementi la cui funzione non è così semplice da descrivere con un diagramma binario, si ricorre a dei diagrammi semplificati come i diagrammi pseudo-binari o a sezioni del ternario Fe-Cr-Ni.

Schaeffler introdusse il concetto di Ni e Cr equivalenti prevedendo gli equilibri di fase e i campi di resistenza delle strutture ottenibili in funzione della composizione chimica della lega (figura 3). In seguito, grazie all'esperienza industriale acquisita, tali diagrammi sono stati modificati per tener conto dei diversi stati metallurgici: metallo forgiato, laminato, depositato per saldatura con o senza trattamento termico.

I valori di Ni e Cr equivalenti si possono calcolare con le formule:

$$Ni_{eq} = \%Ni + 35 \cdot \%C + 20 \cdot \%N + 0.5 \cdot \%Mn + 0.25 \cdot \%Cu$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1.5 \cdot \%Si + 0.7 \cdot \%Nb$$

Nella seguente figura ( fig.2 ) viene riportato l'usuale diagramma di Schaeffler:

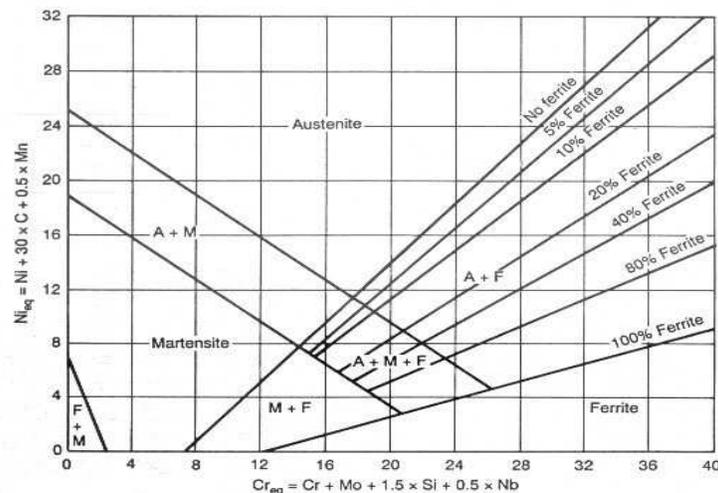


Fig.3: Diagramma di Schaffler per gli acciai inossidabili.

Il diagramma di De Long modifica il diagramma di Schaeffler tenendo conto dell'influenza dell'azoto (fig.4):

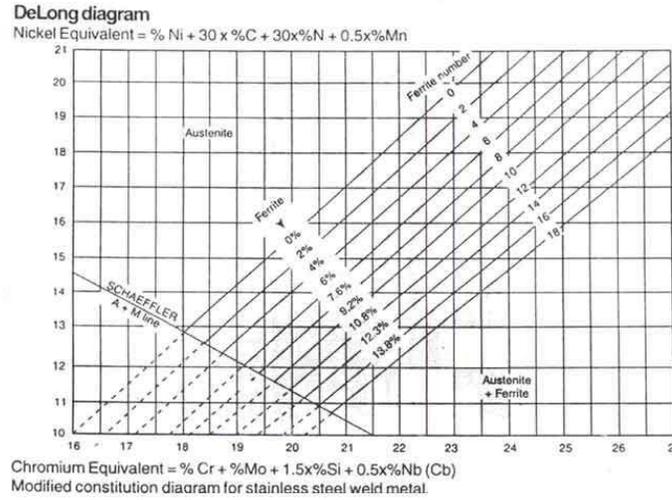


Figura 4: Modifica del diagramma di Schaeffler per tenere conto dell'influenza dell'azoto. I diagrammi di stato pseudo-binari dei DSS sono molto più facili da usare rispetto a quelli ternari, come si vede dalla figura riportata di seguito:

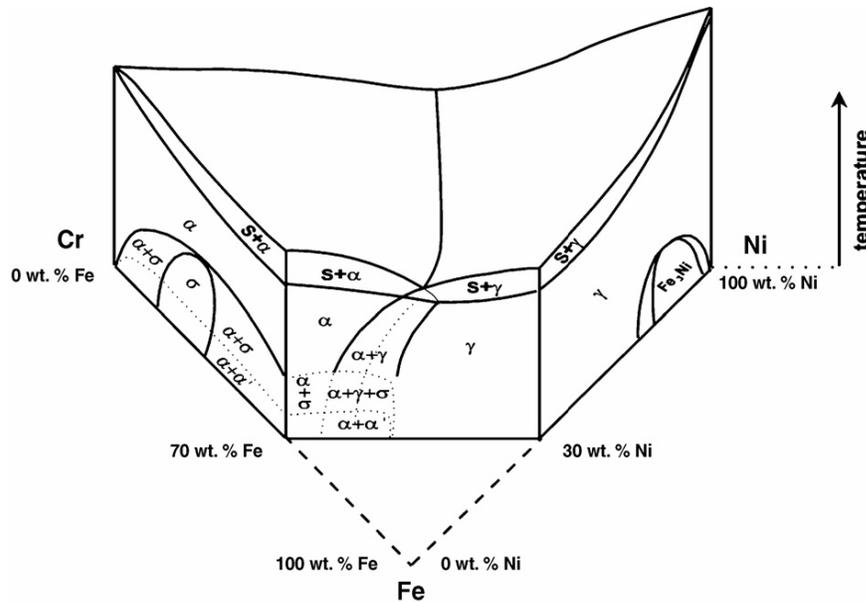


Fig.6: diagramma ternario Fe, Cr, Ni.

Pur con tutte le loro limitazioni, questi diagrammi forniscono importanti informazioni sulle microstrutture dei duplex e sulla loro evoluzione, al variare della temperatura. La figura 7 evidenzia che dopo una solidificazione primaria in fase completamente ferritica, la microstruttura si

trasforma parzialmente in fase austenitica durante il successivo raffreddamento a temperatura ambiente [11].

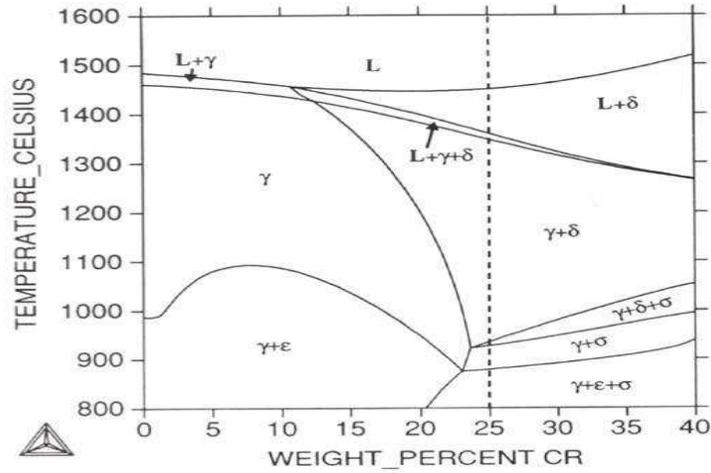


Figura 7: Calcolo al computer del diagramma di stato al di sopra degli 800°C. La linea tratteggiata si riferisce alla composizione del super duplex SAF 2507 [30].

Nei vari corsi universitari si è visto come la composizione iniziale vada ad indicare il punto di partenza nel diagramma di stato e a seconda del tipo di raffreddamento si trovano microstrutture diverse, composte da quantità diverse di austenite e ferrite e di fasi secondarie. Nel diagramma seguente sono riportati i punti di partenza per i diversi tipi di duplex considerati (fig.8):

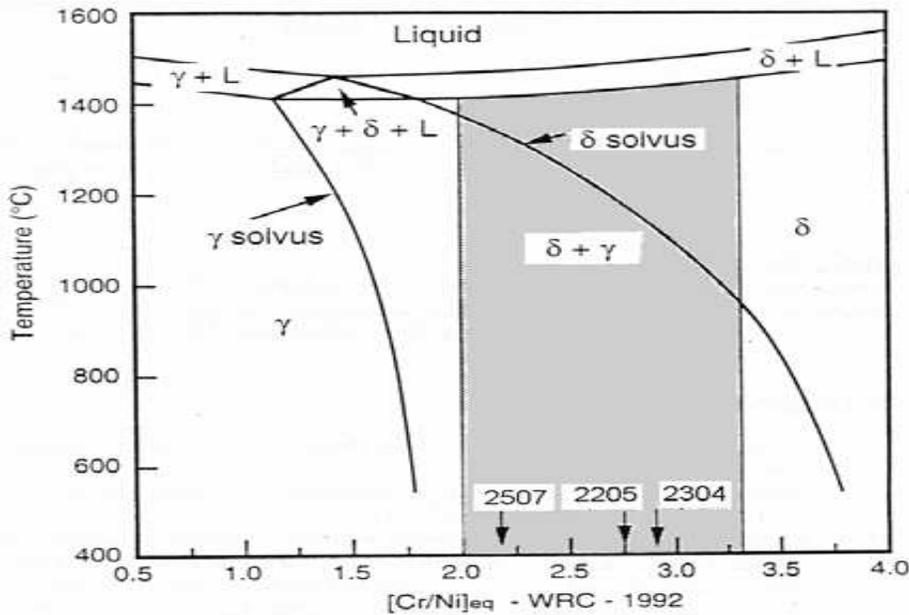


Fig.8: Diagramma CCT

Allo stato liquido si ha solamente ferrite che si trasforma poi in parte in austenite solo al raffreddamento e solo se la quantità di Ni presente è sufficiente. Per questo motivo si preferisce

usare questa nomenclatura. Per cui un parametro importante risulta essere la composizione iniziale dell'acciaio, la T. e il tempo di solubilizzazione, nonché gli stessi parametri che però vanno a caratterizzare il raffreddamento. Ricordiamo che il Fe, elemento presente in maggiore quantità nella lega di partenza, presenta diverse forme allotropiche, che presentano diversi tipi di reticoli ( fig 9 ) a seconda in particolar modo di quella che viene definita temperatura di solubilizzazione. Di conseguenza si possono ottenere posizioni interstiziali con dimensioni differenti.

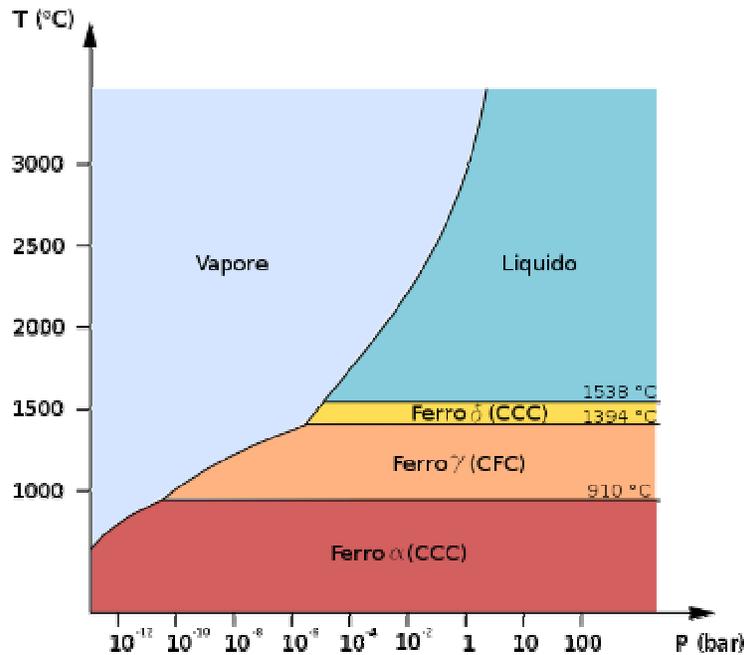
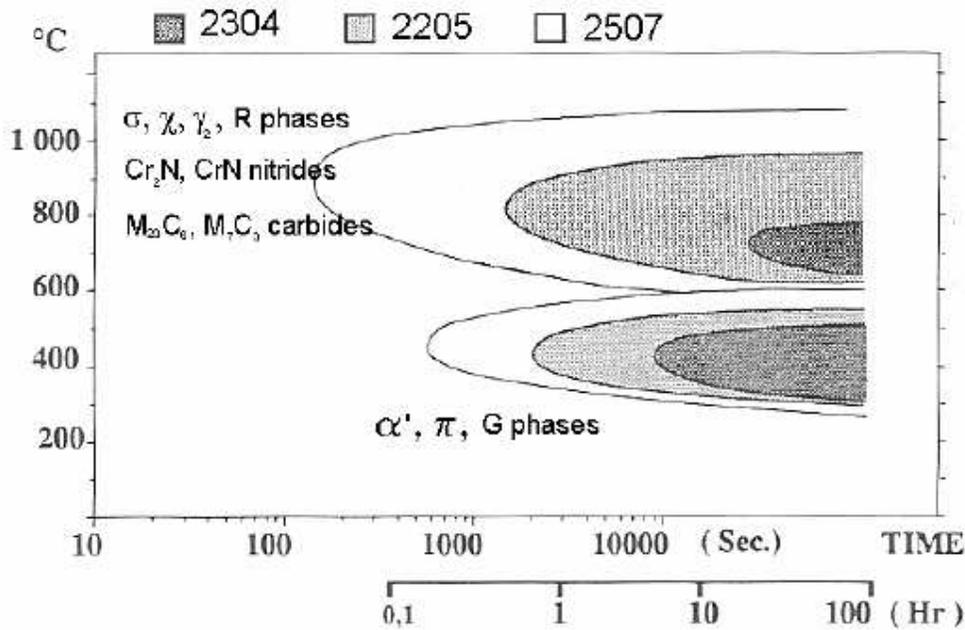


Fig.9 :Forme allotropiche che si ottengono raffreddando il ferro.

A seconda della modalità di raffreddamento e della temperatura di solubilizzazione si ottiene una diversa quantità di austenite e di ferrite rispetto al rapporto unitario ( curve CCT ), che è quello ottimale . Le fasi che si ottengono presentano pertanto una diversa composizione, anche se di molto poco, che ne cambia le proprietà meccaniche .

La differente composizione è dovuta alla diversità di diffusione che possono presentare gli atomi in funzione di molti parametri quali la T, la dimensione atomica, il tipo di lavorazione a cui viene sottoposto il materiale e altro.

Riportiamo di seguito anche il diagramma TTT, in cui si evidenziano le fasi che precipitano e i tempi per cui tale precipitazione avviene ( fig.5).



**Fig.10: curve TTT per i principali tipi di acciai duplex**

Come si vede dalle curve nell'intervallo di temperatura che sarà considerato in questo lavoro, si ha la precipitazione di varie fasi, ne diamo di seguito una descrizione.

### **Austenite e ferrite**

Entrambe queste fasi sono arricchite, rispetto alla composizione media, negli elementi stabilizzanti della fase stessa. Quindi la ferrite è ricca in Cr, Mo, Si e W (alfageni), mentre l'austenite è ricca in Ni, N, Mn, Cu e C.

### **Fase $\sigma$**

La precipitazione della fase  $\sigma$  avviene preferenzialmente alle giunzioni triple tra ferrite ed austenite. La fase è caratterizzata da un arricchimento in Cr, Mo e Si. Sia Cr che Mo aumentano la velocità di precipitazione (spostano a sx le curve di trasformazione) e aumentano la frazione volumetrica di questa fase (Nilsson). Il Ni invece nonostante acceleri la cinetica di precipitazione diminuisce la frazione volumetrica finale (Maehara). Per tali ragioni la fase  $\sigma$  è più vicina in composizione alla ferrite ed è appunto da essa che si sviluppa. La lavorazione a caldo (800-900°C) ha l'effetto di spostare a sx le curve di trasformazione. Più alto legati sono gli acciai più è favorita la precipitazione della fase.

La velocità critica di raffreddamento per la formazione dell'1% di fase  $\sigma$  in un acciaio 2507 è 0,4K/s partendo da una temperatura di solubilizzazione di 1060°C. Più alta è la temperatura di solubilizzazione più difficile è la precipitazione della fase  $\sigma$ . La più alta temperatura di solubilizzazione aumenta la frazione di ferrite, in questo modo si ha un effetto di diluizione degli elementi leganti (Cr, Mo) che favoriscono la precipitazione degli intermetallici.

## **Cr<sub>x</sub>N**

La solubilità del carbonio dipende dalla velocità di raffreddamento una volta raggiunta la temperatura di solubilizzazione .

Gli acciai inossidabili austenitici vengono raffreddati bruscamente dalla T di solubilizzazione proprio per evitare la formazione di carburi a bordo grano, molto pericolosi per le proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione che devono manifestare.

Il C risulta essere pericoloso anche in modesta quantità, in quanto il Cr , elemento che supera un 12% negli inossidabili, risulta essere un forte formatore di carburi del tipo Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. In tal caso la loro precipitazione a bordo grano, causa un depauperamento di Cr nelle zone limitrofe che agevola un tipo di frattura intergranulare.

Comunque anche gli altri elementi presenti in lega ed indicati con la lettera M danno origine a carburi del tipo M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, M<sub>6</sub>C e MC.

L'azoto presente nell'acciaio risulta essere dannoso sotto alcuni aspetti in quanto favorisce la precipitazione dei nitruri Cr<sub>2</sub>N (esagonali), tra i 700 e i 900°C. Ciò è ancora più probabile al crescere della temperatura di solubilizzazione perché questo ha l'effetto di aumentare la sovrasaturazione dell'azoto nella ferrite.

Al raffreddamento Cr<sub>2</sub>N precipita in modo intragranulare nella ferrite con un particolare orientamento cristallografico, ma, dopo trattamento isotermico (700-900°C), può precipitare anche a bordo grano, sia tra ferrite e ferrite che tra ferrite e austenite. La precipitazione a bordo grano ha effetti deleteri per la resistenza al pitting.

Più raro da osservare è CrN (cubico).

## **Austenite secondaria**

La frazione di ferrite a temperatura ambiente è fuori equilibrio e deriva dal raffreddamento rapido. Oltre alla trasformazione diretta di ferrite in austenite sono possibili altri meccanismi: reazione eutettoide, precipitazione di Widmannstätten e meccanismo martensitico.

## **Fase $\chi$**

È presente in frazione estremamente ridotta rispetto alla fase  $\sigma$ . Il naso della curva di trasformazione si trova a temperature inferiori rispetto a quello della fase  $\sigma$  (circa 75°C in meno).

Rispetto alla fase  $\sigma$ ,  $\chi$  è molto più ricca in Mo (da cui il maggior peso atomico medio), più ricca in W mentre più povera in Cr e Ni.

La fase  $\chi$  ha un'azione enucleante su  $\sigma$  ed ha una cinetica di formazione più veloce.

## **Decomposizione spinodale della ferrite**

Attorno ai 475°C la ferrite si trasforma in ferrite  $\alpha'$  ricca in Cr e in ferrite  $\alpha$  ricca in Fe. Questa trasformazione, che avviene per enucleazione ed accrescimento di  $\alpha'$ , porta ad infragilimento. Tale decomposizione è stata osservata già a 280°C nelle saldature.

## **1.2 Laminazione**

Con questo termine si intende un processo di riduzione dell'altezza o cambio di sezione di un pezzo attraverso la pressione applicata tramite due rulli rotanti. Essa rappresenta il 90% dei processi di lavorazione per deformazioni ed è stata sviluppata nel 1500.

Si producono principalmente laminati che si suddividono in:

- piastre (spessore > 6 mm)
- fogli o lamiere (spessore < 6 mm)

Si parte da semilavorati da fusioni continue o semicontinue. La prima laminazione viene effettuata a caldo per cambiare la microstruttura da fusione in una grana più fine e regolare per la laminazione successiva:

Possiamo schematicamente riassumere il processo nei seguenti punti :

- Processo continuo
- Elevata produttività e precisione
- Può essere eseguito a caldo o a freddo
- Riduce la sezione trasversale del materiale con il passaggio nel vano compreso fra due cilindri
- La rotazione dei cilindri garantisce il flusso di materiale nei processori.

Nella seguente figura ( fig 11) riportiamo un esempio di laminazione :

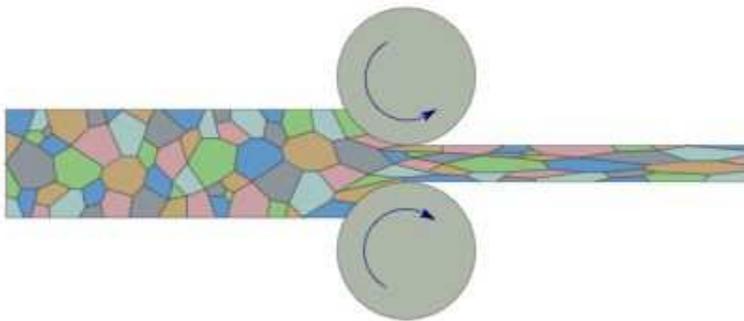


FIG.11: laminazione tra 2 rulli con conseguente modificazione della grana.

Anche la laminazione segue delle regole ben precise dal punto di vista meccanico.

Si parte con un pezzo di spessore  $h_0$  che entra nello spazio tra i due rulli ad una velocità  $V_0$  ed esce con uno spessore  $h_f$  e velocità  $V_f$ . La velocità periferica dei rulli è  $V_r$ . Poiché le tre velocità sono differenti una parte del materiale slitta sui rulli ( $V_0 < V_r < V_f$ ).

La Laminazione può avvenire a caldo o a freddo , ma in questo lavoro verrà dedicato maggiore interesse alla laminazione a freddo.

Nella laminazione a freddo il materiale di partenza è costituito dal nastro laminato a caldo: tale processo ha lo scopo di migliorare le caratteristiche di resistenza e di lavorabilità del pezzo, di ridurne lo spessore e conferirgli caratteristiche omogenee di spessore e levigatezza. Si ottiene così un prodotto molto importante tanto da venire impiegato soprattutto nella fabbricazione di lamiere. Il lamierino a freddo è adatto alle operazioni di stampaggio a freddo (imbutitura), alla saldatura per punti, all'incollaggio. Nel laminatoio a freddo il nastro è sottoposto all'azione simultanea di trazione e di compressione: i rulli di laminazione provocano uno schiacciamento ed un parziale stiramento ma soprattutto (fatto che non si verifica nella laminazione a caldo) mantengono il nastro in tiro cioè, mentre il nastro passa in una gabbia, è sottoposto al tiro della gabbia successiva e, quando passa nell'ultima gabbia, al tiro della bobina di riavvolgimento. Nel nastro laminato i grani cristallini sono fortemente deformati ed allungati ed il materiale è incrudito, in quanto nella lavorazione a freddo si ha un aumento di resistenza meccanica e una diminuzione di duttilità.

Quando la deformazione a freddo è eccessiva il materiale tenderà a rompersi prima di giungere alla configurazione con dimensioni finali per cui in questi casi le lavorazioni si fanno a più stadi con trattamenti di ricottura intermedi in modo da riaddolcire il metallo incrudito e di recuperare in duttilità. Nel caso dei duplex durante la deformazione plastica a freddo si possono produrre delle trasformazioni di fase. In particolare l'austenite può trasformarsi in martensite, analogamente a quanto avviene negli austenitici. L'effetto della deformazione plastica è connesso alla stabilità dell'austenite e dalla formazione di martensite (TRIP). Due tipi di martensite si possono formare: martensite- $\epsilon$  paramagnetica con struttura esagonale compatta e martensite- $\alpha'$  ferromagnetica con struttura cubica corpo centrato. L'entità della trasformazione dipende dall'energia del difetto d'impilamento, temperatura, tasso di deformazione e dalla composizione chimica dell'acciaio.[28,26,27]

### 1.3 Trasformazione martensitica

Già si è visto come negli acciai inossidabili austenitici, l'austenite risulta essere instabile, tendendo spontaneamente a trasformarsi in martensite sotto l'applicazione di uno sforzo. [ 29 ]

Alla luce di questo comportamento e vedendo come gli acciai duplex stanno rivestendo sempre più ruoli importanti dal punto di vista industriale, si vuole studiare come questa trasformazione si verifichi in seguito a deformazione nei vari tipi di acciai duplex considerati.

L'austenite, infatti, si comporta in modo diverso a seconda della sua composizione di partenza. Particolarmente l'austenite può essere indicata essere "instabile" o "stabile" favorendo quindi trasformazioni di fase al suo interno, primo caso, o nella ferrite, secondo caso.

Cambiando la composizione iniziale varia anche la temperatura definita  $M_s$ , cioè la temperatura a cui avviene l'inizio della trasformazione martensitica all'interno del grano austenitico [ 29 ], ma anche quella detta  $M_f$ , temperatura di fine trasformazione

Ci concentriamo un attimo su alcuni concetti che devono essere ben conosciuti per poter parlare di trasformazione martensitica. Per far ciò ci concentriamo sulle leghe definite a memoria di forma, per esempio la lega Ni-Ti, ricordando comunque tutto ciò che è già emerso nei diversi studi universitari.

Esse nella microstruttura denotano con chiarezza la loro storia, sia termica che meccanica.

Quando una SMA "Shape Memory Alloys", lega a memoria di forma, viene portata a bassa temperatura, assumendo una configurazione di tipo martensitico, possiede basso limite di snervamento ed è facilmente deformabile; in seguito a riscaldamento, la lega si riarrangia in un'altra struttura cristallina, di tipo austenitico, e riassume quindi configurazione e forma iniziali. La temperatura alla quale la lega "ricorda" la sua forma primitiva può essere modificata mediante variazioni della composizione o con appropriati trattamenti termici. Nella lega NiTi, ad esempio, tale temperatura può variare anche di 100°C; il processo di recupero della forma avviene in un range di qualche grado.

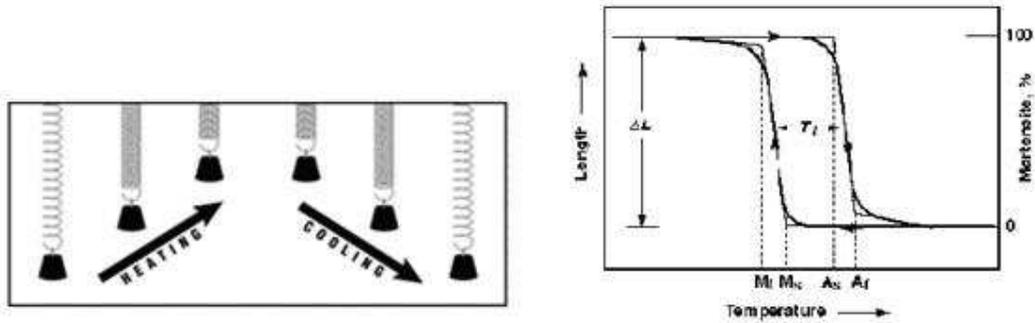


Fig.12:Effetto memoria di forma: trasformazione al variare della temperatura per un provino sottoposto a carico costante

T1 :intervallo di trasformazione (isteresi); As :austenite start;  
Af :austenite finish; Ms :martensite start; Mf :martensite finish

Durante tale trasformazione possono entrare in gioco forze di entità importante immagazzinate e rilasciate dal materiale, fatto che viene sfruttato nella maggior parte delle applicazioni.

Sebbene esistano innumerevoli leghe che presentano la proprietà "shape memory", sono di interesse commerciale principalmente quelle che recuperano considerevolmente la deformazione o che generano una notevole forza durante la transizione di fase.

Per capire i principi che regolano tale trasformazione ci riferiremo ora alla trasformazione martensitica nelle leghe Fe-C.

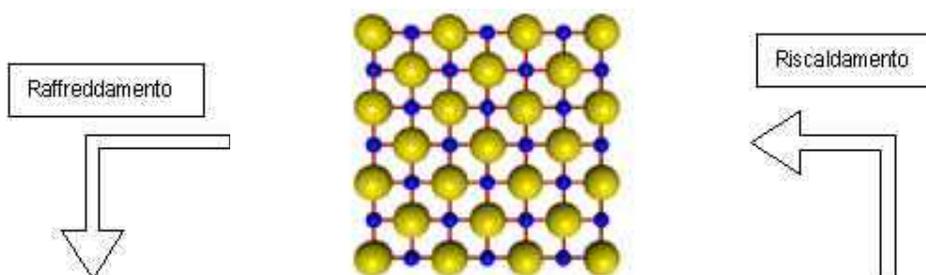
La presenza di una o dell'altra fase dipende essenzialmente dalla temperatura di esercizio e/o dagli sforzi a cui il materiale è sottoposto.

In generale possiamo dire che alle basse temperature è presente la fase Martensitica, mentre alle alte temperature è presente la fase Austenitica.

A differenza di quanto succede per gli acciai, in cui la trasformazione martensitica è irreversibile, nelle leghe non ferrose questa è reversibile, appunto attraverso la variazione della temperatura di esercizio del materiale.

Dato che le caratteristiche dei materiali a memoria di forma (SMA) dipendono essenzialmente dalla percentuale delle fasi austenitica e martensitica presenti è necessario studiare il modo in cui tale trasformazione avviene. La trasformazione martensitica non è una trasformazione diffusiva ma un moto cooperativo di un certo numero di atomi del reticolo cristallino che danno luogo ad una nuova fase:

In prima approssimazione la trasformazione martensitica può essere paragonata alla "geminazione", in cui un certo numero di piani cristallografici subisce una variazione dell'orientazione a seguito di uno sforzo applicato. Non si tratta di uno SLIP di un piano cristallino, ma di un intero microvolume di materia che cambia la sua orientazione spaziale senza per altro cambiare la struttura cristallina.



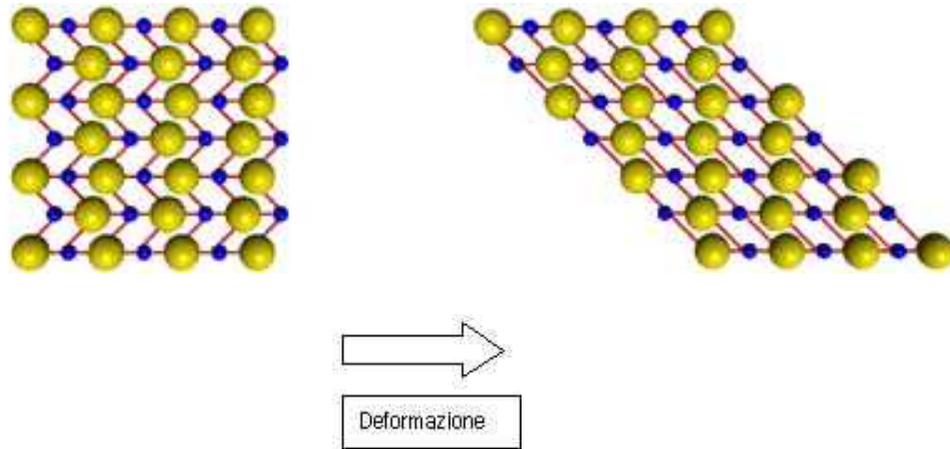


Fig.13:Passaggio Austenite, Martensite, e ritorno alla forma precedente per mezzo del riscaldamento

E' proprio questa la differenza sostanziale tra la geminazione e la trasformazione martensitica, infatti in questa ultima si ha anche la variazione della struttura cristallina.

La fase martensitica coinvolta in tale tipo di trasformazioni, di tipo "twinned", è anche detta "termoelastica" e deriva appunto dal raffreddamento di una fase austenitica con ordine a lungo raggio. Essa si presenta tipicamente come un'alternarsi di placchette appuntite distribuite a spina di pesce. La trasformazione inoltre non decorre ad una precisa temperatura, ma entro un range di T che varia a seconda della lega; in realtà l' intervallo entro cui avviene gran parte di essa è abbastanza ristretto, ma può venire esteso, anche di parecchio, dalle fasi iniziale e finale della trasformazione stessa. Notiamo un'importante peculiarità delle trasformazioni martensitiche in esame:esse presentano tutto un ciclo di isteresi, un comportamento cioè diverso nella fase di riscaldamento ed in quella di raffreddamento, in cui i percorsi non coincidono.

Una trasformazione diffusiva inizia dopo aver raggiunto una temperatura  $T_0$  di equilibrio.

Se  $\Delta T = (T_0 - T)$  di sottoraffreddamento è piccolo allora la cinetica della trasformazione diffusiva è lenta; ma essa comunque avviene.

Per una trasformazione martensitica invece serve un certo sottoraffreddamento ben definito dalla temperatura  $M_s$  (Martensite start, vedi figura), dato che non è diffusiva.

Anche per la trasformazione inversa cioè da martensite ad austenite serve un minimo di sovrariscaldamento ben definito dalla temperatura  $A_s$  (Austenite start).

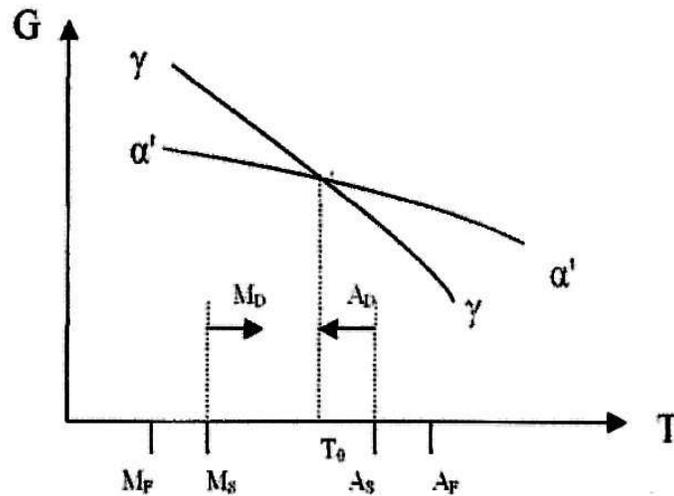


Fig.14:Curve di energia libera

Quello che possiamo osservare è che:

- La trasformazione in martensite (o austenite) non avviene isotermicamente ma solamente con un continuo raffreddamento (o riscaldamento). Si può allora definire la temperatura  $M_f$  (martensite finish) e la temperatura  $A_f$  (Austenite finish) per la quale la trasformazione martensitica (o austenitica) termina.
- La Martensite ha struttura (BCT) diversa dall'austenite (FCC) ma ha la stessa composizione chimica perché non ci sono stati fenomeni di diffusione.
- La trasformazione martensitica può essere favorita da una sollecitazione applicata (Stress induced transformation). Infatti applicando una certa sollecitazione la trasformazione martensitica avviene ad una temperatura  $M_D > M_s$ .
- La microstruttura della martensite è a placche appuntite, dove gli apici sono dovuti allo strain della matrice che resiste alla trasformazione.
- Esiste un piano nella cella dell'austenite che si ritrova invariato anche nella martensite per nulla distorto o ruotato come invece ci si aspetterebbe. Questo piano prende il nome di piano invariante (Habit plane).

Riportiamo ora una illustrazione di come avviene la trasformazione martensitica per deformazione plastica dalla struttura austenitica:

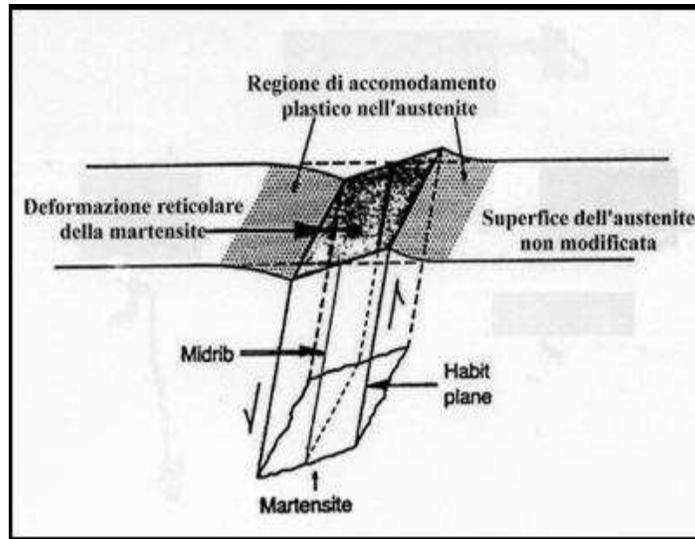


Fig.15; formazione di martensite

La fase austenitica che circonda l'elemento di volume che subisce la trasformazione martensitica induce un effetto di Costrain, allora attorno alla martensite si ha una fase deformata.

Poiché la variazione di energia libera di trasformazione  $\Delta G$  dipende fortemente dal  $\Delta G_{\text{STRAIN}}$ , la presenza di  $M_s$  è dovuta all'esigenza di riaccomodare la deformazione nella fase austenitica. Si hanno inizialmente microvolumi dello spessore di 20-50 $\mu\text{m}$  che inducono uno strain accommodation tale che  $\Delta G$  inizialmente non è sufficiente per uguagliare il  $\Delta G_{\text{STRAIN}}$ . Di conseguenza bisogna far calare la temperatura  $T$  fino a un certo valore ben definito  $M_s$ , aumentando il  $\Delta G_{\text{VOLUME}}$ , così che  $\Delta G$  della trasformazione tenda a zero e la trasformazione stessa possa avvenire.

Variazione dell'energia libera della trasformazione:  $\gamma \rightarrow \alpha'$

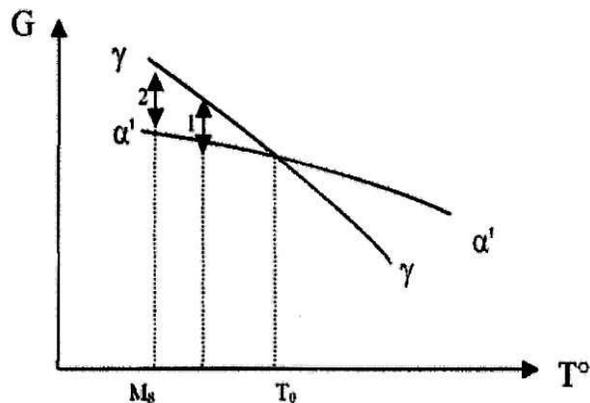


Fig.15: Variazione dell'energia libera.

La variazione dell'energia libera della trasformazione è data da:

$$\Delta G = - \Delta G_{\text{VOL}} + \Delta G_{\text{STRAIN}} + \Delta G_{\text{SUP}}$$

Dove:

- $\Delta G$ = variazione di energia libera di trasformazione;
- $\Delta G_{\text{STRAIN}}$ = variazione dell'energia libera di deformazione;
- $\Delta G_{\text{VOL}}$ = variazione dell'energia libera di volume.
- $\Delta G_{\text{SUP}}$ = variazione dell'energia libera dell'aumento di superficie (trascurabile).

Dalla figura sopra riportata si può osservare quanto segue:

- Nella posizione indicata con "1" si ha che  $\Delta G_{\text{VOL}} < \Delta G_{\text{STRAIN}}$  allora la trasformazione  $\gamma \rightarrow \alpha'$  non può ancora avvenire;
- Nella posizione indicata con "2" si ha invece che  $\Delta G_{\text{VOL}} = \Delta G_{\text{STRAIN}}$  allora la trasformazione  $\gamma \rightarrow \alpha'$  può avvenire, in tale posizione si individua così la temperatura  $M_S$  (Martensite start).

Mentre si forma la martensite, la matrice  $\gamma$  circostante deve accomodarsi per via di scorrimento o di geminazione e quindi incrudisce perdendo la capacità di accomodarsi con altra martensite. Si ha quindi la formazione di lamelle di martensite che non possono più crescere dato che la zona circostante si è incrudita.

Le nuove lamelle di martensite nucleano nei punti in cui il materiale non è incrudito.

Per vincere questa perdita di capacità di accomodarsi si deve raffreddare continuamente e fornire così sempre più forza motrice che consenta il decorso della trasformazione.

Dal grafico dell'energia libera della trasformazione si vede che continuando a raffreddare le curve di energia libera di  $\gamma$  e  $\alpha'$  continuano a divergere con un continuo aumento di  $\Delta G_{\text{VOL}}$  che riesce così a superare l'aumento di  $\Delta G_{\text{STRAIN}}$ , (che si origina durante la formazione di nuove lamelle martensitiche), fino ad ottenere il 100%  $\alpha'$ , quando si raggiunge  $T^\circ = M_f$ .

Tale trasformazione può essere favorita dall'applicazione di uno sforzo al materiale, si osserva infatti che se il pezzo viene sottoposto ad uno stress la temperatura di inizio trasformazione martensitica risulta esser più alta e precisamente  $M_D > M_S$ . Questo perché la presenza di uno stress indotto nel materiale produce una diminuzione di  $\Delta G_{\text{STRAIN}}$  e quindi si arriva prima alla temperatura in cui si ha l'uguaglianza tra  $\Delta G_{\text{STRAIN}}$  e  $\Delta G_{\text{VOL}}$ .

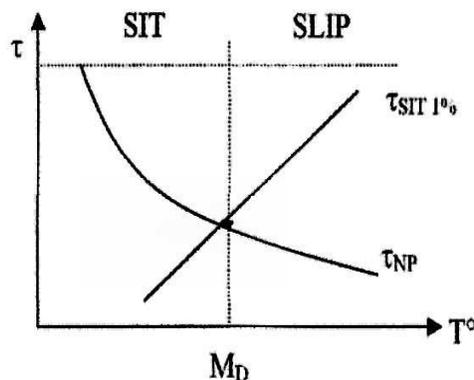


Fig.16 formazione di martensite

Definiamo con  $\tau_{\text{SIT}}$  la tensione indotta che da luogo alla trasformazione martensitica dell'1% a una temperatura  $M_D > M_S$ . Andando ad analizzarla in funzione della temperatura del materiale si osserva che essa ha come competitore la  $\tau_{\text{NP}}$  ( $\tau$  di Nabarro Peyers) della deformazione per slip (vedi figura sopra).

Si osserva che per temperature  $T > M_D$  abbiamo  $\tau_{SIT} > \tau_{NP} \Rightarrow$  prevale lo scorrimento, altrimenti quando la temperatura  $T < M_D$  allora si ha  $\tau_{SIT} < \tau_{NP} \Rightarrow$  prevale la trasformazione martensitica. Da qui si evince che  $M_D$  è determinata proprio dal punto di incontro delle due curve di  $\tau_{SIT}$  e  $\tau_{NP}$ .

Ricordiamo che le trasformazioni dello stato solido sono di due tipi: diffusivo e displasivo.

Nelle trasformazioni diffusive la nuova fase si forma attraverso il movimento di atomi, su distanze relativamente lunghe. La diffusione a lungo raggio è necessaria perché la nuova fase ha composizione chimica differente dalla matrice dalla quale si genera. L'avanzamento della trasformazione dipende da tempo e temperatura.

Le trasformazioni displasive non richiedono tali movimenti, gli atomi si riarrangiano in modo cooperativo in una nuova struttura cristallina, senza cambiare la composizione chimica della fase di partenza. Visto che non servono migrazioni atomiche, le trasformazioni displasive avanzano indipendentemente dal tempo. Sono anche dette trasformazioni atermiche, poiché la quantità di nuova fase presente dipende solo dalla temperatura raggiunta e non da quanto dura la permanenza isoterma.

Le trasformazioni martensitiche sono di tipo displasivo, ottenute dal raffreddamento della fase generatrice o austenitica.

Le trasformazioni martensitiche sono del primo ordine, ciò significa che si libera calore quando si forma la martensite. Si ha isteresi associata alla trasformazione e c'è un range di temperatura nel quale austenite e martensite coesistono.

Ricapitolando le principali caratteristiche della martensite, si è visto che viene formata per raffreddamento e che la frazione trasformata aumenta quanto più la temperatura viene ridotta, ed è indipendente dal tempo. La martensite eredita la composizione chimica e l'ordine atomico della fase generatrice.

Cristallograficamente la trasformazione da austenite a martensite viene divisa in due parti: la deformazione di Bain (Bain Strain) e la Lattice-Invariant Shear.

La prima è la deformazione della cella cristallina, comprende tutti i movimenti atomici necessari per produrre la nuova struttura.

In figura è schematizzata la struttura austenitica (a): la progressione verso una struttura completamente martensitica è illustrata da (b) fino al completamento (d). Quando l'interfaccia avanza di un piano atomico, ad ogni atomo è richiesto un movimento molto modesto (c). Il risultato finale di tutti questi piccoli spostamenti coordinati è la nuova struttura martensitica, i movimenti occorsi per generarla sono detti Bain Strain.

La seconda fase della trasformazione martensitica, la Lattice-Invariant Shear, serve come adattamento: la struttura generatasi ha forma, e spesso anche volume, differente dall'austenite, basta confrontare le strutture (a) e (d):

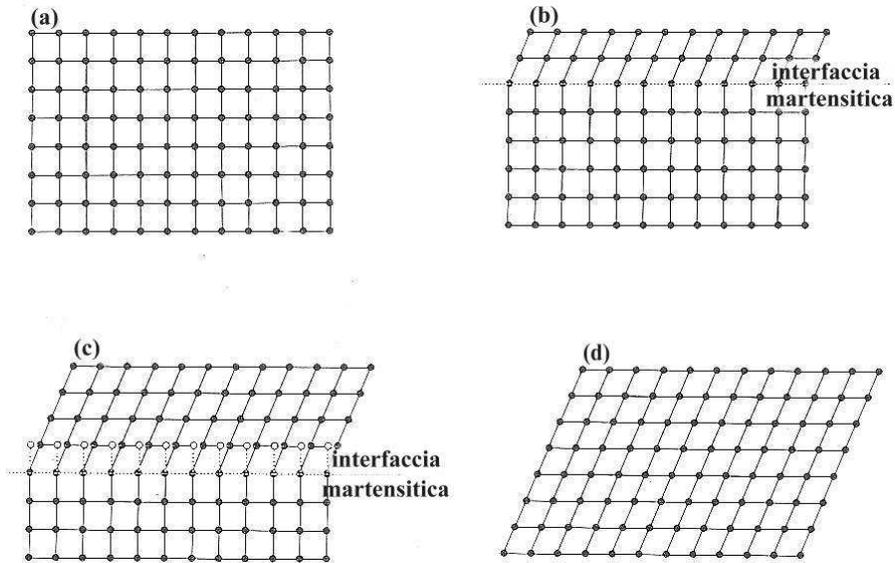


Fig.17 Schema del reticolo.

Nelle leghe SME (shape memory effect) come la Ni-Ti si ha solo variazione della forma. Per sistemare la nuova struttura si può avere un'alterazione della nuova fase. Vi sono due meccanismi: lo scorrimento (slip), che è permanente, o la geminazione (twinning), reversibile:

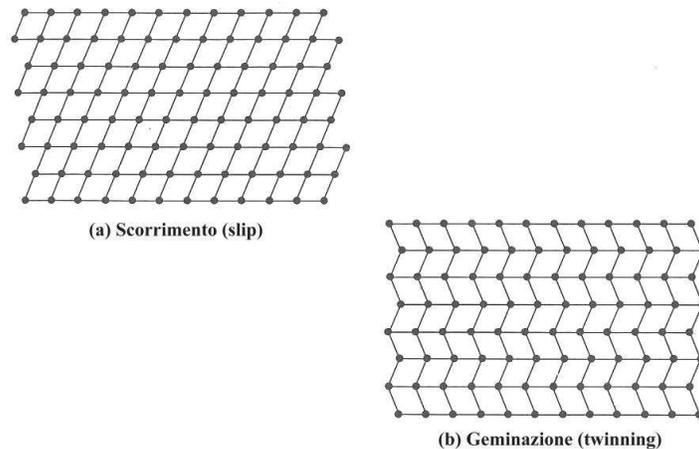


Fig.18 Tipi di movimenti atomici.

Per avere memoria di forma è necessario un processo pienamente reversibile, quindi il twinning è quello preferito. La struttura della lega Ni-Ti ha bisogno di una deformazione tridimensionale per accomodarsi, assecondando la forma originaria. I bordi geminali, cioè i piani atomici tra celle orientate in modo diverso, hanno bassa energia e sono piuttosto mobili. Le placche martensitiche si comportano come i geminati. I modelli visti finora non fanno distinzione tra gli atomi che occupano i vari siti cristallografici. Nelle leghe ogni diverso elemento ha un suo comportamento nel reticolo cristallino.

La struttura bcc (cubica a corpo centrato) dell'austenite è quella su cui in genere si basano le leghe a memoria di forma.

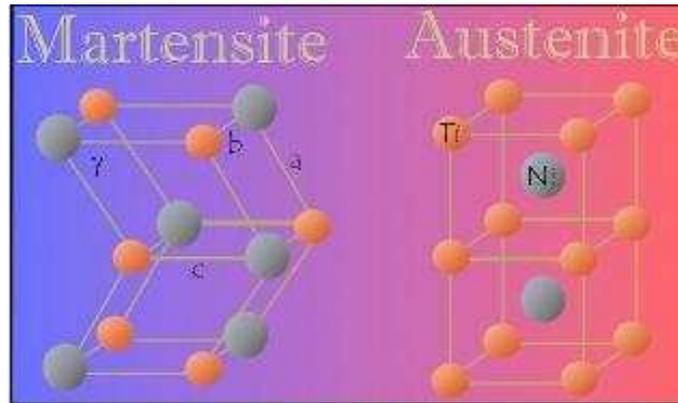


Fig.19 Strutture reticolari austenitica e martensitica.

Ottenuta la lega ad alta temperatura, essa rimane in fase austenitica fino al raggiungimento della  $M_s$  ove è possibile applicare un carico; quando la temperatura decade sotto  $M_f$  abbiamo la presenza di sola fase martensitica. Questo raffreddamento non cambia la forma del nostro filo d'esempio; in questo momento il filo metallico può subire una deformazione plastica pur essendo in fase martensitica in quanto i parametri  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $\gamma$  possono cambiare facilmente, ma non recuperare la forma perché siamo sotto  $M_f$ . Se però il filo viene riscaldato la forma può essere recuperata quando la temperatura supera la  $A_s$  per essere completamente come prima quando superiamo la  $A_f$ . Questo procedimento è unicamente possibile grazie alla facilità di deformazione della martensite e alla non rottura dei legami di cella.

#### **1.4 Disposizione elettronica**

Anche minime variazioni microstrutturali hanno una considerevole influenza sul comportamento alla corrosione nei diversi ambienti, avendo enorme importanza non solo in relazione all'applicazione finale, ma anche in relazione ai trattamenti superficiali o alle lavorazioni meccaniche a cui il manufatto dovrà essere sottoposto.

Si vuole approfondire a che tipo di reazioni chimiche il materiale può andare incontro in corso di eventuali lavorazioni o per trattamento termico. Già si conosce bene che le reazioni chimiche possibili che avvengono in un duplex sono la precipitazione dei carburi o carbo-azoturi, la formazione di fasi secondarie chi e sigma e la formazione di martensite e queste sono solo quelle più indagate dal punto di vista industriale. E' importante quindi conoscere le modalità di reazione e gli elementi coinvolti.

Abbiamo già introdotto gli elementi che partecipano alle reazioni; sappiamo che stiamo affrontando il caso di un legame metallico dove gli atomi di metallo hanno in genere pochi elettroni di valenza che sono facilmente delocalizzabili in un reticolo di atomi metallici caricati positivamente. Possiamo visualizzare questo tipo di legame immaginando un metallo come un reticolo di ioni positivi tenuti uniti da un' "atmosfera" di elettroni.

Gli elementi introdotti nella lega per stabilizzare le fasi incidono su

- la precipitazione di carbo-azoturi a bordo grano,
- la precipitazione di fasi secondarie quali chi e sigma all'interno della ferrite
- la precipitazione di fasi infragilenti, come la martensite entro il grano austenitico,

Per cui la composizione di partenza dell'acciaio oltre che il tipo di trattamento termico o di lavorazione che si va ad effettuare risultano essere importanti.

Da vari studi presenti in letteratura e nei diversi corsi universitari sono state trattate sia le configurazioni elettroniche che la dimensione degli atomi che ci permettono di stabilire più accuratamente come e perché questi atomi possono migrare entro i vari reticoli o in quale misura si formano con maggiore facilità dei legami anziché altri.

I diversi atomi presenti nell'acciaio creano dei legami, si formano quindi diversi reticoli, in particolare si ha il reticolo cubico a facce centrate proprio dell'austenite (indicata col simbolo  $\gamma$ ) mentre la martensite epsilon ha un reticolo esagonale compatto e la martensite  $\alpha'$  ha un reticolo cubico a corpo centrato come la ferrite.

In tali reticoli si inseriranno gli atomi degli elementi aggiunti per stabilizzare le fasi presenti che andranno in posizione sostituzionale o interstiziale all'interno dei reticoli a seconda delle loro dimensioni, modificando quindi i parametri reticolari della cella. Ricordiamo che gli elementi chiave da considerare fin dalle fasi di preventivazione e progettazione di apparecchiature industriali sono quelli che garantiscono una miglior resistenza alla corrosione, passività nei confronti dei prodotti trattati e agevole pulizia, per cui risulta importante conoscere la chimica delle reazioni e gli elementi in gioco. La formazione di fasi secondarie chi e sigma, la precipitazione di carbo-azoturi a bordo grano o addirittura entro i grani, la formazione di martensite entro la grana austenitica, risultano far calare drasticamente le proprietà di resistenza caratteristiche di un duplex. Esso risulta essere infatti un materiale abbastanza costoso perché garantisce alti valori di resistenza, per cui risulta molto importante riuscire a controllare questi fenomeni.

Le interazioni tra un manufatto e l'ambiente avvengono tramite la sua superficie.

Di solito chi sceglie un manufatto in acciaio inossidabile ha l'esigenza di minimizzare queste reazioni; ciò corrisponde a:

- scegliere il tipo di acciaio inossidabile adatto;
- garantirsi la purezza della superficie;
- passivarne la superficie;
- avere la minima superficie (più compatta e chiusa Possibile).

Le interazioni possibili sono:

- scambio di materia di tipo chimico (corrosione, reazione con depositi (6), ecc.);
- scambio di materia di tipo fisico (polarizzazione, adsorbimento, desorbimento, ecc.);
- scambio di materia fisicochimico

La differente composizione è dovuta alla diversità di diffusione che possono presentare gli atomi in funzione di molti parametri quali la T, la dimensione atomica, il tipo di lavorazione a cui viene sottoposto il materiale e altro. Le trasformazioni di fase, possono anche essere viste con un'analisi ai raggi X, in quanto questa tecnica individua la fase presente grazie al tipo di reticolo da essa presentato ed alla sua orientazione. La deformazione plastica a freddo induce nel DSS la formazione di altre fasi, come la martensite.

La trasformazione di fase che si ottiene viene ampiamente studiata dall'avvento della tecnologia chiamata 3DXRD [31] però ci sono diversi lavori, per esempio Pantleon e Offerman svolti nel 2004 che riportano uno studio di tale trasformazione attraverso l'uso della tecnica XRD.

Questo strumento sfrutta la legge di Bragg che fa riferimento all'equazione  $\lambda = 2d \sin\theta$ . Tale legge definisce l'angolo secondo il quale l'incidenza di onde di determinata lunghezza d'onda su piani cristallini distanti  $d$  l'uno dall'altro hanno una differenza di percorso in termini di lunghezza pari a  $n$  volte la lunghezza d'onda dei raggi incidenti. Dopo riflessione si ha un rafforzamento delle onde per interazione coerente tra i raggi in fase. Quanto descritto può essere osservato nella figura sottostante (fig.20).

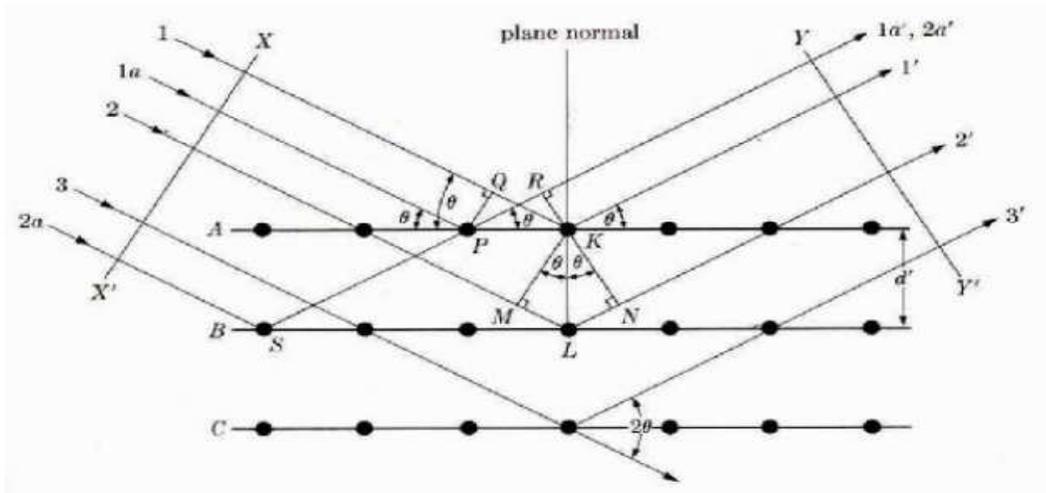


Fig.20: Legge di Bragg

$$ML + LN = 2d' \sin\theta$$

$$n\lambda = 2d' \sin\theta$$

Il diffrattometro viene utilizzato principalmente per l'analisi qualitativa in quanto permette, nota la lunghezza d'onda del raggio incidente e misurato l'angolo di incidenza, di risalire alla spaziatura  $d$  tra i piani e quindi, tramite confronto, si può risalire ai composti presenti in un prodotto, in quanto le spaziature  $d$  di un composto sono caratteristiche di quest'ultimo.

E' possibile anche un'analisi quantitativa delle fasi presenti in un composto tramite l'integrazione delle aree dei picchi relative ad ogni fase.

Nella figura sottostante è riportata un'immagine relativa ad un diffrattometro in cui la lunghezza d'onda della sorgente è mantenuta costante mentre viene fatto variare l'angolo.

Gli XRD sono delle analisi solamente superficiali che non tengono quindi conto della profondità del pezzo, si trascura cioè la terza dimensione propria di qualsiasi oggetto, motivo per cui negli ultimi anni si è preferito dedicarsi allo studio con una tecnica che tiene conto di tutte e tre le dimensioni, chiamata 3DXRD [31]

Bisogna tener presente quindi che anche elementi piccoli e in quantità modesta vanno a modificare il reticolo cristallino all'interno delle due fasi. Tali modificazioni strutturali, che avvengono a seconda di diversi fattori possono essere più o meno accentuate portando di conseguenza ad una variazione delle proprietà meccaniche. Abbiamo già visto che tipo di reticolo caratterizza l'austenite e la ferrite; esse sono visibili tramite i raggi X in particolar modo l'austenite risulta

essere paramagnetica, mentre la ferrite, come pure la martensite alfa. Da vari lavori presenti in bibliografia risulta una quantificazione fatta sulla martensite in seguito anche all'uso degli XRD [32].

### 1.5 Effetto della precipitazione di fasi secondarie

Cambiando la composizione iniziale varia anche la temperatura definita  $M_s$ , cioè la temperatura a cui avviene la trasformazione martensitica [11], mentre il range di temperature definito come pericoloso per un'eventuale precipitazione di fasi secondarie, rimane cost., tra gli  $800^\circ\text{C}$  e i  $1000^\circ\text{C}$ , ma la quantità di fasi precipitate può essere differente.

Anche bassissime quantità di un particolare elemento fanno variare in modo anche considerevole sia la microstruttura che le proprietà meccaniche a seconda del trattamento termico subito o dal tipo di lavorazione subita dal materiale. Questo perché anche elementi piccoli e in quantità modesta vanno a modificare il reticolo cristallino. L'orientazione cristallografica della grana risulta essere importante per poter avere un'idea di che tipo di martensite si formerà.

In particolar modo si è visto, Patel and Cohen (1953) e Richman and Bolling

(1971), che sugli acciai inossidabili austenitici si forma martensite alfa in seguito all'applicazione di uno sforzo.

In seguito invece a trattamento termico si formano la fase  $\chi$  e quella  $\sigma$  come si vede nel diagramma di stato. Quest'ultima viene definita come una fase intermetallica, dura, con una complessa struttura tetragonale.

La sua formazione è molto influenzata da procedimenti termomeccanici. Una deformazione a freddo del materiale, che crea un alto numero di dislocazioni a cui la fase  $\sigma$  può nucleare, accelera la decomposizione della ferrite e la formazione durante il successivo riscaldamento a  $800^\circ\text{C}$  della fase  $\sigma$  [33]. La fase  $\sigma$  è una fase non magnetica e intermetallica. La sua origine si basa su una combinazione di Fe e Cr [34,35,36] con una cella elementare di 32 atomi e 5 siti atomici cristallografici graficamente diversi. Questi vengono occupati da atomi diversi.

Inerentemente al diagramma ternario di figura, questa fase risulta essere stabile. Tipicamente essa precipita tra i  $600^\circ\text{C}$  e i  $900^\circ\text{C}$

[36,37,38,39]. La morfologia di precipitazione cambia a seconda della temperatura. Se la velocità di diffusione degli atomi coinvolge piccole distanze, si avrà una sovra saturazione di alcuni elementi in quelle regioni che darà una grossa densità di precipitazione. Per cui si otterranno forme e densità differenti della fase  $\sigma$  a seconda della temperatura e del tempo di trattamento. (Fig.22.)

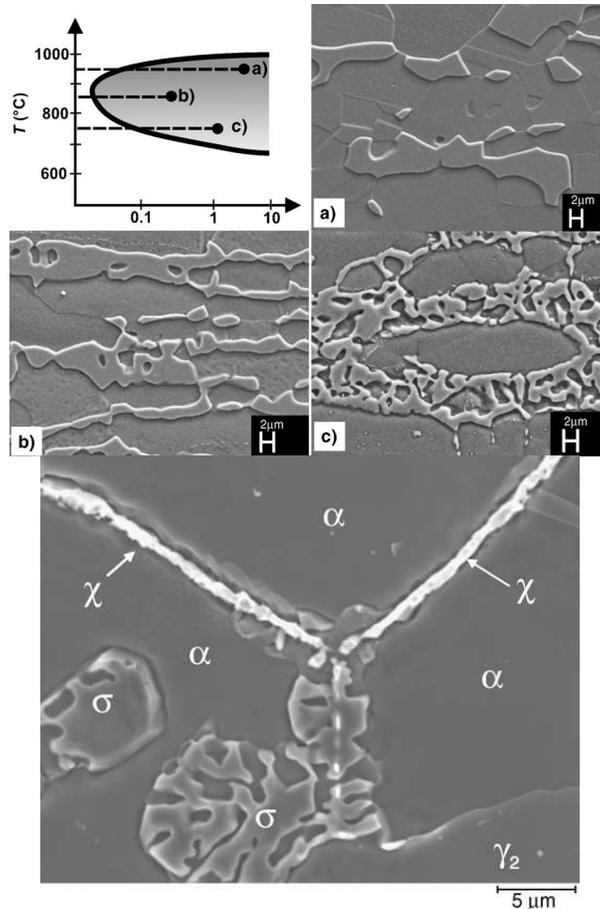


Fig.21: Fasi chi e sigma viste al microscopio elettronico a scansione.

La formazione di fasi intermetalliche tra i 750°C e i 900 °C porta ad una disastrosa diminuzione della tenacità ben denotata dalle prove di impatto.

La comparsa della fase sigma è molto dannosa per l'acciaio in quanto conduce ad una degradazione della tenacità e della resistenza alla corrosione.

La sua formazione può essere indotta da elementi quali Si, Mo e W, mentre C e N hanno un effetto opposto, ma anche da incrudimento generato da una deformazione plastica a freddo. Si origina per tenori sufficientemente elevati di Cr in una struttura bifasica sia dall'austenite che dalla ferrite. La velocità di formazione varia in funzione di vari parametri, quali la composizione, la temperatura e i precedenti trattamenti termici, in ogni caso è estremamente bassa se la temperatura è minore degli 800°C, però aumenta con l'aumentare di questa. La formazione di fase sigma comincia ai bordi grano ferrite-austenite. In seguito ad un trattamento termico i grani di austenite secondari crescono a spese della ferrite, aumenta così la durezza dell'austenite [29]. Nella seguente figura viene riportato come modeste quantità di fasi chi e sigma influenzino i valori di impatto( fig.22)

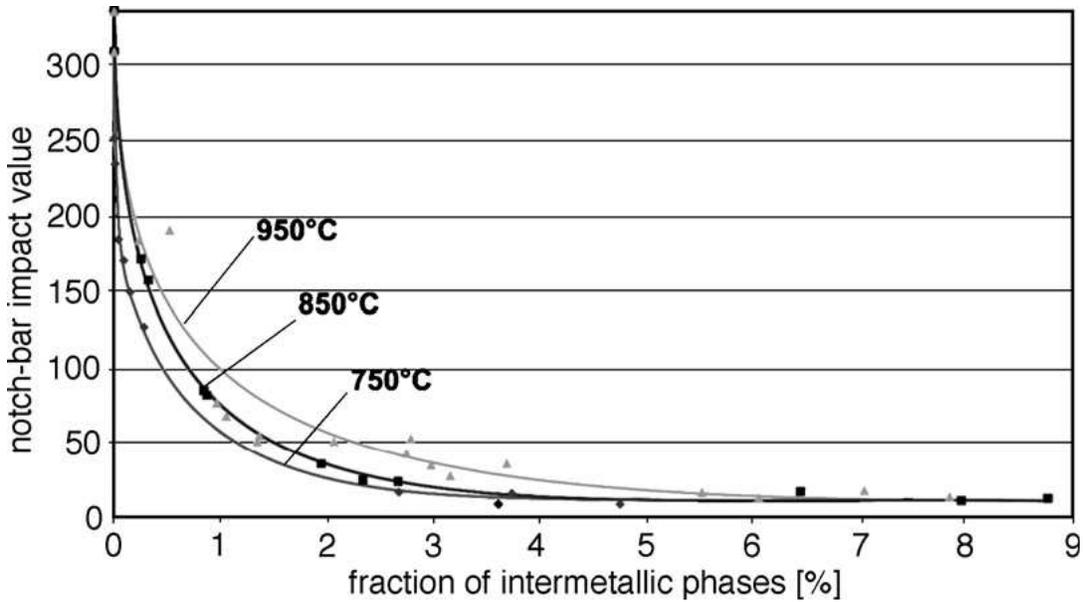


Fig. 22 Variazione della resilienza in funzione della percentuale di fasi intermetalliche

Col termine precipitazione si intende la separazione, allo stato solido o in soluzione liquida, di una o più fasi, ovvero regioni fisicamente distinte dalla fase iniziale e con composizione chimica e microstruttura propria [41].

In aggiunta a ferrite e austenite una vasta varietà di fasi secondarie indesiderate possono formarsi nel range di temperatura che va da 700 a 1000°C a causa del trattamento termico. Essenzialmente ciò è la conseguenza dell'instabilità della ferrite, che può quindi condurre alla formazione di composti in prevalenza intermetallici, che ne causano l'infragilimento, la diminuzione di proprietà meccaniche e della resistenza a corrosione. Le seguenti fasi, descritte in dettaglio nella Tabella , sono state osservate e documentate: fase  $\sigma$ , fase  $\chi$ , fase R, fase  $\pi$ , Cr<sub>2</sub>N, austenite secondaria ( $\gamma_2$ ), M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> e fase  $\tau$ . Inoltre, nell'intervallo 300÷500°C, può avvenire la decomposizione spinodale della ferrite. 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 [42].

Con composto intermetallico si intende un composto o una soluzione solida costituita da due o più metalli, che solitamente hanno composizione, caratteristiche e struttura cristallina diverse da quelle dei componenti puri del sistema.

Nella seguente tabella sono riportate tutti i possibili composti che si possono formare ( tab.4):

FASE	FORMULA CHIMICA (ELEMENTI)	STRUTTURA	TEMPERATURE DI FORMAZIONE	NOTE
$\sigma$	Fe-Cr-Mo	Tetragonale complessa	600÷1000°C	Infragilente, causa pitting, spesso inevitabile
$\chi$	Fe <sub>36</sub> Cr <sub>12</sub> Mo <sub>6</sub>	Cubica	700÷900°C	Forse precursore di $\sigma$ . Piccole quantità
$\gamma_2$	-	CFC	<900°C	Basso PRE
Carburo di Cromo	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	CFC	950÷1050°C	-
Carburo di Cromo	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Esagonale compatta	600÷950°C	È il più pericoloso dei carburi
Nitruro di Cromo ( $\epsilon$ )	Cr <sub>2</sub> N	Esagonale compatta	700÷900°C	Abbassa PRE
Nitruro di Cromo	CrN	Cubica	?÷1100°C	Poco influente
<b>R</b>	Fe-Cr-Mo	Trigonale	550÷700°C	Forse precursore di $\sigma$
$\pi$	Fe <sub>7</sub> Mo <sub>13</sub> N <sub>4</sub>	Cubica	550÷600°C	Varie composizioni
$\tau$	-	Ortorombica	550÷650°C	Raro nei Duplex
<b>G</b>	A <sub>6</sub> B <sub>16</sub> Si <sub>7</sub>	-	550÷650°C	Per tempi lunghi
$\eta$	Fe <sub>2</sub> Mo/Fe <sub>2</sub> Ti/ Ti <sub>2</sub> Mo/Fe <sub>50</sub> Cr <sub>3</sub> Si <sub>5</sub>	Esagonale compatta	650÷950°C	Per tempi lunghi
Altre (Z, particelle di Rame,...)	-	-	Varia	Presenti in quantità minime

Tabella 4:: Quadro sintetico delle fasi secondarie tipiche degli acciai inossidabili

# CAP II MATERIALI E METODI

## 2.1 Materiali trattati

I materiali trattati in questo lavoro sono :

Se ne riporta di seguito la composizione fornita dall'azienda produttrice:

1) SAF2101

La composizione è riportata in tabella ( tab 5 ):

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S	N
0.030	0.60-0.80	4.0-5.0	22.0-22.5	1.0-1.5	0.50	0.035	0.005	0.19-0.22

**Tabella 5: composizione chimica dichiarata per il V2101Mn.**

Il materiale viene ottenuto solubilizzando a 1050 °C per 30min e poi temprato in acqua.

Questo tipo di acciaio inossidabile viene detto duplex povero, presentando esso la microstruttura bifasica tipica di un duplex però , per diminuirne il costo e mantenerne le proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione, le quantità di Nichel e Molibdeno presenti vengono ridotte e sostituite dal manganese e dall'azoto .

2) SAF 2205, la cui composizione è riportata in tabella ( tab. 2.2):

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S	N
0,025	0,44	0,9	22,85	5,18	3,2	0,025	0,002	0,173

Tab. 6: composizione chimica dichiarata per il SAF 2205

Rispetto ad un SAF 2101, definito duplex povero, si vede come i quantitativi di elementi promotori della formazione di fasi secondarie chi e sigma ,Mo e Ni, appaiano in quantità maggiore [ 12 ], mentre elementi che favoriscono la distorsione reticolare , come il Mn, portando quindi alla formazione di martensite alfa primo , compaiano in quantità minori.

3) SAF 2507, la cui composizione è riportata in tabella ( tab. 2.3):

<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>N</b>
0.014	0.25	0.88	0.023	0.001	25.23	6.89	3.67	0.28

**Tab7: composizione dichiarata per il materiale SAF 2507.**

Dalla tabella si vede come il C risulta avere una quantità addirittura dimezzata rispetto ai precedenti duplex, esso ricordiamo risulta essere un elemento che promuove la formazione di austenite e di martensite sotto sforzo. Anche il Mn risulta essere basso, per cui in un tale tipo di acciaio non ci si aspetta la formazione di martensite, o comunque in quantità molto contenuta.

Elementi come il Ni e il Mo, promotori della formazione di fasi secondarie sono tenuti alti.

Di particolare interesse risulta essere il quantitativo di Ni, che è superiore a tutti gli altri duplex e supera di gran lunga la quantità del 2% ; esso promuove la formazione di fasi chi e sigma , insieme col molibdeno

## **2.2 Tecniche utilizzate :**

Vengono eseguite analisi con diversi strumenti.:

1 microscopio ottico (OM), su campioni attaccati o con attacco chimico o elettrochimico in modo da trovare il compromesso che consenta di evidenziare il particolare di interesse.

L'attacco elettrolitico si usa specificatamente per individuare una fase e ci sono vari lavori in ambito tecnico che lo testimoniano. Tramite questo , regolando voltaggio, corrente, tipo di reagente utilizzato si ottiene un elevato grado di riproducibilità.

1. analisi d' immagine (IA); Essa viene effettuata sia su micrografie ottenute col microscopio ottico, usando ingrandimenti di 500 .
2. microscopio elettronico a scansione (SEM); sia su campioni che presentano una superficie lucida senza attacco chimico sia utilizzando gli elettroni secondari che retro diffusi, sia su campioni attaccati con attacco chimico;
  3. prove di microdurezza Vickers sui diversi materiali , in particolar modo sui diversi tipi di deformati;
  4. raggi X (XRD);
  5. prove di corrosione;
  6. prove di resilienza su materiali trattati termicamente.

## **CAP 3 PROCEDURA SPERIMENTALE**

Tutto ciò che è stato affrontato sperimentalmente, ossia deformazioni su materiali diversi o trattamenti termici con conseguenti prove meccaniche , si trova ben esplicitato nei diversi articoli , per cui in questa sede verranno riportati questi ultimi.

## Microstructural modification during isothermal ageing of a low nickel duplex stainless steel

I. Calliari · K. Brunelli · M. Zanellato ·  
E. Ramous · R. Bertelli

Received: 26 November 2008 / Accepted: 18 April 2009  
© Springer Science+Business Media, LLC 2009

**Abstract** In order to reduce the cost of duplex stainless steel (DSS), the Ni could be partially substituted by Mn and N, to maintain the  $\alpha/\gamma$  microstructure, the corrosion resistance and mechanical strength similar to the common Ni–Cr–Mo DSS. In this paper the microstructure stability, impact strength and the general corrosion behaviour of a low Ni grade, 22Cr–4Mn–0.2N DSS, were examined. In the solution annealing condition the corrosion resistance is quite similar to the austenitic grade. A moderate precipitation of nitrides and carbides was evidenced after isothermal treatment in the range 600–900 °C, while no dangerous topologically close packed phases (TCP-phases) were detected. The precipitation affects the impact strength, which decreases to about 50 J, while the corrosion resistance is less markedly affected.

### Introduction

The extension of the applications of duplex stainless steels (DSS) in the last decade is due to their good corrosion resistance in aggressive environments, like chemical, offshore, oil and gas industries. Moreover, the mechanical strength of DSS is also very interesting, being often better than conventional austenitic grades. Therefore, broader

applications have been suggested for DSS, such as constructions, structural components and transport vehicles. In these fields, where in ordinary atmospheric environments do not need any surface protection, the costs of maintenance can be reduced, making DSS very interesting.

However, the basic cost of the alloy is one of the most conditioning parameters in such not advanced but qualitatively important applications.

An apparent way to reduce the costs of these alloys is to reduce the content of the most expensive alloy components: nickel and molybdenum. This reduction may be compensated by the increase of the manganese and nitrogen contents, maintaining the typical balanced microstructure of DSS, characterized by the same content of ferrite and austenite, since they act as austenite stabilizers.

In the last decade, several researches [1–4] were carried out to define the composition of steel following the above criteria.

A few years ago, lean duplex grades with Mn–N substitution for Ni were proposed [1–3] and some examples of applications were presented. The critical features of these grades seem to be the ferrite/austenite ratio and the stability of the microstructure [3, 4].

In this paper, we analyse the microstructures of a low Ni DSS for a better knowledge of its technological properties and definition of possible applications.

### Experimental

The composition of the steel examined was in the ranges reported in Table 1. The steel has been produced in EAF-AOD furnaces and the ingots obtained were hot rolled to 30 mm rods, solution annealed at 1050 °C for 30 min, and water quenched.

I. Calliari · K. Brunelli (✉) · M. Zanellato · E. Ramous  
DPCI (Dipartimento di Processi Chimici dell'Ingegneria),  
University of Padua, Via Marzolo 9, 35131 Padua, Italy  
e-mail: katya.brunelli@unipd.it

R. Bertelli  
Acciaierie Valbruna SpA, Vicenza, Italy

**Table 1** Chemical composition of the steel (wt%)

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S	N
0.026	0.69	3.95	22.57	1.1	0.07	0.03	0.001	0.13

**Table 2** Heat treatment conditions

Temperature	Time					
600 °C	20 min	40 min	8 h	20 h	–	
650 °C	20 min	40 min	8 h	20 h	–	
700 °C	20 min	40 min	8 h	20 h	70 h	
750 °C	20 min	40 min	8 h	20 h	–	
800 °C	20 min	40 min	8 h	–	–	
900 °C	20 min	40 min	–	–	–	
950 °C	20 min	40 min	–	–	–	
1000 °C	20 min	40 min	8 h	–	–	

Isothermal ageing treatments, followed by water quenching, were carried out in the time/temperature conditions of Table 2. Moreover, long time treatments (up to 400 h) have been carried out as microstructure stability tests, against dangerous phases ( $\sigma$ ,  $\chi$ , nitrides) precipitation.

The mechanical properties of hot rolled material are in the ranges:  $R_m$  700–750 MPa,  $R_{p0.2}$  500–550 MPa and A% 30–35%.

The analysis of the different phases on unetched samples were performed by SEM using a Cambridge Stereoscan 440 electron microscope. In backscattered electron mode was used an electron accelerating voltage of 25 kV. The BSE detector was set to maximize the atomic number contrast, allowing to identify ferrite, austenite and secondary phases. Based on the atomic number contrast effect, the ferrite appears slightly darker than austenite, while  $\sigma$  and  $\chi$  would appear lighter, if present. A Philips PV 9800 system was used for energy dispersive X-ray (EDS) analysis. A ThermoFisher MAXray Parallel Beam Spectrometer (PBS), which combines the resolving properties of wavelength-dispersive spectrometry (WDS) with the sensitivity of a large area energy-dispersive detector for low voltage/low beam current applications, was used to detect nitrides and carbides.

The volume fractions of ferrite and austenite in a solution treated sample were measured on three longitudinal and three transversal sections (20 fields for each section) by image analysis on light micrographs at 200 $\times$  magnification, after etching with the Beraha reagent (reaction time 10 s).

Thermodynamic calculation using Thermo-calc3.0 was performed to obtain information on phase equilibrium.

Instrumented Charpy–V impact specimens were prepared in the standard form of 10 mm  $\times$  10 mm  $\times$  55 mm. The specimens were taken on the rolling direction ( $L$ ) and the impact tests were carried out at room temperature.

Potentiodynamic polarization tests were performed in 3.5% NaCl solutions. The polarization plots were performed by an AMEL 2049 potentiostat equipped with AMEL 568 function generator with a scanning rate of 0.5 mV/s using a saturated calomel electrode as reference electrode and a platinum electrode as counterelectrode.

## Results and discussion

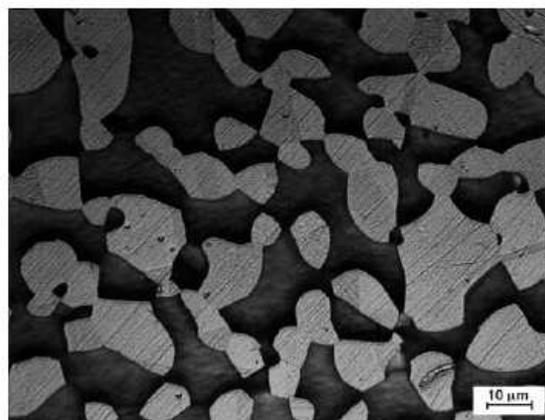
### Solution treated material

The solution annealing temperature for the examined steel is 1050 °C that is close to that of a more common DSS, such as the 2205, and allows obtaining volume fractions of ferrite and austenite close to the equivalent desired values, as reported in Table 3, where the results of image analysis for longitudinal and transverse sections are summarized (magnification 200 $\times$ ).

The steel rods present a banded structure of elongated austenite islands in the longitudinal section, while the isotropic structure of ferrite and austenite grains is displayed on the transverse section. The microstructure and compositions of the phases, determined with EDS and expressed as partition coefficient, are shown in Fig. 1 and in Table 4, respectively.

**Table 3** Austenite ( $\gamma$ ) and ferrite ( $\alpha$ ) vol% in longitudinal and transverse sections

	Longitudinal	Transverse
$\gamma$	50	46
$\alpha$	50	54

**Fig. 1** OM micrograph of an “as-received” sample (transverse, Beraha reagent)

**Table 4** Partition coefficients of Cr, Mn and Ni after solution annealing (WQ) and isothermal treatment (concentrations determined with EDS)

	1050 °C (WQ) $\alpha/\gamma$	670 °C 200 h $\alpha/\gamma$
Cr	1.14	1.09
Mn	0.84	1.05
Ni	0.62	0.78

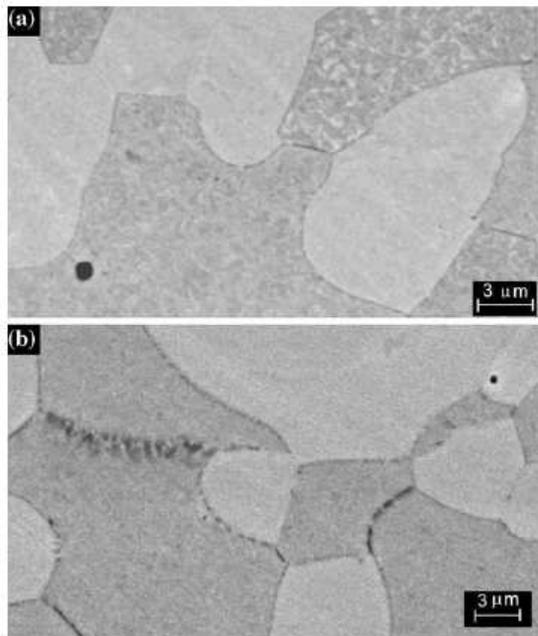
The values confirm the well known enrichment of ferrite in chromium, as well as the enrichment of austenite in nickel and manganese. The partition coefficients are similar to those observed in the more common Cr–Ni–Mo DSS.

In no samples were detected secondary phases after solution annealing.

#### Heat-treated samples

##### Nitrides

At a temperature of 600 °C, for a short treatment time (up to 8 h) no secondary phases were detected. The precipitation of some small dark particles was evidenced after more extended treatment times (40 h) and always at the ferrite grain boundaries (Fig. 2a). The precipitates were analyzed by SEM-EDS and an enrichment of chromium was



**Fig. 2** SEM-BSE micrograph: a sample treated at 650 °C for 40 h; b sample treated at 750 °C for 20 h

observed (Fig. 3). As confirmed by PBS-WDS analysis, the precipitates are mainly chromium nitrides with some carbides. The same grain boundaries precipitation was observed after soaking times longer than 40 min at 650 °C.

At 750 °C the precipitation at the grain boundaries starts after about 20 min of treatment and can still be observed after 20 h. By increasing the temperature, the particles become larger and the precipitation occurs also at the  $\alpha$ – $\gamma$  boundaries (Fig. 2b).

At 1000 °C for treatment time up to 8 h, no secondary phases precipitations were observed.

The results of the all heat treatments are summarized in Fig. 4 where a TTP curve of nitride precipitation is shown.

##### Dangerous intermetallic phases

Our results confirm that no dangerous phases precipitation was induced by heat treatment, even after a long time exposures (several hundred hours) in the temperature range of 650–900 °C.

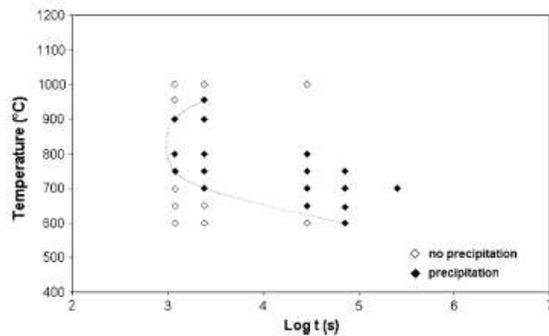
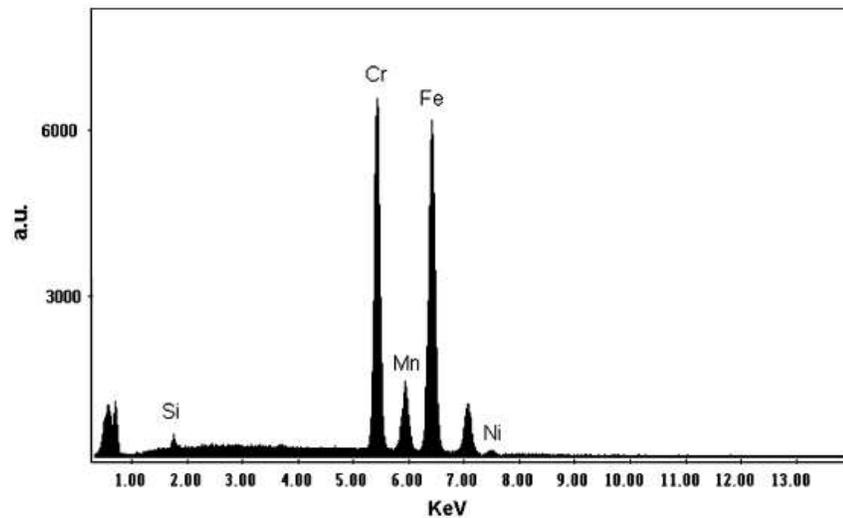
This range is typical of the  $\sigma$  and  $\chi$  phases formation in the common DSS. Indeed, the reduction of the nickel and mainly of the molybdenum contents, seem to avoid the precipitation of intermetallic phases, very detrimental for the toughness and corrosion resistance of conventional DSS.

##### Microstructures and phase stability

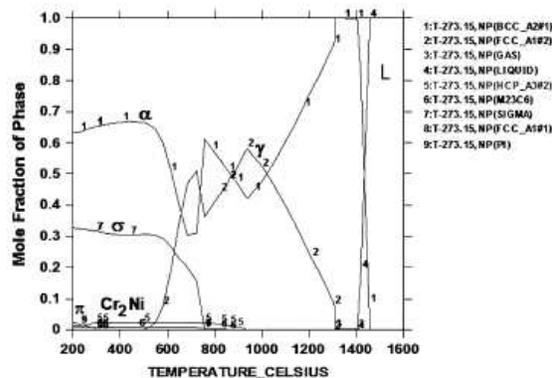
The microstructures obtained after solution annealing and isothermal ageing treatments can be analyzed and discussed relating them to the equilibrium microstructures, derived from “Thermo-Calc” calculations [5]. Other equilibrium data were also presented by Lee [6] as equilibrium phase diagrams for the Cr–Mn and Fe–Cr–Mn alloys, comparing thermodynamic calculations with experimental results [7, 8]. The results of “Thermo-Calc” calculations for the examined steel (Fig. 5) show a general pattern with significant differences compared to the one of more common Fe–Cr–Ni DSS, like the 2205 steel [9]: the temperature range of stability of the sigma phase is lower, below 800 °C, and the low temperature equilibrium microstructure is constituted by  $\alpha$ -ferrite, sigma phase, and some nitrides, but without  $\gamma$ -austenite.

For temperatures above 800 °C, “Thermo-Calc” results agree rather well with Lee evaluations: both indicate microstructures with only  $\alpha$ -ferrite and  $\gamma$ -austenite, and with increasing temperature the ferrite increases gradually, replacing the austenite. Ferrite and austenite contents are almost equivalent in the range of 1000–1050 °C. After solution annealing in the same temperature range these microstructures agree very well with the one observed in the steel analysed in this work. In conclusion, at

**Fig. 3** EDS spectrum recorded above a dark particle



**Fig. 4** TTP curve of nitrides precipitation



**Fig. 5** Phase stability in the steel examined with “Thermo-Calc” calculation

temperatures over 800 °C there is a good agreement among our results, “Thermo-Calc” calculations, Lee evaluations and other experimental data on a Fe–Cr–Mn system, all

indicating that, for the composition of the analysed steel, the formation of the  $\sigma$ -phase is not possible and the microstructure consists only of  $\alpha$ -ferrite and  $\gamma$ -austenite. These results confirm that the solution annealing treatment conditions allow to obtain microstructures very similar to the equilibrium microstructures of the steel under examination.

The situation is different for the temperature below 800 °C, where “Thermo-Calc” calculations foresee the disappearance of the  $\gamma$ -austenite, substituted by  $\alpha$ -ferrite and  $\sigma$ -phase (up to 30%), following a rather complicated transformation pattern in the temperature range of 600–800 °C, as well as minor contents of nitrides and carbides. This is only in partial agreement with Lee equilibrium diagrams [6] and other experimental data [7, 8]. According to the Lee ternary Fe–Cr–Mn diagram and the Fe–Cr–6%Mn pseudo-binary diagram at 650 °C, the composition of the steel examined lies very near to the border between the regions  $\alpha + \gamma + \sigma$  and  $\alpha + \sigma$  in both diagrams, corresponding to  $\alpha$ -ferrite (higher) +  $\gamma$ -austenite (lower) microstructures, with, eventually, very low contents of  $\sigma$ -phase.

The sequence of treatments (solution annealing followed by rapid quenching) obviously produces meta-stable microstructures far from equilibrium, and the subsequent isothermal annealing may produce modifications that only approach equilibrium. The microstructures obtained after isothermal annealing on the steel examined agree very well with the one indicated in the Lee equilibrium phase diagrams, but not with “Thermo-Calc” results: after ageing for several hundred hours we do not observe any  $\sigma$ -phase precipitation or significant transformation of austenite to ferrite in the range of 600–800 °C. Moreover, it is interesting to point out that the main microstructure modifications observed during isothermal annealing, i.e. the nitrides

precipitation (in good agreement with “Thermo-Calc”), occur in rather short times. More generally, the resulting microstructures are established after few hours of treatment, depending on the temperature value, and do not change further, also during treatments of several hundred hours.

Recently, (i) the absence of TCP phases precipitation has been confirmed by Toor et al. [10] in a steel of similar composition, but with a lower chromium content, and (ii) only some sluggish and rare  $\sigma$ -phase precipitation was observed [11] in a steel having almost the same composition, with minor difference in nitrogen content. Our results seem to be in agreement with previous studies [12] showing that nitrogen can retard or avoid the dangerous TCP phases precipitation. As in the steel examined, also in both previous cases [10, 11], any significant decrease of the  $\gamma$ -austenite content was not observed during isothermal treatments after solution annealing, so that the final microstructure remains with an almost equivalent content of  $\gamma$ -austenite and  $\alpha$ -ferrite with some nitrides.

Impact toughness

The room temperature Charpy impact test was carried out in order to study the influence of annealing treatments on toughness. The tests were performed on samples treated in the 600–700 °C temperature range, where nitrides precipitation was detected.

As shown in Fig. 6, the analyzed steel has a very good impact toughness after solution annealing. This ductile behaviour does not change after isothermal treatment at 600 °C for 20 and 40 min and at 650 °C for 20 min, at the first stages of the nitrides precipitation. The impact energy drops down to about 50 J, only when the precipitation at the grain boundaries is evident. The shorter time for precipitation lies around 700–750 °C, in good agreement with

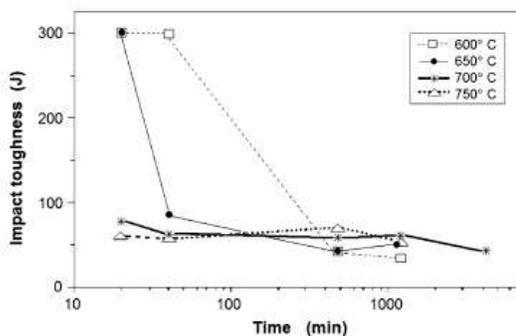


Fig. 6 Impact energy of the steel versus time/temperature of treatment

[3, 11]. However, the impact energy is never lower than 50 J, also after very soaking times of several hours.

Corrosion tests

The corrosion behaviour of the steel has been analyzed by potentiodynamic tests in an aggressive medium as a chloride solution (35 g/l NaCl) at pH 7, to activate the pitting effect. The curves of the Fig. 7 allow to have a direct comparison of the behaviour of the steel under examination, in the annealed conditions, with those of the traditional austenitic AISI 304 and 316L and of the more common duplex 2205. All the curves are characterized by about the same corrosion current density and corrosion potential, but they show different passivation behaviours with consequently different breakdown potential values. The curves evidence the best behaviour in such conditions of the 2205 DSS, followed by the two austenitic steels and by the lean duplex. However, it should be noted that the corrosion behaviour of the lean duplex differs little from the ones of the two austenitic steels, especially the AISI 304.

It is known that 2205 DSS when compared to conventional austenitic grades presents more resistance to chlorides environments, due to its composition and microstructure [13].

It is common to define the corrosion resistance of stainless grades by their pitting resistance number ( $PRE_N$ ), as defined by Eq. 1 [14]:

$$PRE_N = \%Cr + 3.3\% Mo + 16 N \tag{1}$$

while this number does not provide an absolute value for corrosion resistance and it is not applicable in all environments, it provides an overview of the expected resistance to pitting corrosion in an aqueous chloride solution.

The 2205 DSS has a  $PRE_N$  of 35, higher than the values of the austenitic steels (~24 for 316L; ~21 for 304) and the value of 24.77 of the lean duplex. The results obtained

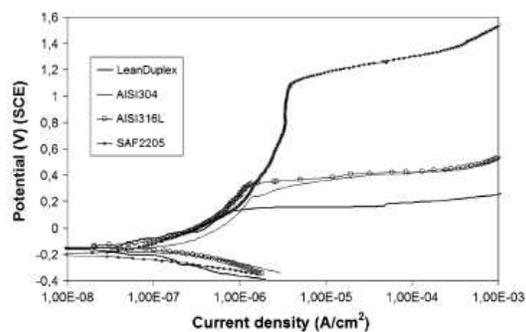
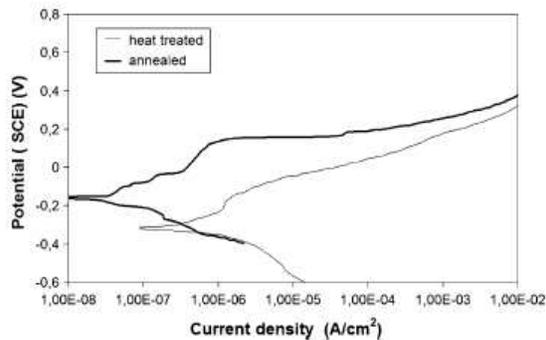


Fig. 7 Potentiodynamic curves of different stainless steels



**Fig. 8** Potentiodynamic curves of the steel in the annealed condition and after nitrides precipitation

for the 2205 are in good agreement with the  $PRE_N$ , not so for the lean duplex. Although the lean duplex has a number higher than the two austenitic steel, its breakdown potential value is the lower, even if close to the one of 304. This can be due to the fact that the critical alloying elements affecting  $PRE_N$  are not evenly distributed in ferrite and austenite, as it has been observed (Table 4). The austenite phase contains a lower amount of Cr, making this phase more susceptible to pitting corrosion than ferrite. In this case, if the  $PRE_N$  of the austenite is considered as the  $PRE_N$  of the alloy, a value lower than 24, results in agreement with the behaviour of the steel examined during potentiodynamic tests.

Figure 8 shows the effect of the nitrides precipitation, after heat treatment at 750 °C for 20 min, on the corrosion resistance of the lean duplex steel: the corrosion potential is shifted towards lower values of potentials and the corrosion current density increases of about 1 order. Moreover the breakdown potential decreases from 0.15 to  $-0.15$  V, showing the harmful effect of the chromium nitrides precipitation on the corrosion resistance of the steel under examination. In fact, as expected, nitride precipitation results in a steel sensitization which is caused by the formation of Cr-depletion zones within the matrix adjacent to grain boundary and intragranular  $Cr_2N$  precipitates.

## Conclusions

Some results concerning a “lean” DSS with nickel substitution by manganese and nitrogen addition have been presented:

- the relatively low nickel and molybdenum contents make the precipitation of intermetallic phases more sluggish than in conventional duplex stainless steels, and no intermetallic phases precipitation has been detected, also after long time isothermal ageing treatments;
- precipitation at the grain boundaries of chromium carbides and nitrides has been observed after isothermal treatment in the temperature range 600–750 °C, as it was explained in section “Nitrides”;
- the impact toughness after solution annealing treatment is very good and after isothermal treatment the impact energy is never lower than 50 J;
- general corrosion properties in chlorides aggressive environments is quite similar to that of austenitic AISI 304 grade, but decrease after nitrides precipitation at the  $\alpha/\gamma$  boundaries.

**Acknowledgements** Acciaierie Valbruna SpA (Vicenza) are thanked for alloy supplying. Research was financially supported by University of Padua, project no. CPDA064495/06.

## References

1. Van Lelyveld CD, Van Benekom A (1996) Mater Sci Eng A 204:229
2. Hauser JM et al (1999) In: Proceedings of stainless steel 99 science and market, AIM, p 85
3. Johansson P, Liljas M (2002) Avesta Polarit Corrosion Management and Application Engineering 24:17
4. Sieurin H, Sandstrom R, Westin EL (2006) Metall Mater Trans A 37A:2975
5. Sundman B, Jansson B, Andersson JO (1985) Calphad 9:153
6. Lee BJ (1993) Metall Trans A 24A:1919
7. Shvedov LI, Pavlenko ZD (1989) Izvest Akad Nauk Beloruss SSR, p 22
8. Qiu C (1993) Metall Trans A 24A:2393
9. Nilsson JO (1997) In: Proceedings 5th world conference on duplex stainless. KCI Publishing, p 73
10. Toor JU, Hyun PJ, Kwon HS (2008) Corros Sci 50:404
11. Liu H, Johansson P, Liljas M (2008) In: Proceedings of 6th European stainless steel conference, Jernkontoret, p 555
12. Merello R, Botana FJ, Botella J, Matres MV, Marcos M (2003) Corros Sci 45:909
13. Ahmad S, Malik AU (2001) J Appl Electrochem 31:1009
14. Nilsson JO (1992) Mater Sci Tech 8:685

## **Trasformazioni strutturali in un duplex a basso Nichel**

S.Baldo\*, K.Brunelli\*, I.Calliari\*, M.Dabalà\*, L.Nodari\*\*, M.Zanellato\*, R.Bertelli§

\*DIMEG, \*\* Dip.Sienze Chimiche Università di Padova

§Acciaierie Valbruna, Vicenza

*Il continuo aumento delle applicazioni di acciai duplex anche in settori non convenzionali quali quello costruttivo, in strutture offshore e veicoli di trasporto, è giustificato dall' ottima resistenza a corrosione in ambienti molto aggressivi e dalla resistenza meccanica doppia rispetto ai convenzionali acciai austenitici. Il continuo incremento nell'utilizzo di acciai duplex ha tuttavia posto in primo piano il fattore economico. Sono stati messi a punto acciai "poveri", a ridotto contenuto di elementi costosi quali Nichel e Molibdeno, cercando comunque di mantenere una struttura bifasica con rapporto unitario tra ferrite ed austenite e proprietà meccaniche e a corrosione accettabili. In sostituzione al Nichel, elemento austenitizzante, vengono utilizzati elementi quali Manganese ed Azoto. Tali elementi, entrambi gammageni, tendono però a dare luogo ad una austenite instabile che evolve in martensite in seguito a deformazione plastica a freddo o a trattamento termico.*

*Nel presente lavoro si indagano le proprietà strutturali e meccaniche di un duplex povero al Manganese allo scopo di studiare la stabilità dell'austenite in campioni sottoposti a laminazione a freddo e a trattamenti termici di lunga e breve durata.*

## **INTRODUZIONE**

Negli ultimi decenni i campi di applicazione degli acciai duplex si sono sempre più estesi grazie alla loro resistenza a corrosione in ambienti molto aggressivi, come nelle industrie chimiche, petrolchimiche e in strutture offshore [1-5]. La loro elevata resistenza meccanica, circa doppia rispetto a quella degli austenitici, è interessante anche per applicazioni come costruzioni, componenti strutturali, veicoli di trasporto. A causa del sempre più elevato utilizzo di acciai duplex, il costo risulta essere un fattore competitivo. Un modo per ridurlo è quello di limitare il contenuto di elementi costosi quali Nichel e Molibdeno. Vengono pertanto messi a punto acciai di tipo "povero" nei quali si utilizzano elementi austenitizzanti come Manganese e Azoto in sostituzione al Nichel, cercando di ottenere la tipica struttura bifasica di un acciaio duplex tradizionale e accettabili proprietà meccaniche e a corrosione. I problemi principali presentati da questo tipo di acciai sono il riuscire a mantenere un corretto rapporto tra ferrite e austenite, generalmente unitario, e l' instabilità dell'austenite che tende a trasformarsi in martensite durante deformazione a freddo o trattamento termico. Studi condotti su acciai di composizione prossima al V2101Mn [6] hanno evidenziato l'instabilità della fase austenitica in questi acciai duplex.

La deformazione plastica a freddo è in grado di indurre parziale trasformazione dell'austenite in martensite. Il volume di fase trasformata risulta dipendente dalla composizione e dal livello di incrudimento indotto per deformazione plastica.

La trasformazione martensitica può essere classificata a seconda delle variabili esterne che la inducono. Ci sono due tipi di martensite che si possono formare, una termicamente, per raffreddamento, e l'altra meccanicamente, per deformazione a freddo. Si individuano una martensite paramagnetica, con struttura reticolare esagonale compatta, detta martensite- $\epsilon$  e una di struttura cubica a corpo centrato, ferromagnetica detta martensite  $\alpha'$  [7,8]. La martensite- $\alpha'$  può essere quantificata dalla diffrazione ai raggi X e con misure di magnetizzazione. La sua quantità aumenta esponenzialmente con la deformazione a freddo imposta al materiale [1,2].

Negli acciai duplex poveri al Manganese non si rileva presenza di fasi infragilenti generatesi da trattamento termico. Tuttavia si è potuto notare la presenza di carboazoturi dopo trattamenti termici. La formazione di fasi estremamente ricche di cromo depaupera di questo elemento le zone limitrofe, diminuendone la resistenza a corrosione [9,10].

Questo fenomeno causa la corrosione intergranulare: si ha una corrosione selettiva, che coinvolge i bordi grano e le loro immediate adiacenze. Essa comporta, inoltre, una diminuzione di resistenza meccanica e di plasticità, con possibile formazione di cricche.

Nel presente lavoro vengono presentati i risultati dell'indagine microstrutturale di un acciaio duplex al Manganese (V2101Mn) sottoposto a trattamenti termici nell'intervallo di temperatura di 650-850°C e a laminazione a freddo con riduzioni di spessore di diversa entità. Al fine di studiare la stabilità delle fasi nei campioni dell'acciaio sottoposto a trattamento e deformazione si sono utilizzate tecniche di microscopia ottica (OM), SEM, diffrattometria X e spettroscopia Mossbauer.

## MATERIALI E METODI

Il materiale base, da cui sono stati ricavati i campioni per i trattamenti termici, è fornito in barre di 30 mm di diametro preventivamente solubilizzato per 30 minuti a 1050°C e raffreddato in acqua con composizione chimica data negli intervalli visibili in Tab. 1. I campioni da sottoporre a laminazione a freddo invece sono stati ricavati da piastre di 10mm di spessore, ferma restando la composizione riportata in Tab. 1 e il trattamento di solubilizzazione.

Tab. 1 Composizione chimica (%wt.)

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S	N
0.03	0.6-0.8	4.0-5.0	22.0-22.5	1.0-1.5	0.50	0.035	0.005	0.19-0.22

Sono stati condotti trattamenti isotermitici "brevi" in un range di temperature pari a 550-850°C per 15-90 minuti e trattamenti isotermitici "lunghi" a 670°C per 15-200h.

Per effettuare la deformazione a freddo è stato usato un laminatoio imponendo al materiale base diverse riduzioni di spessore (10%, 25%, 50%, 65%, 85%).

Le diverse fasi presenti nel materiale dopo trattamento termico e deformazione a freddo vengono osservate al SEM usando gli elettroni retrodiffusi (BSE). Il SEM opera a 25 kV;. Sulla base degli contrasto legato al numero atomico la ferrite appare più scura dell'austenite, mentre le eventuali fasi secondarie appaiono più chiare.

Le frazioni volumetriche delle fasi presenti nel materiale vengono misurate tramite un software di analisi di immagine su micrografie ottenute al microscopio ottico, previo attacco chimico con reagente Beraha per 10''. Sono state inoltre condotte analisi diffrattometriche (XRD) e di spettroscopia Mossbauer al fine di identificare la formazione di martensite nei campioni deformati.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

### Materiale base

Dall'osservazione al OM e al SEM il materiale base presenta in direzione longitudinale una struttura a bande con lunghe isole di austenite, mentre in sezione trasversale presenta una struttura isotropa caratterizzata da grani di ferrite e austenite equiassici.

Nella microstruttura non si è notata la presenza di fasi secondarie né di precipitati a bordo grano; la grana cristallina appare abbastanza fine ed omogenea. La solubilizzazione effettuata a 1050°C per 30 minuti pare quindi adeguata per la messa in opera di questo acciaio.

I valori delle frazioni volumetriche di ferrite e austenite, misurati tramite analisi di immagine in micrografie della sezione longitudinale e trasversale sono riportate in Tab .2.

Tab. 2 Austenite ( $\gamma$ ) e ferrite ( $\alpha$ ) % vol. nelle sezioni longitudinali e trasversali

	$\gamma$ % 2101	$\alpha$ % 2101
<b>Longitudinale</b>	50 $\pm$ 2	50 $\pm$ 2
<b>Trasversale</b>	46 $\pm$ 3	54 $\pm$ 3

La Tab. 3 riporta la composizione chimica della ferrite e dell'austenite misurate con l'analisi EDS, espressa come coefficienti di partizione.

L'arricchimento di Ni e Mn nell'austenite e di Cr nella ferrite è evidente ed i coefficienti di partizione sono molto simili a quelli osservati nelle comuni classi di acciai al Cr-Ni-Mo.

Tab. 3. Composizione dell' austenite e della ferrite (Wt %, EDS)

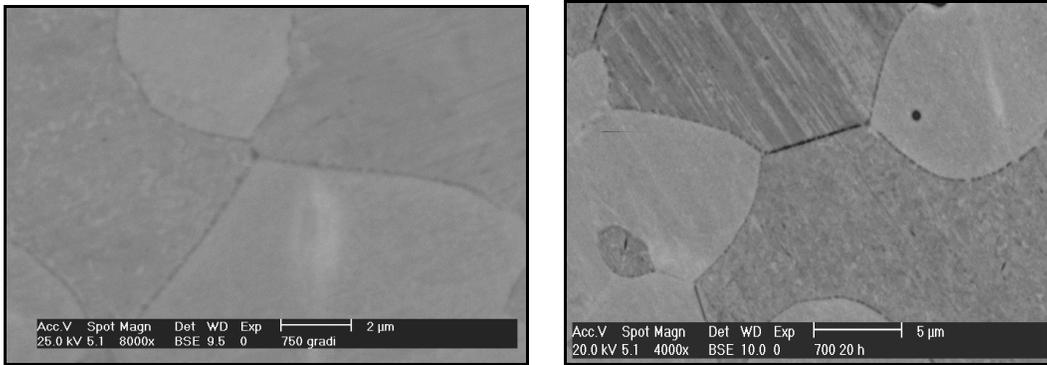
	$\alpha/\gamma$ 2101
<b>Cr</b>	1,14
<b>Mn</b>	0,84
<b>Ni</b>	0,62

### Campioni trattati termicamente

L'evoluzione della microstruttura di campioni trattati isotermicamente in un intervallo di temperatura di 550°C-850°C è stata studiata mediante SEM-BSE.

A temperature di 600°C, per tempi di trattamento più brevi di 40 min non è stata rivelata precipitazione di fasi secondarie; per tempi più lunghi alcune piccole particelle scure vengono rilevate ai bordi grano della ferrite.

Tramite sonda EDS si è evidenziato un arricchimento di Cr ai bordi grano pertanto è stato ragionevole supporre che i precipitati osservati potessero essere identificati come carboazoturi di Cromo. Mano a mano che la temperatura e il tempo di trattamento aumentano le particelle diventano sempre più grandi e la precipitazione avviene anche ai bordi tra  $\gamma$  e  $\alpha$  (Fig. 2b)



(a)

(b)

Fig. 2 SEM micrografia dei campioni trattati a 750°C PER 45 minuti (a) e a 700°C 20h (b)

Il tempo più breve per la precipitazione dei carboazoturi ai bordi grano avviene in un range di temperatura di 650-750°C, come mostrato in Fig. 3.

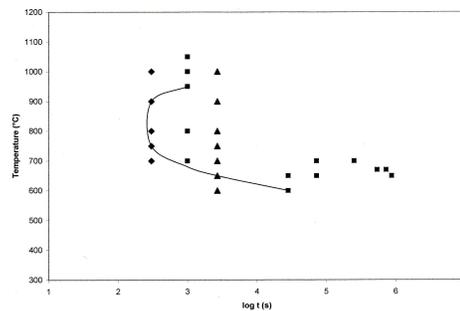


Fig. 3 –Cinetica di precipitazione degli azoturi di Cr nel duplex 2101

### Trasformazione martensitica

Come suggerito in ricerche precedenti, [1,2], la parziale sostituzione del Nichel col Manganese può indurre l'instabilità dell'austenite la quale tende a trasformarsi in martensite durante trattamento termico (1040°C, tempra in aria) e laminazione a freddo

Sono stati riscontrati differenti quantità di fase martensitica nel V2101Mn, sia dopo laminazione a freddo (Fig. 4b) che dopo tempra da 750°-850°C (Fig. 4a), come risulta da osservazioni OM, SEM. Sui laminati a freddo sono state eseguite anche analisi XRD e Mossbauer.

Analizzando gli spettri XRD si nota che il picco corrispondente alla fase austenitica  $\gamma$  si riduce durante deformazione in favore del picco  $\delta$ .

Analogamente negli spettri Mossbauer il picco paramagnetico, tipico dell'austenite, diminuisce mentre la quantità ferromagnetica cresce aumentando la riduzione dello spessore durante deformazione a freddo.

L'effetto della laminazione a freddo è quello di indurre la formazione di martensite, infatti all'aumentare del grado di deformazione la quantità di austenite trasformata aumenta (Fig. 7). La formazione di martensite provoca un moderato aumento di durezza nell'acciaio (Fig. 8)

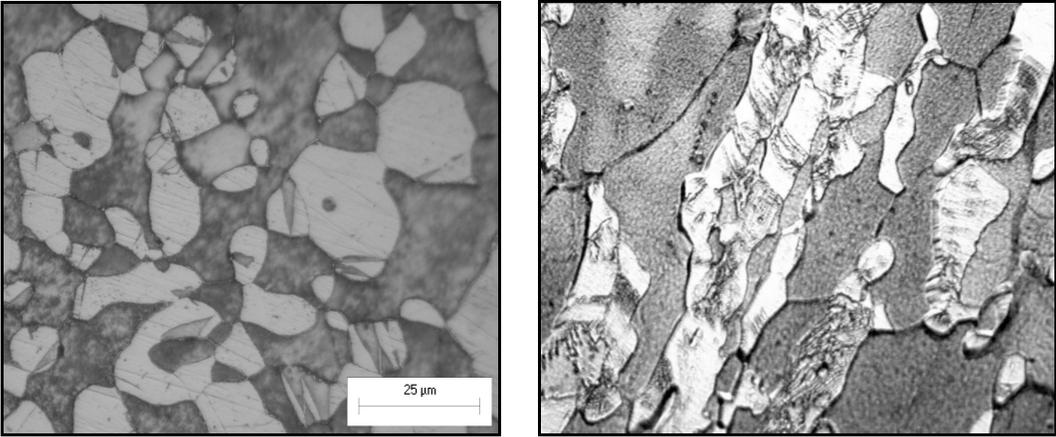


Fig. 4 - Formazione di martensite nel V2101Mn: a ) campione trattato termicamente a 750°C per 25 min, b) campione laminato a freddo con grado di deformazione pari all' 85% (1000x)

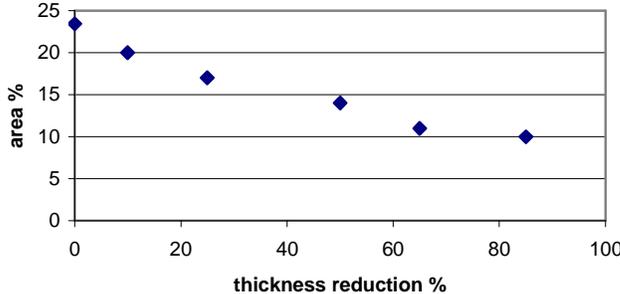


Fig. 7: riduzione dell'austenite dopo laminazione a freddo

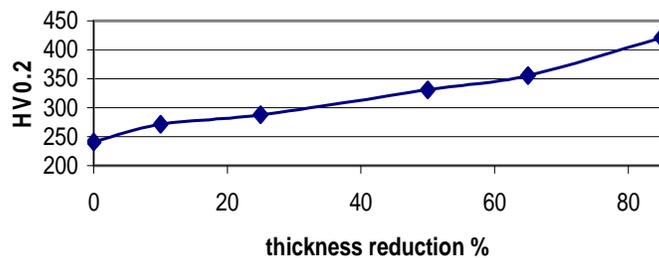


Fig. 8: Andamento della microdurezza dopo deformazione a freddo.

## Conclusioni

I risultati ottenuti nello studio condotto sul duplex povero al manganese V2101Mn, possono essere di seguito riassunti:

- non viene rilevata la precipitazione di fase  $\sigma$  o  $\chi$  anche dopo lungo trattamento isotermico;
- si osserva una moderata precipitazione di carboazoturi di Cromo ai bordi grano dopo trattamento isotermico anche dopo tempi dell'ordine dei minuti;
- l'austenite tende a trasformarsi in martensite sia in seguito a laminazione a freddo che dopo trattamenti isotermici con permanenza nell'intervallo di temperature tra i 750-850°C seguiti da smorzamento in acqua.

## Ringraziamenti

Gli autori ringraziano le Acciaierie Valbruna per avere gentilmente fornito il materiale. Ricerca effettuata all'interno del Progetto di Ateneo 2006 n. CPDA064495/06, Università di Padova

## Bibliografia

- 1) Van Leyland C.D., Van Benekom A., *Mater.Sci.Eng.*, A 204 (1996)229-237
- 2) Hauser JM. et al., *Proc. Stainless Steel '99, Science and Market*, AIM Ed. (1999) 85-93.
- 3) Johansson P., Liljas M., *AvestaPolarit Corr. Man. Appl. Eng.*, 24 (2002) p.17-28
- 4) Sieurin H., Sandstrom R., Westin EL., *Met.Mat.Trans.A*, 37A (2006) p. 2975
- 5) Calliari I., Zanesco M., Ramous, E. Bertelli R., *Proc.Int.Conf.Duplex*, AIM Ed. (2007)
- 6) JM.Hauser, H.Sassoulas, High ductility low-Nichel duplex stainless steel for lighter transport vehicles
- 7) E. Nagy, V. Mertinger, F. Tranta, J. Sòlymon, *Materials Science and Engineering A 378* (2004) 308-313
- 8) S.S.M. Tavares, D. Fruchart, S. Miraglia, *Journal of Alloys and Compounds 307* (2000) 311-317
- 9) T. J. Marrow, J. E. King, *Fatigue Fract. Engng.Mater. Struct.*, Vol.17, n°7, 1994, p.761.
- 10) J. M. Nicholls, Proc. 4<sup>th</sup> Int. Conf. Duplex Stainless '94, Glasgow, Scotland, The Welding Institute, 1994, Vol.1, paper KIII.

## **Analisi FEM dell'effetto dimensionale sulla precipitazione di fasi secondarie a raffreddamento in un acciaio inossidabile duplex 2205**

S.Baldo, M.Zanellato, I.Calliari

DPCI Dip. Processi Chimici Industriali, Università di Padova

*In questo studio è stata valutata, mediante l'utilizzo dell'analisi FEM, l'influenza della dimensione di un pezzo cilindrico in acciaio inossidabile duplex 2205 sulla precipitazione di fasi secondarie.*

*I tempi di precipitazione delle fasi infragilenti  $\chi$  e  $\sigma$  sono stati determinati eseguendo trattamenti isotermitici in un intervallo di temperature comprese tra 800 e 950°C. Due diversi trattamenti di solubilizzazione a temperature di 1020 e 1050°C seguiti da raffreddamenti a velocità controllata hanno permesso di determinare le velocità di raffreddamento minime necessarie per non avere precipitazione.*

### **INTRODUZIONE**

Negli ultimi decenni gli acciai inossidabili duplex hanno trovato sempre maggiore impiego nelle industrie chimiche, petrolchimiche, nucleari, alimentari, grazie alla loro interessante combinazione di buone proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione localizzata in molti ambienti e condizioni operative. Il DSS più utilizzato è il tipo 2205 (22Cr, 5Ni, 2Mo, 0,2N), oggetto di studio del presente lavoro.

Gli acciai inossidabili duplex sono caratterizzati da una microstruttura mista, costituita essenzialmente da ferrite ed austenite, soggetta tuttavia a sostanziali modificazioni al variare della temperatura. La solidificazione di tali acciai avviene con una struttura completamente ferritica che, col diminuire della temperatura si trasforma parzialmente in austenite: a temperature comprese fra 1000 e 1100°C circa la loro struttura di equilibrio è costituita da un rapporto pressoché unitario di austenite e ferrite. A questa condizione corrispondono le migliori caratteristiche sia di resistenza meccanica che alla corrosione. Si rende pertanto necessario un trattamento di solubilizzazione a circa 1050°C, seguito da un rapido raffreddamento, per conferire alla lega questa struttura ottimale. Come riportato in diversi studi, nell'intervallo fra 700 e 900°C è possibile la formazione di numerose fasi secondarie dannose quali la fase  $\sigma$ , la fase  $\chi$ , azoturi e carburi. La fase  $\sigma$  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%) [1]. La precipitazione avviene in prevalenza a bordo grano  $\gamma$ - $\alpha$  e ai punti tripli, con successiva crescita nella ferrite, in un intervallo di temperature compreso tra 600 e 1000°C, con velocità massima a 800-850°C. La fase  $\chi$  è un composto intermetallico ricco in Molibdeno (9÷22%) e Cromo (20÷28%) che precipita in frazioni volumetriche minori rispetto alla fase  $\sigma$ , per temperature comprese tra 700 e 900°C e con velocità massima intorno a 850°C. I precipitati nucleano di fase  $\chi$  e si accrescono all'interfaccia  $\gamma$ - $\alpha$  e  $\alpha$ - $\alpha$ . A causa dei simili intervalli di precipitazione, i diversi effetti dannosi delle fasi  $\chi$  e  $\sigma$  sulle proprietà dell'acciaio sono difficilmente distinguibili [2]. Precedenti studi affermano il ruolo della fase  $\chi$  come precursore della fase  $\sigma$  [3]. L'importanza di determinare la cinetica di precipitazione di queste fasi intermetalliche è legata all'influenza notevole, in senso negativo, che esse apportano sia alla tenacità, sia alla resistenza a corrosione [4-6], limitando l'utilizzo di tale tipologia di acciai solo a temperature di esercizio inferiori a quelle di precipitazione delle fasi in questione.

In questo lavoro sono riportati, per un acciaio inossidabile duplex 2205, i risultati relativi alla cinetica e all'ammontare delle fasi  $\chi$  e  $\sigma$ , dopo trattamenti isotermitici e trattamenti a raffreddamento controllato. Successivamente, attraverso l'utilizzo di un software di analisi agli elementi finiti, si è studiata l'influenza della dimensione di pezzi cilindrici sulla velocità di raffreddamento e in definitiva sulla precipitazione delle fasi secondarie, noto il diagramma TTT per questa tipologia di acciaio e le velocità di raffreddamento limite.

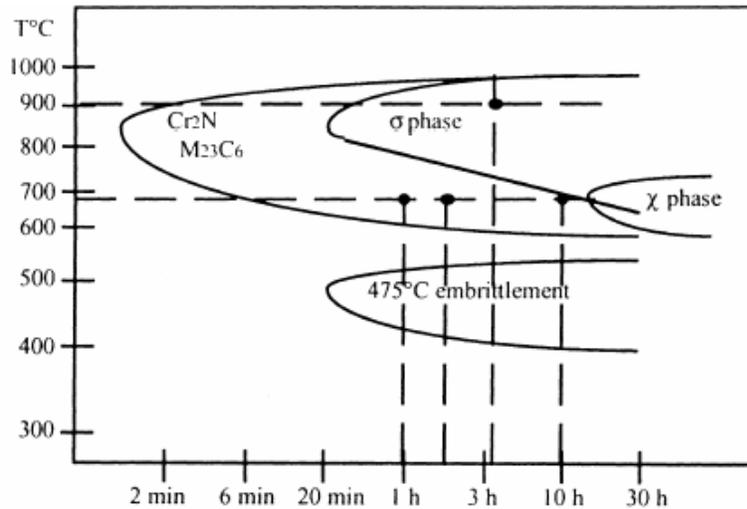


Fig. 1: Diagramma TTT degli acciai inossidabili duplex [N.Lopez et al./Corrosion Science 41 (1999) 1615-1631]

## MATERIALI E METODI

### PROCEDURA SPERIMENTALE

Il materiale oggetto di studio è un acciaio inossidabile duplex SAF 2205, la cui composizione chimica nominale è riportata in tab. 1. Lo stato di fornitura è di barre di 30 mm di diametro per i trattamenti isothermici e di tondini di 6 mm di diametro e 8 mm di lunghezza per i trattamenti a raffreddamento continuo, in entrambi i casi preventivamente solubilizzati per 30 minuti a 1050°C e raffreddati in acqua.

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

Tab.1: Composizione chimica dell'acciaio duplex 2205

Sono stati eseguiti trattamenti isothermici per tempi relativamente brevi in un intervallo di temperatura compreso tra 800 e 900°C. I trattamenti termici a raffreddamento continuo sono stati condotti in atmosfera di Argon, partendo da due diverse temperature di solubilizzazione pari a 1020 e 1050°C e raffreddando a velocità comprese tra 0.02 e 0.04°C/s.

Le diverse fasi presenti in campioni di materiale trattato termicamente sono state osservate al SEM-BSE e quantificate mediante analisi d'immagine su micrografie ottenute da tale osservazione, sfruttando il contrasto di composizione esistente tra le diverse fasi. In particolare la ferrite si presenta più scura dell'austenite, mentre le fasi secondarie (più ricche in elementi pesanti) sono le più chiare.

## MODELLO TEORICO

Utilizzando un modello teorico sviluppato mediante il programma di analisi agli elementi finiti (FEM) Comsol Multiphysics®, si sono ricavate le curve di raffreddamento per diversi diametri di pezzi cilindrici di acciaio inossidabile duplex 2205 raffreddato in acqua, al fine di determinare l'influenza della dimensione del pezzo sul raffreddamento e precipitazione di fase infragilenti.

### *Analisi del campo di temperatura e formulazione del modello*

Il processo di tempra si può descrivere termicamente come una combinazione di scambio termico transitorio per conduzione all'interno del materiale e scambio termico per convezione, tra solido e il mezzo temprante, al contorno. In questo caso l'equazione che descrive lo scambio di calore per conduzione in regime transitorio, per un materiale isotropico e assialsimmetrico è:

$$k \left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] T - \rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial L}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

dove con T è indicata la temperatura, t il tempo, r la dimensione radiale, k la conducibilità termica,  $\rho$  la densità e c la capacità termica specifica del materiale in questione.

La condizione di flusso termico al contorno sarà invece descritta dalla seguente eguaglianza:

$$\mathbf{n} \cdot (k \nabla T) = h \cdot (T_{inf} - T) \quad (2)$$

dove h è il coefficiente di scambio termico per convezione e  $T_{inf}$  la temperatura ambiente.

Nell'effettuare l'analisi termica verranno fatte le seguenti assunzioni:

- le barre del materiale in esame sono schematizzate come cilindri di lunghezza infinita (rapporto lunghezza-diametro > 5);
- lo scambio termico avviene in direzione radiale, trascurando quello in direzione longitudinale (grazie all'assunzione fatta al punto precedente);
- viene adottato un coefficiente di scambio termico effettivo costante  $h=12000 \text{ W/m}^2\text{K}$  [C.E. Bates, Predicting Properties and Minimising Residual Stress in Quenched Steel Parts, J. Heat Treating., 1988, 6, p 27-45; V.K.Sinha et al., A Mathematical Model to Predict Microstructure of Heat-Treated Steel, J. Mat. Eng. And Perf., 2007, 16, p 461-469 ];

### *Proprietà del materiale*

Alcune proprietà del materiale quali la conducibilità termica, la densità e la capacità termica specifica variano al variare della temperatura, influenzando pertanto il fenomeno di scambio termico. I valori di tali proprietà verranno ricavati da dati sperimentali reperiti in letteratura [J. Lecomte-Beckers et al., Characterization of Duplex steel Uranus 76N during deformation and heat treatment, Phys. Stat. Sol., 2006, 203, No.15, p 3651-3664], adattati e inseriti nel modello tramite interpolazione lineare. L'andamento, ricavato dall'interpolazione, di conducibilità termica, densità e capacità termica specifica in funzione della temperatura è riportato nei grafici rispettivamente di Fig. 2, Fig. 3 e Fig. 4.

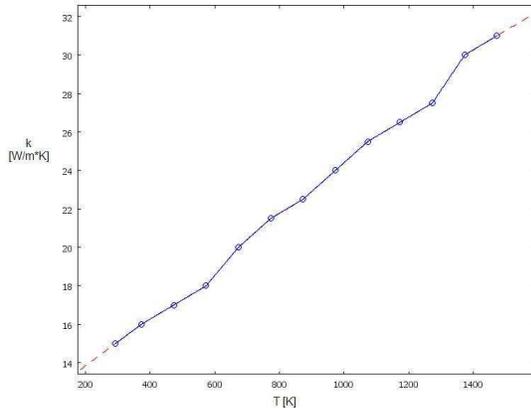


Fig. 2 Conducibilità termica vs temperatura

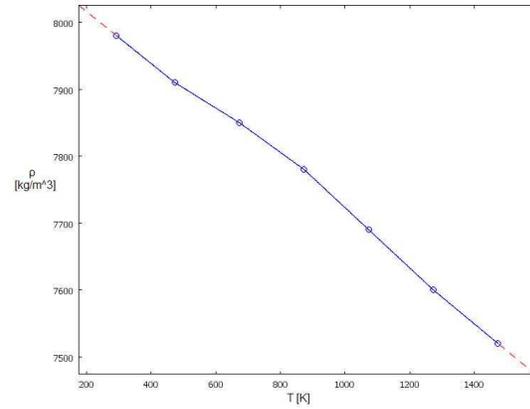


Fig. 3 Densità vs temperatura

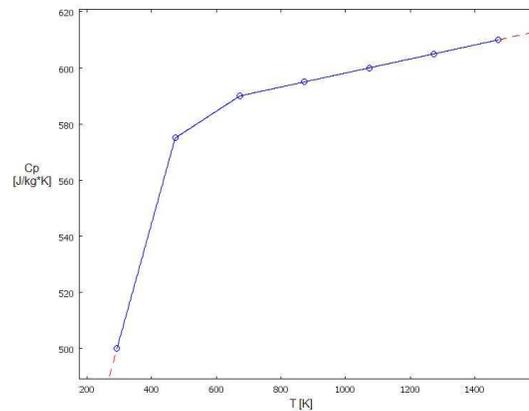


Fig. 4 Capacità termica specifica vs temperatura

## RISULTATI E DISCUSSIONI

Lo studio di campioni di acciaio inossidabile duplex 2205 trattati isotermicamente a 800, 850 e 900°C ha messo in luce l'esistenza di differenti meccanismi di precipitazione di fasi secondarie. A 800°C, per tempi di trattamento inferiori a 40', si è notata la sola presenza di fase  $\chi$ , mentre a 850 e 900°C si ha dapprima precipitazione di fase  $\chi$ , dopo (10-15'), e successivamente (dopo 20-25'), di fase  $\sigma$ . Per tutte le temperature considerate, la quantità di fasi secondarie cresce all'aumentare del tempo di permanenza a tali temperature, in particolare: a 850°C aumentano le percentuali di entrambe le fasi, mentre a 900°C aumenta la percentuale di  $\sigma$  e diminuisce quella di  $\chi$ .

A conferma di risultati ottenuti in lavori precedenti [ ] si è visto come la fase  $\chi$ , che si presenta più chiara rispetto alla fase  $\sigma$ , sia sempre situata a bordo grano  $\gamma/\alpha$  e  $\alpha/\alpha$  mentre la fase  $\sigma$  tende a crescere all'interno della ferrite o lungo il bordo grano  $\gamma/\alpha$ .

La morfologia e la distribuzione delle fasi secondarie, a seguito di trattamenti termici di solubilizzazione e raffreddamenti controllati, sono analoghe a quanto osservato nel caso dei trattamenti isoterfici (Fig. 5).

La frazione volumetrica di fasi secondarie presenti dipende dalla temperatura di solubilizzazione e dalla velocità di raffreddamento cui il campione è sottoposto. In particolare la quantità di fase  $\sigma$  è maggiore nel caso di solubilizzazione a 1020°C, mentre si osserva un aumento di fase  $\chi$  nel trattamento di solubilizzazione a 1050°C.

Se la velocità di raffreddamento è sufficientemente elevata la precipitazione di fasi secondarie risulta inibita. In corrispondenza di  $0.35 \pm 0.4^\circ\text{C/s}$  la precipitazione è praticamente trascurabile, perché ben inferiore al 1%, valore spesso indicato come critico per le proprietà resistenziali e a

corrosione dell'acciaio [3tesi denngo]. La precipitazione tende a crescere esponenzialmente al diminuire della velocità di raffreddamento (Fig. 6); l'aumento più importante per quanto riguarda le proprietà del materiale si manifesta nell'intervallo  $0.2 \pm 0.1^\circ\text{C/s}$ . In tale ristretto intervallo di velocità di raffreddamento la precipitazione passa da circa 1.5% a 6.5%, per poi crescere in modo ancora più massiccio alle velocità inferiori.

In corrispondenza di valori di velocità di raffreddamento pari a  $0.15^\circ\text{C/s}$  si ha precipitazione, anche se minima, di fase  $\chi$ . La cinetica di precipitazione di tale fase risulta essere diversa considerando i trattamenti isothermici e a raffreddamento controllato. Nel primo caso la fase  $\chi$  precipita sempre per prima in forma di precursore metastabile alla successiva nucleazione di fase  $\sigma$  stabile, mentre nel secondo caso essa appare solamente in corrispondenza di velocità di raffreddamento sufficientemente basse.

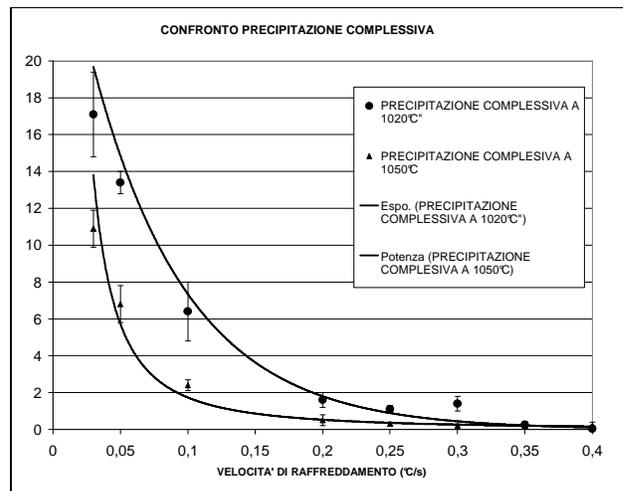
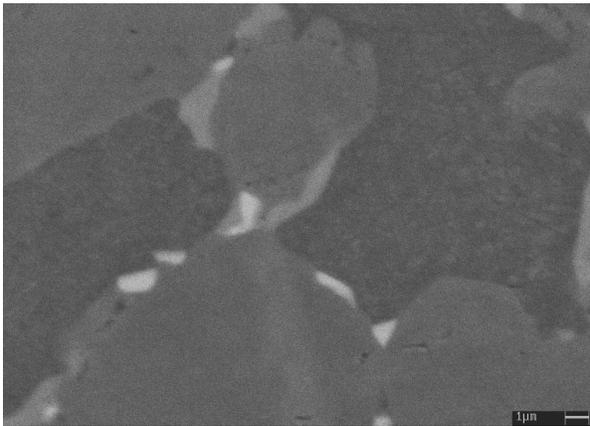


Fig. 5 Morfologia e distribuzione fasi secondarie Fig. 6 Precipitazione fasi raffreddamenti continui

Dai risultati dell'analisi FEM sono state ricavate le curve di raffreddamento per diversi diametri di cilindri in acciaio inossidabile duplex 2205 temprato in acqua. Nell'analisi termica sono state considerate le medesime temperature di solubilizzazione usate nei trattamenti a raffreddamento controllato ( $1020$  e  $1050^\circ\text{C}$ ). Sono stati scelti 9 diametri compresi tra  $0.06\text{m}$  e  $0.8\text{m}$ . In particolare si adatterà la seguente distinzione: A con  $r=0.03\text{m}$ , B con  $r=0.04\text{m}$ , C con  $r=0.05\text{m}$ , D con  $r=0.06\text{m}$ , E con  $r=0.08\text{m}$ , F con  $r=0.1\text{m}$ , G con  $r=0.2\text{m}$ , H con  $r=0.3\text{m}$ , I con  $r=0.4\text{m}$ ; dove  $r$  è il raggio del cilindro. In fig. 7 è riportato un esempio di analisi termica su un cilindro, effettuata mediante FEM.

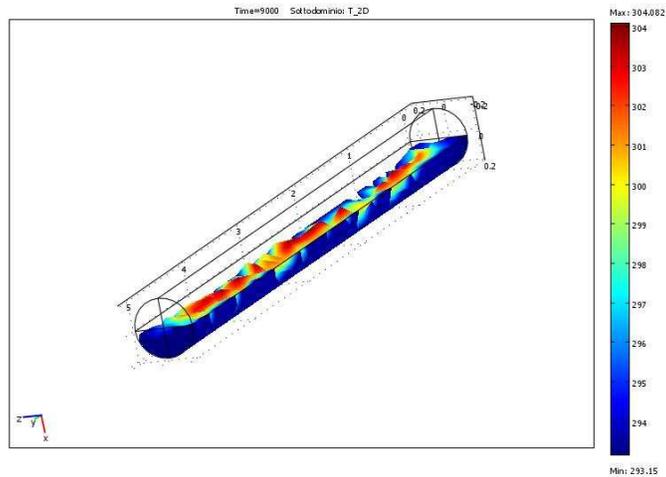


Fig. 7 Esempio analisi termica mediante FEM

Le curve di raffreddamento sono riferite al cuore dei cilindri, essendo il punto più problematico per lo scambio termico e, conseguentemente, per i fenomeni di precipitazione, a causa della possibile permanenza prolungata nell'intervallo critico di temperature. In fig. 7 sono riportate le curve di raffreddamento per il materiale solubilizzato a 1020°C, mentre in fig. 8 sono riportate quelle relative alla solubilizzazione a 1050°C.

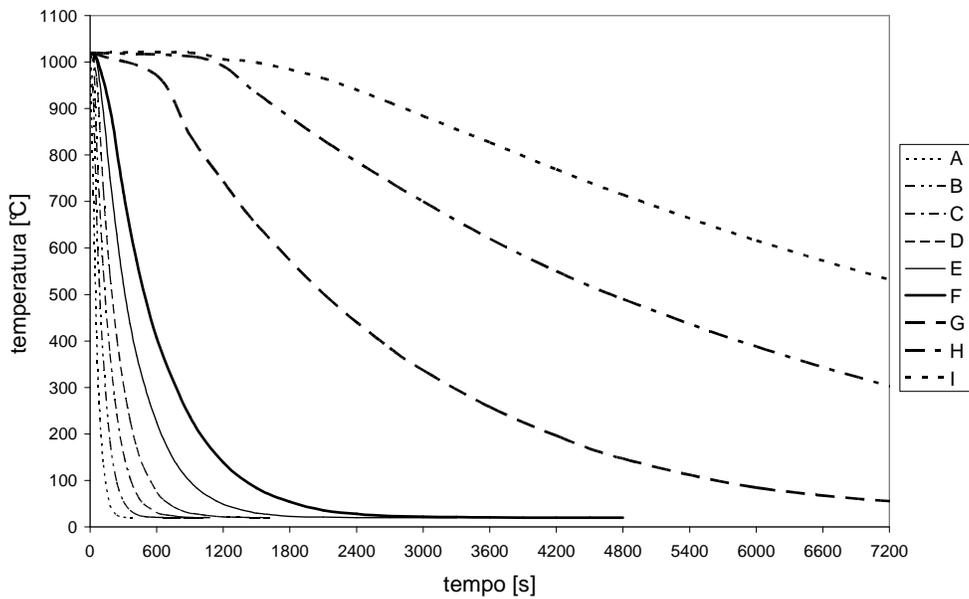


Fig. 8 Curve di raffreddamento a cuore,  $T_{sol}=1020^{\circ}\text{C}$

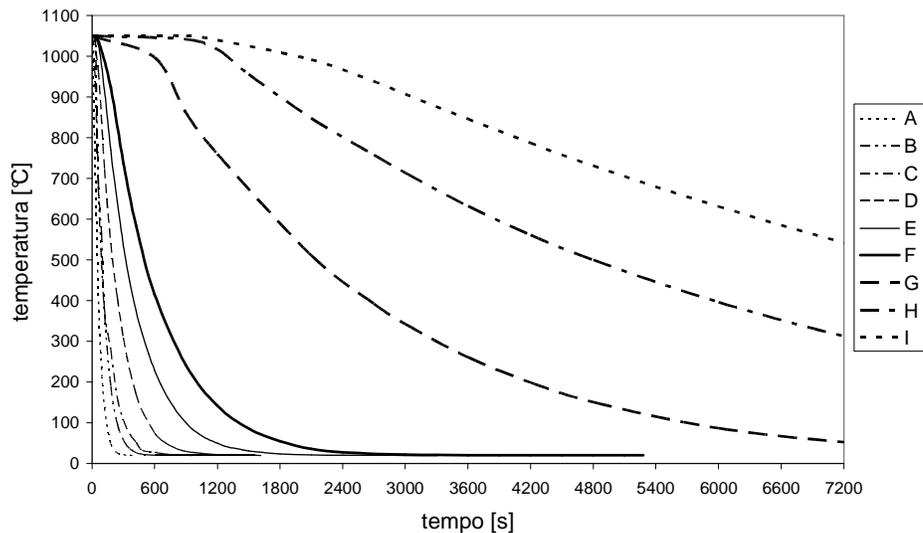


Fig. 9 Curve di raffreddamento a cuore,  $T_{sol}=1050^{\circ}\text{C}$

Stimando la velocità di raffreddamento caratteristica come rapporto tra la differenza di temperatura  $800-500^{\circ}\text{C}$  e la differenza tra i tempi impiegati a raggiungere tali temperature [A.Rose et al., atlas zur Wärmebehandlung der Stähle I, Verlag Stahleisen, Dusseldorf, 1958] per ciascun campione cilindrico, è stato possibile determinare per quale diametro si raggiunge la velocità critica per non avere precipitazione, in base ai valori determinati nel caso dei trattamenti termici a raffreddamenti controllati.

Dall'analisi delle velocità di raffreddamento si è visto come i campioni di tipo F (con raggio pari a 0.1m) sperimentino una velocità di raffreddamento a cuore pari a  $1.2^{\circ}\text{C/s}$  per entrambe le temperature di solubilizzazione, permettendo pertanto di evitare precipitazione di fasi secondarie infragilenti a cuore. Le tipologie di campioni aventi diametro inferiore denotano velocità di raffreddamento ancora più elevate, fino ad un massimo di  $11^{\circ}\text{C/s}$  per i campioni di tipo A (con raggio minimo pari a 0.6m). Il diametro critico oltre il quale si ha precipitazione a cuore di fasi intermetalliche è risultato essere di 0.4m (campioni G), con peggioramento passando dalla temperatura di solubilizzazione di  $1020^{\circ}\text{C}$  alla temperatura di  $1050^{\circ}\text{C}$ . Per questo valore di diametro, infatti, la velocità di raffreddamento a cuore risulta essere pari a  $0.3^{\circ}\text{C/s}$  per i campioni solubilizzati a  $1020^{\circ}\text{C}$  e  $0.28^{\circ}\text{C/s}$  per i campioni solubilizzati a  $1050^{\circ}\text{C}$ . Aumentando ulteriormente il diametro del cilindro si raggiungono velocità sempre inferiori fino ad un minimo ( $0.08^{\circ}\text{C/s}$ ) in corrispondenza del diametro massimo.

Un altro modo per determinare il diametro critico è fornito confrontando le curve di raffreddamento con i diagrammi TTT, ottenuti dai trattamenti isotermi, ottenendo analoghe considerazioni.

## CONCLUSIONI

Sottoponendo un acciaio inossidabile duplex 2205 a trattamenti isotermici e a trattamenti termici di solubilizzazione seguiti da raffreddamenti controllati si sono potute ricavare informazioni relative agli intervalli critici di temperatura, tempo e velocità di raffreddamento con lo scopo di evitare la precipitazione di fasi secondarie dannose che pregiudicherebbero le proprietà a corrosione e a tenacità del materiale stesso. I risultati ottenuti da campioni trattati isotermicamente a  $800$ ,  $850$  e  $900^{\circ}\text{C}$  e da raffreddamenti a velocità controllate dalle temperature di solubilizzazione di  $1020$  e  $1050^{\circ}\text{C}$  hanno permesso di trarre le seguenti conclusioni:

- trattamenti isoteromici: a 800°C, per tempi di trattamento inferiori a 40', si è notata la sola presenza di fase  $\chi$ , mentre a 850 e 900°C si ha dapprima precipitazione di fase  $\chi$ , dopo (10-15'), e successivamente (dopo 20-25'), di fase  $\sigma$ . Per tutte le temperature considerate, la quantità di fasi secondarie cresce all'aumentare del tempo di permanenza a tali temperature, in particolare: a 850°C aumentano le percentuali di entrambe le fasi, mentre a 900°C aumenta la percentuale di  $\sigma$  e diminuisce quella di  $\chi$ .
- trattamenti termici a raffreddamento controllato: se la velocità di raffreddamento raggiunge i 0.35÷0.4°C/s la precipitazione è praticamente trascurabile, perché ben inferiore al 1%, valore indicato come critico per le proprietà resistenziali e a corrosione dell'acciaio. La precipitazione tende a crescere esponenzialmente al diminuire della velocità di raffreddamento.

Da analisi termiche condotte mediante l'utilizzo di un programma FEM e dai valori ottenuti dai trattamenti termici e a raffreddamento controllato si è potuto determinare il diametro critico oltre il quale si ha precipitazione a cuore di fasi intermetalliche. In particolare esso è risultato essere pari 0.4m, con peggioramento passando dalla temperatura di solubilizzazione di 1020°C alla temperatura di 1050°C. Per questo valore di diametro, infatti, la velocità di raffreddamento a cuore risulta essere pari a 0.3°C/s per i campioni solubilizzati a 1020°C e 0.28°C/s per i campioni solubilizzati a 1050°C.

#### RINGRAZIAMENTI

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

## Characterization of a lean duplex stainless steel

S.Baldo\*, K. Brunelli\*, I. Calliari\*, M. Dabalà\*, L. Nodari\*\*, M. Zanellato\*,

\*DIMEG, \*\* Dip. Scienze Chimiche Università di Padova

### Abstract

The continuous improvement of the applications of duplex stainless steels (DSS) is justified mainly by their very good corrosion resistance in very aggressive environments and by their mechanical strength, often twice than that of conventional austenitic grades. Therefore more extensive applications have been suggested, like constructions, structural components, transport vehicles, etc. However for such not advanced but quantitatively important applications the base cost of the alloy is one of the more conditioning feature. An apparent way to obtain leaner alloys is to reduce the Ni content and to compensate with manganese and nitrogen additions. In the present paper the structural and mechanical properties of two low Ni duplex grades are analyzed in order to investigate the structural stability of the austenite against its possible transformation to martensite and the secondary phase's precipitation. The detailed characterization has been performed with SEM-EDS on as received, heat treated (600-850 °C) and cold rolled alloy. A limited precipitation of chromium carbides and nitrides at the grain boundaries has been detected. The martensite formation has been revealed both in the heat treated and cold rolled material.

### 1. Introduction

In the last decades the applications of duplex stainless steels (DSS) became continuously more diffuse mainly by their very good corrosion resistance in very aggressive environments, like offshore, chemical, oil and gas industries. But their mechanical strength, about twice than that of austenite grades, is also interesting for more extended applications, like constructions, structural components, transport vehicles, etc.

However for such not advanced but quantitatively important applications the base cost of the alloy became one of the more conditioning feature. An apparent way to reduce the cost of these alloys is to reduce the content of the most expensive alloy components: nickel and molybdenum. Such reduction could be compensated by the increase of the manganese and nitrogen contents, to maintain the typical balanced microstructure of DSS, with about the same content of ferrite and austenite.

In the last decade several researches [1-5] have been carried out with the aim to define the composition of steel following the above criteria. The main problem seem to arise in maintaining the correct balance between ferrite and austenite, and from the stability of the austenite, against its transformation to martensite during deformation [1, 2] and harmful precipitation phenomena. In the paper such problems have been examined in a recently proposed "lean DSS": the 2101 grade.

### 2. Experimental procedure.

The as received materials were wrought rods (30 mm) previously solubilised (1050 °C, 30 min), with chemical compositions lying in the ranges of Table 1.

Table 1. Chemical composition (%wt.).

Grade	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S	N
2101	0.03	0.60 - 0.80	4.0- 5.0	22.0- 22.5	1.0- 1.5	0.50	0.035	0.005	0.19-0.22

Isothermal “short” ageing treatments of specimens were carried out at temperatures 550-850 °C for 15-90 min and “long” treatment were carried out at 670 °C for 15-200 h.

Cold deformations with different thickness reductions (10%, 25%, 50%, 65%, 85%) were applied to the as received material.

Different phases have been observed by SEM examination of polished samples, using the backscattered electron (BSE) signal, on the basis of atomic number contrast effect: the ferrite appears slightly darker than austenite, while the secondary phases would appear lighter. The SEM operated at 25 kV; the BSE detector was set to maximize the atomic number contrast, allowing ferrite, austenite and other phases to be identified.

The volume fractions of ferrite and austenite in a solution treated sample have been measured on 3 longitudinal and 3 transversal sections (20 fields for each section) by image analysis on light micrographs at 200×, after etching with the Beraha’s reagent (reaction time, 10 s).

The martensite has been detected by OM after etching with Beraha’s reagent, SEM and TEM (bright field), by X ray diffraction (CrK $\alpha$  radiation) and by Mossbauer spectroscopy. The amount of transformed austenite after deformation was qualitatively quantified by image analysis. Microhardness tests were conducted on the deformed material.

### 3. Results and discussion.

#### 3.1 Solution treated material

The banded structure of elongated  $\gamma$  islands is observed in the longitudinal section, while the isotropic structure of ferrite and austenite grains is displayed on the transverse section. No secondary phases were detected. The values of volume fractions of ferrite and austenite, measured on longitudinal and transverse sections (200×), are reported in Table 2.

Table 2 Austenite ( $\gamma$ ) and ferrite ( $\alpha$ ) % vol. in longitudinal and transverse sections.

	$\gamma$ % 2101	$\alpha$ % 2101
<b>Longitudinal</b>	50 $\pm$ 2	50 $\pm$ 2
<b>Transverse</b>	46 $\pm$ 3	54 $\pm$ 3

Table 3 reports chemical composition of ferrite and austenite measured with EDS-analysis, expressed as partition coefficients. The Ni and Mn austenite enrichment and Cr ferrite enrichment are evident; the partition coefficients are quite similar to that observed in the common Cr-Ni-Mo grades.

Table 3. Austenite and ferrite compositions. (Wt %, EDS)

	$\alpha/\gamma$ 2101
<b>Cr</b>	1,14
<b>Mn</b>	0,84
<b>Ni</b>	0,62

#### 3.2. Heat-treated samples: grade 2101.

The stability of the microstructure have been investigated after isothermal aging in the temperature range 550-850°C, mainly on not-etched specimens by SEM-BSE. At the temperature of 600 °C, for treatment time shorter than 40 min, no precipitation of secondary phases has been detected, but for longer times some small dark particles were detected at the ferrite grain boundaries. They were analysed by SEM-EDS (close to the resolution limit) and an enrichment of Cr was observed at the grain boundaries so the precipitates were identified as chromium nitrides.

The same grain boundaries precipitation was observed after soaking times longer than 40' at 650 °C, while at 750 °C the first grain boundary precipitation has been detected after a 20 m 's treatment (Fig. 1a) and can still be observed after 20 h (Fig. 1b). Increasing the temperature, particles became larger and the precipitation occurs also at the  $\alpha$ - $\gamma$  boundaries (Fig. 1b).

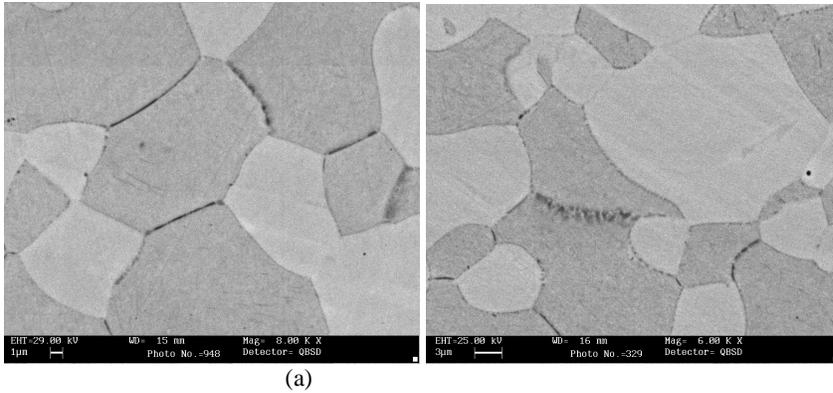


Fig.1 SEM-BSE micrographs of sample treated at 750 °C for 45 min (a) and 20 h (b)

The shortest times for grain boundaries nitrides precipitation lies in the temperature range 650-750 °C, as shown in the fig. 2.

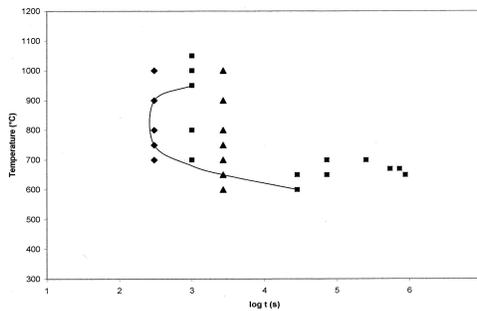


Fig. 2 – Nitrides precipitation kinetic in the 2101 grade.

### 3.3 Dangerous phases precipitation.

From our results it is confirmed that in the alloy examined, cannot be observed any dangerous phases precipitation, also after long time exposures in the temperature range 650-900°C, typical of the  $\sigma$  and  $\chi$  phases formation in the more common DSS. Indeed the reduction of the nickel and mainly of the molybdenum contents, seems to allow to avoid the precipitation of intermetallic phases, very detrimental for the toughness and corrosion resistance of conventional DSS.

The microstructures obtained after solution and isothermal aging treatments have to be analyzed and discussed by comparison with the equilibrium microstructures of the Fe-Cr-Mn alloys.

The results of Thermocalc calculations for the steel examined are shown in fig. 3. The diagram exhibit a large discrepancy with our results and a general pattern different from that of the more common Fe-Cr-Ni DSS [6]. Over 800°C the only phases in the microstructure of the steel should be the  $\alpha$ -ferrite and the  $\gamma$ -austenite: in good agreement with the microstructure obtained after solution treatment previously described, the Thermocalc calculations forecast a microstructure with almost equivalent contents of ferrite and austenite.

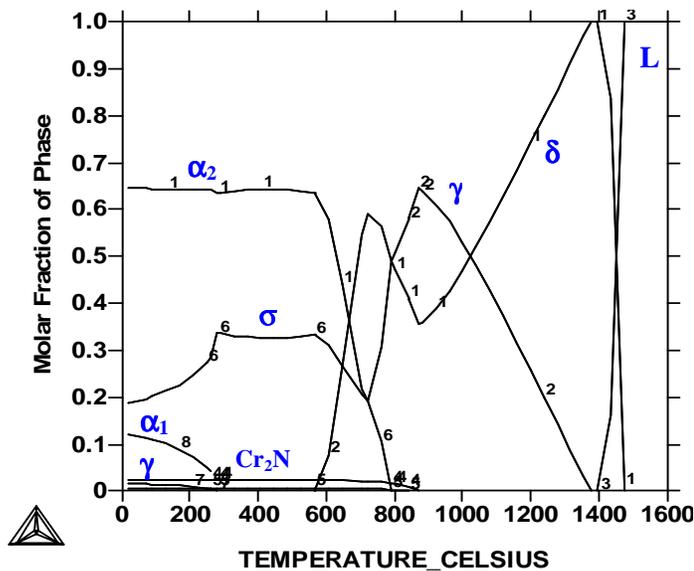


Fig. 3 – Thermocalc phase diagram: 2101 composition.

On the contrary, below 800°C, Thermocalc calculations indicate microstructures with only  $\alpha$ -ferrite (about 66%) and  $\sigma$ -phase, with very low contents of  $\gamma$ -austenite. Such situation is completely different from that of the common Fe-Cr-Ni DSS, where the  $\sigma$ -phase appear at higher temperatures (900-600°C) gradually replacing the  $\alpha$ -ferrite and not the  $\gamma$ -austenite, as in the steels under examination.

A thermodynamic evaluation of the Cr-Mn and Fe-Cr-Mn systems have been presented by B.T. Lee [7], comparing thermodynamic calculations with some experimental results [8,9]. Thermocalc results in fig. 4 agree rather well with Lee evaluations for temperatures above 800°C, where both indicate microstructures with only  $\alpha$ -ferrite and  $\gamma$ -austenite, with the ferrite content gradually increasing and replacing the austenite, increasing the temperature. As conclusion, in the temperature range over 800°C there is a good agreement between our results, Thermocalc calculations, Lee evaluations and other experimental data on Fe-Cr-Mn system, all indicating that, for the composition of our steel, the formation of the  $\sigma$ -phase is not possible and the microstructure consist of  $\alpha$ -ferrite and  $\gamma$ -austenite only.

The situation is different for the temperature range below 800°C, where Thermocalc calculations forecast the disappear of the  $\gamma$ -austenite, substituted by  $\alpha$ -ferrite and  $\sigma$ -phase, following a rather complicated transformation pattern, in the temperature range 600-800°C. This is not confirmed by our results nor by Lee evaluations [7] and other experimental data [8,9]. The composition of the steel examined lies very near to the border between the regions  $\alpha+\gamma+\sigma$  and  $\alpha+\sigma$  both in the ternary Fe-Cr-Mn system and in the pseudo-binary Fe-Cr-6%Mn system of Lee at 650°C, which indicate an  $\alpha$ -ferrite(higher)+ $\gamma$ -austenite(lower) microstructures, with, eventually, very low contents of  $\sigma$ -phase.

#### 4 Martensitic transformation.

The increased manganese content may induce the instability of the austenite, as suggested in previous researches, which report of a probable transformation to martensite during cold forming [1]. Moreover the martensite formation has been confirmed [2] in some low-Ni DSS after cold rolling and annealing (1040 °C, air quenched).

We have detected different amount of martensite laths in 2101, both after cold rolling and after quenching from 750-850°C, as revealed by OM (Fig.4-5), TEM (Fig.6), XRD and Mossbauer spectroscopy. Analyzing the XRD spectra, the  $\gamma$  peak seems to reduce during the cold deformation, in favour of the  $\delta$  peak. Similarly in the Mossbauer spectra the paramagnetic peak decreases and the ferromagnetic peak grows increasing the thickness reduction during cold rolling.

The cold rolling effect was to induce the formation of lath martensite. As the deformation degree increases the amount of transformed austenite increases too (Fig. 7). The martensite formation slightly affect the hardness of the alloy. We can see a general growing in microhardness with the deformation degree (Fig.8).

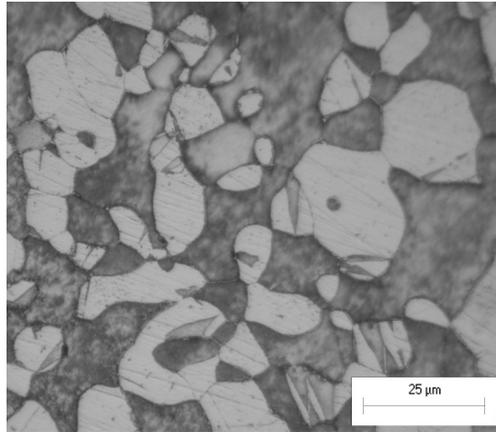


Fig. 4- Martensite laths: 2101 (750°C, 25 min, WQ)

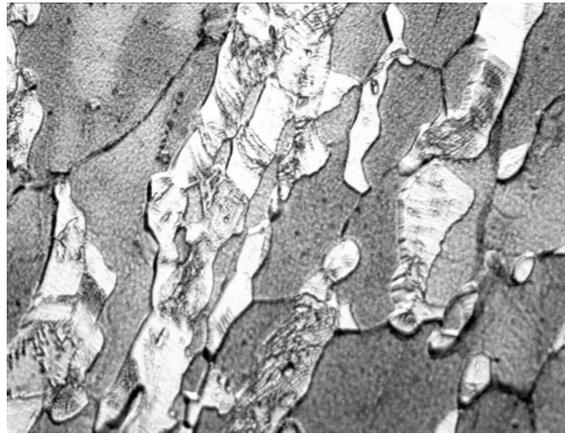


Fig. 5- Martensite laths: 2101 (cold rolling, thickness reduction:25%)

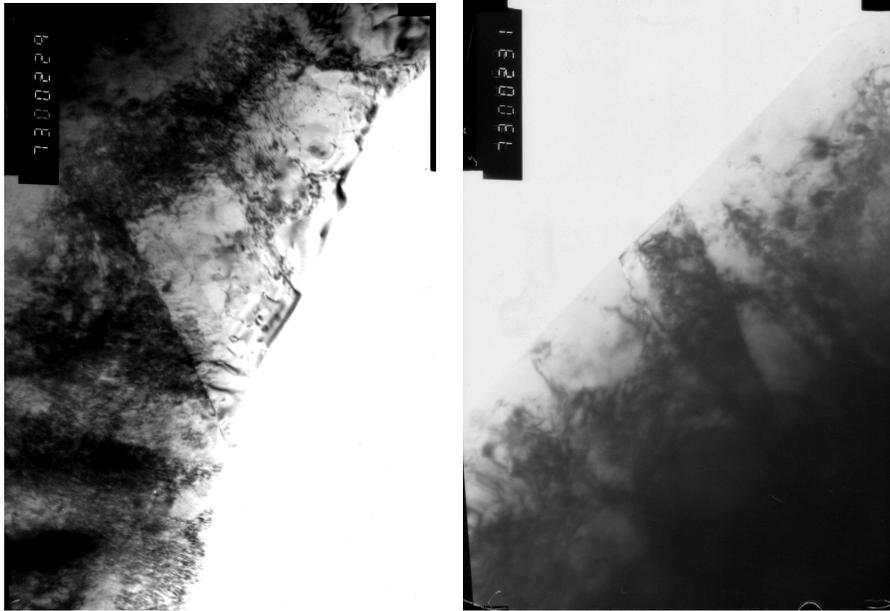


Fig. 6- TEM: Martensite laths: 2101 (cold rolling, thickness reduction: 85%)

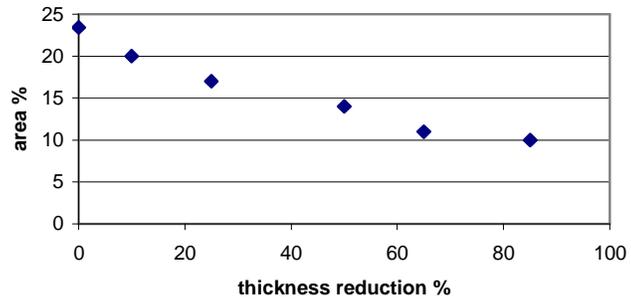


Fig. 7- Austenite reduction after cold deformation (Image analysis)

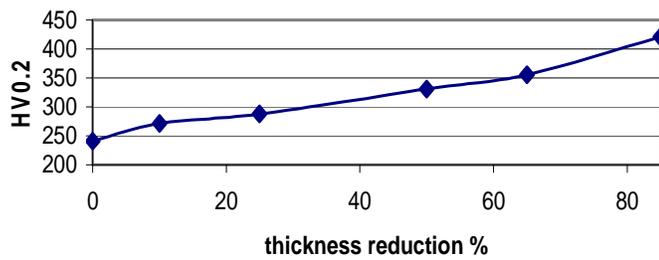


Fig. 8- Microhardness after cold deformation

### 5. Corrosion behaviour.

The general corrosion behaviour of the steel examined, after solution treatment, has been examined by potentiostatic tests. Some results are reported concerning the tests carried out in an aggressive medium as a chloride solution (3,5 gr/l NaCl) at pH 3 and 7, to active the pitting effect.

The fig. 7 show the effect of the pH value on the polarization curves: decreasing the pH decrease, as expected, the critical voltage value from -0,2 to -0,4 V. But at the lowest pH the corrosion current, at the same voltage, become lower in the stability range of the oxide surface film.

The curves of the fig. 8 allow to have a more direct comparison of the behaviour of the steel under examination, with that of the traditional austenitic AISI 304 and 316L and of the common duplex 2205. It is correct to remember that the medium used in the test is an aggressive chloride solution. The curves emphasize the best behaviour in such conditions of the 2205 DSS. However there is a minor difference between the lean duplex and the two austenitic grades. The stability of the protective film remain slightly better in the two austenitic, but particularly at the lowest pH value, the behaviour of the lean duplex appears very similar to that of the AISI 304.

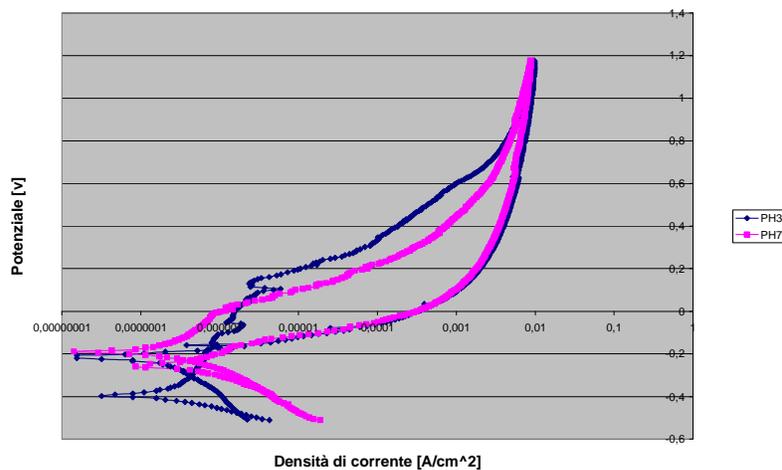


Fig. 9. Potentiostatic curves at pH 3 and 7, 2101 grade.

### 6. Conclusions

The results obtained on two new lean Mn duplex stainless steel, with different low nickel contents, can be summarized:

- The relatively low nickel and molybdenum contents make the precipitation of intermetallic phases more sluggish than in conventional duplex stainless steels, and no sigma related phases precipitation has been detected, also after long time isothermal aging treatments.
- Precipitation at the grain boundaries of chromium nitrides has been observed after isothermal treatment in the temperature range 600-750 °C, with different kinetics
- The austenite of 2101 grade can transform to martensite both after cold rolling and after quenching from 750-850°C.
- General corrosion behaviour in chloride environments is quite similar to that of austenitic AISI 304 grade.

## References

1. Van Leyeland C.D., Van Benekom A., *Mater.Sci.Eng.*, A 204 (1996)229-237
2. Hauser JM. et al., *Proc. Stainless Steel '99, Science and Market*, AIM Ed. (1999) 85-93.
3. Johansson P.,Liljas M.,*AvestaPolarit Corr. Man. Appl. Eng.*, 24 (2002) p.17-28
4. Sieurin H.,Sandstrom R.,Westin EL., *Met.Mat.Trans.A*, 37A (2006) p. 2975
5. Calliari I.,ZanESCO M.,Ramous,E. Bertelli R., *Proc.Int.Conf.Duplex* , AIM Ed. (2007)
6. Nilsson JO., *Proc.5th World Conf. DSS*, (1997) KCI Pub., 73-85
7. Lee B.J., *Met.Trans. A*, 24A, (1993) 1919-1933
6. Shvedov L.I., Pavlenkp Z.D., *Izvest.Akad.Nauk.Beloruss. SSR* (1989) 22-27
8. Qiu C., *Metall.Trans.A*, 24A (1993) 2393-2407

## **Trasformazioni strutturali in un duplex a basso Nichel**

S.Baldo\*, K.Brunelli\*, I.Calliari\*, M.Dabalà\*, L.Nodari\*\*, M.Zanellato\*, R.Bertelli§

\*DIMEG, \*\* Dip.Sienze Chimiche Università di Padova

§Acciaierie Valbruna, Vicenza

*Il continuo aumento delle applicazioni di acciai duplex anche in settori non convenzionali quali quello costruttivo, in strutture offshore e veicoli di trasporto, è giustificato dall'ottima resistenza a corrosione in ambienti molto aggressivi e dalla resistenza meccanica doppia rispetto ai convenzionali acciai austenitici. Il continuo incremento nell'utilizzo di acciai duplex ha tuttavia posto in primo piano il fattore economico. Sono stati messi a punto acciai "poveri", a ridotto contenuto di elementi costosi quali Nichel e Molibdeno, cercando comunque di mantenere una struttura bifasica con rapporto unitario tra ferrite ed austenite e proprietà meccaniche e a corrosione accettabili. In sostituzione al Nichel, elemento austenitizzante, vengono utilizzati elementi quali Manganese ed Azoto. Tali elementi, entrambi gammageni, tendono però a dare luogo ad una austenite instabile che evolve in martensite in seguito a deformazione plastica a freddo o a trattamento termico.*

*Nel presente lavoro si indagano le proprietà strutturali e meccaniche di un duplex povero al Manganese allo scopo di studiare la stabilità dell'austenite in campioni sottoposti a laminazione a freddo e a trattamenti termici di lunga e breve durata.*

## **INTRODUZIONE**

Negli ultimi decenni i campi di applicazione degli acciai duplex si sono sempre più estesi grazie alla loro resistenza a corrosione in ambienti molto aggressivi, come nelle industrie chimiche, petrolchimiche e in strutture offshore [1-5]. La loro elevata resistenza meccanica, circa doppia rispetto a quella degli austenitici, è interessante anche per applicazioni come costruzioni, componenti strutturali, veicoli di trasporto. A causa del sempre più elevato utilizzo di acciai duplex, il costo risulta essere un fattore competitivo. Un modo per ridurlo è quello di limitare il contenuto di elementi costosi quali Nichel e Molibdeno. Vengono pertanto messi a punto acciai di tipo "povero" nei quali si utilizzano elementi austenitizzanti come Manganese e Azoto in sostituzione al Nichel, cercando di ottenere la tipica struttura bifasica di un acciaio duplex tradizionale e accettabili proprietà meccaniche e a corrosione. I problemi principali presentati da questo tipo di acciai sono il riuscire a mantenere un corretto rapporto tra ferrite e austenite, generalmente unitario, e l'instabilità dell'austenite che tende a trasformarsi in martensite durante deformazione a freddo o trattamento termico. Studi condotti su acciai di composizione prossima al V2101Mn [6] hanno evidenziato l'instabilità della fase austenitica in questi acciai duplex.

La deformazione plastica a freddo è in grado di indurre parziale trasformazione dell'austenite in martensite. Il volume di fase trasformata risulta dipendente dalla composizione e dal livello di incrudimento indotto per deformazione plastica.

La trasformazione martensitica può essere classificata a seconda delle variabili esterne che la inducono. Ci sono due tipi di martensite che si possono formare, una termicamente, per raffreddamento, e l'altra meccanicamente, per deformazione a freddo. Si individuano una martensite paramagnetica, con struttura reticolare esagonale compatta, detta martensite- $\epsilon$  e una di struttura cubica a corpo centrato, ferromagnetica detta martensite  $\alpha'$  [7,8]. La martensite- $\alpha'$  può essere quantificata dalla diffrazione ai raggi X e con misure di magnetizzazione. La sua quantità aumenta esponenzialmente con la deformazione a freddo imposta al materiale [1,2].

Negli acciai duplex poveri al Manganese non si rileva presenza di fasi infragilenti generatesi da trattamento termico. Tuttavia si è potuto notare la presenza di carboazoturi dopo trattamenti termici. La formazione di fasi estremamente ricche di cromo depaupera di questo elemento le zone limitrofe, diminuendone la resistenza a corrosione [9,10].

Questo fenomeno causa la corrosione intergranulare: si ha una corrosione selettiva, che coinvolge i bordi grano e le loro immediate adiacenze. Essa comporta, inoltre, una diminuzione di resistenza meccanica e di plasticità, con possibile formazione di cricche.

Nel presente lavoro vengono presentati i risultati dell'indagine microstrutturale di un acciaio duplex al Manganese (V2101Mn) sottoposto a trattamenti termici nell'intervallo di temperatura di 650-850°C e a laminazione a freddo con riduzioni di spessore di diversa entità. Al fine di studiare la stabilità delle fasi nei campioni dell'acciaio sottoposto a trattamento e deformazione si sono utilizzate tecniche di microscopia ottica (OM), SEM, diffrattometria X e spettroscopia Mossbauer.

## MATERIALI E METODI

Il materiale base, da cui sono stati ricavati i campioni per i trattamenti termici, è fornito in barre di 30 mm di diametro preventivamente solubilizzato per 30 minuti a 1050°C e raffreddato in acqua con composizione chimica data negli intervalli visibili in Tab. 1. I campioni da sottoporre a laminazione a freddo invece sono stati ricavati da piastre di 10mm di spessore, ferma restando la composizione riportata in Tab. 1 e il trattamento di solubilizzazione.

Tab. 1 Composizione chimica (%wt.)

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S	N
0.03	0.6-0.8	4.0-5.0	22.0-22.5	1.0-1.5	0.50	0.035	0.005	0.19-0.22

Sono stati condotti trattamenti isotermitici "brevi" in un range di temperature pari a 550-850°C per 15-90 minuti e trattamenti isotermitici "lunghi" a 670°C per 15-200h.

Per effettuare la deformazione a freddo è stato usato un laminatoio imponendo al materiale base diverse riduzioni di spessore (10%, 25%, 50%, 65%, 85%).

Le diverse fasi presenti nel materiale dopo trattamento termico e deformazione a freddo vengono osservate al SEM usando gli elettroni retrodiffusi (BSE). Il SEM opera a 25 kV;. Sulla base degli contrasto legato al numero atomico la ferrite appare più scura dell'austenite, mentre le eventuali fasi secondarie appaiono più chiare.

Le frazioni volumetriche delle fasi presenti nel materiale vengono misurate tramite un software di analisi di immagine su micrografie ottenute al microscopio ottico, previo attacco chimico con reagente Beraha per 10''. Sono state inoltre condotte analisi diffrattometriche (XRD) e di spettroscopia Mossbauer al fine di identificare la formazione di martensite nei campioni deformati.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

### Materiale base

Dall'osservazione al OM e al SEM il materiale base presenta in direzione longitudinale una struttura a bande con lunghe isole di austenite, mentre in sezione trasversale presenta una struttura isotropa caratterizzata da grani di ferrite e austenite equiassici.

Nella microstruttura non si è notata la presenza di fasi secondarie né di precipitati a bordo grano; la grana cristallina appare abbastanza fine ed omogenea. La solubilizzazione effettuata a 1050°C per 30 minuti pare quindi adeguata per la messa in opera di questo acciaio.

I valori delle frazioni volumetriche di ferrite e austenite, misurati tramite analisi di immagine in micrografie della sezione longitudinale e trasversale sono riportate in Tab .2.

Tab. 2 Austenite ( $\gamma$ ) e ferrite ( $\alpha$ ) % vol. nelle sezioni longitudinali e trasversali

	$\gamma$ % 2101	$\alpha$ % 2101
<b>Longitudinale</b>	50 $\pm$ 2	50 $\pm$ 2
<b>Trasversale</b>	46 $\pm$ 3	54 $\pm$ 3

La Tab. 3 riporta la composizione chimica della ferrite e dell'austenite misurate con l'analisi EDS, espressa come coefficienti di partizione.

L'arricchimento di Ni e Mn nell'austenite e di Cr nella ferrite è evidente ed i coefficienti di partizione sono molto simili a quelli osservati nelle comuni classi di acciai al Cr-Ni-Mo.

Tab. 3. Composizione dell' austenite e della ferrite (Wt %, EDS)

	$\alpha/\gamma$ 2101
<b>Cr</b>	1,14
<b>Mn</b>	0,84
<b>Ni</b>	0,62

### Campioni trattati termicamente

L'evoluzione della microstruttura di campioni trattati isotermicamente in un intervallo di temperatura di 550°C-850°C è stata studiata mediante SEM-BSE.

A temperature di 600°C, per tempi di trattamento più brevi di 40 min non è stata rivelata precipitazione di fasi secondarie; per tempi più lunghi alcune piccole particelle scure vengono rilevate ai bordi grano della ferrite.

Tramite sonda EDS si è evidenziato un arricchimento di Cr ai bordi grano pertanto è stato ragionevole supporre che i precipitati osservati potessero essere identificati come carboazoturi di Cromo. Mano a mano che la temperatura e il tempo di trattamento aumentano le particelle diventano sempre più grandi e la precipitazione avviene anche ai bordi tra  $\gamma$  e  $\alpha$  (Fig. 2b)

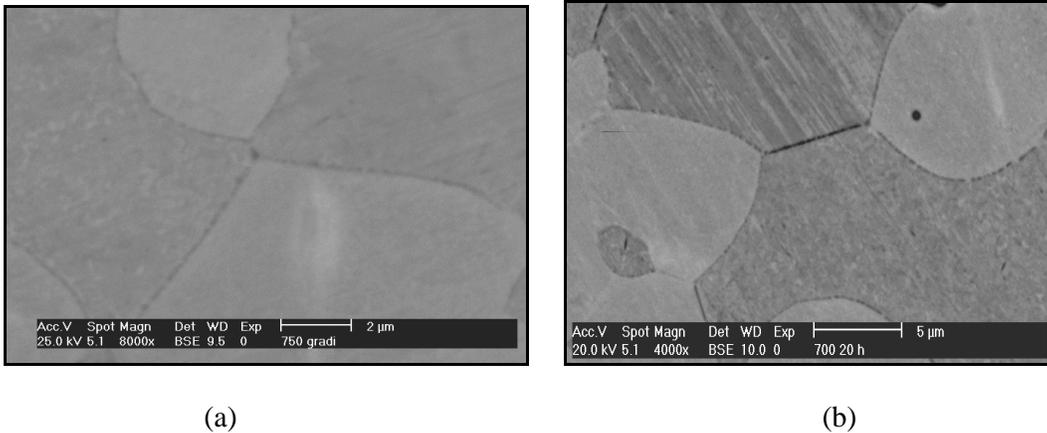


Fig. 2 SEM micrografia dei campioni trattati a 750°C PER 45 minuti (a) e a 700°C 20h (b)

Il tempo più breve per la precipitazione dei carboazoturi ai bordi grano avviene in un range di temperatura di 650-750°C, come mostrato in Fig. 3.

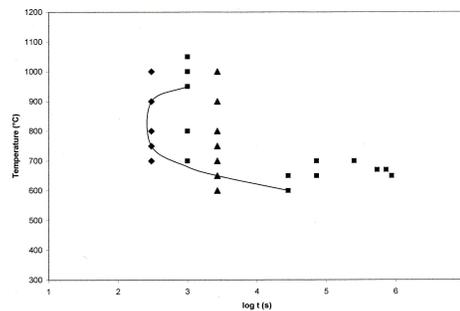


Fig. 3 –Cinetica di precipitazione degli azoturi di Cr nel duplex 2101

### Trasformazione martensitica

Come suggerito in ricerche precedenti, [1,2], la parziale sostituzione del Nichel col Manganese può indurre l'instabilità dell'austenite la quale tende a trasformarsi in martensite durante trattamento termico (1040°C, tempra in aria) e laminazione a freddo

Sono stati riscontrati differenti quantità di fase martensitica nel V2101Mn, sia dopo laminazione a freddo (Fig. 4b) che dopo tempra da 750°-850°C (Fig. 4a), come risulta da osservazioni OM, SEM. Sui laminati a freddo sono state eseguite anche analisi XRD e Mossbauer.

Analizzando gli spettri XRD si nota che il picco corrispondente alla fase austenitica  $\gamma$  si riduce durante deformazione in favore del picco  $\delta$ .

Analogamente negli spettri Mossbauer il picco paramagnetico, tipico dell'austenite, diminuisce mentre la quantità ferromagnetica cresce aumentando la riduzione dello spessore durante deformazione a freddo.

L'effetto della laminazione a freddo è quello di indurre la formazione di martensite, infatti all'aumentare del grado di deformazione la quantità di austenite trasformata aumenta (Fig. 7).

La formazione di martensite provoca un moderato aumento di durezza nell'acciaio (Fig. 8)

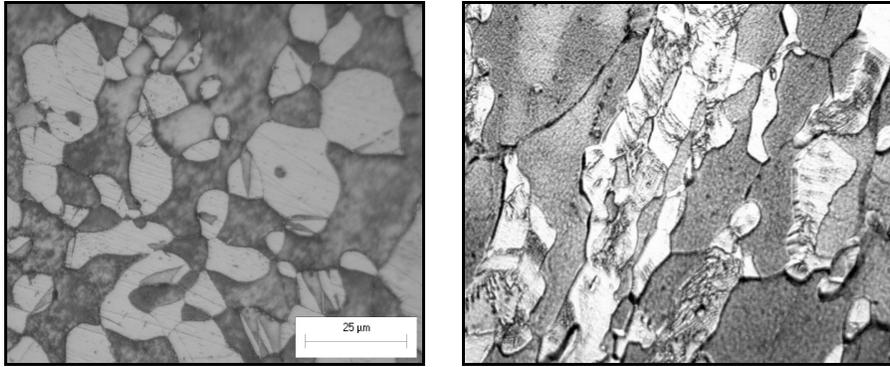


Fig. 4 - Formazione di martensite nel V2101Mn: a ) campione trattato termicamente a 750°C per 25 min, b) campione laminato a freddo con grado di deformazione pari all' 85% (1000x)

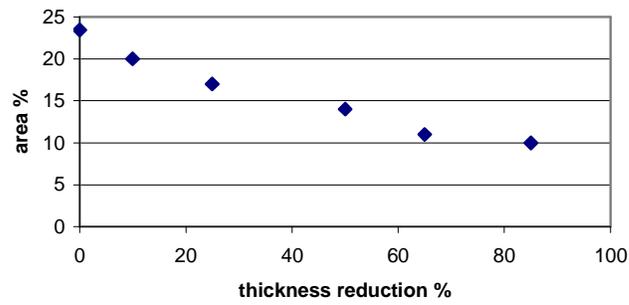


Fig. 7: riduzione dell'austenite dopo laminazione a freddo

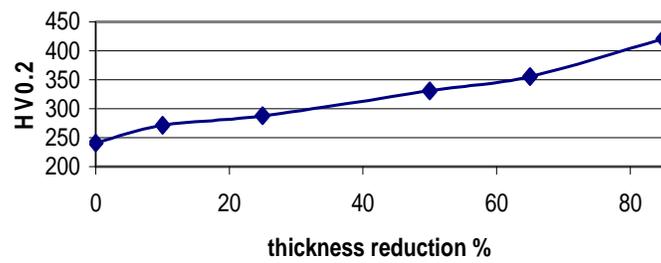


Fig. 8: Andamento della microdurezza dopo deformazione a freddo.

## Conclusioni

I risultati ottenuti nello studio condotto sul duplex povero al manganese V2101Mn, possono essere di seguito riassunti:

- non viene rilevata la precipitazione di fase  $\sigma$  o  $\chi$  anche dopo lungo trattamento isotermico;
- si osserva una moderata precipitazione di carboazoturi di Cromo ai bordi grano dopo trattamento isotermico anche dopo tempi dell'ordine dei minuti;
- l'austenite tende a trasformarsi in martensite sia in seguito a laminazione a freddo che dopo trattamenti isotermici con permanenza nell'intervallo di temperature tra i 750-850°C seguiti da smorzamento in acqua.

## Ringraziamenti

Gli autori ringraziano le Acciaierie Valbruna per avere gentilmente fornito il materiale. Ricerca effettuata all'interno del Progetto di Ateneo 2006 n. CPDA064495/06, Università di Padova

## Bibliografia

- 1) Van Leyeland C.D., Van Benekom A., *Mater.Sci.Eng.*, A 204 (1996)229-237
- 2) Hauser JM. et al., *Proc. Stainless Steel '99, Science and Market*, AIM Ed. (1999) 85-93.
- 3) Johansson P., Liljas M., *AvestaPolarit Corr. Man. Appl. Eng.*, 24 (2002) p.17-28
- 4) Sieurin H., Sandstrom R., Westin EL., *Met.Mat.Trans.A*, 37A (2006) p. 2975
- 5) Calliari I., Zanesco M., Ramous, E. Bertelli R., *Proc.Int.Conf.Duplex*, AIM Ed. (2007)
- 6) JM.Hauser, H.Sassoulas, High ductility low-Nichel duplex stainless steel for lighter transport vehicles
- 7) E. Nagy, V. Mertinger, F. Tranta, J. Sòlymon, *Materials Science and Engineering A* 378 (2004) 308–313
- 8) S.S.M. Tavares, D. Fruchart, S. Miraglia, *Journal of Alloys and Compounds* 307 (2000) 311–317
- 9) T. J. Marrow, J. E. King, *Fatigue Fract. Engng.Mater. Struct.*, Vol.17, n°7, 1994, p.761.
- 10) J. M. Nicholls, Proc. 4<sup>th</sup> Int. Conf. Duplex Stainless '94, Glasgow, Scotland, The Welding Institute, 1994, Vol.1, paper KIII.

# Different metallurgical methods to measure secondary phases precipitation in duplex stainless steels

I. Calliari, S. Baldo, M. Zanellato

Department of Chemical engineering processes (DPCI) University of Padova; via Marzolo 9, 35131 Padova, Italy.

**ABSTRACT/SUMMARY:** The austenitic-ferritic microstructure gives to duplex stainless steels (DSS) a good combination of mechanical and corrosion properties, at a competitive cost. A typical property of DSS is the high pitting resistance that makes them suitable for structural application in very aggressive environments. However the use of DSS is limited by their susceptibility to the formation of dangerous intermetallic phases resulting in detrimental effects on impact toughness and corrosion resistance. This precipitation has received considerable attention and different precipitation sequences ( $\sigma$ -phase,  $\chi$ -phase and carbides) have been suggested.

In this paper, a summary of the investigations concerning the formation of secondary phases, and a comparison among the most common techniques of analysis, are presented. The precipitations have been examined during continuous cooling and isothermal treatments to define times and sequences.

Key-words:

Duplex stainless steel, secondary phases, microscopical methods

## 1. INTRODUCTION

A favourable combination of mechanical and corrosion properties characterizes DSS, as they consist of almost equal parts of austenite and ferrite [1]. Duplex steels are more susceptible to precipitation of intermetallic phases than austenitic steels due to the high Cr and Mo contents and high diffusion rates in the ferrite phase. These steels are prone to form secondary phases after exposures to temperatures ranging from 450 to 900 °C [2]. The  $\sigma$ -phase is a hard, brittle non-magnetic intermetallic phase, with high Cr and Mo contents, affecting both hot and room temperature ductility. Some authors report that  $\chi$ -phase precipitates for shorter times than  $\sigma$  [3] and at slightly lower temperatures, but it has not been well investigated. The  $\chi$ -phase is also considered a metastable phase acting as a precursor of  $\sigma$ -phase.

The temperature at which these phases may form depends on the composition and thermal history of the steel. They normally form at ferrite/austenite interface boundaries through a nucleation process. These precipitates cause a dramatic deterioration in toughness and corrosion resistance. A suitable definition of a correct procedure for measuring low contents of  $\sigma$ -related phases is relevant, as the requirement for manufacturing or welding DDS to be "free of intermetallic phases" may be too strict.

The investigation of precipitation sequence of secondary phases play also an important role in defining the minimum cooling rate after the solubilization treatment. A too low cooling rate may determine different microstructures from surface to core, especially in large sized bars, with a surface free of secondary phases and a core with significant amount of them. Therefore the critical cooling rate should be determined in order to avoid or to limit precipitation at core.

Generally the embrittlement is attributed mainly to the formation of  $\sigma$ -phase, but also to other intermetallic phases such as  $\chi$  and R-phase as well as carbides and nitrides [2]. Even if it has been demonstrated that over a certain amount (between 5 and 10 %) of phase like  $\sigma$ -phase, the toughness of duplex steels is reduced to values too low for practical applications, some features of the early stages of precipitation are not yet well understood.

In this paper, the results concerning the formation of secondary phases in a commercial DSS SAF 2205 are presented. The precipitation has been examined during continuous cooling and isothermal treatments. The study is aimed to investigate the sequence of precipitation in different thermal conditions and to compare the different techniques of precipitation analysis.

## 2. EXPERIMENTAL

The as received material was a wrought SAF 2205 rod (30mm) in the solution-annealed condition (1050°C for 30 min., W.Q.) with composition reported in Table 1.

Tab.1: Chemical composition of SAF 2205.

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S	N	Cu	W	Fe
% w.	0.03	0.56	1.46	22.75	5.04	3.19	0.025	0.002	0.160	-	-	bal

Isothermal ageing treatments of annealed specimens were carried out in the temperature range 780-900 °C for times in the range 5-120 min. Relatively short ageing times were chosen as we were interested in measuring low amounts of secondary phases in order to investigate their precipitation kinetics. Continuous cooling tests have been performed in a Setaram “Labsys TG” machine, in Argon atmosphere. Samples (diameter 6 mm, length 8 mm) were solution treated (maintenance for 5 min) at temperatures of 1020 °C and 1050 °C, then cooled in Argon at various cooling rates in the range 0.02-0.4 °C/s. The volume fractions of ferrite and austenite in solution treated samples have been measured by image analysis on light micrographs at 200x, after etching with the Beraha reagent ( R.T.,10 s).

Different phases have been identified by SEM examination of unetched samples, using the backscattered electron (BSE) signal, on the basis of atomic number contrast effect: the ferrite appears slightly darker than austenite, while the secondary phases are lighter. The amounts of secondary phases have been determined using an image analysis software on SEM-BSE micrographs (10 fields, 1000x) and the contribution of each phase to total volume fractions was determined. The SEM operated at 25kV; the BSE detector was set to maximize the atomic number contrast, allowing ferrite, austenite and secondary phases identification. The chemical composition of the phases was determined by SEM- EDS on unetched samples. The amounts of secondary phases have been also quantified with image analysis on optical micrographs after etching with different reagents. A detailed investigation on the capabilities of the reagents named Murakami [4] (aqueous solution of 10 %  $K_3Fe(CN)_6$  and 10 % KOH), Groesbeck [5] (aqueous solution of 4 %  $KMnO_4$ + 4 % NaOH) and an electrolytic etching (concentrated solution of  $NH_3$ , 3.5 V, R.T.) was performed by etching different samples with the same reagent and the same sample with different reagents.

Instrumented Charpy–V impact specimens, after isothermal treating, were prepared in the standard form of  $10 \times 10 \times 55 \text{ mm}^3$ . Impact test was carried out at room temperature. The hardness test has been performed with a Vickers microindenter with a load of 0.3 kg.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

The solution treated material has a banded structure with elongated  $\gamma$  islands in the longitudinal sections, while the transverse sections have ferrite and austenite grains with isotropic structure. No secondary phases were detected. The values of volume fractions of ferrite and austenite are respectively austenite= $51 \pm 4$  % and ferrite= $49 \pm 4$  %, typical values for solution annealed samples.

### 3.1. SEM-EDS analysis

#### 3.1.1 Isothermal treatment

In the SEM-BSE images of isothermally aged samples, ferrite and austenite appear in the background, the ferrite is slightly darker than austenite. The secondary phases appear as small bright

regions and the  $\chi$ -phase is brighter than the  $\sigma$ -phase. The precipitation sequence can be summarized as follows:

- 780 °C ageing: the first precipitates appear after 30' ageing and become more evident after 40'. The small bright particles were identified as  $\chi$  by the SEM-EDS, just within the beam resolution limit.
- 850 °C ageing: the chi-phase appears after about 10', while the  $\sigma$ -phase after about 20'. After 30' the  $\chi$ -phase and the  $\sigma$ -phase are both present: the  $\chi$ -phase is always at the boundaries  $\alpha/\gamma$  and  $\alpha/\alpha$ . The  $\sigma$ -phase penetrates the ferrite or grows along the  $\gamma/\alpha$  boundary.
- 900 °C ageing: also at this temperature the first phase present is the  $\chi$ -phase, decorating the grain boundaries. By increasing the time, the amount of  $\chi$ -phase increases and also the  $\sigma$ -phase appears, in the form of coarser precipitates at the  $\gamma/\alpha$  boundary, but growing into the ferrite. Although  $\sigma$  particles are, at the beginning, less numerous than the  $\chi$ -phase particles, they are coarser, and grow more rapidly, quickly reaching almost the same volume fraction. By increasing the holding time,  $\sigma$ -phase grows to large particles, moving from the boundaries into the ferrite, embedding some small  $\chi$  particles. This seems to show the progressive transformation of  $\chi$ -phase to  $\sigma$ -phase, occurring at 900 °C.

The amount of secondary phases as a function of treating time (temperature 900 °C) is reported in fig.1.

### 3.1.2 Continuous cooling

The morphology of the phases after continuous cooling is very similar to that observed in the isothermal aging tests (the precipitation occurs at the  $\alpha/\gamma$  grain boundaries and especially at the triple points), while the formation sequence of secondary phases seems to be quite different. The total amount of secondary phases is lower for the highest solubilization temperature, in agreement with [6], and strongly depends both on the cooling rates and on the solubilization temperature. The critical cooling rate for sigma-phase formation is 0.35 °C/s, when a  $\sigma$  content of 0.2 % is obtained. When the cooling rate decreases the sigma content gradually increases and, at about 0.1-0.15 °C/s, small  $\chi$ -phase particles appear. Therefore the  $\chi$ -phase forms at lower cooling rates than the  $\sigma$ -phase. Therefore 0.3 °C/s is the minimum cooling rate to satisfy the generally accepted toughness requirements.

### 3.2. Optical Microscopy (O.M.)

The total amount of secondary phases was also obtained with image analysis on O.M. micrographs, after etching with different etching solutions (Murakami, Groesbeck, electrolytic etching), as reported in fig.1.

With O.M. the phases are not really visible: what is detected is the image of the corrosion products. With SEM-BSE the phases are identified as the result of the spatial distribution of elements; the uncertainty is only related to the beam resolution.

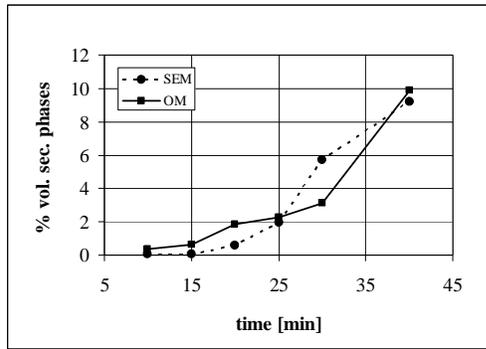


Fig. 1: Match between % vol. of secondary phases measured on SEM and O.M. micrographs (heat treatment at 900°C)

Probably in O.M., the response of chi-phase and  $\sigma$ -phase to the same chemical reagent is different as their chemical compositions are different (Mo is 12-18 % in chi, and 6-8 % in sigma). In samples with a low content of secondary phases the corrosion products enhance the boundary effect and the image analysis overestimates the areas, while at 900°C the  $\sigma$  is not completely etched and the image analysis underestimates the areas. Other potential sources of error, in O.M. images, are pores and inclusions that may have the same grey-scale appearance as intermetallic phases. Moreover in SEM-BSE the pores and inclusions are dark while the secondary phases are bright (as shown in fig. 2a and 2b).

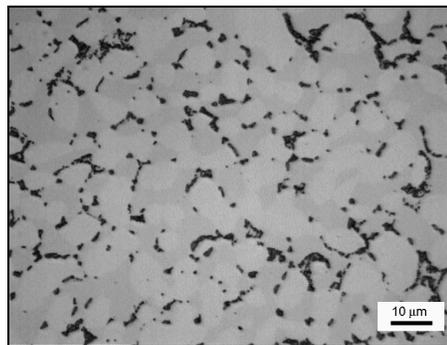
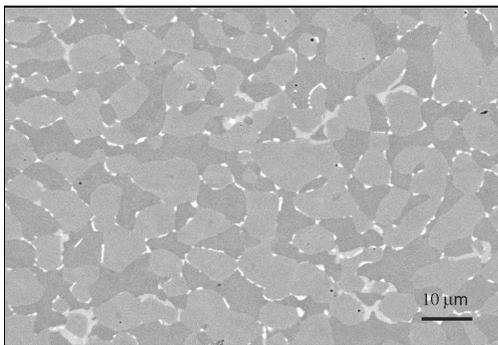


Fig. 2a: SEM-BSE micrograph (sample treated for 40 min at 900 °C)

Fig. 2b: Optical micrograph (sample treated for 40 min at 900 °C)

The above finding would suggest that SEM-BSE is more accurate than O.M. in detecting and measuring the amount of secondary phases with image analysis.

### 3.3. Impact toughness

The influence of secondary phases on toughness was studied through Charpy impact tests (at R.T.). An attempt has been made to correlate the toughness to volume fraction of intermetallic phases since impact toughness depends on the amount and types of intermetallic phases.

Fig.3 shows the impact energy values versus secondary phase volume fractions. The solubilized material has average impact energy of 250 J, but only 0.5 % of secondary phases, measured on SEM micrographs, reduces it to about 100 J. A further drop occur at 1%, when the impact energy is about 50 J, and the final severe deterioration of toughness is induced by higher values (fractions > 1.5-2 %). This statement agrees with the generally accepted specification for the DDS, asking for a phase content of less than 1 %, or lower, to maintain the toughness value of 40-50 J. Generally, this deterioration is attributed to  $\sigma$ -phase, but this statement would not seem to be very precise. If the  $\sigma$ -

phase is present, the toughness is lowered, but our results indicate that the toughness of SAF 2205 steel is already lowered before significant  $\sigma$  content appears. The main drop in toughness occurs at the early stages of precipitation, when the only phase detected is  $\chi$ -phase, as small and rare particles. Surely,  $\sigma$  is a dangerous phase for the toughness, but it does not seem to be the phase which determines the embrittlement of the DDS steels, especially at very low intermetallic phases content, when the  $\sigma$  could be still virtually absent.

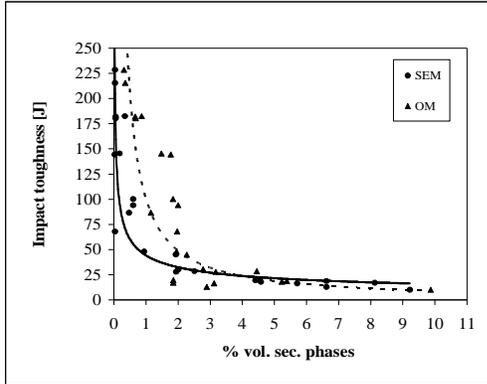


Fig. 3: Impact toughness versus % vol. of secondary phases measured on optical and SEM images.

These results support Nilsson [2] and Gunn [7] suggestions about the drop of toughness before any secondary phase could be detected by ordinary metallographic techniques. However, the effect of extremely low precipitation content, about 0.5 %, on the toughness cannot be analyzed by metallographic techniques, but studying fracture mechanisms, in order to clarify if such small and rare intermetallic particles could induce the embrittlement.

### 3.4. Hardness

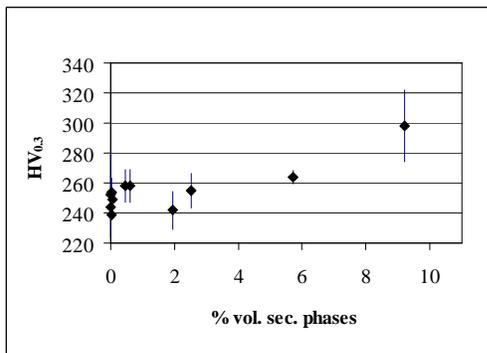


Fig. 4: Hardness versus % vol. of secondary phases.

The hardness is quite constant ( $250 \pm 10$  HV) until 8 % of secondary phases (fig. 4), with a moderate increase (290 HV) in correspondence of 10 % volume fraction. This trend can be justified considering that the mean hardness of  $\sigma$  is 800 HV and the effect on steel hardness becomes detectable only at about 10 %. It confirms that the hardness is not a sensitive parameter for low amounts of secondary phases, as indicated by Chen [8] and Nilsson [9].

## Secondary Phases Precipitation in the 2510 Duplex Stainless Steel.

Arturo Reyes<sup>1</sup>, Irene Calliari<sup>2</sup>, Emilio Ramous<sup>2</sup>, Michela Zanellato<sup>2</sup>, Mattia Merlin<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Corporacion Mexicana de Investigacion en Materiales COMIMSA, Fracc. Saltillo 400, Saltillo, Mexico.

<sup>2</sup>Engineering Chemical Process Dept. DPCI, University of Padua, Via Marzolo 9, 35110 Padua, Italy.

<sup>3</sup>Engineering Dept., University of Ferrara, Via Saragat 1, 44122 Ferrara, Italy.

### ABSTRACT

A lot of duplex and super duplex stainless steels are prone to secondary phases but with different sequence and kinetic which depend on the chemical composition and thermo-mechanical history of the steel. In this paper the results of secondary phase's determination in a welding grade 2510 duplex steel, heat treated at 850-1050°C for 3-30 min are presented. The precipitation starts at grain boundaries with a consistent ferrite transformation for short times. The noses of the TTP curves are at 1000°C (sigma phase) and at 900°C (chi phase) with a partial transformation of chi to sigma, as evidenced in 2205 and 2507 grades.

### INTRODUCTION

Duplex stainless steels are ferritic-austenitic steels that combine good mechanical and corrosion properties [1, 2]. Good mechanical properties (high strength combined with high toughness) are associated with the presence of a duplex structure with a good balance in the proportion of austenite/ferrite, which is usually about 1. However, owing to their susceptibility to formation of dangerous intermetallic phases, the use of duplex stainless steels have to be restricted, especially in the temperature range over 500 °C [3, 4]. These phase transformations can occur during isothermal ageing, welding or cooling after solubilisation and are mainly concerned with the delta-ferrite decomposition. Moreover the ferrite is enriched with chromium and molybdenum, which are known to promote the intermetallic formation.

Given the increased use of duplex stainless steels, we need to gain a better understanding of those metallurgical factors which can affect the weldability. Usually duplex steels can be welded using welding procedures generally used for high alloyed steels [5]. The microstructure of the welded joint mainly depends on chemical composition of the weld metal, on cooling rate after welding and on post weld heat treatment. The cooling rate has a considerable influence on the final austenite-ferrite ratio and on the precipitation of secondary phases. Therefore during cooling a special care must be taken on the actual cooling rate in the temperature range between 900 and 500°C, the more critical temperature range for dangerous phase's precipitation.

Despite its very important technological implications, at now there is not a complete and definitive description of the secondary phase's formation in DSS and several different precipitation sequences of various intermetallic phases (sigma-phase, chi-phase and carbide or nitrides) have been suggested. Some authors [6, 7] suggest that the precipitation of sigma-phase is associated with the precipitation of chi-phase, meaning that chi particles precipitate before sigma and subsequently chi-phase transforms to sigma, while some authors detect the nitrides or carbides as the first precipitating

phases. It has been verified [8, 9] that, in any cases, the critical time for sigma and other phase formation, depend on the amount of Cr, Mo and N, on the solution annealing temperature and mainly on the cooling rate of the subsequent quenching: higher the cooling rate lower the amount of precipitated phases.

The more important effect of secondary phases is on the toughness: a drastic drop of impact energy (from 250J to 50J) was verified at very low intermetallic phases (0.5-1%) at the early stages of sigma formation, when only a few small chi particles can be detected by ordinary metallographic techniques. For instance, in the 2205 steel the critical cooling rate is about 0.35C/s and in 2507 steel can be estimated about 0.8-0.9°C/s, when a final sigma content of about 0.2 % is obtained. This value corresponds to a decreasing of toughness from 250 to about 100J [9, 10].

The aims of this research are to study and to compare the secondary phase's precipitation in some different DSS grades. The data concerning 2205, 2507 and 2101 are already available [10,11,12].The present paper reports the results obtained for the 2510 superduplex (25 Cr, 10 Ni, 4 Mo, 0.3 N) used as filler material in welding [13].

## EXPERIMENTAL

The experimental material was an extruded bar of 25 mm diameter in the solution treated condition (1100°C, WQ), with chemical composition in Table I.

**Table I.** Chemical composition of the examined steel.

Elements	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S	N
%	0.020	0.440	0.370	25.30	9.900	4.00	0.018	0.001	0.275

As it is well known, the composition of the steel, used in welding as filler material has been conveniently designed, with high nickel and nitrogen contents, to obtain a final well balanced austenite /ferrite content, as affected by the rapid cooling after welding.

To study the precipitation phenomena, samples have been treated for different times in the temperature range 850-1080°C: 850°C (5,7,10,15,25,30min), 900°C (3,4,5,30min), 950°C (5min), 1000°C (3,5 min), 1050 (5,10min) and 1080 (5,10min), followed by water quenching. The samples for isothermal treating were extracted transverse to the extrusion direction with a size of 10x10x10 mm. The volume fractions of ferrite and austenite in a solution treated sample have been measured on 3 longitudinal and 3 transversal sections (20 fields for each section) by image analysis on light micrographs at 200x, after etching with the Beraha's reagent (reaction time 10s).The microstructure has been analyzed by using SEM-BSE analysis before and after the isothermal ageing procedure. The SEM analysis meant to distinguish sigma from chi and to determine the morphology and chemical composition of the sigma and chi phases. The measurements have been performed with a Stereoscan 440 scanning electron microscope. This is equipped with energy-dispersive detector EDAX and a Falcon Microanalysis system.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Solution treated material

After the solution annealing at 1100°C, the material appears free of intermetallic phases. This confirms that 1100 °C is the correct treatment temperature, even if it induces a partially grain coarsening. The values of volume fractions of ferrite and austenite, measured on OM sections are respectively ferrite 30

% and austenite 70%. The compositions and elements partition coefficients are reported in Table II; they confirm that ferrite and austenite have a balanced composition.

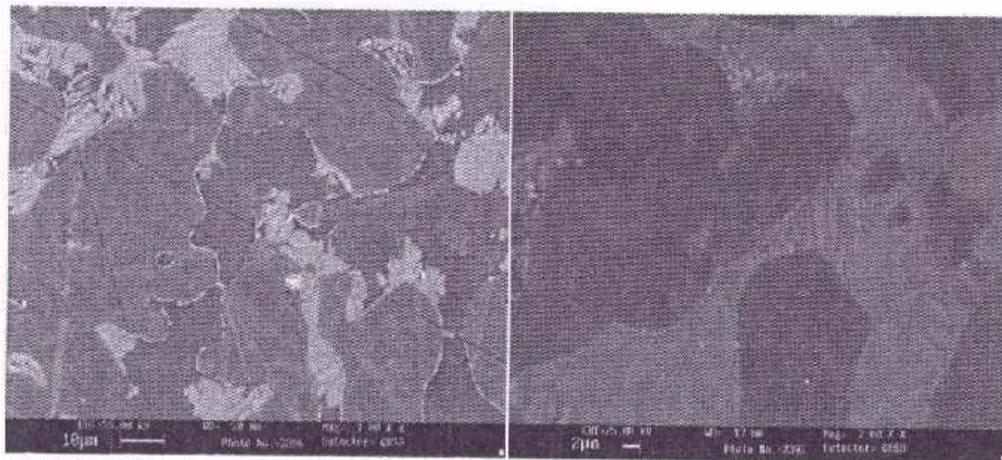
**Table II.** Chemical composition (wt%, EDS) of ferrite and austenite in the solubilised material.

Elements	% in ferrite	% in austenite	Ferrite/Austenite
Cr	28.1	24.0	1.17
Mo	6.0	3.9	1.52
Ni	6.6	10.7	0.61

Precipitation phenomena of intermetallic phases have been verified for all the temperatures considered in the range 850-1080°C, therefore at higher temperatures if compared with the behaviour of other DSS steels, like 2205, 2507 and 2101 grades [11, 12].

### Heat treatment at 850°C.

An evident amount of sigma and chi has been detected by SEM-BSE (fig. 1, left side) in the sample treated for 10 minutes: first precipitation occur between 7 and 10 minutes of holding time. Chi appears as small and tiny bright particles decorating ferrite grain boundaries and sigma grows inside the grain boundaries. The new phase's morphology, evidenced by the SEM-BSE examinations, indicates that the transformation:  $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma$ , follows the mechanism of the eutectoid transformations.



**Figure 1.** SEM-BSE micrographs of samples treated at 850°C, 10 min (left) and 25 min (right)

Increasing the holding time the ferrite gradually disappears, almost completely substituted by the sigma phase. In the sample treated at 850°C for 25 min., (fig. 1, right), the ferrite is almost completely transformed to sigma and also the amount of chi phase is lower than in the samples treated for shorter times. The small dark particles at grain boundaries can be identified as nitrides. As the holding time reaches 30 minutes both the chi phase disappears and the ferrite is completely transformed. A similar trend of a chi decreasing has been detected at 900-950°C for times 30-40 minutes in 2205 and 2507 grades isothermal treated but in the last steels the total ferrite transformation is attained after longer holding times.

The phase's composition seems not to be dependent on the holding times: Mo and Cr content are respectively 10% and 26% in chi and 6% and 28% in sigma, as in other SDSS [6,10].

### Heat treatment at 900°C.

The precipitation starts at 5 minutes and is very copious, with chi and sigma (see Figure 2, left side). Chi is always at grain boundaries, sigma grows inside the ferrite. The amount of chi decreases for  $t > 5$  minutes and the ferrite is totally transformed to sigma after 30 minutes. Small chromium nitrides are present at grain boundaries.

### Heat treatment at 950°C.

The ferrite is almost totally transformed in sigma and secondary austenite after 15 minutes, chi particles are less numerous than at 850 and 900°C (Figure 2, right side) small nitrides are present. As it is outlined for the previously analyzed temperatures, by increasing aging time, the sigma-phase grows to large particles, moving from the boundaries into the ferrite, embedding some small chi particles. This suggests the progressive transformation of chi into sigma.

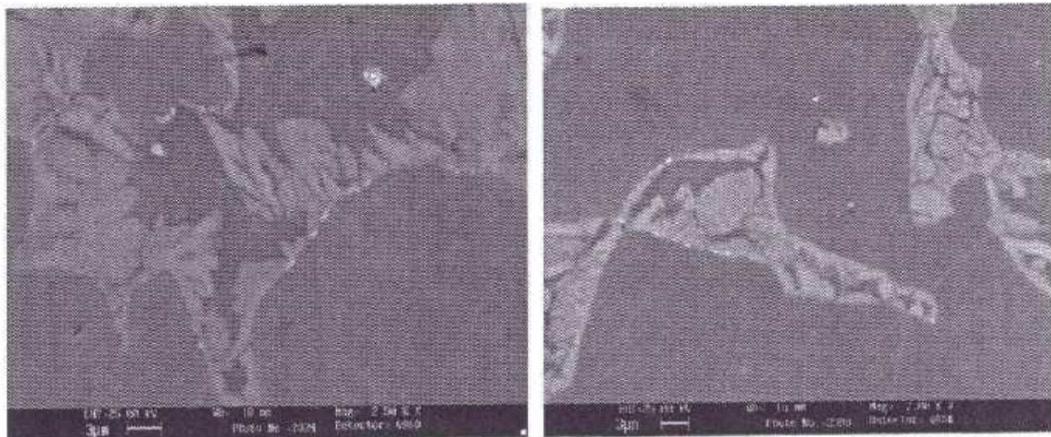


Figure 2: SEM-BSE micrographs of samples treated 5 min at 900°C (left) and 950°C (right)

### Heat treatment at 1000°C.

At this temperature the precipitation starts just after 3 minutes, but only sigma has been detected, the amount of sigma phases increases with holding times (Figure 3, left side). Small islands of ferrite are embedded by sigma phase.

### Heat treatment at 1050°C and 1080°C.

At these temperatures the precipitation starts for longer times than in previous cases, with a low amount of sigma at 5 minutes while chi cannot be detected. As the aging time increases the amount of sigma phase increases very slowly: the microstructure of the sample treated at 1080 °C for 10 min is constituted by austenite and ferrite, with about 2% only of sigma (Figure 3, right side). This result confirms that the treatment temperature, 1080°C, is very close to the annealing temperature for the complete sigma dissolution.

The results are summarized in the TTP curve for the total precipitation of Figure 4. The nose, the shorter time for the precipitation starting, 2 minutes, is located at about 1000°C, and is shifted to higher temperature and shorter times in comparison, for instance, with the behaviour of the 2205 grade [9].

As concerning the sequence of phases precipitation, in the examined steel during isothermal

aging, the sigma phase is always the first precipitating phase at the higher temperatures, except in the treatment at the lowest temperature, 850°C., when the chi is the first precipitating phase. As it is well known both sigma and chi phases are indicated by equilibrium diagram and phase computations as stable phases in DSS, even though in partially different temperature ranges. The precipitation kinetic of both phases is obviously conditioned by the diffusion of the alloying elements like Cr, Mo, Ni, etc., which is less efficient at lower temperatures. However the chi phase start of precipitation is favoured by its cubic lattice [1, 14] and this effect could be more important at lower temperatures when the diffusion rates become slower. On the contrary, at higher temperature the effect of higher diffusion rates prevails on the nucleation problems and therefore the precipitation of the sigma is favoured, as well by its lower content of alloying elements, like the Mo [9].

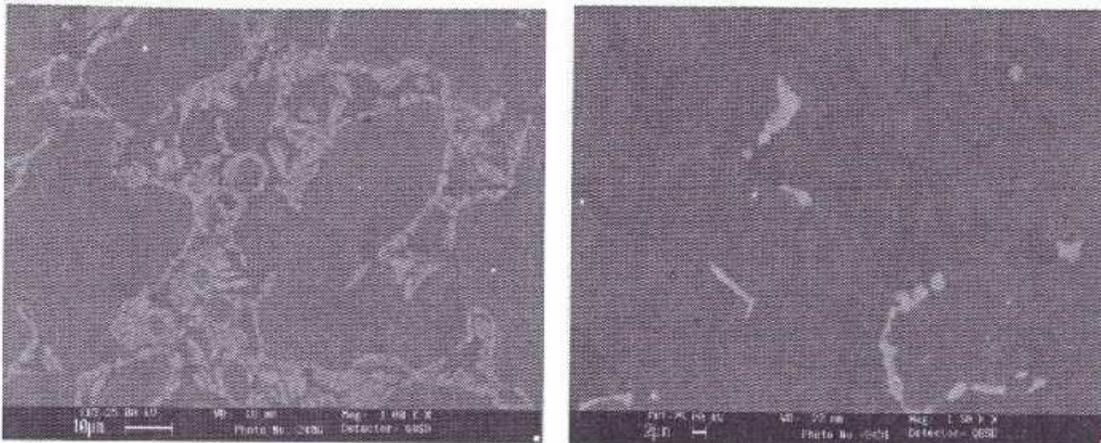


Figure 3. SEM-BSE micrographs of samples treated at 1000°C, 5 min (left) and 1080°C, 10 min (right)

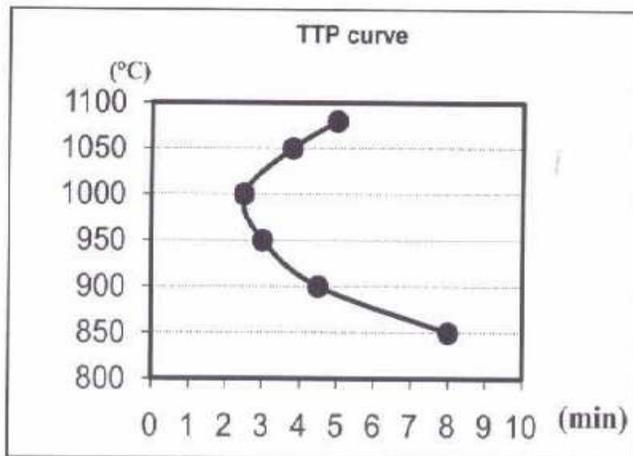


Figure 4. TTP experimental curve for total (sigma and chi) precipitation in the 2510 grade.

## CONCLUSIONS

The effects of isothermal aging in the temperature range 850-1080 °C on the microstructure of 2510 can be summarized as follows:

- During the aging, at 850°C-1080 °C chi and sigma phase precipitate at the alpha/gamma boundaries, after 4-10 minutes
- In all examined samples small Cr-nitrides are present at grain boundaries.

- The nose of the isothermal transformation curve is approximately at 1000°C C.
- At all the temperatures the ferrite is almost totally transformed to sigma by rather short holding times (5-30minutes)
- The examined steel has the nose of the TTP curve at higher temperature than 2205 and 2507 with a more copious precipitation. These facts can be explained by the high contents of Cr and Mo, which favour the ferrite transformation.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge to Acciaierie Valbruna.

## REFERENCES

1. J.O. Nilsson, *Mat. Sci. Techn.* **8**, 685 (1992).
2. J.O. Nilsson, P. Kangas, T. Karlsson, and A. Wilson, *Met. Mat.Trans.* **31A**, 35 (2000).
3. H. Sieurin, R. Sandstrom, *Mat. Sci. Eng.* **A444**, 271 (2007).
4. Y.S. Ahn, J.P. Kang, *Mater. Sci. Technol.* **16**, 382 (2000).
5. R. Kaçar and O. Baylan, *Mat. Des.* **25**, 317 (2004).
6. T.H. Chen, K.L. Weng, and J.R. Yang, *Mat. Sci. Eng.* **A338**, 259 (2002).
7. A. Redjaimia, A. Prout, P. Donnadieu, J.P. Morniroli, *J. Mat. Sci.* **39**, 2371 (2004).
8. Y.J. Kim, L.S. Clumbley and B. Gleenson, *Scri. Mat.* **50**, 1351 (2004).
9. R.N. Gunn, *Duplex America 2000*, Houston, USA (2000).
10. I. Calliari, E. Ramous and M. Zanesco, *J. Mat. Sci.* **41**, 7643 (2006).
11. Calliari, M. Pellizzari and E. Ramous, *Mat. Sci. Technol.* **26** (2009) (*in press*)
12. I. Calliari, M. Dabalà, E. Ramous and G. Straffelini, *Mat. Sci. Forum* **7**, 419 (2009).
13. K. Migiakis, G.D. Papadimitriou, *J. Mater. Science* **44**, 6372 (2009).
14. A. Gregori, J.O. Nilsson, F. Bonollo, *Material Science Forum* **318**, 829 (1999).

#### 4. CONCLUSIONS

In the duplex SAF 2205, isothermally aged in the temperature range 780-900 °C, the precipitation of secondary phases has been examined. These phases had been identified, on the basis of BSE contrast, EDS and OM. The SEM-BSE method is better than OM in detecting and measuring, by means of image analysis, the secondary phases content.

The precipitation sequence depends from the cooling rate: during isothermal ageing the  $\chi$ -phase always precipitates before the  $\sigma$ -phase, but, during continuous cooling, the  $\chi$ -phase appears only at low cooling rates.

A drastic drop of the toughness is evident at very low intermetallic phases content, about 0.5-1 %, even before  $\sigma$ -phase formation, when only few small  $\chi$ -phase particles can be detected at high magnification (2500X) by metallographic techniques.

The low intermetallic phase content, even though it induces the drop in toughness, scarcely affects hardness values. Therefore hardness is not a sensitive parameter for low amounts of secondary phases.

Therefore the right technique to detect secondary phases in duplex stainless steels is not always the traditional one, especially when no intermetallic phases are requested.

#### 5. REFERENCES

- [1] Charles, J. (1991) Super duplex stainless steels: structure and properties. In: *Proceedings of Duplex Stainless Steels '91*. Milano, Italy: Italian Association of Metallurgy, pp. 151-167.
- [2] Nilsson, J. O. (1992) Super duplex stainless steels. *Materials Science and Technology* 8, 685-700.
- [3] Nilsson, J. O., Huhtala, T., Karlsson, L. & Wilson, A. (1996) Structural stability of super duplex stainless weld metals and its dependence on tungsten and copper. *Metallurgical and Materials Transaction* 27A, 2196-2208.
- [4] Lopez, N., Cid, M., Piuggali, M. (1999) Influence of  $\sigma$ -phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels. *Corrosion Science* 41, 1615-1631.
- [5] Johansen, R. J., Leinum, B.H., Karlsen, S., Trandem, H.A., Valdo, G., Tjernaes, A.O. & Helgesen, T. (2000) Duplex stainless steels-measurement of intermetallic phase content and the connection to impact toughness and corrosion resistance. In: *Proceedings of Duplex 2000*. Venezia, Italy: Italian Association of Metallurgy, pp.405-414.
- [6] Chen, T.H. & Yang, J.R. (2001) Effects of solution treatment and continuous cooling on  $\sigma$ -phase precipitation in a 2205 Duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A311*, 28-41.
- [7] Gunn, R.N., Reduction in fracture toughness due to intermetallic precipitates in duplex stainless steels. In: *Proceedings of Duplex America 2000*. Houston, USA: KCI Publishing BV, pp.299-314.
- [8] Lee, K.M., Cho, H.S., Choi, D.C. (1999) Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of  $\alpha/\gamma$  interface boundary and growth of austenite. *Journal of Alloys and Compounds* 285, 156-161.
- [9] Nilsson, J.O., Kangas, P., Karlsson, T. & Wilson, A. (2000) Mechanical properties, microstructural stability and kinetics of  $\sigma$ -phase formation in 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N superduplex stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions* 31A, 35-45.

# Analysis of phase stability in Cr-Ni and Cr-Mn DSS

I. Calliari\*, M. Pellizzari<sup>o</sup>, S. Baldo\*, M. Zanellato\* and E. Ramous\*

\*DPCI, University of Padova, Italy

<sup>o</sup>DMEIT, University of Trento, Italy

**Abstract.** The phase modifications in the 2205, 2507, 2304 and 2101 DSS during isothermal treatments in the range 750-1000°C and continuous cooling have been examined and compared. For all the steels considered the Thermocalc calculations forecast the sigma and chi phase precipitation. However this indication is confirmed by the experimental results for 2205 and 2507 grades only. On the contrary in the Cr-Mn grades 2305 and 2101, dangerous phases precipitation is much more sluggish and these phases are very rarely observed after isothermal aging or low rate continuous cooling.

This different behaviour could be justified by the differences of ferrite and austenite phases stability in the four grades, in the same temperature range of the sigma and chi precipitation, because these differences can affect the sigma phase precipitation mechanism and kinetic.

## 1 Introduction

Duplex stainless steels (DSS) combine attractive corrosion and mechanical properties, obtained with a balanced microstructure, having approximately equal amounts of ferrite  $\alpha$  and austenite  $\gamma$ . To this end both composition and thermomechanical treatments of these alloys have to be properly designed and controlled. To attain the desired technological properties the composition is adjusted by adding well equilibrated amounts of Cr, Mo, Ni, Mn to the base Fe-Cr alloy. However such additions affects both the relative stability of austenite and ferrite phases, and can induce the formation of a number of  $\chi$  and  $\sigma$ , dangerous TCP phases, in the temperature range below 1000°C, during either service and fabrication, detrimental both for corrosion and mechanical properties. Therefore thermomechanical treatments are always necessary, like a solution annealing followed by rapid quenching from temperature above 1000°C, both to avoid dangerous phases formation and to maintain the balanced microstructure of ferrite and austenite, stable only at temperatures above 1000°C [1-4].

These phenomena are well known and have been extensively studied, for its important practical implications, which determine both service and fabrication conditions. The study of dangerous phases formation in DSS, beside some interesting fundamentals aspects, is necessary to understand and clarify the behaviour of DSS in two practical situations: the cooling from high temperatures, like the quenching after the solution annealing or after welding operations, and during long time maintenance at high temperatures, during service, for instance. To this end therefore it is necessary to study the eventual microstructure transformations occurring in the DSS both in continuous cooling tests (CCT) and in isothermal treatments (TTT) to define the mechanisms and sequence of dangerous phases formation in the two situations. Mechanisms and sequence indeed seems to be very different in DSS grades having different compositions, as the Cr-Ni and the Cr-Mn DSS [5-13].

Therefore it seems to be interesting to analyze and compare the sequence of dangerous phases formation in some between the more commonly used DSS grades: the results obtained could be useful also to correlate the differences of behaviour with the different compositions of the DSS grades examined.

## 2 Experimental

The as received material was a wrought SAF 2205, 2507, 2304 and 2101 DSS as rod and bars (30mm). Actual chemical compositions are reported in Table I.

Isothermal ageing treatments of specimens, previously solution annealed at 1020 or 1050 °C for 30 minutes, were carried out in the temperature range 650-1000°C. Both relatively short ageing times were chosen (20 -120 min) to measure low amounts of secondary phases and investigate their precipitation kinetics, and long times aging (up to about 550 hours), to investigate the behaviour of low nickel DSS steels.

Continuous cooling tests have been performed in a Setaram "Labsys TG" machine, in Argon atmosphere. Samples (diameter 6 mm, length 8 mm) were heated at 10°C/min from room temperature and solution treated (maintenance for 5 min) at temperatures of 1020°C and 1050 °C, then cooled in argon at various cooling rates in the range 0.02-0.4 °C/s

Table I. Steels compositions

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	W	P	S	N
2205	0.030	0.56	1.46	22.75	5.04	3.19	-	-	0.025	0.002	0.16
2507	0.030	0.43	0.54	24.48	6.36	4.0	0.67	0.72	0.020	0.008	0.263
2101	0.026	0.69	3.95	22.57	1.1	0.07	-	-	0.03	0.001	0.13
2304	0.03	0.56	1.4	23.20	4.3	0.18	-	-	0.027	0.001	0.10

Different phases have been identified by SEM-BSE examination of unetched samples. The ferrite appears slightly darker than austenite, while the secondary phases are lighter. Owing to the higher content of molybdenum, in combination with the large atomic scattering factor of molybdenum  $\gamma$ -phase appears in brighter contrast than  $\sigma$ -phase [14]. On the contrary, nitrides appears as small black particles. The amount of secondary TCP phases has been determined using image analysis software on SEM-BSE micrographs (10 fields, 1000x). The chemical composition of the phases was determined by SEM-EDS on unetched samples. The volume fractions of ferrite and austenite in a solution treated sample have been measured on 3 longitudinal and 3 transversal sections (20 fields for each section) by image analysis on light micrographs at 200x, after etching with the Beraha's reagent (R.T., 10s).

Thermodynamic modelling in this work is based on the CALPHAD method (CALCulation of PHase Diagrams) [15]. The software Thermo-Calc [16] was used in connection with the thermodynamic database TCFe3. The method is based on the minimization of Gibbs free energy of the phases provided by the Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-N multicomponent system.

### 3 Equilibrium data

The microstructures obtained in the steels examined after solution annealing, isothermal aging and continuous cooling tests can be analyzed and discussed relating them to the equilibrium microstructures which can be derived from Thermocalc calculations and some equilibrium phase diagrams. The results of Thermocalc calculations for the examined steels are shown in Fig. 1: the diagrams present a rather similar general pattern but with some significant differences. For all the grades:

1. the solidification produce a ferrite solid phase which, decreasing the temperature gradually and partially transform to austenite: therefore in all steels at 1020-1080°C, the microstructure consist of almost equivalent parts of austenite and ferrite;
2. at lowest temperatures, below 400°C, the microstructure consist mainly of ferrite, with some minor constituents as chi phase, other intermetallics and chromium carbides and nitrides; just in one case, i.e. 2101 grade, sigma phase is indicated also below this temperature.

Moreover the Thermocalc diagrams enlighten some important differences:

3. the temperature of the sigma phase formation decrease from the 2507 steel, to 2205, 2304 and 2101 steels, in the order, from about 1000°C to about 750°C;
4. only in the 2507 and 2205 grades the sigma formation occurs together with the disappearance of the ferrite which transform to sigma and secondary austenite and, at lower temperatures, the austenite partially transforms to ferrite, leaving the sigma unchanged;
5. on the contrary, in 2101 grade, the sigma formation occurs without the complete transformation of ferrite to secondary austenite; at low temperatures, as in 2507 and 2205 grades, austenite transform to ferrite;
6. the behaviour of the 2304 steel appears as intermediate: during the sigma formation ferrite partially transform to secondary austenite, therefore in this steel a significant ferrite content remains in all the considered temperature range.

7. in view of the higher Mo content, the precipitation of the chi phase is predicted for 2205 and 2507, while this is not for the 2101 and 2304 grades.

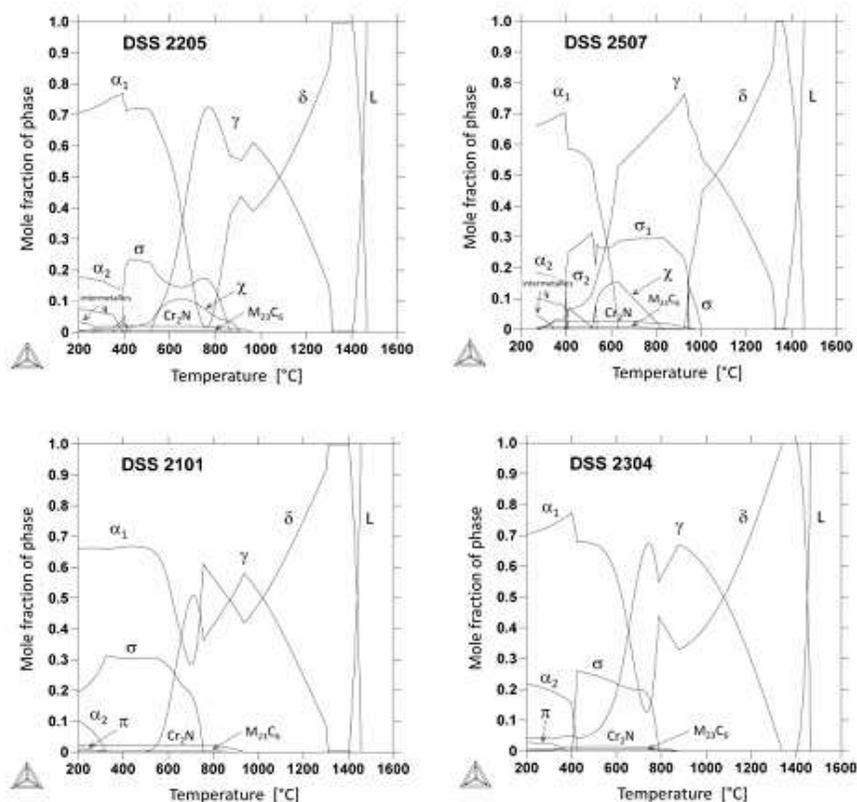


Fig. 1. Thermocalc diagrams of the four DSS.

## 4 Results and discussion

### 4.1 Solution annealing

For all the steels examined, the microstructure obtained after solution annealing and quenching was typical of the DSS rolled products, in particular as concerning the ferrite/austenite ratio) The banded structure of elongated  $\gamma$ -phase islands was observed in the longitudinal sections, while the isotropic structure of ferrite and austenite grains was displayed on the transverse sections. The values of volume fractions of ferrite and austenite, measured on longitudinal and transverse sections, were typical of the steels considered: 50-55 % of ferrite and the remainder of austenite. The differences between transversal and longitudinal data are less than standard deviations. Therefore all the quantifications were performed on the transverse sections. Secondary phases were not detected in the annealed materials before the isothermal aging, in agreement with thermodynamic calculations (Fig.1)

### 4.2 2205 and 2507

#### 4.2.1 Isothermal aging

In the 2205 grade the precipitation of secondary phases occur after ageing in the range 780-900°C (Fig.2). The precipitation sequence can be summarized as follows:

- 780 °C: the first precipitates appear after 30' ageing and become more evident after 40'. The small bright particles were identified as  $\chi$ -phase by the SEM-EDS, just within the beam resolution limit.
- 850 °C: the  $\chi$ -phase appears after about 10', while the  $\sigma$ -phase after about 20'; After 30' the  $\chi$ -phase and the  $\sigma$ -phase are both present: the  $\chi$ -phase is always at the boundaries  $\gamma/\alpha$  and  $\alpha/\alpha$ . The  $\sigma$ -phase penetrates the ferrite or grows along the  $\gamma/\alpha$  boundary.
- 900 °C: also at this temperature the first precipitating phase is the  $\chi$ -phase, generally decorating the grain boundaries. By increasing the holding time, the amount of  $\chi$ -phase increases and also the  $\sigma$ -phase appears, in the form of coarser precipitates at the  $\gamma/\alpha$  boundary, but growing into the ferrite (fig.2). Although  $\sigma$  particles are, at the beginning, less numerous than the  $\chi$ -phase particles, they are coarser, and grow more rapidly, quickly reaching almost the same volume fraction. By increasing the holding time,  $\sigma$ -phase grows to large particles, moving from the boundaries into the ferrite, embedding some small  $\chi$  particles. This seems to show the progressive transformation of  $\chi$ -phase to  $\sigma$ -phase [6].

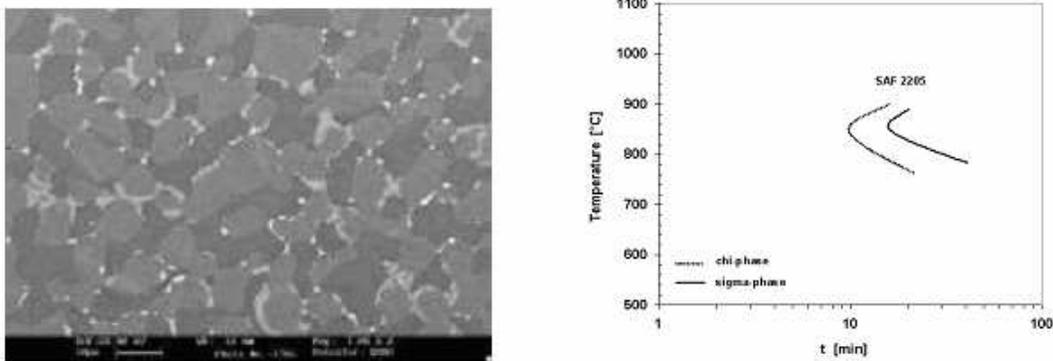


Fig. 2. 2205 isothermal aging: (left) SEM-BSE micrograph after 30 min. at 900°C (right)  $\sigma$  and  $\chi$  precipitation kinetic.

In the 2507 grade the precipitation of secondary phases occur at higher temperatures than in the 2205 grade, between 850 and 1000°C [7]. The precipitation sequence is quite similar to that of the 2205 grade, and can be summarized as follows:

- 850°C: chi-phase is the only one phase to precipitate at the alfa/gamma (volume fraction <0.1%).
  - 900°C: at this temperature the formation kinetic of  $\chi$ -phase is favoured (Figs 3-4)
  - 950°C Chi is the first phase to precipitate after 3', followed by sigma after 5' by increasing the holding time, sigma grows to large particles, moving from the boundaries into the ferrite, embedding some small chi particles which seems to behave as preferential sites for the sigma-phase nucleation
  - 1000 °: After 5' chi and sigma are mainly at grain boundaries and a few inside the ferrite grains (about 0.5%). By increasing the time, the content of chi slowly decreases while the amount of sigma increases to its maximum value of 4% after 900s.
- In all the samples treated at 900-950°C small nitrides were detected at grain boundaries. Looking at the property diagram in fig.1, it can be deduced that Thermocalc underestimates the precipitation temperatures of chi and sigma phases.

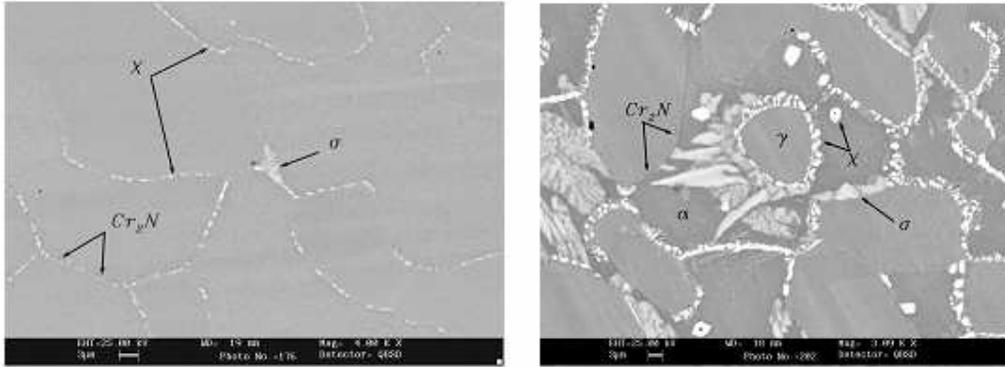


Fig. 3: BSE of 2507 5 min (left) and 40 min (right) at 900°C 5: nitrides and chi-phase transforming to sigma-phase

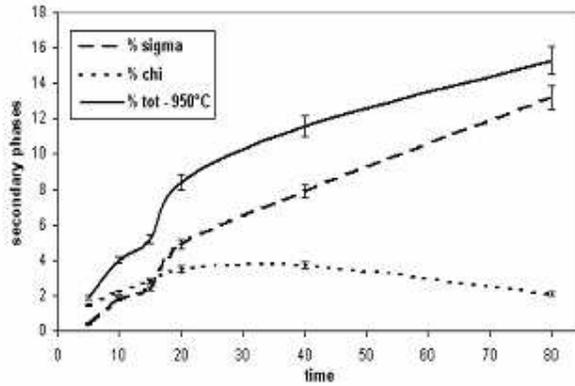


Fig. 4: Volume fractions of secondary phases in 2507 aged at 950°C

#### 4.2.2 Continuous cooling

The morphology and localization of the secondary phases after continuous cooling are very similar to that observed in the isothermal ageing tests (the precipitation occurs at the  $\alpha/\gamma$  grain boundaries and especially at the triple points), while the formation sequence of secondary phases seems to be different.

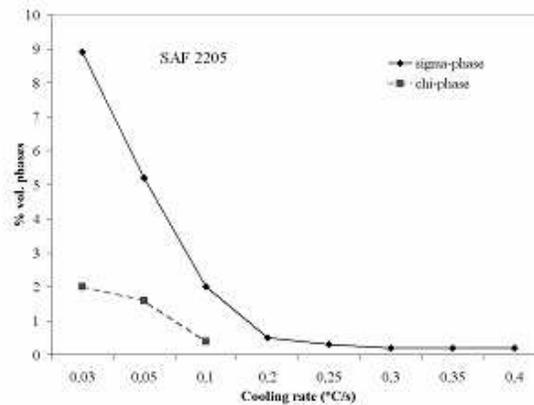


Fig. 5. Sigma and chi (% vol.) vs. cooling rate in the 2205 DSS, solution annealed at 1120°C.

In the 2205 grade the total amount of secondary phases is lower for the highest solution annealing temperature, in agreement with [10], and is strongly dependent both on the cooling rates and on annealing temperature (see fig.5). At the highest cooling rates the secondary phases precipitation is completely avoided. As the cooling rate slows down, the  $\sigma$ -phase appears as the first phase: the critical cooling rate for  $\sigma$ -phase formation is 0.35 °C/s, when a final  $\sigma$ -phase content of 0.2 % is obtained. With a further lowering of the cooling rate, the  $\sigma$ -phase content gradually increases and at about 0.1-0.15 °C/s a small amount of  $\chi$ -phase appears: therefore the  $\chi$ -phase appears only at lower cooling rates than the  $\sigma$ -phase [8-9]. The sequence of precipitation during continuous cooling seems to be different from that obtained by isothermal ageing. In the latter the  $\chi$ -phase is always the first precipitating phase. In the continuous cooling the same sequence occurs only at low cooling rates, and at the highest cooling rate the  $\chi$ -phase formation seems to be not possible.

The effects of continuous cooling treatments in the 2507 are very similar to that of the 2205 grade and can be summarized:

- the total amount of secondary phases is slightly lower for the highest solubilisation temperature (1120°C), in agreement with the results obtained for 2205,
- the amount of secondary phases and the relative morphology are quite similar for both the solution temperatures; the secondary phases' volume fraction increases if the cooling rate decreases;
- no nitrides neither carbides are detected.

The cooling rate corresponding to the first precipitation, less than 1%, can be estimated to be 0.8-0.9°Cs<sup>-1</sup>.

#### 4.2.3 Secondary phases composition.

Further information on the secondary phases precipitation in Ni-base DSS can be derived from the chemical composition of the phases, after the different heat treatments considered.

The compositions of  $\chi$ -phase and  $\sigma$ -phase in the 2205 steel after isothermal ageing (table 2) and continuous cooling treatments, (tables 3 and 4) are in good agreement with the results of other investigations [1,17]. The  $\chi$ -phase composition is characterized by a significant higher content of molybdenum, nearly twice the Mo content of the  $\sigma$ -phase. Therefore it is quite easy to distinguish these two phases through SEM-BSE imaging.

**Table 2.** Chemical composition (wt.%) of  $\chi$ -phase and  $\sigma$ -phase after isothermal ageing.

Element	$\sigma$ -phase	$\chi$ -phase
Mo	7.5±0.8	13.0±0.9
Cr	26.7±1.1	24.0±0.7
Ni	1.4±0.1	3.6±0.1

It is interesting to point out that after isothermal ageing the chemical composition of both  $\chi$ -phase and  $\sigma$ -phase is independent from the time, the temperature and the phase amount. Moreover the  $\sigma$ -phase composition is near the equilibrium phase composition [1].

On the contrary the compositions of the secondary phases from continuous cooling tests are significantly dependent on the solution annealing temperature and mainly on the cooling rates (tables 3-4). As the cooling rate decreases, in both  $\sigma$  and  $\chi$ -phases the molybdenum and chromium contents gradually increase, approaching the values obtained in the isothermal tests.

**Table 3.** Mo,Cr and Ni content (wt.%) of  $\chi$ -phase after solubilization and continuous cooling treatment.

c.rate °C/s	Solution annealing at 1020 °C			Solution annealing at 1050 °C		
	Mo	Cr	Ni	Mo	Cr	Ni
0.03	14.3	25.2	2.7	15.2	26.0	2.9
0.05	11.8	25.2	2.9	16.1	25.7	3.0
0.10	11.2	24.3	3.3	12.0	26.1	3.5

**Table 4.** Mo, Cr and Ni content (wt.%) of  $\sigma$ -phase after solubilization and continuous cooling treatment.

c.rate °C/s	Solution annealing at 1020 °C			Solution annealing at 1050 °C		
	Mo	Cr	Ni	Mo	Cr	Ni
0.03	8.4	28.5	3.1	7.8	28.7	2.9
0.05	7.3	27.2	3.3	8.0	28.8	3.0
0.10	7.3	27.3	3.0	7.5	25.9	3.5
0.20	7.3	27.3	3.0	7.3	27.5	3.2
0.25	6.1	25.5	3.7	8.3	26.6	3.3
0.30	6.1	25.1	4.0	6.8	27.0	3.5
0.35	5.6	25.4	3.9	7.0	26.1	3.8

The most significant variation concerns the molybdenum content. In the  $\sigma$ -phase Mo content varies from 4.6 %, at the highest cooling rate, to 8 % , at the lowest cooling rate. Given that the base alloy contains about 3 % Mo , the large composition variation can be justified considering that the  $\sigma$ -phase and  $\chi$ -phase formation is strongly dependent on diffusion. At the highest cooling rates there is not sufficient time for diffusion to supply adequate molybdenum (and chromium) amounts to reach the equilibrium composition. Therefore, the highest cooling rates produce  $\sigma$ -phase at the lowest alloying elements content. The more evident variation of the  $\chi$ -phase composition follows the same behaviour and can be justified in the same way. Owing to its high molybdenum content, the formation of the  $\chi$ - phase is even more affected by the restriction of the time for diffusion. The  $\chi$ -phase appears only in the precipitation conditions with the longest time allowed for diffusion: isothermal ageing and the lowest cooling rates. This behaviour could be justified because the  $\chi$ -phase nucleation is favoured by smaller coherency strains than  $\sigma$ -phase in the ferrite lattice [3]. On the contrary the  $\chi$ -phase formation need a more effective diffusion, having a higher molybdenum content. Therefore, in experimental conditions with the longest diffusion time, i.e. isothermal aging tests and continuous cooling at low rates, the nucleation prevails and the  $\chi$ -phase appears as the first precipitating phase.

Results on the composition variations of  $\sigma$  and  $\chi$  phase in the 2507 steel are completely similar to that observed in the 2205. These results seem to indicate the conditioning affect of diffusion on the precipitation sequence and moreover that the role of the  $\chi$ -phase, as the stable  $\sigma$ -phase precursor in the DSS, is not a general phenomena, but depends on the steel composition (mainly on the molybdenum content) and can occur only with specific conditions of solubilization temperature or cooling rates. This, perhaps, could also justify some discrepancies between various results already reported [9,10,18,19], concerning the sequence of secondary phases formation in DDS.

#### 4.3 2304 and 2101 DSS

The first effect of the aging treatments is the increase in the austenite content more relevant in the 2304 steel at 750 and 850°C, than in the 2101 steel. At 750°C, for example, the amount of austenite in 2304 increased to 53.1 pct after 45 minutes of aging and to 54.6 pct after 90 minutes of aging. The increase in the austenite content is due to the formation of secondary austenite.

However in both steels, the aging treatments did not produce the precipitation of  $\chi$  or  $\sigma$  phases, as usually occurs in Ni-base conventional DSS, also for very long soaking times, over 750 hours. Instead in the 2101 steel the precipitation of small black particles (in the SEM-BSE images) at the  $\alpha/\alpha$  and  $\alpha/\gamma$  grain boundaries was observed. In Figure 5, a schematic of the precipitation kinetics is shown. The precipitates were analyzed by EDS (close to the resolution limit), and an evident enrichment of chromium was observed. Making reference to other different experimental observations reported in the literature, such small black particles can be identified as chromium nitrides, although it cannot be excluded that some of them are chromium carbides.

In the 2304 steel, no precipitation of black particles was observed after aging at 550°C and 650°C, but a precipitation of particles was observed after 40 to 45 minutes of aging at 750°C and 850°C. The precipitation of the nitrides in this steel therefore requires higher temperatures and longer times.

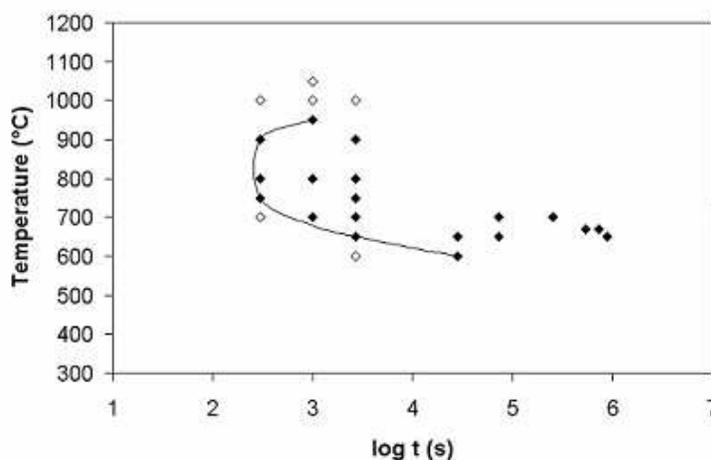


Fig. 5. Nitrides precipitation kinetic in 2101 DSS.

In addition, in this steel, the precipitates are close to the  $\alpha/\gamma$  grain boundaries and inside the austenitic grain. This result shows that the precipitation was followed by the formation of secondary austenite [5], as confirmed by the results of the image analysis that indicate an increase in the austenite content in the case of aging at 750°C and 850°C. The EDXS analysis shows that the concentration of Cr in the  $\alpha$  and  $\gamma$  phases is around 28 and 22 pct, respectively, and its concentration in the secondary austenite is 19.2 pct. In the secondary austenite, a Cr depletion is thus observed because of the formation of the precipitates. In addition, the concentration of Ni is 3.2 and 6.5 pct in the  $\alpha$  and  $\gamma$  phases, respectively, and 5 pct in the secondary austenite. This means that the Cr-depleted region, as a consequence of nitrides formation, is enriched by the Ni that diffused into it from the  $\gamma$  phase. The formation of secondary austenite is a result of both the depletion of Cr and the enrichment of Ni. The very low Ni content in the 2101 steel therefore explains why secondary austenite was not formed in this steel and why the nitrides remain located at the grain boundaries.

#### 4.4 Ni DSS vs. Mn DSS.

As concerning the phases transformations in Ni-base and Mn-base DSS during isothermal aging, the difference undoubtedly more evident is the lack of  $\sigma$  precipitation in the latter, despite the Thermocalc calculations forecast the presence of  $\sigma$  phase between the stable constituents in all the four DSS considered.

Actually the previous experimental results indicate that during isothermal aging the dangerous intermetallic phases can form in a rather short times in the Ni-base DSS, but, on the contrary, in the Mn-base DSS the precipitation is very sluggish and significant presence of such phases cannot be detected also after very long time aging treatments. This different behaviour clearly is coming from the difference in the precipitation kinetic from the metastable solid solutions obtained in the four steels by quenching from the high temperatures of the solution annealing treatment. The formation of the same intermetallic phases is rather rapid in the Ni DSS and much more slow in the Mn DSS.

The different precipitation kinetics can be justified by various effect. First of all, in the Thermocalc diagrams is evident that the temperature range of formation and stability of TCP phase is lower, below 800°C, in the Mn DSS, than in the Ni DSS, below 950°C. The highest temperature of  $\sigma$  possible formation in the 2101, 750°C, is nearly the lowest temperature of formation of the same phase in the 2507. Obviously decreasing the precipitation temperature decrease the diffusion and precipitation rate.

Moreover the Thermocalc diagrams enlighten that the TCP phases formation in the Ni DSS occur in the same temperature range of the transformation of the ferrite to the secondary austenite, with a redistribution of the alloy elements in the new phases. This allow the development of the transformation of ferrite in austenite and TCP phases ( $\alpha \rightarrow \gamma + \sigma + \chi$ ) following the favourable mechanism of the eutectoid transformations, so reducing the diffusion path necessary for the alloy elements redistribution in the new phases.

The situation is completely different in the Mn DSS, where the formation of secondary austenite is more reduced, or almost absent, as in the 2101, and occur only at higher temperatures than the TCP phase formation. Therefore the formation of TCP phases could occur only independently from the secondary austenite formation and not following the more favourable path of the eutectoid transformations. This make the TCP phase formation much more dependent on the diffusion of the alloy elements, further increasing the time for the transformation.

As third effect the differences in composition have to be considered. In the Mn DSS both Ni and Mo contents are much lower than in the Ni DSS. The low Mo content reduce, or avoid, the possible formation of the  $\chi$ , the first an more rapid precipitating phase, active also as precursor of the  $\sigma$ -phase during aging treatments. The lower Ni content increase the ferrite stability and reduce the possible formation of secondary austenite not allowing the eutectoid formation of austenite and TCP phases.

Finally it should be considered that Thermocalc calculations indicate the equilibrium phases which should be present in the alloys at different temperatures. As concerning our experimental results, obviously the microstructures obtained after continuous cooling tests are non-equilibrium microstructures: therefore can be different from Thermocalc indications.

But also the results of our isothermal aging tests are the microstructures deriving from a particular solid state transformation: the decomposition of the metastable solid solution coming from the solution annealing treatment. Obviously the resulting microstructures are strongly affected by diffusion phenomena and kinetic peculiarities of the solid state formation of the new (equilibrium) phases. Therefore our results indicate that kinetic of the precipitation of the sigma (equilibrium) phase from the oversaturated metastable solid solution is rapid in the Cr-Ni-Mo DSS but not in the Cr-Mn DSS, where also long time treatments, about thousand hours are not sufficient for the equilibrium microstructure formation.

## 5. Conclusions

The results of the analysis of the TCP phases formation in four Cr-Ni and Cr-Mn DSS can be summarized:

- equilibrium data indicate the formation of TCP phases in all the DSS considered, in the range between from 1000-750 to 400°C;
- in the Cr-Ni DSS both chi and sigma phases precipitation occur, according equilibrium data: in isothermal tests the chi is the first precipitating phase but in the continuous cooling tests the chi appears only at lower cooling rates than the sigma;
- in the Cr-Mn DSS the formation of sigma phase cannot be detected also after long time isothermal aging; as equilibrium phases, only the nitrides formation have been revealed;
- the different behaviour of TCP formation in the four DSS could be justified by differences in kinetic and mechanism of precipitation of the new TCP phase from the metastable solid solutions obtained from the solution annealing.

## References

1. J.O. Nilsson, *Mat. Sci. Techn.*, **8** 685 (1992)
2. J.O. Nilsson, T. Huhtala, L. Karlsson, *Metall. Mat. Trans.*, **27A** 2196 (1996)
3. J.O. Nilsson, Proc. Conf. "Duplex Stainless Steel 97", KCI pub., 73 (1997)
4. J. Charles, *Steel Res. Int.*, **79** 445 (2008)
5. P. Johansson, M. Liljas: Avesta Polarit Corrosion Management and Application Engineering, 24:17 (2001)
6. I. Calliari, E. Ramous, M. Zanesco, *J. Mat. Sci.*, **41** 1615 (2006) (2205)
7. I. Calliari, M. Pellizzari, E. Ramous, *Mat. Sci. Techn.* (accepted for publication)
8. I. Calliari, M. Zanesco, E. Ramous, P. Bassani, *JMEPEG*, **16** 109 (2007)
9. T.H. Chen, K.L. Weng, J.R. Yang, *Mat. Sci. Eng. A* **338** 259 (2002)
10. T.H. Chen, J.R. Yang, *Mat. Sci. Eng. A* **311** 28 (2001)
11. I. Calliari, K. Brunelli, M. Zanellato, E. Ramous, R. Bertelli, *J. Mat. Sci.*, **44** 3764 (2009)
12. S.B. Kim, K.W. Paik, Y.G. Kim, *Mat. Sci. Eng.*, A247 (1998) 67.
13. E. Johnson, Y.J. Kim, L. Scott Chumbley, B. Gleeson, *Seri. Mat.*, **50** (2004) 1351.
14. I. Calliari, K. Brunelli, M. Dabalà, E. Ramous, *JOM*, **61** 80 (2003)
15. L. Kaufman, H. Bernstein: Computer Calculation of Phase Diagram, Man. Labs. Inc., Cambridge, Massachusetts, Academic Press New York and London (1970)
16. B. Sundman et al., *CALPHAD*, **9** 153 (1985)
17. J.U. Toor, P.J. Hyun, H.S. Kwon, *Corr. Sci.*, **50** 404 (2008)
18. K.M. Lee, H.S. Cho, D.C. Choi, *J. Alloys Comp.*, **285** 156 (1999)
19. Y.S. Ahn, J.P. Kang, *Mat. Sci. Techn.*, **16** 382 (2000)

# Phase transformation in 2101 DSS after cold rolling

S. Baldo<sup>1, I. Calliani</sup>, M. Zanellato<sup>1</sup>, and I. Mészáros<sup>2</sup>

<sup>1</sup> DPCI, Department of Engineering's Chemical Processes, University of Padova, Via Marzolo 9, 35131 Padova, Italy

<sup>2</sup> Department of Material Science and Engineering, Budapest University of Technology and Economics (BUTE), Bertalan Lajos ut. 7, 1111 Budapest, Hungary

**Abstract.** The substitution of Ni by N and Mn in lean grades may result in austenite phase instability, and this phase tends to transform to metastable martensite. In this paper the effect of cold rolling on phase transformation in a 2101 lean duplex is studied. The cold rolled samples were examined with OM, SEM, XRD and Magnetic measures. Three different magnetic tests were applied for determining the magnetic behavior of DSS samples. AC-magnetometer was applied to get their minor hysteresis loops and the normal magnetization curve. The DC-magnetization curves were measured by a Stablein-Steinitz type magnetometer. The derived magnetic parameters like saturation magnetization, coercivity, permeability values were successfully used for determining the ferromagnetic phase ratio and for characterizing the structural changes due to plastic deformation. The effect of cold rolling is on grains size and shape. The magnetic tests suggest the martensite presence.

## 1. Introduction

The recently introduced low Ni duplex grades, characterized by a decrease of Ni which is substituted by Mn and by N, are extensively used in industrial application. On the contrary their physical metallurgy and phase stability are less known. Many tests have been carried out in order to study their microstructure stability after thermal treating. The main results obtained by the authors, and reported in this conference, can be summarized as follows:

- no intermetallic phases (sigma and chi) precipitation has been detected, also after long time isothermal aging treatments in the 650-800°C range
- precipitation at the grain boundaries of chromium carbides and nitrides has been observed after isothermal treatment in the temperature range 600-750 °C,
- The impact toughness after solution annealing treatment is very good and after isothermal treatment the impact energy is never lower than 50 J.
- A general corrosion property in chlorides aggressive environments is quite similar to that of austenitic AISI 304 grade, but decrease in samples with nitrides precipitation at the  $\alpha/\gamma$  boundaries. The substitution of Ni with Mn and N may induce the instability of the austenite, as suggested in previous researches, which report of a probable transformation to martensite during cold forming [1].

There are many factors that can influence the austenite-martensite transformation: e.g. the chemical composition, the grain size of the austenite, the temperature and the strain rate. In 2101, the gamma-former power of Ni is partially compensated by Mn and N, but the total austenite-stabilizer effect is less than with Ni. The deformation mode and the strain rate are other important factors. It has found

that uniaxial tension is more beneficial for martensite formation than uniaxial compression, and that more  $\alpha'$ -martensite was formed with biaxial tension than with uniaxial tension. Low strain rates have been determined as positive for the martensitic transformation. [1,2]. Many authors have investigated the formation of strain induced martensite due to cold deformation in AISI 301, 304 and 316 austenitic stainless steels [3-10] and common duplex stainless steels [11]. It is well known that two types of martensite can form from metastable austenite: epsilon - hcp paramagnetic and  $\alpha'$  bcc ferromagnetic martensite, where the  $\alpha'$  phase is more stable than  $\epsilon$  -martensite. The  $\epsilon$  phase may form before the  $\alpha'$  phase, and increasing plastic deformation  $\alpha'$  grows at the  $\epsilon$  phase expense. Finally at high deformation  $\alpha'$  martensite predominates. Based on these observations the sequence of transformation  $\gamma \rightarrow \epsilon + \alpha'$  was suggested [5, 9]. The diffusion less transformation from  $\gamma$ -phase, paramagnetic, into  $\alpha'$  phase, strongly ferromagnetic, can be detected studying the magnetic properties of the cold rolled material. In the present work the microstructural evolution produced by cold rolling in a lean duplex stainless steel has been investigated. The effect of cold deformation on microstructure and grain refining has been investigated through metallographic technique using light optical and scanning electron microscopy. Magnetic measurements and XRD have been performed to assess the amount of strain-induced martensite after cold rolling with different thickness reductions. Moreover Vickers micro hardness and coercivity measurements have been carried out for each step of cold rolling.

## 2. Experimental

The material considered in the present study was a lean duplex stainless steel (chemical composition shown in Table 1) received as hot rolled plates of 8 mm in thickness, solution annealed at 1050°C for 30 minutes and water quenched. Plastic deformation of the solution annealed material was carried out by cold rolling at room temperature. A single stand reversing mill, with 130mm diameter rolls was used. The plates were cold rolled in one direction, through many constant passes, to gradually reduce its thickness by compression. Seven cold rolled samples were obtained applying different thickness reductions in the range of 10-80%. Metallographic samples were prepared with conventional grinding, polishing and etching with Beraha's etchant. Microstructural analysis was carried out using a light optical microscope and scanning electron microscopy (SEM, Leica Stereoscan 440). Quantitative metallography was performed using Image Tool software. The volume fractions of austenite and ferrite in the solution annealed material were determined on 3 longitudinal and 3 transversal sections (20 fields for each section) on light optical micrographs at 200x, after etching with Beraha's metallographic reagent. For the identification of the phases, X-ray diffraction was performed using a CrK $\alpha$  radiation ( $\lambda=2.2897 \text{ \AA}$ , operating at 30kV and 20mA), in step scan mode with step size of 0.025° and time per step of 5s. First magnetization curve and hysteresis loops were measured in a double-yoke DC magnet-steel tester. The predecessor equipment was firstly described by Stäblein and Steinitz. Our equipment is characterized by two E-shaped soft iron yokes, opposite one another with an air-gap between each of the three pairs of transverse limbs. Equal magnetizing windings are placed on each half of the long arms of both yokes. Hence the equipment has a perfect symmetry. The introduction of a specimen in one gap causes an imbalanced symmetry; an additional flux is needed to complete the circuit mainly across the central air-gap, the flux in which is thus closely proportional to the magnetization (M) of the specimen. The apparatus for measuring the strength of the applied field H may be calibrated in any known field, and is found to give accurate

## Duplex World 2010

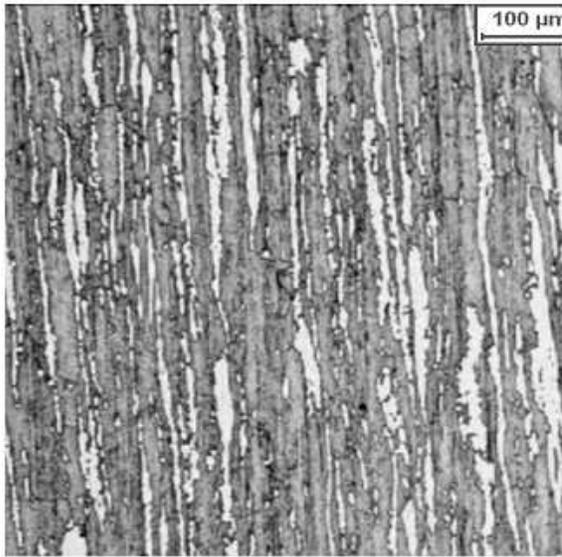
readings of the value of H applied to the specimen [12]. The maximum applied external field was of 210 kA/m. The present form of the measuring setup is developed at the Department of Materials Science and Engineering of the BUTE and it applies up-to date field sensors and data acquisition apparatus. AC measurements of the minor hysteresis loops were carried out by using a specifically designed permeameter type magnetic property analyzer, with a maximum applied external field of 2450 A/m. For each cold rolled sample the relative magnetic permeability values were derived from the resulting magnetizing curves. The coercivity ( $H_c$ ) was measured by a high-accuracy Förster coercimeter (Type 1.093) equipment, based on the compensation of the own remnant magnetic field of the samples. The coercivity was measured magnetizing the samples along their rolling direction. Vickers hardness (HV) tests were also performed using a Buehler MMT-3 digital microhardness tester. All measurements were carried out using a load of 0.5 Kg on each sample.

C	Cr	Mn	Ni	Si	Mo	P	S	N	Cu	Fe
0.028	21.72	3.41	1.13	0.78	0.15	0.026	0.01	0.13	0.32	bal.

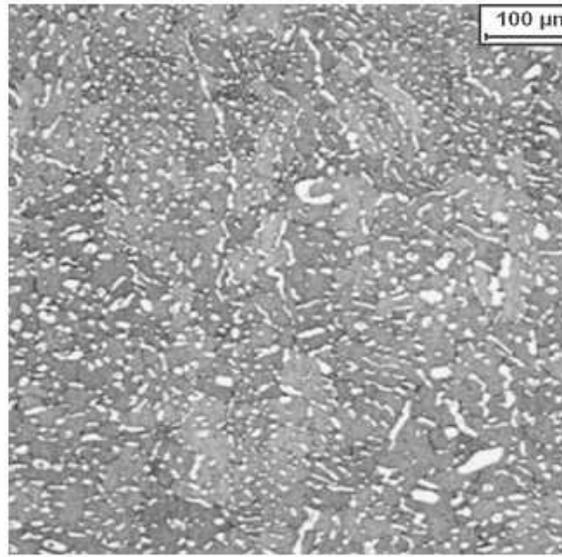
**Tab.1** Chemical composition of the lean duplex stainless steel considered [wt. %]

### 3. Results and discussion

The as received material in the solution annealed condition is characterized by coarse grains, elongated in longitudinal direction due to the previous hot rolling (Fig.1a). Indeed the grains are equiaxial in the transversal cross section, perpendicular to rolling direction (Fig.1b). The phase volume fraction is 20.4 % of austenite and 79.6 % of ferrite.

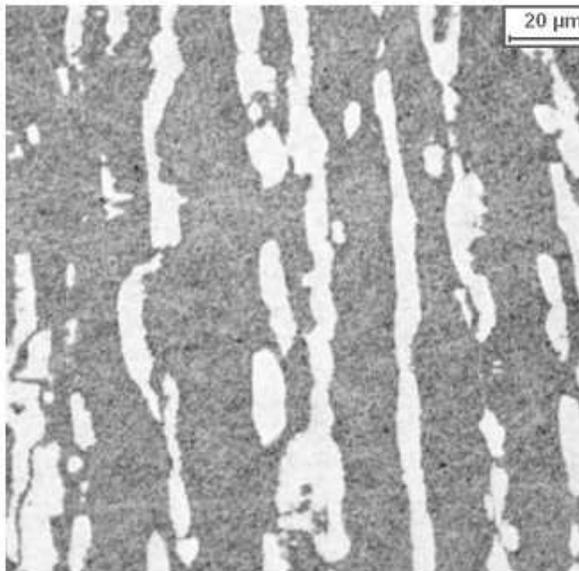


**Fig.1a:** Optical Micrograph of solution annealed material, longitudinal section, Beraha's etching

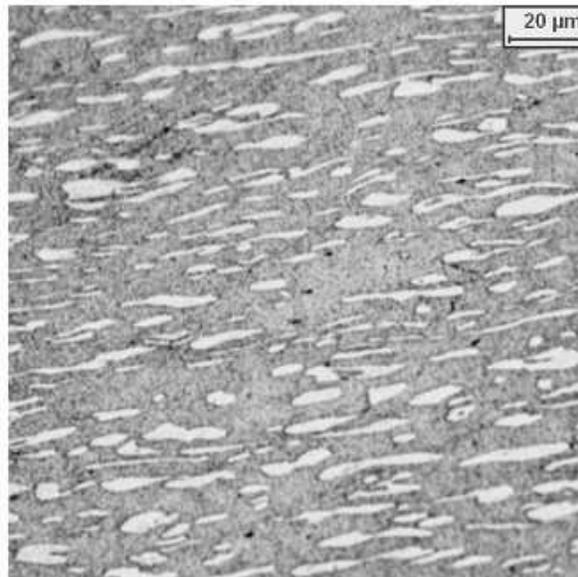


**Fig.1a:** Optical Micrograph of solution annealed material, transversal section, Beraha's etching

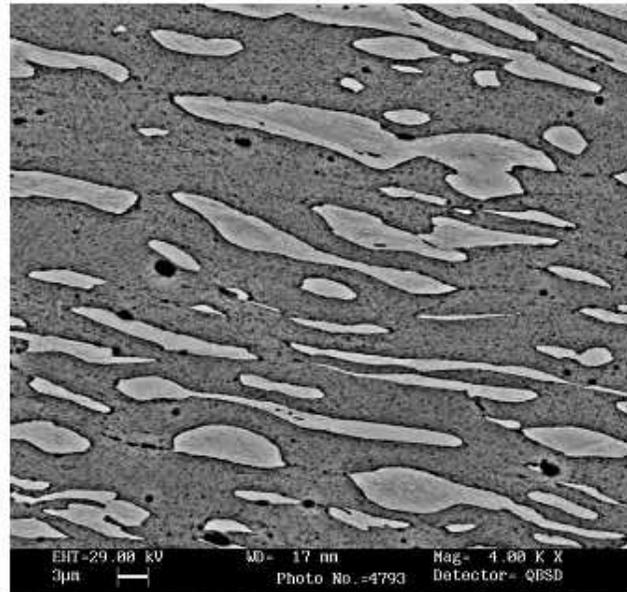
The first effects obtained by cold rolling were a strong grain refining and changing in shape compared to the solution annealed sample microstructure (Fig.2a, Fig.2b, and Fig.2c).



**Fig.2a:** Optical Micrograph of cold rolled sample (80% T.R.), longitudinal section, Beraha's etching

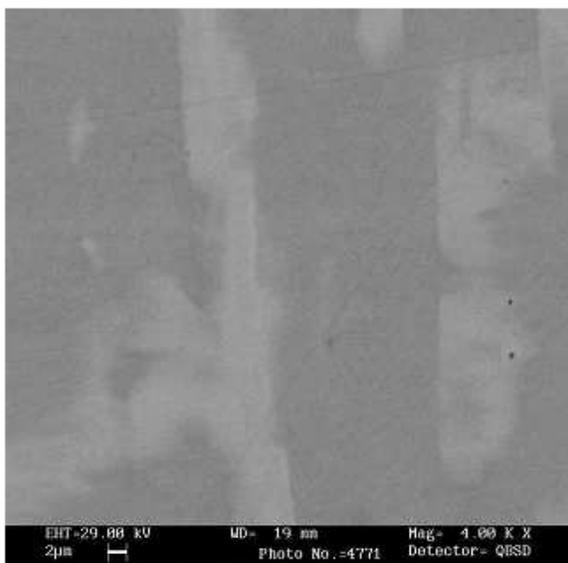


**Fig.2b:** Optical Micrograph of cold rolled sample (80% T.R.), longitudinal section, Beraha's etching

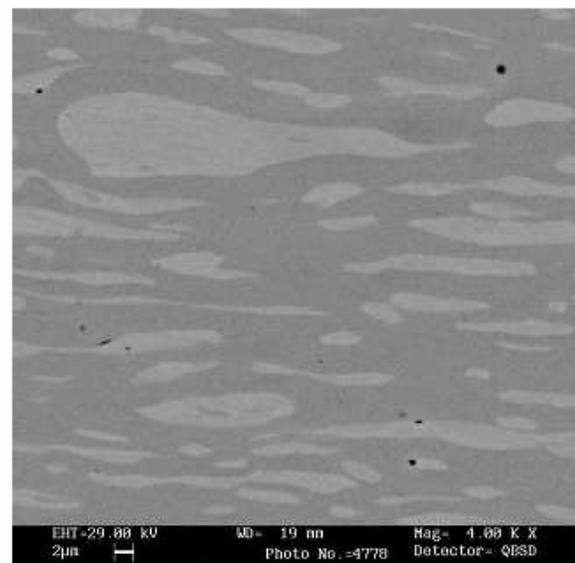


**Fig.2c:** SEM-BSE Micrograph of cold rolled sample (80% T.R.), transversal section, Beraha's etching

The grain refining is a consequence of grain elongation and breaking due to the cold deformation. The SEM-BSE and SE micrographs (2000-4000X) evidenced a microstructural modification in the austenite grains. It could be indicate a presence of a new phase with the typical platelet martensite morphology (Fig.3a, Fig.3b). The quantification of martensitic phase was not possible through classical metallographic technique because the tested etchants were not able to unequivocally isolate lath martensite.



**Fig.3a:** SEM-BSE Micrograph of cold rolled sample



**Fig.3b:** SEM-BSE Micrograph of cold rolled sample

## Duplex World 2010

(80% T.R.), longitudinal section, without etching

(80% T.R.), transversal section, without etching

Therefore X-ray diffraction and magnetic measurements allowed to suggest the presence of  $\alpha'$ -martensite. X-ray spectrum of the strongest deformed sample (80% Thickness Reduction) is shown in Fig.4.

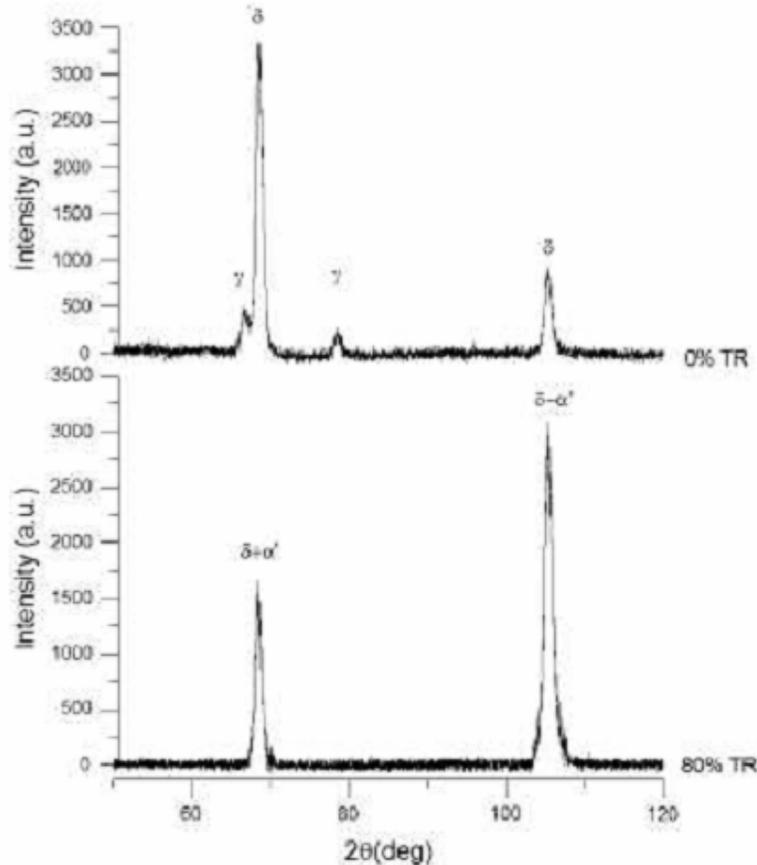


Fig.4: X-Ray diffraction of as received (up) and cold rolled sample (80% T.R.)

It is not possible to distinguish the peaks of ferrite ( $\delta$ ) and  $\alpha'$ -martensite because the two phases have the same crystal lattice so the same reflections. Over the detection limit, the peaks of austenite completely disappear after the maximum thickness reduction applied. Therefore at this deformation condition all the detectable austenitic phase could be transformed into  $\alpha'$ -martensite. The saturation magnetic polarization is known to be linearly proportional with the amount of ferromagnetic phase. In the non-deformed condition only a ferromagnetic phase ( $\delta$  - ferrite) was present. The saturation magnetic polarization in this case was  $\mu_0 M_s(\delta) = 0.752$  T, and remained at a constant value during cold rolling. As the material was subjected to cold deformation another ferromagnetic component was introduced in it. This could be to the appearance of  $\alpha'$ -martensite, which increased with cold deformation up to a complete detectable ferromagnetic structure made of 79.6% of ferrite, 20.4% of  $\alpha'$ -martensite and 0% of austenite. The saturation magnetic polarization ( $\mu_0 M_s$ ) seems to have almost the same value at the lowest cold deformation (up to 30% of thickness reduction) (Fig.5). Increasing

thickness reduction at room temperature a stronger and gradual increase in saturation magnetic polarization was highlighted.

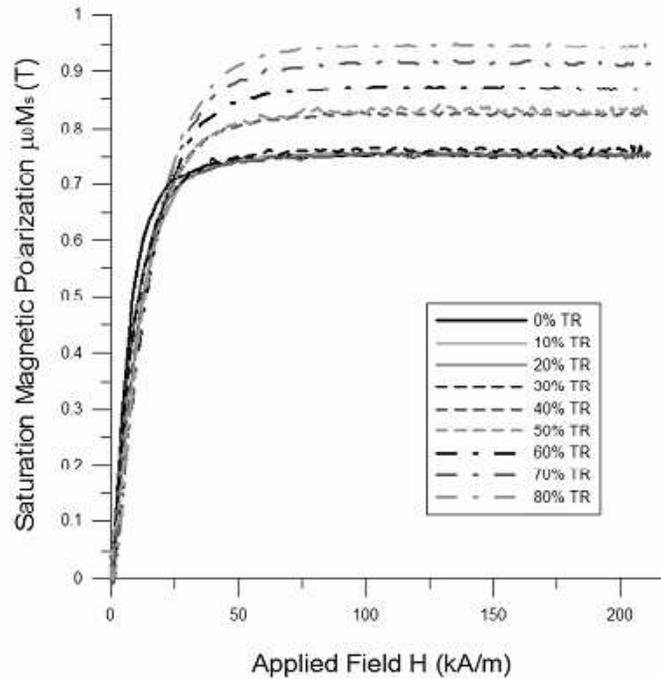


Fig.5: Initial magnetization curves for each thickness reduction

The amount of the new phase, at the moment called  $\alpha'$ - martensite, was calculated from the saturation induction values can be seen in Tab.2.

Thickness	0	10	20	30	40	50	60	70
Reduction [%]								
New phase [%]	0	0.1	0.3	1.0	7.7	8.3	12.4	16.9

Tab.2 New phase quantification

Maximum relative magnetic permeability values were derived from AC normal magnetization curves (Fig.6). Magnetic permeability is an index of how well a material concentrates the magnetic field. The results show a relationship between the reciprocal of maximum relative magnetic permeability and the amount of the hypthotized strain induced martensite. Therefore relative magnetic permeability

could be a possible parameter derived from non destructive tests to detect martensitic transformation in the duplex stainless steel considered.

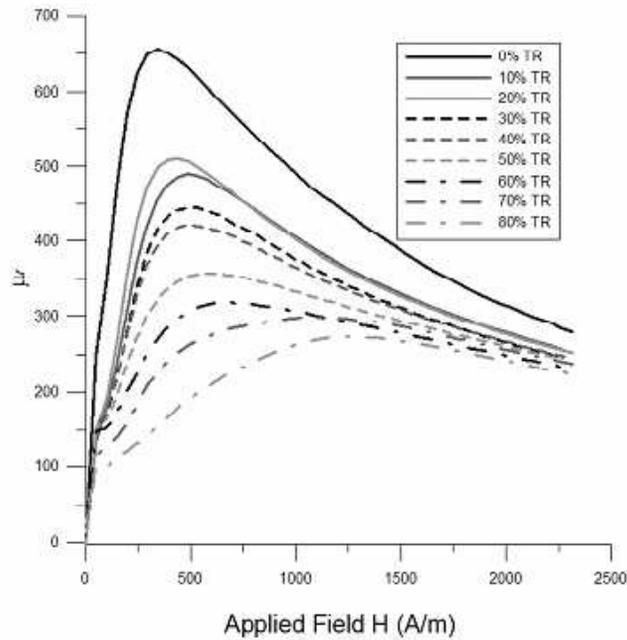


Fig.5: Maximum Relative Magnetic Permeability for each thickness reduction vs. Applied Field

The values obtained by Vickers hardness tests and coercivity  $H_c$  test are plotted together with the thickness reduction of the samples in Fig.6.

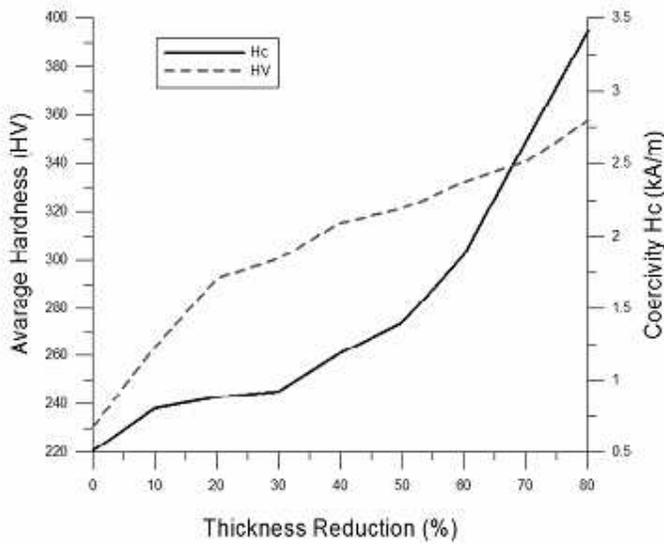


Fig.6: Vickers Hardness and Coercivity vs. Thickness Reduction

## Duplex World 2010

Both Vickers hardness and  $H_c$  linearly increase with cold deformation, but with different trends. According to saturation magnetic polarization values the principal phenomenon at low strain rates is strain hardening so Vickers hardness rapidly increases up to 20% of thickness reduction. For further deformations, martensitic transformation could take place, reflecting a slight decrease of the slope of hardness curve and strong increase of  $H_c$ .  $H_c$  is an extrinsic property of materials, sensitive to microstructural conditions and it usually increases with the dislocation density and the reciprocal of grain size [13]. The strongly deformed structure, the hardening of ferritic phase, the high refining with the creation of new grain boundaries due to the different deformation feature between ferrite and the parent austenitic grains are all defects those have a pinning effect on magnetic domain movements, leading to an increase of  $H_c$ . In the lean duplex stainless steel investigated a strong dependence between coercivity and the new phase “ $\alpha'$ - martensite” content has been highlighted.

### 4. Conclusions

The effect of cold rolling on the microstructures of a low Ni duplex stainless steel can be summarized as follows:

- A strong grain refining and hardness with increasing cold deformation.
- Magnetic and X-ray data confirm that the  $\gamma \rightarrow \alpha'$  transformation could take place after cold rolling from 20% thickness reduction
- A strict relation between microstructure and magnetic properties was revealed.
- A strong dependence between coercivity and the new phase, may be  $\alpha'$ - martensite, content has been highlighted.
- The definitive identification of the new phase can be done by TEM and electron diffraction investigation.

### References

1. K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai, “Recent developments in stainless steels”, Materials Science and Engineering R, MSR-371; No of Pages 66
2. J. Talonen, “Effect of strain-induced  $\alpha'$ -MARTENSITE transformation on mechanical properties of metastable austenitic stainless steels”, Doctoral Dissertation, Helsinki, University of Technology (2007).
3. Tavares SSM, Neto JM, Da Silva MR, Vasconcelos IF, Abreu HFG (2008), “Magnetic properties and  $\alpha'$ martensite quantification in an AISI 301LN stainless steel deformed by cold rolling”, Mater Charact **59**:901–904
4. Mangonon PL, Thomas G (1970), “The martensite phases in 304 stainless steel”, Metall Trans **1**:1577–86
5. Milad M, Zreiba N, Elhalouani F, Baradai C (2008), “The effect of cold work on structure and properties of AISI 304 stainless steel”, J Mater Process Technol **203**:80–85

## Duplex World 2010

6. Mészáros I, Prohászka J (2005), "*Magnetic investigation of the effect of  $\alpha'$ -martensite on the properties of austenitic stainless steel*", J Mater Process Technol **161**:162–168
7. Choi JY, Jin W (1997), "*Strain induced martensite formation and its effect on strain hardening behavior in the cold drawn 304 austenitic stainless steel*", Scr Mater **36**:99-104
8. Seetharaman V, Krishnan P (1981), "*Influence of martensite transformations on the deformation behaviour of an AISI 316 stainless steel at low temperature*", J Mater Sci **16**:523–30
9. Baeva M, Neov S, Sonntag R (1995), "*Appearance of bcc martensite after cold deformation of austenitic Fe-Cr-Mn-N steels*", Scr Metall Mater **32**:1031-1035
10. Güler E, Kirindi T, Aktas H (2007), "*Comparison of thermally induced and deformation induced martensite in Fe-29% Ni-2% Mn alloy*", J Alloys Compd **440**:168-172
11. Tavares SSM, Da Silva MR, Pardal JM, Abreu HFG, Gomes AM (2006), "*Microstructural changes produced by plastic deformation in the UNS S31803 duplex stainless steel*", J Mater Process Technol **180**:318–322
12. C. E. Webb, "*Soft Magnetic Materials and Magnetic Measurements, Experimental electricity and magnetism*", **3** 227-234
13. Kronmüller H, Fähnle M (2003), "*Micromagnetism and the Microstructure of ferromagnetic Solids*", Cambridge University Press.

## PUBBLICAZIONI:

- 1) CALLIARI I., M. PELLIZZARI, S. BALDO, M. ZANELLATO AND E. RAMOUS (2010). Analysis of phase stability in Cr-Ni and Cr-Mn DSS. In: Proceedings of Duplex 2010. Beaunè (France), ottobre 2010
- 2) S.BALDO, CALLIARI I., M.ZANELLATO, I.MESZAROS (2010). Phase transformation in 2101 DSS after cold rolling. In: Proceedings of the international conference Duplex 2010. Beaunè, ottobre 2010
- 3) Calliari, I., Brunelli, K.; Zanellato, M.; Ramous, E.; Bertelli, R. Microstructural modification during isothermal ageing of a low nickel duplex stainless steel Source: Journal of Materials Science, v 44, n 14, p 3764-3769, July 2009
- 4) Arturo Reyes, Irene Calliari,, Emilio Ramous,, Michela Zanellato,, Mattia Merlin, Secondary Phases Precipitation in the 2510 Duplex Stainless Steel, Materials Research Society Proceedings, Cancun august 2009
- 5) S.Baldo , K.Brunelli, I.Calliari, M.Dabalà, L.Nodari, M.Zanellato, R.Bertelli, Trasformazioni strutturali in un duplex a basso Nichel., Proc. Convegno nazionale AIM, Ferrara, 2008
- 6) S. Baldo, M. Zanellato, I. Calliari, Analisi FEM dell'effetto dimensionale sulla precipitazione di fasi secondarie a raffreddamento in un acciaio inossidabile Duplex 2205, proc. 22 Convegno Nazionale Trattamenti termici, Salsomaggiore, 2009
- 7) S.BALDO, K.BRUNELLI, CALLIARI I., M.DABALÀ, L.NODARI, M.ZANELLATO, R.BERTELLI (2008). Trasformazioni strutturali in un duplex a basso Nichel. In: PROC. CONVEGNO NAZIONALE AIM,. Ferrara, settembre 2008, MILANO: aim

## TESI SEGUITE

**Laureando** Nicola Battagliarin

*CARATTERIZZAZIONE MICROSTRUTTURALE DI UN ACCIAIO DUPLEX A BASSO Ni DEFORMATO A FREDDO*

**Laureando** Eddy Piccolo

*“CARATTERIZZAZIONE MICROSTRUTTURALE DELL’ACCIAIO DUPLEX SAF 2205 DEFORMATO A FREDDO*

**Laureando** Michele Casarin

*“EFFETTO DELLA DEFORMAZIONE A FREDDO SULLE TRASFORMAZIONI DI FASE PER L’ACCIAIO INOSSIDABILE UNS S31803 TRATTATO TERMICAMENTE”*

**Laureando** Daniele Boaretto

*“STUDIO DELLE TRASFORMAZIONI DI FASE E DELLA RESISTENZA A CORROSIONE DELL’ACCIAIO DUPLEX SAF 2205 DEFORMATO A FREDDO*

**Laureando** Pegoraro Davide

*MODIFICAZIONI MICROSTRUTTURALI PRODOTTE DALLA DEFORMAZIONE PLASTICA NELL’ACCIAIO DUPLEX 2507*

**Laureando** Marco Breda

*“EFFETTO DELLA PRECIPITAZIONE DI FASI SECONDARIE SULLA TENACITA' AD IMPATTO IN UN ACCIAIO INOSSIDABILE DUPLEX ZERON®10*

# BIBLIOGRAFIA

- [1] S.S.M. TAVARES *et Al*, “A magnetic study of the reversion of martensite  $\alpha'$  in a 304 stainless steel”, *Journal of Alloys and Compounds* 307 (2000) 311-317.
- [2] S.S.M. TAVARES *et Al*, “Microstructural changes produced by plastic deformation in the UNS S31803 duplex stainless steel”, *Journal of Materials Processing Technology* 180 (2006) 318-322.
- [3] I.MÉSZÁROS *et Al*, “Magnetic investigation of the effect of  $\alpha'$ -martensite on the properties of austenitic stainless steel”, *Journal of Materials Processing Technology* 161 (2005) 162-168.
- [4] S.S.M. TAVARES *et Al*, “Phase transformation induced by severe plastic deformation in the AISI 304L stainless steel”, *Materials Science and Engineering A* 358 (2003) 32-36.
- [5] S.S.M. TAVARES *et Al*, “Magnetic properties and  $\alpha'$ -martensite quantification in an AISI 301LN stainless steel deformed by cold rolling”, *Materials Characterization* 59 (2008) 901-904.
- [6] ] S.S.M. TAVARES *et Al*, “Ferromagnetic properties of cold rolled AISI 304L steel”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 242-245 (2002) 1391-1394.
- [7] ] F.GAUZZI *et Al*, “Martensite formation during heat treatment of AISI 304 steel with biphasic structure”, *Materials Science and Engineering A* 273-275 (1999) 443-447.
- [8] YOUNG S.HAN *et Al*, “Microstructural changes during superplastic deformation of Fe-24Cr-7Ni-3Mo-0.14N duplex stainless steel”, *Materials Science and Engineering A* 266 (1999) 276-284.
- [9] S.S.M. TAVARES “X-ray diffraction and magnetic analysis of deformation induced martensites in a Fe-17Mn-1.9Al-0.1C steel”, *Journal of Materials Science* 37 (2002) 1645-1648.
- [10] Bernhardsson S. The corrosion resistance of duplex stainless steels. *Proc Int Conf Duplex Stainless Steels'91*, vol. 1; 1991. p. 187–210
- [11] Emilio Ramous “*La metallurgia fisica degli acciai inossidabili duplex*”, , *La metallurgia Italiana* , Aprile 2004
- [12] P.Lancombe, B.Baroox, G. Beranger, “*Les aciers inoxidable*”, ed. Les Editions de Phisique, 1990.
- [13] J.H.G. Monypenny, *Stainless Iron and Steel*, 2nd revised ed., Chapman & Hall, London, 1931
- [14] W. Nicodemi, *Introduzione agli acciai inossidabili*, Associazione Italiana di Metallurgia, Milano
- [15] D. Peckner, I.M. Bernstein, “*Handbook of stainless steel*”, ed. McGraw-Hill book company
- [16] 1. Nijhawan, B. R., Gupte, P. K., Bhatnagar, S. S., Guha, B. K. and Dhanjal, S. S., *J. Iron Steel Inst.*, 1967, 205, 292.
- [17] Nijhawan, B. R., in *Stainless Steels `87*. The Institute of Metals, York, 1987, p. 535.
- [18] Lula, R. A., in *Manganese Stainless Steels*. The Manganese Centre, Paris, 1986, p. 1.
- [19] Lenel, U. R. and Knott, B. R., *Metall. Trans.*, 1987, 18A, 847.
- [20] Hartline, A. G., *Metall. Trans. A*, 1974, 5, 2271.

- [21] Okazaki, Y., Miyahara, K., Wade, N. and Hosoi, Y., J. Japan. Inst. Metals, 1989, 53, 502.
- [22] Masumoto, H., Suemune, K., Nakajima, H. and Shimamoto, S., Adv. Cryogenic Engng Mater., 1984, 30, 169.
- [23] Rama Rao, P. and Kutumbarao, V. V., Int. Mater. Rev., 1989, 34, 69.
- [24] Caprio, *Gli acciai inossidabili*, ed. Hoepli Milano, cap. 5 1979,
- [25] J. C. Lippold, I. Varol, W. A. Baeslack III, Proc. 3rd Int. Conf. Duplex Stainless '91, Beaune, France, Les éditions de Physique, Vol. 1 1991
- [26] M. Magrini, I. Calliari, E. Ramous, G. Barba, Work hardening and microstructure modifications in some austenitic stainless steel Dep. Of Mechanical and management Innovation, University of Padua, Italy.
- [27] ] Microstructural changes produced by plastic deformation in the UNS S31803 duplex stainless steel. S.S.M. Tavares, M.R. da Silva , J.M.Pardal, H.F.G. Abreu, A.M. Gomes
- [28] E. Nagy, V. Mertinger, F. Tranta, J. Sòlymon Deformation induced martensitic transformation in stainless steels Department of Physical Metallurgy, University of Miskolc Hungary.
- [29] ]Phase relation in austenitic Cr-Mn-C-N stainless steel , Chi-Mei-Hsiao E,J.Dulis
- [30] J. O. NILSSON – *La metallurgia fisica degli acciai inossidabili duplex*, Seminario di informazione e aggiornamento sugli acciai inossidabili innovativi , Vicenza, 1998.
- [31] 3DXRD microscopy for the study of solid-state phase transformation kinetics S.E. Offerman a,\* , N.H. van Dijk b, J. Sietsma a, E.M. Lauridsen c, L. Margulies c,d, S. Grigull d, H.F. Poulsen c, S. van der Zwaag e. Science Direct , pag 107-110, 2005
- [32] Microstructural changes produced by plastic deformation in the UNS S31803 duplex stainless steel S.S.M. Tavares a,\* , M.R. da Silva b, J.M. Pardal a, H.F.G. Abreu c, A.M. Gomesd
- [33] M. Magrini, I. Calliari, E. Ramous, G. Barba, Work hardening and microstructure modifications in some austenitic stainless steel,
- [34] Redjaimia A, Metauer G, Gantois M. Decomposition of  $\delta$  ferrite in a Fe–22Cr–5Ni–3Mo–0.03C duplex stainless steel. A morphological and structural study Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '91, Beaune; 1991. p. 118–26.
- [35] Karlsson L. In: Stainless Steel World, editor. Conf. transcript. Duplex stainless steel KCL Publishing; 1997. p. 43.
- [36] Roscoe CV, Gradwell KJ, Lorimer GW. In: Institute of Metals book, editor. Conf. transcript, Stainless Steels; 1984. p. 563.
- [35] [37] Pohl M, Storz O. Sigma phase in duplex stainless steels. Zeit Met 2004;95:7.
- [38] M. Mola Diploma thesis. Ruhr Universität Bochum 2000.

[39] Strutt AJ, LorimerGW. Conf. Proc., Int. Conf. on Duplex Stainless Steel '86, The Hague; 1986. p. 310.

[40] Hall EO, Algie SH. The  $\sigma$ -phase. Met Rev 1966;11:61–88.

[41]E. RAMOUS – *Bifasici o duplex: inox di ultima generazione*, Pianeta inossidabili, Acciaierie Valbruna, Vicenza, Italia, 1517 1998.

[42]J. O. NILSSON – *Super duplex stainless steels*, Materials Science and Technology, 8/1992.

## **RINGRAZIAMENTI**

Innanzitutto questa laurea la dedico me stessa, stavolta i Santi e Le Madonne li lascio al loro posto e non vado a disturbarli, tanto ormai son morti.

Poi la dedico al mio relatore, Emilio Ramous, che ha dato la possibilità ad una semplice ragazza di campagna di fare e vedere delle cose che non si sarebbe mai aspettata .

La dedico al prof. Dabalà che mi ha consigliato, aiutato e anche difeso; a Magrini che mi è stato vicino...non solo di casa, ma anche con la sua forza nell'affrontare i problemi; per ultima, ma non di sicuro come importanza, alla Calliari, mi è stata molto vicina, dimostrando un'interessamento quasi materno nei miei confronti. Alla Katia che mi è sempre stata vicina e mi ha aiutato nei momenti di difficoltà.

Ringrazio di cuore tutto il team con il quale sono venuta a collaborare, persone molto competenti, umane e dalle quali ho imparato veramente molto.

La dedico a tutti i miei tesisti che mi hanno dato la possibilità di imparare e di crescere.

La dedico alla mia famiglia, che è ancora sconvolta dall'altra.

Con l'augurio per me stessa che costituisca la base per un futuro radioso , pieno di soddisfazioni e di tranquillità.