

Solubilizzazione isoterma della fase sigma in un acciaio superduplex UNS S32760

P. Ferro, F. Bonollo, A. Fabrizi, G. Timelli, G. Mazzacavallo

In questo lavoro si riportano i risultati delle prove di solubilizzazione isoterma della fase sigma eseguite su un acciaio inossidabile superduplex UNS S32760. Il materiale base è stato dapprima sottoposto a trattamenti isotermi a 1173 K e poi solubilizzato a 1323 K e a 1353 K. La cinetica di solubilizzazione è stata valutata prelevando i campioni dal forno a diversi intervalli di tempo e misurando la percentuale rimanente di precipitato mediante analisi di immagine. I risultati, riportati in termini di curve, mostrano, per le diverse temperature di trattamento, la variazione di fase sigma in funzione del tempo e della percentuale iniziale di precipitato. Infine, è stato sviluppato un modello semiempirico che descrive con buona accuratezza i dati sperimentali.

Parole chiave: acciaio inox, intermetallici, trasformazioni di fase, trattamenti termici, processi termomeccanici, diffrazione, metallurgia fisica, modellazione, controllo processi, qualità

INTRODUZIONE

La fase sigma è un composto intermetallico ricco in cromo e molibdeno, che si può formare durante la permanenza dell'acciaio inossidabile a temperature comprese fra 923 e 1223 K, o durante un raffreddamento da elevate temperature, o ancora nella zona termicamente alterata dei giunti saldati.

È noto che la fase sigma ha effetti negativi sulle proprietà meccaniche e di resistenza a corrosione degli acciai inossidabili duplex e superduplex (DSS & SDSS) [1,2]. Poiché i precipitati non dissolti e le disomogeneità chimiche nella matrice durante il trattamento di solubilizzazione hanno un grosso impatto sulla cinetica di precipitazione durante il raffreddamento, il trattamento di solubilizzazione degli acciai inossidabili richiede una certa cura e attenzione. Nonostante ciò, la letteratura scientifica si è concentrata molto sullo studio della cinetica di precipitazione delle fasi secondarie [2-8] trascurando l'ottimizzazione del trattamento di solubilizzazione.

Un recente lavoro su questo argomento è stato condotto da Wong et al. [9] i quali, analizzando la cinetica di dissoluzione della fase sigma negli acciai DSS mediante analisi termica, hanno osservato una forte dipendenza della temperatura di inizio trasformazione dal trattamento isoterma iniziale.

Tale temperatura aumentava al crescere della temperatura e del tempo di trattamento isoterma, e quindi, in ultima analisi, dalla distribuzione e dalla morfologia della fase sigma iniziale. Riguardo la modellazione del trattamento di solubilizzazione [10-15], un interessante lavoro è stato condotto da Wang et al. [16] i quali hanno simulato l'effetto della distribuzione iniziale delle dimensioni del precipitato sulla sua successiva dissoluzione. In particolare tale studio si è concentrato sulla cinetica di dissoluzione delle particelle γ' nelle leghe binarie Ni-Al ottenendo una relazione esponenziale tra la diminuzione della frazione di fase γ' e il tempo di trattamento. La relazione ottenuta numericamente da Wang et al. [16] presenta molte analogie con l'equazione di Avrami [7-16].

In questo lavoro si riportano i risultati di prove di solubilizzazione isoterma della fase sigma eseguite su un acciaio inossidabile superduplex UNS S32760, sia a 1323 K che a 1353 K; è stato quindi sviluppato un modello semiempirico di dissoluzione della fase sigma i cui parametri sono stati ottenuti sperimentalmente. I risultati analitici si sono rivelati in buon accordo con quelli sperimentali.

MODELLO SEMIEMPIRICO

L'equazione di Avrami, comunemente utilizzata per descrivere le trasformazioni isoterme allo stato solido è data dalla seguente espressione:

$$f_{ij} = f_j^e [1 - \exp(-k_{ij} t^{n_{ij}})] \quad (1)$$

P. Ferro, F. Bonollo, A. Fabrizi,
G. Timelli, G. Mazzacavallo

Università di Padova

Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriali
Str.lla S. Nicola, 3 - 36100 Vicenza

dove f_{ji} è la frazione di volume della fase j trasformata al tempo t , f_j^e è la frazione di equilibrio della fase j alla temperatura T , k_{ji} e n_{ji} sono costanti della reazione di precipitazione i - j .

L'equazione di dissoluzione ottenuta per via numerica da Wang et al. (valida per temperature superiori alla T_{solvus}) [16] è espressa come:

$$f_{ji} = f_j^i \exp(-k_{ji} t^{n_{ji}}) \quad (2)$$

dove f_{ji} è la frazione di volume della fase j non ancora trasformata al tempo t , f_j^i è la frazione di volume iniziale della fase j e k_{ji} e n_{ji} sono costanti della reazione di dissoluzione j - i .

Comparando ora le equazioni (1) e (2), è facile verificare che le due derivate temporali, df_{ij}/dt e df_{ji}/dt , hanno analoga formulazione matematica, anche se per ragioni cinetiche differiscono per i valori assunti dalle costanti ($k_{ji} \neq k_{ij}$ e $n_{ji} \neq n_{ij}$). Infine, considerando la derivata dell'equazione (2):

$$\frac{d(f_{ji} / f_j^i)}{dt} = \frac{dy}{dt} = -k_{ji} n_{ji} y t^{n_{ji}-1} \quad (3)$$

si trova che la velocità di dissoluzione al tempo t (dy/dt) dipende dalla frazione di volume della fase j non ancora trasformata al tempo t .

Come osservato da Lee e Kim [17,18] nella descrizione dell'equazione di Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov [19], la frazione di fase (y) non disciolta (Eq. (3)) presuppone un fattore di interazione ('impingement factor') pari a 1 che viene utilizzato per correggere alcuni effetti come l'interazione fra le distribuzioni di soluto di particelle non disciolte e molto vicine fra loro o l'influenza della distribuzione della dimensione dei precipitati (le particelle piccole favoriscono la crescita di quelle più grandi per effetto 'Gibbs-Thompson', riducendo la velocità di dissoluzione di queste ultime). Utilizzando la procedura di Lee e Kim, applicata in questo lavoro al processo di dissoluzione, l'equazione (3) viene generalizzata mediante un fattore di interazione pari a y^{c+1} :

$$\frac{dy}{dt} = -k_{ji} n_{ji} y^{c+1} t^{n_{ji}-1} \quad (4)$$

Integrando l'Eq. (4) si ottiene la seguente equazione di dissoluzione:

$$y = \begin{cases} (1 + ct^n)^{-1/c} & \text{for } c \neq 0 \\ \exp(-kt^n) & \text{for } c = 0 \end{cases} \quad (5)$$

Il parametro k può essere interpretato come una costante della velocità di reazione.

APPLICAZIONE DEL MODELLO E DISCUSSIONE

Materiale e metodo

Il materiale analizzato, la cui composizione chimica è riportata in Tabella 1, è un acciaio superduplex UNS S32760. Allo stato di fornitura (solubilizzazione a 1363 K per 1h) esso presentava un buon bilanciamento delle fasi primarie (austenite/ferrite- δ = 49/51) e non vi era presenza di fasi secondarie (Fig. 1).

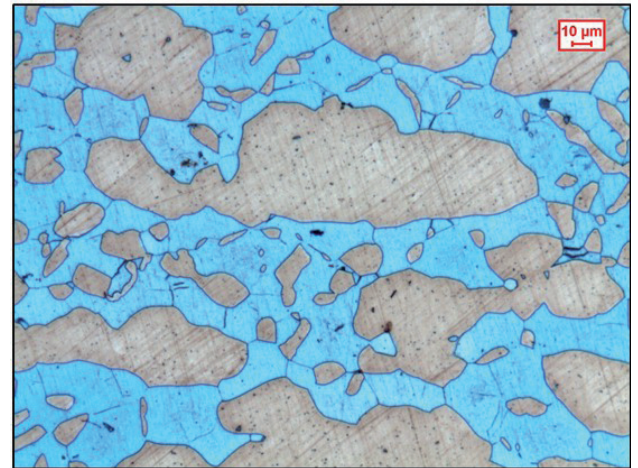


Fig. 1 - Microstruttura del materiale base UNS S32760 allo stato di fornitura.

Fig. 1 - Microstructure of the as-received SDSS UNS S32760

Le temperature e i tempi relativi ai trattamenti di precipitazione isoterma della fase sigma (e successive solubilizzazioni) sono stati scelti in base alle curve TTT dell'acciaio calcolate in un precedente lavoro [8] e riportate in Fig. 2.

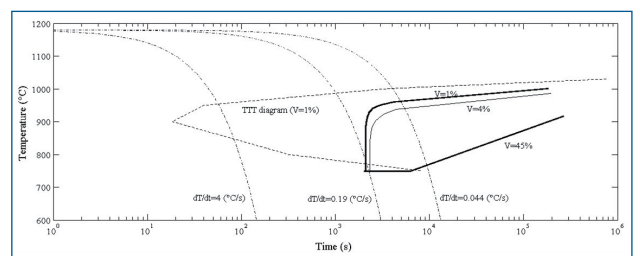


Fig. 2 - Curve TTT e CCT relative alla precipitazione di fase sigma dell'acciaio analizzato [8].

Fig. 2 - TTT and CCT curves of sigma phase precipitation of the analysed steel [8]

Al fine di ottenere diverse morfologie e percentuali iniziali di fase sigma, l'acciaio è stato sottoposto a trattamenti isotermi a 1173 K per differenti intervalli temporali: 12, 840 e 9900 minuti. I campioni così ottenuti sono stati poi solubilizzati a 1323 K e a 1353 K, variando i tempi di permanenza in forno e calcolando per ciascun intervallo

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	W	N	Fe
0.0138	0.339	0.678	0.0109	<0.0007	26.5	3.6	7	0.555	0.585	0.332	bal.

Tab. 1 – Composizione chimica dell'acciaio inossidabile superduplex analizzato (%pond)

Tab. 1 – Chemical composition of the SDSS analysed, (wt.%)

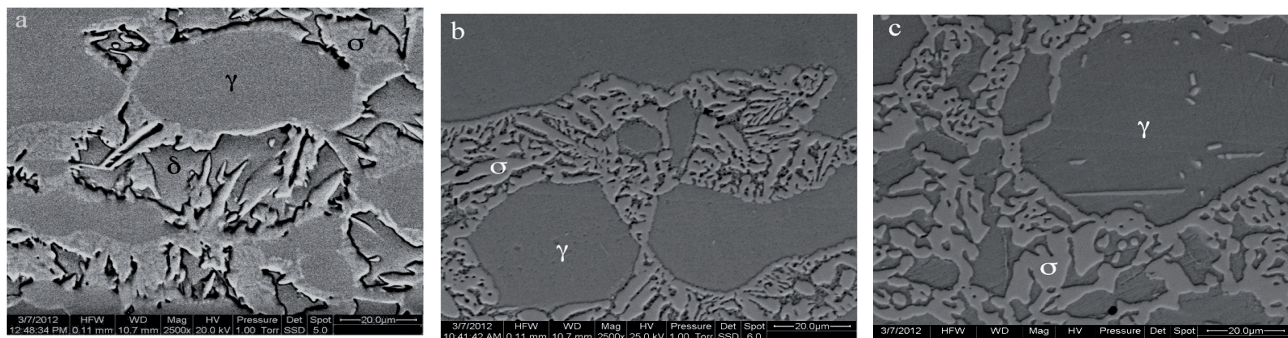


Fig. 3 – Microstrutture della lega dopo trattamento isoterma ($T = 1173\text{ K}$). a) tempo di permanenza = 12 min.; b) tempo di permanenza = 840 min; c) tempo di permanenza = 9900 min.

Fig. 3 – Microstructures of the alloy after isothermal annealing ($T = 1173\text{ K}$): a) holding time = 12 min; b) holding time = 840 min; c) holding time = 9900 min

di tempo la percentuale di fase sigma rimanente, così da ottenere una curva sperimentale di variazione della percentuale di precipitato in funzione del tempo.

Il contenuto di fase sigma è stato evidenziato mediante attacco elettrolitico (50g KOH, 100 ml H₂O) e calcolato mediante analisi d'immagine; il valore ottenuto è la media delle rilevazioni eseguite su 15 differenti campi. I campioni sottoposti a trattamento termico di solubilizzazione avevano la forma di piccole barre (15×10×7 mm³) per facilitare un rapido riscaldamento alla temperatura di solubilizzazione. Al fine di valutare il tempo necessario al raggiungimento della temperatura di solubilizzazione, è stata misurata, mediante termocoppia posizionata a cuore del campione, la rampa di salita della temperatura nel tempo. I tempi di permanenza sono quindi stati depurati della parte relativa al transitorio di riscaldamento. Infine sono state effettuate indagini microstrutturali sia al microscopio elettronico a scansione (ESEM, QUANTA 400 della FEI con microanalisi EDAX) che a trasmissione (TEM, JEM 2000 EX II della JEOL).

Risultati e discussione

La Figura 3 mostra le microstrutture della lega dopo i trattamenti isoterma, mentre in Tabella 2 sono riassunti i risultati relativi alla dimensione media del precipitato. Le frazioni di fase sigma misurate sono 15, 38 e 42% corrispondenti ai tempi di trattamento rispettivamente di 12, 840 e 9900 min. Si noti che valori molto simili sono stati ottenuti sia su acciai duplex che superduplex da Ahn and Kang [20], Magnabosco [21] e Nilsson et al. [5]. In questi lavori si osserva come le percentuali di fase sigma misurate sperimentalmente si discostino dalle percentuali di equilibrio calcolate mediante codici di simulazione termodinamica. Dopo il trattamento di 840 min, la fase ferritica era presente in tracce mentre la sua completa

Tempo di trattamento isoterma	Dimensione della fase sigma (μm)
12 min	3.4
840 min	6.6
9900 min	10.6

Tab. 2 – Dimensione della fase sigma in funzione del tempo di trattamento

Tab. 2 – Size of σ phase in the samples at various ageing conditions

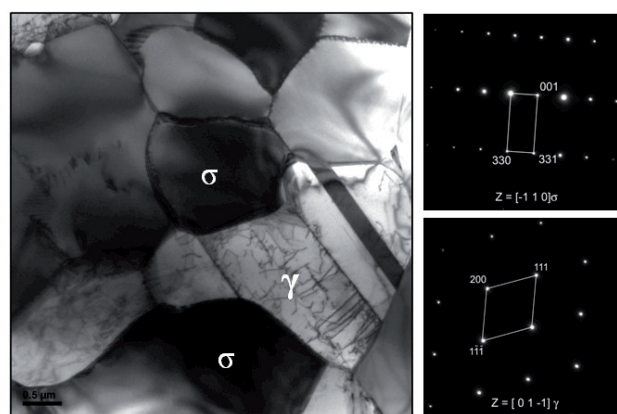


Fig. 4 – Micrografia TEM del campione trattato a 1173 K per 840 min: sono indicate le fasi σ e γ con i relativi pattern di diffrazione elettronica (SAED).

Fig. 4 – TEM micrograph showing sigma phase and austenite for the sample aged at 1173 K for 840 min

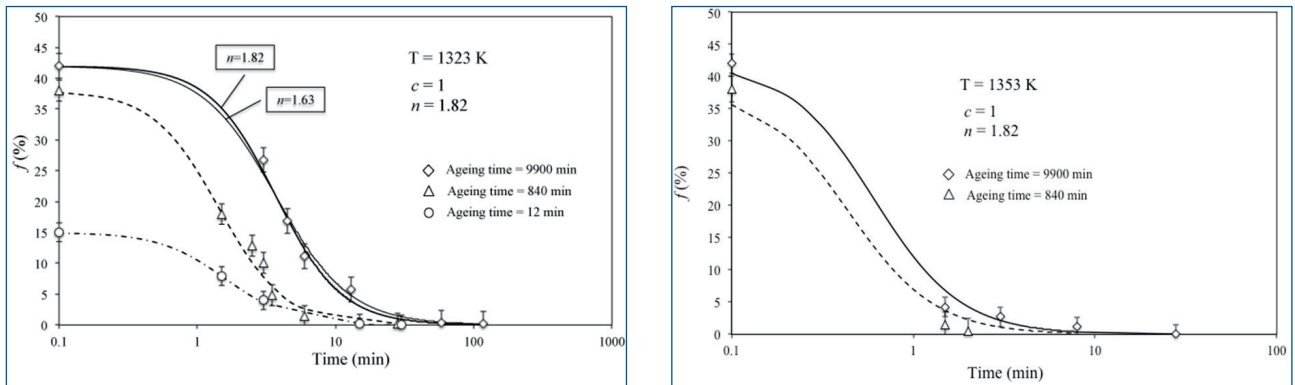


Fig. 5 – Evoluzione temporale della frazione di fase sigma (f) in funzione sia della temperatura di solubilizzazione, sia del trattamento isoterma iniziale. a) T = 1323 K; b) T = 1353 K. I simboli si riferiscono ai dati sperimentali, mentre le curve sono state ricavate utilizzando l'Eq. (5).

Fig. 5 - Temporal evolution of σ phase volume fraction (f) as function of both solution heat treatment temperature (T) and initial ageing condition; a) T = 1323 K; b) T = 1353 K. The discrete symbols are from experiments and the lines are from Eq. (5)

Temperatura di solubilizzazione (K)	Tempo di trattamento (min)	c	k (min ⁻¹)	n	\bar{n}
1323	12	1	0.4308	1.8135	1.8206
	840		0.5188	1.8428	
	9900		0.1195	1.6305	
1353	840	1	4.4421	2.2735	
	9900		2.4773	1.5428	

Tab. 3 – Parametri del modello semiempirico (Eq. (5))

Tab. 3 - Isothermal kinetic parameters of the semi-empirical model (Eq. (5))

decomposizione è stata raggiunta solo nel campione trattato a 1173 K per 9900 min.

Dalla Fig. 3 e dalla Tabella 2 si osserva un aumento della dimensione dei precipitati di fase sigma durante il trattamento a 1173 K. Inoltre dopo lunghi tempi di trattamento (9900 min) compare una fase sigma di tipo intragranulare.

In Fig. 4a viene riportata una micrografia TEM del campione trattato isotermicamente per 840 min con indicate le fasi σ e γ ; in particolare, grazie all'indicizzazione dei pattern di diffrazione elettronica (SAED) e all'acquisizione di micrografie ad alti ingrandimenti, è stato possibile identificare i grani di fase sigma nei campioni trattati isotermicamente.

La Fig. 5 mostra il confronto fra i risultati analitici e sperimentali relativi alla variazione di fase sigma durante la solubilizzazione, mentre in Tabella 3 sono riassunti i parametri del modello ottenuti mediante calibrazione con i dati sperimentali.

Una buona correlazione fra i risultati analitici e sperimentali è stata ottenuta con l'esponente c pari a 1. Ciò significa che la dissoluzione della fase sigma nell'acciaio analizzato è caratterizzata da un elevato fattore di interazione. Si osservi che mentre l'esponente n dipende dalle condizioni iniziali del trattamento isoterma (ed è poco influenzato dalla

temperatura), il parametro k dipende sia dalla temperatura di solubilizzazione che dalle condizioni iniziali del trattamento. Inoltre le piccole variazioni dell'esponente n con il tempo di trattamento non modificano sostanzialmente l'andamento della curva $f \cdot \ln t$ (Fig. 5a). È quindi possibile utilizzare il valore medio di n (Tab. 3), indipendente dalla temperatura di solubilizzazione e dal tempo di trattamento isoterma, senza compromettere i risultati ottenuti. Al contrario, la variazione del parametro k con la temperatura e il tempo di trattamento modifica in modo significativo la posizione delle curve $f \cdot \ln t$. Per una prefissata temperatura di solubilizzazione, il parametro k varia notevolmente quando il tempo di trattamento isoterma passa da 840 min a 9900 min (Tab. 3). Come osservato in precedenza, tale variazione del tempo di trattamento ha influenza soprattutto sulla dimensione (e non sulla frazione in volume) della fase sigma e sulla comparsa della fase sigma di tipo intragranulare. Considerando che la dissoluzione della fase sigma è correlata alla nucleazione della ferrite delta all'interfaccia σ/γ ed è coadiuvata dalla diffusione di Cr e Mo a bordo grano σ/γ , si ipotizza che l'influenza del tempo di trattamento isoterma sulla costante cinetica k del processo di dissoluzione derivi sia da un ingrossamento della fase sigma con diminuzione della superficie di interfaccia σ/γ , sia dalla comparsa di fase sigma intragranulare, la cui dissoluzione prevede un

meccanismo di diffusione atomica in volume anziché a bordo grano.

CONCLUSIONI

In questo lavoro è stata studiata la cinetica di dissoluzione della fase sigma nell'acciaio superduplex UNS S32760. È stato inoltre sviluppato un modello semiempirico che descrive tale cinetica in funzione del tempo di trattamento e della frazione di volume di fase sigma iniziale. Differenti condizioni iniziali (frazione in volume di fase sigma, morfologia e composizione chimica) sono state ottenute variando il tempo di trattamento isoterma. Durante il trattamento a 1173 K la ferrite si decompone in austenite e fase sigma, la cui dimensione tende ad aumentare una volta raggiunta la frazione di equilibrio. Dopo lunghi tempi di trattamento isoterma, compare una fase sigma di tipo intragranulare. La successiva ri-dissoluzione della fase sigma dipende fortemente dalla temperatura di solubilizzazione e dalle condizioni iniziali. Un buon accordo è stato osservato fra i risultati del modello proposto e i dati sperimentali, utilizzando un esponente di interazione c ed un esponente n pari rispettivamente a 1 e 1.82.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia l'azienda Forgerossi S.p.a. di Arsiero (VI) per la fornitura del materiale oggetto dello studio.

RIFERIMENTI

- [1] F. Bonollo, A. Tiziani, and P. Ferro: in Duplex Stainless Steels, 1st ed., Iris Alvarez-Armas and Susanne Degallaix-Moreuil, eds., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, Wiley, Oxford, England, 2009:141-55.
- [2] T.H. Chen, K.L. Weng, and J.R. Yang: Mater. Sci. Eng. A, 2002;338:259.
- [3] R. Cervo, P. Ferro, and A. Tiziani: J. Mater. Sci., 2010; 45: 4369
- [4] R. Cervo, P. Ferro, A. Tiziani, and F. Zucchi: J. Mater. Sci., 2010;45:4378
- [5] J.-O. Nilsson, P. Kangas, T. Karlsson, and A. Wilson, Metall. Mater. Trans. A, 2000; 31A: 35
- [6] A. Wilson and J.-O. Nilsson, Scand. J. Metall., 1996;25:178
- [7] P. Ferro, F. Bonollo, Metall and Mat Trans A, 2012;43:1109
- [8] P. Ferro, F. Bonollo, G. Timelli, Metallurgia Italiana. 2012;5:7
- [9] K.W. Wong, C.H. Shek, W. Zhang, J.K.L. Lai, Materials Letters, 2008;62: 3991
- [10] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger. Conduction of heat in solids. 2nd ed Oxford: Oxford University press; 1959
- [11] G. Thomas, M.J. Whelan, Philos Mag 1961;6:1103
- [12] M.J. Whelan Met Sci J 1969;3:95
- [13] L.C. Brown J Appl Phys 1976;47:449
- [14] F.J. Vermolen, K. Vуйk, S. van der Zwaag Mater Sci Eng A 1998;254:13
- [15] F.J. Vermolen, E. Javierre, C. Vуйk, L. Zhao S. van der Zwaag Comput Mater Sci 2007;39:767
- [16] G. Wang, D.S. Xu, N. Ma, N. Zhou, E.J. Payton, R. Yang, M.J. Mills, Y. Wang Acta Materialia 2009;57:316
- [17] Lee ES, Kim Y.G. Acta Metall Mater 1990;38:1669.
- [18] Lee ES, Kim Y.G. Acta Metall Mater 1990;38:1677.
- [19] Johnson W.A. and Mehl R.F. Trans. Am. Inst. Min. Engrs 1939;135:415
- [20] Ahn Y.S. and Kang J.P. Mat. Sci. Tech. 2000;16:382
- [21] Magnabosco R. Materials Research 2009;12:321

Isothermal dissolution kinetics of σ phase in a superduplex stainless steel UNS S32760

Keywords: Solution heat treatment - Semi-empirical models - Sigma Phase - Superduplex Stainless Steels

The σ phase is a Cr- and Mo-rich intermetallic, which can arise after relatively long holding times at temperatures ranging from 923 K to 1223 K as well as after cooling from high temperatures or in the heat-affected zone produced by welding.

In duplex and superduplex stainless steels (DSS & SDSS), this phase is known to dramatically decrease toughness and corrosion resistance of the alloy [1,2]. However, while the kinetics of σ phase precipitation is widely studied in literature [2-5], and different models have been developed to foresee its formation according to the material composition and cooling rates [6-8], much less attention has been paid to its dissolution kinetics during a solution heat-treatment.

In this paper, the kinetics of σ phase dissolution in a SDSS (UNS S32760) was studied both at 1323 K and 1353 K and the main results obtained are summarised as follows:

1. By using the Avrami and Wang et al. [16] models, the dissolution rate was observed to have the same expression of the precipitation rate (Eq. (3)).
2. A semi-empirical dissolution model was proposed in which the Wang et al. equation was generalized by an impingement factor of the form y^{c+1} (Eq. (5)).
3. The dissolution kinetics of σ phase in the analysed SDSS is well described by the proposed model with the impingement exponent c and exponent n equal to 1 and 1.82, respectively (Fig. 5). While the n exponent was found to depend on prior ageing conditions and nearly temperature independent, the k parameter was found to depend both on temperature and prior ageing conditions (Tab 3).

Since any undissolved precipitates and unremoved chemical non-uniformities in the parent phase during homogenization greatly affect the precipitation process upon cooling, the results obtained in this work can be very useful both for the optimisation of the solution heat treatment parameters and for the heat-treatment numerical simulation models.