

# A $\sigma$ -fázis és az austenit orientációs kapcsolatának vizsgálata duplex acélokban

Szabó Péter János, Berecz Tibor

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem  
Anyagtudomány és Technológia Tanszék  
Budapest, Goldmann Gy. tér 3.

*A duplex acélok a saválló acélok családjának rendkívül érdekes tagjai. Nevüket kettős, austenitet és ferritet egyaránt nagy mennyiségben tartalmazó szövetszerkezetükről kapták. Ez a szerkezet a magas ötvözőtartalomnak és az alacsony karbon tartalomnak köszönhető. A számtalan ötvözőelem hatására a duplex acélokban több fázisátalakulási és kiválási folyamat megy végbe a különböző hőkezelések során.*

*Az EBSD (Electron Back Scatter Diffraction, visszaszórt elektrondiffrakció) egy olyan finomszerkezet-vizsgáló módszer, amelynek segítségével az egyedi szemcseorientációk határozhatók meg egy tömbi minta felszínközeli rétegeiben a pásztázó elektronmikroszkópban. A módszer nagy előnye, hogy egy mérési pont orientációját rendkívül gyorsan képes megállapítani, így rövid idő alatt igen nagy mennyiségű adat áll a kiértékelő rendelkezésére. Ezekből az adatokból a szemcseorientáción kívül több egyéb anyagtulajdonság, pl. szemcsenagyság és -alak, szemcsehatárok tulajdonságai számíthatók.*

*Az ismertetésre kerülő vizsgálatok során SAF-2704 típusú szuperduplex acélokat izotermikusan hőkezeltünk, és a keletkezett fázisok orientációját vizsgáltuk EBSD segítségével.*

## Bevezetés

A duplex acélok erősen ötvözött korrózióálló acélok. Nevük arra utal, hogy zömében két fázis alkotja az acél szövetszerkezetét: a ferrit ( $\alpha$ ) és az austenit ( $\gamma$ ). Ennek az a jelentősége, hogy kihasználják mindkettő előnyét: a ferrit javítja a korrózióállóságot (főleg a feszültség-, pitting- és réskorrózióval szemben), az austenit pedig biztosítja a szívósságot, alakíthatóságot és hegeszthetőséget [1]. A kívánt austenit/ferrit arány korunk kohászati eljárásaival különösebb gond nélkül biztosítható mind az alapanyagok, mind az előgyártmányok tekintetében.

Napjainkra jelentősen megnőtt a duplex acél-típusok száma és kialakult a felhasználási terület is, ahol előnyben részesítik más acéltípusokkal szemben. Ezek közül néhány: tengervíz hatásának kitett szerkezetek, mint hidak, tengeri kőolaj és földgázkitermelő tornyok, tankerek, valamint az energetika, papír-, petrokémiai, gyógyszer- és vegyipar berendezéseinek anyagai.

Általánosan jellemző ezekre az acélokra, hogy az ötvözők mértékének növelésével egyre nagyobb valószínűséggel jönnek létre különböző kiválások – a karbon mennyiségének csökkentése ezért is szükséges. A Cr-ötvözés célja a korrózióállóság javítása, a Ni-tartalom pedig növeli a szívósságot. A N szerepe a lyukkorrózióval szembeni ellenálló képesség javítása és a szilárdság növelése. E három ötvözőt minden duplex acél tartalmazza.

Meglehetősen gyakori még a Mo-nel való ötvözés, ám a W- és Cu-ötvözés inkább régióktól és metallurgiai szemlélettől függ. A W és a Mo hatása, hogy növeli az acél ellenálló képességét a lokális korrózióval szemben; a W szerepe ebben, hogy egy tömör  $WO_3$  védőréteget hoz létre a felületen. Kutatásokat folytatnak olyan irányban is, hogy a Mo egy részét W-mal helyettesítik, illetve azt vizsgálják, hogy milyen hatással van a W a  $\gamma/\alpha$  fázisstabilitásra és más intermetallikus fázisok kiválásának kinetikájára [8, 9].

A nagy mennyiségű ötvöző hatására többféle intermetallikus kiválás illetve fázisátalakulás jön létre ezekben az acéloknak hőkezelés vagy hőhatás (pl. hegesztés) során. A legfontosabb precipitátumok a  $\sigma$ ,  $\chi$ ,  $Cr_2N$ ,  $M_{23}C_6$  és  $\alpha'$  fázisok (ez utóbbi felelős a  $475^\circ C$ -on tapasztalható ridegedésért). Ezeknek a fázisoknak a létrejötte leggyakrabban a ferrithez köthető, hiszen a ferrites tartományokban gyorsabbak a diffúziós folyamatok, mint az austenitben [6]. A fenti kiválási folyamatok általában a  $400$  és  $600^\circ C$  közötti hőmérséklet-tartományban játszódnak le.

$600$  és  $900^\circ C$  között (megfelelő inkubációs idő eltelte után) megkezdődik a ferrit bomlása, melynek eredményeképpen szekunder austenit és  $\sigma$ -fázis jön létre ( $\delta \rightarrow \gamma_2 + \sigma$ ) [10]. A  $\sigma$ -fázis kialakulásának a legnagyobb esélye azokon a ferrit-austenit határokon van, amelyek orientációkülönbsége a legjobban eltér a legkisebb energiájúnak tekinthető Kurdjumov-Sachs [12] összefüggéstől [13]. Elősegíti a  $\sigma$ -fázis kialakulását a ferrit-austenit határon létrejövő  $M_{23}C_6$  típusú karbidok kiválása [14].

A kiválási mechanizmus jobb megismerése érdekében szükséges az alapmátrix és a kiválás közötti kristálytani orientációs kapcsolat meghatározása. *Nenno és szerzőtársai* [11] már 1962-ben tisztán kristálytani megfontolások alapján javasolták a következő összefüggést:

$$(111)_\gamma \parallel (001)_\sigma \text{ és } [\bar{1}01]_\gamma \parallel [110]_\sigma$$

ill. az ezzel gyakorlatilag egyenértékű

$$(111)_\gamma \parallel (001)_\sigma \text{ és } [0\bar{1}\bar{1}]_\gamma \parallel [140]_\sigma$$

A két orientációs kapcsolat között az eltérés kisebb, mint  $1$  fok.

A gyakorlat során fellépő hőhatások azonban nem mindig teszik lehetővé a legkedvezőbb orientációs kapcsolat kialakulását. *Chen és Yang* [4] mérései szerint az 1020 és 1080 °C-on végzett lágyítás, majd az azt követő lassú hűtés (0,1 °C/s) hatására az ausztenit és a  $\sigma$ -fázis között a Nenno-féle kapcsolattól eltérő orientációs viszony alakul ki, melynek mértéke 10 és 12 fok között változik.

Ebben a cikkben a  $\sigma$ -fázis és az ausztenit közötti orientációs kapcsolat egy lehetséges vizsgálati módszerét ismertetjük.

### Mintaelőkészítés

A vizsgálataink során alkalmazott SAF 2704 típusú acél kémiai összetételét az 1. táblázat tartalmazza.

C [wt%]	Cr [wt%]	Ni [wt%]	Mo [wt%]	W [wt%]	Cu [wt%]	N [wt%]	Fe
max. 0,03	22-25	4-7	0-4	0-2	0-1,5	0,1-0,35	bal.

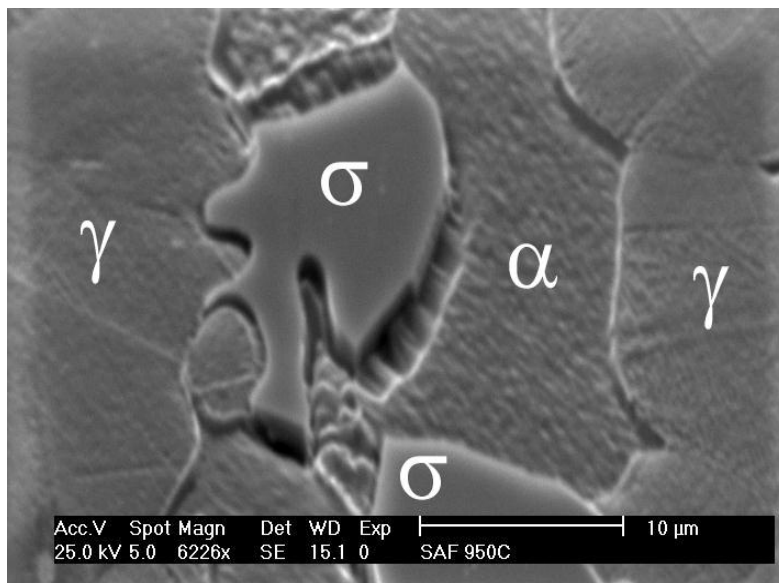
**1. táblázat**

Az SAF 2704 típusú duplex acél kémiai összetétele [1]

Kísérleteinkben arra voltunk kíváncsiak, hogy hogyan befolyásolja az ausztenit és a keletkezett  $\sigma$ -fázis orientációs kapcsolatát a hőkezelési paraméterek megváltoztatása. E célból a mintákat 900°C-on hőkezeltük, rendre 100, 200, 500 és 1000. Ezt követően a próbatestekből csiszolatot készítettünk, amelyet hagyományos metallográfiai módszerekkel csiszoltunk és políroztunk. Az EBSD-vizsgálatokhoz a végső polírozást egy rendkívül finom szemcséjű (0,02  $\mu$ m) kolloid szilikával végeztük kb. 20 percig, hogy a kimunkálás során létrejött Beilby-réteget eltávolítsuk.

### Vizsgálati módszer

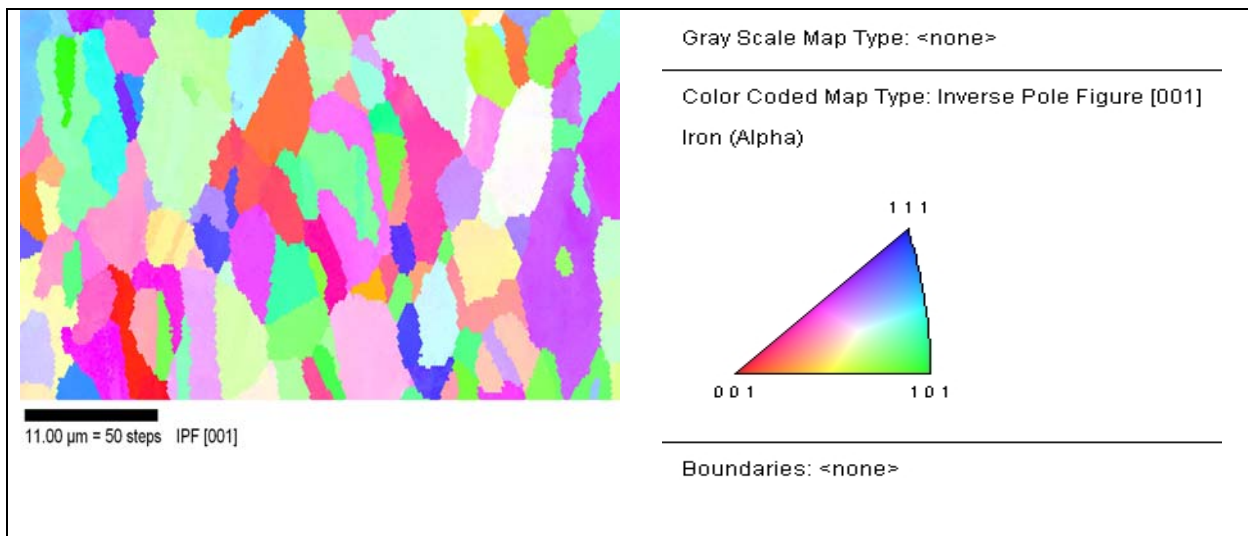
A mintákat ezt követően pásztázó elektronmikroszkópos és visszaszórt elektrondiffrakciós (EBSD) vizsgálatoknak vetettük alá. Az 1. ábrán az anyag szövetszerkezete látható, megjelölve rajta az ausztenit- ( $\gamma$ -), ferrit- ( $\alpha$ -) és  $\sigma$ -fázisokat.



1. ábra

A vizsgált minta szövetszerkezete (pásztázó elektronmikroszkópos felvétel)

Az austenit és a  $\sigma$ -fázis közötti orientációs kapcsolatot EBSD (Electron Back Scattering Diffraction, visszaszórt elektrondiffrakció) technikával vizsgáltuk. Ennél a módszernél a 70 fokban megdőntött mintára elektronsugarat bocsátunk, amely a minta felszíne alatt rugalmatlanul szóródik. Ezek a szórt elektronok a Bragg-egyenletnek megfelelően diffrakciót szenvednek a minta megfelelő kristálysíkjain. A szórt elektronok két kúppalást mentén hagyják el a minta felszínét (a  $hkl$  és a  $-h-k-l$  síkseregnek megfelelően). E kúppalástok és egy alkalmasan elhelyezett fluoreszcens ernyő metszésvonalai adják az ún. *Kikuchi-vonalakat*. Megfelelő detektálás után egy feldolgozó szoftver a Kikuchi-vonalak alapján meghatározza a vizsgált pont kristálytani orientációját. Az EBSD-technika előnye, hogy a számítás és kiértékelés nagyon nagy sebességgel történik: több, mint 10 pontról kapunk eredményt egy másodperc alatt. Ennélfogva a módszer alkalmas különböző orientációs térképek készítésére, hiszen egy 30.000 pontból álló térkép összeállítása sem tart egy óránál tovább. Egy ilyen orientációs térképet mutat a 2. ábra, ahol az egyes pontok orientációját a pólusábra alapháromszögének színskódolásával adtuk meg.



2. ábra

Inverz pólusábra térkép szinkódolással

Az EBSD-technikával számtalan könyv és cikk foglalkozik ([2],[3]).

## Eredmények

A vizsgálatok során az EBSD segítségével meghatároztuk az austenit és a  $\sigma$ -fázis közötti orientációs kapcsolatot. Minden próbatesten legalább öt fázishatárt vizsgáltunk, minden fázishatár esetében legalább tíz mérési pont átlagából határoztuk meg az orientációs kapcsolatot. Az irodalom szerint [4] az energetikailag legkedvezőbb orientációs kapcsolatot a *Nenno-féle* kapcsolat adja meg:

$$(111)_{\gamma} \parallel (001)_{\sigma} \text{ és } [\bar{1}01]_{\gamma} \parallel [110]_{\sigma}$$

A felületen középpontos köbös austenitnek 24, a tetragonális  $\sigma$ -fázisnak 8 szimmetrikus helyzete van [5], [7]. Ez azt jelenti, hogy az általánosságban megfogalmazott Nenno-féle összefüggés  $24 \times 8$ , azaz 192 azonos helyzetben állhat fenn.

Tekintettel arra, hogy az EBSD az orientációt mátrix formájában adja meg, szükséges volt a Nenno-féle összefüggés mátrixos felírása.

Elsőként figyelembe kell venni a két kristályrendszer közötti különbséget. Ez a deformációs mátrixszal fejezhető ki, amelynek átlójában a két rendszer rácsállandóinak hányadosa található:

$$\underline{D} = \begin{bmatrix} \eta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \eta_1 & 0 \\ 0 & 0 & \eta_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{a_\sigma}{a_\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{b_\sigma}{b_\gamma} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{c_\sigma}{c_\gamma} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2,441667 & 0 & 0 \\ 0 & 2,441667 & 0 \\ 0 & 0 & 1,261111 \end{bmatrix};$$

A rácsállandók számszerű értékeit a 2. táblázat tartalmazza.

Fázis	Rácsállandó (pm)			Összetétel (%)			Rácstípus
	a	b	c	Cr	Ni	Mo	
$\gamma$	360	360	360	26,6	9,6	3,3	fkk
$\sigma$	879	879	454	30	4	7	tetragonális

2. táblázat

Az austenit ( $\gamma$ ) és a  $\sigma$ -fázis fontosabb paraméterei [6]

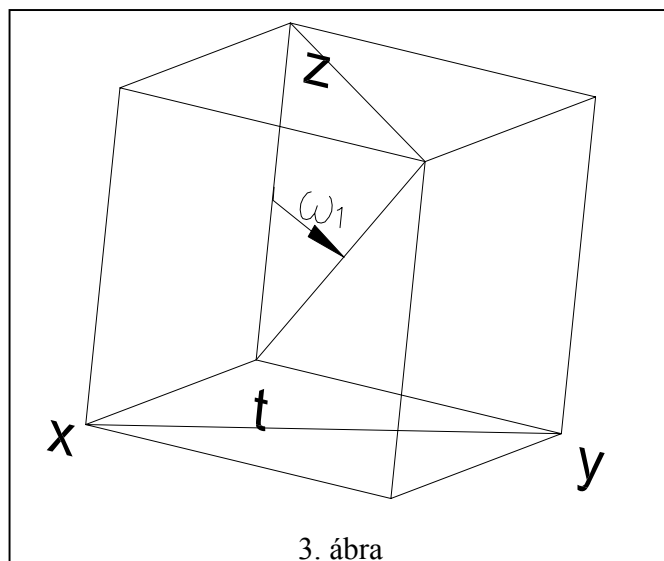
A NENNO-féle összefüggést a deformációs mátrix és a koordináta-transzformációs mátrix adja meg. Ez utóbbi meghatározásának alapja: két azonos helyzetű kockát a NENNO-féle összefüggésnek megfelelő helyzetbe hozunk kétszeri forgatással.

#### Forgatás a lapátló körül

A kockát először a t-vel jelzett lapátló körül forgatjuk el  $\omega_1$  szöggel (3. ábra). Ennek értéke a kocka egyik oldalának és lapátlójának hányadosából:

$$\text{tg } \omega_1 = \frac{a\sqrt{2}}{a}; \text{ amiből: } \omega_1 = 54,74^\circ. \text{ A}$$

forgatási mátrix szögeit a t-tengely (vektorként:  $\underline{t}_I = [-1 \ 1 \ 0]$ ) és a megfelelő



3. ábra

bázisok skaláris szorzataiból:  $\alpha_1=135^\circ$ ,  $\beta_1=45^\circ$ ,  $\gamma_1=90^\circ$  számíthatjuk ki.

Így az elforgatás mátrixa :

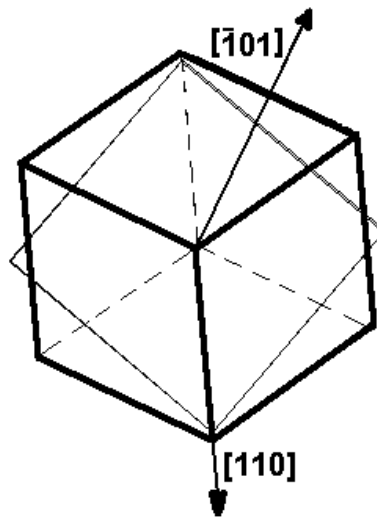
$$R_1 = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\right) & -\frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}}\right) & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}}\right) & \frac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\right) & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{bmatrix}$$

A mátrix ortonormált, mivel:  $\det(R_1)=1$ . A mátrixnál felhasználtuk, hogy a lapátló-testátló

hányadosokra:  $\sin(54,74^\circ) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$  ill.  $\cos(54,74^\circ) = \frac{1}{\sqrt{3}}$ .

#### *Forgatás a testátló körül*

A 4. ábrából kitűnik, hogy a testátló körüli elforgatás szöge:  $\omega_2=210^\circ$  az óramutató járásának megfelelően, mivel egy kocka a testátló irányából nézve hatszögnek látszik és  $[-101]$  irány merőleges a hatszög egyik oldalára, valamint az  $[110]$  irány (az elforgatott kocka lapátlója) egybeesik a hatszög egyik átlójával. A forgatás tengelye a testátló, ami vektorként:  $\underline{t}_2=[1\ 1\ 1]$  alakú. A forgatási mátrixban szereplő szögek pedig:  $\alpha_2=\beta_2=\gamma_2=54,74^\circ$ .



4. ábra

Forgatás a testátló körül

Így a mátrix alakja:

$$\underline{R}_2 = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{3}}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}}\right) & \frac{1}{3} & \frac{1}{\sqrt{3}}\left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \\ \frac{1}{\sqrt{3}}\left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\right) & -\frac{1}{\sqrt{3}}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}}\right) & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{\sqrt{3}}\left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\right) & -\frac{1}{\sqrt{3}}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \end{bmatrix}$$

Az  $\underline{R} = \underline{R}_1 * \underline{R}_2$  szorzat lesz a koordináta-transzformációs mátrix. A Nenzo-összefüggés mátrixa így

$$\underline{N} = \underline{R} * \underline{D}$$

A szimmetriafeltételeket is figyelembe véve a  $\sigma$ -fázis orientációja ( $\underline{M}_\sigma$ ) az austenit orientációjának méréséből és a Nenzo-féle összefüggés felhasználásával:

$$\underline{M}_{\sigma ij} = \underline{S}_{\sigma j}^{-1} \underline{N} \underline{S}_{\gamma i} \underline{M}_\gamma$$

ahol  $\underline{S}_{\gamma i}$  az austenitre,  $\underline{S}_{\sigma j}$  pedig a  $\sigma$ -fázisra vonatkozó szimmetriamátrix.

Ezeket az eredményeket összehasonlítva a mért  $\sigma$ -fázis orientációval azt kaptuk, hogy a valódi orientáció-különbség eltér az ideálistól (3. táblázat), és a hőkezelési idő függvényében tendenciát mutat. Minél hosszabb a hőkezelés időtartama, annál nagyobb az ideálistól való szögeltérés.

Hőkezelés időtartama [s]	200	500	1000	5000
Szögeltérés [fok]	5.7°	6.6°	10.4°	12.6°

3. táblázat

Szögeltérés a Nenzo-féle orientációs összefüggéstől a hőkezelés idejének függvényében. Az orientáció szögének meghatározása  $\pm 0,5^\circ$  pontossággal történt.

## Összefoglalás

A cikkben bemutatott EBSD-módszer segítségével vizsgáltuk a duplex saválló acélban kialakuló  $\sigma$ -fázis és az eredeti austenit közötti kristálytani összefüggést. Levezettük a Nenzo-féle orientációs összefüggés mátrixos alakját, majd az így kapott elméleti orientációs összefüggést összehasonlítottuk mérési eredményeinkkel. Megállapítottuk, hogy a  $\sigma$ -fázis orientációja eltér a Nenzo-féle leírásban szereplőtől, de a hőkezelés időtartamától nem mutat jelentős függést.

## Irodalomjegyzék:



- [1] Bődök Károly: Az ötvözetlen, gyengén és erősen ötvözött szerkezeti acélok korrózióállósága, különös tekintettel azok hegeszthetőségére; Corweld, Budapest, Hungary, 112 p.
- [2] V. Randle: Microtexture Determination and Its Applications.; Bourne Press, Bournemouth, United Kingdom, 1992., 174 p.
- [3] Electron Backscatter Diffraction in Materials Science, ed. A. J. Schwartz, M. Kumar, and B. L. Adams, Kluwer Academic/Plenum Publishers 2000.
- [4] T. H. Chen and J.R. Yang: Mat. Sci. and Eng. A311, 2001, pp. 28-41.
- [5] H. K. D. H. Bhadeshia: Geometry of Crystals, Institute of Metals, 1987.
- [6] R. N. Gunn: Duplex Stainless Steels; Abington Publishing, Cambridge, United Kingdom, 1997., 204 p.
- [7] H. Schumann: Kristálygeometria és a fémek rácstranzformációi. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1985.
- [8] G. Herbsleb, P. Schwaab, Precipitation of intermetallic compounds, nitrides and carbides in AF 22 duplex stainless steel and their influence on corrosion behavior in acids, R.A. Lula, Ed., Duplex Stainless Steels, ASM, Metals Park, Ohio (1983), 15.
- [9] S. B. Kim, K. W. Paik, Y. G. Kim, Effect of Mo Substitution by W on High Temperature Embrittlement Characteristics in Duplex Stainless Steels, Materials Science and Engineering A247 (1998) pp. 67-74.
- [10] J. Dobranszky, P.J. Szabo, T. Berecz, V. Hrotko and M. Portko, Energy-dispersive Spectroscopy and Electron Backscatter Diffraction Analysis of Isothermally Aged SAF 2507 Type Superduplex Stainless Steel, Spectrochimica Acta B59 (2004), pp. 1781-1788
- [11] S. Nenno, M. Tagaya, Z. Nishiyama, Trans. Jpn. Inst. Met. 3 (1962) 82-94.
- [12] G. Kurdjumov, Z. Sachs, Z. Phys. 64, (1930) pp. 325
- [13] Y. S. Sato, H. Kokawa, Preferential Precipitation Site of Sigma Phase in Duplex Stainless Steel Weld Metal, Scripta Mater. 40 (1999) pp. 659-663.
- [14] K. M. Lee, H. S. Cho, D. C. Choi, Effect of Isothermal Treatment of SAF 2205 Duplex Stainless Steel on Migration of  $\delta/\gamma$  Interface Boundary and Growth of Austenite, Journal of Alloys and Compounds 285 (1999) pp. 156-161.