

Studio dell'effetto della riduzione degli elementi interstiziali e stabilizzanti sulle cinetiche di recupero e ricristallizzazione degli acciai inossidabili ferritici e superferritici

F.Ruffini, R.Guerra, D.Sciaboletta, C.Forzanti, C.Rocchi

Una valida alternativa tecnica ed economica all'impiego degli acciai inossidabili austenitici è rappresentata dalla famiglia degli acciai inossidabili ferritici, le cui proprietà di resistenza alla corrosione e di formabilità possono essere notevolmente incrementate riducendo il contenuto di carbonio ed azoto e ricorrendo, in proporzione ad essi, ad elementi stabilizzanti quali titanio e niobio. Il tenore di tali elementi interstiziali può essere opportunamente ridotto attraverso l'impiego di tecnologie di affinazione secondaria quali AOD e VOD. Il presente lavoro ha l'obiettivo di valutare l'influenza del contenuto di elementi interstiziali e stabilizzanti sulle cinetiche di recupero e ricristallizzazione di laminati in acciai inossidabili ferritici stabilizzati a vario tenore di cromo ottenuti da AOD e VOD, al fine di definire le condizioni ottimali di trasformazione e le caratteristiche microstrutturali conseguibili sul prodotto finito. Il lavoro svolto ha consentito di osservare che un elevato contenuto di precipitati fini sfavorisce il recupero, poiché riduce il cammino libero medio delle dislocazioni, mentre la ricristallizzazione è ostacolata dal tenore di niobio libero in matrice.

Parole chiave: acciaio inox, precipitazione, caratterizzazione materiali, metallografia, microscopia elettronica

INTRODUZIONE

Negli ultimi anni l'andamento del mercato degli acciai inossidabili è stato condizionato in modo rilevante dall'aumento del costo delle materie prime quali Ni, Mo, Cu, Zn, Al; in particolare il prezzo del nichel, tipicamente impiegato nella produzione di acciai inossidabili austenitici, ha subito fluttuazioni giornaliere e stagionali, determinando l'innalzamento e la destabilizzazione del costo di tale famiglia di acciai. Tale scenario spinge gli utilizzatori a ricercare acciai inossidabili che abbiano un minor costo rispetto agli austenitici, ma che garantiscano requisiti simili di lavorabilità ed attitudine all'impiego.

In fig. 1 è mostrato l'andamento del prezzo di cromo, nichel e molibdeno nel periodo 2006-2009; si può osservare che mentre il costo del cromo è rimasto pressoché invariato e a livelli bassi, quello degli altri due elementi è stato caratterizzato da una forte variabilità.

In questo contesto assumono particolare importanza gli acciai inossidabili ferritici che, essendo essenzialmente leghe ferro-cromo con tenore di cromo variabile dal 10.5% al 29%, ed eventuale aggiunta di Ti, Nb e/o Mo, hanno un costo di fabbricazione più stabile ed inferiore rispetto agli acciai austenitici [1-3].

Affinché tale famiglia di acciai possa essere proposta come

valida alternativa agli austenitici, devono essere garantite adeguate resistenza alla corrosione e formabilità.

La resistenza alla corrosione localizzata è valutata sinteticamente mediante l'indice PREN (Pitting Resistance Equivalent Number), la cui formula per gli acciai ferritici è la seguente [4]:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3.3 \% \text{Mo}$$

da cui risulta evidente come la resistenza alla corrosione sia funzione crescente del tenore di cromo e molibdeno.

La resistenza alla corrosione può essere compromessa dal fenomeno della sensibilizzazione, consistente nella precipitazione di carburi di cromo a bordo grano e conseguente depauperamento locale di cromo nella matrice adiacente. Il rischio di sensibilizzazione è più rilevante negli acciai inossidabili ferritici rispetto agli acciai austenitici a causa della minor solubilità degli elementi interstiziali [5].

L'ottenimento di adeguate proprietà di resistenza alla corrosione richiede quindi che il tenore di carbonio ed azoto sia il più possibile ridotto in fase di affinazione dell'acciaio, e che tali elementi siano combinati con elementi stabilizzanti quali titanio, niobio, tantalio e zirconio ad essi più affini rispetto al cromo. La riduzione dei tenori di carbonio e azoto è altresì benefica poiché favorisce il miglioramento delle proprietà di formabilità e tenacità [6]. I processi di decarburazione industriali sono rappresentati dall'AOD (Argon Oxygen Decarburization) e dal VOD (Vacuum Oxygen Decarburization); l'impiego dell'affinazione sotto vuoto in alternativa al tradizionale processo AOD, è necessario in presenza di elevati tenori di cromo e di nichel, poiché diviene cinematicamente impraticabile ridurre il contenuto di elementi interstiziali al di sotto di un certo tenore. L'utilizzo del VOD consente inoltre

F.Ruffini, R.Guerra, C.Forzanti

Centro Sviluppo Materiali, Viale B. Brin 219, 05100 Terni (Italia)

D.Sciaboletta, C.Rocchi

ThyssenKrupp Acciai Speciali Terni, Metallurgia
Sviluppo Tecnologico di Processo e di Prodotto
Viale B. Brin 219, 05100 Terni (Italia)

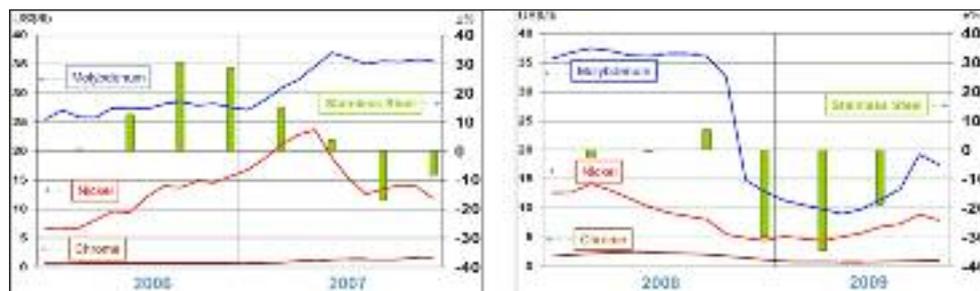


FIG. 1
Andamento del costo di Nichel, Cromo e Molibdeno dal 2006 fino al 2009 [3].

Trend of the cost for Nickel, Chromium and Molybdenum from 2006 to 2009 [3].

Sample ID	C (ppm)	N (ppm)	C+N (ppm)	Cr (%)	Ti (%)	Nb (%)	Ti/C+N	Nb/C+N	Manuf.	Reduc. (%)	thickness (mm)
Sample 1	110	90	200	18	0.16	0.35	8.0	17.5	VOD	40	1
Sample 2	140	130	270	18	0.13	0.36	4.8	13.3	AOD	40	1
Sample 3	160	180	340	18	0.17	0.36	5.0	10.6	AOD	40 80	3 1
Sample 4	80	130	210	12	0.21	≤0.01	10.0	-	AOD	40 80	3 1
Sample 5	90	140	230	24	0.18	0.19	7.8	8.3	VOD	40 80	3 1

TAB. I *Elenco dei campioni analizzati e relativa composizione chimica.*

List of the samples analysed and their chemical composition.

di ottenere un acciaio più pulito, dal momento che la riduzione della pressione promuove la flottazione delle inclusioni.

La stabilizzazione degli acciai inossidabili è tipicamente ottenuta attraverso l'impiego di Ti e/o Nb, ed un criterio efficace di stabilizzazione è quello misto con entrambi gli elementi, per cui il titanio stabilizza l'azoto alla temperatura di solidus mentre il niobio stabilizza il carbonio. La presenza di carburi e nitrucci degli elementi stabilizzanti, oltre a prevenire la precipitazione di carburi di cromo, permette di controllare l'ingrossamento del grano nei trattamenti termici e in saldatura.

Sulla base di tali principi, recentemente è stata introdotta nel mercato la nuova classe degli acciai inossidabili superferritici, progettata proprio per sostituire i tradizionali austenitici 304 e 316. In generale essi hanno un contenuto di cromo superiore al 20%, sono privi di molibdeno e sono stabilizzati con Ti/Nb/Ta. Essendo caratterizzati da eccellente resistenza a corrosione, anche intergranulare, e da un'ottima saldabilità, possono essere considerati la migliore alternativa tecnica ed economica agli acciai inossidabili austenitici [6-8]. La diffusione di tali acciai richiede che siano approfonditi gli aspetti legati alla trasformazione ed alle proprietà d'impiego, evidenziando le differenze rispetto agli acciai inossidabili ferritici tradizionali. Per tale ragione, nel presente lavoro, sono stati studiati gli effetti dei trattamenti termici di ricottura dei laminati a freddo di acciai inossidabili ferritici e superferritici; in particolare sono state investigate le cinetiche di recupero e ricristallizzazione di laminati a freddo in acciai inossidabili ferritici stabilizzati a vario tenore di cromo ottenuti da AOD e VOD.

MATERIALI E METODI

L'attività svolta ha riguardato 5 materiali diversi, appartenenti a 3 gradi di acciai inossidabili ferritici, sottoposti a trattamenti termici di recupero e ricristallizzazione dopo laminazione a freddo. In tab. I è riportata la composizione chimica dei materiali analizzati: i campioni 1-3 sono varianti dello stesso acciaio e differiscono

tra loro soltanto per il contenuto di elementi interstiziali e stabilizzanti, mentre i campioni 4 e 5 differiscono dagli altri per il tenore di cromo e per il tipo di stabilizzazione. I campioni sono stati ottenuti mediante laminazioni a freddo in laboratorio di laminati a caldo ricotti e decapati industrialmente; i tassi di deformazione realizzati sono stati 40% e 80%.

I trattamenti termici sono stati eseguiti al dilatometro Theta utilizzando provini di formato 10mm x 2mm x 3mm (campioni 3, 4 e 5 laminati con il 40% di riduzione) e 10mm x 2mm x 1mm (campioni 1 e 2 laminati con il 40% di riduzione e campioni 3, 4, 5 laminati con l'80% di riduzione). Le temperature di trattamento sono state: 800°C per i trattamenti di recupero, 850°C (solo per il campione 4) e 900°C per i trattamenti di ricristallizzazione, con permanenze di 0, 10, 30, 60 e 120s; i tempi di salita in temperatura e discesa sono stati inferiori a 10s.

I campioni, prima e dopo trattamento termico, sono stati caratterizzati mediante:

1. Analisi microstrutturale al microscopio ottico;
2. Misura della durezza (HV 5kg).

L'analisi microstrutturale è stata eseguita in accordo alla normativa ASTM E3, utilizzando il microscopio ottico Nikon Metaphot ed osservando campioni in sezione longitudinale rispetto alla direzione di laminazione, dopo inglobatura in bachelite e lucidatura con carte abrasive al silicio fino a grana P 4000 e successivamente con feltri e paste diamantate con grana inferiore a 6 µm. I campioni lucidati sono stati attaccati elettrochimicamente in una soluzione di acido nitrico e cloridrico e soltanto il campione 4 è stato attaccato, sempre elettrochimicamente, in una soluzione di acido nitrico e acqua.

Negli acciai 1 e 2 allo stato incrudito è stato eseguito anche un esame dei precipitati di titanio e niobio presenti, utilizzando il microscopio SEM/EDS Jeol 5900; per ciascun campione, sono stati acquisiti 185 campi per una superficie totale di 7mm² e per ciascuna particella individuata sono state effettuate l'analisi EDS e l'analisi di forma per determinarne la composizione chimica e

la dimensione. Nel conteggio delle seconde fasi presenti non sono state considerate le inclusioni perché non pertinenti allo studio in oggetto.

Negli acciai 3 e 5 allo stato incrudito (con deformazione dell'80%) è stato eseguito il conteggio dei precipitati presenti utilizzando il microscopio ottico; per ciascun campione sono stati acquisiti 50 campi per una superficie totale di 0.5 mm²; per ciascun campo la frazione superficiale di seconde fasi presenti è stata ottenuta automaticamente dalla binarizzazione dell'immagine. Non sono state considerate le inclusioni.

Le misure di durezza sono state eseguite in accordo alla normativa ASTM E92 utilizzando il durometro Tukon tester con un carico di 5kg, eseguendo circa 10 impronte per campione.

RISULTATI E DISCUSSIONE

L'analisi delle cinetiche di recupero e ricristallizzazione è stata svolta confrontando separatamente i campioni 1 e 2 ed i campioni 3, 4 e 5. I campioni 1 e 2, aventi pari composizione, spessore e tasso di incrudimento, sono stati analizzati per valutare l'effetto del contenuto di interstiziali, mentre i campioni 3, 4 e 5 sono stati confrontati per valutare sia l'effetto del tasso di deformazione a freddo sia della diversa composizione chimica.

Analisi del recupero

Il recupero è un processo caratterizzato dall'annichilazione e dal riordino delle dislocazioni in configurazioni a più bassa energia che avviene nell'intervallo di temperature 300°C-800°C; tali modifiche generano variazioni nelle proprietà meccaniche, elettriche e magnetiche del materiale, per cui il grado di recupero viene valutato sperimentalmente in base alla variazione nel tempo di un parametro fisico, che può essere il carico di snervamento, la durezza, la resistività elettrica o il campo magnetico coercitivo [9-11]. Nel presente lavoro il grado di recupero R_y è stato valutato attraverso la variazione della durezza; tale grandezza è infatti legata al parametro R_y dalla seguente relazione:

$$R_y = \frac{HV_{crudo} - HV_{ricristallizzato}}{HV_{crudo} - HV_{crystalization}} \quad (1)$$

dove HV_i è la durezza al tempo i -esimo di trattamento; HV_{crudo} è la durezza del campione non trattato (incrudito dopo laminazione a freddo) ed $HV_{ricristallizzato}$ è la durezza dopo 120s di trattamento a 900°C, ipotizzata corrispondente alla condizione di completa ricristallizzazione.

In letteratura sono presenti vari modelli per descrivere la cinetica di tale fenomeno; nel presente lavoro è stato presupposto che la velocità di recupero, ad una data temperatura, sia inversamente proporzionale al tempo di trattamento, secondo un andamento del tipo:

$$\frac{d\sigma_r}{dt} = -\frac{A}{t} \quad (2)$$

dove A è una costante dipendente dalla temperatura e indica lo stress interno del materiale. Integrando rispetto al tempo l'equazione (2) si ottiene:

$$\sigma_r = \sigma - a \ln(t) \quad (3)$$

Tale equazione è applicabile per quantificare il grado di recupero considerando la durezza, la resistività o le proprietà magnetiche. In virtù della proporzionalità esistente tra lo stress interno e il grado di recupero, l'equazione (3) può essere espressa in termini del grado di recupero R_y e conseguentemente in termini della deformazione residua $(1-R_y)$:

$$1-R_y = b - a \ln(t) \quad (4)$$

I coefficienti b ed a , ricavati attraverso una regressione lineare dei valori sperimentali della deformazione residua in funzione del tempo, possono essere impiegati per calcolare l'energia apparente di attivazione del recupero Q_{app} , applicando il modello proposto da Byrne [12], secondo cui la velocità di recupero è funzione della temperatura seguendo un'equazione del tipo Arrhenius:

$$\frac{dR_y}{dt} = c_1 \exp\left(-\frac{Q_{app}}{RT}\right) \quad (5)$$

L'energia di attivazione apparente aumenta proporzionalmente alla frazione di recupero, secondo la legge:

$$Q_{app} = Q_1 + c_2 R_y \quad (6)$$

dove Q_1 rappresenta l'energia di attivazione all'inizio del recupero e c_2 è una costante.

Esprimendo tale equazione in funzione della deformazione residua si ottiene:

$$Q_{app} = Q_{Ry} - c_2(1-R_y) \quad (7)$$

in cui Q_{Ry} rappresenta l'energia di attivazione al termine del recupero [13, 14].

In questo lavoro, per ogni acciaio e condizione di trattamento i valori di Q_1 , Q_{Ry} , c_1 e c_2 sono stati calcolati per via numerica, a partire dai valori di a e b determinati in base ai dati sperimentali.

In fig. 2 sono mostrati gli andamenti della durezza e del grado di recupero dei campioni 1 e 2 in funzione del tempo di permanenza a 800°C.

Si può osservare che per entrambi i campioni la frazione di recupero al tempo $t=0$ (corrispondente al trattamento termico di sola salita in temperatura) è già significativa; il campione 2 inoltre ha evidenziato una frazione di recupero superiore al campione 1.

L'osservazione metallografica ha consentito di rilevare una diversa morfologia e quantità di precipitati nei due campioni, come mostrato nelle micrografie riportate in fig. 3; lo stato di precipitazione nei campioni 1 e 2 è stato quindi approfondito attraverso

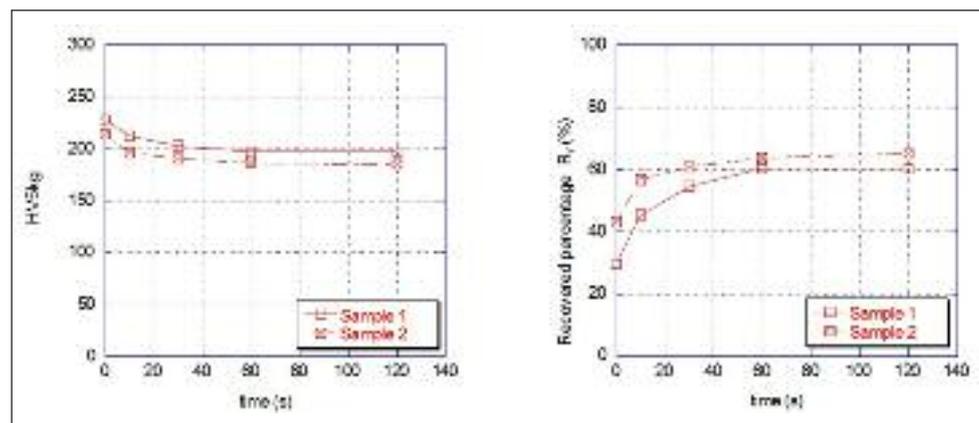


FIG. 2
Andamento delle durezza e del grado di recupero in funzione del tempo di trattamento per i campioni 1 (C+N=200ppm) e 2 (C+N=270ppm).

Trend of hardness and recovery percentage as a function of treatment time for sample 1 (C+N=200ppm) and sample 2 (C+N=270ppm).

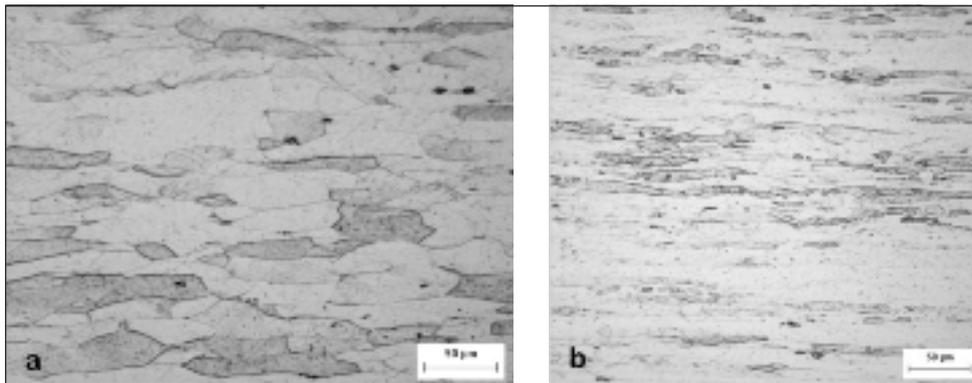


FIG. 3
Micrografie dei campioni 1 e 2 dopo 120s di permanenza a 800°C: (a) particolare del campione 1 (centro spessore); (b) particolare del campione 2 (centro spessore).

Microographies of sample 1 and sample 2 after 120s of holding time at 800°C: (a) detail of sample 1 (mid thickness); (b) detail of sample 2 (mid thickness).

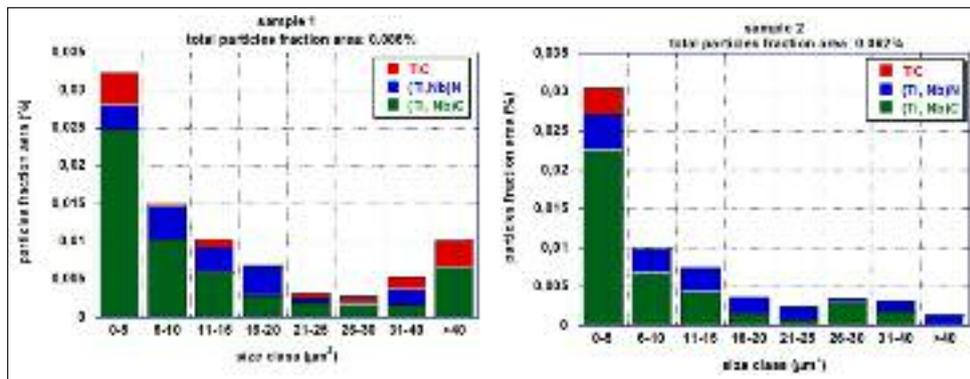


FIG. 4
Distribuzione dimensionale dei precipitati effettuata al SEM nei campioni 1 e 2 in una superficie di 7mm². Nel campione 1 sono state rilevate in totale 1412 particelle, mentre nel campione 2 ne sono state rilevate 757.

Size distribution of precipitates by SEM technique in sample 1 and sample 2.

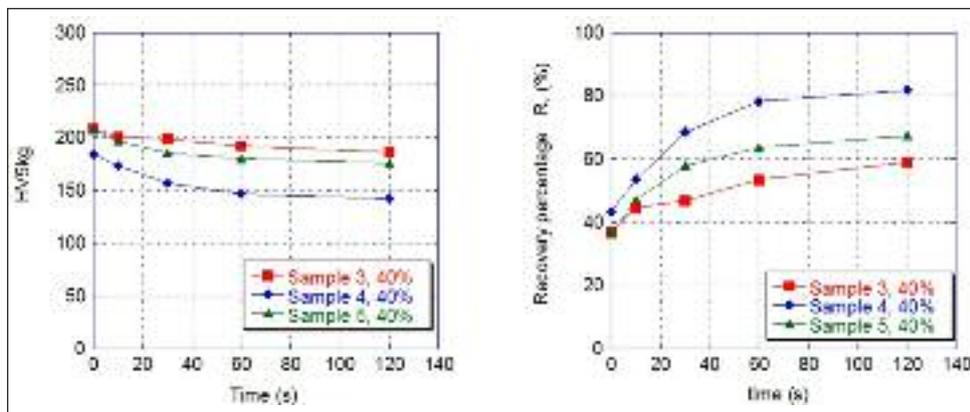


FIG. 5
Andamenti della durezza e del grado di recupero in funzione del tempo di permanenza a 800°C per i campioni 3, 4, e 5 laminati con il 40% di riduzione.

Trend of hardness and recovery percentage as a function of holding time at 800°C for samples 3, 4 and 5 after 40% reduction cold rolling.

l'esame SEM/EDS delle seconde fasi presenti. In fig. 4 sono riportati, in forma di istogramma, le quantità di seconde fasi (TiC, (Ti,Nb)C, (Ti,Nb)N) rilevate per ciascuna classe dimensionale escludendo le inclusioni presenti. Si può osservare che il campione 1, interessato dal minor grado di recupero, presenta il maggior contenuto di particelle di dimensione fine, mentre il campione 2 ne ha la minore quantità, nonostante abbia anche un maggior tenore di elementi interstiziali in grado di combinarsi con gli elementi stabilizzanti. La frazione di recupero non appare quindi correlata al tenore assoluto di elementi interstiziali, bensì alla distribuzione dimensionale dei precipitati presenti, costituiti negli acciai inossidabili ferritici stabilizzati prevalentemente da carbo-nitru-ri di titanio e niobio. Tale fenomeno può trovare spiegazione nel fatto che un'elevata quantità di precipitati fini ostacola il recupero, perché riduce il cammino libero medio e quindi la mobilità delle dislocazioni, rallentandone i processi di annichilazione e riordino. Nelle figg. 5 e 6 sono riportati gli andamenti della durezza e del grado di recupero in funzione del tempo di perma-

nenza a 800°C per i campioni 3, 4 e 5 laminati rispettivamente con il 40% e 80% di riduzione a freddo; anche in questo caso la frazione di recupero dei campioni per effetto della sola salita in temperatura è significativa. Si può osservare che il tasso di deformazione ha un effetto "accelerante" sul recupero, poiché i campioni incruditi con tasso di deformazione dell'80% perdono durezza più rapidamente rispetto a quelli laminati con il 40%; il grado di recupero finale è invece indipendente dal tasso di deformazione, poiché al termine del recupero sono confrontabili i valori di durezza di ciascun campione nelle diverse condizioni di incrudimento. Per entrambi i tassi di riduzione, il campione 3 ha conseguito un grado finale di recupero inferiore rispetto ai campioni 4 e 5. Il campione 4 ha peraltro evidenziato un comportamento diverso dagli altri acciai, poiché la durezza ha raggiunto nei trattamenti a 800°C valori tipici di una struttura ricristallizzata; tale osservazione è stata confermata dall'esame metallografico che ha rivelato la presenza di grani ricristallizzati già dopo 30s di permanenza alla temperatura di trattamento, come si può osservare dalle mi-

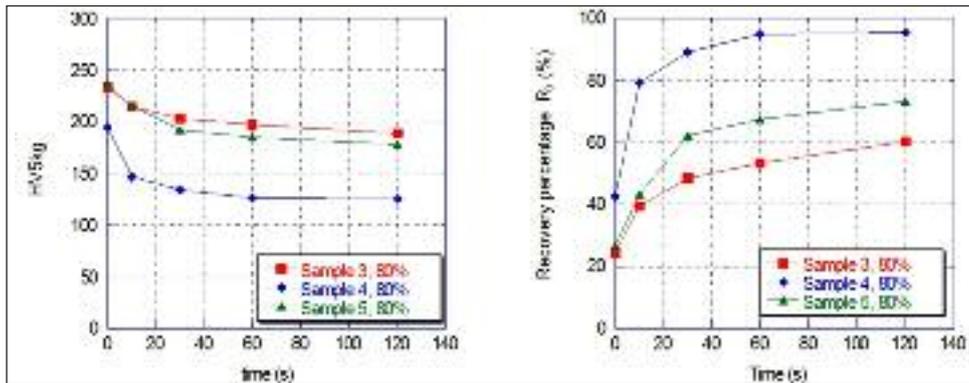


FIG. 6
Andamenti della durezza e del grado di recupero in funzione del tempo di permanenza a 800°C per i campioni 3, 4, e 5 laminati con l'80% di riduzione.

Trend of hardness and recovery percentage as a function of holding time at 800°C for samples 3, 4 and 5 after 80% reduction cold rolling.

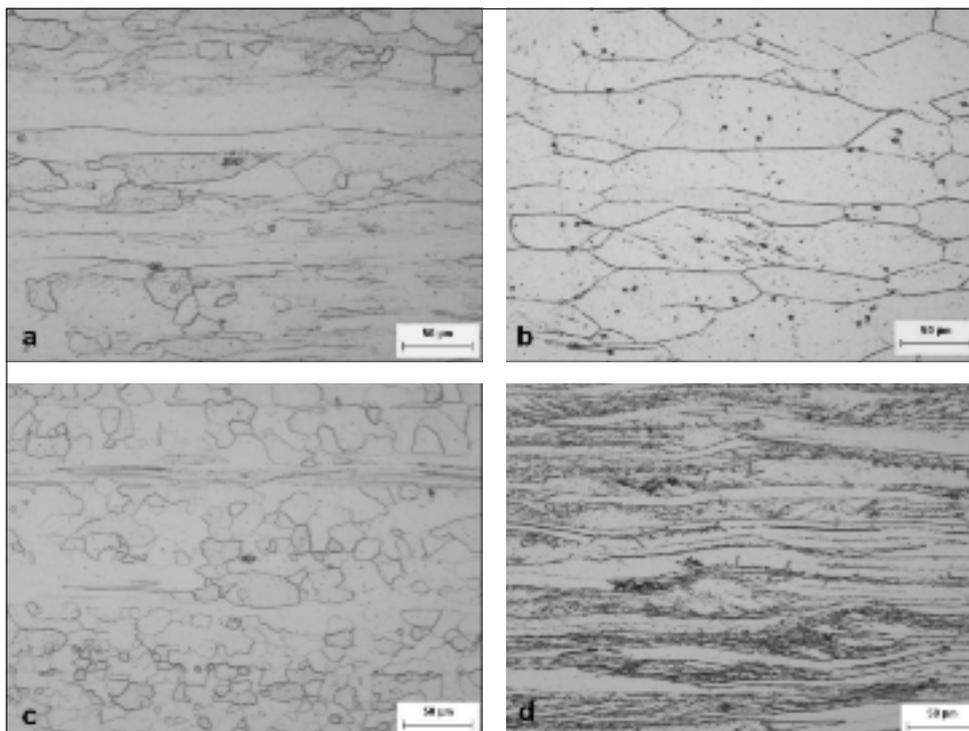


FIG. 7
Micrografie dei campioni 4 e 5 dopo 30s di trattamento a 800°C: (a) campione 4 laminato con il 40% di riduzione a freddo; (b) campione 5 laminato con il 40% di riduzione a freddo; (c) campione 4 laminato con l'80% di riduzione a freddo; (d) campione 5 laminato con l'80% di riduzione a freddo.

Micrographies of samples 4 and 5 after 30s treatment at 800°C: (a) sample 4, after 40% reduction cold rolling; (b) sample 5, after 40% reduction cold rolling; (c) sample 4, after 80% reduction cold rolling; (d) sample 5 after 80% reduction cold rolling.

crografie riportate in fig. 7.

La distribuzione dimensionale dei precipitati, rilevata tramite microscopia ottica sui campioni 3 e 5 è riportata in fig. 8; tale esame ha consentito di osservare che nel campione 3 i precipitati di tipo fine sono più numerosi rispetto al campione 5. Nel campione 4 è stata invece osservata una distribuzione dei precipitati prevalentemente di dimensione grossolana. Tali evidenze confermano l'effetto di inibizione del recupero indotto dalla presenza di precipitati di dimensione fine. La tendenza a ricristallizzare già a temperature relativamente basse riscontrata nel campione 4 può derivare anche dal minor grado di allungazione di questo acciaio rispetto agli altri, per cui ne risulta favorita la mobilità delle dislocazioni e ridotta la temperatura di inizio ricristallizzazione.

L'analisi del recupero è stata completata calcolando in un fit unico, secondo il modello sopra descritto, i parametri Q_1 , Q_{Ry} , c_1 e c_2 , riportati in tab. II. Tali valori confermano le considerazioni precedenti: l'energia di attivazione all'inizio del recupero (Q_1), interpretabile come difficoltà di innesco del processo, risulta superiore nel campione 1 rispetto al campione 2 e anche l'energia di attivazione al termine del recupero risulta più alta, indice che questo acciaio ha maggiore difficoltà a completare il processo, come mostrato dalla minore frazione di recupero raggiunta; analogamente per i campioni 3 e 5, i valori

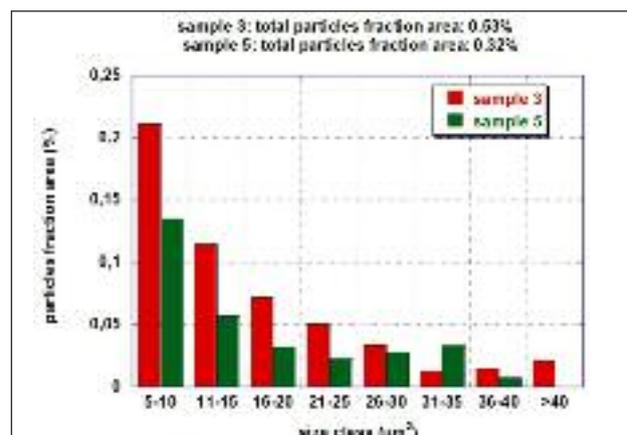


FIG. 8
Distribuzione dimensionale dei precipitati effettuata al microscopio ottico nei campioni 3 e 5 laminati con l'80% di riduzione; superficie totale analizzata: 0.5 mm². Nel campione 3 sono state rilevate complessivamente 228 particelle mentre nel campione 5 ne sono state rilevate 137.

Size distribution of precipitates by optical microscope in samples 3 and 5 after 80% reduction cold rolling.

Sample ID	Temperature (°C)	Reduction rate (%)	c_1	c_2 (kJ/mol)	Q_1 (kJ/mol)	Q_{Ry} (kJ/mol)
Sample 1	800	40	1015	184	269	453
Sample 2		80	1015	182	253	435
Sample 3	800	40	1015	184	271	455
		80	1015	167	281	451
Sample 5	800	40	1015	183	259	442
		80	1015	175	262	437

TAB. II
Valori dei parametri c_1 , c_2 e delle energie di attivazione all'inizio (Q_1) e alla fine del recupero (Q_{Ry}).

Values of parameters c_1 , c_2 and activation energy at the beginning (Q_1) and the end of recovery (Q_{Ry}).

ottenuti dal modello confermano il trend dei dati sperimentali e mostrano la maggiore difficoltà a recuperare del campione 3 rispetto al 5 ($Q_1(3) > Q_1(5)$ e $Q_{Ry}(3) > Q_{Ry}(5)$).

Analisi della ricristallizzazione

Competitiva al fenomeno del recupero è la ricristallizzazione, che determina la formazione di nuovi grani privi di dislocazioni. Tale processo può essere suddiviso in tre fasi:

- Nucleazione;
- Crescita;
- Contatto tra i bordi grano.

Il processo di ricristallizzazione segue un andamento che può essere descritto dall'equazione di Avrami [14]:

$$F_V = 1 - e^{-Bt^k} \quad (8)$$

dove B e k sono costanti tipiche del materiale e F_V è la frazione volumetrica di ricristallizzato. F_V può essere calcolata attraverso la variazione della durezza secondo la seguente relazione che esprime il grado di softening:

$$F_V = \frac{HV_{crudo}^2 - HV_i^2}{HV_{crudo}^2 - HV_{ricristallizzato}^2} \quad (9)$$

Il significato dei parametri HV_{crudo} , HV_i e $HV_{ricristallizzato}$ è quello già descritto nell'analisi del recupero, ed anche in questo caso è stato attribuito ad $HV_{ricristallizzato}$ il valore di durezza del campione dopo 120s di trattamento a 900°C.

L'equazione (8) può essere sviluppata nel seguente modo:

$$\log[\ln(1 - F_V)] = k \log(t) - \log B \quad (10)$$

la cui rappresentazione grafica in forma bi-logaritmica consente di calcolare i parametri di Avrami k e B attraverso la regressione lineare delle curve ottenute sperimentalmente. Il parametro k (pendenza della retta) è indicativo della driving force del processo di ricristallizzazione, mentre il parametro B (intercetta) è rappresentativo della sua velocità nella fase di incubazione [15,16].

In fig. 9 sono riportati gli andamenti della durezza e del parametro di softening in funzione del tempo di permanenza a 900°C per i campioni 1 e 2. Entrambi gli acciai presentano una elevata fra-

zione di ricristallizzato già nei campioni sottoposti al trattamento termico di sola salita in temperatura. Si è abbastanza confidenti nel fatto che non vi sia stata una competizione tra i fenomeni di recupero e ricristallizzazione, poiché la temperatura di 900°C e la rapidità del riscaldamento sono stati scelti proprio per superare l'intervallo critico per l'attivazione del recupero. Si può osservare che il campione 1 ha un comportamento in ricristallizzazione confrontabile rispetto al campione 2. A fronte della diversa quantità di precipitati osservati al microscopio elettronico riconducibili ai diversi processi di fabbricazione, ciò che accomuna i due campioni è il tenore di Nb libero in matrice, ovvero in eccesso stechiometrico rispetto al carbonio presente, che notoriamente rallenta il processo di ricristallizzazione. Il contenuto di niobio libero, può essere calcolato indicativamente dalla differenza tra il contenuto totale di niobio e quello in rapporto stechiometrico al carbonio, ipotizzando che i due elementi si combinino preferenzialmente e che l'azoto sia fissato dal titanio. Adottando la seguente relazione:

$$Nb_{libero} = Nb_{tot} - \frac{p.m.(Nb)}{p.m.(C)} \times C_{tot}$$

il tenore di Nb libero nel campione 1 risulta pari a 0.27%, mentre nel campione 2 è 0.26%, quindi del tutto confrontabile.

Nelle figg. 10 e 11 sono riportati gli andamenti della durezza e del parametro di softening in funzione del tempo di permanenza a 900°C per i campioni 3, 4 e 5, deformati rispettivamente del 40% e 80%; analogamente ai campioni 1 e 2, anche i campioni 3, 4, e 5 per entrambi i tassi di riduzione hanno presentato una elevata frazione di ricristallizzato già nel trattamento termico di sola salita in temperatura.

Si può osservare che il tasso di incrudimento ha influenza sulla cinetica di ricristallizzazione nella fase iniziale del processo, poiché i campioni incruditi dell'80% presentano andamenti di crescita più rapida del parametro F_V rispetto agli incruditi del 40%. I campioni 4 e 5 deformati dell'80% raggiungono inoltre il completo grado di softening già per tempi di permanenza di 60s.

Per entrambi i tassi di deformazione si può osservare che

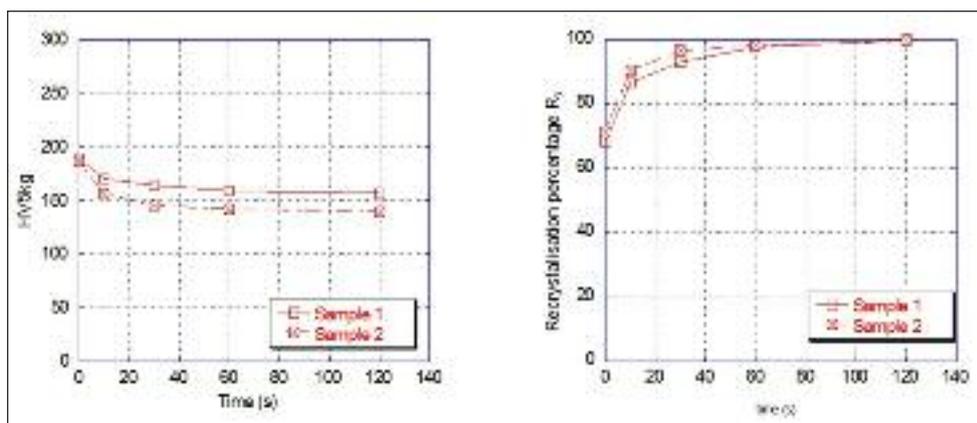


FIG. 9
Andamento delle durezze e della frazione di ricristallizzato in funzione del tempo di trattamento per i campioni 1 (C+N=200ppm) e 2 (C+N=270ppm).

Trend of hardness and recrystallisation as a function of treatment time for sample 1 (C+N=200ppm) and sample 2 (C+N=270ppm).

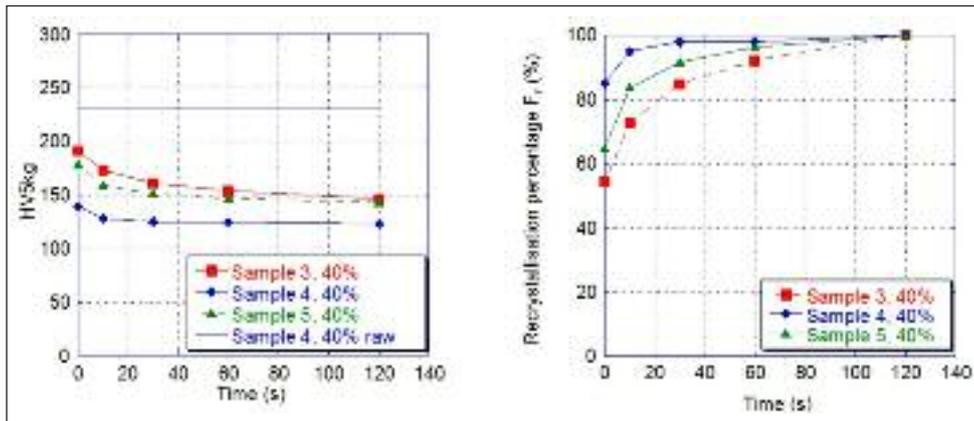


FIG. 10
Andamento delle durezze e della frazione di ricristallizzato in funzione del tempo di permanenza a 900°C per i campioni 3, 4 e 5 laminati con il 40% di riduzione.

Trend of hardness and recrystallisation percentage as a function of holding time at 900°C for samples 3, 4 and 5 after 40% reduction cold rolling.

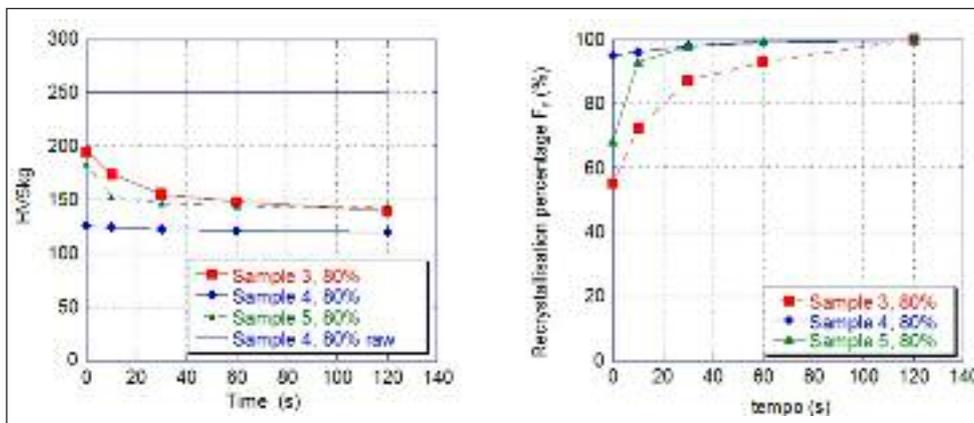


FIG. 11
Andamento delle durezze e della frazione di ricristallizzato in funzione del tempo di permanenza a 900°C per i campioni 3, 4 e 5 laminati con l'80% di riduzione.

Trend of hardness and recrystallisation percentage as a function of holding time at 900°C for samples 3, 4 and 5 after 80% reduction cold rolling.

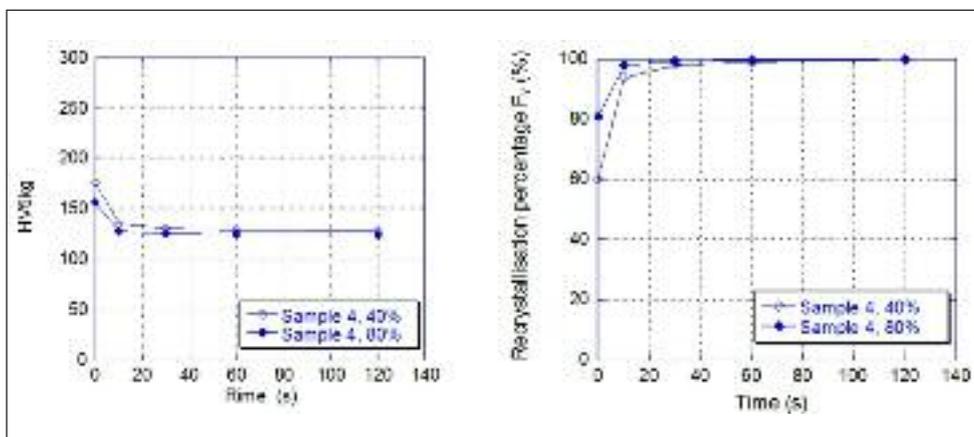


FIG. 12
Andamento della durezza e della frazione di ricristallizzato in funzione del tempo di permanenza a 850°C per il campione 4, laminato con il 40% e l'80% di riduzione a freddo.

Trend of hardness and recrystallisation percentage as a function of holding time at 850°C for sample 4, after 40% and 80% reduction cold rolling respectively.

il campione 4 è stato caratterizzato da una cinetica di ricristallizzazione particolarmente rapida a 900°C, essendo stata raggiunta una frazione di ricristallizzato maggiore dell'80% per effetto del solo trattamento termico di salita in temperatura; tale fenomeno è riconoscibile anche dalla rapida diminuzione della durezza rispetto alla condizione incrudita.

Per quanto concerne i campioni 3 e 5, si può osservare che il campione 5 ha portato a compimento la ricristallizzazione più rapidamente rispetto al 3.

Il più elevato grado di ricristallizzazione del campione 5 rispetto al campione 3 è correlabile sia all'effetto combinato del tenore di niobio libero in matrice, sia alla quantità e distribuzione dei precipitati. Nel campione 5 il niobio libero è inferiore rispetto al campione 3 (Nb_{libero} del campione 3 = 0.26%, Nb_{libero} del campione 5 = 0.12%), nonostante il maggior contenuto di elementi interstiziali in grado di fissare il niobio presente nel cam-

pione 3 rispetto al campione 5; nel campione 4 il Nb è assente, ed è perciò nullo il valore di niobio libero.

Il campione 5 presenta inoltre una minore densità di precipitati rispetto al campione 3, che costituiscono un sito preferenziale per la nucleazione dei nuovi grani, ma al contempo rallentano la crescita perché bloccano il movimento dei bordi di grani. Per discriminare la cinetica di ricristallizzazione del campione 4 sono stati eseguiti trattamenti termici a temperatura inferiore (850°C). In fig. 12 sono mostrati gli andamenti della durezza e del parametro di softening del campione 4 incrudito del 40% e 80% in funzione del tempo di permanenza a 850°C.

È stata confermata anche in questo caso l'elevata attitudine alla ricristallizzazione di tale campione, che ha raggiunto il completo grado di ricristallizzazione già con permanenza a 850°C per 30s.

Sample ID	Temperature (°C)	Reduction rate (%)	Second phase	
			Coefficient k	Coefficient B
Sample 1	950	40	0.35	1.18
Sample 2	900	40	0.29	1.10
Sample 3	900	40	0.19	1.03
		80	0.24	1.02
Sample 4	850	40	0.42	1.02
		80	0.40	1.14
Sample 5	900	40	0.22	1.09
		80	0.33	1.15

TAB. III
Valori dei parametri di Avrami per la ricristallizzazione.

Values of Avrami recrystallisation parameters.

In tab. III infine sono riportati i valori dei parametri k e B del modello di Avrami, indicativi rispettivamente dalla velocità della fase di ricristallizzazione e di incubazione. Tali valori sono coerenti con quanto precedentemente esposto sulla base degli andamenti del parametro di softening (figg. 10-11). I valori ottenuti per il campione 4, nonostante siano stati calcolati a partire dai dati relativi ai trattamenti a 850°C, sono risultati superiori rispetto agli altri campioni. Per il campione 5 è stato calcolato un valore del parametro k (indicativo della velocità della fase di ricristallizzazione) superiore rispetto al campione 3 per entrambi i tassi di deformazione, coerentemente al maggior grado di ricristallizzazione osservato nel tempo. I valori del parametro B sono risultati confrontabili per tutti i campioni analizzati, indice di una velocità paragonabile nella fase di incubazione.

CONCLUSIONI

Negli ultimi anni il mercato degli acciai inossidabili è stato condizionato dall'aumento e dall'instabilità del costo delle materie prime, ed in particolare di nichel e molibdeno; ciò ha determinato una forte richiesta di sviluppo degli acciai inossidabili ferritici e superferritici, che rappresentano una valida alternativa tecnica ed economica agli austenitici, in quanto garantiscono adeguati requisiti di lavorabilità ed attitudine all'impiego.

I superferritici ottenuti attraverso ciclo VOD, in particolare, sono caratterizzati da un basso contenuto di elementi interstiziali, da un contenuto di cromo pari o superiore al 20% e sono stabilizzati con Ti e Nb, per migliorare le proprietà di formabilità e di resistenza alla corrosione, sia localizzata che intergranulare, rispetto agli acciai ferritici tradizionali.

I processi di fabbricazione e trasformazione degli acciai superferritici necessitano di una differenziazione rispetto alla produzione degli acciai ferritici tradizionali, in particolare per quanto concerne i trattamenti termici di ricristallizzazione dopo laminazione a freddo.

Nel presente lavoro sono stati analizzati diversi campioni di laminati a freddo appartenenti a 3 gradi di acciai inossidabili ferritici e superferritici, differenti tra loro per il contenuto di cromo e il tipo di stabilizzazione, sottoposti a trattamenti termici di recupero e ricristallizzazione rispettivamente alle temperature di 800°C e 900°C.

Gli approfondimenti svolti hanno consentito di osservare che:

- Il fenomeno del recupero è condizionato dalla frazione di precipitati di dimensione fine, che riduce il cammino libero medio delle dislocazioni e quindi ne ostacola i fenomeni di annichilimento alla base del recupero.
- Il fenomeno della ricristallizzazione è correlato al tenore di niobio libero in matrice, ovvero non combinato sotto forma di carburi o nitruri e alla quantità e distribuzione dei precipitati; in particolare un elevato tenore di niobio libero rallenta la ricristallizzazione, mentre la presenza di numerose particelle

fini favorisce la nucleazione ma rallenta la crescita dei grani.

- Il tasso di incrudimento infine ha una blanda influenza sul grado di recupero e di ricristallizzazione raggiungibile ma ne favorisce la cinetica nelle fasi iniziali dei processi.

Tali considerazioni hanno ricadute tecnologiche rilevanti nella produzione degli acciai inossidabili superferritici da VOD. L'ottenimento di un completo grado di ricristallizzazione attraverso i processi di ricottura tradizionale dei laminati a freddo richiede che sia inibito il fenomeno del recupero, attraverso la ricerca di una distribuzione fine dei precipitati di titanio e niobio, e che la riduzione del contenuto di interstiziali conseguibile attraverso ciclo VOD sia accompagnata da una riduzione del niobio in eccesso stechiometrico.

L'elevata attitudine alla ricristallizzazione che può derivare dal controllo dell'eccesso stechiometrico di niobio può tradursi anche in una riduzione dei tempi di trattamento, accompagnata ad un elevato tasso di deformazione a freddo, rispetto agli acciai inossidabili ferritici tradizionali ad elevato tenore di cromo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) V. BONESCHI, Lamiera, Giugno (2007), p. 158-162.
- (2) ISSF, La soluzione ferritica, Aprile (2007).
- (3) P. KAUMANN, Proc. of 3rd Int. Stainless Steel Symposium, Stresa (2009).
- (4) Y. XIANG-MI, J.ZHOU-HUA, L.HUA-BING, Science Direct, 14(4) (2007), p. 24-30.
- (5) W.NICODEMI, Metallurgia, seconda edizione Zanichelli, (2007)
- (6) G. DI CAPRIO, Gli acciai inossidabili, HOEPLI Milano, (1997).
- (7) D.SCIABOLETTA, A.BRUNO, Techforum, 1 (2009), p.56-61.
- (8) J. CHARLES, J. D. MITHIEUX, P. O. SANTACREU, L. PEGUET, Proc. of 6th European Stainless Steel Conference, Helsinki (2008).
- (9) J. KWIECINSKI, JW. WYRZYKOWSKI, Acta Metallurgica et Materialia 41(11) (1993), p. 3089-3095.
- (10) R. A.L. DREW, W.B.MUIR, W.M. WILLIAMS, Metallurgical Transactions, 14A (1983), p.175-182.
- (11) L.N. CHAUNDHARY, A.H. QURESHI, Magnetism, IEEE Transactions on, 7(3) (1971), p. 560-563.
- (12) J.C. BYRNE, Recovery, recrystallization and grain growth, the Macmillan Co, (1965).
- (13) A. MARTINEZ DE GUERENAU, F. ARITZI, I.GUTIERRÉZ, Acta Mater. 52 (2004), p. 3665-3670.
- (14) F. J. HUMPHREYS, M. HATHERLY, Recrystallization and related annealing phenomena, Elsevier (2004).
- (15) A. DI SCHINO, J. M. KENNY, I. SALVATORI, G. ABBRUZZESE, Journal of Materials Science 36 (2001), p. 593-601.
- (16) C. W. SINCLAIR, J. D. MITHIEUX, J.H. SCHMITT, Y. BRECHET, Metallurgical and materials transactions A, Novembre (2005), p. 3205-3215.

Abstract

Study of the effect of reducing interstitial and stabilising elements on recovery and recrystallisation behaviour for ferritic and superferritic stainless steels

Keywords: Stainless steel, recovery, recrystallization, kinetics, materials characterization, metallography, electronic microscopy

Ferritic stainless steels, which contain a high percentage of Chromium, are characterised by high stress corrosion resistance in chloride-rich environments, as well as by high-temperature oxidation strength and pitting corrosion resistance. For these reasons, they can be a viable alternative to the more expensive austenitic stainless steels. Corrosion resistance properties may be increased remarkably by reducing Carbon and Nitrogen contents and by adding stabilising elements such as Titanium and Niobium as a function of the contents of interstitial elements. Ladle refining technologies such as the AOD and VOD are efficient in reducing Carbon and Nitrogen contents.

The purpose of this paper is to evaluate the influence of interstitial and stabilising element percentage on recovery and recrystallisation behaviour for stabilised ferritic stainless steel sheets having a varying Chromium content, which are obtained with AOD or VOD ladle refining. The idea is to define the most appropriate conversion conditions and microstructural characteristics which may be achieved for the finished product.

Three ferritic stainless steel grades were obtained that differ in the content of interstitial elements, stabilising elements and Chromium. Cold rolling tests were made in laboratory, using different thickness reduction rates, in order to assess separately the effect of the contents of interstitial elements and the deformation rate on recovery and recrystallisation trends.

Recovery and recrystallisation percentages were calculated starting from hardness measurements. Following this experiment we deduced that a high content of fine precipitates goes to the detriment of recovery, because it reduces the mean free path of dislocations; recrystallisation is hindered by the content of free Niobium in the matrix and is promoted by fine precipitates, because these increase the accumulated deformation energy. Lastly the work hardening rate has little influence on the recovery and recrystallisation levels which may be obtained, however it strongly conditions their trends, especially in the starting phases.