

Effetto dei parametri di trattamento termico sull'arricchimento superficiale di rame in un acciaio 20 Mn4

M. Dabalà, K. Brunelli, V. Zin, F. Toschi

Il fenomeno "HOT-SHORTNESS" affligge principalmente gli acciai prodotti con forno ad arco elettrico ed è causato dal residuo di rame presente nel rottame impiegato per la produzione.

Esso, infatti, è responsabile della formazione di cricche superficiali durante le lavorazioni di forgiatura e laminazione a caldo. Scopo del presente lavoro è indagare il comportamento del rame in un acciaio 20Mn4 contenente il 0.33% di Cu, sottoponendo il materiale a cicli di trattamenti termici. Sono stati indagati parametri quali temperatura e tempo di mantenimento, al fine di ottimizzare il processo, ridurre la formazione di agglomerati di Cu in posizione intergranulare, e ottenere così le condizioni di processo utili alla diminuzione della difettosità superficiale dell'acciaio trattato. Sono perciò stati eseguiti sul materiale diversi trattamenti termici in atmosfera, nel campo di lavorabilità a caldo dell'acciaio, variando durata del trattamento e temperatura di mantenimento. A conclusione del lavoro sono state individuate le condizioni di trattamento idonee all'ottenimento di un acciaio con ridotta difettosità superficiale, escludendo l'intervento sulla composizione chimica del materiale e dell'atmosfera impiegata nel forno.

PAROLE CHIAVE:

acciaio, trattamenti termici, metallurgia fisica, microscopia elettronica

INTRODUZIONE

Il fenomeno dello HOT-SHORTNESS è noto già dai primi anni del secolo scorso, quando l'incremento nella produzione di acciaio con forno ad arco elettrico, caricato prevalentemente con rottame, ha portato a riscontrare un sempre maggior residuo di rame nel prodotto finale.

Tra gli anni '50 e '60, fu identificato e studiato il fenomeno maggiormente nel dettaglio, individuando appunto nel rame l'elemento responsabile della formazione di cricche superficiali, o "surface cracking", e descrivendo verso la fine degli anni '70 i meccanismi principali del fenomeno attraverso la diffusione del rame nell'acciaio durante i trattamenti termici.

Il fenomeno è definito come l'infragilimento del metallo nel campo delle lavorazioni a caldo, ed avviene principalmente negli acciai contenenti elementi residui più nobili del ferro e con basso punto di fusione, in particolare il rame [1]. A temperature superiori ai 400° C, il ferro tende a ossidarsi formando scaglie superficiali costituite da ematite, magnetite e wustite in strati compatti e sovrapposti. In queste condizioni gli elementi disciolti nell'acciaio caratterizzati da un maggior grado di nobiltà, e quindi meno inclini all'ossidazione a caldo rispetto al ferro, si concentrano all'interfaccia metallo/scaglia, creando delle zone basso-fondenti nella struttura del materiale che sono responsabili del cosiddetto infragilimento a caldo.

Negli acciai contenenti piccole percentuali di Cu, le lavorazioni e i trattamenti realizzati tra 900° e 1100° C provocano la for-

mazione di scaglie con conseguente creazione di zone costituite prevalentemente da rame puro, che liquefanno a 1100° C [2, 3]. Lo Hot-Shortness in questi acciai è causato dalla penetrazione di fase liquida all'interno di cricche superficiali e lungo i bordigrano; dagli studi condotti nella seconda metà del '900 è emerso che il fenomeno è fortemente influenzato da fattori come temperatura di riscaldamento, durata del trattamento, elementi residui presenti nell'acciaio e composizione dell'atmosfera.

Generalmente la fase di riscaldamento che precede le lavorazioni a caldo o la forgiatura dell'acciaio favorisce la formazione di una scaglia di ossido sulla superficie del materiale, costituita da strati sovrapposti di FeO, Fe₃O₄ e Fe₂O₃. La preferenziale ossidazione di Fe causa l'arricchimento di Cu e di altri elementi residui disciolti nell'acciaio. Si forma così una fase molto ricca in Cu che precipita all'interfaccia metallo/scaglia ed è responsabile del conseguente infragilimento.

Lo scopo di questo lavoro è lo studio degli effetti combinati dei parametri di trattamento termico, quali temperatura, tempo di mantenimento e presenza di ossigeno, sull'evoluzione del fenomeno diffusivo del rame all'interno della struttura del materiale in esame, un acciaio 20Mn4, che è stato sottoposto a cicli termici di riscaldamento/mantenimento in ambiente ossidante.

Per quanto riguarda gli effetti attesi dei tre parametri studiati, si è fatto riferimento alla letteratura disponibile sul tema e sono state dedotte alcune considerazioni preliminari utili alla successiva interpretazione dei risultati sperimentali [4-8].

L'effetto del contenuto di ossigeno in atmosfera dipende dalla temperatura impiegata per il trattamento: a basse temperature di riscaldamento (~1100° C) la presenza di O₂ aumenta la severità dello Hot-Shortness fino a concentrazioni del 4%, per poi assistere a una progressiva stabilizzazione.

Il fenomeno, infatti, dipende dall'equilibrio tra la velocità di ossidazione, che causa l'arricchimento in Cu, e la velocità di dif-

M. Dabalà, K. Brunelli, V. Zin
Dipartimento di Processi Chimici dell'Ingegneria,
Università di Padova

F. Toschi
Danieli & C. Officine Meccaniche S.p.a., Buttrio, Udine

fusione del rame dalle regioni arricchitesi verso zone più povere di tale elemento. Le basse temperature presentano un'inferiore velocità di ossidazione, ma anche una più difficoltosa diffusione del rame verso le zone interne. Se $v_{ox} > v_{diff}$ la fase arricchita rimane confinata all'interno della scaglia di ossido e la precipitazione è meno intensa. La fase arricchita si presenta sottoforma di piccoli globuli costituiti quasi esclusivamente da rame, occlusi all'interno della scaglia. Una riduzione nel contenuto di ossigeno, causando un rallentamento dei fenomeni ossidativi, è generalmente accompagnato da una riduzione dello Hot-Shortness a queste temperature.

A temperature intermedie si assiste al superamento del limite di solubilità del rame nell'acciaio con conseguente formazione di zone arricchite lungo l'interfaccia, che presentano una caratteristica morfologia "lenticolare". Le zone arricchite risultano più estese e non vengono ossidate né inglobate, ma rimangono allungate all'interfaccia; segue la penetrazione della fase liquida all'interno del materiale, lungo i bordograno.

Invece a più alte temperature (~1250° C), l'effetto dell'aumento del contenuto di ossigeno in atmosfera generalmente induce una riduzione del fenomeno di Hot-Shortness, a seguito di un iniziale incremento che culmina in un picco di sviluppo del fenomeno stesso. Inoltre poiché la velocità di ossidazione risulta minore rispetto alla velocità di diffusione del rame nell'acciaio, non viene superato il limite di solubilità di Cu in quanto l'elemento tende a migrare verso l'interno del materiale. Non si formano di conseguenza zone arricchite all'interfaccia e l'eventuale arricchimento viene subito intrappolato nella scaglia e isolato quindi dall'acciaio.

Pertanto a seconda dell'intervallo di temperatura utilizzato le caratteristiche e le cause del fenomeno assumono connotazioni differenti: a basse temperature lo Hot-Shortness dipende solamente da velocità e intensità di formazione della scaglia sulla superficie del materiale trattato, mentre a più alta temperatura il processo di inclusione di Cu all'interno della scaglia assume maggior rilevanza e lo Hot-Shortness dipende essenzialmente dalla proporzione di rame incluso.

La ridotta formazione di cricche alle alte temperature è quindi dovuta alla rapida diffusione del rame all'interno della struttura austenitica; la diffusività del rame nel ferro è cinque volte più elevata a 1200° C che a 1100° C, e benché l'intensità di ossidazione superficiale sia maggiore sopra i 1200° C, la suscettibilità della superficie dell'acciaio trattato allo Hot-Shortness tende a diminuire, in quanto il quantitativo di rame all'interfaccia acciaio/scaglia risulta ridotto rispetto a quanto accade durante i

trattamenti condotti a 1100° C [9].

Sempre secondo Salter i principali fattori che influenzano l'evoluzione del fenomeno H-S, esclusa le velocità di ossidazione dell'acciaio, sono in ordine di importanza: la solubilità del rame nell'austenite, la facilità di penetrazione della fase liquida rame lungo i bordograno (la bagnabilità), e la temperatura di fusione della fase arricchita di rame [8, 10].

Da queste considerazioni, e tenendo presente il meccanismo di innesco dello Hot-Shortness, sono state selezionate le condizioni operative per la realizzazione di una serie di test allo scopo di determinare le condizioni di temperatura e durata del trattamento, utili a minimizzare il fenomeno di arricchimento del rame in posizione intergranulare e ostacolare quindi la formazione di fasi ricche di Cu, fornendo così una possibile indicazione dei parametri di processo sui quali agire al fine di ridurre la difettosità superficiale [11].

PROCEDURA SPERIMENTALE

Il materiale utilizzato in questo lavoro è un acciaio da costruzione per impieghi strutturali tipo 20Mn4. La composizione chimica dell'acciaio in esame è riportata in Tab. 1.

Il contenuto di rame in questo acciaio si assesta a 0.33%, valore che risulta maggiorato se si considera il "contenuto equivalente di Cu", cioè l'amplificazione degli effetti della presenza di tale elemento sul comportamento del materiale, dovuta all'azione dello stagno, secondo la Eq. 1 [12]:

$$\%Cu_{eq} = \%Cu_{reale} + K \cdot \%Sn_{reale} \quad \text{Eq (1)}$$

dove K è una costante compresa tra 7 e 10. Assumendo un valore di K intermedio, 8.5, il rame equivalente viene quantificato pari a 0.495 wt%. Lo stagno, infatti, ha una solubilità modesta nella struttura austenitica ed è soggetto agli stessi fenomeni di precipitazione a bordograno del rame; la sua presenza nella composizione chimica dell'acciaio comporta un accrescimento della fase ricca in rame indissolta, poiché provoca una diminuzione di solubilità del rame nell'acciaio, e promuove così la formazione delle zone arricchite dannose. Inoltre alla presenza dello stagno si accompagna un abbassamento della temperatura di fusione delle fasi arricchite di rame, rendendo possibile la penetrazione di fase liquida lungo il bordograno in condizioni di riscaldamento meno severe. Pertanto il suo contributo negativo va annoverato nella quantificazione del rame equivalente. La struttura del materiale sotto esame, vista attraverso microscopia ottica, al centro e al bordo del blumo, è rappresentata in Fig. 1 (dopo 8 passi di laminazione).

C	Mn	S	P	Si	Cr	Ni	Cu	Sn	N	Mo	Al
0.2104	1.044	0.0259	0.0118	0.1699	0.0776	0.0732	0.329	0.0195	0.00113	0.0283	0.0014

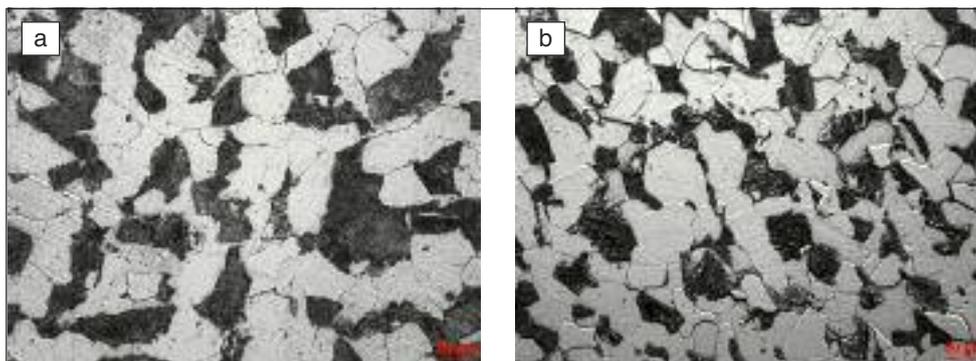
TAB. 1 **Composizione chimica dell'acciaio 20Mn4 (wt%).**

Chemical composition of 20Mn4 steel (wt%)

FIG. 1

Struttura dell'acciaio 20Mn4 (a) al centro e (b) al bordo del blumo.

Structure of 20Mn4 steel (a) at the centre and (b) at the border of the rod.



Il troncone di blumo dal quale sono stati ricavati i provini utilizzati in questo lavoro è stato estratto da un processo intermedio di laminazione, dopo aver percorso otto gabbie ed aver subito una variazione della sezione da quadra (150 x 150 mm) a rotonda (\varnothing 60 mm). Il materiale è stato prelevato per troncatura all'uscita dell'ottava gabbia, a una temperatura di 1050° C e successivamente lasciato raffreddare in aria.

E' stato eseguito, mediante l'impiego di una troncatrice a nastro, il taglio di dischi di blumo dello spessore di 12 mm, che sono stati successivamente rettificati e sezionati in direzione radiale al fine di ottenere provini a forma di cuneo. Ogni singolo provino è stato sottoposto a lucidatura metallografica.

A seguito dei trattamenti termici, ogni provino è stato inglobato in resina a caldo e lucidato in modo da ottenere una superficie perfettamente piana e priva di rotondità ai bordi per la caratterizzazione dell'interfaccia metallo/scaglia.

Allo scopo di far risaltare il fenomeno dell'arricchimento localizzato del rame, è stata pianificata una serie di trattamenti termici variando tre parametri quali temperatura, tempo di mantenimento, e atmosfera all'interno del forno, tenendo conto che sono proprio questi gli aspetti che in un processo industriale influenzano maggiormente lo stato superficiale finale del materiale e la cinetica del fenomeno stesso.

E' stata realizzata una prima serie (A) di trattamenti in forno di durata 10, 30 e 60 minuti a temperature di 1050° C, 1100° C e 1230° C in aria, quindi con un'atmosfera contenente 20% di ossigeno. Tali condizioni sono state selezionate in virtù del fatto che il fenomeno di Hot-Shortness si manifesta proprio nel campo di temperatura compreso tra 1050° e 1250° C, unitamente al fatto che la temperatura di fusione del rame puro è attorno ai 1083° C.

A ciò si aggiunge che i processi di laminazione che portano all'ottenimento di prodotti affetti da difettosità superficiale, sono realizzati a temperature che rientrano in tale intervallo. E' stata monitorata l'evoluzione del fenomeno osservando la comparsa delle zone arricchite all'interfaccia metallo/ossido e la penetrazione della fase ricca in rame lungo i bordigrano, e studiando la forma degli agglomerati e la distanza dalla superficie cui arriva la penetrazione.

La seconda serie di trattamenti (B) ha riguardato la determinazione di una temperatura al di sopra della quale si perviene alla scomparsa del fenomeno di concentrazione del rame all'interfaccia metallo/scaglia. Questo nuovo aspetto giustifica la scelta di ulteriori valori di temperature e tempi di permanenza per la sperimentazione di condizioni intermedie a quelle inizialmente individuate.

Infatti, sono state selezionate altre condizioni di trattamento, in particolare temperature intermedie di 1140° e 1180° C allo scopo di determinare la temperatura cui il fenomeno cessa di manifestarsi all'interfaccia, e temperatura inferiore al valore di liquefazione della fase arricchita (circa 1000° C) per osservare l'arricchimento in forma globulare.

Sono stati inoltre testati tempi di mantenimento prolungati alla temperatura di 1050° C per verificare come l'aumento della du-

rata di trattamento induca un incremento nella profondità e intensità della penetrazione intergranulare.

Infine è stato dimezzato il contenuto di ossigeno in atmosfera per verificarne l'influenza sull'arricchimento di Cu. Le condizioni operative di tutti i trattamenti termici realizzati nel presente studio sono riassunte in Tab. 2.

I trattamenti realizzati con tempi di mantenimento superiori a 60 minuti sono stati eseguiti allo scopo di monitorare la cinetica dell'arricchimento intergranulare che, come già precedentemente illustrato, avviene sia all'interfaccia metallo/scaglia che a bordograno, ma solo in questo ultimo caso porta alla formazione delle cricche superficiali, legate allo sfaldamento dei grani in superficie al materiale. La decisione di eseguire i trattamenti cosiddetti "lunghi" alla temperatura di mantenimento di 1050° C è stata presa a seguito dell'osservazione di un arricchimento di rame al bordograno più intenso rispetto ad altre condizioni testate.

E' stato utilizzato un forno tubolare programmabile, con tubo costituito in materiale ceramico refrattario, all'interno del quale sono stati inseriti i campioni da sottoporre al trattamento.

La temperatura di mantenimento è stata raggiunta in ogni test con una velocità di riscaldamento di 10° C min⁻¹; l'inserimento dei provini è avvenuto a circa 300° C, tenendo conto che fenomeni ossidativi e diffusivi risultano essere pressoché assenti al di sotto di questa temperatura. Il raffreddamento dei provini è avvenuto inizialmente in forno a una velocità di 6° C min⁻¹ fino alla temperatura di 400° C, in seguito in aria.

Dopo i trattamenti i provini sono stati sottoposti a inglobamento, lucidatura e caratterizzazione superficiale tramite microscopia elettronica a scansione con un SEM Cambridge Stereoscan 440, equipaggiato con una sonda EDAX Philips PV800 EDS per l'analisi elementare.

RISULTATI E DISCUSSIONE

E' stata effettuata una caratterizzazione preliminare dell'acciaio del blumo prima di procedere all'esecuzione dei trattamenti termici sui provini, allo scopo di conoscere lo stato iniziale del materiale studiato e di verificare che gli accumuli localizzati di rame, preesistenti all'interno della struttura, fossero presenti esclusivamente in superficie.

Nelle zone centrali del blumo sono state riscontrate tracce di solfuri di manganese, mentre non è stato possibile identificare forme localizzate di rame all'interno della struttura analizzata. Spostandosi verso regioni periferiche, maggiormente in prossimità della superficie del blumo, si è evidenziata una lieve presenza di fasi arricchite di rame a bordograno; la dimensione media di tali agglomerati è dell'ordine dei micron, e la profondità cui sono presenti rispetto alla superficie è di circa 15 μ m.

I primi nove test eseguiti sull'acciaio 20Mn4 a temperature di 1050°, 1100° e 1230° C e con tempi di mantenimento di 15, 30 e 60 minuti costituiscono la prima parte dello studio sull'arricchimento di rame nella struttura del materiale.

E' stata monitorata l'evoluzione del fenomeno osservando la comparsa delle zone arricchite sia all'interfaccia metallo/ossido

TAB. 2

Prospetto riassuntivo delle due serie (A e B) di trattamenti termici effettuati sull'acciaio.

Schematic of the two series (A and B) of heat treatments performed on the steel.

	1000° C	1050° C	1100° C	1140° C	1180° C	1230° C
15 min		A	A			A
30 min		A	A	B	B	A
60 min	B	A	A			A
120 min		B				
240 min		B				
10% O ₂			B			
60 min						

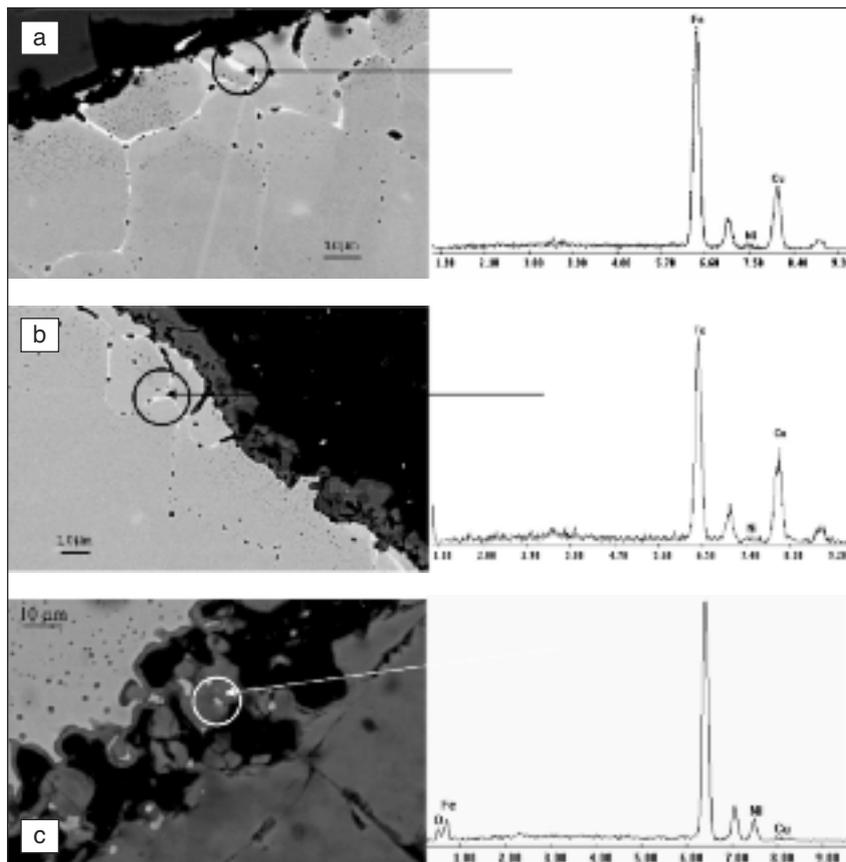


FIG. 2
Immagini SEM e spettri X-EDS di provini
trattati per 60 minuti, in atmosfera
contenente 20% di ossigeno, a diverse
temperature; (a) provino trattato in
forno a 1050° C; (b) provino trattato in
forno a 1100° C; (c) provino trattato in
forno a 1230° C.

SEM pictures and X-EDS spectra of specimens heat treated for 60 minutes, in atmosphere with 20% oxygen, at different temperatures; (a) Specimen heat treated at 1050° C; (b) specimen heat treated at 1100° C; (c) specimen heat treated at 1230° C.

che in posizione intergranulare, e rilevandone il rapporto di dimensioni, studiando la forma degli agglomerati e la distanza dalla superficie cui si formano le concentrazioni a bordograno. Gli aggregati individuati al microscopio elettronico sono stati analizzati tramite X-EDS in modo da assicurarsi che si trattassero di effettive zone arricchite di rame.

Variazioni della temperatura di trattamento

Le immagini di Fig. 2 si riferiscono a trattamenti realizzati con un tempo di mantenimento di 60 minuti in atmosfera, e mostrano l'influenza della temperatura sull'evoluzione del fenomeno H-S.

Le immagini riportate sono relative ai trattamenti eseguiti mantenendo costante il tempo di mantenimento di 60 minuti, e variando la temperatura di trattamento. Generalmente si osserva che in seguito a ossidazione alle basse temperature, 1050° e 1100° C, si sviluppa un'interfaccia metallo/scaglia di morfologia planare, mentre per trattamenti a temperatura di 1230° C essa è caratterizzata da un'evidente rugosità [13]. Nel primo caso la fase arricchita di rame si distribuisce lungo l'interfaccia e al bordograno, ed è costituita quasi essenzialmente da rame puro. La fase è riconoscibile per il colore chiaro delle zone arricchite rispetto al ferro circostante, che appare più scuro a causa del minor peso atomico. In particolare, si osserva, per entrambe le basse temperature, la prevalenza del fenomeno a svilupparsi nella zona del bordograno, anziché in prossimità dell'interfaccia con la fase ossidata. Alla temperatura di 1050° C, in particolare, il fenomeno è sempre intergranulare; la fase ricca di Cu a queste temperature risulta liquefatta [14], bagna il bordograno austenitico e si assiste ad una penetrazione lungo i giunti dovuta all'alta diffusività del ferro nella fase fusa di rame, in maniera simile a quanto accade nelle leghe FeCu [15].

Al confronto, quando l'interfaccia con la fase ossidata è irregolare, non si riscontrano accumuli di rame in prossimità dell'interfaccia stessa, e le particelle di fase ricca in Cu si possono osservare occluse all'interno dello strato di ossido. Queste occlusioni tuttavia non sono costituite soltanto da rame, ma mostrano anche un significativo contenuto di nichel. A causa della mancanza di un profilo planare a elevate temperature, non si assiste alla fusione della fase arricchita di rame in prossimità dell'interfaccia metallo/scaglia durante l'ossidazione dell'acciaio, ma essa viene occlusa nella scaglia prima che avvenga la fusione.

Oltre alla formazione di una scaglia esterna, che si distribuisce lungo la superficie del metallo esposta all'atmosfera del forno, l'acciaio in esame è soggetto anche a un fenomeno di ossidazione interna, visibile nelle micrografie di Fig. 2 e riscontrabile a tutte le temperature. L'ossidazione interna è generalmente favorita dalla presenza di nichel nella composizione chimica dell'acciaio; il fenomeno si manifesta lungo il bordograno austenitico, ed è caratterizzato dallo sviluppo di una zona di ossidi di FeO di forma globulare e diametro 1-2 µm parallela all'interfaccia metallo/scaglia.

In entrambi i casi di bassa temperatura, ma soprattutto a 1100° C, si osserva la formazione di piccoli angoli diedri (θ) tra la fase solida austenitica e la fase liquida, in prossimità dei giunti tripli, come mostra la Fig. 3.

La forma dell'angolo diedro dipende essenzialmente dalle tensioni superficiali delle fasi a contatto e dalla bagnabilità della fase liquefatta nei confronti delle fasi circostanti solide, e ciò induce la penetrazione cosiddetta "intergranulare" [16].

Il valore di θ è indice del bilanciamento tra le energie libere, in questo caso le tensioni superficiali, del sistema, in quanto la fase liquida aggiusta la propria morfologia in modo da minimizzare l'energia superficiale:

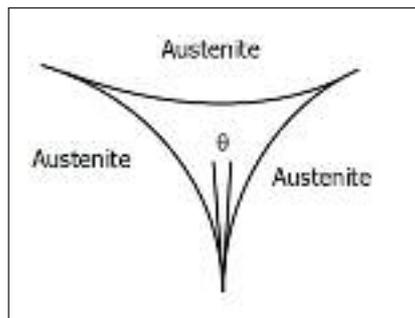


FIG. 3
Morfologia dell'angolo diedro che si forma tra la fase solida e la fase liquida.

Shape of the dihedral angle which connects liquid and solid phases.

$$\frac{1}{2} \frac{Y_{Fe-Cr}}{Y_{Fe-C}} = \cos \frac{\theta}{2}$$

Eq.(2)

Il massimo del fenomeno di Hot-Shortness si osserva per temperature cui l'ampiezza di θ si approssima allo zero, valore caratteristico della bagnabilità totale tra grano austenitico e fase liquida. E' anche la condizione in cui si verifica il più elevato arricchimento di rame all'interfaccia metallo/scaglia, e corrisponde in queste condizioni a una temperatura attorno a 1100° C [8]. Tuttavia è stato osservato che la penetrazione lungo i bordograno è comunque possibile anche per ampiezze degli angoli diedri superiori purché minori di 60°; in questo caso il liquido penetra fino al raggiungimento dell'angolo di equilibrio tra le tensioni superficiali delle fasi a contatto.

La tensione superficiale gioca un ruolo rilevante nel fenomeno di fragilimento dell'acciaio per opera di fasi arricchite di rame: il valore dell'angolo diedro di equilibrio è dipendente dalla temperatura di trattamento, e in particolare raggiunge il valore minimo in corrispondenza dalle massime quantità e penetrazione della fase arricchita lungo il bordograno austenitico; questa situazione si verifica per temperature attorno a 1100° C, per le quali θ raggiunge valori prossimi a zero [8]. Da ciò deriva la massima manifestazione del fenomeno di Hot-Shortness proprio a questa temperatura, dovuta alla combinazione della massima formazione di fase liquida e della più spinta penetrazione della stessa lungo i giunti dei grani.

Alla luce di ciò i trattamenti realizzati alle temperature di 1050° e 1100° C diventano perciò significativi: si osserva sperimentalmente infatti la formazione dei cosiddetti diedri e la penetrazione della fase liquida appare evidente a entrambe le temperature, arrivando a racchiudere interamente il primo grano, in prossimità della superficie, per tempi di mantenimento

di un'ora.

A 1230° C la fase arricchita di rame appare invece inglobata all'interno della scaglia, e presenta una morfologia globulare. Non appaiono tracce di penetrazione lungo i bordograno. Come spiegato nell'introduzione, ad alte temperature l'elevata velocità di diffusione del rame fa sì che esso migri verso l'interno del materiale impedendo la formazione delle zone arricchite in prossimità dell'interfaccia; il rame che non riesce a diffondere e ridistribuirsi nell'acciaio viene rapidamente inglobato nella scaglia di ossido, all'interno della quale la bagnabilità con la fase liquefatta è molto bassa e si assiste alla formazione di globuli costituiti da rame e nichel, come emerge dalla Fig. 2(c).

Variazioni del tempo di mantenimento

L'evoluzione nel tempo del fenomeno di Hot-Shortness alle diverse temperature è stato monitorato a 15, 30 e 60 minuti di mantenimento.

A 1050° C, con 15 minuti di permanenza, si osserva che l'arricchimento del rame avviene quasi totalmente all'interfaccia metallo/scaglia e in modo non continuo, mentre per tempi di permanenza più lunghi la precipitazione del rame avviene in modo uniforme sia al bordograno che nelle zone dell'interfaccia con la fase ossidata; risulta che la formazione di fase arricchita è molto rapida, infatti se ne riscontra già la presenza dopo un trattamento di 15 minuti.

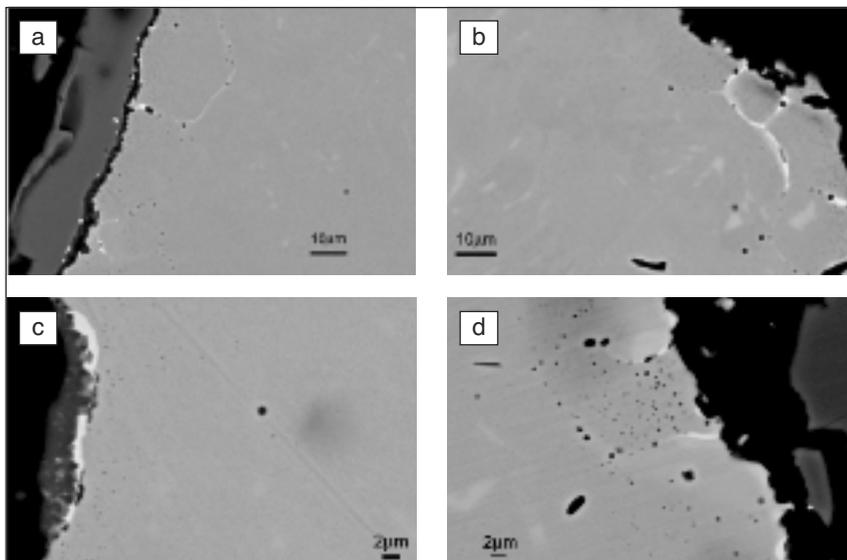
Si osserva che solo per un tempo di permanenza sufficientemente lungo l'accumulo di rame intergranulare arriva a racchiudere interamente il primo grano, come si vede in Fig. 4(b). La caratteristica morfologia "lenticolare" è ben visibile nei campioni trattati a 1100° C, in Fig. 4(c), dove si può osservare la formazione di uno strato di fase arricchita piuttosto che di globuli all'interno della scaglia: in queste condizioni la velocità di ossidazione è ancora superiore alla velocità di diffusione del rame verso l'interno del materiale, ma la differenza tra le due non è sufficiente a inglobare il rame all'interno della scaglia, come invece accade alla temperatura inferiore.

Tuttavia il rame non diffonde abbastanza velocemente da impedire la formazione di zone arricchite in prossimità dell'interfaccia. A parità di tempo di mantenimento, si ha in queste condizioni una maggiore penetrazione lungo il bordograno, poiché a 1100° C il gradiente di concentrazione è maggiore rispetto a 1050° C, per cui la quantità di fase arricchita in contatto con il metallo è inferiore.

I trattamenti svolti a 1230° C, con diversi tempi di manteni-

FIG. 4
Immagini SEM di provini trattati in atmosfera contenente 20% di ossigeno (a) a 1050° C per 15 min, (b) a 1050° C per 30 min, (c) a 1100° C per 15 min e (d) a 1100° C per 30 min.

SEM pictures of specimens heat treated in atmosphere with 20% oxygen (a) at 1050° C for 15 min, (b) at 1050° C for 30 min, (c) at 1100° C for 15 min and (d) at 1100° C for 30 min.



mento evidenziano tutti la totale assenza di rame sia all'interfaccia metallo/scaglia che in posizione intergranulare [12]. Il rame è presente soltanto all'interno della scaglia e sottoforma di globuli costituiti anche da ferro e nichel.

Poiché, quindi, l'arricchimento di rame all'interfaccia scompare totalmente a 1230° C, è lecito supporre che esista una temperatura critica per la localizzazione e concentrazione del rame nella struttura dell'acciaio, al di sopra della quale il fenomeno di inglobamento non si manifesta.

Si è riscontrato, inoltre, che la temperatura di 1100° C risulta essere caratteristica di una migrazione prevalente del rame all'interfaccia metallo/scaglia, soprattutto per brevi tempi di mantenimento, mentre il fenomeno tende a orientarsi principalmente verso un più marcato arricchimento del bordograno per durate crescenti del trattamento termico.

Da ciò si può supporre che un aumento del tempo di mantenimento in temperatura, comporti una maggior manifestazione della concentrazione di rame in posizione intergranulare, che viene privilegiata rispetto alla precipitazione nella zona dell'interfaccia.

Studio sulle temperature intermedie 1140° e 1180° C

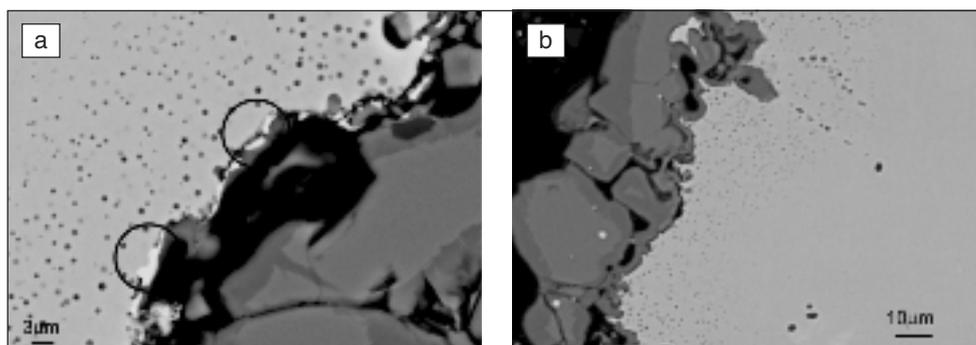
La seconda serie di prove, la serie B, ha interessato trattamenti condotti a temperature intermedie a quelle già testate e tempi di trattamento prolungati per la temperatura di 1050° C; la scelta di tali parametri è legata allo scopo di individuare la temperatura di soglia oltre la quale il fenomeno dell'arricchimento e penetrazione del rame cessa di manifestarsi e, inoltre, di verificare se l'aumento del tempo di mantenimento induce un incremento di profondità e intensità della precipitazione al bordograno.

Dalle osservazioni svolte sui campioni trattati a 1140° C, riportate in Fig. 5(a), emerge che la precipitazione del rame avviene prevalentemente all'interfaccia metallo/ossido, con tendenza allo spostamento verso l'interno della scaglia [17]; l'arricchimento appare di morfologia lenticolare come già riscontrato nei provini trattati a 1100° C, sotto forma di layer semi-continuo lungo l'interfaccia metallo/ossido. Non si osserva in queste condizioni una penetrazione della fase liquefatta lungo i bordigrano, mentre è visibile, invece, un iniziale inglobamento all'interno della scaglia di ossido.

Infatti affinché si formi un layer continuo di fase arricchita in prossimità dell'interfaccia metallo/ossido, è necessario che l'ossidazione del metallo avvenga in modo uniforme, in modo che si realizzi un'interfaccia caratterizzata da una bassa rugosità, e che l'arricchimento del rame avvenga anch'esso in maniera uniforme. Inoltre occorre che non si instaurino gradienti di concentrazione diversificati verso particolari zone del materiale, che causerebbero un arricchimento preferenziale di elementi residui in determinati punti. Le condizioni citate sono piuttosto difficili da realizzare sperimentalmente, e questo è il motivo per cui si ottiene un layer semi-continuo, oppure si formano globuli occlusi nella fase ossidata.

FIG. 5
Provini trattati per 30 minuti a (a) 1140° C e (b) 1180° C.

Specimens heat treated for 30 minutes at (a) 1140° C and (b) 1180° C.



Nel campione trattato a 1180° C, mostrato in Fig. 5(b), si riscontra, invece, l'assenza quasi totale di zone arricchite di rame sia in prossimità dell'interfaccia che in posizione intergranulare, e si osserva un aumento nell'irregolarità dell'interfaccia metallo/scaglia, dovuta all'alta velocità di ossidazione del metallo. E' così possibile affermare l'esistenza della temperatura critica di manifestazione del fenomeno e collocarla in prossimità di 1180° C.

E' stata analizzata, mediante SEM/X-EDS, una porzione di scaglia prelevata dal medesimo campione trattato a 1180° C, nella quale sono state rilevate tracce di rame in forma globulare, segno di una reale ed effettiva migrazione di tale elemento verso la fase ossidata, dove viene assorbito dalla scaglia durante la fase di mantenimento, tendenza già osservata nel campione trattato a 1140° C [18].

Si può concludere quindi che a temperature maggiori di 1180° C il fenomeno dell'arricchimento del rame tende a scomparire, sia nel caso di accumuli intergranulari che all'interfaccia metallo/scaglia. A tale temperatura l'assenza di agglomerati di rame all'interno della struttura dell'acciaio è controbilanciata dalla presenza di rame all'interno della scaglia di ossido, indice di una maggior prevalenza del fenomeno di ossidazione superficiale sul processo di diffusione intergranulare della fase liquefatta.

Trattamenti lunghi a 1050° C

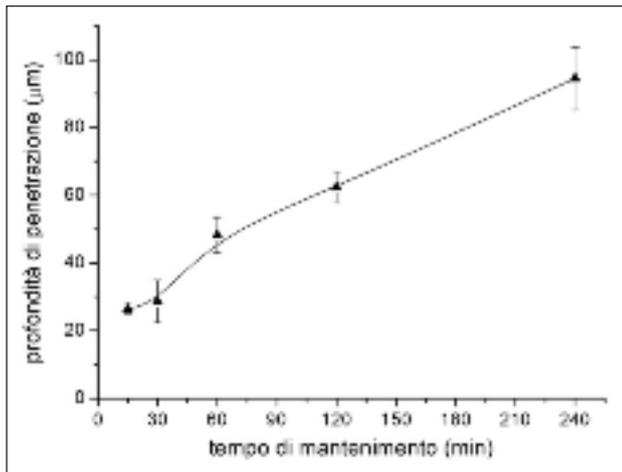
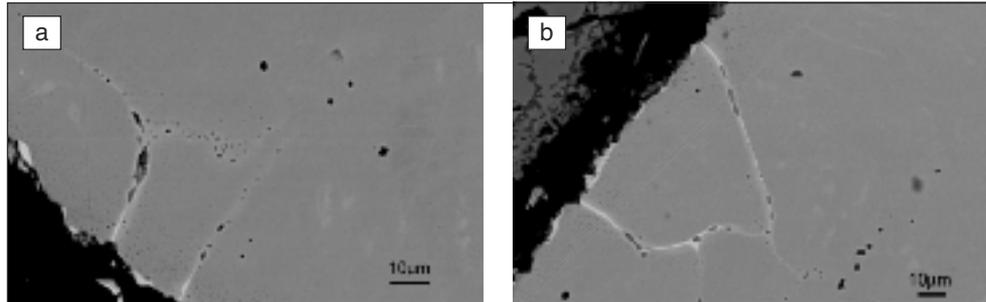
L'analisi dei provini trattati a 1050° C per tempi superiori a 60 minuti, ha portato a osservare che il fenomeno della concentrazione di rame avviene prevalentemente all'interfaccia metallo/ossido e in prossimità del bordograno austenitico, come si può notare in Fig. 6. Non si riscontra l'occlusione di rame all'interno della scaglia, segno che, all'aumentare della durata del trattamento termico, il fenomeno evolve verso la costituzione di un layer semi-continuo, seguita da penetrazione intergranulare. In entrambi i provini è possibile notare l'influenza della durata della permanenza ad alta temperatura sulla dimensione della grana cristallina; i grani, infatti, appaiono accresciuti rispetto alle immagini relative ai provini trattati per tempi minori. Aumenta la profondità di penetrazione intergranulare della fase liquefatta, fino a quasi 100 µm, accompagnata da una più marcata formazione di accumuli di morfologia "lenticolare", come precedentemente osservato nei trattamenti condotti a temperature superiori.

La profondità di penetrazione del rame è misurabile e pari a 65 µm per il campione trattato per 120 minuti e 90 µm per il provino mantenuto in temperatura per 240 minuti, a differenza dei 35÷40 µm misurati nei campioni studiati nella prima parte di questo lavoro. L'andamento della profondità di penetrazione delle zone arricchite in funzione del tempo di mantenimento è crescente e quasi-lineare; si può osservare in Fig. 7 e i dati relativi sono riportati in Tab. 3.

Aumentando quindi il tempo di permanenza in temperatura si

FIG. 6
Provini trattati a 1050° C
per (a) 120 minuti e (b) 240
minuti.

Specimens heat treated at 1050° C for (a) 120 minutes and (b) 240 minutes.



Tempo di mantenimento (min)	Profondità di penetrazione (µm)
15	26.3 ± 1.5
30	28.6 ± 6.3
60	48.2 ± 5.3
120	62.3 ± 4.7
240	94.5 ± 9.3

FIG. 7 **Andamento della profondità di penetrazione delle zone arricchite di rame in funzione del tempo di mantenimento a 1050° C.**

Trend of copper penetration depth with time during heat treatments at 1050° C.

assiste a un evidente incremento della penetrazione del rame nella struttura del materiale.

Trattamenti a $T < T_m$ della fase arricchita

E' stato condotto un trattamento di durata 60 minuti a 1000° C, temperatura prossima, ma inferiore alla temperatura di fusione della fase arricchita di rame. Lo scopo è stato quello di studiare ed evidenziare l'evoluzione del fenomeno in forma globulare, che si manifesta attraverso l'occlusione di globuli di fase ricca di rame all'interno della scaglia, evitando la liquefazione e la conseguente penetrazione lungo il bordograno austenitico. Si è voluto osservare la distribuzione dei globuli e la loro dimensione media. In Fig. 8 è mostrata un'immagine SEM caratteristica con corrispondente spettro X-EDS.

In queste condizioni operative si osserva la formazione di globuli all'interno della scaglia, distribuiti parallelamente all'interfaccia metallo/ossido; non si riscontra penetrazione di liquido all'interno del materiale, né la formazione di "lenti" a contatto con l'acciaio. La fase arricchita di rame si mantiene allo stato solido per tutta la durata del trattamento. E' lecito ipotizzare che trattamenti condotti a una temperatura inferiore a quella di liquefazione della fase arricchita non inducano nel materiale il

fenomeno di Hot-Shortness, e non rappresentino pertanto una condizione pericolosa per le successive lavorazioni cui può venir sottoposto l'acciaio in questione.

L'infragilimento a caldo infatti, è strettamente legato alla penetrazione di fase liquida lungo i bordigrano e alla formazione di aggregati di morfologia lenticolare adesi all'interfaccia tra il metallo e la scaglia, che possono evolvere in fase liquida durante il trattamento. Fintanto che i globuli rimangono separati dal metallo e occlusi nella scaglia di ossido il metallo è protetto dall'infragilimento.

Trattamenti con 10% O₂

Come ultima indagine è stato condotto un trattamento nelle condizioni maggiormente critiche per lo sviluppo del fenomeno dell'arricchimento, tra quelle testate nell'ambito di questo lavoro, riducendo però la percentuale di ossigeno presente in atmosfera durante il trattamento. Si è quindi realizzato un trattamento di durata 60 minuti a una temperatura di 1100° C in atmosfera contenente 10% di ossigeno.

Da quanto si può osservare in Fig. 9, si deduce che la diminuzione del tenore di O₂ provoca l'abbassamento della velocità di ossidazione del metallo, con conseguente rallentamento del fe-

FIG. 8
Immagine SEM e spettro X-EDS di
provino trattato per 60 minuti, in
atmosfera contenente 20% di
ossigeno, a 1000° C.

SEM picture and X-EDS spectrum of a specimen heat treated for 60 minutes, in atmosphere with 20% oxygen, at 1000° C.

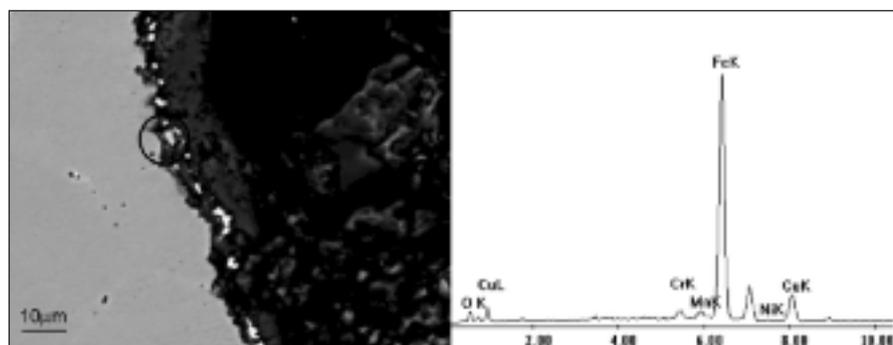
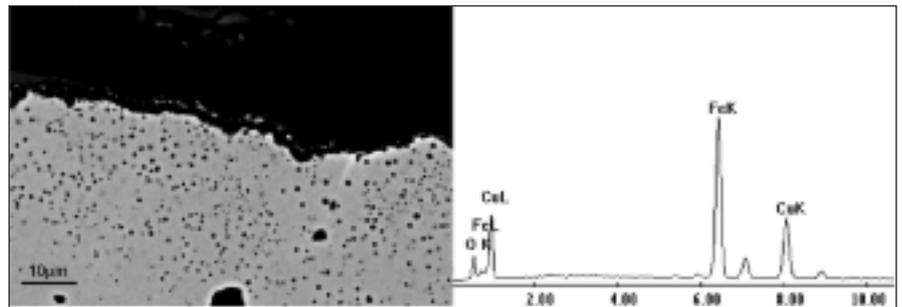


FIG. 9

Immagine SEM e spettro X-EDS di provino trattato per 60 minuti, in atmosfera contenente 10% di ossigeno, a 1100° C.

SEM picture and X-EDS spectrum of a specimen heat treated for 60 minutes, in atmosphere with 10% oxygen, at 1100° C.



nomeno di arricchimento, che appare presente sia con morfologia globulare, che lenticolare, sviluppandosi lungo l'interfaccia metallo/scaglia.

Non si osserva in queste condizioni penetrazione di fase liquida lungo i bordigrano.

L'esito della caratterizzazione eseguita sul provino trattato in difetto di ossigeno porta a supporre che riducendo il tenore di O₂ il comportamento del materiale sia da collegare a quello mostrato in condizioni meno severe di riscaldamento. Infatti, la temperatura di 1100° C risulta essere critica per lo sviluppo delle zone arricchite, e in queste condizioni, trattando il materiale in aria, non si osserva l'occlusione all'interno della scaglia, ma la formazione di zone arricchite a morfologia lenticolare con successiva penetrazione, mentre, in atmosfera contenente 10% di ossigeno, il comportamento è assimilabile a quello osservato a temperature più basse. Ciò fa supporre che il fenomeno tenda a rallentare al diminuire del tenore di O₂.

CONCLUSIONI

Con il presente lavoro si è cercato di individuare le condizioni di trattamento termico da applicare a un acciaio 20Mn4 allo scopo di ridurre il manifestarsi del fenomeno di Hot-Shortness, responsabile del "surface cracking" che affligge questo tipo di materiale a seguito di lavorazioni meccaniche a caldo.

La presenza di fasi ricche di rame in prossimità della superficie del materiale trattato, in particolare all'interfaccia metallo/scaglia a e bordograno, è giustificata col fatto che il fenomeno di ossidazione si manifesta sulla superficie con formazione di una scaglia di ossido e in posizione intergranulare a causa della penetrazione e diffusione di ossigeno nella struttura dell'acciaio. Si è osservato che a basse temperature di trattamento, 1000° C, la fase arricchita di rame è allo stato solido, e appare come una distribuzione di globuli intrappolati negli strati più interni della scaglia di ossido. Non si verifica Hot-Shortness, in quanto la fase arricchita non si trova in contatto con il metallo.

Aumentano la temperatura di trattamento, 1050°, 1100° e 1140° C, il rame accumulato all'interfaccia metallo/scaglia forma un layer semi-continuo, la fase arricchita liquefa e penetra lungo il bordograno e le cricche superficiali, inducendo la comparsa di accumuli infragilenti all'interno della struttura dell'acciaio. All'aumentare della temperatura di mantenimento, vengono incrementate sia l'intensità dell'ossidazione superficiale e interna dell'acciaio, che la diffusione del rame nella struttura. Ciò favorisce la migrazione del rame intergranulare verso l'interno.

Per temperature prossime a 1180° C e superiori, 1230° C, i fenomeni di ossidazione raggiungono una rilevanza tale da intaccare interamente i grani superficiali, inglobandoli all'interno della scaglia di ossido insieme con gli accumuli di rame presenti a bordograno. In queste condizioni la presenza delle zone arricchite di rame liquefatte all'interno della struttura del materiale si riduce notevolmente e l'acciaio non risulta più affetto da Hot-Shortness. Inoltre il fenomeno di inglobamento nella scaglia è amplificato dall'ossidazione interna che parte generalmente dal

bordograno austenitico, e dalla presenza di nichel, che promuove questo tipo di ossidazione. Ad alte temperature gli accumuli di rame contengono anche un elevato tenore di Ni. Pertanto l'intervallo critico di temperatura per l'acciaio 20Mn4 è compreso tra 1000° e 1180° C, condizioni tra le quali si verifica la penetrazione di fase infragilente a bordograno in quanto gli accumuli di rame si formano all'interfaccia metallo/scaglia, non vengono occlusi dalla fase ossidata e si trovano allo stato liquefatto.

Altro aspetto importante è la durata del trattamento; infatti, per lunghi tempi di mantenimento la penetrazione del fenomeno di arricchimento aumenta e arriva a inglobare interamente i grani più prossimi alla superficie, con un andamento crescente con il tempo di mantenimento.

A parità di temperatura e tempo di mantenimento, una riduzione del tenore di ossigeno presente in atmosfera consente di operare a condizioni più severe senza che il materiale subisca penetrazione intergranulare.

Pertanto, volendo agire sui parametri di processo al fine di limitare la sensibilità dell'acciaio in esame allo Hot-Shortness, alla luce dei risultati ottenuti, si suggerisce di laminare il materiale a temperature superiori al valore critico di formazione degli accumuli di rame in posizione intergranulare, quindi al di sopra dei 1180° C. Ciò può comportare un maggior dispendio di energia e una più severa ossidazione, compensati però da una miglior qualità del laminato ottenibile in tali condizioni. In alternativa si può operare a temperature più basse di 1180° C, ma riducendo il quantitativo di ossigeno in atmosfera.

In caso di trattamenti termici, si sconsigliano tempi di mantenimento eccessivamente lunghi, in quanto inducono maggior penetrazione degli accumuli di rame nella struttura e lo spostamento del fenomeno dall'interfaccia metallo/scaglia al bordograno.

BIBLIOGRAFIA

- [1] I. Le May, L. McDonald Schetky, Copper in Iron and Steel, Wiley Interscience Publication, New York, (1982)
- [2] J.C. Herman, V. Leroy, Iron and Steelmaker Vol. 23(12) (1996) p. 35
- [3] K. Yamamoto, H. Shibata, S. Mizoguchi, Trans, Indian Inst. Met. Vol.58(4) (2005) p. 695
- [4] Metals Handbook, 9th Edition, Vol. 2, Properties and Selection: Non ferrous Alloys and Pure Metals, American Society for Metals (1979)
- [5] Autori vari, An investigation of the formation, constitution and properties of scale formed in the reheating furnace and during the hot rolling process, European Communities, Luxembourg (1997)
- [6] Autori vari, Studio della decarburazione e scagliatura nei forni di riscaldamento per laminazione a caldo, Centro Sperimentale Metallurgico, Roma (1980)
- [7] E. Hornbogen, Precipitation from IronBase Alloys, G.R. Speich & J.B. Clark, Eds., p.1, Gordon & Breach, New York (1965)
- [8] W. J. M. Salter, J. Iron Steel Inst. Vol. 204 (1966) p. 478.
- [9] M. Djurovic, B. Perovic, K. Kovacevic, A. Koprivica, M. Andjelic, Materials and Technology (Slovenia). Vol. 36(3-4) (2002) p. 107
- [10] S.-J.Seo, K. Asakura, K. Sjobata, ISIJ International Vol. 37(3) (1997)p. 240
- [11] C. Houper, M. Jallon, M. Confente, V. Lanteri, J.M. Jolivet, M. Gutt-

- mann, J.P. Birat, 15th PTD conference proceedings (1996) p. 67
- [12] T. Nylén, IM report (1982) p. 1763
- [13] T. Asai, T. Soshiroda, M. Miyahara, ISIJ International 37 (1997) p. 272
- [14] B.D. Bastow, D.H. Kirkwood, Journal of the Institute of Metals 99 (1971) p. 277
- [15] H.J. Grabke, V. Leroy, H. Vieffhaus, ISIJ International 35 (1995) p. 95
- [16] C.S. Smith, Transactions AIME, 175 (1948) p. 15
- [17] A. Nicholson and J. D. Murray, J. Iron Steel Inst. Vol. 203 (1965) p. 1007
- [18] Y. Kondo, ISIJ International, Vol. 44(9) (2004) p. 1576

Abstract

Effects of heat treatment parameters on the surface enrichment of copper in a 20Mn4 steel

Keywords: steel, heat treatments, physical metallurgy, electron microscopy

During the production of low carbon steels from recycled scrap, surface cracking during hot working is commonly observed. This phenomenon, known as hot shortness, arises from the preferential oxidation of iron and subsequent enrichment of the residual element copper. Copper tends to be enriched at steel/scale interface by preferential oxidation of Fe to cause the liquid embrittlement at steel surface during hot working.

Aim of this work is to investigate the effect of heat treatments with different holding time and temperature on the behaviour of copper in a 20Mn4 steel (Tab.1, 2), in order to find the condition for which the hot shortness phenomenon is reduced.

It has been observed that at the lower temperature of the heat treatments (1000°C) the enriched copper phase is present as globules in the scale and hot shortness does not occur (Fig. 8).

At higher temperatures (1050°C, 1100°C, 1140°C) and for short holding time (30 min and 60 min) a copper enriched layer was observed at steel/scale interface with penetration of liquid copper into grain boundaries (Fig.2a,b, Fig.5). These temperatures result critical for the hot shortness since the Cu enriched liquid phase wets and thereby embrittles the austenite grain boundaries, promoting intergranular surface cracking during hot deformation. Increasing the holding time, the depth of diffusion of copper increases, as well as a higher oxidation of the steel occurs (Fig.6a,b). The increase in depth of copper penetration with time of treatment is about linear (Fig.7).

For temperatures near the value of 1180°C and higher than this value (1230°C) the oxidation phenomenon is so relevant that the enriched copper phase is occluded in the scale as globules, where the presence of Ni is also detected (Fig.2c, Fig.6b). Therefore, in this case, the hot shortness phenomena does not verify.

It is possible to conclude that the critical temperature range for hot shortness behaviour during the hot working process for this steel is between 1000°C and 1180°C.

Moreover, a reduction of oxygen content in the atmosphere of treatment allows to carry out the heat treatment in the critical range of temperature because the penetration of liquid copper into the grain boundaries is avoided.