

Struttura e proprietà meccaniche di acciai microlegati grado API X65 laminati in campo intercritico

M. De Sanctis, G. F. Lovicu, A. Solina, R. Valentini

In questo lavoro si conduce un'analisi microstrutturale di due lamiere per impieghi sour service in acciaio alto-resistenziale microlegato al Ti, Nb, V (Grado API X65), prodotte con analogo ciclo termomeccanico di laminazione in campo intercritico e raffreddamento accelerato. L'obiettivo era quello di evidenziare le ragioni del differente rapporto R_s/R e del differente valore di resilienza misurati sui laminati. Si sono osservate strutture miste costituite essenzialmente da ferrite con substruttura, ferrite poligonale fine e ferrite aciculare. La correlazione tra struttura e proprietà meccaniche è stata condotta sulla base di analisi metallografiche quantitative e analisi in microscopia elettronica in trasmissione (TEM), ed ha evidenziato come gli alti carichi di snervamento delle lamiere siano in buona parte dovuti alle alte frazioni volumetriche di ferrite con substruttura formata e deformata in campo intercritico, mentre il contributo di indurimento dovuto alla precipitazione di carbonitruri di Ti, Nb e V sia praticamente trascurabile. La variabilità del rapporto R_s/R è da correlarsi alle differenti quantità di ferrite aciculare presente. Questo componente sembra influenzare il solo carico a rottura dell'acciaio, aumentandolo, determinando così una certa variabilità nel rapporto R_s/R delle lamiere. Almeno per questi acciai a basso carbonio, inoltre, una maggiore quantità di ferrite aciculare sembra determinare anche un incremento dell'energia a frattura. La formazione della ferrite aciculare è favorita dalla pratica del raffreddamento accelerato, ma è comunque dipendente dalla temprabilità dell'austenite di partenza. Oltre alla composizione chimica di quest'ultima, gioca un ruolo importante anche l'accumulo di deformazione plastica realizzato in regione di non-ricristallizzazione dell'austenite e in campo intercritico. La lamiera con frazione volumetrica di ferrite deformata maggiore esibiva di fatto minori quantità di ferrite aciculare, come risultato della maggiore perdita di temprabilità dell'austenite primaria. Tali variazioni potrebbero minimizzarsi attraverso un controllo molto accurato della sequenza temperatura-tempo-deformazione delle lamiere, controllo tuttavia difficilmente raggiungibile su impianti di grande produzione industriale.

Parole chiave: acciaio, laminazione, microscopia

INTRODUZIONE

Il trasporto su lunghe distanze di grandi quantità di gas e prodotti petroliferi impone la realizzazione di tubazioni saldate di grossa sezione con acciai capaci di elevate resistenze meccaniche, in modo da poter incrementare le portate a parità di pressione di esercizio senza dover aumentare gli spessori. Per queste applicazioni sono stati messi a punto gli acciai microlegati al Ti, Nb e V e altoresistenziali (HSLA) con combinazione ottimale di resistenza meccanica, tenacità e saldabilità. Gli alti limiti resistenziali (R_s da 350 MPa fino a 600 MPa) e le basse temperature di transizione duttile-fragile (anche minori di -50 °C) sono conseguenza soprattutto di un grano ferritico molto fine (<10 μm), ottenuto mediante trattamenti termomeccanici ben controllati nella sequenza tempo-deformazione-temperatura.

Gli acciai HSLA per la costruzione di tubazioni devono anche esibire valori controllati del rapporto carico di snervamento su carico a rottura, R_s/R . Nel processo produttivo delle tubazioni, infatti, all'acciaio viene imposto un ciclo complesso di piegatura, raddrizzamento, compressione ed

espansione, tale da indurre differenze significative tra le caratteristiche meccaniche del tubo rispetto a quelle originali della lamiera. L'effetto del ciclo produttivo dipende molto dalle caratteristiche microstrutturali dell'acciaio. La struttura ferritica poligonale comporta tendenzialmente uno snervamento discontinuo e una perdita di resistenza sul tubo per effetto Bauschinger [1], mentre una struttura di ferrite aciculare (bainite a basso carbonio) tende ad uno snervamento continuo con incrudimento, e quindi si verifica un incremento del limite elastico sul prodotto finale [2].

Nei trattamenti industriali, dopo riscaldamento della bramma ad alta temperatura, si conduce di norma un primo ciclo di deformazione ad alta temperatura al laminatoio sbizzatore, in modo da ridurre notevolmente gli spessori e ottenere strutture più omogenee, per poi condurre un secondo ciclo di deformazioni a temperature di non ricristallizzazione dell'austenite al laminatoio finitore. L'accumulo di deformazioni plastiche in campo γ introduce substrutture e bande di deformazione che costituiscono la base ideale per l'ottenimento di ferrite fine nel successivo raffreddamento. Tuttavia, per soddisfare le specifiche resistenziali su lamiere di elevato spessore può essere necessario estendere la laminazione al finitore in campo intercritico $\alpha + \gamma$. Oltrepassata la temperatura di trasformazione A_{r3} dell'acciaio, nuclei di ferrite vengono a formarsi sui bordi di grano dell'austenite. Le deformazioni plastiche incrudiscono così sia l'austenite non ancora trasformata che la ferrite di nuova formazione. Sotto

M. De Sanctis, G. F. Lovicu, A. Solina, R. Valentini
Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica Industriale
e Scienza dei Materiali, Pisa

Memoria pervenuta il 24 gennaio 2003

	C(%)	Si(%)	Mn(%)	P(%)	S(%)	Cu(%)	Ni(%)	Cr(%)	Mo(%)	Nb(%)	V(%)	Al(%)	Ti(%)
X65-A	0.068	0.234	1.29	0.013	0.002	0.194	0.182	0.03	0.005	0.036	0.056	0.025	0.018
X65-B	0.065	0.252	1.22	0.011	0.002	0.193	0.195	0.032	0.002	0.035	0.051	0.027	0.017

Tabella 1. Composizione chimica degli acciai studiati.

l'influenza della temperatura, hanno luogo fenomeni di riassetto strutturale, che portano alla formazione di substrutture in entrambe le fasi. Nuovi grani di ferrite possono così nucleare sui bordi di grano e di subgrano dell'austenite deformata. L'incrudimento progressivamente accumulato nella ferrite può portare a ricristallizzazione, oppure a semplice riassetto strutturale, in funzione della riduzione percentuale imposta e degli elementi di lega presenti, quest'ultimi in grado di stabilizzare la substruttura e ritardare la ricristallizzazione. La struttura finale dopo raffreddamento è così costituita in buona parte da una miscela di ferrite poligonale fine e ferrite con substruttura, in grado di incrementare sensibilmente il carico unitario di snervamento dell'acciaio. Per la produzione di lamiere per tubi di grado elevato e negli impieghi *sour service* è inoltre consentito l'impiego di un raffreddamento accelerato dopo laminazione al finitore. Questa pratica presenta diversi vantaggi, tra i quali: i) possibilità di produrre lamiere di spessore altrimenti non producibile per semplice laminazione termomeccanica, ii) incremento della resistenza a trazione e quindi possibilità di ridurre in modo significativo il carbonio equivalente dell'acciaio (possibile risparmio di costose ferroleghie), iii) miglioramento della tenacità in termini di maggiori resilienze e minori temperature di transizione duttile-fragile, grazie ad un affinamento del grano ferritico iv) miglioramento della resistenza all'infragilimento da idrogeno, attraverso la riduzione/eliminazione della perlite, costituente strutturale sensibile a tale fenomeno. Con l'applicazione di un raffreddamento accelerato, si tende a formare ferrite aciculare al posto della perlite e le

	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	R(-10°C) (J)
X65-A	480	540	178
X65-B	485	580	260

Tabella 2. Proprietà meccaniche delle lamiere studiate.

Table 2. Mechanical properties of steel plates.

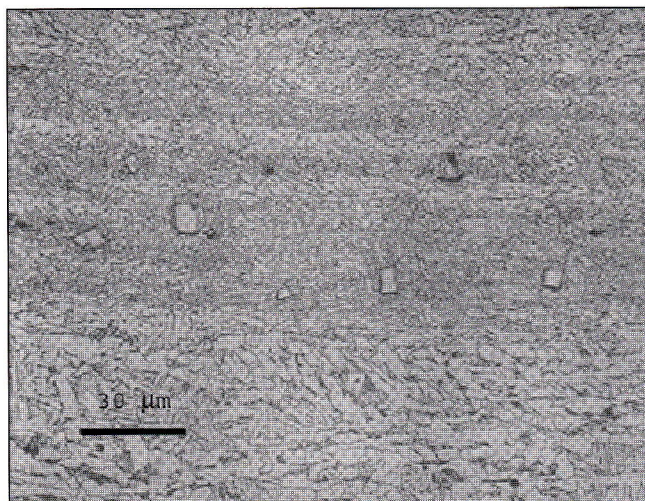


Fig.1 Micrografia ottica dalla regione centrale della bramma dell'acciaio X65-A. Particelle cuboidali in zona di segregazione di soluto.

Fig.1 Optical micrograph from central region of the bloom of the X65-A steel. Large cuboidal particles formed in the region of solute segregation.

Table 1. Chemical composition of microalloyed steels here studied.

strutture di fine trattamento divengono in tal modo più complesse.

Nel presente lavoro si studiano le microstrutture di due lamiere commerciali in acciaio Grado API X65, prodotte con analogo ciclo termomeccanico, ma che esibiscono tuttavia valori diversi del parametro R_s/R e di energia a frattura. L'obiettivo dello studio è quello di migliorare la conoscenza metallurgica di questi prodotti, per meglio comprendere l'origine di tali differenze e operare per soddisfare con maggiore consistenza le specifiche resistenziali.

PROCEDURE SPERIMENTALI

Le composizioni chimiche delle due colate in acciaio microlegato al Ti,Nb,V, di seguito indicati come X65-A e X65-B, sono riportate in Tabella 1. Dalle bramme originali sono stati estratti alcuni campioni su cui simulare il trattamento di omogeneizzazione industriale di 2 ore a 1200 °C e verificare lo stato residuo di precipitazione. Le lamiere sono prodotte mediante trattamento termomeccanico, che prevede una laminazione estesa in campo intercritico, seguita da raffreddamento accelerato. Dalle informazioni fornite dal produttore, le bramme di partenza, di dimensioni 2060 mm x 2921 mm e spessore 246 mm, sono riscaldate in forno a 1200 °C per circa 2,5 ore, in modo da solubilizzare i precipitati da fuso e omogeneizzare la composizione chimica nello spessore. Viene poi condotta una prima laminazione ad alta temperatura (1100 °C) in 14 passaggi al laminatoio sbizzatore, con riduzione dello spessore fino a circa 82 mm. Dopo raffreddamento naturale (3 °C/sec), le lamiere subiscono un secondo ciclo di deformazione in 14 passaggi al laminatoio finitore, fino a portare lo spessore finale a circa 20,5 mm. Le temperature di riferimento per l'inizio e la fine della laminazione sono rispettivamente 770 °C e 740 °C. Alla temperatura di 725 °C inizia la fase di raffreddamento accelerato con velocità di raffreddamento di 10 °C/s, fino ad una temperatura di arresto di 460 °C. Il raffreddamento finale è realizzato in aria calma.

Si sono condotte analisi microstrutturali in microscopia ottica ed elettronica, quest'ultima impiegando un microscopio elettronico a scansione (SEM) JEOL JSM 5600LV e un microscopio in trasmissione (TEM) JEOL 2010, entrambi interfacciati con microanalisi con raggi X a dispersione di energia (EDS). Le lamine sottili trasparenti agli elettroni per l'analisi in TEM sono state preparate mediante tecniche standard.

RISULTATI SPERIMENTALI E DISCUSSIONE

Caratteristiche meccaniche

La Tabella 2 riassume le caratteristiche resistenziali ed i valori di resilienza HCV a -10 °C forniti dal produttore. L'acciaio X65-B presenta un carico unitario di snervamento vicino in valore all'acciaio X65-A (circa 480 MPa), ma il suo carico di rottura risulta apprezzabilmente superiore (580 MPa contro 540 MPa).

Ne consegue un rapporto R_s/R sensibilmente inferiore per l'X65-B (0,83 contro 0,88 per l'X65-A). Il valore di resilienza a -10°C è elevato in entrambi gli acciai, ma comunque superiore per l'acciaio X65-B (261 J contro 180 J per l'X65-A).

Fig.2 Profili di concentrazione con microanalisi a raggi X (EDS): a) profilo del titanio; b) profilo del niobio.

Fig.2 Concentration profiles by X-ray microanalysis (EDS): a) Ti-content; b) Nb-content.

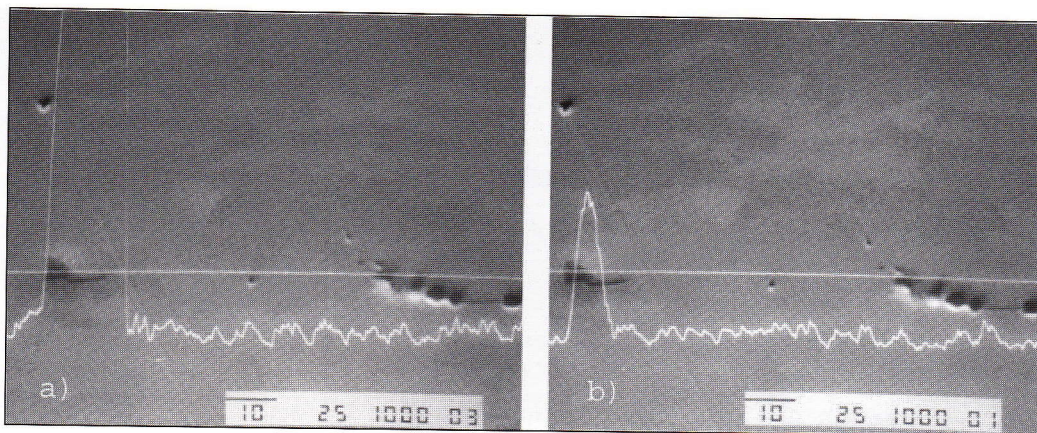
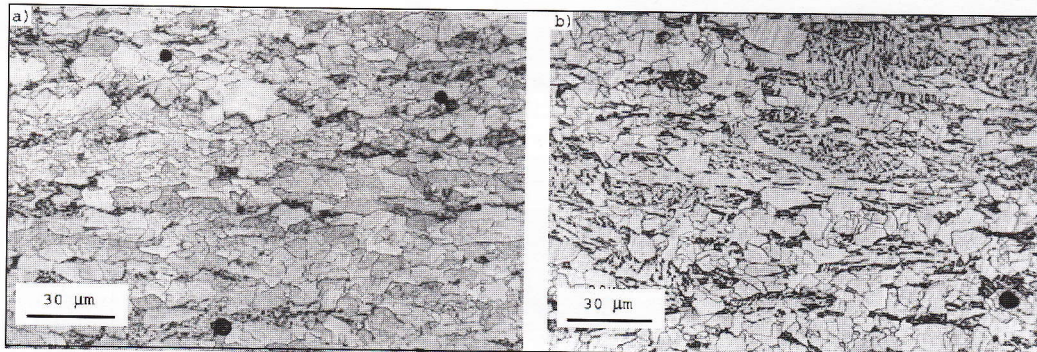


Fig.3 Optical micrographs from longitudinal sections showing the formation of mixed structures in: a) X65-A and, b) X65-B plates.

Fig.3 Micrografie ottiche da sezioni longitudinali delle lamiere con evidenza della presenza di strutture miste negli acciai: a) X65-A e b) X65-B.



Analisi metallografia quantitativa

Gli spezzoni di bramma sono stati mantenuti per 2 ore a 1200 °C e poi analizzati. La Fig.1 mostra una micrografia relativa alla regione centrale della bramma per l'acciaio X65-A. Si osservano numerose particelle di forma cuboidale con dimensioni fino a diversi micrometri. L'analisi chimica semiquantitativa (EDX) evidenziava nei precipitati la presenza di forti quantità di titanio e, in misura molto minore, di niobio, v.Fig.2 a/b. E' evidente che questi precipitati si sono formati durante solidificazione, soprattutto a centro bramma in zona di segregazione di soluto. Dalla loro composizione chimica e considerando che sono rimasti indisciolti dopo trattamento di riscaldamento a 1200 °C, si può supporre che siano prevalentemente costituiti da TiN, fase poco solubile anche a tali temperature. Le piccole quantità di niobio rilevate derivano dal fatto che i carburi/nitruri dei microalliganti sono tutte fasi cubiche isomorfe, pertanto solubili una nell'altra. Dato il numero e dimensioni di tali particelle, si è ritenuto utile stimare quale fosse l'ordine di grandezza della loro frazione volumetrica, e quindi la quantità di microleganti, in gran misura titanio, non passati in soluzione solida nell'austenite. Per tale analisi si sono impiegati 200 campi di 0,2 x 0,2 mm a 500 ingrandimenti. Supponendo che le particelle siano costituite esclusivamente da TiN, si è stimata una frazione volumetrica totale pari a 10⁻⁴. Si presume che tale valore sottostimi la frazione reale di particelle indisciolte, considerando la difficoltà di rilevazione in microscopia ottica delle particelle di minori dimensioni. Itman e Kestenbach [3] condussero dei rilievi analoghi su acciai microlegati commerciali e identificarono queste particelle cuboidali come costituite dalla fase (Ti,Nb)(C,N) molto ric-

ca in TiN e stabile fino a temperature anche superiori a 1300 °C. Queste particelle agiscono nel controllo del grano austenitico ad alta temperatura, ma una buona parte del titanio aggiunto alla lega non è poi disponibile alla formazione di carbonitruri durante successiva laminazione. La frazione volumetrica totale teorica di TiN precipitati può stimarsi dalla composizione chimica dell'acciaio, impiegando le seguenti relazioni:

$$MX\% = (M\%/PM_M) * PM_{MX}$$

$$f_{MX} = (MX\% \cdot \rho_{Fe}) / (100 \cdot \rho_{MX})$$

dove M indica l'elemento microalligante, X il carbonio o l'azoto, PM_{MX} e PM_M il peso molecolare della fase MX e del microalligante, ρ_{MX} e ρ_{Fe} le densità del ferro e della fase MX. Per l'acciaio X65-A, la frazione volumetrica di nitruri di titanio si calcola pari a 1,6 x 10⁻⁴. Da questo dato risulta che almeno il 60% del titanio dell'acciaio rimane indisciolto sotto forma di particelle primarie TiN.

Su campioni estratti dalle lamiere si sono quindi condotte analisi metallografiche quantitative in microscopia ottica. La Fig.3 mostra la microstruttura dell'acciaio X-65-A rilevata sulla regione centrale della sezione L delle lamiere. In entrambi i prodotti si possono distinguere i seguenti costituenti microstrutturali:

- 1- ferrite poligonale a grano fine;
- 2- ferrite aciculare;
- 3- ferrite con substruttura, formata e deformata durante laminazione intercritica;
- 4- perlite degenere, presente come aree di arricchimento in carbonio.

Le frazioni volumetriche dei costituenti microstrutturali, la dimensione del grano ferritico e dei subgrani nella ferrite deformata sono state rilevate mediante il metodo delle intercette nelle direzioni verticale e orizzontale e sulle sezioni L e T. I risultati ottenuti, riassunti in Tabella 3, evidenziano significative differenze tra i due acciai. Il grano di ferrite poligonale risulta più fine nell'acciaio X65-B (dg=6,5 μm) rispetto all'acciaio X65-A (dg=7,7 μm), mentre nella ferrite dislocata le dimensioni di subgrano sono grosso modo le stesse (1,1 μm contro 1,2 μm). Per quanto riguarda la ripar-

Acciaio	f _p	f _{ss}	f _a	f _{pe}	d _p (μm)	d _c (μm)
X65-A	0,11	0,70	0,10	0,09	7,7	1,2
X65-B	0,16	0,50	0,30	0,04	6,5	1,1

Tabella 3. Risultati dell'analisi metallografia quantitativa.

Table 3. Quantitative metallography results.

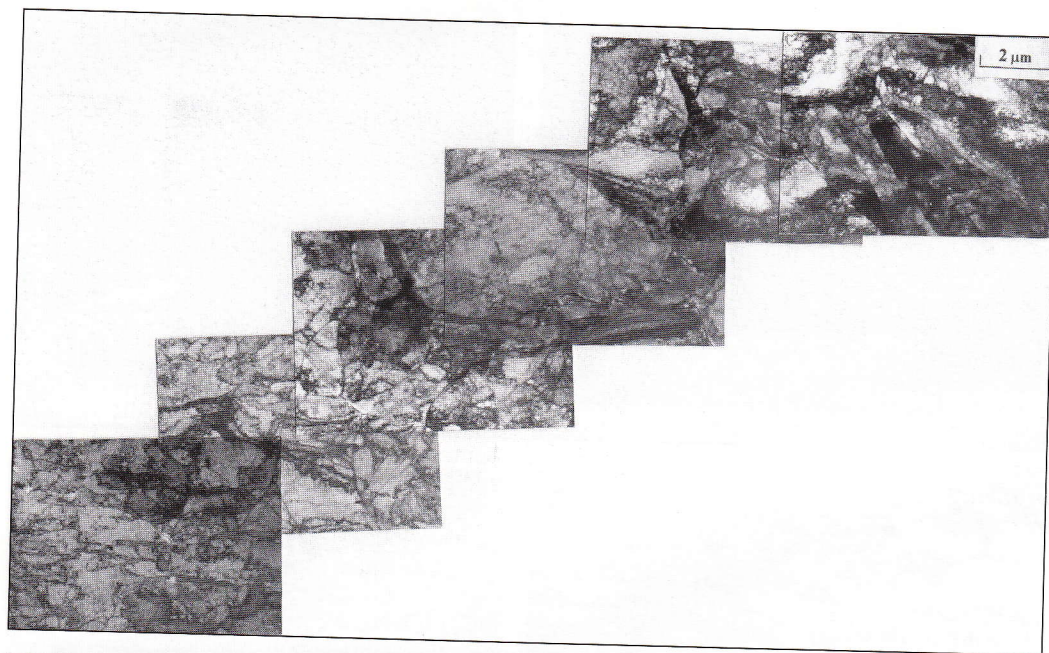


Fig.4 Collage di micrografie elettroniche (TEM) della struttura dell'acciaio X65-A.

Fig.4 Electron micrographs (TEM) showing the microstructural details of X65-A steel.



Fig.5 Micrografia elettronica della struttura ferritica con presenza di substruttura (X65-A).

Fig.5 Electron micrograph showing a ferritic region with evidence of substructures (X65-A).

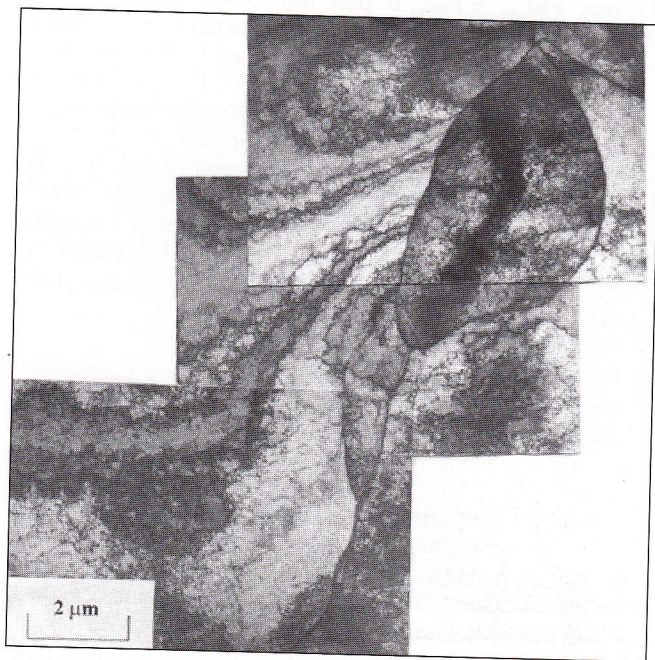


Fig.6 Micrografia elettronica della struttura ferritica a grano poligonale (X65-A).

Fig.6 Electron micrograph showing details of polygonal ferritic grains (X65-A).

tizzazione dei costituenti, nell'acciaio X65-A si rilevano percentuali di ferrite dislocata maggiori (70% contro 50% per l'X65-B) e percentuali di ferrite aciculare decisamente minori (10% contro 30% per l'X65-B). La frazione di perlite è bassa in entrambi gli acciai e in percentuali significative solo nell'acciaio X65-A (9%).

Analisi TEM

L'analisi in TEM è stata condotta per osservare dettagli strutturali non osservabili in microscopia ottica. Nel proseguo verranno mostrati solo i risultati per l'acciaio X65-A, in quanto analoghi a quelli ottenuti per l'acciaio X65-B.

La Fig.4 mostra un collage di micrografie elettroniche a basso ingrandimento. Nelle aree di ferrite con substruttura, vedi Fig.5, i bordi di subgrano appaiono ben delineati e con densità di dislocazioni ben più elevata di quella nei grani poligonali, vedi Fig.6.

La Fig.7 mostra il tipico aspetto di un pacchetto di aghi ferritici formati nel corso del raffreddamento accelerato delle lamiere. Questo costituente è indicato in letteratura come ferrite aciculare [5], ma anche come bainite a basso carbonio, ferrite bainitica, bainite granulare, ecc. Come si può osservare dalla Fig.5b, nella sua struttura non appare evidente l'ex-bordo di grano austenitico e le particelle di carburo sono distribuite sull'intera matrice. Si sono rilevati spessori medi degli aghi ferritici di circa 0,7 micrometri, con formazione di pacchetti di diametro fino a 5-6 micrometri.

La Fig.8 mostra infine la costituzione delle aree di arricchimento in carbonio, indicate nel presente studio come perlite degenera.

Nell'analisi in TEM si è cercato di caratterizzare lo stato di precipitazione di carburi/carbonitruri degli elementi di lega. Negli acciai HSLA, l'aggiunta di microalliganti Ti-Nb-V ha sostanzialmente una triplice finalità: i) controllare l'ingrossamento del grano austenitico durante riscaldamento della brama (Ti), ii) ostacolare la ricristallizzazione dell'austenite durante la laminazione al finitore mediante precipitazione di carbonitruri (soprattutto di Ti/Nb), iii) innalzare i limiti resistenziali per precipitazione in fase ferritica di carbonitruri (soprattutto di V/Nb) coerenti con la matrice.

La Fig.9a mostra lo stato di precipitazione rilevato all'interno di un grano di ferrite poligonale. Le particelle più grandi (da 30 fino a 150 nm) mostrano un'evidente allineamento, mentre quelle di minori dimensioni (fino a circa 20 nm) sono per lo più raggruppati a 'grappolo' all'interno dei grani. La maggior parte di questi precipitati si è formata in campo austenitico, risultando del tutto incoerente con la matrice

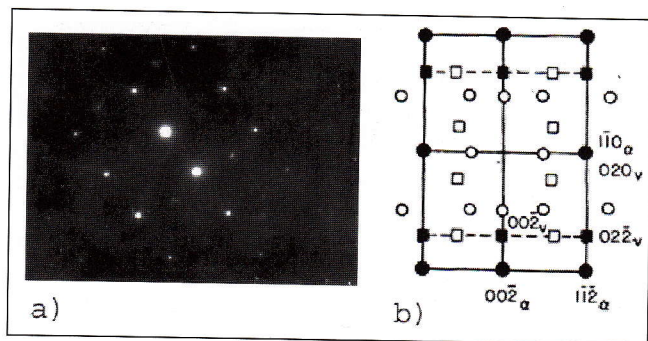


Fig. 11 Acciaio X65-A: a) polo cristallografico $[011]_\alpha$; b) indicizzazione delle riflessioni attese dalla presenza di ossido di ferro superficiale e dalla fase cubica di carburo di V.

Fig. 11 X65-A steel: a) $[011]_\alpha$ zone axis; b) indexing of extra reflection arising from Fe oxide and vanadium carbide coherent with the matrix.



Fig. 12 Micrografia elettronica TEM in campo scuro ottenuta selezionando le riflessioni attese da carbonitruri coerenti con la matrice ferritica.

Fig. 12 Dark field image from extra spots from coherent carbonitrides particles.

per i carburi/carbonitruri di Ti/Nb. E' quindi presumibile che queste particelle siano costituite da carbonitruri del tipo (Nb, Ti)(C,N), in accordo con quanto rilevato da [3]. Anche considerando la frazione volumetrica non elevata, è presumibile che il loro contributo al rafforzamento strutturale sia esiguo. La diversa dimensione e disposizione nella struttura delle particelle lascia supporre che quelle di maggiori dimensioni si siano formate alle temperature più elevate e in corrispondenza dell'ex-bordo di grano austenitico, mentre quelle di minori dimensioni si siano formate durante deformazione plastica al finitore in regione di non ricristallizzazione dell'austenite, quindi in buona parte sui bordi di subgrano e bande di deformazione.

Come detto in precedenza, la precipitazione di carbonitruri in fase ferritica è possibile sia nel corso della laminazione in campo intercritico, sia durante raffreddamento finale delle lamiere. L'individuazione sperimentale di questi precipitati coerenti è tuttavia complessa, sia per le loro ridotte dimensioni (di norma pochi nanometri) sia per le basse frazioni volumetriche.

La Fig. 11a mostra la diffrazione elettronica relativa al polo $[011]_\alpha$ ottenuta restringendo il campo di analisi all'interno di un singolo grano nella struttura dell'acciaio X65-A. Si può osservare con chiarezza la sola presenza delle riflessioni attese per la matrice ferritica. La formazione di precipitati

coerenti presuppone la presenza di un'orientazione cristallografica tra fase secondaria e matrice, rilevata in diffrazione grazie alla presenza di riflessioni non imputabili alla matrice. Grazie alla selezione di queste riflessioni 'extra', di intensità proporzionale alla frazione volumetrica dei precipitati, si possono ottenere immagini in campo scuro dei precipitati. In questo lavoro si è ottenuto un campo scuro selezionando un'area in diffrazione dove si attendeva una delle riflessioni 'extra' proveniente dai carbonitruri coerenti di V/Nb, sebbene non fossero evidenti riflessioni estranee alla matrice. I carburi/carbonitruri di Nb/V precipitati in forma fine nella ferrite sovrassatura esibiscono una relazione orientazione con la matrice ferritica del tipo Baker-Nutting:

$$\begin{aligned} (011)_{MC} // (001)\alpha \\ [100]_{MC} // [110]\alpha \end{aligned}$$

Altre riflessioni extra possono derivare dalla strato d'ossido di ferro Fe_3O_4 normalmente presente sulle superfici delle lamine sottili per esposizione all'atmosfera. La fase cubica di quest'ossido ($a_0 = 0,839$ nm) esibisce invece un'orientazione cristallografica del tipo Nishiyama-Wasserman:

$$\begin{aligned} (0-11)_{Fe_3O_4} // (001)\alpha \\ [111]_{Fe_3O_4} // [110]\alpha \end{aligned}$$

Grazie all'uso delle proiezioni stereografiche, è agevole risalire all'aspetto del polo $[110]_\alpha$ con annesse le riflessioni 'extra' di queste due fasi. In Fig. 11b si mostra l'indicizzazione delle riflessioni "extra", supponendo in questo caso la formazione della fase VC ($a_0 = 0,416$ nm) in campo ferritico. Si osserva come sia possibile ottenere un'immagine in campo scuro selezionando un'area di diffrazione che non includa le riflessioni dell'ossido. L'immagine in campo scuro ad alto ingrandimento mostrato in Fig. 12 è stato ottenuto selezionando l'area in corrispondenza della riflessione (002) dei carburi. Sono visibili particelle di dimensione molto ridotte, con diametri di solo pochi nanometri. La loro frazione volumetrica appare tuttavia molto modesta, lasciando supporre una precipitazione non completa di elementi di lega in fase ferritica. Per verificare tale ipotesi, si è condotto un trattamento di invecchiamento all'acciaio X65-A per 5 ore a 550 °C, in modo da portare la precipitazione di carburi a compimento. Come indicatore dello stato di precipitazione si è considerato il valore di microdurezza dell'acciaio prima e dopo trattamento. I risultati ottenuti hanno evidenziato un significativo rafforzamento per precipitazione dell'acciaio, con un incremento di microdurezza da 178 HV_{0,1} a 206 HV_{0,1}. Da una stima di massima, condotta tenendo conto della proporzionalità esistente tra durezza e resistenza meccanica, si può stimare un incremento resistenziale intorno ai 70 MPa. Si ritiene ragionevole concludere che l'imposizione del raffreddamento accelerato (10 °C/s) e, soprattutto, la temperatura bassa di arresto (460 °C), abbiano in pratica impedito lo sfruttamento delle potenzialità di indurimento per precipitazione in questi prodotti.

Laminazione in campo intercritico

Le elevate frazioni di ferrite con substruttura in entrambi i prodotti lasciano pensare che la laminazione a bassa temperatura sia stata condotta in gran parte in campo intercritico. Per avere un'indicazione in tal senso, può essere utile un confronto tra la temperatura di trasformazione $\gamma-\alpha$ in raffreddamento, Ar_3 , e le temperature di inizio e fine laminazione al finitore. Per il calcolo della temperatura Ar_3 , la relazione più frequentemente impiegata nella pratica ingegneristica è stata proposta da Ouchi e al.[4]:

$$\begin{aligned} Ar_3 (^\circ C) = 910 - 310(\%C) - 80(\%Mn) - 20 (\%Cu) \\ - 15 (\%Cr) - 55 (\%Ni) - 80 (\%Mo) + 0,35(s-8) \end{aligned} \quad [1]$$

dove s è lo spessore della lamiera, espresso in millimetri. Questa equazione permette di calcolare la temperatura di

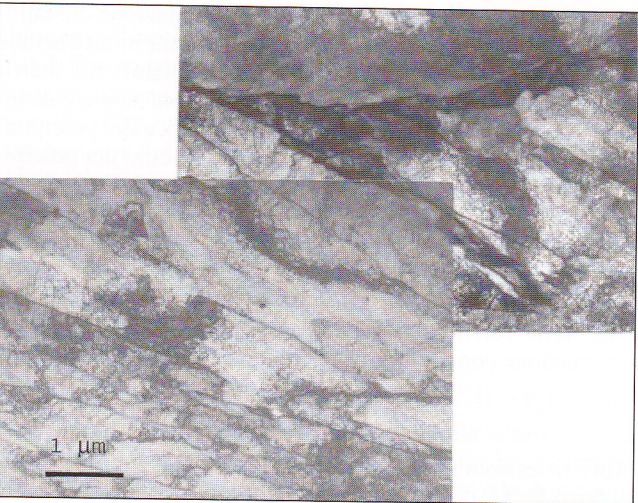


Fig.7 Micrografia elettronica da una regione con formazione di ferrite aciculare (X65-A).

Fig.7 Electron micrograph showing a region of acicular ferrite (X65-A).

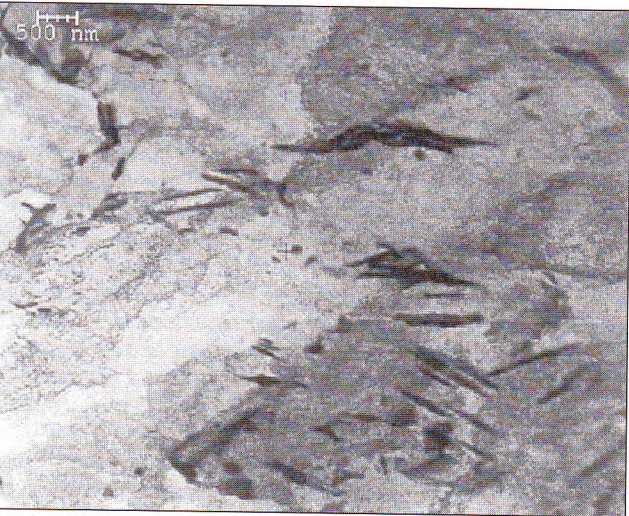


Fig.8 Micrografia elettronica di una regione di arricchimento in carbonio (perlite degenerate, X65-A).

Fig.8 Electron micrograph showing a region with divorced perlite (X65-A).

erritica. Sono stati condotti rilievi dimensionali dei precipitati, misurando le dimensioni di circa 400 particelle su diverse lamine sottili. Dalla distribuzione delle frequenze rile-

Fig.10 Indicizzazione del polo cristallografico [001] della fase cubica del carbonitrato di Nb, ottenuto mediante selezione di campo (SAD) da una singola particella.

Fig.10 Indexing of the [001] zone axis of the Nb carbonitride cubic phase obtained from a single particle (SAD).

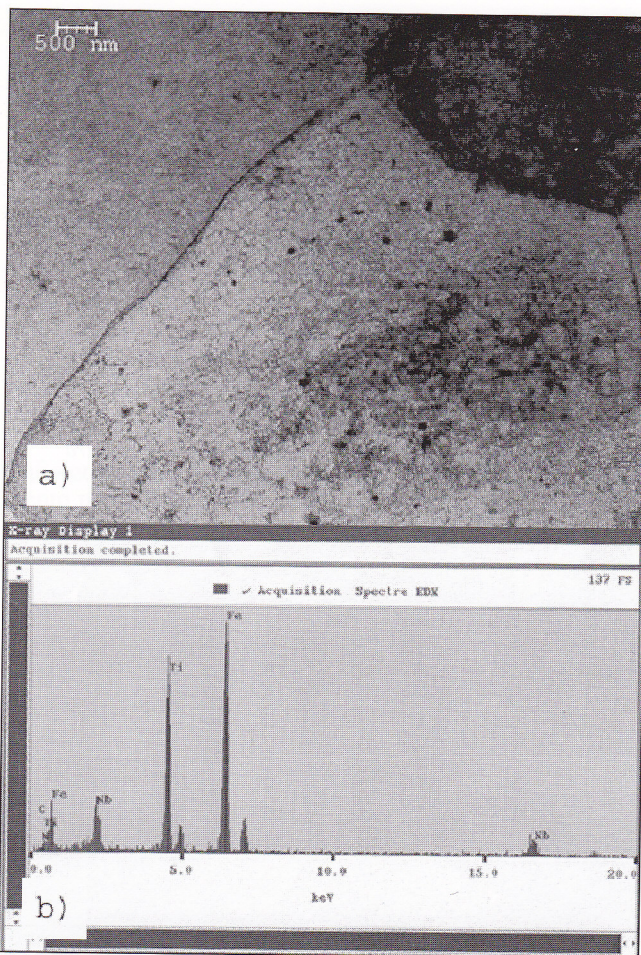
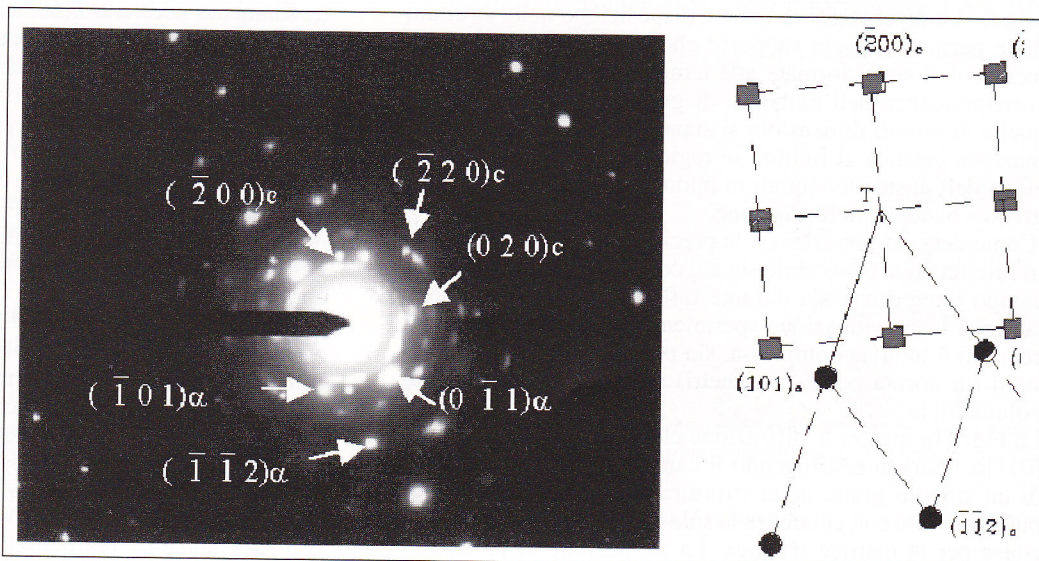


Fig.9 Precipitazione di carbonitruri incoerenti di Ti/Nb: a) micrografia elettronica TEM; b) microanalisi a raggiX (EDS) dalle particelle.

Fig.9 Precipitation of incoherent Ti/Nb-rich carbonitrides: a) TEM electron micrograph; b) X-ray microanalysis from particles.

vate si è ottenuto un diametro medio dei precipitati di circa 25 nm. I precipitati risultavano molto ricchi in niobio e titanio, come evidente dallo spettro della microanalisi a raggi X in Fig. 9b. Dallo studio in diffrazione elettronica con selezione di campo (SAD) si sono ottenute diffrazioni provenienti da singoli precipitati. La Fig.10 mostra l'indicizzazione di un polo cristallografico principale dei precipitati, in accordo con una fase cubica con parametro reticolare $a_0=0,42$ nm, valore che si può assumere come riferimento

inizio trasformazione $\gamma-\alpha$ sulla base della composizione chimica dell'acciaio e dello spessore della lamiera, ma è applicabile solo per riduzioni oltre il 50% in regione di non-ricristallizzazione dell'austenite. Più recentemente sono state proposte altre relazioni, in cui si tiene conto non solo della composizione chimica dell'acciaio ma anche della dimensione del grano austenitico, della velocità di raffreddamento della lamiera e dell'entità delle deformazioni plastiche accumulate nell'austenite non ricristallizzata [5]. Sulla base dei propri risultati sperimentali e di dati riportati in letteratura, J.Majta e al. [6] hanno proposto per il calcolo di Ar_3 la formula seguente:

$$Ar_3 = A - 19(C_r)^{0,481} - 0,5 \exp[(0,042D\gamma + 7,8)/(2,11 + \epsilon_a)^{1,35}] \quad [2]$$

dove A è una costante che dipende solo dalla composizione chimica, C_r è la velocità di raffreddamento della lamiera (dopo sbozzatore, in questo caso 3 °C/s), $D\gamma$ è la dimensione del grano austenitico ed ϵ_a è la deformazione accumulata in campo austenitico (in condizioni di arresto della ricristallizzazione). Nel presente caso si assume per A il valore di 830, come indicato dagli Autori per acciai al niobio di composizione equivalente a quella dei materiali qui considerati. Considerando una dimensione del grano austenitico dopo il primo stadio di laminazione pari a 40 μm , e supponendo trascurabile l'effetto di eventuali deformazioni plastiche imposte all'austenite prima della trasformazione $\gamma-\alpha$, si ottiene dall'eq. [2] un valore di Ar_3 pari a 766 °C, temperatura molto vicina alla temperatura di riferimento per l'inizio della laminazione (770 °C). Appare quindi evidente l'intento di condurre la laminazione prevalentemente in campo intercritico.

Correlazione struttura-proprietà meccaniche

La correlazione tra parametri microstrutturali e limiti resistenziali è stata condotta in vario modo sia per strutture pure che per strutture miste e sono disponibili in letteratura un gran numero di relazioni semiempiriche di calcolo. Tuttavia, l'applicazione della maggior parte di queste relazioni non ha dato in questa sede buoni risultati, soprattutto per quanto riguarda il carico di snervamento delle lamiere. In effetti, per strutture di una certa complessità bisognerebbe tener conto anche di come si distribuisce la deformazione tra i vari costituenti, e questo in ragione delle loro caratteristiche specifiche. Come primo approccio, può essere utile distinguere in componenti "soffici" e componenti "duri". Si può presumere che durante applicazione del carico all'inizio si deformi solo la matrice "soffice", mentre i componenti più duri si comportano in questa fase come particelle rigide, contribuendo alla deformazione del campione solo successivamente, quando la matrice si incrudisce abbastanza. Raggruppando i costituenti in due classi distinte, fase "soffice" e fase "dura" si può applicare la regola delle miscele a due componenti proposta da Speich [7]:

$$\sigma_{s \text{ misc.}} = \sigma_{s \text{ soff.}} \times \text{frazione}_{\text{soff.}} + (1/3) \sigma_{s \text{ duro}} \times \text{frazione}_{\text{duro}} \quad [3]$$

$$\sigma_{R \text{ misc.}} = \sigma_{R \text{ soff.}} \times \text{frazione}_{\text{soff.}} + \sigma_{R \text{ duro}} \times \text{frazione}_{\text{duro}} \quad [4]$$

Nel presente lavoro si considera come costituente "soffice" la struttura composta da ferrite poligonale + ferrite con substruttura + perlite, come costituente "duro" la ferrite aciculare.

Bisogna adesso calcolare quali siano i carichi di snervamento e di rottura della componente "soffice" e di quella "dura" considerate singolarmente.

Come noto, il carico unitario di snervamento di una struttura ferritica poligonale può esprimersi come somma di più addendi che contribuiscono al rafforzamento del materiale:

$$\sigma_s = \sigma_o + \Delta\sigma_{ss} + \Delta\sigma_p + \Delta\sigma_d + \Delta\sigma_t + K_1 d_\alpha^{-1/2} \quad [5]$$

dove σ_s = carico unitario di snervamento dell'acciaio, σ_o =

Soluto	Mn	Si	Ni	P	Cu	Mo	Sn
K _i	37	83	33	680	38	11	120

Tabella 4. Coefficienti di rafforzamento per soluzione solida per vari elementi

Table 4. Solid solution strengthening coefficient for different elements.

resistenza intrinseca del reticolo del ferro puro, pari a 50 MPa a temperatura ambiente [8], $\Delta\sigma_{ss}$ = rafforzamento per soluzione solida, $\Delta\sigma_p$ = rafforzamento per precipitazione, $\Delta\sigma_d$ = rafforzamento da dislocazioni, $\Delta\sigma_t$ = contributo per presenza di orientazioni cristallografiche preferenziali (testitura), K_1 = costante, d_α = dimensione del grano ferritico.

Rafforzamento per soluzione solida. I coefficienti di indurimento per soluzione solida di vari soluti sostituzionali e interstiziali nella struttura della ferrite cubico corpo centrato sono presi da Pickering e Gladman [9], vedi Tabella 4, assumendo che i singoli contributi siano praticamente lineari alle basse concentrazioni tipiche degli acciai microlegati:

$$\Delta\sigma_{ss} = K_i x_i + \dots$$

dove x_i = concentrazione del soluto i-simo in percento in peso, K_i = coefficiente di rafforzamento per il soluto i-simo Il contributo totale al rafforzamento per soluzione solida risulta in tal modo 89 MPa per l'acciaio X65-A e 87 MPa per l'X65-B.

Rafforzamento per precipitazione. L'analisi in TEM ha evidenziato la presenza di carbonitruri incoerenti di Nb/Ti formati in campo austenitico, oltre che una frazione volumetrica molto minore di carbonitruri coerenti precipitati nella ferrite deformata in temperatura. Per condurre un calcolo approssimato del contributo resistenziale per precipitazione si può impiegare la relazione di Ashby-Orowan [10], conoscendo il diametro medio delle particelle e la loro frazione volumetrica nella struttura. Quest'ultima non è stata rilevata sperimentalmente, ma una sua stima può condursi calcolando su basi termodinamiche il massimo di precipitazione ottenibile alle varie temperature in campo austenitico. Si è fatto riferimento al modello di calcolo di Heilong Zou e J.S.Kirkaldy [11]. La composizione chimica di partenza dell'austenite è stata assunta come quella nominale dell'acciaio sottratta delle quantità di Ti e N rimaste nei precipitati indisciolti. Il risultato ottenuto per l'acciaio X65-A è mostrato in Fig.13, sotto forma di andamento della frazione volumetrica di precipitato al variare della temperatura. Da questo risultato si può vedere come per temperature intorno a 800 °C, la frazione volumetrica attesa è pari a circa $1,3 \times 10^{-5}$.

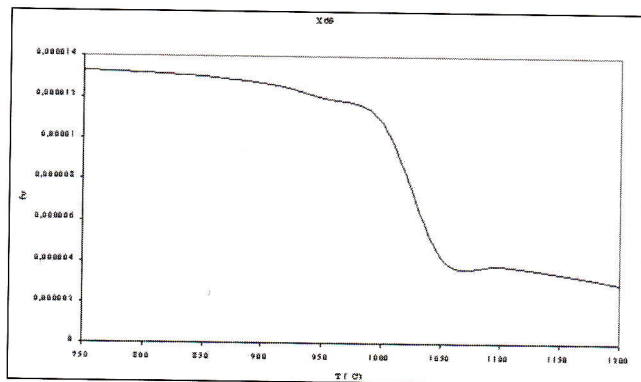


Fig.13 Acciaio X65-A, frazione volumetrica di precipitato calcolata in fase austenitica.

Fig.13 X65-A steel, calculated volumetric fraction of precipitate in austenitic field.

MEMORIE

Dalla relazione di Ashby-Orowan, considerando un diametro medio dei precipitati di 25 nm, si ottengono contributi resistenziali di circa 9 MPa.

Rafforzamento per affinamento dell'unità strutturale. Per quanto riguarda la componente "soffice" della struttura, si può considerare la sola presenza di ferrite poligonale e ferrite con substruttura, avendo cura di aggiungere a quest'ultima le piccole frazioni volumetriche di perlite rilevate. La classica relazione di Hall-Petch di proporzionalità tra il contributo al rafforzamento e dimensioni del grano ferritico poligonale ($\Delta\sigma = K_d d^{-1/2}$) può essere estesa considerando un diametro equivalente [14]:

$$\Delta\sigma = K_2 (d_r^{-1} (fr) + d_c^{-1} (1-fr))^{1/2} \quad [6]$$

In acciai ferritico-perlitici ottenuti per laminazione in controllo, il contributo dovuto alla presenza di subgrani e dislocazioni nella struttura può variare in ragione di 9-15 MPa per incremento unitario in $d^{-1/2}$ [12]. Considerando un valore intermedio $K_1 = 12$ e utilizzando i parametri strutturali riportati in Tabella 3, si ottengono dall'eq. [6] incrementi di 325 MPa per l'X65-A e 298 MPa per l'X65-B.

Per il componente "duro", cioè la ferrite aciculare, si può conservare lo stesso tipo di espressione e considerare la dimensione media dell'ago ferritico (d_L) come unità strutturale:

$$\Delta\sigma = K_3 (d_L)^{-1/2} \quad [7]$$

Impiegando un valore di $K_3 = 17$ MPa si incorpora anche il contributo delle dislocazioni [13] all'interno dell'ago ferritico e dall'eq. [7] si calcola per $d_L = 0,7 \mu\text{m}$ un contributo strutturale pari a 642 MPa.

Rafforzamento per tessitura cristallografica. Nel caso di laminazione in campo intercritico, la ferrite deformata presenta la classica tessitura per deformazione plastica "a freddo", con $\langle 110 \rangle // DL$ e $\langle 001 \rangle \perp DN$, orientazione comune anche alla ferrite aciculare prodotta durante raffreddamento accelerato. Tuttavia, il maggior apporto al carico di snervamento si realizza in direzione trasversale, mentre in direzione longitudinale l'effetto è di norma ridotto. Una valutazione del contributo per tessitura in funzione della temperatura di fine laminazione è riportata in [13], e nel caso in esame si può stimare di circa 10 MPa.

Carico unitario di snervamento delle lamiere. Sostituendo nell'equazione [3] i diversi contributi resistenziali per i due acciai, si ottiene un carico di snervamento calcolato, $\sigma_{s, \text{misc}}$, pari a 472 MPa per l'X65-A e 384 MPa per l'X65-B. L'approssimazione con il carico di snervamento reale è buona per l'acciaio X65-A, mentre per l'acciaio X65-B il calcolo sottostima fortemente la resistenza meccanica misurata. Questo errore potrebbe spiegarsi considerando l'alta frazione volumetrica di componente "duro" (ferrite aciculare) nella lamiera di X65-B (30%): in questo caso è infatti presumibile che il componente duro non si comporti come previsto dal modello, cioè come particelle dure e isolate in una matrice morbida, ma costituisca in realtà un reticolo in grado di irrigidire l'intera struttura. Si ritiene pertanto che nell'eq. [3], in luogo del valore costante 1/3 per il costituente "duro", si debba considerare una funzione del rapporto tra le frazioni volumetriche dei componenti.

Carico di rottura della lamiera. Per la previsione del carico di rottura si sono ottenuti i migliori risultati combinando nell'eq. [3] la relazione di Hodgson e Gibbs [14] per la fase "soffice" ferritica e la relazione di Mesplont [18] per la fase "dura" di ferrite aciculare:

$$\sigma_{R, \text{misc}} = [164 + 634,7(\%C) + 53,6(\%Mn) + 99,7(\%Si) + 651,9(\%P) + 472,6(\%Ni) + 3339,4(\%N) + 11d_a^{-1/2}] \times (f_{fp} +$$

$$f_{fd} + f_a) + [288 + 803(\%C) + 83(\%Mn) + 178(\%Si) + 122(\%Cr) + 320(\%Mo) + 60(\%Cu) + 1180(\%Ti) + 1326(\%P) + 2500(\%Nb) + 36000(\%B)] \times f_a \quad [8]$$

Impiegando i dati di composizione chimica degli acciai, si ottengono dall'eq. [8] carichi di rottura pari a 548 MPa per l'X65-A e 576 MPa per l'X65-B, valori ragionevolmente vicini a quelli misurati.

Resilienza

Le prove meccaniche hanno evidenziato un valore di resilienza a -10°C maggiore per l'acciaio X65-B (260 J) rispetto all'acciaio X65-A (180 J). Sebbene l'energia di frattura sia in entrambi i casi elevata, l'incremento misurato per l'acciaio X65-B è considerevole. Altri valori di resilienza si attribuiscono soprattutto al notevole affinamento del grano ferritico. In aggiunta, in entrambi questi laminati in campo intercritico, l'anisotropia piana conseguente alla tessitura cristallografica comporta un certo grado di infragilimento lungo la direzione dello spessore, ma anche un decremento della temperatura di transizione duttile-fragile nelle direzioni longitudinale e trasversale. Non vi sono infine gli effetti di infragilimento dovuti all'indurimento per precipitazione in fase ferritica. Il valore più alto misurato per l'acciaio X65-B si può attribuire alla minor frazione volumetrica di ferrite con substruttura, costituente capace più di incrementare la resistenza meccanica che di resistere alla propagazione di una cricca, ed alla più alta frazione di ferrite aciculare, componente altoresistenziale ma anche molto tenace a livelli così bassi di carbonio [15].

CONCLUSIONI.

La lamiera commerciale di acciaio X65 prodotta mediante laminazione in campo intercritico e raffreddamento accelerato esibiscono una struttura mista costituita essenzialmente da ferrite con substruttura, ferrite poligonale fine e ferrite aciculare. Le correlazioni tra struttura e proprietà meccaniche hanno evidenziato come gli alti carichi di snervamento siano raggiunti in questi prodotti grazie all'alta frazione volumetrica di ferrite con substruttura ed alla formazione di ferrite poligonale fine, mentre il contributo di indurimento dovuto alla precipitazione di carbonitridi di Ti, Nb e V sia praticamente trascurabile. Sebbene le resilienze a -10°C siano elevate in entrambe le lamiere, l'acciaio contenente meno ferrite con substruttura e più ferrite aciculare esibisce valori sensibilmente migliori. Le relazioni di calcolo qui impiegate forniscono buoni risultati per quanto riguarda la previsione della resistenza a rottura degli acciai, così come del carico unitario di snervamento della lamiera con basse frazioni volumetriche di componente "duro", cioè di ferrite aciculare. Da quanto appare, nel caso di strutture miste occorre considerare in quale modo intervengono durante deformazione del materiale le fasi "dure" e le fasi "soffici", poiché il diverso contributo e le stesse modalità possono variare sensibilmente anche in ragione delle frazioni volumetriche relative.

La variabilità del rapporto R_s/R sembra attribuirsi in primo luogo a differenti frazioni volumetriche di ferrite aciculare. Una maggior quantità di questo componente non modifica il carico di snervamento dell'acciaio, ma aumenta in modo significativo il suo carico a rottura. Ne risulta una tendenza ad ottenere per la lamiera rapporti R_s/R minori. La ferrite aciculare si forma in luogo della perlite grazie alla pratica del raffreddamento accelerato, ma questa trasformazione è anche legata alla temprabilità del grano austenitico di partenza. Oltre alla composizione chimica dell'austenite diventa importante l'entità delle deformazioni plastiche accumulate in regione di non-ricristallizzazione e in campo intercritico. In base alle strutture osservate e alla ripartizione delle frazioni volumetriche dei costituenti, l'acciaio X65-A sembra aver

5/2003

accumulato maggiori deformazioni plastiche in campo bifasico e nell'austenite primaria, con maggiore perdita di temprabilità. Di fatto, in questo acciaio si sono riscontrate maggiori frazioni volumetriche di perlite degenere e frazioni molto minori di ferrite aciculare. Tali variazioni potrebbero essere ridotte attraverso uno stretto controllo della sequenza temperatura-tempo-deformazione sulle singole lamiere, tuttavia solo in parte realizzabile su impianti di produzione industriale.

BIBLIOGRAFIA

1- G.Tither e M. Lavite: J.Metals, vol.27, (1975), p.15.
 2- F.Bourdillon, B. Séjourné, M.Grmbach, M. : Revue de Metallurgie, vol.6, (1984), p.521.
 3- Itman K., R.Cardoso, H.J.Kestembach : Mat. Sci. Tech., vol.13, (1997), p.49.
 4- C.Ouchi, T.Sampeï, I.Kozasu :Trans.Iron Steel Inst.Jpn., vol.22,(1982, p.214.
 5- M.Piette, C.Perdrix : Mater.Sci.Forum, vol.284-86, (1998), p.361.
 6- J.Majta, A.K.Zurek, M. Cola, P.Hochanadel, M. Pietrzyk

: Metall. Trans.A, vol.33A, (2002), p.1509.
 7- G.R. Speich, H.Warlimont : J. Iron and Steel Inst., vol.206, (1968), p.385.
 8- A. Cracknell, N.J.Petch: Acta Metall., vol.3, (1955), p.186.
 9- F.B. Pickering, T.Gladman: I.S.I Spec.Rep., No.81, (1963), p.10.
 10- M.F.Ashby: "Oxide Dispersion Strenghtening", Ed.G.S.Ansell e al., (1968), Pittsburgh, PA, AIME, p.143.
 11- H. Zou, J.S. Kirkaldy: Metall.Trans., vol.22A, (1991), p.1511.
 12- B.L.Bramfitt, A.R.Marder: "Processing and Properties of Low Carbon Steels", AIME, New York, (1973), P.191.
 13- F.B. Pickering in: "Hardenability Concepts with Application to Steels", Ed. D.V.Doane e J.S.Kirkaldy, AIME, (1978), Warrendale, p.209.
 14- P.D.Hodgson, R.K.Gibbs: ISIJ 32, No.12, (1992), p.1329.
 15- P.Brozzo, M.Capurro: Atti del Conv.Naz. su "Nuove Tecnologie dei Materiali e loro Applicazioni in Campo Navale", Livorno, 1995, p.129.

A B S T R A C T

MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH-STRENGTH MICROALLOYED STEELS ROLLED IN INTERCRITICAL REGION

In this work, two commercial plates of high-strength Ti, Nb, V microalloyed steels for sour service applications have been characterised in terms of microstructure and of resulting mechanical properties. The plates were produced in the same industrial plant and using the same thermomechanical process, which included intercritical rolling and accelerated cooling practices. The base steels were very similar in chemical composition, but the final products exhibited a different yield strength to tensile strength ratio (sy/suts), as well as significant differences in the fracture energy value. The microstructure of plates were studied using standard practices of quantitative metallography and Transmission Electron Microscopy (TEM) techniques. A simple model based on the law of mixtures was used to predict the strengthening components in the steels.

The resulting mixed structures mainly consisted of deformed ferrite with substructures, fine polygonal ferrite and acicular ferrite. The main difference between these plates was the volume fractions of structural components. The plate having the highest fraction of acicular ferrite exhibited higher tensile strengths in correspondence of the same level of yield strength and this occurrence led to an increase of the sy/suts

ratio. TEM analysis showed structural details of deformed ferrite grains and acicular ferrite laths, which were useful to calculate the different contributions to strengthening. Moreover, the study of the precipitation state within products showed the presence of large cuboidal primary particles of (Ti,Nb)(N,C) in the central regions of blooms and the formation of Nb/Ti carbonitrides during rolling at high temperatures in the austenite field. It has been found that high levels of strength are reached in these products as a consequence of high volume fractions of deformed ferrite and that the practice of accelerated cooling (10 °C/s) to relatively low temperatures (460 °C) strongly inhibited the precipitation of coherent V/Nb-rich carbonitrides in the ferrite field.

The calculation of yield and tensile strengths of these mixed structures was carried out by considering different contributions to strength from "soft" and "hard" components. The calculation was in excellent agreement in the case of tensile strengths of both plates. Nevertheless, the prediction of yield strength was in good agreement with the measured value only for the plate where low volume fractions of acicular ferrite (10%) were observed.

The different amounts of acicular ferrite formed during accelerated cooling was explained in terms of different levels of plastic deformation accumulated within prior austenite grains, which would significantly affect austenite hardenability.