

Effetto del trattamento criogenico sulle proprietà microstrutturali dell'acciaio AISI H13

M. Pellizzari, A. Molinari, S. Gialanella, G. Straffelini

Il trattamento criogenico degli acciai da utensili costituisce soluzione tecnologica ampiamente collaudata nell'ottenimento di componenti con elevata resistenza all'usura e tenacità. In alcune applicazioni, prevalentemente nell'ambito delle lavorazioni a freddo, si è osservato un aumento della vita in esercizio fino a venti volte. Il condizionamento microstrutturale che il materiale subisce durante la permanenza in azoto liquido (-196°C) costituisce il motivo principale di questo incremento di proprietà. È noto che già a -80°C l'austenite residua presente dopo tempra viene completamente trasformata in martensite, motivo per cui componenti che abbiano come requisito elevata stabilità dimensionale devono subire un raffreddamento sotto 0°C dopo tempra, un cosiddetto trattamento freddo (cold treatment). Alla trasformazione dell'austenite si accompagna un aumento di durezza, proporzionale alla frazione di questa fase dopo tempra, che introduce quindi un aumento della resistenza all'usura dell'acciaio. Ricerche svolte in passato tuttavia, evidenziano un ulteriore aumento della resistenza all'usura quando lo stesso venga trattato a temperature inferiori, con un trattamento criogenico (deep cryogenic treatment DCT). Indagini microstrutturali approfondite, realizzate al microscopio elettronico in trasmissione (TEM), hanno consentito di associare il fenomeno ad una fine precipitazione di carburi che si realizza durante il rinvenimento o addirittura durante la fase di riscaldamento dalla temperatura criogenica a quella ambiente. Il presente lavoro si propone di analizzare le trasformazioni microstrutturali, con particolare riferimento al fenomeno della precipitazione secondaria, che si verificano in un acciaio per lavorazioni a caldo del tipo AISI H13, utilizzato nella realizzazione di stampi per la pressocolata dell'alluminio. Una microstruttura omogenea in questo tipo di materiali è requisito indispensabile per l'ottenimento di elevata tenacità, proprietà che conferisce elevata resistenza alla fatica termica ed allo shock termico.

Parole chiave: acciaio, trattamenti termici, microstruttura

INTRODUZIONE

Molti sono i lavori realizzati in passato mirati all'individuazione delle correlazioni esistenti fra i parametri del trattamento termico e le caratteristiche meccaniche e termiche dell'acciaio per lavorazioni a caldo [1,2,3,4]. A seconda della specifica applicazione considerata, proprietà quali la resistenza all'usura, alla fatica termica ed allo shock termico assumono fondamentale importanza, essendo queste direttamente riconducibili sia alla purezza e qualità metallurgica del prodotto per colata (assenza di inclusioni, distribuzione degli elementi in lega...) che all'omogeneità microstrutturale dello stesso dopo trattamento di bonifica (dimensione del grano, distribuzione dei carburi...).

Va sottolineato come l'acciaio in questione, appartenente alla classe AISI H, al Cr-Mo-V, costituisca in molte applicazioni un vero e proprio standard di mercato: si pensi, ad esempio, agli stampi per la pressocolata ed alle matrici per l'estrusione a caldo dell'alluminio. La possibilità di incrementarne le prestazioni attraverso opportune modifiche del ciclo di trattamento convenzionale si presenta quale prospettiva significativa nell'obiettivo di ridurre il costo unitario

dei prodotti lavorati. In questa direzione il trattamento criogenico si propone quale valida soluzione tecnologica. In letteratura non mancano dati ottimistici relativamente all'applicazione del criogenico all'acciaio in questione [5], sebbene in molti casi vengano riportate delle solide argomentazioni scientifico-sperimentali a corredo degli stessi. In realtà la maggior parte dei lavori pubblicati è incentrata sugli acciai rapidi [6,7,8], mentre poco o niente è stato scritto ancora a proposito del comportamento in temperatura dell'acciaio per lavorazioni a caldo.

Il trattamento criogenico si è affacciato sul mondo degli utensili nei primi anni ottanta negli Stati Uniti, dove negli ultimi tempi ha trovato largo consenso per le applicazioni più svariate. In realtà il processo era già noto nell'ex Unione Sovietica, dove non si era diffuso a livello industriale rimanendo confinato ad applicazioni di tipo militare. Mentre in Europa questo tipo tecnologia, peraltro piuttosto semplice ed economica, stenta ancora a decollare su larga scala, negli USA si contano centinaia di aziende in grado di realizzare trattamenti in azoto liquido. Il trattamento consiste nel raffreddare a velocità controllata i componenti fino a -196°C, così da evitare possibili distorsioni o addirittura la rottura degli stessi. L'impianto frigorifero è regolato generalmente da un sistema a microprocessore retroazionata che, attraverso l'immissione controllata di gas in camera, consente il controllo del raffreddamento.

Prendendo in esame le trasformazioni che un acciaio può subire durante raffreddamento bisogna innanzitutto considera-

M. Pellizzari, A. Molinari, S. Gialanella, G. Straffelini
Dipartimento di Ingegneria dei Materiali - Università di Trento

Memoria presentata al 28° Convegno Nazionale AIM,
Milano, 8-10 novembre 2000

re i costituenti microstrutturali dello stesso al termine del processo di tempra, in particolare la martensite e l'austenite residua. Il principio di sottoraffreddare l'acciaio a bassa temperatura si è affermato inizialmente proprio per eliminare l'austenite, componente in grado di originare distorsioni e variazioni dimensionali indesiderate. E' noto che la percentuale di questa fase è funzione principalmente della percentuale di C ed, evidentemente, dei parametri di tempra, su tutti la temperatura di austenitizzazione. Per la maggior parte degli acciai da utensili commerciali martensite finish Mf si aggira tra -80°C e -110°C per cui, un semplice trattamento freddo (*cold treatment*) eseguito in acqua ed alcool, è in grado di portare a termine la trasformazione dell'austenite. A questa si accompagna un incremento di durezza, un calo proporzionale della tenacità ed un eventuale debole aumento della resistenza all'usura [9]. In seguito a trattamento criogenico (*deep cryogenic treatment DCT*) l'incremento della resistenza all'usura osservato è invece molto maggiore [10,11], ad indicare il verificarsi di altre trasformazioni nell'acciaio in prossimità dei -196°C dell'azoto liquido o indotte dalla permanenza a tale temperatura. In corrispondenza si assiste ad un considerevole aumento della tenacità da parte dei materiali così trattati. Le teorie più accreditate ascrivono questo effetto ad una fitta precipitazione di carburi, estremamente fine ed omogenea. Alla base vi sarebbe la contrazione che il reticolo tetragonale della martensite, sovrassaturo di atomi di C, subisce durante il raffreddamento. Gli atomi di carbonio sarebbero sospinti fuori dai propri siti interstiziali e messi nelle condizioni di formare dei clusters, veri e propri siti di nucleazione preferenziali per la precipitazione dei carburi durante il successivo rinvenimento o, addirittura, già durante il riscaldamento dalla temperatura criogenica a quella ambiente [7,8,12]. Viste le dimensioni dei carburi l'incremento di durezza osservato non è eccezionale e, quando presente, è stato pertanto correlato alla trasformazione dell'austenite. Decisamente favorevole si rivela invece il rapporto fra i valori di durezza raggiunti e la tenacità del materiale, grazie appunto alle migliorate caratteristiche microstrutturali dello stesso. [13]

Obiettivo primario di questo lavoro è quello di comprendere i meccanismi alla base del miglioramento delle prestazioni già osservato a livello industriale su svariati componenti. A tal fine, considerata la scala su cui si verificano le trasformazioni microstrutturali coinvolte, si farà uso di tecniche di indagine quali la microscopia elettronica in trasmissione (TEM) e l'analisi termica differenziale (DSC).

MATERIALI E PROCEDURE SPERIMENTALI

Nel presente studio, realizzato nell'ambito di una collaborazione tra Università di Trento e CryoCenter (Imola), azienda italiana leader del settore del trattamento criogenico, si è considerato l'acciaio da utensili per lavorazioni a caldo AISI H13 la cui composizione nominale è indicata in tabella 1.

C	Si	Mn	Cr	Mo	V
0.39	1.0	0.4	5.2	1.4	0.9

Tab. 1: composizione nominale dell'acciaio AISI H13.

Table 1: nominal composition of AISI H13 steel.

Una barra del materiale prodotta sotto elettroscoria (ESR) è stata temprata in olio da una temperatura di 1020°C . Dalla stessa sono quindi stati ottenuti dei provini delle dimensioni $10 \times 10 \times 55 \text{ mm}^3$. Su una metà è stato eseguito un doppio ciclo di rinvenimento della durata di 3 ore a 570°C , mentre sui rimanenti è stato condotto il trattamento criogenico e quindi

il rinvenimento a seguire. Il trattamento criogenico è stato introdotto in diverse posizioni del ciclo di bonifica convenzionale, al fine di valutarne la differente efficacia e le possibilità di impiego. In tabella 2 sono riportate le 4 differenti varianti di trattamento studiate.

A	Q + 2T
B	Q + 2T + C
C	Q + C + T
D	Q + C + 2T

Tab. 2: le 4 varianti di trattamento studiate (Q = tempra 1020°C , T = rinvenimento $570^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$, C = trattamento criogenico).

Table 2: the 4 studied treatment variants (Q = quenching 1020°C , T = tempering $570^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$, C = cryogenic treatment).

Secondo quanto riportato nella maggior parte degli articoli pubblicati l'efficacia del trattamento sarebbe massima quando eseguito immediatamente dopo la tempra (varianti C e D), in presenza di martensite ricca in carbonio, molto tensionata, quindi estremamente disponibile ad ospitare trasformazioni microstrutturali. Dal punto di vista industriale, d'altro canto, risulta particolarmente interessante l'opportunità di eseguire il criogenico come trattamento finale (variante B), soprattutto per quelle aziende che non possiedono un proprio impianto frigorifero. Il ciclo di trattamento consta di un raffreddamento controllato alla temperatura dell'azoto liquido (-196°C), con velocità mai superiori a $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Il tempo di permanenza dei campioni a -196°C è di circa 35 ore, seguito da riscaldamento in aria.

La preparazione metallografica dei campioni per le osservazioni al TEM è stata eseguita in modo usuale, con carte abrasive a grana decrescente seguita da lucidatura a specchio con pasta diamantata da 1 micron. Da lamine di 60-70 microns di spessore finale si sono quindi ricavati dischetti di 3mm di diametro. Il successivo assottigliamento elettrolitico è stato eseguito con una soluzione di acido perclorico (10%) e butossietanolo (90%) impiegando un'apposita apparecchiatura di tipo Fischione. Le condizioni ottimali di assottigliamento sono state ottenute per valori di corrente di 15 mA corrispondenti ad una tensione di circa 30 V alla temperatura ambiente. Le osservazioni sono state condotte con un microscopio PHILIPS EM400T applicando una tensione di 120KeV.

Le misure calorimetriche DSC sono state eseguite con un'apparecchiatura Perkin Elmer DSC7, tra 25°C e 700°C alla velocità di riscaldamento di $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in flusso di argon. In ogni caso la curva ottenuta rappresenta la sottratta di una doppia scansione, impiegando la seconda, realizzata a fenomeno praticamente esaurito, come linea di base ed apprezzare così segnali di maggior entità.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Analisi microstrutturale TEM

La microstruttura del materiale immediatamente dopo tempra può essere osservata in figura 1, dalla quale risulta evidente la presenza di una matrice martensitica in cui sono dispersi carburi primari del tipo MC, ricchi in V, rimasti indisciolti durante il processo di austenitizzazione. La corrispondente microstruttura del materiale in seguito a trattamento criogenico è riportata in figura 2.

Le durezza del materiale è rispettivamente di 54.6HRC e 53.5HRC allo stato temprato e dopo trattamento criogenico. L'abbassamento osservato può spiegarsi con la distensione che l'acciaio subisce durante il processo, già citato in letteratura con la denominazione di rinvenimento criogenico (*cyogenic tempering*) [14]. Il dato è peraltro consistente con



Fig. 1: microstruttura dell'acciaio dopo tempra (Q).
Fig. 1: steel microstructure after quenching (Q).

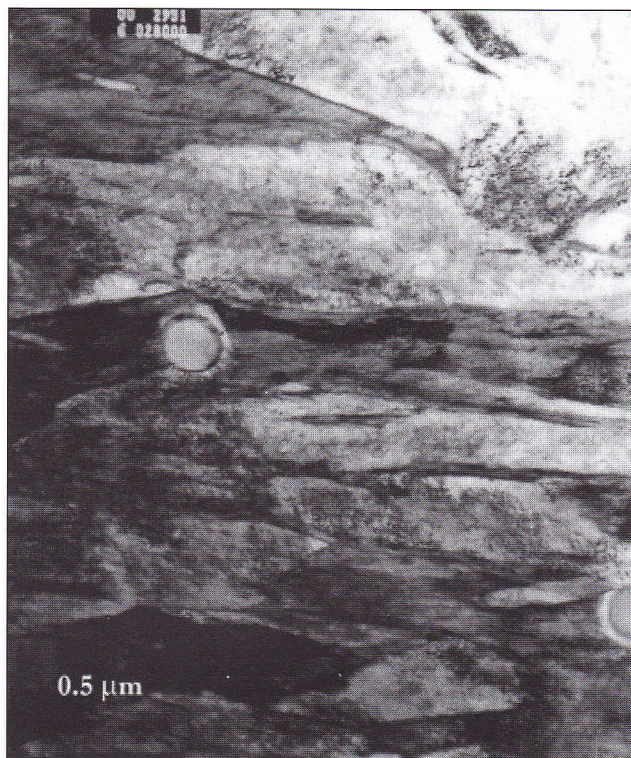


Fig. 2: microstruttura dell'acciaio dopo tempra e trattamento criogenico (Q+C).
Fig. 2: steel microstructure after quenching and deep cryogenic treatment (Q+C).

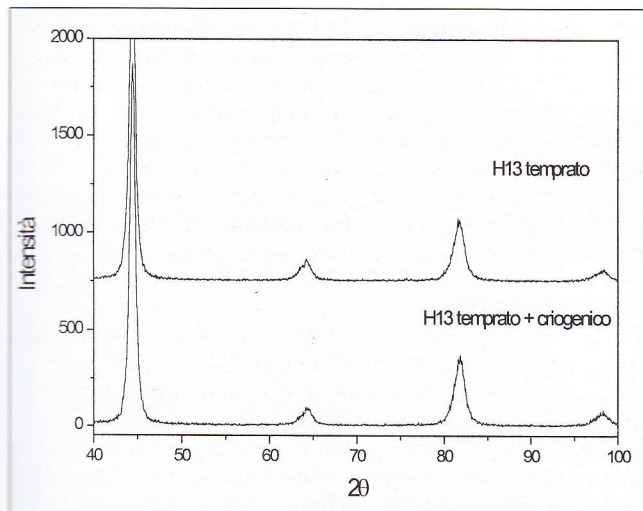


Fig. 3: diffrattogrammi per l'acciaio allo stato temprato e dopo trattamento criogenico.
Fig. 3: XRD patterns of the steel in the as-tempered state and after deep cryogenic treatment.

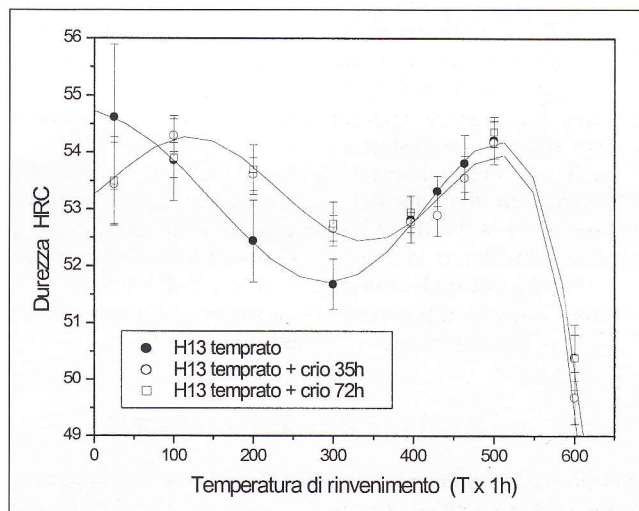


Fig. 4: curve di rinvenimento per l'acciaio allo stato temprato e dopo trattamento criogenico.
Fig. 4: tempering curves of the steel in the as-tempered state and after deep cryogenic treatment.

quanto riportato in letteratura [15]: l'incremento di durezza, come già detto, quando presente, è stato ascrivibile principalmente alla trasformazione dell'austenite residua, fase che risulta essere assente (<2%, limite sperimentale della tecnica XRD) già dopo tempra, come evidenziato dal diffrattogramma in figura 3.

In figura 4 si possono apprezzare le curve di rinvenimento dell'acciaio temprato e dopo ulteriore trattamento criogenico. In ogni caso è ben evidente il picco della durezza secondaria, ad indicare che il raffreddamento in azoto liquido non esercita lo stesso effetto già osservato sull'acciaio per lavorazioni a freddo D2, dove tale picco scompare a causa della

preventiva trasformazione dell'austenite [15,16]. Nel caso dell'AISI H13, data l'assenza di austenite già dopo tempra, il picco di durezza secondaria è ascrivibile ad una precipitazione coerente di carburi ricchi di elementi in lega (Cr, Mo, V) [17,18]. Sopra i 500°C la diffusione di tali elementi presenti in soluzione solida sostituzionale risulta attivata. Tale condizione non si verifica per valori di temperatura inferiori dove solo la diffusione del carbonio interstiziale risulta possibile, così come la precipitazione di soli carburi di ferro del tipo Fe_2C ed Fe_3C (cementite). Il picco di durezza secondaria si assesta attorno ai 550°C, raggiungendo in entrambi i casi un valore di circa 54HRC.



Fig. 5: microstruttura dell'acciaio dopo tempra e doppio rinvenimento (Q+2T).

Fig. 5: steel microstructure after quenching and double tempering (Q+2T).

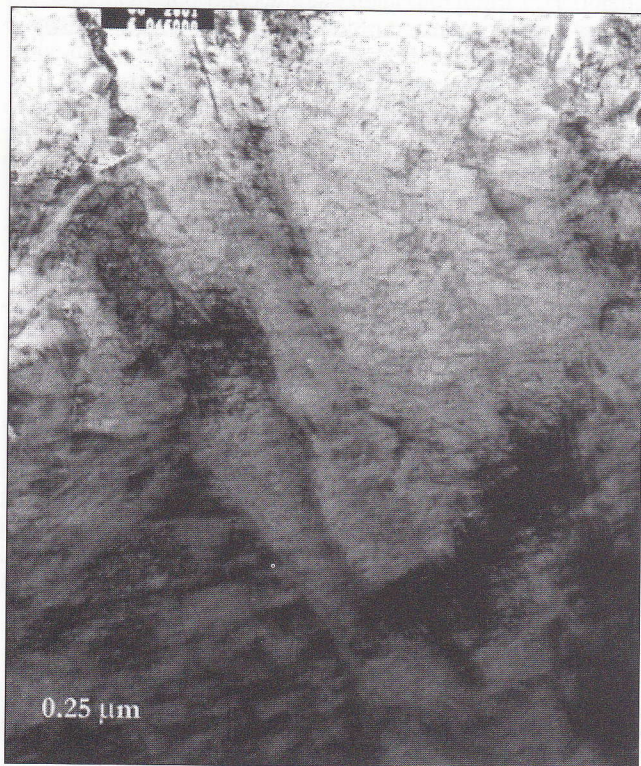


Fig. 6: microstruttura dell'acciaio dopo tempra, criogenico e doppio rinvenimento (Q+C+2T).

Fig. 6: steel microstructure after quenching, deep cryogenic treatment and double tempering (Q+C+2T).

A fronte di una durezza inferiore a temperatura ambiente, peraltro, l'acciaio trattato criogenicamente esibisce valori superiori tra 100°C e 400°C. A 200°C la differenza misurata



Fig. 7: particolare in campo chiaro (BF) del materiale dopo bonifica (Q+C+2T): cementite a bordoplacca.

Fig. 7: bright field (BF) detail of the tempered material (Q+C+2T): cementite at plate boundary.



Fig. 8: campo scuro (DF) della micrografia di fig. 7 ottenuto orientando il campione lungo il piano di diffrazione della cementite.

Fig. 8: dark field (DF) of micrograph of fig. 7 obtained by tilting the samples on the cementite diffraction plane.

è di quasi 1,5HRC. Questo potrebbe essere significativo di un fenomeno di precipitazione di carburi di transizione, favorito dai clusters di carbonio formati a -196°C. Questi

risultano dei siti di nucleazione preferenziale per i carburi durante rinvenimento. Nell'acciaio non trattato a bassa temperatura la precipitazione non avviene perché non attivata dalla contrazione del reticolo cristallino prodotta dallo shock termico: è ben noto peraltro che negli acciai basso-medio carbonio tale stadio del rinvenimento tende a scomparire [18].

In seguito a quanto rilevato viene in parte meno il concetto che sia la trasformazione dell'austenite residua l'unica responsabile dell'aumento di durezza osservato. Questo risultato è peraltro coerente con quanto riportato da altre autorevoli fonti bibliografiche, secondo le quali i carburi di transizione darebbero un incremento di durezza [18].

In figura 4 è apprezzabile anche la curva di rinvenimento ottenuta sull'acciaio sottoposto ad un ciclo di raffreddamento diverso, realizzato per immersione diretta di un provino 10x10x25 in azoto liquido e permanenza a -196°C per ben 72 ore. La quasi perfetta sovrapposizione della curva con quella del ciclo iniziale, consente di affermare che non esiste un effetto della velocità di raffreddamento, né tanto meno del tempo di permanenza, sulla durezza del materiale, contrariamente a quanto suggerito da Collins [15]. Anche in quel caso, per la verità, le differenze nei valori di durezza HRC riscontrati erano parse poco significative.

Le microstrutture dell'acciaio dopo rinvenimento sono riportate nelle figure 5 e 6. La matrice del materiale dopo il trattamento usuale di bonifica (fig.5) si presenta alquanto ricca di precipitati secondari (Fe₃C) di dimensioni piuttosto grossolane. La precipitazione risulta favorita al bordo delle placche martensitiche laddove possono venire a formarsi dei veri e propri film continui di cementite. In seguito a trattamento criogenico la microstruttura dell'acciaio (fig.6) si presenta complessivamente più omogenea al termine del ciclo di rinvenimento. I film di cementite sono ancora presenti (fig.7 e fig.8) ma in quantità e spessore decisamente inferiore a quelli riscontrati sul materiale non trattato. Molto probabilmente al trattamento criogenico fa seguito una miglior distribuzione del carbonio, come invocato dalla teoria già esposta secondo cui a -196°C avrebbe luogo la formazione di clusters di atomi di tale elemento. La conseguente precipitazione dei carburi risulta complessivamente più fine ed omogenea, contribuendo a lenire i possibili effetti di infragilimento indotti dal rinvenimento [19].

Analisi calorimetrica differenziale DSC

In figura 9 sono riportate le curve calorimetriche relative all'acciaio dopo tempra e tempra seguita da trattamento criogenico. Un segnale esotermico di notevole entità è presente in entrambi i casi oltre i 600°C andando a terminare oltre i 700°C, limite fisico dello strumento impiegato per l'analisi. Il picco è evidentemente da ascrivere alla precipitazione secondaria che nell'acciaio criogenizzato risulta essere di maggior entità, ad indicare un fenomeno più esteso.

Nell'acciaio temprato compare tra i 250 ed i 450°C un ulteriore segnale esotermico, piuttosto largo e di modesta intensità. Indagini approfondite sono ancora in corso di svolgimento per comprendere quanto si verifica in questo intervallo di temperatura.

Interessanti indicazioni derivano dai valori di tenacità K_{IC} misurati attraverso prove in flessione di meccanica della frattura. Dai dati riportati in tabella 3 si evince come il massimo incremento di questa grandezza sia abbia quando il trattamento criogenico venga eseguito dopo il ciclo di bonifica convenzionale (B). La durezza in questo caso non subisce invece modifiche sostanziali. Il risultato è in parte sorprendente, considerato che il raffreddamento agisce su una microstruttura stabilizzata dal precedente rinvenimento. E' difficile ipotizzare quindi fenomeni di clustering e precipitazione, come fatto in precedenza, per giustificare tale risultato. Per questo motivo sono in corso di svolgimento sia ulte-

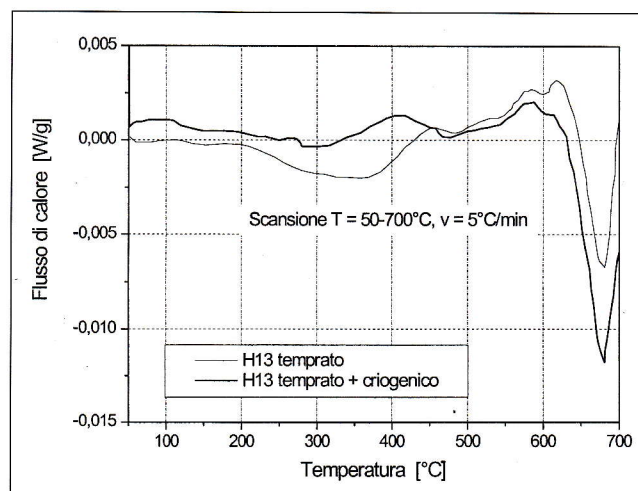


Fig. 9: curve DSC per l'acciaio allo stato temprato e dopo successivo trattamento criogenico.

Fig. 9: DSC curves of the steel after quenching and after further deep cryogenic treatment.

riori indagini TEM che misure degli sforzi residui al fine di verificare un eventuale meccanismo di distensione del materiale proposto in altri lavori.

Gli incrementi più significativi di durezza si possono apprezzare quando il trattamento viene eseguito subito dopo tempra: rispetto al ciclo convenzionale (A) il trattamento criogenico seguito da doppio rinvenimento (D) sortisce un aumento di oltre 1 punto HRC. Va peraltro sottolineato come tale incremento non vada a ripercuotersi sulla tenacità, che si mantiene superiore a quella dell'acciaio bonificato in modo convenzionale anche quando al trattamento criogenico venga fatto seguire un singolo stadio di rinvenimento (C).

Campione	HRc	E(J)	K _{IC} (N/mm ^{3/2})
A	46.5	17.9	42.8
B	46.7	18.1	49.1
C	49.7	13.6	45.4
D	47.9	16.9	45.0

Tab. 3: valori di durezza, energia di impatto e K_{IC}.

Table 3: hardness, impact energy and K_{IC} values.

Prove tribologiche in condizioni di rotolamento-strisciamento (10%) realizzate in configurazione di prova disco contro disco hanno consentito di appurare in laboratorio l'efficacia del trattamento criogenico nel ridurre il danneggiamento per usura meccanica del materiale. In particolare si è considerata la variante di trattamento B, quella di maggior interesse tecnologico, prevedendo il criogenico quale stadio finale dopo la bonifica. A fronte di un tasso di usura di 2.0 x 10⁻⁵ per l'H13 bonificato (A) si è rilevato un valore di 1.5 x 10⁻⁵ per l'H13 trattato (B). Il risultato dimostra che la durezza non è l'unico parametro cui guardare quando si miri ad un incremento della resistenza all'usura dell'acciaio da utensili. E' importante infatti, che la durezza sia adeguatamente supportata da valori di tenacità accettabili, quindi da una microstruttura sufficientemente omogenea.

A conforto di questo risultato vengono anche alcune prove preliminari di fatica termica eseguite su acciaio AISI H11, appartenente alla stessa famiglia dell'AISI H13, contenente un tenore di vanadio inferiore. Anche in questo caso si è considerata la variante comprendente il criogenico quale stadio finale (B). La prova consiste nello scaldare ciclicamente la superficie di un disco in rotazione attraverso un si-

stema ad induzione e nel raffreddarlo subito dopo attraverso un getto d'acqua. Lo schema dell'apparecchiatura è riportata in figura 10.

A causa del continuo sbalzo termico da 700°C a 80°C sulla superficie del disco insorge una fitta ragnatela di cricche, ben nota ai costruttori di stampi col nome di heat checking o gross cracking. Il grado di danneggiamento dell'acciaio può essere valutato sulla base della densità di cricche, della loro lunghezza media l_{med} , e della lunghezza della cricca più profonda P_{max} . Il prodotto di queste tre grandezze prende il nome di fattore di pirocricatura C ($C = \rho \cdot l_{med} \cdot P_{max}$) e consente di classificare il comportamento di diversi materiali.

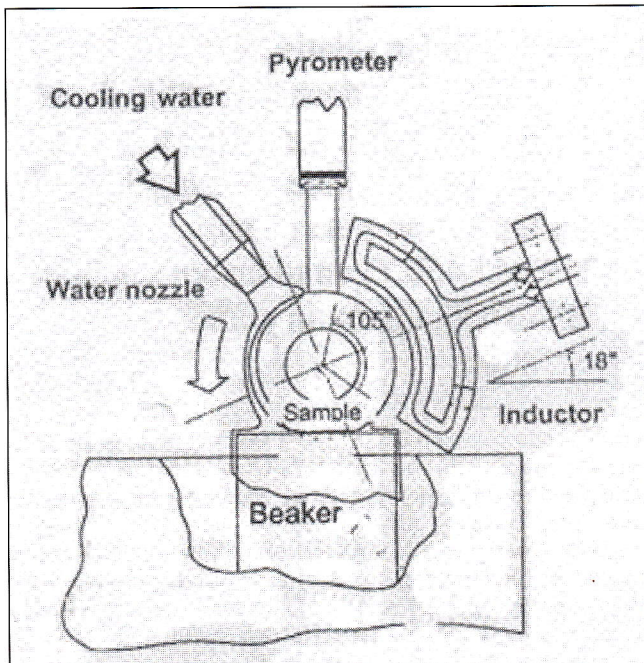


Fig. 10: apparecchiatura per la prova di fatica termica.

Fig. 10: thermal fatigue rig.

In tabella 4 sono riportati i dati relativi all'acciaio H11: emerge il miglior comportamento del materiale dopo trattamento criogenico, il quale evidenzia sostanzialmente una densità delle cricche inferiore. A fronte di una minore nucleazione di cricche, peraltro, il trattamento criogenico conferisce lo stesso grado di propagazione del materiale non trattato. Il risultato, in analogia a quanto visto in precedenza per l'AISI H13, può essere ricondotto al miglioramento delle caratteristiche microstrutturali del materiale.

	H11	H11 cryo	
l_{med}	10.3	10.6	[μm]
ρ	3.49	1.53	[mm^{-1}]
P_{max}	33	36.7	[μm]
C	1.18	0.6	[μm]

Tab. 4: danneggiamento per fatica termica dell'acciaio AISI H11 allo stato bonificato e dopo ulteriore trattamento criogenico.

Table 4: thermal fatigue damage of AISI H11 steel in the as-tempered state and after further deep cryogenic treatment.

CONCLUSIONI

Il trattamento criogenico dell'acciaio da utensili è in grado di introdurre un notevole miglioramento delle proprietà del materiale, come ampiamente documentato da numerosi risultati pubblicati in letteratura.

Nel presente lavoro, incentrato sull'acciaio per lavorazioni a caldo AISI H13, analisi condotte al microscopio elettronico in trasmissione rivelano la maggior omogeneità della martensite in seguito al condizionamento della stessa a bassa temperatura, in particolare quando il criogenico viene eseguito immediatamente dopo tempra. I carburi, responsabili dell'indurimento secondario, risultano essere più fini e complessivamente meglio distribuiti, con un conseguente miglioramento della tenacità del materiale a pari valori di durezza. Si riducono gli effetti dell'infragilimento indotto da rinvenimento: in particolare il film di cementite al bordo placca martensitica è meno continuo e spesso.

Prove di usura e di fatica termica pongono in risalto l'efficacia del trattamento anche quando eseguito al termine del ciclo di rinvenimento convenzionale. In questo caso tuttavia, il principio alla base del miglioramento delle prestazioni osservato non è ancora stato compreso. Ulteriori indagini microstrutturali sono in corso per individuare le trasformazioni indotte dal trattamento criogenico sulla martensite bonificata, poco disponibile perciò ad ospitare sia fenomeni di clustering che di precipitazione. Non possono essere invocate, in questo caso, le medesime giustificazioni sperimentali portate a conforto delle migliori proprietà dell'acciaio sottoposto a trattamento criogenico immediatamente dopo la tempra.

Alla luce dei risultati ottenuti il criogenico si presenta quale soluzione tecnologica di sicuro interesse futuro. Anche quando applicata quale trattamento finale, in ogni caso, è bene non considerare il criogenico come un semplice trattamento *add on*, essendo i suoi effetti direttamente correlati al precedente trattamento termico ed in particolare alla situazione microstrutturale del materiale che sarà successivamente sottoposta a raffreddamento.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia Cryo-Center (I), in particolare il dottor Giovanni Zanini per la preziosa collaborazione nella realizzazione dei trattamenti criogenici ed il professor Livio Battezzati (Università di Torino) per l'esecuzione e l'interpretazione delle misure DSC.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. A. Norstrom: Scandinavian Journal of Metallurgy 11 (1982) 33
- [2] E. Haberling, K. Rasche: Technological properties of hot work tool steels, Diecasting Bulletin, N.57 (1985), 27-37
- [3] E. Haberling, K. Rasche: Zusammenhang zwischen Gefügeausbildung und Zähigkeit von Warmarbeitsstählen, Thyssen Edelst. Tech. Ber., 7.Band, 1981, Heft 2, 168
- [4] A. Molinari, G. Straffellini, R. Roberti, M. Pirovano: Microstructure and technological properties of the AISI H11 hot work tool steel, Proc. Of XI Congress of the Int. Fed. For Heat Treatment and Surf. Eng., Florence (I), 19-21 Oct. 1998, Vol.2, 151
- [5] J. Newkirk, R. Kohser: Cryogenic Treatment of tool steels: questions posed and answers sought, Industrial Heating, march 2000
- [6] D.B. Dobbins: Cryogenic Treatment can boost tool life, Metal Forming, may 1995, 29-32
- [7] P. L. Yen, Formation of fine eta carbides in special cryogenic and tempering process key to improved properties of alloy steels, Industrial Heating 1 (1997) 40
- [8] D. Yun, L. Xiaoping and X. Hongshen, Deep cryogenic treatment of high-speed steels and its mechanism, Heat

- Treatment of Metals 3 (1998) 55
- [9] D. N. Collins: Deep cryogenic treatment of tool steels: a review, *Heat Treatment of Metals* 2 (1996) 40
- [10] E.A. Carlson: Cold treating and cryogenic treatment of steel, *ASM Metals Handbook IX Edition*, 203-206
- [11] P. Paulin: Mechanism and applicability of heat treating at cryogenic temperatures, *Industrial Heating*, august 1992, 24-27
- [12] F. Meng, K. Tagashira, R. Azuma, H. Sohma: Role of eta-carbide precipitations in the wear resistance improvements of Fe-12Cr-Mo-V-1.4C tool steel by cryogenic treatment, *ISIJ International*, Vol. 34 (1994), N.2, 205-210
- [13] R.F. Barron: Cryogenic treatment of tool steel, *Proc. of Conf. Manufacturing Strategies Vol.6*, Nashville USA, 17 mar. 1996, 535-548
- [14] L. Olson: Cryogenic tempering boosts tool Life up to 300%, *Modern Applications News*, March 1988, 12-14
- [15] K. Moore and D.N. Collins: Cryogenic treatment of three heat treated tool steels, *Key Engineering Materials* 86-87 (1993) 47-54
- [16] D. N. Collins and J. Dormer, Deep cryogenic treatment of a D2 cold-work tool steel, *Heat Treatment of Metals* 3 (1997) 71
- [17] P. Gumpel, M. Hook: Carbidausscheidungen in Warmarbeitsstählen, *Arch. Eisenhüttenwes.* 55 (1984) Nr.10, 493-498
- [18] R.E. Reed-Hill, R. Abbaschian, *Physical Metallurgy Principles*, Third Edition, PWS-Kent Pub. Comp. (Boston, USA), 1992, 664-679
- [19] G. Krauss: *Principles of Heat Treatment of Steel*, ASM Metals Park, Ohio (1980), 212-219

A B S T R A C T

EFFECT OF DEEP CRYOGENIC TREATMENT ON THE MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF AISI H13 STEEL

Deep cryogenic treatment (DCT) of tool steels represents a widely applied technological solutions in obtaining components with high wear resistance and toughness. In some applications, particularly in the field of cold working, an improvement of the tool life up to twenty times has been observed. The microstructural conditioning to which the material is subjected during the soaking in liquid nitrogen (-196°C) represents the main cause for this properties improvement. It is well known, that retained austenite after quenching is completely transformed into martensite still at -80°C, so that, components for which high dimensional stability is required, have to be undercooled below this temperature, and thus subjected to a so called cold treatment. The austenite transformation implies a hardness improvement, proportional to the amount of this phase after quenching, which also introduces a wear resistance increase of the steel. Past investigations revealed, however, a further wear resistance improvement when the same steel is subjected to lower temperature treatment, i.e. deep cryogenic treatment DCT. Detailed microstructural analysis, carried out with transmission electron microscope (TEM), allowed to ascribe this behaviour to a very fine carbide micro-precipitation, which takes place during tempering or still during the heating from the cryogenic to the ambient temperature.

The present work concerns with the microstructural transformations, in particular the secondary precipitation, occurring in an AISI H13 hot work tool steel (Tab. 1), employed for die casting dies. The attaining of a homogeneous microstructure in this material is a fundamental requirement allowing high toughness, property which imparts high thermal fatigue and thermal shock resistance. The different efficiency of the treatment has been evaluated introducing the cryogenic soaking in different positions of the standard heat treatment cycle (Tab. 2), i.e. after quenching and after the tempering stages.

The TEM analysis reveal a finer and more homogeneous secondary carbide precipitation in the cryogenic treated and subsequently tempered steel (Fig. 5, Fig. 6). In addition, tempered martensite embrittlement, resulting from cementite films precipitating during tempering (Fig. 7, Fig. 8), appears to be reduced in the cryo-treated steel (Tab. 3). This experimental evidence has been explained by claiming a carbon clustering phenomenon at low temperature, which could be responsible for the improved carbide precipitation during tempering. The thermal contraction of the martensite lattice promotes the expulsion of the C atoms from the inter-

stitial sites; the supersaturation energy of the microstructure also increases, thus allowing the formation of C clusters. These represent preferential nucleation sites for the following carbide precipitation, which results more uniformly distributed. The precipitation itself results activated by the low temperature martensite conditioning, as confirmed by the tempering curves (Fig. 4): in fact, while the secondary peak hardness is practically the same for the cryo-treated and untreated steel, the hardness at 200°C results about 1.5 HRC higher in the cryo-treated steel, indicating the occurrence of transition carbides precipitation.

Further important conclusions can be drawn looking at the impact test and the fracture toughness results (Tab. 3). A general toughness improvement is always observed after the cryogenic treatment, whenever carried out immediately after quenching or after tempering. In particular, the major benefit on the KIC value is observed when the DCT as final treatment. This is quite surprisingly, considering that the steel microstructure, in this case, has been previously stabilized by tempering. Nevertheless, in this case, a clustering phenomenon is unlikely to occur and further investigation have to be made in order to justify the positive role of deep cryogenic treatment as final treatment.

As an example, disc on disc rolling sliding wear test demonstrate that wear resistance increases when the DCT is carried out after tempering (1.5×10^{-5} g/cycle) with respect to the untreated steel (2.0×10^{-5} g/cycle), although the hardness does not show any significant increase. This confirms that steel toughness, strictly depending on its microstructural properties, plays a very important role in determining the tribological properties of AISI H13 tool steel. High hardness, in fact, does not constitute a sufficient condition for improved die life, if not adequately supported by proper toughness. The deep cryogenic treatment in this way seems to be a very promising technological solution, allowing the two requirements to be contemporary satisfied.

Thermal fatigue test, carried out on a laboratory rig (Fig. 10), further confirm the above observation. Thermal cycling between 700°C and 80°C promotes the nucleation of a crack network on disc surface.

The thermal cracks density ρ , measured on the finally cryo-treated steel, is lower than that of the untreated material, even if the mean crack length l_{med} and the maximum crack length P_{max} is similar in both cases.

This results in a lower overall damage, which is described by the pirocracking factor C ($C = \rho \cdot l_{med} \cdot P_{max}$) (Tab. 4). Again, this benefit should be ascribed to the superior microstructural characteristics given by the deep cryogenic treatment.

MEMORIE

1/2001