

Studio dei fenomeni microsegregativi nella solidificazione di acciai a zolfo controllato

C. Mapelli

I fenomeni microsegregativi degli acciai a zolfo controllato sono uno degli aspetti più critici per la produzione di questa classe di acciai. La precipitazione di MnS o (Ca.Mn)S all'interno dell'acciaio è in grado di migliorarne complessivamente le caratteristiche di lavorabilità alle macchine utensili, d'altro canto la corretta precipitazione e segregazione di MnS o di (Ca.Mn)S durante la solidificazione è fondamentale per rendere affidabile le prestazioni del materiale una volta in esercizio. In questo studio sono state esaminate 40 billette tonde di acciaio a zolfo controllato con diametro pari a 160mm e prodotte su macchina di colata continua. La possibilità di studiare materiale la cui solidificazione sia stata realizzata con questo tipo di tecnologia consente di minimizzare l'influenza di fenomeni dovuti alla convezione naturale dell'acciaio liquido. Lo studio sulla struttura di solidificazione delle billette è stato realizzato dopo attacco Baumann, in grado di porre in evidenza la presenza di segregazioni a base di zolfo, che rendono possibile l'osservazione e la misura delle spaziature primarie e secondarie tra le dendriti. I risultati delle misurazioni sono stati confrontati ed interpretati sulla base di un opportuno modello di solidificazione alle differenze finite e sulla base di relazioni ormai consolidate circa la redistribuzione segregativa dei soluti. E' stato possibile porre in evidenza le relazioni fondamentali tra spaziature interdendritiche e i principali parametri di solidificazione (velocità di avanzamento del fronte solido liquido R, gradiente di temperatura dell'acciaio liquido GL, quantità di soluto ridistribuita nelle spaziature interdendritiche).

Parole chiave: acciaio, solidificazione

INTRODUZIONE

La solubilità del MnS in acciai basso-legati e a zolfo controllato è piccola ed è pari a [1]:

$$K_{MnS} = a_{MnS}/(a_{Mn}a_S) = 9281/T - 5.19 \quad (1)$$

Quindi la strutturazione di un'opportuna composizione chimica può dare luogo ad una cospicua precipitazione durante il periodo di solidificazione. In seguito a fenomeni micro-segregativi e macro-segregativi è ancora più facile giungere alla precipitazione di MnS all'interno delle porzioni di liquido che si arricchiscono di Mn e di S per la ripartizione causata dalla solidificazione del metallo circostante. E' grazie a questi fenomeni che MnS ha la possibilità di precipitare all'interno dei cosiddetti micro-risolforati, ossia acciai con $S < 0,015\%$ e $Mn \approx 1\%$.

Il controllo di questi fenomeni è importante in generale per molti tipi di acciaio, ma per i microlegati e per gli acciai a zolfo controllato risulta una priorità. Infatti una scorretta precipitazione dei solfuri può comportare il fallimento del materiale nelle eventuali e successive operazioni di deformazione plastica a caldo, oppure nel caso dei getti può minare seriamente l'affidabilità del materiale stesso in esercizio.

In presenza di lavorazioni di deformazione plastica a caldo la presenza di MnS comporta comunque l'induzione di anisotropia all'interno dell'acciaio, e quindi la preoccupazione principale deve sempre essere legata alla distribuzione di

MnS. Queste inclusioni possiedono un coefficiente di dilatazione termica superiore a quello dell'acciaio ed inseguito al raffreddamento non sono perciò in grado di esercitare sulla matrice metallica uno stato di sforzo pericoloso. Al pari di tutte le altre inclusioni sono comunque un elemento di discontinuità della matrice metallica e possono essere all'origine di un fenomeno di frattura del materiale a seguito della perdita di coerenza tra la matrice metallica stessa e l'inclusione, con formazione di vuoti, loro accrescimento e coalescenza a formare una significativa discontinuità nel metallo. Una distribuzione inclusionale eccessivamente fitta, anche solo in alcune regioni, può portare ad un consistente incremento del tasso di coalescenza, con la formazione di vere e proprie cricche. Dato che la precipitazione di MnS si origina nel processo di solidificazione è di fondamentale importanza controllarlo, al fine di garantire adeguate prestazioni resistenziali dell'acciaio.

Per controllare il processo vanno individuate le relazioni che intercorrono tra i principali parametri di solidificazione e i processi di formazione della struttura dendritica, nonché il processo di arricchimento di soluto all'interno delle spaziature interdendritiche.

Per poter cogliere queste relazioni è necessario sviluppare anche dei sistemi di modellistica per la descrizione del processo di solidificazione, in quanto non è possibile seguire in linea, come è stato fatto per altri materiali [2] i fenomeni coinvolti, dato che la temperatura a cui avviene il processo di solidificazione degli acciai e le loro caratteristiche ottiche non permettono l'impiego di simili tecniche di indagine. Si è quindi seguita la trattazione proposta da Brody e Flemings per poter giungere ad una corretta interpretazione della configurazione degli spazi interdendritici secondari (SDAS_secondary dendrite arm spacings).

C. Mapelli

Dipartimento di Meccanica - Politecnico di Milano

Memoria vincitrice del Premio "Aldo Daccò" 2001

LISTA DEI SIMBOLI UTILIZZATI

α	coefficiente di ripartizione degli elementi segreganti
$c_l(t)$	concentrazione di soluto nel liquido all'istante t (%wt)
c_l^m	concentrazione di soluto finale
$D_l = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$,	coefficiente di diffusione in fase liquida
$D_s = 5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$,	coefficiente di diffusione in fase solida
δt	incremento temporale (s)
f_s	frazione di fase solida
$\Gamma = -1.9 \cdot 10^{-7} \text{ K m}$,	coefficiente di Gibbs-Thomson
$L = 272000 \text{ Jkg}^{-1}\text{m}^{-3}$	calore latente di solidificazione dell'acciaio
$\rho(T)$	funzione di densità dipendente dalla temperatura, in questo caso considerata costante 7000 kgm^{-3}
$c_p(T)$	calore specifico dipendente dalla temperatura
$\varepsilon = 0.8$	costante
$\partial f_s(T)/\partial T$	derivata sulla temperatura della frazione solida
m_L	pendenza della linea della temperatura di liquidus dei diagrammi di fase
T	temperatura (K)
T_∞	temperatura ambiente (K)
T_l	temperatura di liquidus (K)
T_s	temperatura di solidus (K)
T_{s_bil}	temperatura di superficie della billetta (K)
T_{aria}	temperatura dell'atmosfera aria/acqua di raffreddamento (K)
R	velocità di avanzamento del fronte solido (ms^{-1})
G_L	gradiente di temperatura dell'acciaio liquido (Km^{-1})
k	conducibilità termica dell'acciaio ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
Φ	flusso di calore (Wm^{-2})
$h_{rad_aria / acqua}$	coefficiente di scambio termico con raffreddamento per irraggiamento e convezione ($\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$)
h_{acqua}	coefficiente di scambio termico convettivo ($\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$)
r	coordinata radiale (m)
δr	incremento della coordinata radiale (m)
$\sigma = 6.57 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$,	costante di Boltzmann
t_e	tempo locale di solidificazione (s)
\dot{q}	flusso termico sulla superficie della billetta ($\text{Jm}^{-2}\text{s}^{-1}$)
$c(t)$	funzione di distribuzione del flusso di calore in lingottiera in funzione del tempo
$R_{billetta}$	raggio della billetta (m)
λ_1	spaziatura dendritica primaria (m)
λ_2	spaziatura dendritica secondaria (m)

PROCEDURA SPERIMENTALE E MATERIALE ESAMINATO

Le prove di misura sono state eseguite su 40 billette con diametro pari 160mm di acciaio a zolfo controllato con composizione chimica riportata in tabella I. Le billette sono state sottoposte ad attacco, in una soluzione di acido solforico al 2-3%, utilizzando 100 cm^3 di H_2SO_4 al 92% diluiti in 4 litri di acqua distillata (attacco Baumann). Questa soluzione è stata applicata sulle superfici della billetta su cui rimangono impresse le zone della billetta maggiormente attaccate che corrispondono a quelle in cui vi è una ri-

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ca	Al
0.1	1.43	0.2	0.013	0.024	0.11	0.001	0.029

Tab. I Composizione chimica dell'acciaio studiato (%wt)
Table I

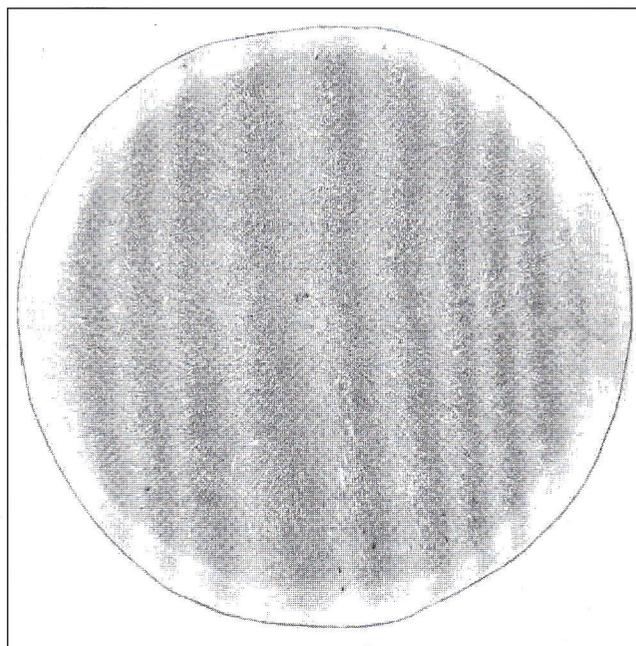


Fig.1 Esempio di immagine di billetta sottoposta ad attacco Baumann.

Fig.1 Example of a billet after the Baumann etching.

levante presenza di solfuri (fig.1). Le singole immagini fotografiche sono state digitalizzate ad alta risoluzione (1200dpi) e analizzate attraverso un programma per l'analisi dell'immagine che, dopo opportuno ingrandimento operato al calcolatore (X10) ha permesso di misurare le spaziature primarie e quelle secondarie tra le dendriti. Si è tracciato un diametro che collega l'intradosso e l'estradosso della billetta e si sono definiti altri 7 diametri con direzioni ruotate reciprocamente di $\pi/8$ rad. Lungo tali direttrici è stata sviluppata la misurazione delle spaziature dendritiche, una volta individuate delle dendriti ben riconoscibili. E' stata quindi svolta un'analisi in microscopia elettronica (SEM) su campioni estratti dalle billette attaccate e rilucidati per individuare la natura delle inclusioni formatesi all'interno degli spazi interdendritici. Sia la misura delle spaziature interdendritiche sia la successiva analisi SEM sono state implementate a partire da 12mm dalla superficie della billetta, in modo da escludere la zona equiassica di pelle (chill zone), per arrivare sino a 20mm dal centro, dato che oltre tale limite compare la zona equiassica centrale. La zona osservata risulta caratterizzata da struttura di solidificazione completamente dendritica che rappresenta il 65% della superficie della billetta; la modalità di rimozione di calore dalla superficie, che governa la solidificazione della regione esaminata, permane costante sino al termine della solidificazione ed è riconducibile all'azione dell'irraggiamento e della convezione del flusso forzato aria-acqua, che lambisce la superficie della billetta stessa. Per svolgere la simulazione numerica del processo di solidificazione sono stati raccolti i dati relativi alla temperatura di surriscaldamento (differenza tra la temperatura di colaggio e la temperatura di liquidus per l'acciaio studiato), la velocità di colaggio, la portata e la differenza di temperatura dell'acqua

tra l'ingresso e l'uscita dal circuito di raffreddamento della lingottiera. Tali informazioni sono necessarie per assegnare un valore alle condizioni al contorno propedeutiche all'implementazione del modello numerico utilizzato per lo studio del processo di solidificazione. La velocità di colaggio è stata sempre prossima a 2.2m/min con oscillazioni irrilevanti intorno a tale valore (± 0.1 m/min) mentre per quanto concerne la temperatura di surriscaldamento si sono riscontrati valori pari a 1650 ± 3.5 °C.

MODELLISTICA NUMERICA

L'introduzione di modelli numerici è finalizzata alla soluzione del problema della trasmissione del calore e all'acquisizione di informazioni circa la ridistribuzione del soluto negli spazi interdendritici in formazione.

Per avviare un'affidabile descrizione del flusso di calore e del conseguente andamento della temperatura all'interno della billetta è necessario definirne la geometria: La billetta in solidificazione può essere essenzialmente assimilata ad una "scatola" senza fondo né coperchio e di sezione circolare con flusso termico estratto dalla superficie laterale. Nella trattazione ivi proposta vengono trascurati i flussi di calore in direzione longitudinale e si suppone che il calore venga estratto solo in direzione perpendicolare a quella di avanzamento del fronte solido.

Ovviamente la presenza di simmetrie consente di limitare i calcoli ad una porzione significativa del sistema. Dunque è opportuno sfruttare la possibilità di studiare la sezione circolare come bidimensionale, supponendola intersecata da un piano contenente l'asse della billetta durante la discesa sulla macchina di colata continua.

La distribuzione di temperatura all'interno del corpo metallico in solidificazione è governata da due fenomeni: la diffusione del calore libero e la generazione, nell'intervallo tra le temperature di liquidus e di solidus, del calore latente di solidificazione.

Il bilancio termico è compiutamente descritto dall'equazione differenziale alle derivate parziali di Fourier (2):

$$\text{div}(-k * \text{grad}T) + \dot{q}(T, x, y, z, t) = \rho(T) * c_p(T) * \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2)$$

dove $\dot{q}(T, x, y, z, t)$ è la sorgente termica e assume in questo caso la forma:

$$\dot{q} = \rho(T) * L * \frac{\partial f_s}{\partial t} = \rho(T) * L * \frac{\partial f_s}{\partial T} * \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3)$$

La seconda forma della (3) risulta particolarmente conveniente, in quanto, sostituendo e riarrangiando, l'equazione (2) diventa:

$$\text{div}(-k * \text{grad}T) = \rho(T) * \left\{ c_p(T) + L * \frac{\partial f_s}{\partial T} \right\} * \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4)$$

Nel caso f_s non dipenda esplicitamente dal tempo, la (4) è corretta e formalmente identica alla equazione di Fourier nel caso in cui non ci siano sorgenti, a patto di considerare $c_p(T) + L * \frac{\partial f_s}{\partial T}$ come calore specifico equivalente.

Ossia, per un generico elemento di volume infinitesimo l'evoluzione di temperatura nel tempo è data da:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\text{div}(-k * \text{grad}T)}{\rho(T) * \left\{ c_p(T) + L * \frac{\partial f_s}{\partial T} \right\}} \quad (5)$$

Ovviamente questa equazione non è risolvibile nel caso generale, si rendono quindi necessarie alcune semplificazioni. Si può ipotizzare che il flusso entalpico sia trascurabile in direzione assiale, poiché l'estrazione di calore avviene pre-

valentemente sulla superficie laterale; tale supposizione è confortata dall'osservazione microstrutturale dell'acciaio solidificato, in cui si può notare un netto orientamento di cristalli colonnari sviluppatasi perpendicolarmente alla direzione di colaggio. Ne risulta l'indipendenza del laplaciano della temperatura dalla variabile z che descrive l'asse longitudinale della billetta.

Ulteriore e decisiva semplificazione è il ricorso alla discretizzazione del mezzo col metodo delle differenze finite. Le funzioni $\rho(T)$, $c_p(T)$ e $\frac{\partial f_s(T)}{\partial T}$ sono localmente considerate costanti e le derivate ridotte a rapporti tra differenze finite. La (5) è così ricondotta ad una equazione algebrica, facilmente risolvibile.

Le condizioni al contorno sono le seguenti:

- T pari alla temperatura di colaggio in corrispondenza del menisco (istante iniziale), assimilabile alla temperatura di surriscaldamento;
- flusso ($-k * \text{grad}T$) pari al flusso locale sulla superficie laterale nelle varie zone di raffreddamento della macchina di colata continua;
- flusso ($-k * \text{grad}T$) di valore nullo sulle superfici di simmetria.

Inoltre lo spessore delle celle è $\delta_z = V_{\text{col}} * \delta_t$, dove V_{col} è la velocità di colaggio e δ_t è l'incremento temporale su cui si calcola la variazione di temperatura, per garantire la continuità del mezzo e far sì che l'evoluzione temporale della temperatura di un punto corrisponda ad una rappresentazione istantanea della distribuzione spaziale della stessa.

La distribuzione spaziale delle temperature nell'intorno di un punto al generico i-esimo istante determina, attraverso le equazioni già viste, la temperatura di tale punto all'istante successivo.

In coordinate cilindriche il laplaciano della temperatura si scrive, in caso di indipendenza dalle coordinate z e ϑ , come:

T0(i-1)	T1(i-1)	T2(i-1)
	T(i)	

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(-k(T) * \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{k(T)}{r} * \frac{\partial T}{\partial r} \quad (6)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(-k(T) * \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{k(T)}{r} * \frac{\partial T}{\partial r}$$

Se ora indichiamo con Φ_0 il flusso uscente da T1(i) e con Φ_i il flusso in essa entrante, il laplaciano in forma discretizzata si scrive:

$$\frac{(r + \delta r)\Phi_0 - r\Phi_i}{r * \delta r + \delta r^2/2} \quad (7)$$

che, essendo $r=n*\delta r$, e semplificando, diventa:

$$\frac{(n+1)\Phi_0 - n\Phi_i}{\delta r * (n+1/2)} \quad (8)$$

dove

$$\Phi_0 = \frac{k_{10} * \{T1(i-1) - T0(i-1)\}}{\delta r} \quad (9)$$

e

$$\Phi_i = \frac{k_{21} * \{T2(i-1) - T1(i-1)\}}{\delta r} \quad (10)$$

con k_{21} e k_{10} conducibilità calcolate all'interfaccia tra le rispettive celle.

La temperatura della n-esima cella (con centro in $(n+1/2)*\delta r$) all'istante i-esimo è dunque:

$$T(i) = T1(i-1) - \frac{(n+1) * \Phi_0 - n * \Phi_i}{\rho(T1(i-1)) * (n+1/2) * \delta r * \left\{ c_p(T1(i-1)) + L * \frac{\partial f_s}{\partial T}(T1(i-1)) \right\}} * \delta t$$

con le condizioni al contorno:

$$T(0) = T_{surriscaldamento} \quad (10)$$

$$\Phi_o = \dot{q}_{billetta} * c(i-1) \text{ per } r = R_{billetta} \quad (11)$$

$$\Phi_i = 0 \text{ per } r = 0, \quad (12)$$

dove $c(i-1)$ è il valore della distribuzione del flusso sulla lingottiera all'altezza corrispondente all'istante $(i-1)$.

La potenza termica estratta dalla superficie della billetta varia al variare delle zone della macchina di colata continua. Il tratto di maggiore interesse per lo studio condotto è quello corrispondente al periodo di estrazione del calore per fenomeni di irraggiamento e convezione naturale ed assistita del flusso di aria-acqua. Questo periodo corrisponde al periodo successivo al raffreddamento in lingottiera (raffreddamento primario) e a quello per azione dei getti di acqua posti all'uscita della lingottiera stessa (raffreddamento secondario). Il processo di solidificazione è stato simulato, secondo una modellistica consolidata [3], anche nelle zone immediatamente precedenti a quella di diretto interesse per il presente studio, al fine di fornire i necessari dati di ingresso per lo studio della seguente solidificazione governata da trasmissione di calore per irraggiamento e convezione di un'atmosfera aria-acqua. La potenza termica scambiata in tale zona può essere espressa attraverso:

$$\dot{q} = h_{rad-aria-acqua} (T_{s_bil} - T_{aria-acqua}) \quad (13)$$

$$h_{rad-aria-acqua} = h_{acqua} (T_{s_bil} - T_{aria-acqua}) + \sigma \epsilon (T_{s_bil}^4 - T_{aria-acqua}^4) \quad (14)$$

in cui $h_{rad-aria-acqua}$ include il contributo radiativo e quello convettivo. $\partial f_s(T)/\partial T$ è il tasso di crescita della fase solida in funzione della temperatura all'interno dell'intervallo solidoliquido. Il termine h_{acqua} è stato stabilito secondo la procedura proposta da Raihle et al. [4].

Uno studio specifico condotto sull'argomento da B. Rogberg [5] indica come sia sostanzialmente corretto assumere le temperature teoriche di Liquidus e Solidus come limite dell'intervallo di solidificazione nelle condizioni studiate e propone una espressione per la frazione di solido (originariamente indicata con g_s) dipendente unicamente dalla temperatura:

$$f_s = \frac{T_l - T + \frac{2}{\pi} * (T_s - T_l) * \left\{ 1 - \cos \left[\frac{\pi * (T - T_l)}{2 * (T_s - T_l)} \right] \right\}}{(T_l - T_s) * \left(1 - \frac{2}{\pi} \right)} \quad (15)$$

Grazie a questa funzione, è quindi possibile scrivere:

$$\frac{\partial f_s}{\partial T} = \frac{\sin \left[\frac{\pi * (T - T_l)}{2 * (T_s - T_l)} \right] - 1}{(T_l - T_s) * \left(1 - \frac{2}{\pi} \right)} \quad (16)$$

La solidificazione dell'acciaio comporta pure la ripartizione del soluto di fronte all'interfaccia solido-liquido e, di particolare interesse per il presente studio, la ridistribuzione all'interno delle spaziature interdendritiche. Gli elementi coinvolti nel processo di solidificazione possiedono diversi coefficienti di ripartizione. Sono stati presi in considerazione i coefficienti di ripartizione del Mn e dello S nella solidificazione ferritica a partire dal Fe- δ , in forza dei contenuti di C che caratterizzano l'acciaio studiato, che impongono il processo di solidificazione a partire da tale fase. Per il Mn $\alpha_{Mn/liq-Fe-\delta} = 0.74$ mentre per lo S $\alpha_{S/liq-Fe-\delta} = 0.034$. In forza di questi valori appare evidente che il processo segregativo di maggiore interesse sia quello dello S rispetto al quale quello del Mn risulta del tutto irrisorio.

La trattazione proposta da Brody e Flemings [6] consente di

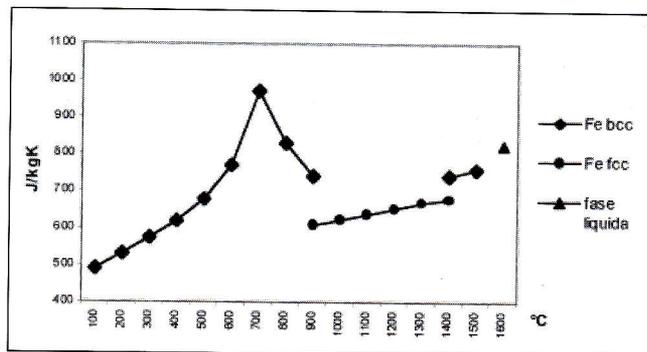


Fig.2 Andamento del calore specifico dell'acciaio in funzione della temperatura

Fig.2 Specific heat as function of temperature

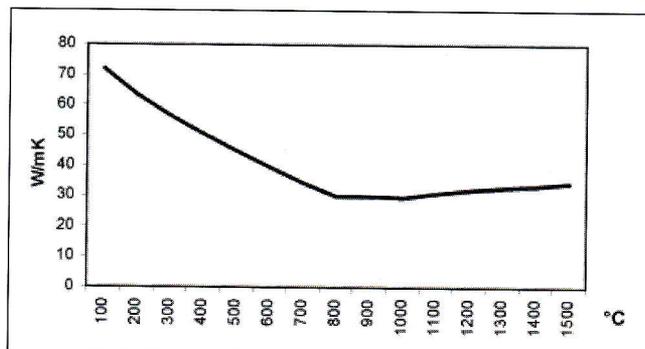


Fig.3 Andamento della conducibilità dell'acciaio in funzione della temperatura

Fig.3 Thermal conductivity of the steel as function of temperature

determinare l'arricchimento di soluto nella fase liquida tra due dendriti secondarie che crescono perpendicolari sulla dendrite primaria e siano a distanza λ_2 . Il rapporto tra la concentrazione di soluto iniziale e nella fase liquida all'atto della solidificazione:

$$\frac{c_l}{c_l(0)} = [1 - (1 - \beta\alpha)f_s]^{-\frac{\alpha-1}{ak}} \quad (17a,b,c)$$

$$\beta = \frac{\gamma}{1 + \gamma}$$

$$\gamma = \frac{8D_s t_c}{\lambda_2^2}$$

e questa trattazione ha dato risultati soddisfacenti anche rispetto a calcoli svolti su trattazioni ben più sofisticate e più complete da un punto di vista modellistico [8]. Esiste pure una relazione in grado di correlare l'arricchimento di soluto nello spazio tra le dendriti secondarie ed il tempo locale di solidificazione [9]:

$$\lambda_2 = \left[\frac{-128D_L \Gamma \ln[c_l^m/c(0)]t_c}{m_L(1-\alpha)[c_l^m - c(0)]} \right]^{1/3} \quad (18)$$

E' stata qui ideata una procedura iterativa per la determinazione delle spaziature interdendritiche secondarie, in cui si pone un valore di spaziatura secondaria di primo tentativo, sulla base della quale si calcolano i valori di arricchimento di soluto tra gli spazi interdendritici ipotizzati in base alle (17 a,b,c), da cui a lro volta si ricavano i valori di c_l da inserire in (18) con t_c stimato dal modello termico secondario alle differenze finite. La (18) restituisce un nuovo valore delle spaziature secondarie (λ_2), che porta a ricalcolare un nuovo λ_2 da inserire nelle (17a,b,c) da cui ottenere nuovi valori di arricchimento di soluto e da lì, sempre attraverso (18), un

nuovo valore per le spazature secondarie. Questa procedura continua sino a che si giunge ad un valore stabile per λ_2 . Per quanto riguarda le spazature interdendritiche primarie, il calcolo risulta più semplice sulla base di una relazione governata semplicemente dalla velocità di avanzamento del fronte solido e sulla base del gradiente termico dell'acciaio liquido di fronte all'interfaccia solido-liquido [10]:

$$\lambda_1 (\mu\text{m}) = C G_L^{-m} R^{-n} \quad (19)$$

RISULTATI E DISCUSSIONE

L'osservazione delle billette di acciaio a zolfo controllato che sono state prese in esame, evidenziano una limitata zona equiassica centrale, mentre la zona dendritica interessa completamente la porzione di billetta che è stata osservata per lo studio dei fenomeni microsegregativi. La ristretta zona equiassica è limitata ad un raggio massimo pari a 10.2mm. Le precipitazioni di fase non metallica all'interno delle spazature interdendritiche risultano essere formate principalmente da MnS.

Il confronto tra il calcolo e la misura delle spazature primarie ha dato risultati soddisfacenti se come costanti (C,m,n) si utilizzano quelle proposte da Suzuki et al. [11], dove C = 1467, m = 0.4, n = 0.2. La velocità di avanzamento del fronte solido calcolata sotto le condizioni descritte nella trattazione del modello termico può essere approssimata dalla relazione:

$$R \text{ (m/s)} = 2 \cdot 10^{-5} x^{-0,518} \quad (20)$$

dove x rappresenta la coordinata radiale con origine sulla superficie della billetta.

La zona della billetta di cui viene studiata la struttura è interessata dal processo di solidificazione in un lasso di tempo compreso tra 43s e 523s dal momento del colaggio in lingottiera, quando la zona di scambio del calore è quella in cui esso è governato da una modalità radiativa-convettiva. In questo periodo G_L si può esprimere secondo due relazioni:

$$G_L \text{ (}^\circ\text{C/m)} = 0.15t^2 - 41.92t + 3090 \text{ per } 43s < t < 150s \quad (21)$$

$$G_L = 127 \text{ per } t \geq 150s \quad (22)$$

L'utilizzo dei coefficienti proposti in [11], di R e di G_L calcolati dal modello termico forniscono buone prestazioni previsionali. Le misure eseguite sulle spazature primarie hanno manifestato una notevole ripetibilità, come la bassa dispersione dei dati e va rilevato che si riscontra una buona correlazione tra i dati previsti per le spazature primarie e quelli misurati (fig.4). La deviazione standard massima relativa ai valori medi frutto delle misurazioni operate risulta pari a $\pm 75\mu\text{m}$. Per quanto concerne le spazature secondarie si nota una crescente dimensione delle spazature all'aumentare del tempo locale di solidificazione calcolato dal modello termico. D'altro canto il sistema iterativo proposto consente di evidenziare una buona correlazione con le medie dei dati sperimentali raccolti (fig.5). Il valore massimo della deviazione standard relativa ai valori di spazatura secondaria media risulta pari a $\pm 32\mu\text{m}$. Questo aspetto risulta di fondamentale importanza per gli acciai a S controllato in cui la precipitazione dei solfuri è data dall'incremento di concentrazione tra gli spazi interdendritici dello S, mentre risulta del tutto irrilevante quella del Mn che va aggiunto precedentemente in lega in tenori tali da consentire la precipitazione di MnS a seguito, appunto, dell'arricchimento di S.

D'altro canto merita ulteriori approfondimenti il significativo aumento dimensionale dei precipitati di MnS che si riscontra tra 2mm e 3mm dalla superficie esterna. A questo fenomeno è stata dedicata in precedenza una spiegazione [12] che risulta plausibile, ma non ancora del tutto esaustiva.

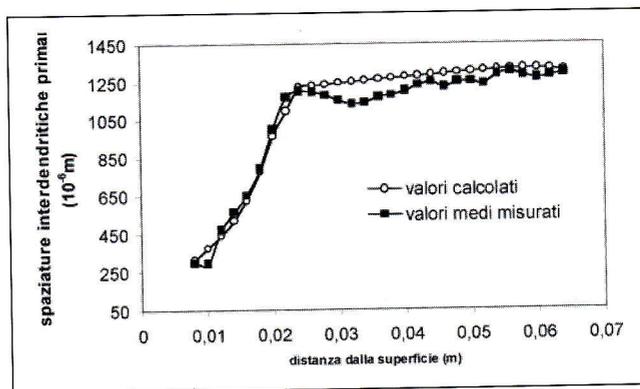


Fig.4 Confronto tra spazature interdendritiche primarie misurate e calcolate.

Fig.4 Comparison between the measured primary arm dendrite spacings and the computed ones.

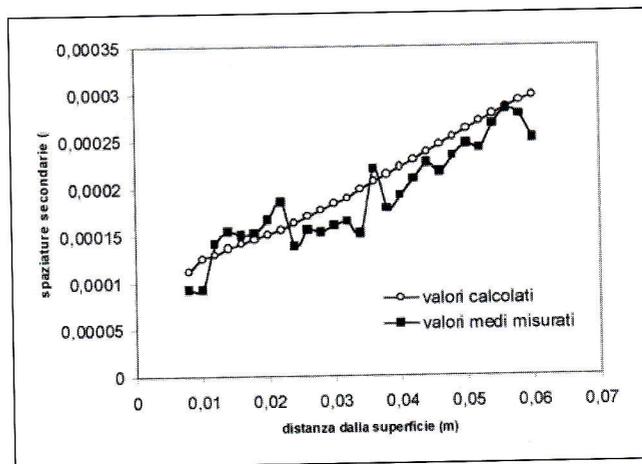


Fig.5 Confronto tra valori medi misurati e valori calcolati per le spazature interdendritiche secondarie.

Fig.5 Comparison between the average values of the measured secondary dendrite arm spacings and the computed ones.

CONCLUSIONI

Dopo aver preso in considerazione 40 billette di acciaio a zolfo controllato colato su macchina di colata continua ed in seguito all'osservazione della zona di solidificazione in cui la transizione di fase è governata dall'asportazione di calore per irraggiamento e convezione aria-acqua è possibile trarre le seguenti conclusioni anche sulla base delle informazioni che è stato possibile trarre dallo sviluppo di due modelli di simulazione per la descrizione dei principali parametri del processo di solidificazione:

- negli acciai a zolfo controllato la precipitazione di MnS è regolata dai processi micro-segregativi che sono in grado di portare il tenore di Mn e S al di sopra del limite di solubilità all'interno delle spazature interdendritiche; quindi si tratta di un processo governato dall'entità della ripartizione dello S tra le spazature interdendritiche primarie e secondarie;
- è stato sviluppato un modello termico per la determinazione della velocità di solidificazione e del gradiente termico all'interno del liquido, che ha permesso di verificare l'attendibilità e l'applicabilità della relazione proposta da Suzuki et al. per la determinazione delle spazature primarie in acciai a S controllato;
- sulla base del formalismo di Brody e Flemings ed attraverso i dati relativi alla velocità locale di solidificazione calcolata attraverso il modello termico è stata sviluppata una procedura iterativa che fornisce dei risultati soddisfacenti

MEMORIE

10/2002

per la determinazione delle spaziature interdendritiche secondarie, in cui i parametri di influenza principali sono costituiti dalla velocità locale di solidificazione (a sua volta correlata alla modalità di trasmissione del calore e contenuto di C dell'acciaio), il coefficiente di ripartizione dello S, la diffusione dello S nello spazio interdendritico.

Bibliografia

- [1] Korousic, B.: Steel Res. 62 (1991) no 7, p.285/288
- [2] Mao, Y.; Liu, J.; Jie, W.; Zhou, Y.: J. of Crystal Growth 171 (1997), p.548/553
- [3] Irving, W.R.: Continuous casting of steel, The Institute of Material, London, 1993, p.54.
- [4] Raihle, C.M.; Sivesson, P.; Tukiainen, M.; Fredriksson, H.: Ironmaking steelmaking 21 (1994) no6, p.487/495.
- [5] Rogberg, B.; Phd Thesis, Royal Institute of Technology, Stockolm, 1992.
- [6] Brody, H.D.; Flemings, M.C.: Trans. Met. Soc. AIME 239 (1967) no3, p.426/431.
- [7] Ohnaka, I.; Tetsu to Hagané 70 (1984), p.913.
- [8] Kobayashi, S.: J. of Crystal Growth 88 (1998), p. 87/96.
- [9] Kurz, W; Fisher, D.J.: Fundamentals of Solidification, Trans. Tech. Publication, Aedermansdorf, 1984.
- [10] Cicutti, C.; Bilmes, P.; Boeri, R.: Scripta Materialia 37 (1997) no5, p.599/604.
- [11] Suzuki, A.; Nagaoka, Y.; Journal of Japan Institute of Metals, 33 (1969), p.658.
- [12] Mapelli, C.; Spelgatti, R.; Atti Congresso Euromat, Steel Session, Rimini, 2001.

————— A B S T R A C T —————

**STUDIO DEI FENOMENI MICROSEGREGATIVI
NELLA SOLIDIFICAZIONE DI ACCIAI A ZOLFO CONTROLLATO**

The microsegregation phenomenon of the resulphurised steels is a critical aspect for the production of these steels. The precipitation of MnS or (Ca.Mn)S within the metal matrix can improve the possibility to work the steel. On the other hand, during the solidification process the a proper precipitation and segregation of MnS or (Ca.Mn)S is a fundamental task to assure reliable mechanical performances of the steel.

Forty billets, 160mm diameter, have been produced by a continuous casting machine and have been analysed by Baumann etching, which reveals the sulphides due to microsegregation on the surface. The results of the primary and secondary arm spacings have been measured and discussed on the basis of the results obtained by a solidification model taking into account the heat transfer and the increase of the solute segregation. The comparison between the measured data and the computed values (fig.4-fig.5) has shown a good fit.