

Effetto del movimento di pelle sulla segregazione sotto pelle

S. Baragiola, R. Venturini

La presenza di inclusioni non metalliche all'interno della matrice comporta problematiche relative sia alle proprietà meccaniche, sia ai fenomeni corrosivi superficiali a seguito della scarsa aderenza dei rivestimenti protettivi, in particolare nel caso di nitruri di titanio, sia alla deformazione plastica dei prodotti. L'individuazione, attraverso l'analisi sperimentale, di una corona di inclusioni a distanza di 20-30 mm dalla superficie non riconducibile alla regione dove classicamente si riscontra la maggior concentrazione di inclusioni, porta alla necessità di approfondire aspetti finora poco considerati da questo punto di vista, come ad esempio l'effetto dei movimenti di pelle o del gradiente termico. In questo studio si è principalmente preso in considerazione l'effetto del movimento di pelle tra raffreddamento primario e secondario di un sistema di solidificazione verticale. In particolare sono stati analizzati due acciai di differente composizione chimica, al boro e risolforati, ottenuti mediante colata continua, dove l'evoluzione della struttura mette ben in evidenza il fenomeno osservato.

Parole chiave: acciaio, solidificazione, colata continua, microscopia elettronica, qualità

INTRODUZIONE

Lo schema di base del processo di solidificazione considerato nel presente studio è rappresentato in Fig. 1.

Le pareti raffreddanti in rame consentono l'asportazione di un notevole flusso di calore con la conseguente formazione di uno strato di pelle solido, il cui spessore cresce costantemente.

Al di fuori di esse cambia la modalità di asportazione del calore e il sistema di vincoli strutturali: tramite una serie di ugelli spruzzatori, opportunamente disposti, viene estratto il calore residuo così da portare l'acciaio a completa solidificazione. Stante questa configurazione, il calore viene estratto in larga parte per convezione forzata ma non è trascurabile quello asportato per irraggiamento verso l'ambiente e per conduzione attraverso i rulli di sostegno. Infatti, nei primi istanti dopo l'uscita dal sistema di raffreddamento primario, la pelle non è in grado di sostenere la pressione del battente ferrostatico soprastante dato il suo esiguo spessore, ed è quindi necessario predisporre dei sostegni, in particolare rulli di trascinamento (Fig. 1)[1-3].

Struttura di solidificazione

Il comportamento dell'acciaio durante il processo di solidificazione può essere modellizzato in diversi modi. Bisogna premettere che la struttura cristallografica dopo solidificazione dipende dalle caratteristiche chimico-fisiche dell'acciaio e dal sistema di asportazione del calore [4,5].

La massiccia asportazione di calore da parte delle pareti raffreddanti fornisce al termine della solidificazione una struttura in cui, con riferimento alla sezione trasversale di un lingotto o di un semilavorato da colata continua [1,5], si possono distinguere tre diverse zone caratteristiche (Fig. 2):

- Una zona più esterna (pelle o chill zone) costituita da grani equiassici molto fini, generata dalla copiosa nucleazione che ha luogo in seguito al forte sottoraffreddamento termico cui l'acciaio liquido è sottoposto a contatto con le

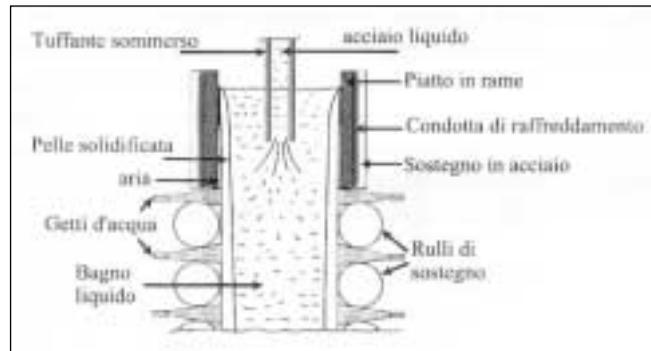


Fig. 1 - Sistema di solidificazione.

Fig. 1 - Solidification system.

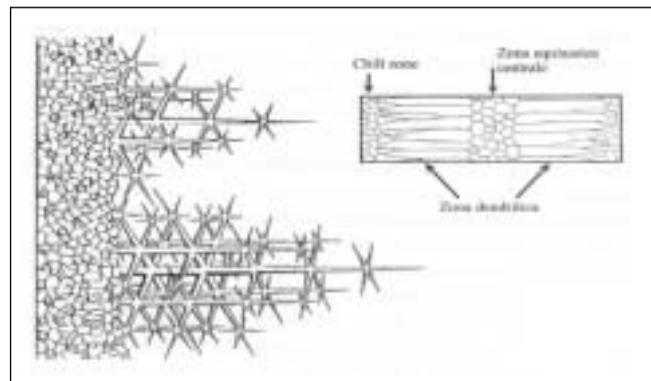


Fig. 2 - Rappresentazione schematica tridimensionale e bidimensionale di struttura ottenuta mediante colata continua.

Fig. 2 - Grain growth during continuous casting.

pareti in rame raffreddate. Il rilascio inoltre del calore latente di solidificazione assieme alla maggior resistenza alla trasmissione del calore dovuta all'aumento dello strato di pelle, riduce il sottoraffreddamento cui è sottoposto l'acciaio ancora liquido con riduzione del tasso di nucleazione e transizione verso una struttura colonnare.

- Una regione intermedia (colonnare) formata da grani fortemente allungati nella direzione di massima asportazione del calore con dimensioni trasversali dell'ordine di parec-

Stefano Baragiola, Roberto Venturini
Dipartimento di Meccanica - Sezione Materiali per applicazioni meccaniche
Politecnico di Milano

Memoria vincitrice del Premio Aldo Daccò 2003

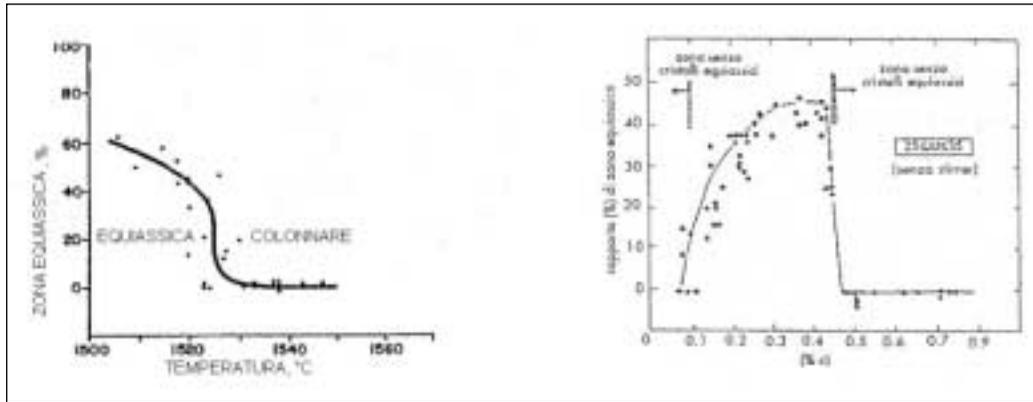


Fig. 3 – Influenza della composizione chimica e della temperatura di colaggio sull'estensione della zona equiassica centrale.

Fig. 3 – Influence of chemical composition and casting temperature on equiaxed central zone.

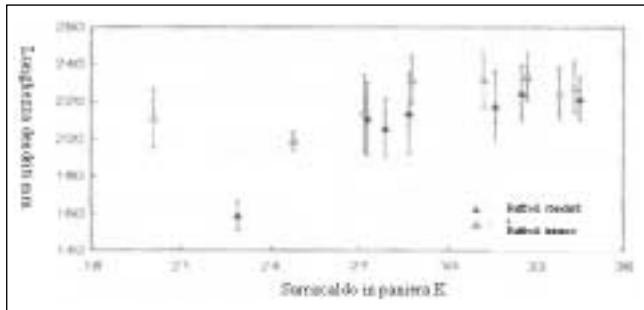


Fig. 4 – Influenza dell'intensità del raffreddamento secondario sulla struttura di solidificazione.

Fig. 4 – Influence of secondary cooling on solidification structure.

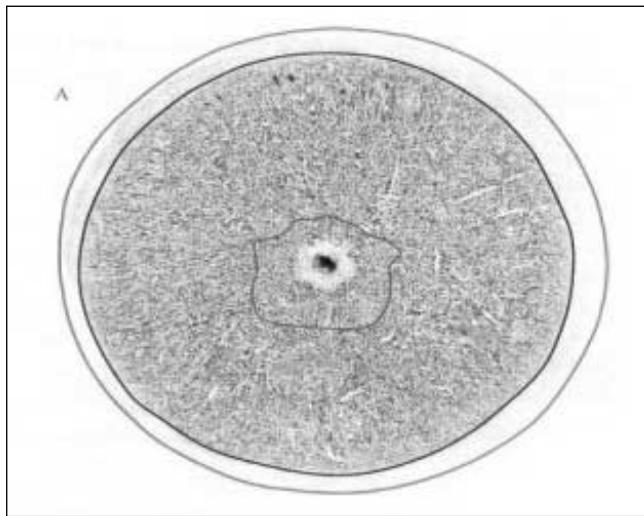


Fig. 5 – Attacco Bauman di una bilotta dove sono indicate le tre zone.

Fig. 5 – Example of a billet after the Baumann etching.

chi millimetri. In tale zona si sviluppano le dendriti colonnari secondo un meccanismo competitivo di crescita dei cristalli per i quali le direzioni cristallografiche preferenziali coincidono con la direzione del flusso termico.

- Una parte centrale (equiassica) di ampiezza variabile in funzione delle condizioni di raffreddamento, costituita da cristalli sviluppati in ugual misura in tutte le direzioni. In questa zona si ha la formazione di una struttura equiassica più grossolana la cui comparsa è favorita dal sottoraffreddamento costituzionale indotto dall'accumularsi del soluto davanti al fronte di solidificazione e quindi dal completo smaltimento di tutto il surriscaldamento dell'acciaio.

La Fig. 3 illustra l'influenza della composizione chimica e della temperatura di colaggio sulla estensione della zona equiassica centrale.

Si vede in particolare come al decrescere del grado di surriscaldamento aumenti la frazione di zona equiassica. La Fig. 4 invece mostra l'influenza dell'intensità del raffreddamento secondario sulla lunghezza delle dendriti.

Infine, in Fig. 5 è riportata una sezione reale di bilotta in cui si possono distinguere le tre zone precedentemente espone. Alcuni studi hanno dimostrato che esiste una correlazione tra la distanza che separa i rami delle dendriti e i parametri di colata. In particolare esistono relazioni sperimentali che consentono di determinare la spaziatura in funzione della velocità di raffreddamento e del gradiente termico [22].

Difetti di tipo inclusionale [1,6-12]

Ai fini delle proprietà di impiego del materiale, gli aspetti più rilevanti sono la struttura di solidificazione, la segregazione centrale, la presenza di inclusioni, di bolle di gas e di cricche interne.

Le inclusioni non metalliche nell'acciaio sono tra le principali cause dei difetti superficiali e di matrice dei prodotti finali, con conseguenze negative sulle loro prestazioni nelle specifiche applicazioni. È ben nota l'influenza della quantità e del tipo di inclusioni sulle proprietà dei prodotti, quali proprietà meccaniche, resistenza all'usura, finitura, taglio, duttilità, resistenza alla corrosione, ecc. Il livello di pulizia dell'acciaio dipende dalla qualità, dalle dimensioni, dalla composizione e dalla distribuzione delle fasi non metalliche per lo più formate dalla reazione di ossigeno, azoto e zolfo con gli agenti disossidanti.

Inclusioni di ossidi si trovano sia in superficie che all'interno del prodotto e, in funzione della loro dimensione, vengono classificate come macroscopiche (>80 μm) o microscopiche (< 80μm).

La morfologia e la composizione chimica delle inclusioni dipendono dalla composizione dell'acciaio, dal trattamento in LF e dall'efficacia della protezione del getto.

Negli acciai calmati si formano prevalentemente silice, allumina, ossidi di ferro e di manganese.

Si possono inoltre trovare composti che derivano dalla scoria, dalle polveri di copertura e dai refrattari quali CaO, MgO, TiO₂, CaF₂, K₂O ed altri. Gli ossidi possono formare numerose soluzioni solide e subiscono diverse trasformazioni prima di solidificare.

Molte macroinclusioni contengono zolfo in quanto la fase ossido può dissolvere zolfo.

Un'influenza decisiva sulla pulizia dell'acciaio ha la riossidazione, definita come l'aumento del contenuto di ossigeno totale nell'acciaio liquido, derivante dal contatto con l'aria o con ossidi provenienti dalla scoria o dalle polveri di copertura.

Nella pratica, solo piccoli ossidi microscopici rimangono nell'acciaio liquido dopo trattamento in siviera, quindi le inclusioni macroscopiche presenti nell'acciaio con dimensioni che vanno da 100 a 600 μm sono prodotti della riossidazione. La formazione di inclusioni superficiali è favorita da un'ele-

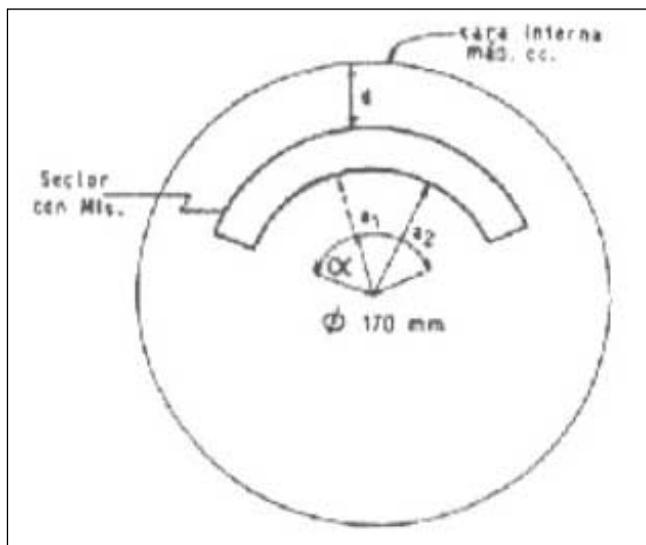


Fig. 6 - Regione della macrosegregazione in billette colate in continuo.

Fig. 6 - Macrosegregation region in continuous casting billets.

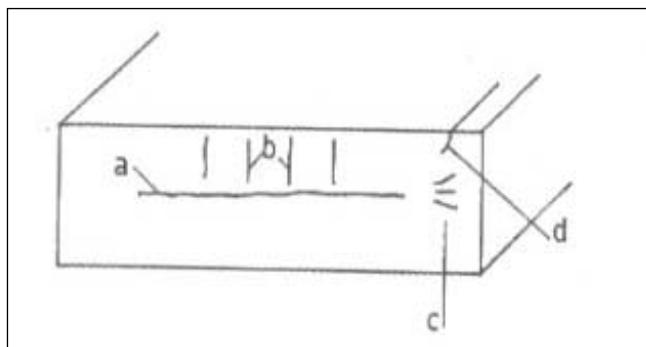


Fig. 7 - a) segregazione centrale; b) segregazione intercolonnare; c) cricche intermedie; d) cricche d'angolo.

Fig. 7 - a) central segregation; b) intercolumnar segregation; c) middle cracks; d) edge cracks.

vata turbolenza al menisco che causa l'inglobamento di particelle della polvere di copertura (Na_2O).

Per quanto riguarda le inclusioni interne, ed in particolare gli ossidi più grossi, si ha la tendenza naturale al galleggiamento e all'accumulo nell'area della lingottiera vicino al getto.

Nelle colate continue curve, gli ossidi si concentrano prevalentemente all'intradosso non potendo fluttare liberamente e rimanendo intrappolati nel fronte di solidificazione.

In Fig. 6 è messa in evidenza la regione dove si ha una concentrazione particolarmente elevata di macro inclusioni in billette di acciai colati in continuo.

È stato verificato sperimentalmente che, indipendentemente dal tipo e dall'origine delle inclusioni, la loro distribuzione dipende fortemente dalla configurazione della macchina di colaggio.

In particolare, nelle macchine curve, la segregazione delle inclusioni si ha a circa 0,25 dello spessore nella zona dell'intradosso, mentre, nelle macchine verticali, le inclusioni, potendo fluttare liberamente, si concentrano nella parte centrale del prodotto.

Effetti delle microsegregazioni

La segregazione, durante la solidificazione dendritica, dà luogo alla formazione di inclusioni di solfuri sotto forma di solfuri di ferro e manganese. La precipitazione di solfuri dipende fortemente dalla velocità di solidificazione. Un raffreddamento intenso fa precipitare solfuri molto fini.

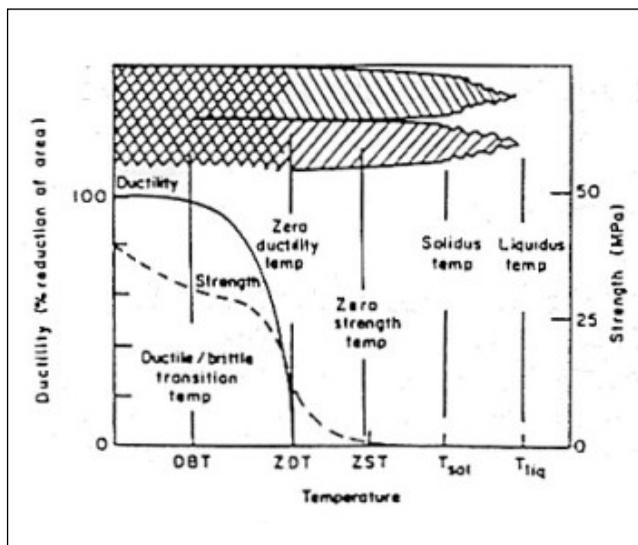


Fig. 8 - Proprietà dell'acciaio in funzione della temperatura nelle prime fasi della solidificazione.

Fig. 8 - Temperature steel properties during solidification.

Il grado di segregazione cresce all'aumentare del tenore di C per l'aumento dell'intervallo solido-liquido. Inoltre le macrosegregazioni intercolonnari sono fortemente influenzate dalla presenza di fasi liquide di MnS o FeS che indeboliscono i bordi dei grani favorendo la formazione di cricche all'interfaccia solida in presenza di sforzi elevati (disallineamenti dei rulli o bulging).

Queste cricche successivamente si propagano al crescere dello spessore di pelle, riempiendosi di liquido ricco di soluto con conseguente formazione di bande di segregazione.

Oltre ai problemi di tipo inclusionale già analizzati, legati alla "pulizia" dell'acciaio, vi sono poi dei problemi legati al processo di solidificazione, che può portare a porosità centrale e a problemi legati alle sollecitazioni meccaniche e termiche a cui è sottoposto l'acciaio durante la solidificazione.

Conseguenza di questi sforzi sono le cricche che si formano quando queste sollecitazioni superano il valore di resistenza a caldo dell'acciaio.

In generale le cricche si possono dividere in cricche superficiali e cricche interne. Le prime sono pericolose per la qualità del prodotto finito in quanto, ossidandosi, non si saldano nella laminazione.

Fortunatamente però sono facilmente eliminabili durante la fase di condizionamento, in particolare nell'operazione di pelatura, del prodotto.

La maggior parte dei difetti che si riscontrano in una matrice metallica ha origine durante la fase in cui il metallo è allo stato pastoso, condizione per la quale l'acciaio ha duttilità quasi nulla ed è soggetto a marcati arricchimenti di zolfo e fosforo nelle zone interdendritiche.

Nella Fig.8 viene illustrato in modo schematico lo sviluppo della struttura di solidificazione ed i corrispondenti andamenti della duttilità e della resistenza del metallo.

In pratica l'intervallo corrispondente al netto calo di duttilità, pericoloso per la formazione di microcricche di solidificazione, è compreso fra le due temperature ZDT (Zero Ductility Temperature), che corrisponde al limite per cui si arriva ad avere unicamente metallo solido, e ZST (Zero Strength Temperature), al di sotto della quale non si ha liquido a sufficienza per riempire eventuali cricche generatesi.

Un altro fattore da considerare è la composizione dell'acciaio e in particolare la percentuale di carbonio; l'intervallo in cui si ha una maggiore sensibilità alle cricche è compreso tra 0,09 e 0,14 %, nel quale si ha un picco nel coefficiente di dilatazione a causa della reazione peritettica e quindi un

maggior ritiro, che porta ad una riduzione del flusso termico per distacco della pelle solida dagli elementi estattori di calore (temperature più elevate).

Nella valutazione della possibilità di formazione dei difetti è importante stabilire anche l'entità della deformazione subita dall'acciaio. Si intuisce come la condizione di maggior criticità si abbia quando la transizione di fase $\delta-\gamma$ coincide con l'intervallo di temperature al quale l'acciaio ha scarse caratteristiche di duttilità.

ANALISI SPERIMENTALE

Sono state analizzate diverse sezioni di billette (diametro 145 mm) di diverse colate, in particolare sono state prese in considerazione venti colate per un acciaio risolforato la cui composizione media (analisi di colata) è riportata in Tabella 1 (UNI 7729), e venti colate per un acciaio al boro (Tabella 2). Per definire lo stato inclusionale caratterizzante i campioni in nostro possesso si è effettuata una prima analisi degli stessi al microscopio elettronico mediante sonda EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) con lo scopo di realizzare un monitoraggio dello stato inclusionale e di disporre un'analisi chimica qualitativa delle stesse inclusioni. Una volta terminata l'analisi qualitativa si è condotta una più approfondita analisi quantitativa su un numero maggiore di inclusioni. Questo allo scopo di ottenere una serie di dati statisticamente rappresentativi del panorama inclusionale.

Per gli acciai al boro, sulla base dei risultati ottenuti si può affermare che le inclusioni presenti in maggior numero si sono rivelate essere i nitruri di titanio e gli alluminati di calcio [9], in misura nettamente inferiore si è riscontrata la presenza di solfuri di manganese e spinelli (Tabella 3). (Nella usuale pratica produttiva si usa aggiungere almeno il quantitativo stechiometrico di titanio (dunque il rapporto $Ti/N > 3.4$), per essere certi di eliminare gran parte dell'azoto dal bagno prima di aggiungere il boro. Il TiN , infatti è termodinamicamente più stabile del BN , dunque la sua formazione è favorita ad alta temperatura [11,13]).

Coerentemente invece si è trovata una predominanza di solfuri [8] negli acciai risolforati (Tabella 4).

Qualità di acciaio	C	Mn	Si	P max	S max
Fe 510	0.20 max	1.50 max	0.50 max	0.040	0.040

Tabella 1 – Composizione chimica media percentuale in peso (analisi di colata).

Table 1 – Chemical composition (%wt).

Elemento	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Al	Ti	B	N
%	0.4	1.2	0.35	0.02	0.003	0.15	0.2	0.04	0.045	0.0035	0.011

Tabella 2 – Composizione chimica media percentuale (%wt).

Table 2 – Chemical composition (%wt).

	Ca	Mg	S	Si	Al	Mn	Ti
TiN	0.08	0.61	0.16	0.16	0.17	0.85	96.4
Alluminato di calcio	43.17	7.43	-	0.34	48.27	0.03	-

Tabella 3 – Esempi di composizione chimica (in peso) di TiN e di alluminati di calcio.

Table 3 – Example of TiN and calcium aluminates chemical composition (% wt).

	Ca	Mg	S	Si	Al	Mn	Ti
MnS	0.08	-	35	0.28	0.09	63.7	0.84

Tabella 4 – Esempio di composizione chimica (in peso) di MnS .

Table 4 – Example of MnS chemical composition (%wt).

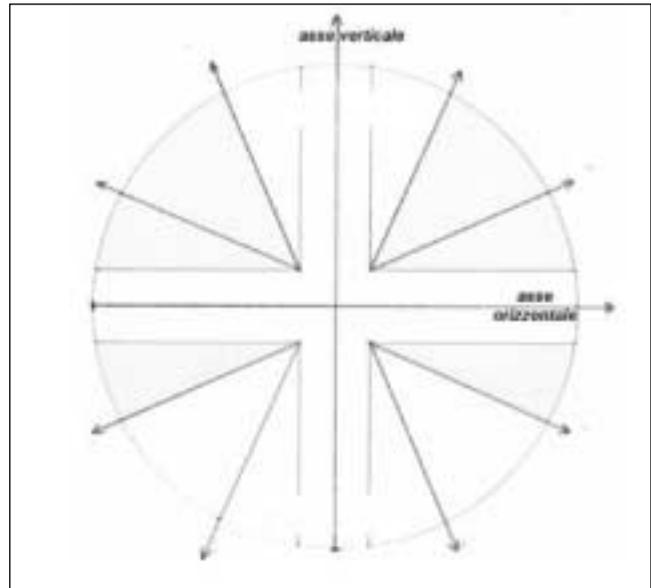


Fig. 9 – Direzioni nelle quali sono state eseguite le analisi sperimentali.

Fig. 9 – Experimental analysis directions.

Stabiliti i tipi di inclusione maggiormente presenti, i campioni sono stati analizzati in microscopia ottica per studiare dal punto di vista quantitativo il contenuto inclusionale dell'acciaio e la distribuzione di tale contenuto. Le immagini sono state rilevate lungo i diametri verticale e orizzontale e lungo gli assi dei settori circolari in cui la sezione è stata decomposta (Fig.9) muovendosi con passo 5 mm nelle zone di pelle e centrale e 10 mm nel resto della sezione.

Per ogni posizione di riferimento sono stati acquisiti 5 campi di immagine all'ingrandimento di 200x. Quindi un software analizzatore di immagini, tarato tenendo conto dell'ingrandimento utilizzato e delle dimensioni delle immagini acquisite, ha fornito una valutazione statistica del numero e delle dimensioni delle inclusioni presenti in ogni micrografia.

Per ogni campo di immagine sono stati misurati i parametri seguenti:

- numero delle inclusioni
- area delle inclusioni
- lunghezza dell'asse maggiore dell'ellisse equivalente
- lunghezza dell'asse minore dell'ellisse equivalente.

I due ultimi dati servono per calcolare il fattore di forma definito come rapporto tra asse minore e maggiore. Si è così arrivati a distinguere le inclusioni in due categorie per gli acciai al boro:

Fig. 10 – Immagine SEM e composizione di un nitruro di titanio negli acciai al boro.

Fig. 10 – TiN SEM image and chemical composition in boron steel.

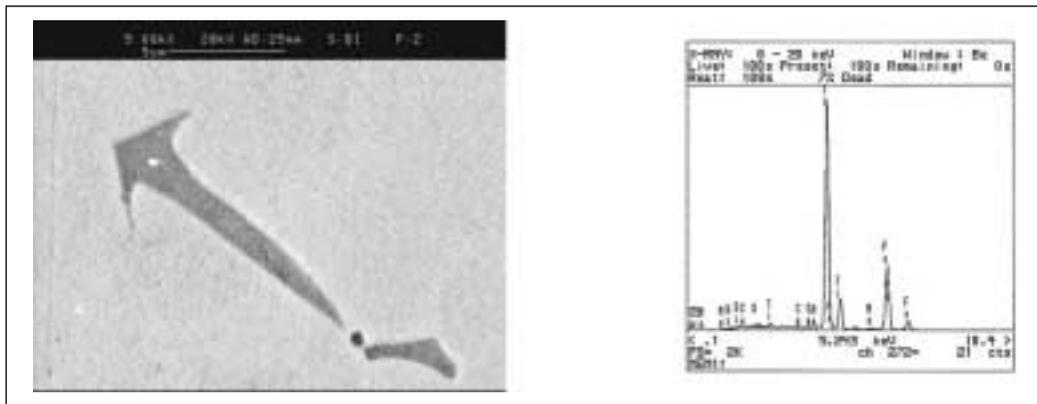


Fig. 11 – Immagine SEM e composizione di un alluminato di calcio negli acciai al boro.

Fig. 11 – Calcium aluminate SEM image and chemical composition in boron steel.

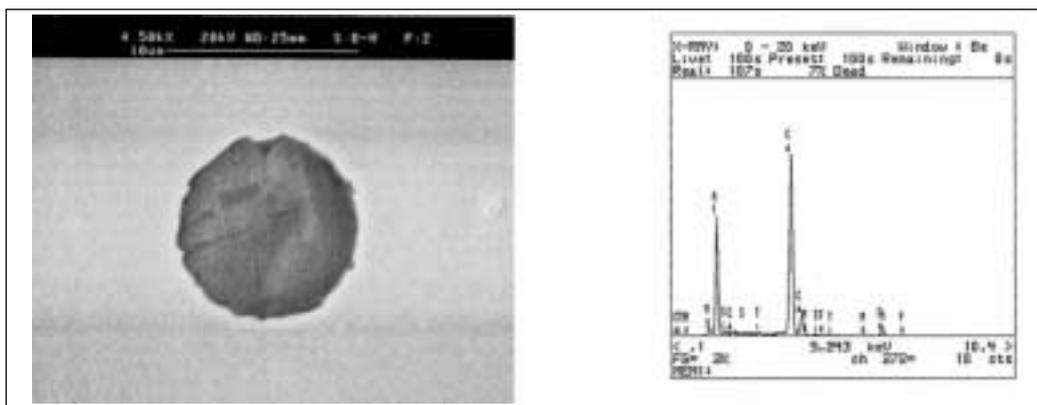
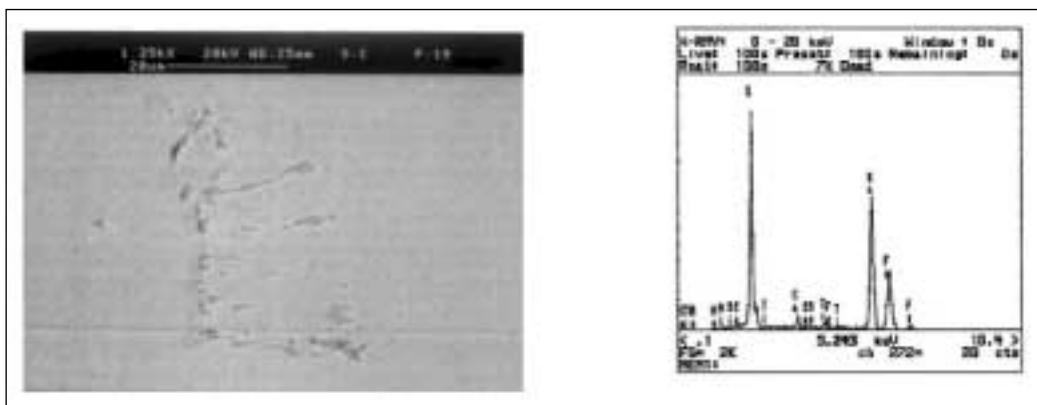


Fig. 12 – Immagine SEM e composizione di solfuro di Mn negli acciai risolforati.

Fig. 12 – MnS SEM image and chemical composition in resulfured steel.



- nitruri di titanio, caratterizzati dal rapporto asse magg./asse min. ≥ 2 (Fig. 10);
 - alluminati di calcio di forma pressoché circolare, caratterizzati da un rapporto < 2 (Fig. 11);
- e per gli acciai risolforati :
- solfuri, caratterizzati da un rapporto > 1.5 (Fig. 12);
 - alluminati di calcio di forma pressoché circolare.

L'osservazione degli andamenti delle aree medie delle inclusioni, dei solfuri negli acciai risolforati e dei nitruri di titanio negli acciai al boro, e della loro densità sulle sezioni delle billette analizzate, evidenziano la presenza di picchi vicini alla superficie esterna: le Figg. 13 e 14 mostrano la presenza di un addensamento di inclusioni lungo una corona circolare posta a 20-30 mm dal bordo della billetta.

In generale è stato anche osservato che negli acciai risolforati oltre alla corona, si ha un forte picco al centro corrispondente alla segregazione centrale prodotta dal progressivo arricchimento di elementi di lega dell'ultimo liquido che solidifica. Per quanto riguarda le aree medie dei solfuri si nota per entrambe le sezioni picchi più elevati all'intradosso. Il numero degli alluminati presenta un andamento simile a quello dei solfuri con una corona esterna. Per quanto riguarda infine le aree medie degli alluminati si osserva un picco

più evidente all'intradosso con la presenza però di inclusioni di grosse dimensioni su tutta la sezione a circa 30 mm dalla superficie esterna.

Risulta complessa l'individuazione delle cause che portano alla formazione della corona circolare appena descritta e per entrambi i tipi di acciaio essa risulta evidente all'analisi sperimentale.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Un primo aspetto considerato è una possibile relazione tra l'insorgere di tale fenomeno e la distribuzione termica che si instaura durante il processo di solidificazione; sono stati quindi utilizzati i risultati di un modello termico [14-16,22] precedentemente sviluppato, per verificare la presenza di condizioni particolari; si è posta l'attenzione sulla velocità di raffreddamento che determina il regime di solidificazione e condiziona i fenomeni che portano alla formazione delle inclusioni. All'uscita del sistema di raffreddamento primario lo spessore di pelle calcolato dal modello è di circa 15-18 mm, compresa la mushy zone, a seconda delle condizioni della colata considerata, temperatura di colaggio e composizione chimica.

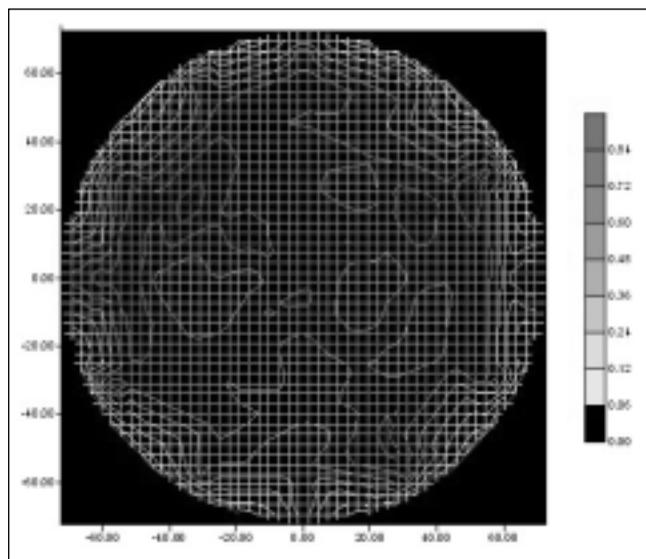


Fig. 13 – Esempio di andamento della densità di solfuri negli acciai risolforati.

Fig. 13 – Sulphures density in resulphured steel.

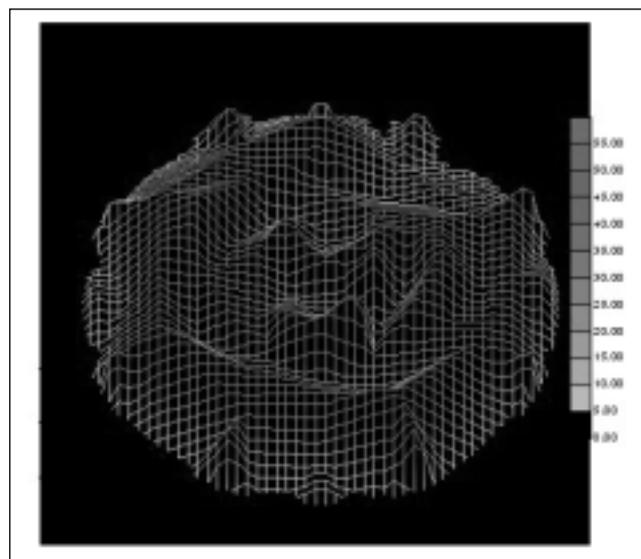


Fig. 14 – Esempio di andamento nella sezione della billetta della densità dei nitruri di titanio.

Fig. 14 – TiN density in boron steel.

Si è osservato che il metallo vicino alla superficie attraversa rapidamente l'intervallo liquidus-solidus (meno di 7 secondi), mentre già a 19 mm dalla superficie si raffredda e solidifica più lentamente (oltre 20 secondi), attraversando l'intervallo di solidificazione in un tempo maggiore.

In corrispondenza alla zona in cui si forma la corona di inclusioni la struttura di solidificazione risulta essere di tipo dendritico (è stato ricavato dall'esame macroscopico che la zona corticale ha spessore < 10 mm). Nel caso di fronte di solidificazione dendritico si ha la presenza di liquido segregato nelle zone interdendritiche con formazione delle inclusioni e loro intrappolamento. Questa segregazione interdendritica è dovuta al fatto che il coefficiente di ripartizione K degli elementi segreganti è minore di 1. Esso rappresenta infatti il rapporto tra la concentrazione del solido e quella del liquido durante la solidificazione; tale valore dipende dalle condizioni di raffreddamento e dal materiale, e in condizioni di equilibrio può essere ricavato dal diagramma di stato [17]. Quando come nel nostro caso il coefficiente di ripartizione è inferiore all'unità, una parte del soluto viene smiscelata nel liquido determinando l'arricchimento suddetto. I fenomeni segregativi di interesse avvengono prevalentemente quando il metallo tra le dendriti ha temperatura compresa tra T_l e T_s (coesistenza di liquido e solido se non si considera il sottoraffreddamento). In tal caso infatti la viscosità del metallo è tale da favorire i fenomeni diffusivi che producono la comparsa e l'accrescimento delle inclusioni e contemporaneamente trattenere le inclusioni formatesi senza che vengano disperse dal flusso liquido. D'altra parte la segregazione degli elementi di lega e l'instaurarsi localmente di una situazione nella quale le attività degli elementi di interesse siano tali da dar luogo alla precipitazione di fasi non metalliche, richiedono la permanenza a temperature elevate per un tempo sufficiente all'esplicarsi di questi fenomeni. Nella zona di raffreddamento primario dove la velocità di solidificazione è molto elevata il liquido attraversa la mushy-zone velocemente e gli elementi di lega non vengono smiscelati. Al decrescere del gradiente aumenta il sottoraffreddamento e risulta favorita la formazione di una struttura di tipo dendritico-colonnare [5]. Il solido che si forma ha composizione analoga a quella nominale e la struttura di solidificazione è equiassica per effetto degli elevati gradienti termici nel liquido. In corrispondenza al raffreddamento secondario dove si ha crescita dendritica, invece, aumenta il tempo di permanenza nella mushy-zone ed è possibile che il soluto si ripar-

tisca tra solido e liquido come previsto dalla legge di ripartizione. Nel caso degli acciai risolforati rimanendo per più tempo nell'intervallo solido-liquido, il metallo nelle zone interdendritiche si avvicina alle condizioni di equilibrio e tende a seguire l'andamento del diagramma di stato Fe/S e Fe/Mn. La componente solida arricchisce così il liquido degli elementi di lega che possono dar luogo alla formazione delle inclusioni (per S e Mn i coefficienti di ripartizione sono rispettivamente 0.034 e 0.74).

Per gli acciai al boro, durante la crescita colonnare, il liquido presente tra i bracci secondari delle dendriti si arricchisce (per le stesse ragioni sopra citate) di azoto e soprattutto di titanio, che viene aggiunto per denitrurare, raggiungendo concentrazioni locali sufficienti alla formazione e all'accrescimento dei nitruri di titanio che precipitano così sotto forma di grossolane inclusioni [11]. Si ricorda ancora una volta che la composizione chimica del liquido interdendritico dipende sia dalla diffusione sia dai moti convettivi [2,5]; sin tanto che la struttura dendritica non è ben ramificata il liquido interdendritico è in grado di comunicare con il liquido interno e i moti convettivi riescono a ridistribuire gli elementi segregati all'interfaccia con il solido. Questa azione omogeneizzante dei moti convettivi ostacola il raggiungimento di concentrazioni locali elevate degli elementi di lega tali da favorire la formazione delle inclusioni. Quando invece la struttura dendritica si è sufficientemente sviluppata, il liquido interdendritico resta isolato e il trasporto degli elementi di lega avviene principalmente per diffusione. Partendo da tali considerazioni si può ipotizzare che la corona inclusionale si formi da un lato perché la struttura dendritica è già ben ramificata e dall'altro perché il tempo di permanenza a temperature elevate non è tale da consentire la ridistribuzione degli elementi di lega per diffusione. Entrambe queste condizioni favoriscono la precipitazione e l'accrescimento delle inclusioni [8-10].

Un secondo aspetto, che appare rilevante, riguarda l'inflessione di origine termo-meccanica della pelle all'uscita dal raffreddamento primario. Per valutare quantitativamente il fenomeno è stato sviluppato un modello basato sul metodo di Rayleigh-Ritz per strutture elastiche [10,18] che consente di valutare lo spostamento, rispetto alla linea ideale, della superficie nonché i movimenti relativi alle dendriti all'interno della zona pastosa. Il modello è stato applicato allo schema riportato in Fig.15, in cui sono evidenziati i vincoli utilizzati.

CONCLUSIONI

Il presente lavoro è stato dedicato allo studio delle inclusioni riscontrate negli acciai al boro e risolforati e alla ricerca di una plausibile causa di una classe particolare di esse: quelle che formano una corona circolare a circa 20 mm dalla superficie esterna.

Mediante analisi metallografia dei provini si è riscontrata negli acciai al boro un'alta quantità di nitruri di titanio e di alluminati di calcio a seguito dell'utilizzo di titanio, calce e alluminio come denitruranti e disossidanti; negli acciai risolforati un'alta quantità di solfuri, in particolare di solfuri di manganese.

L'analisi attraverso microscopia ottica ha evidenziato una distribuzione delle inclusioni nelle sezioni delle billette che presenta:

- una corona circolare a 20-30 mm dalla superficie esterna dovuta alla segregazione nel liquido interdendritico;
- concentrazioni più o meno elevate attribuibili ad un probabile disallineamento dello scaricatore sommerso e comunque alla sua inevitabile occlusione parziale da parte delle particelle non metalliche.

Le ipotesi presenti in letteratura danno una spiegazione soddisfacente del secondo fenomeno, mentre questo non può dirsi per il primo. Per indagare la formazione delle inclusioni nella corona circolare, si è proceduto seguendo due vie: l'utilizzo di un modello termico alle differenze finite, in grado di prevedere l'andamento delle temperature e di conseguenza del relativo gradiente termico all'interno della zona di raffreddamento primario; e lo sviluppo di un modello di spostamenti, basato sul metodo di Rayleigh-Ritz, che, abbinato al modello termico e allo studio dei fenomeni di solidificazione quali l'arricchimento interdendritico di soluto, fornisce una prima plausibile interpretazione della genesi della corona circolare di precipitati osservata sperimentalmente su tutte le billette analizzate. Riassumendo i risultati ottenuti è possibile evidenziare come i movimenti di pelle all'uscita dal sistema di raffreddamento primario, sebbene a una prima analisi potrebbero sembrare trascurabili visti i piccoli valori, risultino invece determinanti alla formazione della corona circolare presente nelle billette analizzate. Ulteriori perfezionamenti dei due modelli, nella direzione di descrivere meglio gli effetti termici e le relative implicazioni strutturali, potranno fornire in un futuro prossimo migliori indicazioni sui fenomeni descritti.

APPENDICE A:
ESEMPIO DI CALCOLO DELL'ARRICCHIMENTO
INTERDENDRITICO [5,19]

La solidificazione dell'acciaio comporta la ripartizione del soluto di fronte all'interfaccia solido-liquido e, di particolare interesse per il presente studio, la redistribuzione all'interno delle spaziature interdendritiche.

Nel modello utilizzato le dendriti vengono schematizzate come due piani paralleli distanti $2L$ che crescono perpendicolarmente avvicinandosi uno verso l'altro.

La trattazione proposta da Brody e Flemings [20] consente di determinare l'arricchimento di soluto nella fase liquida tra due dendriti secondarie che crescano perpendicolari sulla dendrite primaria e siano a distanza L_1 . Il rapporto tra la concentrazione di soluto iniziale e nella fase liquida all'atto della solidificazione:

$$\frac{C_1}{C_1(0)} = [1 - (1 - bK_0) \cdot f_s]^{1 - \frac{K_0 - 1}{bK_0}} \quad (1)$$

dove C_1 è la concentrazione attuale, $C_1(0)$ è la concentrazione iniziale, K_0 è il coefficiente di distribuzione, f_s è la frazio-

ne solida. Il parametro è definito come:

$$b = \frac{\gamma}{1 + \gamma},$$

dove

$$\gamma = \frac{8D_s t_e}{L_2^2}$$

(con D_s - coefficiente di diffusione del soluto in fase solida, t_e - tempo di solidificazione locale, $2L$ - spazio interdendritico). 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 [21]. Esiste pure una relazione in grado di correlare l'arricchimento di soluto nello spazio tra le dendriti secondarie ed il tempo locale di solidificazione [5]:

$$L_2 = \left[\frac{-128D_L \Gamma \ln[c_i^m/c(0)]t_e}{m_L(1 - K_0)[c_i^m - c(0)]} \right]^{1/3}$$

dove D_L è il coefficiente di diffusione in fase liquida, Γ il coefficiente di Gibbs-Thomson ($-1.9 \cdot 10^{-7}$ K m), c_m^1 concentrazione di soluto finale, m_L pendenza della linea della temperatura di liquidus dei diagrammi di fase, K_0 coefficiente di ripartizione degli elementi segreganti.

Per la determinazione delle spaziature interdendritiche secondarie è stato utilizzato un modello iterativo precedentemente sviluppato [22].

Per quanto riguarda le spaziature interdendritiche primarie, L_1 , 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 [23]:

$$L_1 (\mu\text{m}) = C G_L^{-m} R^{-n}$$

dove G_L è il gradiente di temperatura dell'acciaio liquido (K m^{-1}) e R velocità di avanzamento del fronte solido (ms^{-1}).

RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano la Duferdofin S.p.a. e la VAIM IMPIANTI con la cui collaborazione è stato svolto questo lavoro e l'Ing. Carlo Mapelli per i preziosi suggerimenti, che hanno permesso lo sviluppo del presente lavoro a partire da precedenti ricerche svolte presso il Dipartimento di Meccanica - Sezione Materiali per Applicazioni Meccaniche.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] Walter Nicodemi, Siderurgia, AIM, 1994.
- [2] W.R. Irving, Continuous Casting of Steel, The Institute of Materials, London, 1993.
- [3] Rossini, Tosi - Tecnologia dell'acciaio - ed.CUSL, Milano, 1998.
- [4] M.Balbi, Dispense del corso di Tecnologie Metallurgiche, Politecnico di Milano 1996.
- [5] W.Kurz, D.J. Fisher, Fundamental of solidifications, Trans Tech Publications, Losanna, 1998.
- [6] Bodsworth, Bell: "Physical chemistry of iron and steel manufacture" - Longman, 1972.
- [7] Tesi di laurea di Giovanni Amoroso, Università di Padova, 2000.
- [8] Tesi di laurea di Luigi Pasquali e Roberta Vassallo, Studio dei fenomeni di formazione inclusionale durante la solidificazione di un acciaio risolforato, Politecnico di Milano, 2000.

- [9] Tesi di laurea di Corrado Anchisi e Diego Galuzzi, Studio inclusionale nel primo periodo di colaggio di acciai al boro, Politecnico di Milano, 2000.
- [10] Tesi di laurea di Frosi Gianluca, Studio delle cause della cricatura interna, Politecnico di Milano, 2002.
- [11] J.Kunze, C.Mickel, M.Leonhardt, S.Oswaldt, Precipitation of titanium in low-alloyed steel during solidification, Steel research 68, (1997),n°9.
- [12] H.Jacobi, K.Wunnenberg, Final solidification, centre segregation and precipitation phenomena in continuously cast round billets- Steel research (1997) n° 6.
- [13] Van der Eijk, Grong, Walmsley, Mechanisms of inclusion formation in low-alloy steels deoxidised with titanium, Materials Science and Technology, 2000.
- [14] J.S. Ha, J.R. Cho, B.Y. Lee, M.Y. Ha, Numerical analysis of secondary cooling and bulging in the continuous casting of slabs, Journal of Materials Processing Technology 113 (2001), 257-261.
- [15] M.El-Bealy, Monotonic and fluctuated cooling approaches in secondary cooling zones during continuous casting, Canadian Metallurgy Quarterly, Vol. 36, No.1, pp 49-56, 1997.
- [16] B. Lally, L. Biegler, H. Henein, Finite Difference Heat-Transfer Modeling for Continuous Casting, Metallurgical Transactions, vol 21B, 1990.
- [17] Walter Nicodemi, Metallurgia Principi Generali, Zanichelli, 2000.
- [18] L. Corradi Dell'Acqua, Meccanica delle Strutture, vol 1,2, McGraw-Hill, Milano, 1992.
- [19] W.G.Pfann, Zone Melting, 1966.
- [20] Brody, H.D., Flemings, M.C.: Trans. Met. Soc. AIME 239 (1967) no3, p.426/431.
- [21] Kobayashi, S, J. of Crystal Growth 88 (1998), p. 87/96.
- [22] C. Mapelli, La Metallurgia Italiana, 10/2002, pp. 25/30.
- [23] Cicutti, C.; Bilmes, P.; Boeri, R., Scripta Materialia 37 (1997) no5, p.599/604.

A B S T R A C T

*EFFECT OF THE MOVEMENT OF THE SKIN
ON THE SEGREGATION UNDER SKIN*

KEY WORDS:
steel-solidification, continuous casting, SEM quality

The solidification process in continuous casting technology is very important in order to assure the metallurgical quality of the final product (blooms, billets, slabs), in fact a bad cooling can lead to superficial and internal defects that sometimes are unacceptable and the product must be scraped. The most important defects in continuous casting products are: oxide inclusions, especially those of silica, manganese, iron and aluminium, a central segregation caused by the columnar growth that enrich of impurity and low melting elements, such as S and P, the liquid near the solidification front, the micro-porosity in the columnar zone and internal or external cracks, the latter are the most dangerous because they don't welding themselves during plastic deformation (i.e. rolling).

The experimental studies are devoted to the analysis of the inclusions and various round billets of resulphurized and boron microalloyed steels are analyzed.

The middle areas and the density analysis point out that, in addition to the classic central and on extrados side inclu-

sions, there are a homogeneous circular zone at 20-30 millimeters below the surface with a quite high precipitation of inclusions. In that zone there is a dendritic growth (macroetching shows that the chill zone is less than 10mm of thickness), so there is an inclusion of segregated liquid in the interdendritic zone that forms inclusions which are subsequently trapped.

One of the possible causes, in addition to the thermal effect (below the mould the intensity of the cooling decrease), is the bulging effect.

In the present study this billet deformation just below the mould is analysed using the Ritz-Rayleigh theory. This approach is applicable because of:

- *because of the speed rate of casting, the deformations are immediately, so the material can be considered linear and elastic, in fact the metallostatic pressure is quite low and there is no time to establish creep phenomena, that for definition are plastic deformation governed by diffusion in solid state;*
- *the metallostatic pressure is only function of the co-ordinate parallel to the billets axis.*

Moreover the thickness is assumed to be constant because of the lower intensity of the cooling, the thermal model shows, that there isn't any appreciable growth of the solidified shell in the considered region.