

Sviluppo di modelli matematici per la progettazione di cicli di ricottura di acciai alto-resistenziali mediante prove di laboratorio e successiva validazione industriale

S. Canto, A. Ferraiuolo, S. Natali

La ricottura statica in forni a campana è una delle più comuni tecnologie per trattare termicamente gli acciai aluminum killed. Questo articolo si concentra sulla ricottura di ricupero di questi acciai. Le variazioni strutturali indotte dai trattamenti termici di ricottura sono state analizzate tramite i) la misurazione della grana cristallina; ii) la misura della microdurezza e iii) tecniche di diffrazione di raggi X analizzando i picchi di diffrazione in corrispondenza dei piani (200) e (220). Per questo studio è stato progettato, testato e validato un simulatore delle cinetiche di recovery. Il modello metallurgico è stato realizzato a partire dall'equazione proposta da Verdier, Brechet e Guyot per le leghe AlMg riadattandola per gli acciai al carbonio. Il modello citato, valido solo per ricotture isoterme, è stato esteso al caso più generale di ricotture non isoterme applicando la regola dell'additività di Scheil. Il simulatore così ottenuto, testato e validato su scala industriale, è stato successivamente impiegato all'interno dello stabilimento Marcegaglia di Ravenna.

PAROLE CHIAVE: RICOTTURA DI RICUPERO, EQUAZIONE DI VERDIER, REGOLA DELL'ADDITIVITA' DI SCHEIL, RICOTTURA STATICA, DIFFRAZIONE AI RAGGI X

INTRODUZIONE

L'obiettivo principale di questo lavoro è quello di modellizzare i fenomeni che intervengono durante i trattamenti termici effettuati industrialmente per acciai alto-resistenziali così da stabilire una corrispondenza biunivoca fra le caratteristiche meccaniche del prodotto ed il ciclo termico subito. Si è scelto di realizzare una ricottura di distensione o "back annealing" anziché una ricottura di ricristallizzazione. I vantaggi offerti dal back annealing sono molteplici e riguardano sia i prodotti che il processo. Le ricotture di distensione consentono al materiale di recuperare una notevole duttilità, diminuendo il suo contenuto energetico, senza che si arrivi a modificazioni microstrutturali profonde come la generazione di nuovi grani esenti da difetti. Al contempo le temperature relativamente basse permettono sia un risparmio in termini energetici sia una riduzione del tempo-ciclo e quindi, a parità di ore di funzionamento, un aumento della produttività. Sono quindi stati analizzati i principali modelli presenti in letteratura descrittivi del fenomeno del recovery, predominante nel back annealing. In particolare si è fatto ricorso al modello proposto da Verdier, Brechet e

Salvatore Canto,
Alessandro Ferraiuolo
Marcegaglia Ravenna, Ravenna

Stefano Natali
"Università degli studi di Roma – La Sapienza" –
Facoltà di ingegneria - Dipartimento di Ingegneria Chimica,
dei Materiali e Ambiente – Roma

Guyot [1] per le leghe Al-Mg riadattandolo agli acciai attraverso l'introduzione di ulteriori parametri di fit. L'equazione fondamentale alla quale si è fatto riferimento è di seguito riportata:

$$1) \quad \frac{d(\sigma - \sigma_y)}{dt} = -\frac{64}{9M^3\alpha^2} \frac{(\sigma - \sigma_y)^2}{E} v_d \exp\left(-\frac{Q_0}{RT}\right) \sinh\left(\frac{\sigma_i V_0}{k_b T}\right)$$

Tale modello, implementato su un foglio di calcolo, ha consentito la realizzazione di un simulatore in grado di prevedere non solo le proprietà meccaniche ottenibili in funzione del ciclo di ricottura applicato, ma anche le possibili eterogeneità interne al singolo rotolo. Al fine di validare il simulatore sono state condotte più campagne sperimentali eseguite sia su provini in laboratorio che su scala industriale.

MATERIALI E METODI

La composizione degli acciai considerati in questo lavoro è riportata in tabella 1.

Tab.1 - Composizione chimica acciai utilizzati / Chemical compositions of experimental steels used.

Acciaio	C	Si	Mn	P	S	Al	Nb	Ti	V
SAE1006	≤ 0.08	≤ 0.03	0.25-0.4	≤ 0.04	≤ 0.05	-	-	-	-

In laboratorio le ricotture sono state eseguite con un forno a muffola monitorando in continuo la temperatura per mezzo di termocoppie di tipo K poste a contatto con i provini. La caratterizzazione dei campioni è stata eseguita mediante prove di trazione, misure di microdurezza e tecniche di diffrazione di raggi x nonché analisi metallografica. Sulla base dei dati reperibili in letteratura e al fine di evitare sovrapposizione con i fenomeni di ricristallizzazione si è scelto di

condurre le prime sperimentazioni nel range di temperatura compreso fra i 450°C e i 500°C riservandoci di variare tale intervallo sulla base delle evidenze sperimentali. I risultati ottenuti hanno tuttavia confermato la validità di tale scelta. Per ciascuna temperatura è stata calcolata la frazione di materiale che ha subito distensione mediante la seguente formula:

$$2) \quad X_{recovered} = \frac{R_m^{max} - R_m^{real}}{R_m^{max} - R_m^{annealed}}$$

I dati ottenuti sono stati utilizzati per implementare il modello metallurgico basato sull'equazione di Verdier et al. [1] e sulla regola dell'additività di Scheil [2]. Infine, il modello, è stato validato su scala industriale.

RECOVERY, RICRISTALLIZZAZIONE E CRESCITA DEI GRANI

fenomeni che intervengono in un processo di ricottura sono essenzialmente tre:

- recovery, prevalente nell'intervallo di temperature inferiore;
- ricristallizzazione, per temperature superiori;
- ingrossamento del grano, per soste prolungate ad alta temperatura;

La driving force per il processo di ricupero è la medesima

di quello di ricristallizzazione ovvero l'energia interna immagazzinata nel materiale sotto forma di difetti generati in seguito alla deformazione plastica subita ed in particolare quelli di linea. I due processi risultano quindi competitivi fra loro.

Tutti e tre questi meccanismi sono funzione sia della temperatura che del tempo. Larsen e Salmos [3] hanno proposto un parametro che ingloba ambedue queste variabili:

$$3) \quad M = (T + 273)(\log t + 20) \times 10^{-3}$$

Diverse combinazioni T-t alle quali corrisponde il medesimo valore di M generano proprietà meccaniche e microstrutturali molto simili ovvero processi di ricottura equivalenti. In accordo con gli studi di Pradhan [4] è possibile distinguere in funzione di M il fenomeno dominante nella ricottura.

Tab.2 - Fenomeno prevalente in funzione del parametro di Larsen e Salmos
Leading annealing kinetics in function of the Larsen Salmos parameter.

M	Fenomeno
16÷19.3	Recovery
19.3÷20.5	Ricristallizzazione
>20.5	Crescita dei grani

MODELLI DESCRITTIVI DELLE CINETICHE DI RECOVERY

Durante il ricupero (*recovery*) una quota del contenuto energetico del materiale immagazzinato nella fase di deformazione plastica viene ridistribuita e/o rilasciata per effetto della diffusione atomica, della migrazione delle vacanze, del movimento delle dislocazioni, del loro annichilimento, e della poligonalizzazione.

Molteplici sono i modelli proposti in letteratura per descrivere le cinetiche di *recovery* che si sono susseguiti nel corso del tempo. Già intorno alla metà del secolo scorso Cottrel [5] Kuhlmann [6] e Friedel [7] proposero un modello di tipo Arrhenius:

$$4) \quad \frac{d\sigma_i}{dt} = -C_1 \exp\left(-\frac{Q_0 - C_2\sigma_i}{RT}\right)$$

L'equazione 4, opportunamente integrata, può essere ricondotta alla semplice legge $\sigma_i = B - A \ln t$ individuata su basi empiriche attraverso una opportuna scelta delle costanti. Benché il modello descritto dall'equazione precedente sia coerente con le evidenze sperimentali per un ampio range di parametri esso non è esente da imperfezioni come evidenziato da Verdier, Brechet e Guyot [1]. Il modello da loro elaborato tiene conto anche del rilassamento delle tensioni che interviene nel processo di *recovery* dovuto all'annichilimento delle dislocazioni e alla poligonalizzazione:

$$5) \quad \frac{d(\sigma - \sigma_y)}{dt} = -\frac{64}{9M^3\alpha^2} \frac{(\sigma - \sigma_y)^2}{E} v_d \exp\left(-\frac{Q_0}{RT}\right) \sinh\left(\frac{\sigma_i V_0}{k_b T}\right)$$

Nella [5] V_0 è il volume di attivazione del fenomeno di *recovery*, v_d è la frequenza di Debye e k_b è la costante di Boltzmann. Campagne di sperimentazione svolte da Verdier, Brechet e Guyot hanno evidenziato come il volume di attivazione V_0 e l'energia di attivazione sono pressoché costanti per un fissato livello di deformazione a freddo.

SVILUPPO DEL MODELLO

L'equazione [5] è stata modificata per adattarsi agli acciai Al-killed introducendo un parametro di fit (B) all'interno del termine seno iperbolico e raggruppando tutti i termini costanti in un unico fattore A:

$$6) \quad \frac{d\sigma_i}{dt} = A * \sigma_i^2 \exp\left(-\frac{Q_0}{RT}\right) * \sinh\left(\frac{\sigma_i B}{k_b T}\right)$$

I valori dei parametri A, B e delle energie di attivazione Q sono stati ricavati applicando l'algoritmo di ottimizzazione non lineare GRG¹ congiuntamente al metodo dei minimi quadrati. Questa procedura è stata ripetuta su tutti i campioni ricotti in laboratorio. Sia il valore di A che quello di B si sono dimostrati pressoché costanti a differenza dell'energia di attivazione del termine di tipo Arrhenius che invece, coerentemente con le leggi della termodinamica, decresce con l'aumentare della temperatura. Di seguito si riportano,

a titolo di esempio, l'energia di attivazione ricavata sperimentalmente per tre differenti temperature di ricottura. Limitatamente all'intervallo di temperatura investigato si è scelto di utilizzare un'approssimazione lineare per esprimere l'energia di attivazione in funzione di T. L'evidenza sperimentale ha confermato che l'errore introdotto con tale approssimazione, limitatamente al range di temperatura considerato, è più che accettabile essendo in valore assoluto minore del 2%.

Tab.3 - Energia di attivazione in funzione della temperatura / Q values at different temperature.

T [°C]	Q [J/mol]
450	338160
470	316511
500	309770

Note le costanti A e B e l'approssimazione lineare descrittiva della variazione di Q in funzione della temperatura l'equazione di Verdier è stata integrata numericamente applicando la regola dell'additività di Scheil.

OUTPUT DEL MODELLO

L'implementazione del modello ha consentito di ottenere non solo l'evoluzione delle caratteristiche meccaniche e microstrutturali in funzione del ciclo termico applicato ma anche di valutare la disomogeneità presente sulla lunghezza del rotolo in funzione dell'hot spot e del cold spot Fig.1.

I risultati del simulatore sono stati validati attraverso il TensilPro [8] [9], un innovativo modello matematico applicato al processo di skin pass in grado di misurare le caratteristiche meccaniche e microstrutturali in continuo su tutta la lunghezza del coil Fig.2.

VARIAZIONI STRUTTURALI INDOTTE DAI TRATTAMENTI TERMICI

La variazione della dimensione di grani in funzione dei trattamenti di ricottura è stata valutata tramite la normativa UNI EN ISO 643 del 2012. In particolare si è deciso di valutare la grossezza del grano e quindi il grado di incrudimento dei vari provini attraverso il rapporto RN tra il numero di grani medio calcolato su un segmento intersecato in direzione ortogonale a quella di laminazione $N_{L,\perp}$ e quello calcolato sul segmento intersecato in direzione parallela a quella di laminazione $N_{L,\parallel}$. In tab 4 sono mostrati gli andamenti della

dimensione media dei grani in direzione ortogonale e parallela a quella di laminazione e il loro rapporto in funzione della durata del trattamento termico a 500°C.

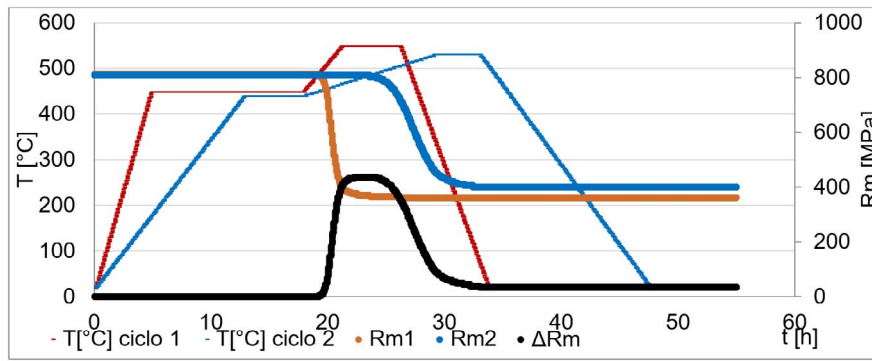


Fig.1 - Evoluzione del carico di rottura (hot spot vs cold spot) in funzione del ciclo applicato
Tensile strenght evolution as a function of annealing cycle for hot spot and cold spot

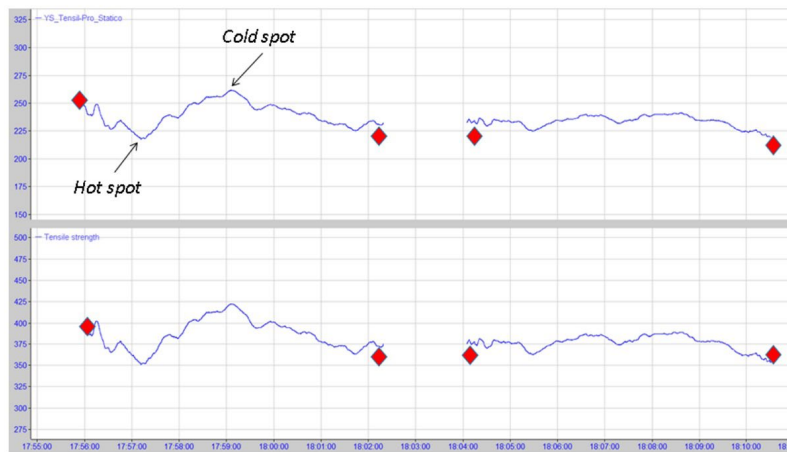


Fig.2 - Variazioni delle caratteristiche meccaniche sulla lunghezza del coil
Tensile properties variation on the whole lenght of the coil

Tab.4 -Valori del rapporto $RN=NL, \perp NL, \parallel$ al crescere dei tempi di ricottura / $RN=NL, \perp NL, \parallel$ values for different annealing times

Valori del rapporto $RN=NL, \perp NL, \parallel$ al crescere dei tempi di ricottura						
Provino	T(°C)	T(min)	Ln(t) (s)	N° medio in direzione verticale	N° medio dei grani in direzione della laminazione	Rapporto tra N° dei grani
crudo	-	0.01	-0.51	120	52	2.31
500-5	500	5	5.70	110	65	1.69
500-20	500	20	7.09	107	70	1.53
500-50	500	50	8.01	170	150	1.13
500-80	500	80	8.48	155	143	1.05

Tale rapporto è indicativo del tasso di incrudimento e diminuisce, fino a tendere all'unità, al crescere dei tempi di permanenza e della temperatura di ricottura.

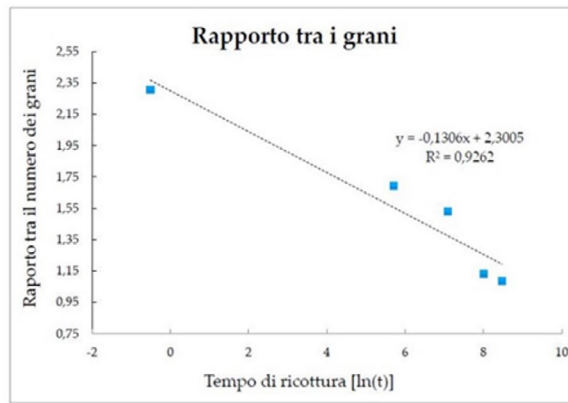


Fig.3 - Andamento del rapporto R_N al crescere del tempo di ricottura a 500°C
 R_N expressed as a function of soaking time at 500°C

MISURAZIONE E MICRODUREZZA

Per ogni provino sono state prese in considerazione undici di tredici misurazioni (eliminando il valore massimo e il valore minimo) per poi calcolarne media \bar{x} , deviazione standard σ ed errore standard e_s come segue

$$7) \quad \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i ; \quad \sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} ; \quad e_s = \sqrt{\frac{\sigma}{n}}$$

dove n è il numero delle misurazioni fatte (pari a 11); x_i è il valore della singola misurazione mentre \bar{x} è la media aritmetica degli 11 valori. Nella tabella 5 sono rappresentati i valori medi delle misurazioni di microdurezza con i relativi parametri statistici:

Tab.5 - Misurazioni HV e parametri statistici relativi ad ogni provino/ HV measurements and statistic analysis

Misurazioni HV e parametri statistici relativi ad ogni provino.					
	Crudo	500-5	500-20	500-50	500-80
\bar{x}	247.20	254.31	247.89	129.02	130.24
σ	4.33	14.16	8.51	5.15	7.06
e_s	1.3	4.27	2.57	1.55	2.13
Coef. di variaz.	0.017	0.056	0.034	0.040	0.054

Graficando i valori HV medi di ogni provino si può notare come ci sia una brusca diminuzione di durezza in corrispondenza del provino 83-500-50. Questo è coerente con il fatto che per un tempo di permanenza a 500 °C maggiore o uguale di 50 minuti sia avvenuta la ricristallizzazione con conseguente repentino calo di durezza nel materiale.

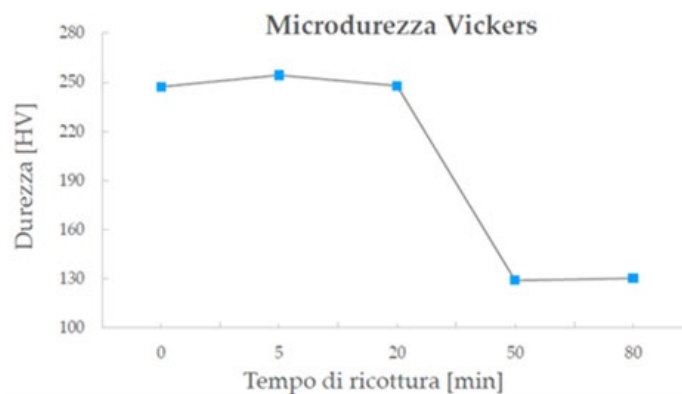


Fig.4 - Andamento delle durezza in funzione del tempo di permanenza a 500 °C /
HV as a function of the soaking time at 500 °C

VALUTAZIONE TRAMITE PROVE DI DIFFRAZIONE

Come è stato notato i valori di durezza Vickers e quelli ottenuti dall'analisi metallografica forniscono dei risultati indicativi sul grado di ricottura e/o sul tasso di incrudimento. Attraverso le analisi diffrattometriche si riesce a caratterizzare il grado di ricottura tramite due parametri fondamentali: l'ampiezza a mezza altezza FWHM e la densità delle dislocazioni δ .

In primo luogo dalle prove effettuate in laboratorio trami-

te il diffrattometro si ottengono gli spettri di diffrazione dei vari provini in cui viene riportata l'intensità relativa in funzione dell'angolo di diffrazione 2θ .

In particolare in figura 4 è graficato lo spettro di diffrazione del provino 83-500-80 in cui si distinguono i 2 picchi di diffrazione caratteristici di quest'acciaio in corrispondenza dei piani [2 0 0] e [2 2 2] rispettivamente a $2\theta=65^\circ$ e $2\theta=137^\circ$.

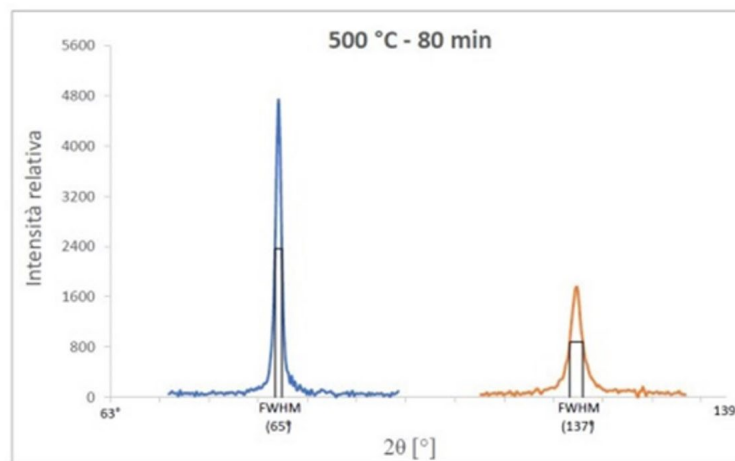


Fig.5- Spettro di diffrazione del provino 83-500-80 /
Diffraction spectrum of sample 83-500-80

Dopo aver ottenuto gli spettri di diffrazione per ogni provino sono stati calcolati i seguenti valori di FWHM:

Tab.6 -Valori di FWHM e di 2θ in corrispondenza del picco per ciascun provino / FWHM and 2θ values in the characteristic peak for each sample

FWHM e 2θ in corrispondenza del picco per ciascun provino				
T [min]	Piano (200)		Piano (222)	
	2θ Max [°]	FWHM	2θ Max [°]	FWHM
0.01	65.11	0.38	137.13	0.7
5	65.09	0.18	137.19	0.32
20	65.15	0.17	137.25	0.30
50	65.07	0.11	137.15	0.24
80	65.05	0.09	137.19	0.16

Graficando questi risultati in funzione del tempo di ricottura si ottiene il seguente grafico:

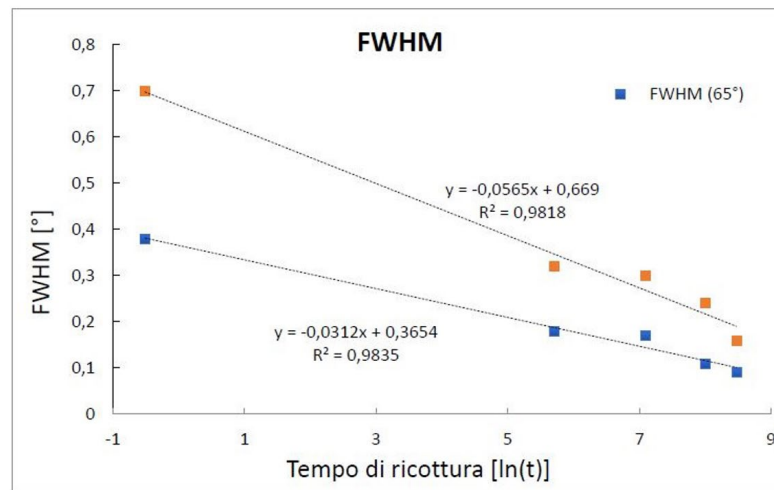


Fig.6- Andamento dei valori di FWHM in funzione di t e della posizione angolare 2θ /
FWHM as a function of time and 2θ

CONCLUSIONI

Alla luce dei risultati conseguiti si può affermare che:

- Il fenomeno del recovery si manifesta in maniera sensibile e predominante rispetto alla ricristallizzazione, per acciai del tipo SAE1006, nel range di temperature compreso fra i 450°C e i 550°C in relazione agli intervalli di tempo studiati;
- L'equazione di Verdier inizialmente proposta per le leghe AlMg, opportunamente modificata ed integrata, può essere impiegata per prevedere le caratteristiche meccaniche degli acciai in maniera accurata, ripetibile e puntuale ed è alla base di uno dei modelli realizzati;
- La microstruttura dell'acciaio SAE1006 dopo una ricottura di completa distensione permane fortemente anisotropa e allungata nella direzione di laminazione. Sono presenti bordi di subgrano debolmente orientati e concentrazioni di difetti di linea paragonabile a quella del materiale non incrudito;
- Le caratteristiche meccaniche dopo recovery completo, sono analoghe a quelle del materiale non deformato/incrudito;
- Ricotture di distensione possono essere realizzate su scala industriale per acciai del tipo SAE1006 garantendo l'elevata stabilità del processo in relazione ai valori attesi di caratteristiche meccaniche;
- Le previsioni ottenute con il modello descrittivo delle cinetiche di recovery per acciai SAE1006 risultano essere sostanzialmente coincidenti con i dati empirici ottenuti e confermano la validità delle equazioni utilizzate;
- Il modello realizzato può essere utilizzato in maniera bidirezionale sia per ricavare le caratteristiche meccaniche in funzione del ciclo termico applicato sia per risalire al profilo termico effettivo a partire dalla conoscenza delle proprietà meccaniche puntuali;
- Attraverso il back annealing è possibile ridurre i costi di produzione dei nastri sottoposti a ricottura senza scendere a compromessi in termini di qualità o stabilità del processo;

BIBLIOGRAFIA

- [1] Verdier M, Brechet Y, Guyot. P. Recovery of AlMg alloys: flow stress and strain-hardening properties. ACTA MATERIALIA Vol. 47, No. 1, pp. 127±134, 1999.
- [2] Scheil E. Anlaufzeit der austenitumwandlung. ARCH. EISENHUTTENWES, 1935.
- [3] Larsen FA, Salmos J. Trans. ASM, 1954, 46, 1377.
- [4] Pradhan RR, Internal report, Bethlehem Steel, Bethlehem, PA, USA, 1981.
- [5] Cottrel AH, Aytakin V. J. Inst. Met., 1950.
- [6] Kuhlmann D, Masing G, Raffelsiefer J. Z. Metallk., 1949.
- [7] J. Friedel. Dislocations. Pergamon Press, 1964, Oxford.
- [8] Ferraiuolo A. Device and method for online measurement of tensile and microstructure properties of steels and metallic alloys. IT Patent office N. 102017000035735, 2017.
- [9] Ferraiuolo A, Orselli S. Innovative approach for online steel tensile-structure properties evaluation by means of stress-strain analysis of cold rolling proces. AIM Conference Paper Bologna, 12-13-14 September 2018.

Development of mathematical models for the design of annealing cycles of high-strength steels through laboratory tests and subsequent industrial validation

Batch annealing in bell furnace is one of the most common and widespread technology to thermally treat aluminium killed low carbon manganese steels. This paper focus on the recovery annealing of cold rolled Al-killed steels. The tensile properties evolution due to recovery annealing has been studied through i) the crystalline grain measurement; ii) micro-hardness measurement iii) by means of x-ray diffraction techniques analysing the diffraction peaks in correspondence with the planes (200) and (220).

To reach this purpose a simulator of the recovery kinetics has been designed, tested and validated. The metallurgical model was created starting from the equation proposed by Verdier, Brechet and Guyot for AlMg alloys, adapting it for carbon steels. The model, valid only for isothermal annealing, has been extended to the more general case of non-isothermal annealing applying the Scheil's additivity rule. The so obtained simulator, tested and validated on an industrial scale, was subsequently used within the Marcegaglia plant in Ravenna.

KEYWORDS: RECOVERY ANNEALING, VERDIER EQUATION, SCHEIL'S ADDITIVITY RULE, BATCH ANNEALING, X RAY DIFFRACTION