

# Studio circa l'omogeneizzazione chimica dei lingotti ed ottimizzazione dei cicli di riscaldamento

G. Fantini, F. Fioletti, M. Formentelli, M. Guarneri, A. Gruttadauria, C. Mapelli, D. Mombelli

*L'omogeneizzazione termica e chimica dei lingotti è un tema di rilevante interesse per garantire uniformità nelle caratteristiche meccaniche finali dei prodotti forgiati.*

*L'obiettivo del presente studio è quello di controllare i parametri fisici di riscaldamento dei lingotti per comprendere se il ciclo termico sia adeguato a garantire le corrette caratteristiche di uniformità del semilavorato di partenza. Il raggiungimento di tale scopo presuppone l'identificazione dei corretti parametri di riscaldamento del lingotto al variare della concentrazione di carbonio e degli altri elementi alliganti. In particolare, per comprendere la possibilità di realizzare industrialmente l'omogeneizzazione termica e chimica dei lingotti di partenza risulta interessante stimare l'energia di attivazione della diffusione degli elementi alliganti presenti nell'acciaio.*

**Parole chiave:** acciaio, forgiatura, trattamenti termici, metallografia, simulazione numerica

## INTRODUZIONE

L'omogeneizzazione chimica dei lingotti attraverso opportuni trattamenti termici può risultare, per alcune tipologie di prodotto, un'alternativa interessante rispetto ai trattamenti di affinazione che comportano costi maggiori [1].

Per alcuni acciai sono stati definiti i parametri fisici che regolano il processo di omogeneizzazione chimica in funzione del tempo e della temperatura sulla base dei quali è possibile progettare la realizzazione dei trattamenti di omogeneizzazione chimica. Sono stati condotti esperimenti industriali e simulazioni numeriche in modo da poter realizzare corrette procedure di riscaldamento dei lingotti che consentano di procedere ai processi di omogeneizzazione chimica ed ai cicli di riscaldamento per il raggiungimento dell'omogeneizzazione termica in un'ottica di efficienza e di contenimento dei costi di esercizio.

Il presente lavoro, dopo la scelta di sei tipologie di acciaio, è stato suddiviso in due sezioni. La prima riguardante l'omogeneizzazione chimica in cui si sono definiti i parametri fisici necessari ad omogeneizzare chimicamente tali acciai. La seconda relativa all'omogeneizzazione termica e quindi alla verifica dell'efficienza dei cicli di riscaldamento impiegati.

## PROCEDURA SPERIMENTALE

Di seguito si elencano gli acciai considerati che sono stati selezionati al fine di prendere in esame un panorama sufficientemente ampio di composizioni chimiche caratteristiche degli acciai speciali da costruzione:

- C45;
- 20Mn6;
- 30CrMo4;
- 30CrNiMo8;

**G. Fantini, F. Fioletti, M. Formentelli, M. Guarneri**

*M&M Forgings, via degli Emigranti 5, 25040 Cividate Camuno (BS)*

**A. Gruttadauria, C. Mapelli, D. Mombelli**

*Dipartimento di Meccanica, Politecnico di Milano, via La Masa 1, 20156 Milano.*

- 30NiCrMo12;
- 26NiCrMoV11.5.

Dato che le proprietà meccaniche degli acciai forgiati dipendono in larga misura dall'intensità delle microsegregazioni formatesi durante il processo di solidificazione sono state misurate le segregazioni interdendritiche degli elementi chimici presenti in lega. Tale azione è stata resa possibile mediante attacco metallografico in una soluzione Nital-2% al fine di evidenziare la microstruttura di solidificazione. La stima di quanto hanno segregato gli elementi chimici negli spazi interdendritici è data dal coefficiente di microsegregazione  $k_x$  che è definito dalla seguente equazione:

$$k_x = \frac{C_{\max}}{C_{\min}}$$

**Equazione 1: coefficiente di microsegregazione dell'elemento x**

*Equation 1: microsegregation coefficient of element x*

Dove:  $C_{\max}$ : massima concentrazione dell'elemento segregato;  
 $C_{\min}$ : minima concentrazione dell'elemento segregato.

Per la determinazione dei suddetti coefficienti si sono ottenuti, per ogni acciaio selezionato, delle barrette di sezione 20 mm x 20 mm. Ogni barretta è stata ricavata da lingotti a lato materozza. Il materiale in oggetto è stato utilizzato per le prove di omogeneizzazione, per osservazioni macro e microstrutturali e per l'analisi al SEM. Dalla zona centrale della barra (quella più segregata), alla lunghezza di 350 mm, si sono ottenuti 9 provini ognuno dei quali è stato sottoposto ad un ciclo di omogeneizzazione chimica differenziato in termini di tempo e temperatura. Ogni provino è stato sottoposto ad una specifica combinazione di parametri Tempo - Temperatura come indicato in Tabella 1.

PARAMETRI DI PROVA		Tempo [h]		
Temperatura [°C]	1200	2	8	16
	1250	2	8	16
	1300	2	8	16

**Tab. 1 - Combinazione parametri T-t per provini sottoposti a trattamento di omogeneizzazione chimica**

*Tab. 1 - Combinations of parameters T-t for specimens treated for chemical homogenization*

La misura della concentrazione degli elementi chimici in corrispondenza dei bracci dendritici e delle zone di micro-segregazione è stata effettuata per mezzo di microscopio elettronico a scansione equipaggiato con sonda a dispersione di energia (SEM-EDS). Nello svolgimento della misurazione si sono presi in considerazione i seguenti elementi chimici: Cr, Mo, Mn, Ni, V, Si e Cu.

Con questi dati si sono ottenuti i coefficienti di segregazione (k) degli elementi nei diversi acciai per i diversi trattamenti di omogeneizzazione.

L'accuratezza del calcolo dell'energia di attivazione dipende dal valore scelto per il coefficiente di segregazione k il quale deve avere un valore il più possibile tendente a 1 [2]. Ottenere un valore unitario di coefficiente di segregazione significa avere la concentrazione massima dell'elemento investigato pari a quella minima. Il che equivale ad affermare che il lingotto risulta omogeneo chimicamente. In generale risulta che la crescita della temperatura e del tempo di trattamento accelera l'omogeneizzazione chimica [3][4].

Dal gruppo dei sei acciai su cui ci si è concentrati in questo lavoro sono stati scelti quattro acciai rappresentativi degli stessi. In particolare è stata condotta una prova di riscaldamento con quattro lingotti con diverse caratteristiche di peso, dimensione e composizione.

In ogni lingotto sono state posizionate un numero di termocoppie atte a monitorare la differenze di temperatura che si instaura tra il cuore e la superficie del lingotto stesso come mostrato in Figura 1.

Questa misura è utile al fine di ottimizzare il processo di riscaldamento che precede lo stadio di forgiatura.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

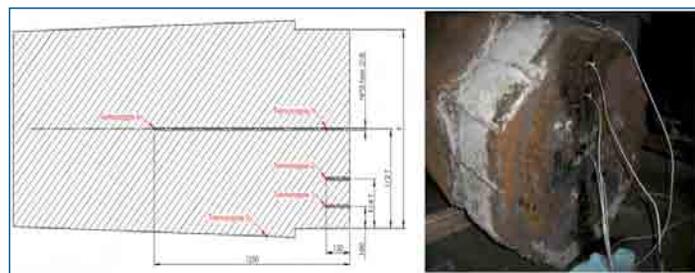
### Omogeneizzazione Chimica

Per quanto riguarda la prova di omogeneizzazione chimica come esempio vengono riportati la procedura sperimentale ed i risultati ottenuti per il 26NiCrMoV11.5. Metodo sperimentale, questo, esteso a tutti gli altri acciai considerati. In Figura 2 si riporta in un esempio della campionatura effettuata su acciaio 26NiCrMoV11.5.

L'analisi macrografica (Figura 3) evidenzia la presenza di una estesa microstruttura dendritica equiassica.

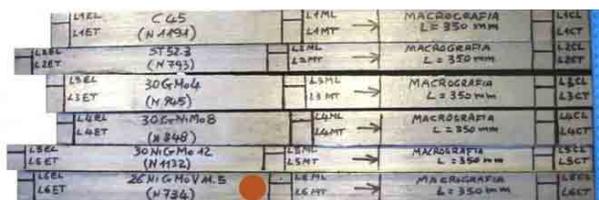
L'analisi al microscopio ottico evidenzia chiare tracce di micro-segregazioni dovute alla morfologia dendritica (Figura 4).

Grazie all'evidente differenza fra parti maggiormente segregate e bracci dendritici (Figura 5), mediante il microscopio elettronico, è stato possibile misurare le rispettive composizioni chimiche, al fine di calcolare i coefficienti di segregazione.



**Fig. 1 - schema di posizionamento e denominazione termocoppie nel lingotto ed in materozza**

*Fig. 1 - Sketch of position and names of thermocouples in the ingot and in the feed head*



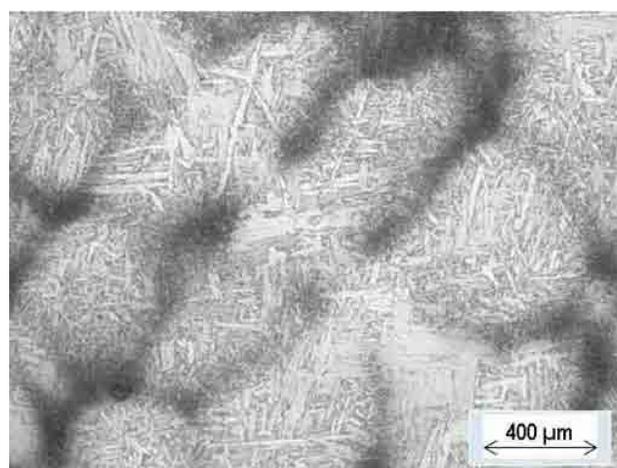
**Fig. 2 - Schema di prelievo campioni per esecuzione micrografie da 1/2 di barretta derivata da lingotto poligonale 26NiCrMoV11.5 lato materozza**

*Fig. 2 - Sketch of specimens for micrographs from middle of bar taking from polygonal ingot in 26NiCrMoV11.5 in feed head side*



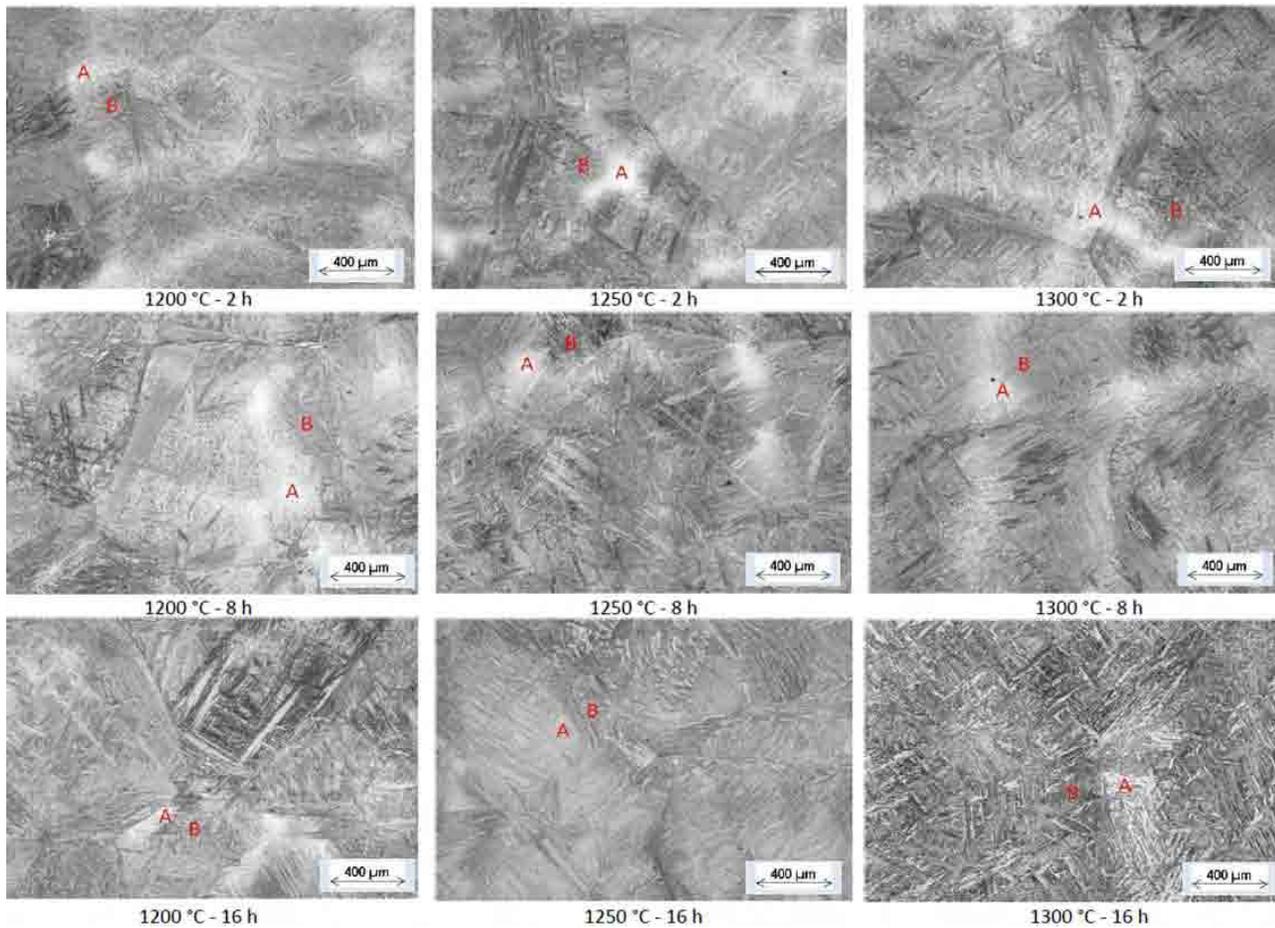
**Fig. 3 - Macrografia a cuore lingotto 26NiCrMoV11.5**

*Fig. 3 - Macrographs at center of 26NiCrMoV11.5 ingot*

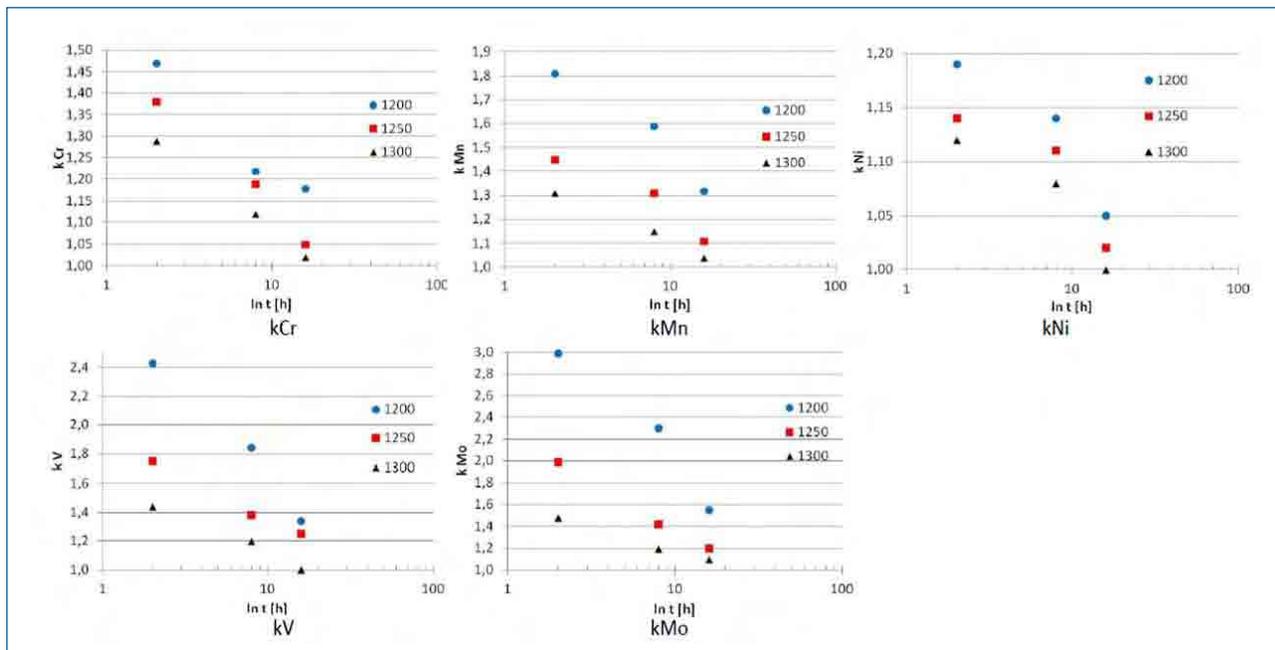


**Fig. 4 - Micrografia lingotto poligonale 26NiCrMoV11.5 in posizione centrale**

*Fig. 4 - Micrographs of 26NiCrMoV11.5 polygonal ingot in center position*



**Fig. 5 - Evoluzione della microstruttura alle diverse combinazioni T-t per il 26NiCrMoV11.5**  
 Fig. 5 - evolution of microstructure at various combination of T-t for the 26NiCrMoV11.5

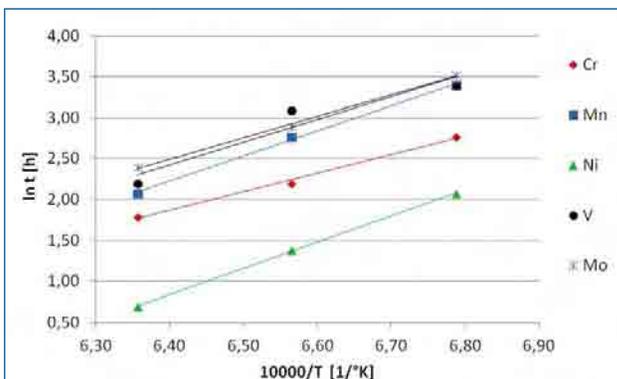


**Fig. 6 - Diminuzione dei coefficienti di segregazione nel 26NiCrMoV11.5 durante il trattamento di omogeneizzazione a 1200 °C, 1250 °C e 1300 °C rispettivamente a 2h, 8h e 16h**  
 Figure 6: decrease of the segregation coefficients in the 26NiCrMoV11.5 during homogenization treatment at 1200 °C, 1250 °C and 1300 °C at 2h, 8h and 16h

Come è visibile nei grafici in cui sono riportati i coefficienti di segregazione (Figura 6) il V ed il Mo mostrano maggior sensibilità al tempo che non Ni e Mn.

I risultati dell'indagine microstrutturale e delle misurazioni della concentrazione chimica degli elementi mostrano chiaramente che un opportuno riscaldamento termico dei lingotti permette di realizzare un processo di omogeneizzazione chimica della microstruttura.

Le energie di attivazione degli elementi sono state derivate in accordo all'equazione di Arrhenius dalla pendenza dell'andamento della funzione in un grafico log-log del tempo vs il reciproco della temperatura di omogeneizzazione. Per lo stesso valore di coefficiente k di un particolare elemento si ha una determinata coppia t, T [5].



**Fig. 7 - Relazione tra  $\ln t$  e il reciproco della temperatura  $1/T$  del trattamento di omogeneizzazione per lo stesso coefficiente di segregazione ( $k_{Cr, Mn, Ni, V, Mo=1,15}$ )**

Fig. 7 - Relation between  $\ln t$  and  $1/T$  of the homogenization treatment for the same segregation coefficient ( $k_{Cr, Mn, Ni, V, Mo=1,15}$ )

Per quanto riguarda il 26NiCrMoV11.5 l'elemento maggiormente segregato risulta essere il V. Si evidenzia l'utilizzo dell'interpolazione con  $k=1,15$  perché consente di compa-

DIFFUSIONE	Energia di attivazione ( $J mol^{-1}$ )				
	$E_a^{Cr}$	$E_a^{Mo}$	$E_a^{Mn}$	$E_a^V$	$E_a^{Ni}$
Calcolato ( $k=1,15$ )	249000	287000	335000	352000	304000

**Tab. 2 - Energia di attivazione ( $E_a$ ) per la diffusione di Cr, Mo, Mn, V, Ni per il 26NiCrMoV11.5**

Tab. 2 - Activation Energy ( $E_a$ ) for the diffusion of Cr, Mo, Mn, V, Ni for the 26NiCrMoV11.5

DIFFUSIONE	Energia di attivazione ( $J mol^{-1}$ )			
	$E_a^{Cr}$	$E_a^{Mn}$	$E_a^{Cu}$	$E_a^{Si}$
Calcolato ( $k=1,5$ )	233000	270000	180000	465000

**Tab. 3 - Energia di attivazione ( $E_a$ ) per la diffusione di Cr, Mn, Cu, Si per il C45**

Tab. 3 - Activation Energy ( $E_a$ ) for the diffusion of Cr, Mn, Cu, Si for the C45

DIFFUSIONE	Energia di attivazione ( $J mol^{-1}$ )				
	$E_a^{Cr}$	$E_a^W$	$E_a^{Mn}$	$E_a^{Cu}$	$E_a^{Ni}$
Calcolato ( $k=1,5$ )	102000	460411	152000	410000	400000

**Tab. 4 - Energia di attivazione ( $E_a$ ) per la diffusione di Cr, W, Mn, Cu, Ni per il 20Mn6**

Tab. 4 - Activation Energy ( $E_a$ ) for the diffusion of Cr, W, Mn, Cu, Ni for the 20Mn6

DIFFUSIONE	Energia di attivazione ( $J mol^{-1}$ )				
	$E_a^{Cr}$	$E_a^{Mo}$	$E_a^{Mn}$	$E_a^{Cu}$	$E_a^{Ni}$
Calcolato ( $k=1,4$ )	350000	200000	330000	180000	378000

**Tab. 5 - Energia di attivazione ( $E_a$ ) per la diffusione di Cr, Mo, Mn, Cu, Ni per il 30CrMo4**

Tab. 5 - Activation Energy ( $E_a$ ) for the diffusion of Cr, Mo, Mn, Cu, Ni for the 30CrMo4

DIFFUSIONE	Energia di attivazione ( $J mol^{-1}$ )				
	$E_a^{Cr}$	$E_a^{Mo}$	$E_a^{Mn}$	$E_a^{Cu}$	$E_a^{Ni}$
Calcolato ( $k=1,2$ )	453000	197000	311000	145000	445000

**Tab. 6 - Energia di attivazione ( $E_a$ ) per la diffusione di Cr, Mo, Mn, Cu, Ni per il 30CrNiMo8**

Tab. 6 - Activation Energy ( $E_a$ ) for the diffusion of Cr, Mo, Mn, Cu, Ni for the 30CrNiMo8

DIFFUSIONE	Energia di attivazione ( $J mol^{-1}$ )				
	$E_a^{Cr}$	$E_a^{Mo}$	$E_a^{Mn}$	$E_a^V$	$E_a^{Ni}$
Calcolato ( $k=1,15$ )	450000	500000	430000	690000	640000

**Tab. 7 - Energia di attivazione ( $E_a$ ) per la diffusione di Cr, Mo, Mn, V, Ni per il 30NiCrMo12**

Tab. 7 - Activation Energy ( $E_a$ ) for the diffusion of Cr, Mo, Mn, V, Ni for the 30NiCrMo12

rare tra loro tutti gli elementi chimici (Figura 7).

Si sono individuate le energie di attivazione per la diffusione degli elementi chimici considerati per il 26NiCrMoV11.5 (Tabella 2).

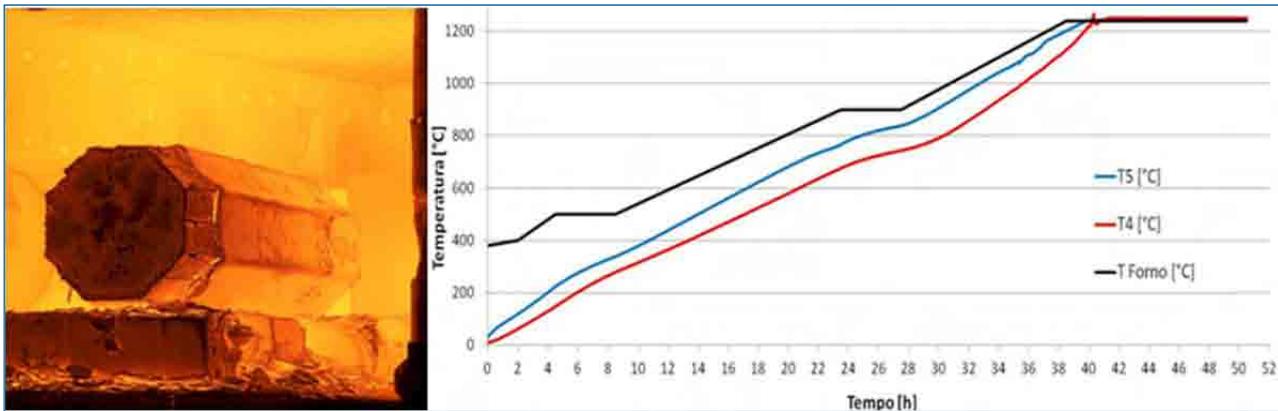
Con medesima procedura si sono calcolate le energie di attivazione per il C45 (Tabella 3), per il 20Mn6 (Tabella 4), per il 30CrMo4 (Tabella 5), per il 30CrNiMo8 (Tabella 6) e per il 30NiCrMo12 (Tabella 7).

## OMOGENEIZZAZIONE TERMICA

Per quanto riguarda la prova di omogeneizzazione termica si è considerati:

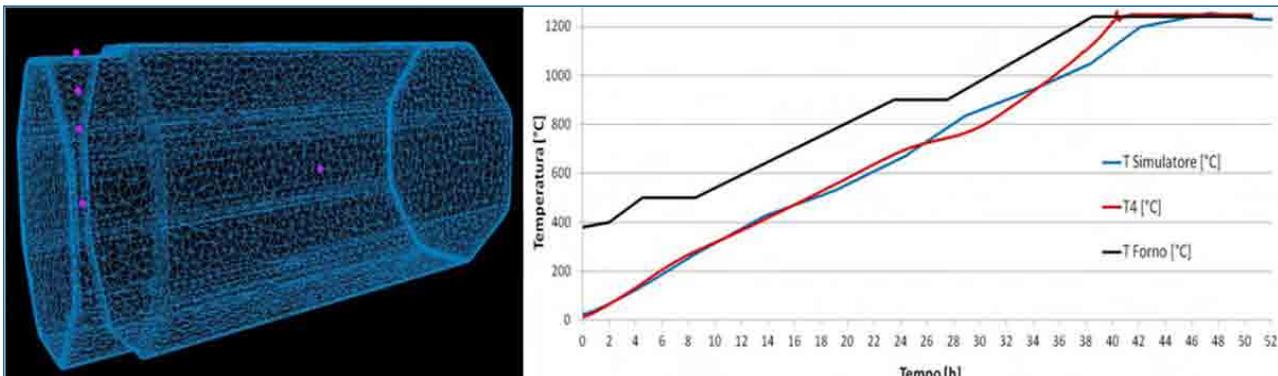
- lingotto quadro da 14,5 t in C45;
- lingotto poligonale da 9,2 t in 30CrMo4;
- lingotto poligonale da 14,5 t in 26NiCrMoV11.5;
- lingotto poligonale da 22 t in 20Mn6.

Come per la prova di omogeneizzazione chimica anche in questo caso si considera lo studio effettuato sul lingotto in 26NiCrMoV11.5 come esempio di procedura sperimentale



**Fig. 8 - Temperatura del forno ( $T_{\text{Forno}} [^{\circ}\text{C}]$ ), della termocoppia in superficie ( $T5 [^{\circ}\text{C}]$ ) e della termocoppia a cuore ( $T4 [^{\circ}\text{C}]$ ) in funzione del tempo [h] per il 26NiCrMoV11.5.**

*Fig. 8 - Furnace temperature ( $T_{\text{Forno}} [^{\circ}\text{C}]$ ): the thermocouple at the surface ( $T5 [^{\circ}\text{C}]$ ) and the thermocouple at the core ( $T4 [^{\circ}\text{C}]$ ) as a function of time [h] for the 26NiCrMoV11.5*



**Fig. 9 - Temperatura del forno implementata nel simulatore ( $T_{\text{Forno}} [^{\circ}\text{C}]$ ), della termocoppia a cuore reale ( $T4 [^{\circ}\text{C}]$ ) e della termocoppia a cuore simulata ( $T_{\text{Simulatore}} [^{\circ}\text{C}]$ ) in funzione del tempo [s] per il 26NiCrMoV11.5.**

*Fig. 9 - Temperature of the furnace implemented in the simulator ( $T_{\text{Forno}} [^{\circ}\text{C}]$ ): the measurements of the real thermocouple at the core ( $T4 [^{\circ}\text{C}]$ ) and the results of the virtual thermocouple ( $T_{\text{Simulatore}} [^{\circ}\text{C}]$ ) as a function of time [s] for the 26NiCrMoV11.5 steel grade.*

che è stata ripetuta su tutti gli altri lingotti esaminati. Il valore di temperatura registrato dalle termocoppia posizionata in superficie ( $T5$ ) e dalla termocoppia posizionata a cuore ( $T4$ ) è stato diagrammato in Figura 8 in funzione del tempo. Inoltre sullo stesso è stata sovrapposta la temperatura rilevata dalle termocoppie del forno. È possibile notare che la termocoppia a cuore presenta, per tutto il ciclo di riscaldamento, un ritardo di circa due ore rispetto alla termocoppia di superficie. Ritardo questo che viene sopperito nella permanenza a  $1250^{\circ}\text{C}$ . Dopo aver inserito nel simulatore agli elementi finiti le condizioni termiche al contorno si è rilevata una significativa corrispondenza fra i valori della termocoppia reale e quella virtuale del simulatore come illustrato nella Figura 9. Questo conferma la correttezza delle indicazioni relative alla discussione concernente le energie di attivazione.

## CONCLUSIONI

A seguito del presente studio, si può concludere che:

- Il processo di omogeneizzazione termica e chimica dei lingotti può risultare un valido metodo di miglioramento della microstruttura dei lingotti da forgiare;
- la microstruttura ottenuta presenta qualità intermedie fra quelle di un lingotto tradizionale ed un lingotto rifuso;
- sono state determinati i coefficienti di segregazione dei lingotti;
- sono state determinate le energie di attivazione per la diffusione che risultano mediamente maggiori rispetto ai pochi dati contenuti in letteratura;
- l'energia di attivazione cresce al crescere del contenuto di elementi alliganti presenti nell'acciaio;
- Per il C45 si sono individuate le energie di attivazione per la diffusione degli elementi chimici che sono quelli maggiormente soggetti a segregazione. Il valore dell'energia di attivazione del Si rispetto a quella degli altri elementi conferma la maggior difficoltà dello stesso a diffondere;

- Per il 20Mn6 si evidenzia che Cu e Ni mostrano un'energia di attivazione alla diffusione particolarmente elevata. Ad eccezione del Cu che presenta energia di attivazione maggiore nel 20Mn6 che nel C45, il Cr e il Mn richiedono minor energia per la diffusione rispetto al C45.
- Per il 30CrMo4 come per il 30NiCrMo12 le energie di attivazione della diffusione sono mediamente piuttosto elevate e questo spiega anche la significativa difficoltà generalmente riscontrata a livello industriale nell'omogeneizzare lingotti o semilavorati realizzati in questi tipi di acciaio.
- Per il 30CrNiMo8 le energie di attivazione per la diffusione risultano particolarmente elevate per il Cr, Mn e Ni. Le energie di attivazione del Mo, Mn e Cu sono paragonabili a quelle del 30CrMo4 mentre per il Cr ed il Ni si rilevano energie maggiori per attivarne la diffusione.
- Per il 26NiCrMoV11.5 è da notare come per il Cr ed il Mn le energie di attivazione siano paragonabili a quelle del C45 mentre per il V ed il Ni di entità inferiore rispetto al 30NiCrMo12.

## BIBLIOGRAFIA

1. Eckstein, H. J. Warmbehandlung vom Stah. 1971, pp. 92-93.
2. L. Meyer, H. E. Buhler, F. Heisterkamp. Thyssen Forsch. 1971.
3. B. Ule, F. Vodopivec, L. Vehovar, A. Kokalj. MIL Rep. URP C2-2557. 1989, pp. 8-10.
4. D. A. Porter, K. E. Easterling. Phase Transformations in Metals and Alloys. 1993.
5. Mater. Sci. Technol. B. Ule, F. Vodopivec, M. Pristavec and F. Gresovnik. 6, 1990 йил, pp. 1181-1185.

## Study about chemical homogenization of ingots and optimization of heating cycle

Keywords: steel, forging, heat treatment, metallography, numerical simulations

The aim of this study is the determination of the physical and diffusion parameters involved in the heating process in order to design correct thermal cycles. Six steel grades (C45, 20Mn6, 30CrMo4, 30CrNiMo8, 30NiCrMo12, 26NiCrMoV11.5) have been studied for this purpose. The microsegregation coefficient  $K_x$  has been determined for each chemical element (Equations 1) featuring the chemical composition of the examined steel grades and this evaluation has been performed for different time-temperature combinations (Table 1). The microsegregation coefficients  $K_x$  have been computed as the ratio between maximum concentration of the segregated element in the interdendrite spacing and the minimum concentration of the same chemical element at the core of the adjacent dendrite. The measurement of these concentrations has been performed by electronic microscope (SEM-EDS).

Moreover, four steel grades have been studied in order to define the heating cycle. Five thermocouples have been located within the ingots to measure the temperature at different positions during the heating cycle (Figure 1). An example of such a procedure has been described in details for 26NiCrMoV11.5 steel grade (Figure 2). At the middle of a bar cut from the ingot a macro-etching analysis has been performed and it highlights the presence of dendritic equiaxed structure (Figure 3). The clear presence of a microsegregation has been clearly pointed out (Figure 4) and it is always associated to the development of significant dendritic morphology. The difference between the concentration of the chemical element at the interdendrite spacing and the one featuring the dendrite cores (Figure 5) allows determining the segregation coefficients. V and Mo show a segregating behavior more time dependent than Ni and Mn that are more sensitive to the temperature variations (Figure 6). The interpolation of the obtained data has been realized to compare the segregating and diffusion behavior of the chemical elements contained in the studied steel. The activation energy for the diffusion has been computed (Figure 7). In Table 2, Table 3, Table 4, Table 5, Table 6 and Table 7 the activation energies for the diffusion of each element have been stated. The temperature difference between the core and outer part of the examined ingots has been controlled to determine the thermal homogenization (Figure 8). The thermal conductivity featuring each steel grade has been estimated by fitting the thermal experimental data with the results obtained by a finite element simulator (Figure 9) in which the new thermal conductivity has been inserted.