

Caratterizzazione microstrutturale e meccanica di un acciaio Q&P al Silicio e Molibdeno

E. Pastore, O. Holovenko, S. De Negri, M.G. Ienco, D. Macciò,
M.R. Pinasco, A. Saccone, M. De Sanctis, R. Valentini

Le crescenti richieste del settore automotive di acciai altoresistenziali (AHSS) aventi elevate caratteristiche resistenziali unite a buona tenacità, in modo da sviluppare veicoli leggeri, resistenti e sicuri, ha condotto allo studio, ancora in via di sviluppo, di una nuova classe di AHSS: Quenching and Partitioning (Q&P). Alla base del processo Q&P vi è la diffusione del carbonio dalla martensite, fase sovrassatura di carbonio, all'austenite residua al fine di ottenere quest'ultima stabilizzata a fine trattamento.

In questo studio, un acciaio a basso tenore di carbonio alligato con Si (elemento ritardante la formazione di carburi, fenomeno competitivo alla partizione), Mn e Mo (per conferire sufficiente temprabilità), è stato sottoposto a cicli termici Q&P differenti per temperatura di soaking (in campo intercritico), temperature e tempi di tempra e partizione. Le metodologie adottate nello studio sono state: analisi microstrutturale in microscopia ottica ed elettronica a scansione (SEM), diffrattometria a raggi X per la determinazione della frazione in volume di austenite residua a temperatura ambiente, misure di durezza Vickers e prove di trazione.

Scopo del lavoro è la correlazione fra i diversi parametri di processo, la microstruttura e le proprietà meccaniche. Ulteriori chiarimenti si avranno da osservazioni al microscopio in trasmissione ed utilizzo delle EBSD (Electron back scattering diffraction).

Parole chiave: acciaio, trasformazione di fase, trattamenti termici, caratterizzazione materiali, diffrattometria, metallografia, prove meccaniche, automotive

INTRODUZIONE

Negli ultimi anni l'industria automobilistica ha volto l'attenzione allo sviluppo di veicoli leggeri, con ridotto impatto ambientale (minor emissione di anidride carbonica), minor consumo di combustibile e maggiore resistenza agli urti con conseguente incremento della sicurezza dei passeggeri. Tali proprietà appartengono a materiali con alta resistenza a rottura e tenacità, associate ad una buona deformabilità, caratteristiche non ottenibili con i tradizionali acciai al carbonio, nei quali ad un aumento di resistenza corrisponde una diminuzione di duttilità.

Per soddisfare le richieste del settore automobilistico, è stato quindi necessario sviluppare una nuova classe di acciai definiti "Advanced High Strength Steel" (AHSS), materiali innovativi caratterizzati da resistenza a rottura superiore ai 600 MPa unita a buona duttilità (allungamento dell'ordine del 7%).

I principali AHSS noti sono: Dual Phase (DP), Complex Phase (CP), Multi phase (MP) e acciai martensitici (M), Transformation Induced Plasticity (TRIP) e Twinning Induced Plasticity (TWIP). Le caratteristiche di tali acciai sono decisamente superiori a quelle relative agli acciai al carbonio ma non risultano ancora soddisfare la combinazione tra duttilità e caratteristiche resistenziali richiesta dal settore autoveicolistico. In particolare le ultime generazioni, TRIP e TWIP, seppure presentino caratteristi-

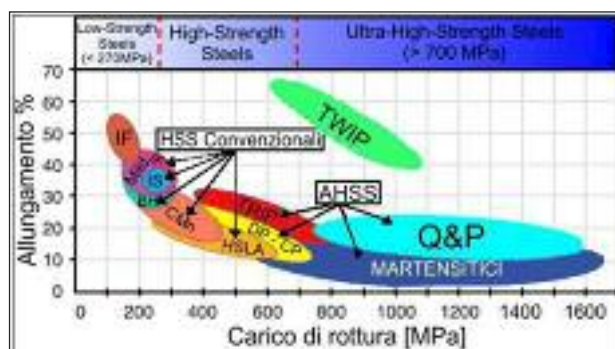


FIG. 1 Carico di rottura e allungamento dei principali acciai altoresistenziali.

Tensile strength and total elongation of the main high strength steels.

che migliorate rispetto ai precedenti, in esercizio difettano nella tenacità (TRIP) o nel carico di rottura (TWIP) [1-2].

Sulla base dei risultati ottenuti con gli acciai TRIP, Speer et al. progettarono un innovativo trattamento termico basato sulla diffusione del carbonio dalla martensite all'austenite residua. Questo nuovo processo è chiamato "Quenching and Partitioning" (Q&P) [3-7].

La produzione industriale di tale terza generazione di AHSS è ancora in via di sviluppo e la sua implementazione potrebbe portare all'ottenimento di una nuova classe di acciai multifasici aventi carico di rottura maggiore di 1000-1200 MPa e allungamento totale superiore al 10%, da utilizzare nel campo dell'industria automotive, principalmente nella realizzazione di barre antintrusione.

E. Pastore, O. Holovenko, S. De Negri, M.G. Ienco,
D. Macciò, M.R. Pinasco, A. Saccone

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale,
Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia, Università di Genova

M. De Sanctis, R. Valentini

Dipartimento di ingegneria chimica, chimica industriale e scienza
dei materiali, Università di Pisa

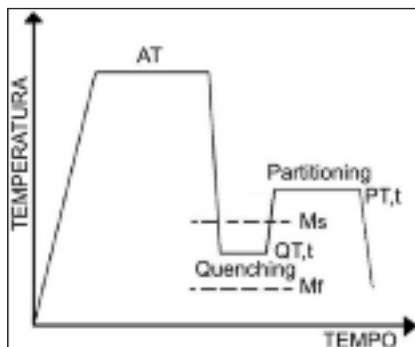


FIG. 2
Schema di un ciclo Q&P.
Q&P thermal treatment typical scheme.

Il processo Q&P tipo è schematizzato in figura 2 [1-12]:

- I. Riscaldamento fino al campo austenitico o intercritico; tempra fino ad una temperatura (QT) compresa tra la temperatura di inizio trasformazione martensitica (Ms) e quella di fine (Mf). In funzione della QT si ottengono proporzioni variabili di austenite residua e martensite.
- II. Partizione ad una temperatura generalmente superiore a Ms (PT) e mantenimento a tale temperatura per un tempo sufficiente a consentire la diffusione del carbonio dalla martensite, fase sovrassatura di carbonio, all'austenite residua. Successivamente raffreddamento rapido del provino fino a temperatura ambiente.

In generale, la microstruttura finale ipotizzata di un processo Q&P è costituita da martensite, che agisce migliorando le proprietà tensili, ferrite (soaking nel campo intercritico) e austenite stabilizzata, queste ultime migliorative dell'allungamento. I vari costituenti compaiono con diverse morfologie in funzione dei parametri di processo. In particolare la presenza di martensite a lamelle incrementa la resistenza del materiale aumentando la possibilità dei bordi grano di ostacolare il movimento delle dislocazioni [13].

Il processo di partizione è fondamentale per il conferimento delle caratteristiche richieste, poiché la stabilità dell'austenite, a fine trattamento, è legata ad un arricchimento sufficiente di carbonio. Se, durante la partizione la diffusione del carbonio dalla martensite all'austenite è modesta, si attua, nell'ultima fase del processo, la trasformazione dell'austenite in martensite aciculare (denominata in letteratura "Martensite Fresh") [14-16]. La buona riuscita della partizione richiede la soppressione di ogni reazione competitiva che sottragga carbonio (formazione di carburi a seguito o di un trattamento di rinvenimento o della trasformazione bainitica). Tale soppressione necessita di composizione e parametri di processo opportuni. Nella composizione devono essere presenti: tenore di carbonio sufficiente a favorire il processo di partizione, aliganti quali silicio e/o alluminio, ritardanti la formazione della cementite, e manganese ad incremento della temprabilità.

MATERIALI E METODI

Il materiale preso in considerazione ha la composizione riportata in tabella 1

Il materiale è stato sottoposto mediante simulatore termomeccanico Gleeble 3800, a cinque differenti cicli termici variando i parametri di processo e con velocità di tempra costante pari a 20°C/s (tabella 2).

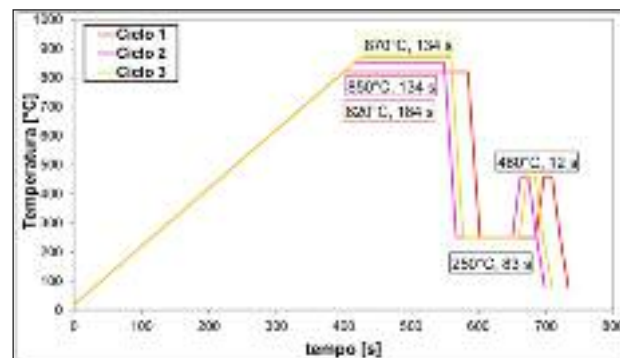


FIG. 3 **Rappresentazione schematica dei primi tre cicli Q&P.**
Schematic representation of the first three cycles Q&P.

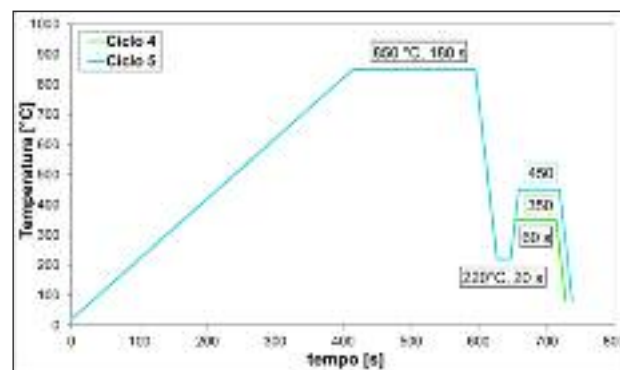


FIG. 4 **Rappresentazione schematica dei cicli 4 e 5.**
Schematic representation of cycles 4 and 5.

Sui campioni sottoposti ai cicli termici, in forma di lamina, vengono saldate tre termocoppie a distati 25 mm l'una dall'altra, per assicurare che un'area pari a 50mm x 40mm abbia subito con certezza il trattamento termico secondo i parametri voluti (Fig. 5). La microstruttura della sezione longitudinale piatta all'interno della zona termicamente controllata è stata osservata, dopo la normale pulitura meccanica ed attacco con Nital 0.5% e Picral 2%, al microscopio ottico ed elettronico a scansione SEM. Al simu-

	C	Mn	Si	Mo	P	S	Cr	Ni	Cu	V	Al
% peso	0.208	1.824	1.634	0.167	0.016	0.016	0.039	0.017	0.013	0.006	0.006

TAB. 1 **Composizione nominale dell'acciaio in esame.**

Nominal composition of the steel under consideration.

Ciclo	Codice campione	Soaking T [°C]	Tempo [s]	Tempra T [°C]	time [s]	Partizione T [°C]	tempo [s]
1	QP1	820	184	250	83	460	12
2	QP2	850	134	250	83	460	12
3	QP3	870	134	250	83	460	12
4	QP4	850	180	220	20	350	60
5	QP5	850	180	220	20	450	60

TAB. 2
Parametri di trattamento dei diversi cicli Q&P.
Treatment parameters of the different cycles Q&P.

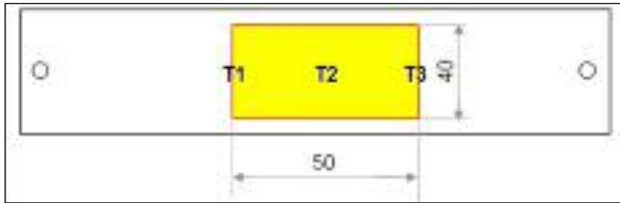


FIG. 5 *In giallo la porzione di materiale soggetta con certezza ai parametri impostati. T1, T2 e T3 rappresentano i tre punti dove sono saldate le termocoppie.*

The yellow zone is the portion of material subjected certainly to the parameters set. T1, T2 e T3 are the points where thermocouples are welded.

latore sono state eseguite prove meccaniche di trazione, e presso il Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale di Genova misure di durezza Vickers e della concentrazione di austenite residua a fine trattamento mediante diffrattometria a raggi X.

RISULTATI SPERIMENTALI

I punti critici A1 e A3 sono stati determinati mediante analisi termica differenziale (DTA), usando uno strumento Netzsch 404C modello Pegasus, interfacciato con un controller TASC 414/4. In crogioli aperti di allumina, campioni di acciaio di circa 300 mg sono stati sottoposti al seguente ciclo termico:

1) Riscaldamento fino a campo austenitico: 1000°C (temperatura

decisa dopo simulazioni teoriche e diverse prove al DTA);
2) Permanenza a temperatura di un'ora per l'omogeneizzazione;
3) Raffreddamento a 5, 10 e 20 K/min.

Le diverse velocità sono state impostate per massimizzare l'evidenza degli effetti termici; i valori sono stati misurati sia al riscaldamento sia al raffreddamento, tenendo conto dell'isteresi delle temperature di trasformazione. Le temperature di trasformazione sono individuabili sulla curva DTA mediante variazioni nel tempo del segnale differenziale, rappresentate da un picco nel caso di una trasformazione invariante quale quella corrispondente all'A1, da una variazione di pendenza per equilibri monovarianti come nel caso del punto A3.

La lettura dei dati ha condotto considerare valide le temperature derivanti dalla media delle diverse prove, riportate di seguito:

A1	A3
730°±7°C	911°± 9°C

TAB. 3

Punti critici dell'acciaio.

Critical points of steel.

ESAME MICROSTRUTTURALE

Considerando la molteplicità dei parametri coinvolti nel processo Q&P, si è deciso di trattare i materiali raggruppandoli in funzione delle variabili di trattamento più simili tra loro: i primi tre cicli, che differiscono solo per la temperatura di soggiorno intercritico, e gli ultimi accomunati dallo stesso trattamento eccetto che per la temperatura di partizione.

I materiali sottoposti ai primi tre cicli presentano una microstruttura ad elementi strutturali minuti, che rende impossibile

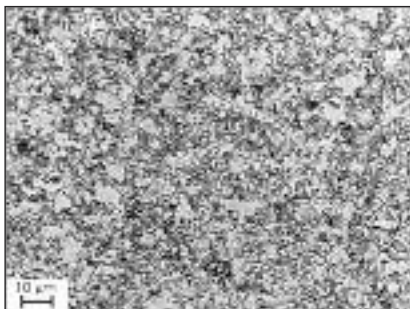


FIG. 6 *1000x LOM QP1, Nital 0.5% e Picral 2%. Elementi strutturali minutissimi.*

1000x LOM QP1, 0.5% Nital and 2% Picral. Very tiny structural elements.

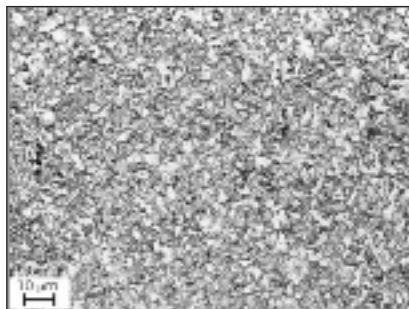


FIG. 7 *1000x LOM QP2, Nital 0.5% e Picral 2%. Elementi strutturali minutissimi.*

1000x LOM QP2, 0.5% Nital and 2% Picral. Very tiny structural elements.

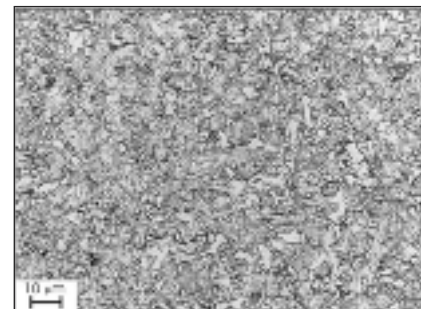


FIG. 8 *1000x LOM QP3, Nital 0.5% e Picral 2%. Elementi strutturali a morfologia più aciculare rispetto ai precedenti.*

1000x LOM QP3, 0.5% Nital and 2% Picral. Structural elements more acicular than previous.



FIG. 9 *x1000 LOM QP2. Attacco con reattivo Le Pera: in bianco la martensite lath, blu ferrite, marrone austenite.*

x1000 LOM QP2. Le Pera etching: martensite (white areas), ferrite (blue), austenite (brown).



FIG. 10 *x1000 LOM QP2. Attacco con reattivo De: in bianco la martensite lath, blu ferrite, marrone austenite.*

x1000 LOM QP2. De etching: martensite (white areas), ferrite (blue), austenite (brown).

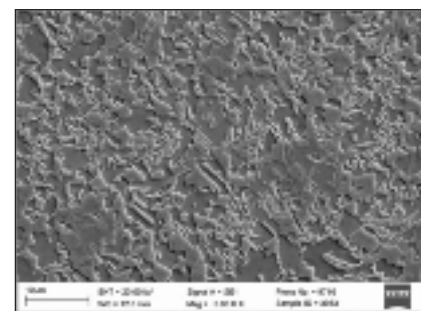


FIG. 11 *5000x SEM SE QP1, Nital 0.5% e Picral 2%. Visione di insieme delle diverse fasi presenti.*

5000x SEM SE QP1, 0.5% Nital and 2% Picral. All phases are visible.

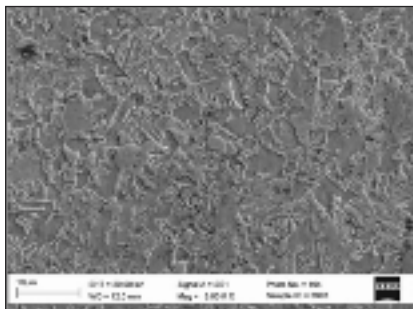


FIG. 12 5000x SEM SE QP2, 0.5% Nital e 2% Picral. All phases are visible.

5000x SEM SE QP2, Nital 0.5% e Picral 2%. Visione di insieme delle diverse fasi presenti.

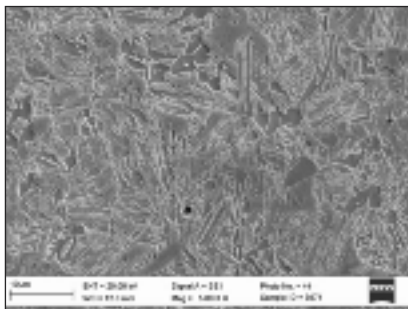


FIG. 13 5000x SEM SE QP3, Nital 0.5% e Picral 2%. Visione di insieme delle diverse fasi presenti.

5000x SEM SE QP3, 0.5% Nital and 2% Picral. All phases are visible.

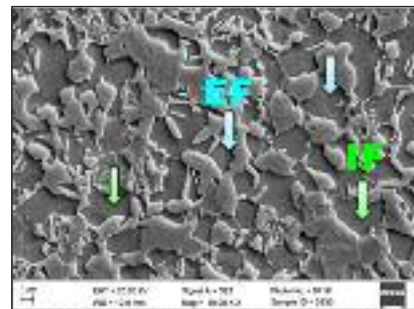


FIG. 14 10000x SEM SE QP1, Nital 0.5% e Picral 2%. Rispettivamente indicate dalle frecce verdi e azzurre: IF Ferrite Intercritica, EF: Ferrite Epitassiale.

10000x SEM SE QP1, 0.5% Nital and 2% Picral: Indicated by green and blue arrows: Intercritical Ferrite (IF), Epitaxial Ferrite (EF).

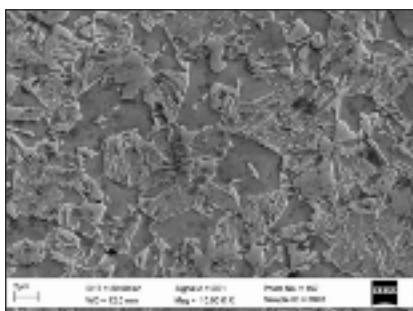


FIG. 15 10000x SEM SE QP2, Nital 0.5% e Picral 2%. Quantità di ferrite minore rispetto al campione QP1.

10000x SEM SE QP2, 0.5% Nital and 2% Picral. Lower amount of ferrite than QP1 samples.

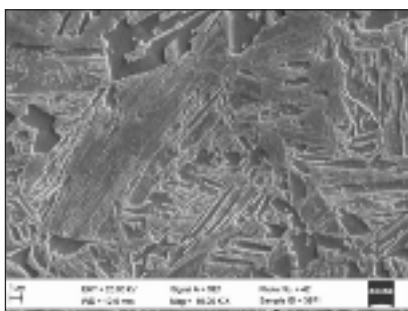


FIG. 16 10000x SEM SE QP3, Nital 0.5% e Picral 2%. Assenza di ferrite epitassiale.

10000x SEM SE QP3, 0.5% Nital and 2% Picral. There isn't epitaxial ferrite.



FIG. 17 10000x SEM SE QP1, Nital 0.5% e Picral 2%. Placche di austenite ad avanzato grado di trasformazione, particolare indicato dalla freccia rossa.

10000x SEM SE QP1, 0.5% Nital and 2% Picral. Areas of austenite with high transformation rate (red arrow).

l'identificazione delle fasi al microscopio ottico; si osserva microstruttura tendenzialmente poligonale nel campione QP1, crescente quantità di elementi a morfologia aciculare ad iniziare dal campione QP2.

Nel tentativo di individuare le diverse fasi, sono stati provati diversi attacchi a colori citati in bibliografia [8] [17], ottenendo però informazioni sommarie, non utili al fine proposto, a causa delle ridotte dimensioni degli elementi strutturali. A titolo di esempio si riportano micrografie del campione QP2 attaccato con reattivo Le Pera e attacco De (figure 9 e 10).

Al microscopio elettronico a scansione (SEM) le fasi identificate nei campioni dopo i cicli presi in esame sono: ferrite, martensite lath, martensite rinvenuta, austenite residua e/o a diversi gradi di trasformazione e tracce di bainite (figure 11, 12 e 13).

Nelle microstrutture dei materiali considerati si osservano alcune differenze:

- La quantità di ferrite diminuisce passando dal campione QP1 al campione QP3, così come la ferrite epitassiale che nel QP3 è assente (figure 14, 15 e 16). Tali osservazioni sono in accordo con le temperature di soaking.

La formazione di ferrite epitassiale durante il raffreddamento avviene per nucleazione e crescita, o solo crescita, di nuovi grani di ferrite sui grani pre-esistenti di ferrite formati in

campo intercritico. La presenza di ferrite epitassiale incrementa la duttilità dell'acciaio comportando una ridotta diminuzione della resistenza, di contro riduce la frazione di austenite disponibile durante la partizione [8] [18] [19].

- L'austenite, in forma di placche, è presente in quantità confrontabili nei tre campioni, ma il suo grado di trasformazione decresce nell'ordine: QP1, QP3, QP2.
- Le aree di martensite rinvenuta, confrontabili per estensione nel materiale QP1 e QP2, sono meno abbondanti che nel QP3 (foto 20, 21 e 22; le frecce blu indicano alcune zone di martensite rinvenuta).
- La Martensite è presente con morfologia essenzialmente a placche nel provino QP1, mista a placche e bastoncini nel QP2, tendenzialmente a bastoncini nel campione QP3.

In particolare, nella microstruttura del campione sottoposto al ciclo 3 si osservano lamelle di martensite alternate ad austenite e/o ferrite o bainite, che verranno denominati in seguito "pacchetti" [12-13].

I campioni sottoposti ai cicli 4 e 5 (diversa PT: 350° e 450°C) presentano anch'essi al microscopio ottico una struttura minuta, che a 1000x appare confusa tranne per aree bianche riconducibili a ferrite e/o austenite residua, più abbondanti nel QP5 (figure 27 e 28).

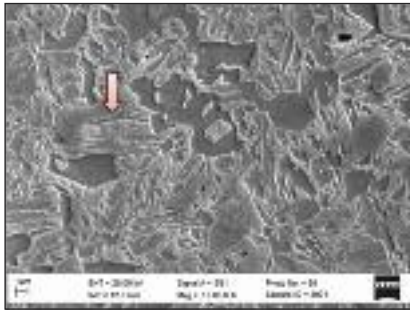


FIG. 18 10000x SEM SE QP3, Nital 0.5% e Picral 2%. L'austenite risulta meno trasformata che nel QP1 (si veda freccia rossa).
10000x SEM SE QP3, 0.5% Nital and 2% Picral. Austenite with lower transformation rate (indicated by red arrow) than Q&P1.



FIG. 19 10000x SEM SE QP2, Nital 0.5% e Picral 2%. Austenite residua e poco trasformata (freccia rossa).
10000x SEM SE QP2, 0.5% Nital and 2% Picral. Retained Austenite and with very low transformation rate.

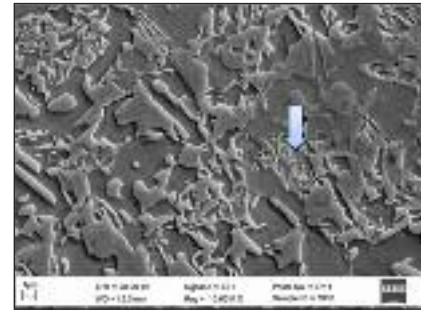


FIG. 20 10000x SEM SE QP1, Nital 0.5% e Picral 2%. La freccia indica martensite rinvenuta.
10000x SEM SE QP1, 0.5% Nital e 2% Picral. Arrow indicates tempered martensite.

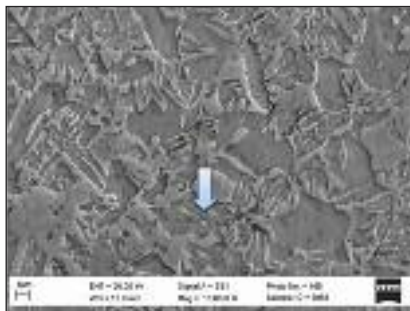


FIG. 21 10000x SEM SE QP2, Nital 0.5% e Picral 2%. La freccia indica martensite rinvenuta.
10000x SEM SE QP2, 0.5% Nital e 2% Picral. Arrow indicates tempered martensite.

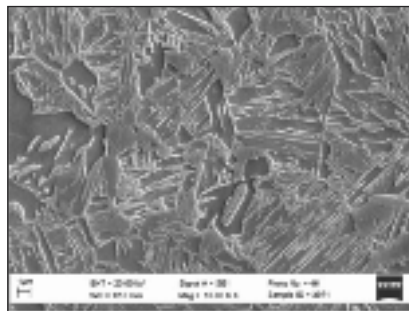


Fig. 22 10000x SEM SE QP3, Nital 0.5% e Picral 2%. Non si osserva martensite rinvenuta.
10000x SEM SE QP3, 0.5% Nital e 2% Picral. There isn't tempered martensite.

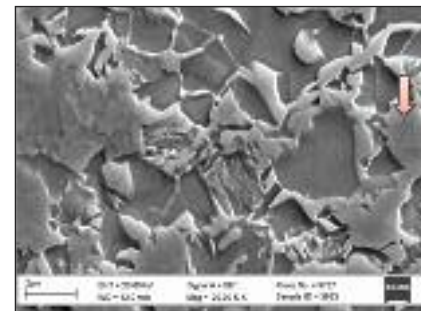


FIG. 23 20000x SEM SE QP1, Nital 0.5% e Picral 2%. Indicata dalla freccia rossa martensite a placche.
20000x SEM SE QP1, 0.5% Nital and 2% Picral. Martensite in form of plates (indicated by red arrow).

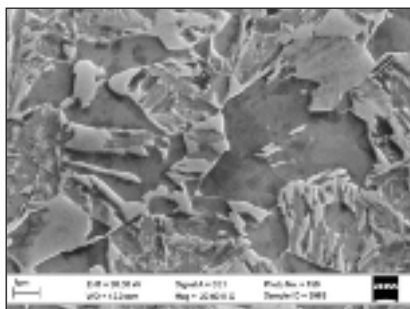


FIG. 24 20000x SEM SE QP2, Nital 0.5% e Picral 2%. Martensite con morfologia a placche ed a bastoncini.
20000x SEM SE QP2, 0.5% Nital e 2% Picral. Martensite in form of plates and rods.

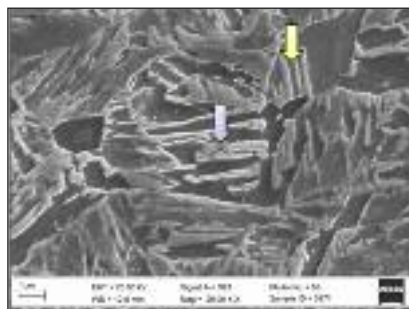


Fig. 25 20000x SEM SE QP3, Nital 0.5% e Picral 2%. Rispettivamente indicate dalle frecce viola e giallo: martensite a bastoncini e costituente "pacchetti".
20000x SEM SE QP3, 0.5% Nital and 2% Picral. Martensite in form of rods (indicated by violet arrow) and "packets" (yellow arrow).



FIG. 26 20000x SEM SE QP3, Nital 0.5% e Picral 2%. "Pacchetto" di martensite ed austenite/ferrite indicato dalla freccia gialla.
20000x SEM SE QP3, 0.5% Nital e 2% Picral. Yellow arrow indicates a "packets" of martensite and austenite/ferrite.

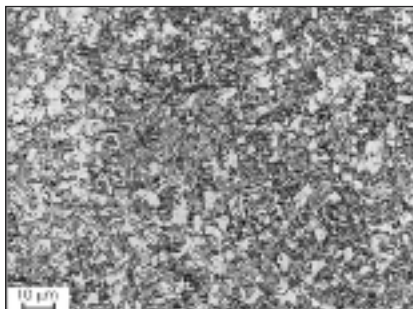


FIG. 27 1000x LOM QP4, Nital 0.5% e Picral 2%. *Microstruttura ad elementi strutturali fini.*
1000x LOM QP4, 0.5% Nital e 2% Picral. *Very tiny structural elements.*

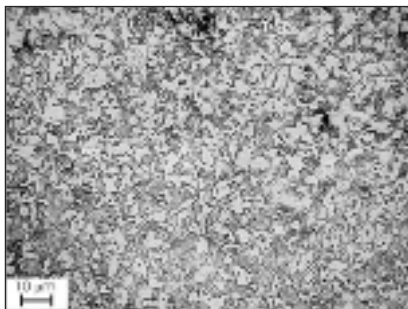


FIG. 28 1000x LOM QP5, Nital 0.5% e Picral 2%. *Microstruttura ad elementi strutturali fini.*
1000x LOM QP5, 0.5% Nital e 2% Picral. *Very tiny structural elements.*

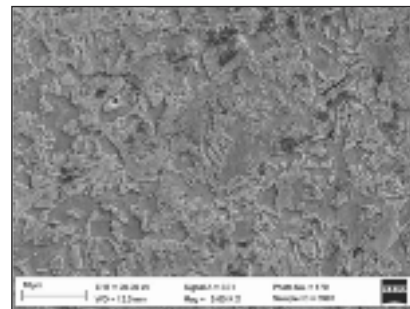


FIG. 29 x5000 SEM QP4, Nital 0.5% e Picral 2%. *Presenza contemporanea di tutte le fasi.*
x5000 SEM QP4, 0.5% Nital and 2% Picral. *Simultaneous presence of all phases.*

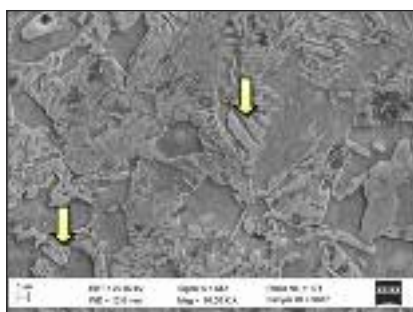


FIG. 30 10000x SEM QP4, Nital 0.5% e Picral 2%. *Visibili "pacchetti", indicati dalle frecce, e placche di austenite ad avanzato grado di trasformazione.*
10000x SEM QP4, 0.5% Nital and 2% Picral. *"Packets", indicated by arrows, and austenite with high transformation rate.*

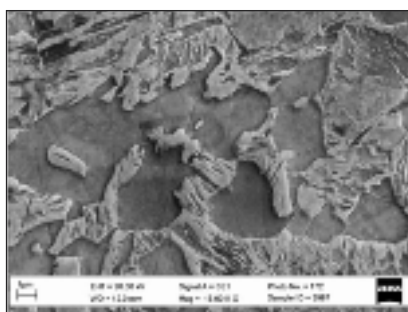


FIG. 31 15000x SEM QP4, Nital 0.5% e Picral 2%. *Particolare micrografia precedente, si nota la presenza di ferrite anche epitassiale e martensite rinvenuta.*
15000x SEM QP4, 0.5% Nital and 2% Picral. *Particular previous micrograph: it's evident the presence of epitaxial ferrite and tempered martensite.*

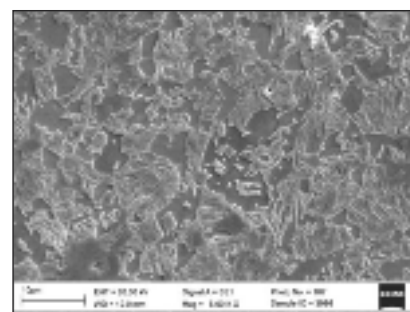


FIG. 32 x5000 SEM QP5, Nital 0.5% e Picral 2%. *Rappresentazione della molteplicità delle fasi.*
x5000 SEM QP5, 0.5% Nital and 2% Picral. *Representation of the multiplicity of phases.*

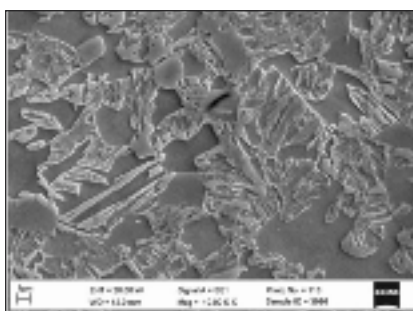


Fig. 33 x10000 SEM QP5, Nital 0.5% e Picral 2%. *Austenite stabilizzata, martensite rinvenuta e piccoli "pacchetti", ferrite e tracce di bainite.*
x10000 SEM QP5, 0.5% Nital and 2% Picral. *Retained Austenite, tempered martensite and little "packets", ferrite and traces of bainite.*

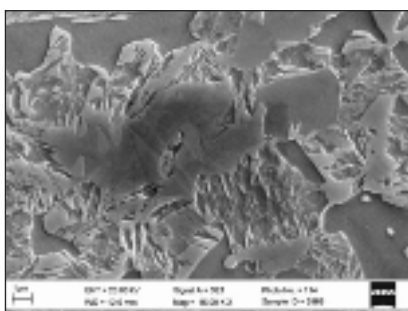


FIG. 34 x15000 SEM QP5, Nital 0.5% e Picral 2%. *Altra zona a maggior ingrandimento, ben visibile l'austenite a basso grado di trasformazione.*
x15000 SEM QP5, 0.5% Nital and 2% Picral. *Another zone at higher magnification, it's evident austenite with low transformation rate.*

Per entrambi i campioni al microscopio elettronico le fasi presenti sono analoghe a quanto già osservato per i primi tre cicli descritti: ferrite, martensite lath, martensite rinvenuta, austenite residua e/o a diversi gradi di trasformazione e tracce di bainite. Considerando nel dettaglio i due materiali: nel campione QP4 la martensite è tendenzialmente a morfologia a placche, tuttavia sono presenti piccole lamelle di martensite alternate ad austenite/ferrite costituenti numerosi "pacchetti". L'austenite presente è in minima quantità allo stato residuo, per la maggior parte ad avanzato grado di trasformazione (essenzialmente in martensite). Sono presenti nella microstruttura piccole aree di martensite rinvenuta. Nella microstruttura del campione QP5 si osserva abbondante quantità di austenite, in massima parte allo stato residuo, martensite a morfologia anche a bastoncini e parecchie zone di martensite rinvenuta. Anche in questo caso sono presenti pacchetti, di dimensioni modeste.

MISURE DI DUREZZA

Nella tabella seguente sono riportati i valori medi, derivanti da dieci misure, di durezza Vickers eseguite con carico di 1 kg_f.

Codice Campione	Durezza media (HV1)
QP1	347
QP2	358
QP3	418
QP4	373
QP5	337

TAB. 4 Durezza media (10 misure) dei diversi provini.

Average hardness (10 measurements) of the various samples.

Le durezze dei vari provini differiscono di pochi punti Vickers (40 punti fra il minimo ed il massimo, escludendo l'HV1 = 418 del campione sottoposto a ciclo 3).

Per i primi tre cicli, la durezza aumenta al crescere della temperatura di soaking ed il valore di massimo si è ottenuto con il trattamento QP3. Riguardo ai cicli 4 e 5, che differiscono solo per la temperatura di partizione, si osserva durezza maggiore per la temperatura di partizione minore.

PROPRIETÀ MECCANICHE

Nella tabella seguente sono riportati i risultati della prova di trazione:

Codice Campione	$R_{p0.2}$ [N/mm ²]	R_m [N/mm ²]	R_p/R_m	A [%]
QP1	513	1159	0.4	9
QP2	742	1124	0.7	17
QP3	1178	1294	0.9	9
QP4	685	1228	0.6	13
QP5	797	1122	0.7	17

TAB. 5 Proprietà meccaniche dei diversi cicli.

Stress strain of the different cycles.

Tutti i cicli soddisfano il requisito di carico di rottura ambito per un trattamento Q&P, ma sia lo snervamento sia l'allungamento per taluni cicli non sono del tutto soddisfacenti (QP1, QP3).

Il maggior carico di rottura si è ottenuto con il trattamento 3, che però mostra un elevato $R_{p0.2}$, tale da portare ad un rapporto R_p/R_m pari a 0.9 considerato troppo elevato, ed un allungamento inferiore a quanto richiesto. I trattamenti 4 e 5 hanno condotto a caratteristiche meccaniche soddisfacenti: si osserva per il QP4 un carico di rottura maggiore, e corrispondentemente un allungamento più modesto, ma sempre sufficientemente elevato.

STIMA DELLA PERCENTUALE DI AUSTENITE RESIDUA

Mediante Diffrazione a Raggi X è stato misurato il volume di austenite residua, i cui valori sono riportati nella seguente tabella 6. Le misure sono state eseguite su campioni quadrati di diagonali 1cm, dopo decapaggio in acido cloridrico, impiegando un diffrattometro verticale X' PertMPD (Philips, Almelo, The Netherlands) e applicando al tubo RX, con anodo di Cu, 40 kV di voltaggio e 30 mA di corrente. I dati di diffrazione sono stati raccolti nell'intervallo $35^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ con step di 0.03° e tempo di acquisizione di 3 secondi per step. Le intensità integrate (I) dei picchi $(200)_\alpha$, $(211)_\alpha$, $(200)_\gamma$ e $(311)_\gamma$, misurate con il programma

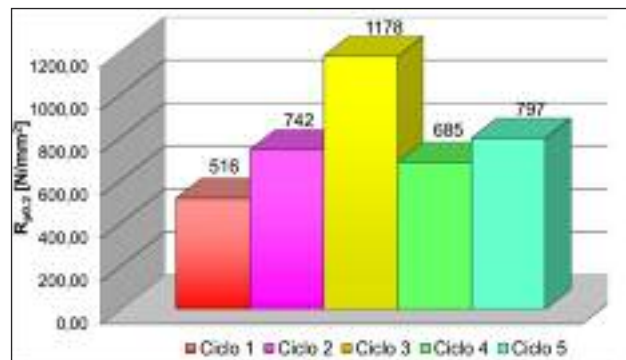


FIG. 35 Limite di snervamento dei campioni in esame.

Yield strain of the samples studied.

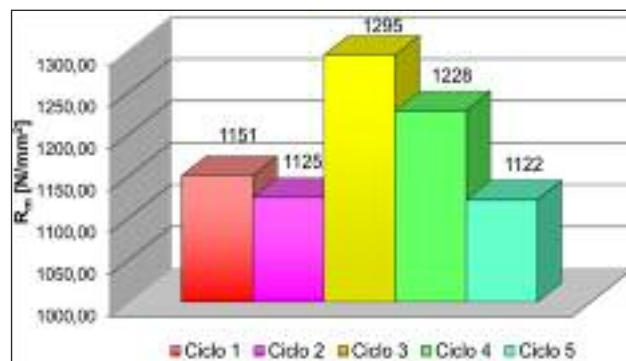


FIG. 36 Carico di rottura unitario dei campioni in esame.

Tensile strain of the samples studied.

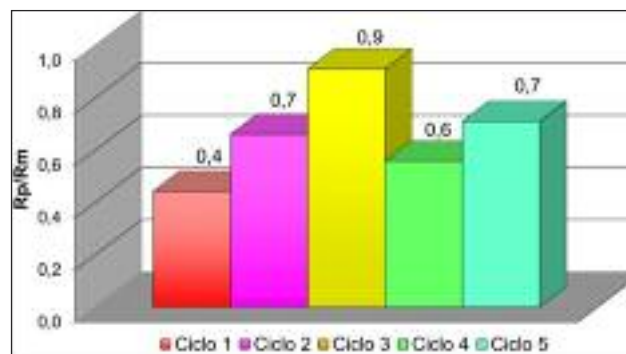


FIG. 37 Rapporto $R_{p0.2}/R_m$ dei campioni considerati.

$R_{p0.2}/R_m$ ratio of samples studied.

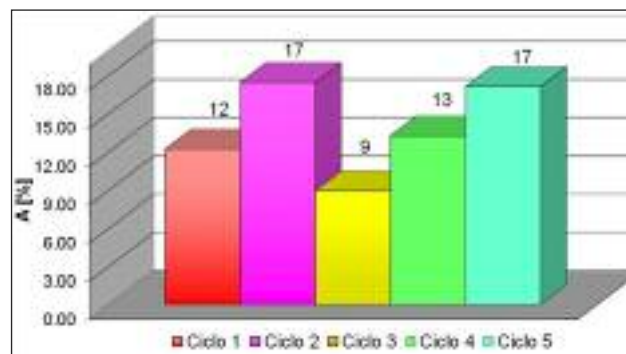


Fig. 38 Allungamento totale percentuale dei campioni considerati.

Total Elongation of samples studied.

Codice Campione	% Austenite
QP1	2.7
QP2	6.4
QP3	5.7
QP4	3.5
QP5	7.2

Tab. 6 Percentuale di austenite residua a fine trattamento.
Retained austenite percentage fraction at the end of the treatment.

FULLPROF [20], sono state utilizzate per calcolare la frazione di austenite residua in accordo con la seguente formula [21]:

$$\% \text{ Austenite residua} = \frac{1}{1 + R \left(\frac{I_{200\text{Fe}} + I_{(111)\text{Fe}}}{I_{200\text{Fe}} + I_{(111)\text{Fe}}} \right)} \cdot 100$$

dove:
$$R = \frac{R_{111\text{Fe}} + R_{200\text{Fe}}}{R_{200\text{Fe}} + R_{(111)\text{Fe}}}$$

Il fattore R è stato calcolato in accordo con la [22]; il fattore di scattering atomico è stato ricavato dalle "Tabelle Internazionali di Cristallografia" [23] e il parametro reticolare stimato tramite il metodo dei minimi quadrati.

Nonostante le molteplici variabili di processo e la difficoltà nello stabilire correlazioni tra i parametri e la quantità di austenite residua, si osserva che indipendentemente dalla temperatura di tempra:

- I valori minori si sono ottenuti per le più basse temperature di soaking e partizione impiegate (ciclo 1 e ciclo 4).
- Per temperature maggiori di soaking e partizione (da 820° a 850°C e da 350° a 450°C), la quantità di austenite residua aumenta.
- Differenze modeste di temperature soaking (tra 850° e 870°C) e di partizione (da 450° a 460°C) non sembrano portare a grandi variazioni della quantità di austenite residua.

La discordanza tra la quantità di austenite residua nei campioni QP1 e QP5 ed i valori di durezza confrontabili (347 e 337), potrebbe essere attribuita al fatto che: nel Q&P1 l'austenite è in massima parte ad un grado di trasformazione tale da non permettere la rivelazione ai raggi X, ma che ancora potrebbe incidere sulla durezza, e anche alla maggior quantità di ferrite nel campione Q&P1 rispetto al Q&P5 (vedi Tsoaking).

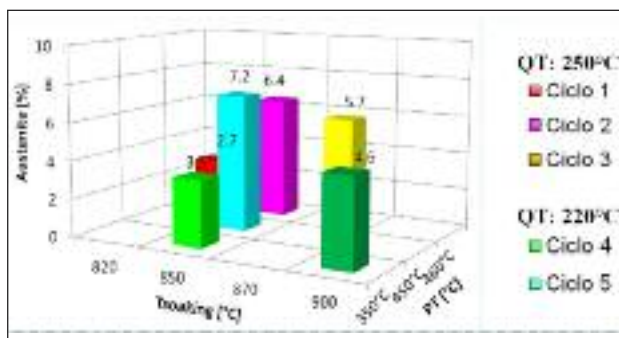


Fig. 39 Percentuale di austenite residua in funzione delle temperature di soaking e partizione.

Retained austenite fraction in function of soaking and partitioning temperatures.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Considerando il numero di variabili coinvolte nel processo Q&P, l'impossibilità di una variazione sistematica delle stesse, la molteplicità delle fasi nelle diverse microstrutture, la diversa morfologia con cui si presentano, nonché l'austenite residua presente in quantità e grado di trasformazione variabile, ha reso difficile una correlazione semplice e diretta fra misure di durezza, microstruttura e proprietà meccaniche. Tuttavia è stato possibile individuare alcune relazioni tra parametri di processo e caratteristiche microstrutturali e meccaniche.

Indagini mediante mappe EBSD ed osservazioni al microscopio elettronico in trasmissione TEM, ancora in corso, potranno chiarire quanto già osservato.

Relativamente ai primi tre cicli (differiscono solamente per la temperatura di soaking) il ciclo 3 ha il maggior carico di rottura (1294 N/mm²), in accordo con la durezza, coerente con la microstruttura costituita, rispetto agli altri due cicli, da minor quantità di ferrite (Tsoaking più elevata), minore quantità di martensite rinvenuta e martensite a bastoncini piuttosto che a placche. Per contro il rapporto $R_{p0.2}/R_m$ risulta elevato e l'allungamento non proprio soddisfacente.

Il ciclo 2, pur mostrando un R_m decisamente inferiore rispetto al ciclo 3, ha valori di limite di snervamento e allungamento soddisfacenti. Tali caratteristiche, in accordo con la durezza, sono coerenti con la quantità di austenite residua rilevata, con la maggior abbondanza di aree di ferrite e martensite rinvenuta rispetto al ciclo 3, e presenza di martensite a morfologia sia a placche sia a bastoncini.

Il materiale sottoposto a ciclo 1 ha alcune caratteristiche che non soddisfano gli standard richiesti ad un acciaio trattato Q&P: $R_{p0.2}$ e allungamento modesti, presenza nella microstruttura di abbondanti quantità di martensite rinvenuta e percentuali limitate di austenite residua.

I cicli 4 e 5 hanno condotto ad un insieme soddisfacente per le caratteristiche di esercizio. In particolare il campione QP4 possiede alto carico di rottura, un buon rapporto R_p/R_m ed un allungamento, rispetto al campione QP5, ancora sufficiente ma minore, che potrebbe essere in relazione con la più modesta quantità di austenite stabilizzata.

Prendendo in considerazione i dati di austenite residua presente dopo i cinque cicli testati, si è osservato che ad una maggior quantità di austenite residua non sempre corrisponde una migliore qualità di comportamento meccanico. Un'ipotesi accettabile consiste nel fatto che la diffrazione a raggi X misura la quantità totale di austenite stabilizzata nelle sue diverse morfologie, senza evidenziare l'austenite che si interfaccia con la martensite, che risultando probabilmente più arricchita di carbonio, è maggiormente funzionale al processo.

Si sono osservate analogie tra i risultati delle diverse prove effettuate sui campioni QP2 e QP5, da qui la ragionevole deduzione che le diverse QT e la modesta differenza nella PT, non hanno prodotto significative differenze di comportamento di esercizio.

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

I cicli 2, 4 e 5, accomunati soltanto dalla temperatura di soaking, intermedia, hanno condotto ad un complesso di proprietà tutte accettabili.

In particolare, dopo il ciclo 4, il materiale presenta R_m alto, confrontabile con quello del materiale dopo ciclo 3, senza però lo svantaggio di valori di allungamento e del rapporto $R_{p0.2}/R_m$ non proprio soddisfacenti.

La quantità totale di austenite stabilizzata rilevata nei campioni sottoposti ai vari cicli, non può essere messa in relazione con il comportamento meccanico. Si è osservata, piuttosto, una correlazione fra buone caratteristiche meccaniche ed abbondanza dei

così detti "pacchetti" (lamelle di martensite lath alternate ad austenite/ferrite/bainite). L'austenite adiacente alla soluzione sovrassatura, risulta particolarmente arricchita di carbonio e quindi utili al fine proposto, ma non viene evidenziata dalla diffrazione a raggi X, che rileva la quantità totale indipendentemente dalla morfologia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D. EDMONDS, D. MATLOCK, J. SPEER, "The recent development of steels with carbide-free acicular microstructures containing retained austenite", 2nd International Conference Super High Strength Steels, Peschiera Del Garda, Italy (2010).
- [2] J. JONG-WON, B. SANG HO, I. K. SEUNG, O. S. CHANG, K. NAMYUN, C. AYUNG-MOX, "Mechanical Properties Comparison of DP, TRIP, Q&P steels as a function of heat treatment condition", International Conference on new developments in Advanced High-Strength Sheet Steels, p. 169-178.
- [3] J.G. SPEER, F. C. RIZZO ASSUNCAO, D. K. MATLOCK, D. V. EDMONDS, "The "Quenching and Partitioning" Process: background and recent progress", Material Research Vol.8 (2005), no.4, p. 417-423.
- [4] D.V. EDMONDS, K. HE, M. MILLER, F. RIZZO, A. CLARKE, D. MATLOCK, J.G. SPEER, "Microstructural features of Quenching and partitioning: a new martensitic steel heat treatment", Materials Science Forum, Vols. 539-543 (2007) p. 4819-4825.
- [5] D. MATLOCK, V.E. BRAUTIGAM, J. G. SPEER, "Application of the Quenching & Partitioning (Q&P) Process to a Medium-Carbon, High-Si Microalloyed Bar steel", Materials Science Forum, Vols. 426-432 (2003) p. 1089-1094.
- [6] C. FOJER, A. J. CLARKE, J. G. SPEER, "Alloy design for enhanced austenite stabilization via quenching and partitioning", International Conference on new developments in Advanced High-Strength Sheet Steels, p. 199-207.
- [7] J. G. SPEER, D. V. EDMONDS, F. C. RIZZO, D. K. MATLOCK, "Partitioning of carbon from supersaturated plates of ferrite, with application to steel processing and fundamentals of the bainite transformation", Current Opinion in Solid State and Materials Science 8 (2004), p. 219-237.
- [8] M. SANTOFIMIA, L. ZHAO, R. PETROV, J. SIETSMA, "Characterization of the microstructure obtained by the quenching and partitioning process in a low carbon steel", Material Characterization 59 (2008), p. 1758-1764.
- [9] A. CLARKE, J. SPEER, M. MILLER, R. HACKENBERG, D. EDMONDS, D. MATLOCK, F. RIZZO, K. CLARKE, E. DE MOOR, "Carbon partitioning to austenite from martensite or bainite during the quench and partitioning process: a critical assessment", Acta materialia 56 (2008), p. 16-22.
- [10] M. SANTOFIMIA, T. MINH, LIE ZHAO, D. HANLON, THEO KOP, J. SIETSMA, "Experimental investigation of quenching and partitioning on two low - carbon steels with different Silicon content", International Conference on New Developments in advanced High strength steels, p. 191 - 198.
- [11] K. SUNG, J. SPEER, K. HAN, B. DE COOMAN, "Kinetics of phase transformation during Q&P processing", International Conference on New Developments in advanced High strength steels, p. 179-189.
- [12] M. J. SANTOFIMIA, T. NGUYEN-MINH, L. ZHAO, R. PETROV, I. SABIROV, J. SIETSMA, "New low carbon Q&P steels containing film-like intercritical ferrite", Materials Science and Engineering A 527 (2010), p. 6429-6439.
- [13] C. ZHAO, D. TANG, H. JIANG, S. ZHAO, H. LI, "Process Simulation and Microstructure Analysis of Low Carbon Si-Mn Quenched and Partitioned Steel", Journal of Iron and Steel Research, International, 15(4) (2008), p. 82-85.
- [14] C. Y. WANG, J. SHI, W. Q. CAO, H. DONG, "Characterization of microstructure obtained by quenching and partitioning process in low alloy martensitic steel", Materials Science and Engineering A 527 (2010) p. 3442-3449.
- [15] D. V. EDMONDS, K. HE, F. C. RIZZO, B. C. DE COOMAN, D. K. MATLOCK, J. G. SPEER, "Quenching and partitioning martensite - A novel steel heat treatment", Materials Science and Engineering A 438-440 (2006), p. 25 - 34.
- [16] E. DE MOOR, S. LACROIX, A. J. CLARKE, J. PENNING, J. G. SPEER, "Effect of Retained Austenite Stabilized via Quench and Partitioning on the Strain Hardening of Martensitic Steels", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 39A (2008), p. 2589-2595.
- [17] A. K. DE, J. SPEER, D. MATLOCK, "Color tint-etching for multiphase steels" Advanced Materials & Processes (2003), p. 27-30.
- [18] M. J. SANTOFIMIA, L. ZHAO, J. SIETSMA, "Microstructural Evolution of a Low-Carbon Steel during Application of Quenching and Partitioning Heat Treatments after Partial Austenitization", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 40A (2009), p. 46-57.
- [19] M. J. SANTOFIMIA, C. KWAKERNAK, W. G. SLOOF, L. ZHAO, J. SIETSMA, "Experimental study of the distribution of alloying elements after the formation of epitaxial ferrite upon cooling in a low-carbon steel", Material Characterization 61 (2010), p. 937-942
- [20] J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, FULLPROF SUITE, LLB Sacley and LCSIM Rennes, France, (2003).
- [21] G. BERTI, M. VACCARI, E.TOLLE, M. D'ACUNTO, F. DE MARCO, "Standard tecnici per la diffrazione a raggi X", Associazione Italiana per l'Analisi delle Sollecitazioni (AIAS)-XXXI Convegno Nazionale (2002), Parma.
- [22] B.D. CULLITY, Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley, London (1978) p.392.
- [23] E. PRINCE (Ed.). International Tables for Crystallography, Vol. C: Mathematical, Physical and Chemical Tables. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2004), p. 557.

Abstract

Microstructural and mechanical characterization of a silicon and molybdenum Q&P steel

Keywords: Q&P steels, quenching and partitioning, retained austenite, mechanical properties

The increasing demand by car producers for materials with high resistance and ductility is leading to the development of new advanced high strength steels (AHSS) in order to develop light cars, to reduce fuel consumption and to increase safety passenger with higher crash resistance.

Recently a new family of AHSS is under study: quenching and partitioning (Q&P), which by an innovative heat treatment would lead to tensile strength above 1000-1200MPa and elongation higher than 10%.

The Q&P process is made mainly in two step: quenching to a temperature between martensite start (Ms) and martensite finish (Mf) temperatures and partitioning to a relatively low temperature in order to promote carbon diffusion from carbon supersaturated martensite to retained austenite (in this way it's leading to stabilization of the austenite phase).

In the composition of Q&P steel there are always elements provide enough hardenability (as Mn, Mo) and some that suppress the transformation of austenite in to ferrite and/or bainite during quenching. Another important requirement is to suppress completely the carbide precipitation during partitioning heat treatment, this is possible alloying elements such Si and/or Al (carbide

formation retarding).

In this study, low carbon steel alloyed with Mn, Si and Mo, was subjected to different thermal Q&P cycles by the thermomechanical simulator (changing annealing temperature always in intercritical field, quenching and partitioning temperatures and times) with the aim to evaluate the influence of process parameters on microstructure and consequently on mechanical properties.

This work is part of a wider study about Q&P process which regards research on different compositions and thermal parameters. The critical point of steel was measured with "Differential Thermal Analysis" (DTA); the microstructure was investigated by optical and electronic microscopy (SEM); volume fraction of austenite retained at room temperature was measured by X rays diffraction; HV hardness measurements were performed.

All samples studied have very fine microstructure, the mainly phases are: ferrite (intercritical and epitaxial), lath martensite, retained austenite and austenite with different transformation rate. In some samples phases unwanted were found as tempered martensite and bainite: their presence means that reactions competitive to partitioning were happened. Morphology and the amount of all phases depend by thermal parameters.

Considering the numbers of variables of Q&P process, the multiplicity and the different morphologies of phases, the different amount and transformation rate of "retained" austenite, it's very difficult to establish a significant correlation at the present state of research among hardness, microstructure and mechanical properties. Transmission electron microscopy (TEM) examinations and identification of present phases by Electron back scattering diffraction (EBSD) are in progress and they could be useful to clarify.

Anyway, about the first three cycles (they differ only for soaking temperature) it's possible to observe that: the third cycle has the highest tensile strength (1294 N/mm²), in agreement with hardness and the presence in the microstructure of martensite almost with rods morphology, lower amount of tempered martensite and ferrite (higher soaking temperature) than cycles 1 and 2. Unfortunately, the ratio $R_{p0.2}/R_m$ is too high and elongation is not satisfying.

The QP1 sample has yield strength and elongation modest (in agreement with copious amounts of tempered martensite and a few areas of retained austenite). Cycles 2 shows lower R_m than QP3 but yield strength and elongation are sufficient: all of these characteristics are in accordance with hardness, amount of retained austenite determined, martensite in forms of rods and plates and higher amount of ferrite and tempered martensite than QP3.

The samples subjected to fourth and fifth cycles have satisfactory mechanical characteristics: in particular QP4 sample has high tensile strength, good $R_{p0.2}/R_m$ ratio and elongation. About the last one, elongation is lower than QP5 sample, probably because of connection with the lower amount of retained austenite.

There are some analogies between QP2 and QP5 experimental results, it follows that the different quenching temperature and the little difference between the two partitioning temperatures don't have influenced the mechanical behaviour.

It's impossible to correlate the retained austenite fraction of all samples with mechanical behavior, but it was observed a correlation between mechanical characteristics and the presence of abundant "packets" (alternated platelets of lath martensite and austenite/ferrite/bainite). In this case, austenite is close to martensite (supersaturated solution of C), so especially it's enriched of Carbon as it's useful for Q&P effect, but X-Ray diffraction can't detect only these areas because it measure the total amount of austenite.

Overall, all mechanical properties of samples after 2, 4 and 5 cycles are acceptable (the only one analogies of treatment is intermediate soaking temperature). In particular, after cycle 4 it was obtained high tensile strength, similar to the value of QP3, without lacking in elongation and $R_{p0.2}/R_m$ ratio.