

ASPETTI METALLURGICI SULLE TECNICHE DI AFFINAMENTO DEL GRANO CRISTALLINO NEGLI ACCIAI

Stato dell'arte sui trattamenti Termo-meccanici TMP e sulla deformazione plastica severa SPD

M. El Mehtedi, M. Cabibbo

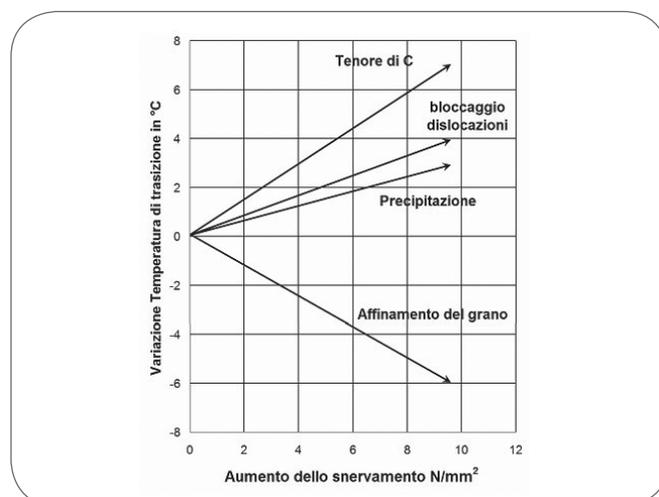
Gli acciai ferritici a grano ultrafine UFG sono degli acciai da costruzione per uso generale con basso contenuto di carbonio. Sono chiamati così perché la loro microstruttura è costituita da grani di dimensione inferiore a $3 \mu\text{m}$, di solito contengono anche piccole quantità di elementi microleganti come Nb, V e qualche volta il Ti; questi elementi giocano un ruolo importante sull'affinamento del grano. Comunque acciai che contengono tali elementi fanno parte di una sottocategoria degli acciai generali da costruzione denominata HSLA (High Strength Low Alloy) [1-2]. Il motivo dell'enorme importanza di questi acciai è dovuto al fatto che l'affinamento del grano ferritico è l'unico metodo di rafforzamento dei metalli che oltre ad aumentare la resistenza meccanica migliora allo stesso tempo la tenacità alle basse temperature [3].

PAROLE CHIAVE: acciaio, deformazioni plastiche, lav. plastiche caldo, trattamenti termo-meccanici, controllo processi

INTRODUZIONE

Come si può notare nella Fig. 1, la resistenza allo snervamento e la variazione della temperatura di transizione migliorano contemporaneamente soltanto con l'affinamento del grano. Con gli altri metodi si ha l'aumento della resistenza a scapito della tenacità.

Norman Petch nel periodo 1946-1948 insieme al suo collega Eric Hall è stato il primo dopo anni di prove a dimostrare sperimentalmente la relazione che intercorre fra dimensione del grano e la resistenza allo snervamento [4]. In realtà Petch all'inizio aveva trovato che il diametro medio del grano era inversamente proporzionale alla resistenza alle basse temperature e al clivaggio. Hall e Petch all'inizio degli anni 50 sono riusciti a descrivere questo comportamento in un'equazione detta appunto Relazione di Hall-Petch, è rimasta nella storia per la sua importanza ed è forse una delle equazioni più importanti nella scienza dei materiali [5].



▲
Fig. 1

Effetto dei diversi meccanismi di rafforzamento sulla temperatura di transizione duttile-fragile.
Effect of the strengthening mechanisms on the ductile-brittle transition temperature.

Mohamad El Mehtedi, Marcello Cabibbo

Dipartimento di Meccanica, Università Politecnica delle Marche
Via Breccie Bianche, I-60131 Ancona, Tel: +39 071 2204746
Fax: +39 071 2204801, e.mail: elmehtedi@univpm.it

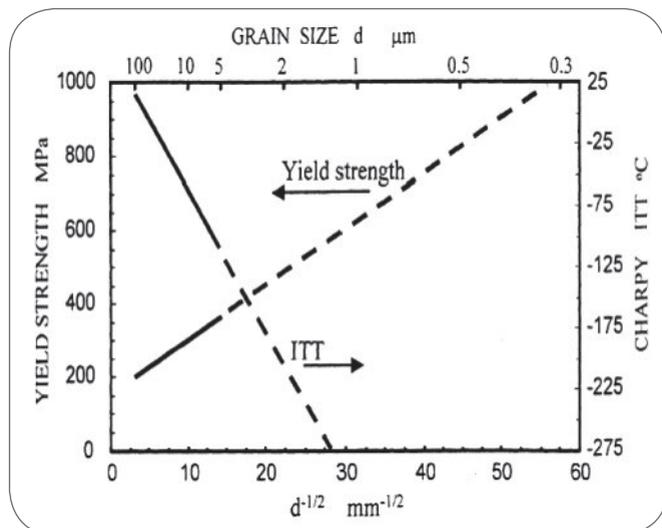


Fig. 2

Andamento della resistenza allo snervamento e della tenacità in funzione della dimensione del grano.
Yielding and fracture toughness as a function of the grain size.

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$$

dove

- σ_y è la resistenza allo snervamento in MPa
- σ_0 è la resistenza intrinseca o meglio la resistenza del reticolo al moto delle dislocazioni
- k_y è il coefficiente di Hall-Petch e rappresenta il rafforzamento dovuto ai confini di grano
- d è il diametro del grano

Questa equazione è stata estesa anche ad altre proprietà come la tensione di rottura per clivaggio σ_f (Cottrell-Petch):

$$\sigma_f = k_f d^{-1/2}$$

e alla temperatura di transizione duttile - fragile T.T.T.

$$T.T.T. = A - B \ln(d^{-1/2})$$

dove A e B sono delle costanti.

Per capire il potenziale dell'affinamento del grano, usando la relazione di Hall-Petch, una diminuzione del diametro medio del grano da 5 μm a 1 μm produce un incremento del punto di snervamento di 350 MPa come si può anche verificare dalla Fig. 2.

È facile quindi capire l'importanza della grandezza del grano sulle proprietà meccaniche e soprattutto su resistenza e tenacità. Poiché i grani ferritici nucleano ai bordi del grano austenitico di partenza, tanto più piccolo è il grano tanto più il grano finale sarà fine. Per contenere le dimensioni dei grani austenitici si aggiungono elementi microleganti e si eseguono particolari processi termomeccanici.

CENNI STORICI

Nella prima metà del secolo passato si progettava basandosi sul carico di rottura dando scarsa importanza alla tenacità e alla saldabilità, visto che il principale metodo di giunzione era la chio-

datura. Per innalzarne il carico di rottura questi dovevano avere elevati tenori di carbonio [3]. Negli anni 40 però con lo sviluppo della saldatura si è capito che si deve diminuire il tenore di C e per non perdere di resistenza si è aumentato il tenore di Mn anche se all'inizio non era noto il suo effetto benefico sulla tenacità. Le fratture fragili di strutture saldate (navi LIBERTY) hanno evidenziato l'importanza della tenacità, vale a dire, la necessità di una bassa temperatura di transizione duttile - fragile. Per far ciò si è ridotto ulteriormente il tenore di C e si è tenuto ancora elevato quello di Mn. Negli anni 50 si riconobbe l'importanza dell'affinamento del grano e del manganese sulla tenacità. All'inizio per affinare il grano si aggiungeva dell'alluminio e così il carico di snervamento aumentava di 80 MPa e la transizione avveniva a circa zero Celsius. Già negli anni 60-70 con l'aggiunta di elementi come Nb, V, Ti e con lo sviluppo dei processi termomeccanici si è arrivati ad avere grani ferritici con $d_0 = 3-5 \mu m$.

Con l'avvento della guerra fredda, si avverte negli Stati Uniti d'America il bisogno di trovare nuovi tipi di acciai che offrono elevata resistenza alla corrosione, buona tenacità e saldabilità [6]. I frutti di questa ricerca sono stati oggetto di un convegno effettuato nel 1969 i cui risultati sono stati pubblicati l'anno dopo [7]. È stato riportato che si possono ottenere grani ferritici con dimensioni inferiori ai 3 μm partendo da acciai a basso carbonio, acciai HSLA o acciai inossidabili duplex. Attraverso questi studi è stata chiarita l'importanza dell'affinamento del grano sulle proprietà meccaniche ma sono stati anche evidenziati dei problemi che il grano ultrafine porta. Questi erano l'alto rapporto di snervamento-rottura che superava il 90% e la diminuzione della duttilità. Notevole importanza sullo sviluppo degli UFG hanno svolto le ricerche negli anni 70 in Giappone per produrre acciai per tubi. L'industria dei tubi ha avuto in quei tempi un grandissimo incremento vista la richiesta sempre maggiore di energia e quindi la necessità di poter trasportare per esempio gas naturale da zone fredde (Siberia) nel resto del mondo [6-10]. Poiché le distanze da percorrere erano grandi e le condizioni ambientali difficili questi tubi dovevano avere bassa T.T.T. e resistenti agli agenti corrosivi insieme ad una buona saldabilità. È chiaro come attraverso lo sviluppo dei processi termomeccanici si è riuscito ad ottenere l'affinamento del grano e quindi il netto miglioramento delle proprietà meccaniche. Ultimamente si sono costruiti laminati piani di acciaio con microstruttura costituita da grani ferritici in superficie con $d=2 \mu m$ fino ad una profondità di 3-4 mm, che prendono il nome di surface ultrafine steels SUF [11]. Gli acciai SUF vengono fabbricati con un processo Termomeccanico che si basa sul rapido raffreddamento dopo laminazione controllata a basse temperature, in modo di avere elevato numero di siti di nucleazione che consentono di ottenere grani fini in superficie. Questi SUF steels vengono soprattutto impiegati nelle costruzioni navali, data l'elevata resistenza che essi hanno contro la propagazione di fratture fragili. L'importanza degli acciai con microstruttura ultrafine non si ferma soltanto nelle applicazioni sopra elencate. In Giappone è partito un progetto di tipo ecologico con l'obiettivo di ridurre del 6% le emissioni di anidride carbonica nel periodo 2008-2012 [12]. Per soddisfare quest'obiettivo, tutte le industrie automobilistiche dovevano progettare macchine più leggere che consumano meno e quindi sviluppano meno CO₂.

Oggi le industrie impiegano materiali come l'alluminio e il magnesio per abbassare il peso delle autovetture, facendo però aumentare allo stesso tempo il loro costo. Il fatto di dover comunque cedere ad un compromesso ha portato all'uso degli acciai ferritici ultrafini che se ottenuti da processi termomeccanici e senza l'aggiunta di elementi alliganti consentono di avere a disposizione un materiale più resistente e leggero a basso costo. Il

fatto di non usare materiali come il Nb e il V non solo abbassa il costo ma aumenta anche la capacità di questi acciai ad essere riciclati. L'istituto nazionale sulla ricerca dei materiali Giapponese ha messo in atto il progetto denominato "Ultra Steel STX-21" [13], che poneva come obiettivo portare la resistenza di snervamento da 400 MPa a 800 MPa attraverso l'affinamento del grano da 10 μm a 1 μm , partendo da un acciaio di composizione chimica normale e senza l'uso di microleganti. Attualmente sono riusciti ad ottenere con $d_{\alpha} = 0.77 \mu\text{m}$ una resistenza dell'ordine di 760 MPa. Per realizzare ciò, hanno effettuato una laminazione nella zona di non ricristallizzazione dell'austenite. La deformazione indotta dalla trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$ e la ricristallizzazione statica della ferrite hanno consentito di ottenere dei grani ferritici così piccoli, come fra l'altro si vedrà di seguito quando si parlerà dei vari processi in modo più dettagliato.

METODI DI AFFINAMENTO DEL GRANO

La necessità di ottenere degli acciai la cui microstruttura è costituita da grani ultrafini, ha fatto sì che si sviluppino nel mondo diversi processi di vario tipo, la maggior parte dei quali ha come base i processi termomeccanici [1,9,15,16]. Con processi termomeccanici di solito si intende una combinazione di laminazione controllata e raffreddamento controllato. Questi ci consentono di ottenere una dimensione del grano da 2 a 5 μm con conseguente miglioramento delle proprietà meccaniche. Questi processi permettono fra l'altro alle industrie di effettuare un risparmio energetico non indifferente attraverso la minimizzazione dei trattamenti termici dopo la deformazione, necessari nel caso dei processi di laminazione convenzionali, aumentando in tal senso anche la produttività. Negli ultimi anni, tecniche denominate "severe deformazioni plastiche" (Severe Plastic Deformation, SPD) sono emerse prepotentemente all'attenzione del mondo scientifico. Tali tecniche si basano sull'introduzione di altissime deformazioni plastiche effettuate a temperature relativamente basse. Questi processi però hanno due punti deboli: il primo è che hanno bisogno di macchine di formatura con grandi capacità di carico e degli stampi molto costosi. Il secondo punto è la bassissima produttività e la limitata quantità di materiali prodotti. Per questo non sono appropriati per applicazioni pratiche specialmente per materiali strutturali di grandi dimensioni. Di seguito, verranno trattati in maniera più dettagliata i seguenti processi:

1. Laminazione convenzionale (diametro medio $\sim 20 \mu\text{m}$)
2. Processi Termomeccanici TMP (diametro medio 3-7 μm)
3. Processi innovativi (diametro medio 1-3 μm)
4. Processi di severa deformazione plastica "SPD" (diametro medio $\leq 1 \mu\text{m}$)

Laminazione convenzionale

Intorno al 10% della produzione mondiale degli acciai si ottiene mediante laminazione convenzionale. È stato il primo meccanismo applicato in scala industriale. Il processo è basato sulla deformazione dei grani cristallini austenitici in modo che si creino molti siti di nucleazione nei confini del grano e bande di deformazione all'interno del grano. Questi siti permettono la formazione di un grano ferritico fine (20 μm) durante il raffreddamento. Richiede un tasso di laminazione elevato dell'ordine del 80% ed è applicato in un range di temperature (800-900°C) dove il grano austenitico non ricristallizza staticamente tra una passata e l'altra.

Processi Termo-meccanici TMP

La laminazione a caldo con il passare degli anni è diventata

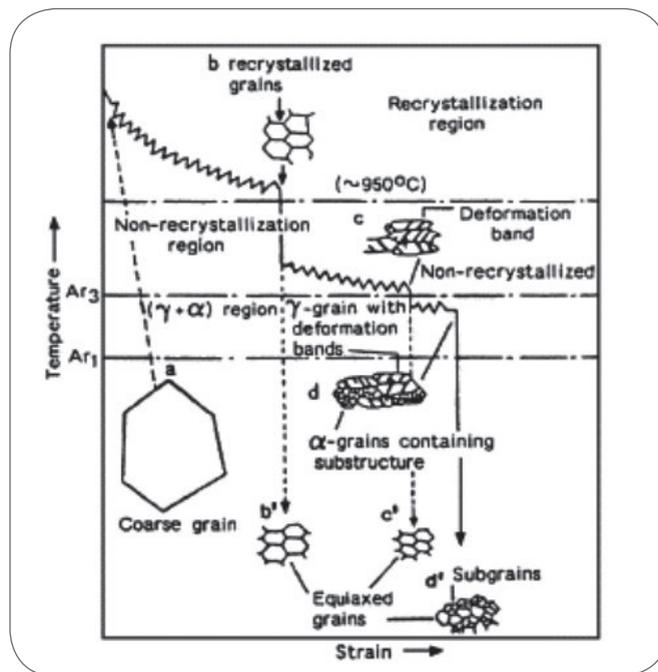


Fig. 3

I vari stadi della laminazione.

Different steps of rolling schedule.

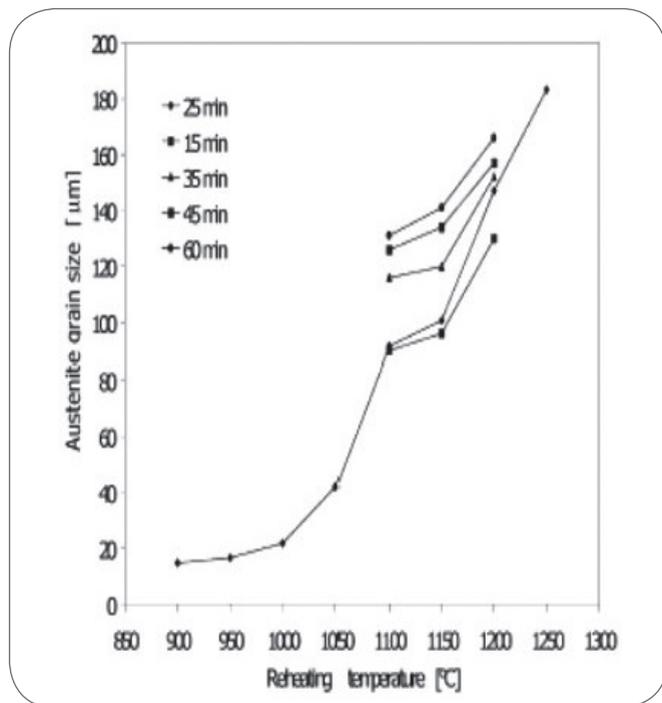
un'operazione sempre più controllata. Questo significa che nei vari stadi del processo sono sotto controllo diversi parametri come la temperatura, il tasso di laminazione e il raffreddamento ma soprattutto si ha sotto controllo la microstruttura che si sviluppa e quindi la dimensione del grano. Per questa ragione è chiamata laminazione controllata [17]. I processi termo-meccanici sono rappresentati dalla laminazione controllata insieme al raffreddamento controllato.

La laminazione controllata può essere con ricristallizzazione statica SRX oppure con ricristallizzazione dinamica DRX.

i. Laminazione controllata con ricristallizzazione statica: come è stato accennato, per ottenere un grano ferritico molto fine è necessario che la temperatura finale della laminazione sia bassa. Però, per alcune applicazioni le temperature non possono scendere al di sotto un certo limite e quindi è inevitabile, deformando ad alte temperature, far avvenire il fenomeno della ricristallizzazione statica durante il tempo che intercorre fra le passate. Questo porta alla formazione di nuovi grani con dimensione più grossolana (8-10 μm).

ii. Laminazione controllata con ricristallizzazione dinamica: Quando il tempo fra le passate è troppo breve, non si presenta il fenomeno della ricristallizzazione statica come anche non avviene la precipitazione dei carburi. In questo caso durante la deformazione avviene il fenomeno della ricristallizzazione dinamica che richiede però un elevato tasso di deformazione per passata. Nel caso della DRX i grani austenitici sono fini (10 μm) e consentono di ottenere grani ferritici con dimensione fra 5 μm e 3 μm . Quindi, il meccanismo della ricristallizzazione consente di ottenere dei grani nuovi indeformati e rappresenta uno dei metodi per l'affinamento del grano. A tale proposito, si cerca di avere grani austenitici i più fini possibili perché i grani ferritici nucleano ai loro bordi. Seguiamo passo per passo lo schema di laminazione riportato in Fig. 3 e cerchiamo di capire l'evoluzione microstrutturale durante tutte le fasi del processo.

Partendo da una struttura austenitica grossolana, nel pri-



▲
Fig. 4

Andamento del grano austenitico in funzione della temperatura di austenitizzazione.

The effect of the heating temperature on austenitic grain size.

mo stadio che va da 1200 a 950°C, avviene la ricristallizzazione statica dell'austenite nel tempo che intercorre tra le varie passate, i grani austenitici vengono affinati fino ad una dimensione di 20 μm. Scendendo con le temperature al di sotto della T_{nr} (temperatura di non ricristallizzazione statica) i grani austenitici rimangono allungati con presenza di sottostrutture all'interno del grano. Eseguendo la deformazione in questa zona la percentuale della nucleazione della ferrite ai confini del grano austenitico aumenta come anche all'interno dello stesso grano. La nucleazione intergranulare della ferrite è uno degli aspetti più importanti della laminazione controllata. È questa la differenza fra la laminazione controllata e quella semplice seguita da normalizzazione, perché nel secondo caso la nucleazione della ferrite avviene soltanto ai confini del grano e non al loro interno. Durante il raffreddamento i grani allungati "c" vengono trasformati in grani ferritici "c'". A temperature ancora più basse la deformazione avviene nella zona di coesistenza α+γ detta bifasica. Bande di deformazione continuano a formarsi ed inoltre la ferrite deformata produce della sottostruttura (punto d). Dopo la laminazione e durante il raffreddamento, i grani austenitici non ricristallizzati si trasformano in grani ferritici equiassici mentre la ferrite deformata si presenta con sottograni d'.

Dopo questi cenni sulla laminazione controllata, possiamo ritornare ai processi termomeccanici facendo prima un quadro riassuntivo sugli accorgimenti possibili che consentono di ottenere grani ferritici fini. La temperatura di riscaldamento del pezzo deve essere la più bassa possibile, compatibilmente con la dissoluzione degli elementi precipitati, tale da sopprimere l'ingrossamento del grano austenitico. La laminazione controllata deve portare ad un elevato

numero di siti di nucleazione e permettere l'introduzione delle bande di deformazione nel grano austenitico allungato. Il raffreddamento accelerato che segue la deformazione è applicato per poter aumentare la driving force per la trasformazione γ→α e per aumentare la densità di nuclei nell'austenite.

Attraverso i processi termomeccanici e seguendo queste regole si può arrivare ad ottenere una dimensione del grano ferritico di 2-5μm. Quindi l'obiettivo dei processi termomeccanici in acciai legati o non, è quello di ottenere delle ottime proprietà meccaniche attraverso il controllo della microstruttura finale. Sia le proprietà che la microstruttura dipendono fortemente dalla composizione chimica dell'acciaio, dai parametri di laminazione e dalle condizioni del raffreddamento. In seguito sarà esaminata l'influenza di questi parametri sulle diverse proprietà meccaniche per un acciaio che contiene 0.1% C, 0.036%Nb e 0.01% V insieme ad altri elementi [18].

- Effetto della temperatura di riscaldamento sul grano austenitico: la Fig. 4 mostra la dipendenza del grano austenitico dalla temperatura di riscaldamento [19]. Fra i 900 e 1000°C il grano ingrossa leggermente ma fra 1000 e 1250°C il grano aumenta bruscamente da 20 μm a 180 μm.

- Effetto del tasso di riduzione sulle proprietà e sul grano ferritico: Durante laminazione nella zona α + γ sia γ che α sono compressi. I grani γ sono allungati e i grani α trasformati diventano più fini. Questi grani ferritici sono anch'essi allungati durante la deformazione e diventano fini dopo la ricristallizzazione. L'aumento del tasso di laminazione ha un effetto benefico nel range di temperature 740-850°C. La resistenza aumenta notevolmente, la duttilità diminuisce, la tenacità migliora e il grano viene affinato.

- Effetto della temperatura finale di laminazione sulle proprietà e sul grano ferritico: La diminuzione della temperatura porta all'affinamento del grano ferritico. Ciò è dovuto alla deformazione dell'austenite sotto la temperatura di non ricristallizzazione T_{nr} e al successivo raffreddamento. Entrambi i processi portano all'incremento della nucleazione della fase ferritica. La resistenza allo snervamento e quella a rottura aumentano notevolmente con il diminuire della temperatura mentre l'allungamento diminuisce; la temperatura di transizione duttile - fragile, che rappresenta una misura della tenacità, diminuisce fino a 760°C per poi riprendere ad aumentare; l'affinamento del grano aumenta con l'abbassarsi della temperatura.

- Effetto della velocità di raffreddamento (°C/s) sulle proprietà e sul grano ferritico: laminazione controllata seguita da raffreddamento accelerato, portano ad un aumento della resistenza in termini di snervamento e rottura a scapito della tenacità che diminuisce; la grandezza del grano subisce un effetto benefico. Per velocità superiori di 25°C/s l'austenite non si trasforma più in ferrite ma si formano strutture diverse tipo la bainite o la martensite per velocità più elevate di raffreddamento.

PROCESSI INNOVATIVI

Nei punti precedenti sono stati esaminati i processi termomeccanici, sottolineando la loro importanza nella pratica industriale per lo sviluppo e la produzione di acciai ad alta qualità. Con l'attuale tecnologia però si è riuscito ad arrivare ad una dimensione del grano ferritico di 3-5μm. Questo significa che questi acciai hanno una resistenza allo snervamento circa 600-700 MPa e temperatura di transizio-

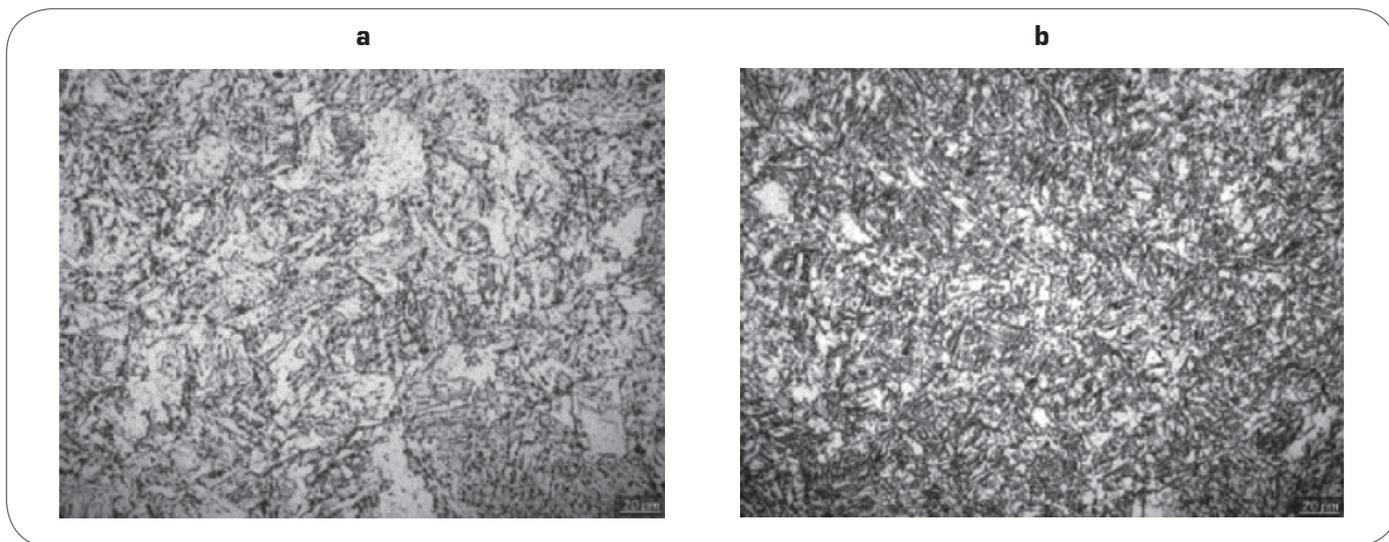


Fig. 5

(a) Microstruttura dopo laminazione convenzionale, (b) microstruttura dopo il processo di Leinonen.

(a) Microstructure after conventional rolling, (b) microstructure after Leinonen process.

ne duttile - fragile intorno a -40°C .

Per poter migliorare ulteriormente queste proprietà si sono sviluppati in tutto il mondo dei processi innovativi molti dei quali si basano su processi termomeccanici già applicabili nell'industria. Lo sviluppo di questi progetti è partito dopo la seconda metà degli anni 90 in molti paesi e soprattutto in Giappone ma anche in Cina, Corea del Sud, Australia e Finlandia.

Il principale obiettivo di questi progetti è quello di ottenere degli acciai con microstruttura costituita da grani ferritici di dimensione inferiore a $3\ \mu\text{m}$ in modo di assicurare contemporaneamente una resistenza di 800 MPa ed una temperatura di transizione duttile - fragile intorno a 150-200 K. I processi innovativi sono molteplici, in questa memoria tratteremo quelli che hanno avuto maggior impatto industriale.

Ultra-Artic o Super Artic Steel:

Un importante processo termomeccanico è stato realizzato dal Dr Jouko I. Leinonen [13,20] in Finlandia riuscendo ad ottenere dei grani ferritici con dimensione $2\ \mu\text{m}$. L'acciaio viene prima riscaldato fino ad una temperatura leggermente superiore alla A_{c3} in modo che avviene la completa austenizzazione. Il tempo di permanenza a questa temperatura ($850-920^{\circ}\text{C}$) deve essere tale da non permettere al grano austenitico di superare i $15\ \mu\text{m}$ e preferibilmente stare vicino ai $10\ \mu\text{m}$. Successivamente l'acciaio viene raffreddato sotto la zona di non ricristallizzazione T_{nr} , dove viene laminato a caldo e quindi i grani austenitici deformati ed allungati non ricristallizzano. La T_{nr} per la maggior parte degli acciai è intorno a 850°C e può essere determinata facilmente mediante prove interrotte di torsione. La laminazione controllata normalmente finisce a temperature superiori all' A_{r1} ($680-750^{\circ}\text{C}$). Il tasso di laminazione deve essere superiore al 15% con un effetto benefico sull'affinamento del grano. Dopo la laminazione controllata avviene il raffreddamento controllato fino a 500°C con una velocità che deve essere maggiore di 5°C/s in modo da garantire l'affinamento voluto ma non deve essere troppo elevata

onde evitare una microstruttura martensitica che come sappiamo è molto fragile.

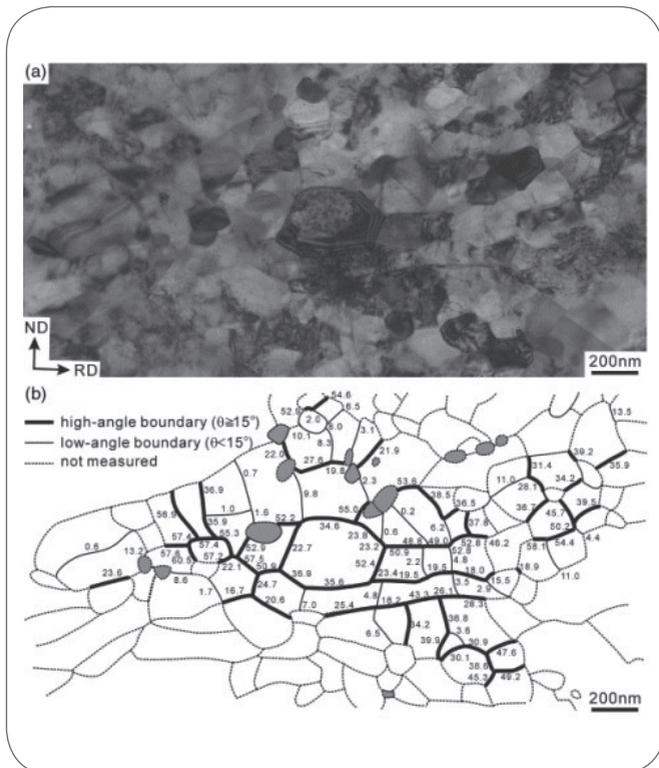
L'acciaio usato da Leinonen aveva una composizione chimica nominale (0.005% C, 2.5% Mn 0.1% Si). La relativa elevata quantità di manganese sembra produrre una struttura che contiene bainite (Fig. 5). È importante notare che una laminazione semplice avrebbe prodotto una dimensione del grano intorno ai $10\ \mu\text{m}$.

La resistenza a rottura passa da 660 MPa a 690 MPa, la resistenza allo snervamento aumenta di 100 MPa e l'allungamento uniforme del 40%. Il principale miglioramento ottenuto però è in termini di tenacità. L'energia assorbita nella prova Charpy a -85°C era 96 J che rappresenta una tenacità eccellente per un acciaio generale da costruzione. Per il fatto che questi acciai hanno una temperatura TTT così bassa vengono chiamati ULTRA-ARCTIC o SUPER-ARCTIC STEELS grazie al loro possibile uso per costruire linee di tubi per trasportare fluidi da zone artiche.

Super Metal Project:

Come è stato già riferito, in Giappone da qualche anno c'è gran fervore per riuscire finalmente a produrre degli acciai ultrafini. Per questa ragione nel 1997 è partito un maxi progetto di durata decennale che ricercatori Giapponesi portano avanti con l'aiuto del governo, dell'istituto nazionale di ricerca e delle industrie dell'acciaio. Il progetto è chiamato "Ferrous Super Metal Project" [21] che ha come obiettivo quello di raddoppiare la resistenza e la vita a fatica, diminuendo allo stesso tempo i costi dei materiali strutturali. In poche parole ottenere $\sigma = 800\ \text{MPa}$ con $d = 1\ \mu\text{m}$ partendo da $\sigma = 400\ \text{MPa}$ e $d = 10\ \mu\text{m}$. Attualmente sono arrivati ad ottenere $\sigma = 700\ \text{MPa}$ con $d = 1.2\ \mu\text{m}$.

E' stato osservato che una deformazione pesante sotto determinate condizioni è la chiave del successo di questo processo per le seguenti ragioni: si ha un grande aumento dei siti di nucleazione e della driving force per la ricristallizzazione. La trasformazione che rafforza i meccanismi diffusionali per la trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$ e per la ricristallizzazione dell'austenite si trova a temperature inferiori a



▲
Fig. 6

(a) Microstruttura dopo ricottura a 500°C, (b) Disorientazione dei confini di grano.
(a) Microstructure after annealing at 500°C, (b) Misorientation of the grain boundaries.

quelle usate in una laminazione convenzionale. Si ha inoltre un rafforzamento dei fenomeni dinamici come la trasformazione e la ricristallizzazione dinamica che prende luogo durante la deformazione con risultato di affinare la microstruttura.

L'acciaio utilizzato ha la seguente composizione chimica (0.1% C, 1.3% Mn, 0.005% Nb).

Grani molto fini (1.8 μm) si sono ottenuti nel campione il quale era sotto-raffreddato a 700°C e deformato con $\epsilon = 1.5$. Deformando a 800°C invece e senza sottoraffreddamento la dimensione media dei grani risulta 5 μm che corrisponde ad una dimensione classica ottenuta con i TMCP.

Studi effettuati al TEM hanno rilevato che la microstruttura è costituita da grani ferritici equiassici con bassa densità di dislocazioni, confini di grano ad alto angolo e con cementite precipitata ai bordi e questo ha suggerito che la trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$ è dovuta a fenomeni diffusionali. Questo significa che la forte deformazione rafforza la diffusione a lungo raggio del carbonio. Il ripristino dinamico e la formazione dei sottograni è il meccanismo di controllo della fase α durante la deformazione a caldo. È stato visto che l'elevata deformazione incrementa l'angolo fra i sottograni e la microstruttura risulta ricristallizzata. Inoltre la deformazione localizzata intorno ai precipitati di seconda fase funge come siti di nucleazione per nuovi grani ricristallizzati dinamicamente o staticamente. Concludendo si può dire che attraverso il processo visto si sono fatti i primi passi per ottenere una microstruttura ultrafine in un acciaio non legato ed in particolare per la fabbricazione di grosse barre con grano ferritico di 1 μm .

Queste barre sono caratterizzate da ottimo compromesso fra resistenza, allungamento e tenacità.

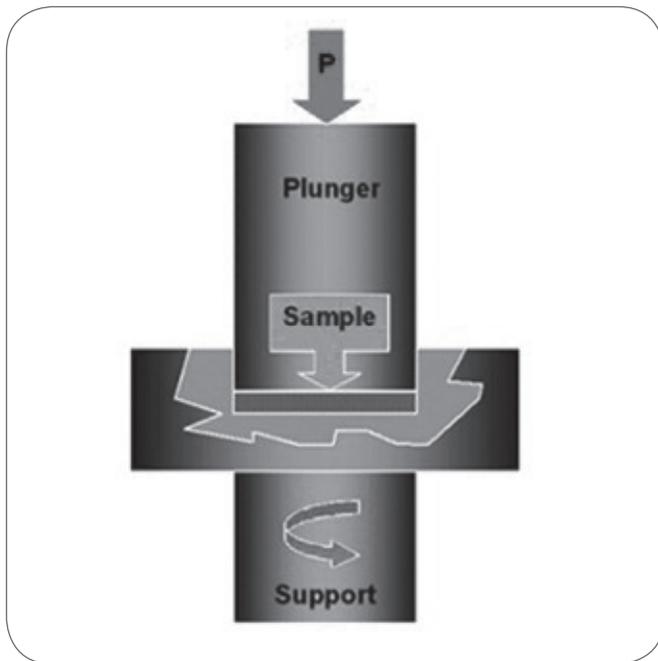
Acciai ferritici ultrafini partendo da una struttura martensitica

Questo progetto è stato realizzato all'università di Osaka in Giappone con il finanziamento delle organizzazioni NEDO (Industrial Technology Research Grant Program nel 2001 from New Energy and Industrial Technology Development Organization) e ISIJ (Iron and Steel Institute of Japan - 2001) [22-24]. Il processo realizzato si distingue per la sua semplicità e per il fatto di utilizzare un acciaio normale da costruzione senza far uso di elementi microleganti come Nb e V tenendo basso il costo dell'acciaio. L'acciaio utilizzato ha la seguente composizione chimica (0.13% C, 0.37% Mn, 0.01% Si). Le lamiere vengono austenizzate a 1000°C, segue un trattamento di tempra per ottenere una microstruttura martensitica. Poiché un acciaio a basso carbonio non legato presenta una durezza relativamente bassa, le condizioni di austenizzazione sono scelte in modo che i grani austenitici riescono a crescere abbastanza arrivando a $d_\gamma = 260 \mu\text{m}$. Dopo la tempra il pezzo con microstruttura martensitica viene laminato a freddo con tasso di riduzione del 50% che significa una deformazione equivalente $\epsilon = 0.8$. La laminazione avviene in tre passate attraverso due cilindri di diametro 310 mm e con l'uso di lubrificazione. Successivamente il laminato viene ricotto a temperature che vanno da 200 a 700°C. La microstruttura dopo la ricottura a 600°C è costituita da un insieme di grani ferritici ultrafini con $d = 0.18 \mu\text{m}$, carburi e blocchi di martensite.

Un'analisi più dettagliata al TEM è stata effettuata nella struttura a grana fine ottenuta dopo la ricottura a 500°C, si vedono dei grani ferritici ultrafini equiassici insieme a carburi fini (Fig. 6 (a)). Nella Fig. 6 (b), le zone di colore grigio, rappresentano i carburi. Come si può notare una gran parte dei confini che circolano i grani ultrafini sono ad alto angolo. L'acciaio temprato non ricotto presenta una notevole resistenza dell'ordine di 1.1 GPa con un allungamento uniforme però scendente. Con l'aumento della temperatura di ricottura, la resistenza diminuisce, a temperature tipo 550°C si abbia una resistenza di 710 MPa con 20% di allungamento totale.

Della prova Charpy, risulta che allo stato temprato, la temperatura di transizione duttile - fragile è di 123 K, dopo laminazione a freddo l'energia assorbita diminuisce, il campione ricotto con microstruttura ultrafine presenta un assorbimento di energia maggiore e la temperatura di transizione è inferiore a 100K. Cerchiamo di capire a questo punto il perché del fatto che partendo da una struttura martensitica, riusciamo ad ottenere dei grani ultrafini e di conseguenza delle ottime proprietà meccaniche. Uno dei promotori di questo progetto, il Dr. Tsuji, ha chiarito che il processo di formazione dei grani ultrafini nei materiali sottoposti ad elevata deformazione può essere caratterizzato dalla suddivisione dei grani durante la deformazione e dal fenomeno di ripristino che forma dei confini di grano intorno ai grani, che ha chiamato "in situ recrystallization" e ha supposto che sarà lo stesso meccanismo responsabile per la formazione dei micrograni ottenuti nel caso studiato.

Deformation Induced Ferrite Transformation (DIFT)
Nonostante una grande espansione dei processi per affina-



▲
Fig. 7

Rappresentazione schematica dell'attrezzatura HPT.

Layout of High Pressure Torsion process.

re il grano senza fare uso degli elementi leganti, esistono delle difficoltà scientifiche ed industriali da risolvere. Processi termomeccanici convenzionali inclusi anche quelli che operano la ricristallizzazione dinamica. Il ministero di scienza e tecnologia del governo Cinese ha finanziato un programma di ricerca chiamato "Fundamental research of new generation of steels" con l'obiettivo di investigare sulla possibilità di ottenere grani ferritici ultrafini con deformazione a caldo in più passate con tasso di riduzione accettabile in scala industriale [25-26]. Le prove sono state fatte in laboratorio e la simulazione della deformazione è effettuata con la compressione a caldo. I risultati hanno mostrato che con un attento controllo della deformazione, potenziata dalla trasformazione in combinazione con la ricristallizzazione dinamica, si possono ottenere dai grani ferritici con $d = 2-3 \mu\text{m}$. Si è visto che la trasformazione di fase ($\gamma \rightarrow \alpha$) avviene a temperature superiori a A_{33} a causa dell'aumento dell'energia libera di deformazione. L'attivazione della zona DIFT obbedisce al criterio del critical strain (ϵ_c) che è funzione della temperatura di deformazione; all'aumentare della temperatura aumenta la deformazione critica che attiva la trasformazione. Inoltre, l'intervallo di temperatura idoneo per l'attivazione della DIFT è molto ristretto ($A_{33} - A_{c3}$). Altri parametri importanti che influiscono sulla deformazione critica (ϵ_c) sono il tenore di carbonio, la dimensione del grano austenitico iniziale e la velocità di deformazione; l'aumento dei primi due produce un innalzamento della deformazione critica, invece ϵ_c diminuisce all'aumentare della velocità di deformazione. Riassumendo, i parametri più importanti per il controllo della DIFT sono: dimensione del grano austenitico iniziale, bassa temperatura di deformazione e alta velocità di deformazione. Alte deformazioni di taglio in superficie e basse temperature di deformazione sono i fattori principali per la formazione di strati di ferrite ultrafine. Infatti,

la microstruttura del laminato non è omogenea lungo tutto lo spessore. Nella regione vicino la superficie che si estende per 4 mm di profondità ci sono dei grani ferritici ultrafini con $d = 0.21-0.74 \mu\text{m}$.

PROCESSI DI SEVERA DEFORMAZIONE PLASTICA "SPD"

Negli ultimi anni, tecniche denominate "severe deformazioni plastiche" sono emerse prepotentemente all'attenzione del mondo scientifico. Tali tecniche si basano sull'introduzione di altissime deformazioni plastiche effettuate a temperature relativamente basse. Dimensione media del grano (con deformazioni SPD) è in genere al di sotto di $1 \mu\text{m}$, nei metalli puri può scendere fino a 150-300 nm; mentre nelle leghe si può arrivare anche al di sotto dei 100 nm. I materiali a grano ultrafine (es. leghe di alluminio) presentano inoltre duttilità superplastica a basse temperature. Le strutture complesse del processo SPD possono generare delle proprietà multifunzionali (soprattutto dal punto di vista magnetico). L'uso della severa deformazione plastica per affinare il grano è molto studiato vista la sua possibile applicabilità nella pratica industriale.

Esistono diversi tipi di processi per deformazione plastica:

- HPT High Pressure Torsion
- ARB Accumulative Roll Bonding
- ECAP Equal Channel Angular Pressing
- TE Twist Extrusion
- MDF Multi-Directional Forging
- CEC Cyclic Extrusion and Compression
- RCS Repetitive Corrugation and Straightening
- ... altri in fase di sviluppo

Questi processi però hanno due punti deboli: il primo è che hanno bisogno di macchine di formatura con grande capacità di carico e degli stampi molto costosi, il secondo punto è la bassissima produttività e la limitata quantità di materiali prodotti. Perciò non sono appropriati per applicazioni pratiche specialmente per materiali strutturali di grandi dimensioni.

HPT High Pressure Torsion

Questa tecnica si basa sull'applicazione di una rotazione ad un disco di materiale, sottoponendolo contemporaneamente ad una pressione idrostatica (fino a 2 GPa) come si vede nella Fig. 7. Al momento impiegata per dischi di piccole dimensioni, si cerca di estenderlo a dischi di grandi dimensioni. La microstruttura risulta già affinata dopo solo un giro completo dell'incudine ottenendo un grano di dimensione intorno a $0.1 \mu\text{m}$ ed una microstruttura costituita da confini ad alto angolo. Per far sì che la struttura sia omogenea è necessario che si completino più giri. Il vantaggio di questa tecnica è la possibilità di regolare la deformazione accumulata, la pressione applicata e la velocità di deformazione. Il grande svantaggio sta nel fatto che possiamo produrre soltanto pezzi di piccole dimensioni con diametro massimo di 20 mm e spessore di 2 mm.

ARB Accumulative Roll Bonding

Si usa un sistema di rullatura tradizionale. Si rulla un foglio metallico o una lamiera dimezzandone lo spessore, lo si taglia a metà, e le due metà si sovrappongono a formare un foglio dallo spessore originale, che viene di nuovo

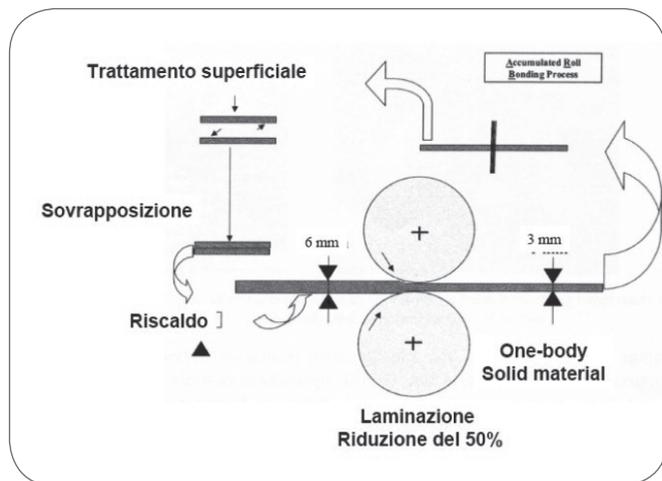


Fig. 8
Illustrazione schematica del processo ARB.
Schematic layout of ARB process.

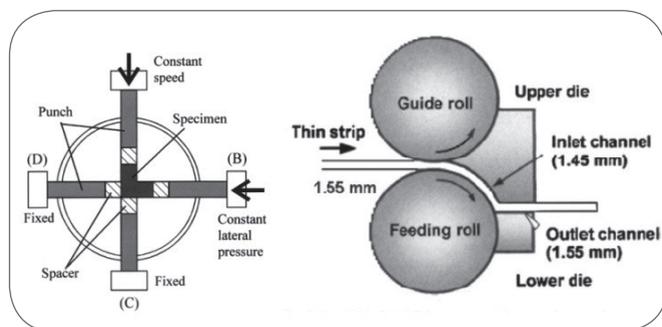


Fig. 9
Illustrazione schematica del processo ECAP continuo.
Schematic layout of continuous ECAP process.

processato (Fig. 8). La struttura ultrafine non è equiassica, ma risulta allungata nella direzione laterale alla rullatura. Nell'ARB la laminazione non è soltanto un processo di deformazione ma anche un processo di incollaggio metallurgico.

Concludendo, questo processo è molto promettente, il suo più grande vantaggio è l'elevata produttività e la sua adattabilità alla produzione di materiali di grosse dimensioni. Inoltre non richiede l'uso di particolari macchine tenendo così bassi i costi della produzione e permettendo la sua applicazione su scala industriale.

ECAP Equal Channel Angular Pressing

Il principio di funzionamento del metodo ECAP [27-28] è stato sviluppato per la prima volta più di venti anni fa, nell'Unione Sovietica di allora. Gli ultimi anni, vista la gran necessità di affinare il grano ferritico, molti ricercatori hanno ritoccato il processo proponendo diverse soluzioni migliorative. Comunque si può dire che è la tecnica SPD più sviluppata, si basa sulla deformazione di una billetta che viene sottoposta ad una pressatura ripetitiva che fa fluire il materiale in condotti con angoli differenti. Di solito vengono effettuati quattro passaggi attraverso lo stampo per un totale di deformazione effet-

tiva pari a 4. Nella prima si ha la formazione di sottogranì non equiassici, ma allungati in bande di deformazione che si delineano chiaramente, con confini che hanno basso angolo di disorientazione. Nella seconda passata le bande dei sottogranì cominciano a rompersi e la disorientazione comincia ad aumentare. Nella terza non esiste più nessuna traccia di questi e la microstruttura è costituita da grani equiassici con alcuni bordi ad alto angolo. Nell'ultima passata si ha nella maggior parte della struttura confini ad alto angolo con dimensione media del grano intorno ad un micron. Il successivo trattamento è una ricottura condotta a 480°C per tempi che variano da 1 a 72 ore. Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, l'acciaio dopo ECAP presenta un elevato snervamento circa 1000MPa ma l'allungamento crolla fino al 10%, dopo una ricottura di 24 ore la resistenza allo snervamento scende a 700MPa e rimane stabile con l'aumentare del tempo di trattamento, invece la duttilità continua a crescere fino a raggiungere valori in termini di allungamento del 20%. Concludendo, si può affermare che attraverso il processo ECAP, si riesce ad ottenere in un acciaio a basso carbonio dei grani ultrafini. Sotto determinate condizioni di ricottura (500°C, 72 h) il cambiamento microstrutturale è dominato dal fenomeno del ripristino. Al momento si stanno sviluppando processi ECAP continui (ECAE - equalized Channel angular Extrusion, ed ECAP - conform) Fig. 9.

Il principale vantaggio dell'ECAP è la sua capacità di sottoporre il pezzo a pressioni elevatissime, affinando così il grano, mantenendo la geometria iniziale del pezzo. In ogni ciclo di pressione è possibile scegliere fra tre diverse modalità di avanzamento del processo chiamati route A, B, C dove il campione viene ruotato di 0°, 90°, 180° rispettivamente lungo l'asse longitudinale.

TE Twist Extrusion

Un processo nato nel 2004, combina un'estrusione ed una torsione del pezzo lavorato Fig. 10 (a). Si possono ottenere billette di varie sezioni, tranne circolari. La microstruttura si ottiene in modo non omogeneo: maggiore è la distanza dal centro, maggiore è la deformazione subita e più fine è la microstruttura.

MDF multi-directional forging

Questa tecnica consiste in una serie di trasformazioni di forgiatura con cambio di assi di applicazione del carico Fig.10 (b). La struttura finale è meno omogenea di quelle precedenti, ma si può usare per materiali più fragili, dal momento che le deformazioni applicate sono minori.

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

L'affinamento dei grani con metodi termo-meccanici apre nuovi campi di applicazioni ai materiali metallici a grani ultrafini per le elevate prestazioni che essi possono offrire. Molte proprietà sono in fase di assestamento e richiedendo approfondimenti sulla natura del confine di grano. Gli sviluppi industriali, pur promettenti, sono condizionati dal trasferimento delle tecniche di laboratorio alle linee di produzione. Acciai a grano ultrafine (1-3 μm) sono stati prodotti da varie tecniche di affinamento del grano (advanced thermomechanical process, severe plastic deformation, asymmetric rolling) e per diverse composizioni chimiche. Inoltre l'affinamento del grano migliora la resistenza meccanica, la tenacità e diminuisce la temperatura di transizione duttile - fragile. I materiali metallici in generale e gli acciai in particolare a grano ultrafine

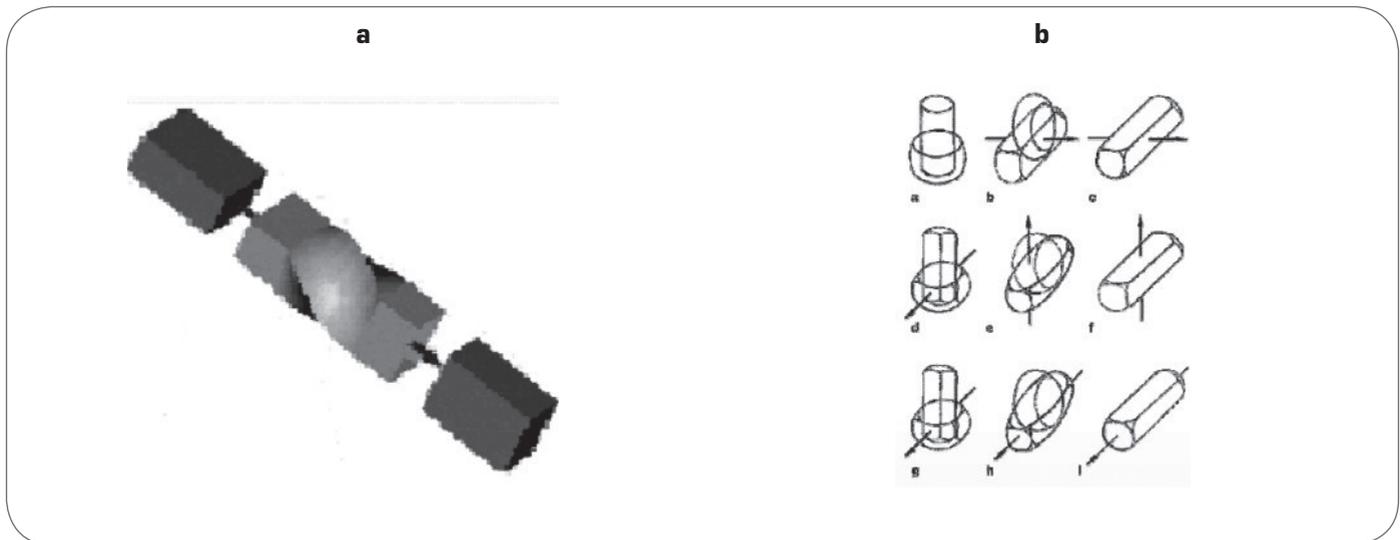


Fig. 10

Illustrazione dei processi TE (a) e MDF (b).

Schematic layouts of TE (a) and MDF (b).

potrebbero permettere la realizzazione di componenti di sicurezza con prestazioni maggiori (soprattutto in termini di fatica), si potrebbero inoltre evitare i trattamenti termici e meccanici successivi per l'incremento delle prestazioni meccaniche; in alcuni acciai non sarebbero più necessari alliganti costosi per il raggiungimento di certe prestazioni, migliorando così il grado di riciclabilità. Per quanto concerne i processi SPD, sia l'ARB che l'ECAP riescono a produrre acciai a grano ultrafine sub-micrometrico. Tali tecniche però sono ancora applicate in fase di laboratorio. Alcuni aspetti negativi che accumulano i processi trattati sono la diminuzione della duttilità, l'aumento dei costi di produzione a causa delle basse temperature di deformazione, la non ripetitività delle proprietà meccaniche ed infine la non omogeneità della struttura tra superficie e cuore per alcuni di essi.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano il Prof. Maurizio Vedani e l'AIM per l'invito a presentare questa memoria in occasione della giornata di studio "Gli acciai a grano ultrafine".

BIBLIOGRAFIA

- 1) G. Tither, HSLA Steels: Processing, properties and Applications (1992) pp. 61-78
- 2) A.M. Sage, HSLA Steels: Processing, properties and Applications. (1992) pp. 51-60
- 3) A. Cigada "Struttura e proprietà dei materiali metallici" pp. 409 Casa editrice Città Studi.
- 4) R.W.Armostrong, Mat.Res.Soc.Symp.Proc. Vol. 362 (1995), pp. 3-17.
- 5) J.W.Morris, Jr., "The influence of grain size on the mechanical properties of Steel", pp. 34-41
- 6) C. Ouchi, ISIJ International Vol 41 (2001) No 6 pp. 542 - 553.
- 7) ASM SPECIALITY HANDBOOK "Carbon and Alloy Steel", pp. 358-36
- 8) H.G.Hillenbrand, M.Graf. "Development and production of high strength pipeline steels", Niobium (2001).Orlando,USA, pp. 1-28.
- 9) H.Tamehino, R.Habu, N.Yamada, T.Matsuda, et.al. Accelerated Cooling of Steel. pp. 401-413.
- 10) M.C. Zhao, K. Yang, Y. Shan. Materials Science and Engineering A335 (2002) pp 14-20.
- 11) T.Hasegawa, T.ISHIKAWA, R.Mabuchi. ISIJ International, Vol. 39 (1999) No 5.
- 12) T.Senuma. ISIJ International Vol 41 (2001) No 6 pp. 520-532.
- 13) J.I.Leinonen, Advanced Materials and Process (USA) Vol. 156 (1999) pp. H29 - H30.
- 14) M.Niikura, M.Fusjioka, Y.Adochi, A.Matsakura, T.Yokoto, Y.Shiroto, Y. Hagivvara. J. of Mat. Processing Technology, Vol. 117 (2001) pp. 341-346.
- 15) F.J. Humphreys, P.B.Pragnell, R. Priestner. Current opinion in Solid State and Materials Science 5 (2001), pp. 15-21
- 16) K.Okamoto, A.Yoshie, H.Nakao. Physical metal. of direct quenched steels, (1993) pp. 339-402.
- 17) J.Zrník, T.Krackaj, A.Prongpaybul, J.Vilk, P.Strischaronchai, V.Vrehovinsky. Mat. Science and Engineering A 319-321 (2001) pp. 321-325.
- 18) A.Bakaloglu. Materials Letters Vol. 56 Issue 3, October (2002) pp. 200-209.
- 19) J.Zrník, T.Krackaj, D.Sripinpoach, P.Srinharoencha. Journal of Materials Processing Technology 8 (2002), pp. 1-7.
- 20) J.I.Leinonen. Advanced Materials and Process. November (2001) pp. 301.
- 21) M.Niikura, M.Fujioka, Y.Adachi, A.Matsukura, T.Yokoza, Y.Shirota, J. of Mat. Proc. Tech. 117 (2001) pp. 341-346.
- 22) R.Uezi, N.Tjuji, Y.Minamino, Y.Koizumi, Y.Saito. Ultrafine Grained materials 2 (2002) pp. 399-408.
- 23) R.Uezi, N.Tjuji, Y.Minamino, Y.Saito. Scripta Materiala 46 (2002) pp. 305-310.
- 24) R.Uezi, N.Tjuji, Y.Minamino, Y.Koizumi. Acta Materiala 50 (2002) pp. 4172-4189.
- 25) Z.Q.Sun, W.Y.Yang, J.J.Qi, A.M.Hu. Mat. Sci. and Eng. A334 (2002) pp. 201-206.
- 26) Z.Q.Sun, W.Y.Yang, A.M.Hu, P.Yang. Acta Metallurgica Sinica 14 (2) (2001) pp. 171-178.
- 27) H.S.Kim, M.H.Seo, S.I.Hong. J. of Mat. Proc. Tech. 113 (2001) pp. 622-626.
- 28) J.Kim, I.Kim, D.H.Shin. Scripta Materiala 45 (2001) pp. 421-426.

ABSTRACT

**METALLURGICAL ASPECTS AND GRAIN REFINEMENT
TECHNIQUES OF STEELS
STATE OF ART OF THERMOMECHANICAL
PROCESSING TMP AND SEVERE PLASTIC
DEFORMATION SPD**

Keywords: steel, plastic deformation, thermomechanical processes, severe plastic deformation, ultrafine grains

In the last years, ultrafine grained materials have attracted considerable research interest because they tend to possess high strength without sacrificing toughness and ductility. The role of grain size refinement in improving both strength and toughness is well known. The development of ultrafine grained steels through thermomechanical processing and severe plastic deformation is being considered by many researcher groups around the world. It is possible to refine the grain size through control of the transformation reaction or through recrystallization processing. The various processes currently being researched are reviewed and summarised. It appears that it is relatively easy to form a uniformly fine structure through strain-induced transformation, although how to implement this industrially is still an issue. The success of TMP in achieving suitable final ferrite grain refinement depends upon two effects: (i) obtaining the proper austenite conditioning during hot rolling, which implies having the correct microstructure and composition in the austenite at the point of transformation; and (ii) using the optimum post-rolling cooling path. The earliest forms of TMP involved controlled rolling where coarse-grained austenite was pancaked by rolling below the non static recrystallization temperature T_{nr} . The controlled recrystallization processes, both dynamic and static, can also be used to either refine the austenite prior transformation or to refine transformed ferrite. A controlled rolling and accelerated cooling have a strong role

in grain refinement. In microalloyed steels it is now common to have ferrite grain sizes after TMP of approximately 5 μm compared with conventional values of 20 μm for a low C steel rolled without control over the processing conditions. The effects of the different parameters such as rolling temperature, reduction per pass, finishing temperature and cooling rate were also treated. Advanced Thermomechanical processes were also illustrated, these new processes lead to have very fine ferrite grains about 3 μm and in some process even less than 1 μm . It has been shown that the ductility decreases dramatically when grain size is below 1 μm . The optimum compromising between yielding, toughness and ductility is reached for ferrite grain size around 2-3 μm . It has been already well known also that severe plastic deformation (SPD) of metallic materials is capable of producing ultrafine grained (UFG) materials with submicrometer or nanometer grain size. Many techniques were illustrated. Since ECAP was introduced in the literature as an innovative technology of manufacturing bulk UFG metallic materials, many research groups worldwide have devoted effort to discover not only the processing characteristics but also the microstructural and mechanical characteristics of ultrafined materials. Early investigations using ECAP processing were very often focused on pure aluminium and copper or their alloys. Very recently, significant interest has shifted to the use of ECAP in processing of UFG low carbon steels. This interest has been motivated in part by the fact that UFG low carbon steels can be used in many applications as structural materials and in part by ECAP capability to improve the strength of steels without a need to change their chemical composition. It was observed that the ultimate tensile strength (UTS) increased with increased number of passes. On the other hand, the number of research works on SPD of commercial medium carbon steels is still limited and at laboratory scale, probably because systematic SPD processing in industrial production is relatively difficult in steels with higher flow stresses and low productivity.