Acciai

brought to you by 1

# FABBRICAZIONE E RAFFREDDAMENTO DEL LINGOTTO A87 IN ACCIAIO F22+V

## S. Adinolfi, M. Illuminati, L. Langellotto, L. Lepore

Il lingotto A87 in acciaio F22V è tra tutti i lingotti prodotti da ABS, quello che viene utilizzato per la realizzazione di grossi reattori per il campo petrolchimico. Date le dimensioni e la particolare composizione chimica che lo caratterizza, la produzione del lingotto A87 risulta particolarmente delicata. Infatti, gli acciai utilizzati nella produzione di reattori in campo petrolchimico devono essere in grado di sopportare carichi elevati in difficili condizioni operative, ambienti corrosivi ad alte temperature. Quindi, vanno tenuti sotto controllo tutti gli elementi della chimica che possono produrre iinfragilimenti del materiale ad alta temperatura, motivo per il quale vanno tenuti sotto controllo il J e l'X factor. Inoltre, data la mole del lingotto, risulta molto importante controllare sia il tenore di idrogeno nella chimica dell'acciaio, per evitare i difetti per fiocchi, che gli elementi che hanno maggiore tendenza alla segregazione per tenere quanto più possibile omogenea la composizione chimica tra le varie parti del lingotto.

In questo articolo vengono descritte le principali problematiche connesse al raffreddamento del lingotto in cassone coibentato e viene presentato lo studio compiuto in collaborazione con il C. S. M. atto ad ridurre tali problematiche. Il processo di raffreddamento dei lingotti è caratterizzato dall'interazione non lineare tra il campo termico e meccanico, con l'ulteriore complicazione dovuta alla presenza della trasformazione di fase allo stato solido da austenite a ferrite e alla formazione di componenti microstrutturali, come perlite, bainite o martensite. Le proprietà finali del materiale, la distribuzione di tensioni residue e quindi l'insorgere di cricche sono fortemente dipendenti dalle reciproche interazioni tra questi aspetti.

PAROLE CHIAVE: fonderia forgiatura, acciaio, trasformazione di fase, difettologia.

#### INTRODUZIONE

I modelli convenzionali di materiale, disponibili nei più comuni codici di calcolo commerciali non lineari ad elementi finiti, possono tener conto, per lo studio di tali fenomeni, solo della dipendenza dalla temperatura delle usuali grandezze termiche e meccaniche. Per superare queste limitazioni negli ultimi anni diversi autori hanno proposto versioni di codici modificate, specializzando i modelli di materiale ed introducendo, a livello più o meno completo, gli effetti delle trasformazioni metallurgiche. Questa filosofia ha condotto allo sviluppo di codici altamente specializzati, che richiedono una notevole preparazione da parte dell'utente e un impegno di risorse dedicate. Nell'approccio che si presenta in questo lavoro invece, si è preferito seguire la strada di inserire un modello di

> Stefano Adinolfi, Marcello Illuminati Acciaierie Bertoli Safau Luigi Langellotto, Lorenzo Lepore Centro Sviluppo Materiali S.p.A.

interazione termomeccanica e metallurgica all'interno di un codice commerciale, il MARC, ampiamente validato e diffuso in ambito scientifico. L'inserimento del modello non altera la normale gestione del codice, risultando trasparente all'utente, e consente di sfruttare tutte le potenzialità del codice stesso, in termini di flessibilità e multidisciplinarietà [1].

- Analisi chimiche;
- Idrogeno ed azoto;
- Segregazione;
- Raffreddamento lingotto.

#### ANALISI CHIMICA

La marca acciaio oggetto di questo studio presenta alcune tipicità e criticità per quanto concerne l'analisi chimica finale ed il suo ottenimento in un'acciaieria elettrica come ABS.

Due importanti parametri da tenere in considerazione per l'analisi finale di questo prodotto sono il J e l'X factor.

$$Jfactor = [(Mn + Si) \cdot (P + Sn)] \cdot 10^{4}$$
$$Xfactor = \frac{(10P + 5Sb + 4Sn + As)}{100}$$

la metallurgia italiana >> giugno 200825



Fig.

**Dimensioni lingotto A87 ABS.** ABS ingot A87 dimensions.

Questi sono direttamente correlati alla maggiore o minore suscettibilità alla fragilità al rinvenimento.

Principali applicazioni di questo materiale sono come pressure vessels nel campo petrolifero. Il materiale è pertanto esposto ad elevate temperature per periodi prolungati. Siamo quindi a rischio del verificarsi del fenomeno dell'infragilimento per rinvenimento.

## DEFINIZIONE DI FRAGILITÀ AL RINVENIMENTO

Gli elementi di lega monitorati attraverso lo J e l'X factor a temperature "elevate" migrano a bordo grano riducendo la tenacità del materiale e, di conseguenza, incrementandone la fragilità. Molte specifiche richiedono J factor≤150, ma alcune anche ≤120. Per l'X factor, invece, si richiedono valori inferiori a 15. L'X factor è stato introdotto per valutare la resistenza all'infragilimento al rinvenimento del metallo di saldatura tenendo conto anche P, Sb e As.

Per rimanere entro i limiti della maggior parte delle specifiche, di fondamentale importanza è il controllo di elementi come il P, lo Sn, lo Sb, l'As. Nell'ambito della produzione al forno elettrico, il fosforo è controllabile esclusivamente durante la fase d'affinazione mediante una spinta ossidazione ed a temperature relativamente basse prima dello spillaggio in siviera.



Fig. 2

**Fiocco da idrogeno su barra laminata.** Hydrogen flake in hot rolled bar.

Il tenore di Sn, Sb e As invece sono un'eredità della carica rottame e rimangono assolutamente invariati dalla fusione della materia prima fino al prodotto finito. Rimane perciò di fondamentale importanza il controllo della carica in EAF. Anche Mn e Si influenzano il valore del J factor. Questi due elementi però, a differenza di P, Sn, As e Sb, sono facilmente controllabili durante l'affinazione dell'acciaio in siviera.

## **IDROGENO ED AZOTO**

L'idrogeno fra i gas, è il più pericoloso e proprio ad esso è attribuito il grave difetto dei "fiocchi" (Fig. 2). Esso diviene pericoloso se il suo contenuto nell'acciaio supera determinati limiti che però dipendono da molti fattori quali, il tipo d'acciaio, la quantità delle impurezze, la loro distribuzione, l'intensità delle segregazioni e la velocità di raffreddamento durante i cicli termici di fucinatura e trattamento termico. I provvedimenti principali per ridurre il tenore d'idrogeno e per evitare i difetti di cui esso è causa, sono:

1. Riduzione delle fonti apportatrici d'idrogeno proteggendo il rottame dalla ruggine, essiccando tutto il materiale che deve essere aggiunto in forno, nonché tutti i materiali che vengono a contatto con l'acciaio durante la colata. Difatti l'umidità si dissocia al contatto con l'acciaio liquido e consente all'idrogeno di essere assorbito nel bagno.

2. Condotta particolarmente attiva della fase di decarburazione in modo da rimuovere l'idrogeno dal bagno ad opera di una maggiore concentrazione dell'ossido di carbonio. Aumentando la pressione parziale dell'ossido di carbonio, diminuisce quella dell'idrogeno e di conseguenza anche la sua solubilità.

3. Il processo di degasaggio, elimina o riduce gli inconvenienti sopra citati. Permette perciò di realizzare notevoli economie e, più che altro, dà garanzia di sicurezza di ottenere un prodotto di ottima qualità. L'idea, già brevettata in Inghilterra alla fine del secolo scorso, si basa sul concetto della diminuzione della solubilità dell'idrogeno nell'acciaio al diminuire della pressione parziale del gas presente



Fig. 3

Solubilità dell'azoto in ferro puro alla pressione parziale di 1 atmosfera. Nitrogen solubility in iron.

nell'atmosfera. Creando perciò dei vuoti spinti, si ottiene una rapida diffusione del gas che viene peraltro asportato man mano che esso si sviluppa. Il degasaggio statico sottovuoto utilizza gas inerte per il lavaggio e l'agitazione del bagno e rappresenta un procedimento semplice ed economico.

Utilizzando scorie basiche e con l'aiuto di gas inerte si possono realizzare delle reazioni specifiche. Il lavaggio con gas produce un rimescolamento vorticoso e quindi delle grandi superfici di reazione fra scoria, bagno ed atmosfera di vuoto. Si ottiene in questo modo una ripartizione più omogenea, un'eliminazione più efficace delle inclusioni ed una migliore eliminazione dell'idrogeno, azoto ed eventuale ossigeno. Un buon processo di degasaggio permette una riduzione dei contenuti d'idrogeno dell'ordine di grandezza del 60% del contenuto iniziale, riduzioni che sono sufficienti a garantire prodotti sani e di buona qualità.

Tutti gli acciai contengono azoto. Gli acciai prodotti con forno elettrico possono arrivare a concentrazioni d'azoto pari allo 0,006-0,021%. L'azoto può essere trasportato dalle materie prime come ad esempio il coke, entrare nell'acciaio come impurezza o introdotto come elemento di lega, o può essere assorbito semplicemente dall'aria. In linea generale è un elemento che provoca infragilimento e invecchiamento per tensioni, quest'ultimo effetto è particolarmente deleterio nelle operazioni di deformazioni a freddo. Comunque l'elemento produce un marcato rafforzamento dell'acciaio, fenomeno accentuato in molti acciai e leghe indurenti per precipitazione.

È da sottolineare la brusca diminuzione di solubilità dell'azoto nel ferro in corrispondenza della solidificazione (da 0,045% a 0,013%, da 450 a 130ppm, fig. 3), quindi in effetti il ferro liquido saturo dovrebbe espellere durante la solidificazione circa 12 volte il proprio volume di azoto gassoso e questo sviluppo di gas può causare dannose soffiature nei lingotti o nei getti. Fortunatamente, il contenuto d'azoto negli acciai liquidi calmati è al di sotto del valore di saturazione nel ferro solido che si forma nella solidificazione, e pertanto la difettosità dei lingotti causata dall'azoto è molto meno grave.

Il sistema ferro-azoto è simile a quello ferro-carbonio; l'azoto ed il ferro si combinano e formano una serie di soluzioni solide e composti, quindi l'elemento non esiste nell'acciaio solamente come azoto libero, ma anche come nitruro di ferro stabile. Si formano nitruri anche con un certo numero di altri elementi, quali cromo, alluminio, titanio, vanadio, niobio e boro. Combinato con l'alluminio è molto efficace negli acciai forgiati e laminati poiché i nitruri d'alluminio che si formano a bordo grano sono sufficienti a produrne un affinamento tale da tenacizzare la struttura della lega.

## SEGREGAZIONE

I diversi elementi chimici in soluzione nell'acciaio presentano ciascuno una propria tendenza caratteristica alla segregazione. Questa tendenza è particolarmente spiccata per lo zolfo ed il carbonio; data anche la notevole importanza di tali elementi nel determinare proprietà e caratteristiche dell'acciaio, la maggior parte degli studi e dei controlli sulla segregazione sono relativi a questi elementi. L'entità della segregazione dipende da numerosi fattori.

Principali fra questi sono le dimensioni del lingotto: la segregazione risulta crescente al crescere delle dimensioni e del peso dei lingotti, come si può vedere dalla tab. 1 per gli elementi Carbonio e Zolfo ricavate da passate esperienze ABS. Le segregazioni interne in un lingotto non sono di solito tali

Peso lingotto	Carbonio (C)		Zolfo (S)	
[ton.]	(+)	(-)	(+)	(-)
3	15	10	23	18
5	20	13	30	22
10	28	20	42	32
30	33	23	52	39
50	37	26	57	42

#### ▲ Tab. 1

Segregazione percentuale massima in funzione del peso del lingotto: segregazione positiva (+) e negativa (-) per carbonio e zolfo.

Maximum segregation percentage of the ingot: positive segregation (+) and negative (-) for C and S.

da portare inconvenienti nella successiva lavorazione o da squalificare il prodotto ottenuto.

Ciò purché la zona segregata non venga portata in superficie. Si noterà allora una maggiore difficoltà nella lavorazione dell'utensile a causa della maggior durezza incontrata, mentre le segregazioni portate in superficie possono costituire altrettanti inneschi di rottura sotto sollecitazioni (ad es. trattamenti termici) di gran lunga inferiori a quelle sopportabili da quel dato tipo di acciaio.

## **RAFFREDDAMENTO DEL LINGOTTO**

Il processo di raffreddamento dei lingotti è caratterizzato dall'interazione non lineare tra il campo termico e meccanico, con l'ulteriore complicazione dovuta alla presenza della trasformazione di fase allo stato solido da austenite a ferrite e alla formazione di componenti microstrutturali, come perlite, bainite o martensite. Le proprietà finali del materiale, la distribuzione di tensioni residue e quindi l'insorgere di cricche sono fortemente dipendenti dalle reciproche interazioni tra questi aspetti.

I modelli convenzionali di materiale, disponibili nei più comuni codici di calcolo commerciali non lineari ad elementi finiti, possono tener conto, per lo studio di tali fenomeni, solo della dipendenza dalla temperatura delle usuali grandezze termiche e meccaniche. Nell'approccio che si presenta si è preferito seguire la strada di inserire un modello di interazione termomeccanica e metallurgica all'interno di un codice commerciale, il MARC, ampiamente validato e diffuso in ambito scientifico. L'inserimento del modello non altera la normale gestione del codice, risultando trasparente all'utente, e consente di sfruttare tutte le potenzialità del codice stesso, in termini di flessibilità e multidisciplinarietà [1].

## DESCRIZIONE MATEMATICA E EQUAZIONI COSTITUTIVE

Il programma general purpose agli elementi MARC prevede la risoluzione dell'equazione termica (1) e di quella meccanica (2) attraverso due passi successivi:

(1) 
$$\frac{\lambda(T)}{c(T) \ \delta(T)} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \dot{q} + W = \frac{\partial T}{\partial t}$$

## (2) $M \quad \vec{u} + D(T) \quad \vec{u} + K(T) \quad u = f$

Date le condizioni iniziali, in termini di temperatura e vincoli meccanici, e le condizioni al contorno, di tipo meccanico e di scambio termico, la soluzione dell'equazione termica non lineare costituisce l'"input" al successivo passo meccanico, essendo possibile considerare, oltre a quelle termiche, anche le caratteristiche meccaniche del materiale come funzioni della temperatura. Nell'ambito di quest'analisi termoaccoppiata, svolta secondo le opzioni standard del codice MARC, s'inserisce il modello metallurgico [1]. Questo introduce, accanto a quello termico e a quello meccanico, un terzo campo di fenomeni, fondamentale per la simulazione dell'evoluzione termica dei lingotti, il campo delle trasformazioni di fase allo stato solido, per le quali valuta, noto il diagramma TTT del materiale, gli effetti del trattamento termico sulla loro evoluzione nel tempo, per ogni punto della geometria. Oltre, dunque, alla modellazione, prevista dal codice standard, della dipendenza delle caratteristiche meccaniche e termiche del materiale dalla temperatura, è stata considerata la dipendenza di dette caratteristiche dalla microstruttura e dallo svolgimento vero e proprio delle trasformazioni di fase. Al di fuori degli intervalli di trasformazione, valutati dal diagramma TTT le grandezze meccaniche e termiche sono espresse come media delle analoghe grandezze relative alle singole fasi, pesata per mezzo della frazione in volume delle fasi stesse [2, 3]. Durante le trasformazioni, invece, sono stati introdotti semplici modelli dei fenomeni legati alle trasformazioni di fase, come ad esempio la cessione o l'assorbimento del calore latente di trasformazione e le variazioni di volume legate al passaggio da un reticolo cristallino caratterizzato da una data densità ad un altro (trasformazione  $\alpha \rightarrow \gamma$ ). All'interno degli intervalli di trasformazione, quindi, a grandezze quali il calore specifico a pressione costante CP e il coefficiente di dilatazione termica lineare a sono imposti andamenti tali da rendere conto di questi fenomeni: esse variano in funzione del tempo nel caso di trasformazioni isoterme, ed in funzione della temperatura nel caso di trasformazioni non isoterme.

La frazione di volume che si trasforma durante un passaggio di fase è stata valutata tramite il modello di Prakash e Brimacombe [4], che, avendo suddiviso la generica curva di raffreddamento in una serie di microisoterme, esprime la frazione trasformata in funzione del tempo per mezzo dell'equazione di Avrami:

(3)  $Z_1(t) = 1 e^{b(t)t^{-6.5}}$ 

in cui i coefficienti b ed n vengono calcolati alla temperatura corrente noti dal diagramma TTT i tempi di inizio e fine trasformazione. A partire da tale diagramma è possibile prevedere per ogni temperatura quali fasi si formeranno ed i tempi di inizio e fine trasformazione limitatamente al caso di trasformazioni isoterme. Per modellare un trattamento non isotermo il modello valuta per ciascun incremento temporale la quantità:

(4) 
$$t_{r}$$

dove ti è la durata dell' incremento temporale in corso Ti è il tempo richiesto per l'inizio della trasformazione in condizioni isoterme a quella temperatura. Quando la sommatoria dei valori ottenuti per ciascun incremento temporale della simulazione raggiunge l'unità, inizia la trasformazione di fase. Per ciò che riguarda invece la trasformazione martensitica, essa è indipendente dal tempo. La frazione volumetrica di martensite che si forma dall'austenite (z) dipende soltanto dalla temperatura, secondo la nota espressione di Koistinen e Marburger [5]:

(5) 
$$Z = 1 - e^{-0.011 \cdot (M_S - T)}$$

Dove T è la temperatura all'istante t e Ms è la temperatura di inizio trasformazione in martensite. Le proprietà dell'acciaio (densità, conducibilità calore specifico, tensione di snervamento ecc.), al di fuori degli intervalli di trasformazione, sono valutate mediando le proprietà delle fasi che lo costituiscono, tali proprietà sono pesate tenendo conto delle frazioni volumetriche. A loro volta le proprietà delle singole fasi dipendono dalla temperatura.

## **MODELLO TERMO-MECCANICO**

Per la simulazione del processo di colata in sorgente del lingotto è stato utilizzato il codice FEM general purpose Marc versione 2005r3 [6] sviluppando un modello con le seguenti ipotesi: - calcolo assialsimmetrico;

- calcolo termo-meccanico;
- materiale con comportamento elasto-plastico;

- proprietà fisiche dell'acciaio dipendenti dalla temperatura e velocità di raffreddamento.

Lo scambio termico tra l'acciaio, la lingottiera ed il fondello (o la placca) è stato simulato introducendo elementi con particolari caratteristiche con cui è possibile tener conto dell'intercapedine d'aria che si forma tra l'acciaio solidificato e la lingottiera e del contatto acciaio – fondello. Tali elementi sono dotati di opportune proprietà termo-meccaniche che permettono di regolare il trasferimento di calore senza opporre resistenza alla contrazione del lingotto sia in fase di solidificazione che di raffreddamento. Lo scambio termico con l'aria è calcolato considerando la convezione e l'irraggiamento tra la lingottiera e l'ambiente esterno [7].

In fig. 4 sono riportati i set di materiali usati nella simulazione.



Modello assialsimmetrico del lingotto A87. Ingot computational domain.

## Memorie >>

Acciaio

Come si osserva dalla figura il modello tiene conto dei seguenti materiali:

- Acciaio;
- Ghisa;
- Polveri;
- Materozza;
- Gap element.

Il diagramma TTT dell'acciaio di cui si simula il colaggio è stato generato con l'ausilio di software sviluppato dal CSM basato sulla modellistica di Kirkaldy [8] e controllato con quanto disponibile in letteratura per acciai con composizione chimica simile a quello in esame. È stato considerato un grano austenitico di partenza pari a 1000  $\mu$ m. I dati relativi alla ghisa, alle polveri e alla materozza sono stati desunti da letteratura e dalle schede tecniche dei produttori di tali materiali.

Il calcolo FEM è stato suddiviso in fasi successive:

- riempimento;
- solidificazione e raffreddamento in lingottiera;
- slingottamento;
- raffreddamento in cuffia;
- Raffreddamento finale in aria.

Il processo di riempimento è stato simulato attivando progressivamente gli elementi lungo l'asse verticale del lingotto in funzione della velocità di colaggio in modo da poter considerare, pur trascurando i moti convettivi dell'acciaio, il progressivo innalzamento del livello in lingottiera. La fase di solidificazione è stata simulata variando opportunamente le proprietà termofisiche dell'acciaio nel passaggio liquido-solido e tenendo conto del calore latente di solidificazione. Lo slingottamento è stato simulato disattivando gli elementi non appartenenti al lingotto per non falsare lo scambio termico con l'ambiente esterno e per annullare ogni possibile influenza della lingottiera e dei gap element sulla valutazione delle tensioni residue. Il raffreddamento in cuffia è stato modellato riducendo tutte resistenze termiche tra lingotto ed ambiente esterno ad un'unica resistenza e calcolando da questa il valore del coefficiente di scambio termico convettivo.

(6) 
$$h_{cass} = 1/(R_{eg}A_{scambio})$$

Il modello è stato confrontato con delle misure dell'evoluzione termica della lingottiera e del lingotto durante le fasi di colaggio, raffreddamento in lingottiera e in cuffia coibentata. Il



Fig. 5

Misure sperimentali e risultati del modello lungo la parete esterna della lingottiera a 8h dall'inizio del colaggio.

Mould surface temperature after 8h from casting starts: plant data and numerical results comparison.



## Fig. 6

#### a) Immagine dell'oblò del cassone ottenuta con la termocamera; b) Dati sperimentali e risultati del modello durante il raffreddamento in cassone. a) Ingot thermal picture through the small inspection

opening of the cooling box; b) Ingot surface temperature during the cooling time: numerical results and plant data comparison.

modello numerico mostra un buon accordo con i dati sperimentali. La fig. 5 mostra il confronto tra le misure sperimentali, con le relative bande di incertezza, e i risultati del modello numerico lungo il profilo della lingottiera dopo circa 8 ore da inizio colaggio. Durante il raffreddamento in cassone la misura della temperatura superficiale del lingotto è stata eseguita attraverso un oblò di controllo della cuffia di raffreddamento. La fig. 6a mostra l'immagine dell'oblò del cassone ottenuta con la termocamera. Considerate le opportune incertezze della misura, si osserva, anche per questa fase, un buon accordo tra le misure e i dati numerici (fig. 6b). Le discontinuità della derivata dell'andamento della temperatura dopo 5 e 10 giorni dalla messa in cassone sono riconducibili rispettivamente al sollevamento del cassone di alcuni centimetri ed allo scuffiamento.

## RISULTATI

Nella produzione del lingotto A87 con acciaio F22V assume molta importanza la fase di raffreddamento a valle del colaggio. Infatti, se tale fase non è opportunamente controllata le trasformazioni allotropiche dell'acciaio e il raffreddamento dello stesso comportano tensioni che si sommano diventando la più probabile causa di apertura delle cricche che lesionano



## << Memorie



**Percentuale di bainite e tensioni radiali e circonferenziali.** Contour of bainite phase, hoop and radial stress in different production times.

in maniera irreparabile il lingotto. La riduzione dei tempi di permanenza in lingottiera e una ricottura isoterma del lingotto possono ridurre tali tensioni a valori sopportabili dal materiale. Di seguito si riportano i risultati delle simulazioni numeriche effettuate per lo studio del processo di raffreddamento del lingotto A87 con acciaio F22V secondo le normali pratiche operative e quelli ottenuti variando i più significativi parametri di processo come il tempo di permanenza del lingotto in lingottiera e la presenza o meno di una ricottura isoterma del lingotto a valle dello slingottamento.

La fig. 7 mostra l'avanzare del fronte di trasformazione allotropica austenite – bainite e le corrispondenti tensioni circonferenziali e radiali a cui è sottoposto il materiale. I risultati presentati in fig. 7 fanno riferimento ad una simulazione eseguita impostando velocità e temperatura di colaggio e i tempi di permanenza in cassone e lingottiera previsti dalle pratiche operative di ABS. Come si osserva, la trasformazione allotropica è causa di un picco di tensioni. Questo è dovuto essenzialmente alle diverse strutture delle due fasi solide dell'acciaio, quindi diversi comportamenti reologici e diverse densità. Questo causa, durante le trasformazioni di fase, una variazione del comportamento del materiale che si lega ad una variazione del volume occupato da questo, generando così un innalzamento delle tensioni interne alla fase austenitica, subito prima che questa trasformi in bainite.

Il picco di sollecitazione attraversa tutto il lingotto, ma trova nella zona della materozza un materiale a resistenza ridotta rispetto al resto del lingotto, sia a causa della porosità sia delle macrosegregazioni che ne aumentano la fragilità, accrescendo così il rischio di innesco di una cricca in tale zona.

La fig. 8a mostra l'andamento delle tensioni di picco e medie nella zona di materozza, per tre tempi di permanenza in lingottiera. Si osserva che all'aumentare del tempo di permanenza il picco di tensione cresce, inoltre, la prolungata permanenza in lingottiera produce un raffreddamento maggiore del lingotto e quindi una accelerazione della trasformazione austenite – bainite. La maggiore velocità di raffreddamento incrementa la percentuale di austenite che si trasforma in bainite, a scapito



## Fig. 8

a) Confronto tra tensioni radiali nel caso di diversi tempi di permanenza in lingottiera
b) Confronto tra tensioni radiali con diversi tempi di ricottura isoterma.
Radial stress during the ingot production: a) mold holding time comparison;
b) annealing time length comparison.

Acciaio

della fase ferritica, per tale motivo le tensioni indotte nel materiale sono maggiori.

L'aumento della frazione volumetrica di ferrite indotto con una ricottura isoterma del lingotto produce una sostanziale diminuzione delle tensioni a cui è sottoposto il materiale, come si osserva in fig. 8b, in cui si riportano i risultati delle simulazioni effettuate per diversi tempi di permanenza nel forno di ricottura. Allo scopo di ottimizzare il tempo di ricottura è necessario porsi alla temperatura in cui è più rapido l'inizio della trasformazione ferritica (nel caso dell'acciaio in esame circa 680°C).

Il tempo di permanenza in lingottiera è, quindi, uno dei parametri di processo di maggiore importanza in questa fase del proccesso produttivo. Attraverso l'analisi di questo parametro, infatti, si definiscono le successive fasi del processo produttivo, discriminando tra la ricottura in forno o la permanenza sotto la cuffia di raffreddamento coibendata.

### CONCLUSIONI

Il lingotto A87 in acciaio F22V è utilizzato per la realizzazione di grossi reattori per il campo petrolchimico e date le sue dimensioni e la composizione chimica che lo caratterizza presenta notevoli difficoltà in fase di produzione. Dato l'utilizzo del lingotto vanno tenuti sotto controllo tutti gli elementi della chimica che possono produrre infragilimenti del materiale ad alta temperatura, motivo per il quale vanno tenuti sotto controllo il J e l'X factor. Inoltre, data la mole del lingotto risulta molto importante controllare sia il tenore di idrogeno nella chimica dell'acciaio, per evitare i difetti per fiocchi, che gli elementi che hanno maggiore tendenza alla segregazione per tenere quanto più possibile omogenea la composizione chimica tra le varie parti del lingotto.

Lo studio delle fasi di solidificazione e raffreddamento del lingotto ha mostrato che queste fasi sono caratterizzate dall'interazione non lineare tra il campo termico, meccanico, e le trasformazioni di fase allo stato solido da austenite a ferrite e alla formazione di componenti microstrutturali, come perlite, bainite o martensite. Per tali ragioni il lingotto A87 con acciaio F22V, necessita di un opportuno controllo delle fasi di raffreddamento, che devono essere caratterizzate da tempistiche molto strette, sia per quanto riguarda il tempo di permanenza in lingottiera, che è in grado di influenzare le successive fasi di produzione, sia per quanto riguarda la durata dei tempi di ricottura o permanenza sotto la cuffia coibendata.

## RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia per la collaborazione ottenuta nella fase di studio sulla solidificazione del lingotto, l'Ing. Ettore Petrone del CSM. Un ringraziamento anche al sig. Rampinini Gabriele di Forgiatura Vienna per l'opportunità che ci ha concesso con la nostra presenza in occasione della GdS "Utilizzo del prodotto siderurgico nel settore Oil & Gas" svoltasi presso l'AIM il 28 novembre 2007.

#### **BIBLIOGRAFIA**

- [1] T. Coppola et al.: AIM, 1998.
- [2] E. Anelli et al.: La Metall. Ital., 1989, vol. 81, p. 713-21.
- [3] A. Kumar: L.K. Singhai, S.K. Sarna, Steel Research, 1995, vol. 66, n°11, p. 476-481.
- [4] K. Prakash et al.: Met. Trans. B, 1981, vol. 12b, p. 121-33.
- [5] D.P. Koistinen and R.E. Marburger, Acta Metallurgica , 1959, vol. 7, p. 59
- [6] MSC.Marc: Theory and User Information, 2005.
- [7] H. Y. Wong: Heat transfer for engineers, 1977.
- [8] J.S. Kirkaldy, Scand. J. Met., 1991, Vol. 20, p. 50.

## ABSTRACT -

#### PRODUCTION AND SLOW COOLING OF ABS INGOT TYPE A87 GRADE ASME SA336 F22V

Keywords: foundry forging, steel, phase transformations, defectiveness

The steel grade considered in this study has some critical and particular features regarding the final chemical analysis and the procedure to obtain it in an electric steel shop, as ABS.

Two important parameters to keep under control for final analysis of this ingot are J and X factor.

This above mentioned parameters are directly correlated to higher or lower temper embrittlement.

The main application of this material is dedicated to pressure vessels in Oil field. For this reason the steel is exposed to high temperature for a long time.

In these condition the temper embrittlement is favoured. The temper embrittlement is shortness due to high temperature exposure for diffusion of some elements to grain border of steel matrix. This phenomenon reduces the toughness of steel and increases the fragility. In the X and J factor formula are present those elements that are main actor of this migration. Many material specifications ask for J factor<150, but some also <120. In case of X factor the standard limit is 15. This parameter has been developed for the evaluation of the temper embrittlement of welding metal including also P, Sb and As.

In order to be within the majority of material specification needs, it is important to control the P, Sn, Sb and As content in steel. In EAF production P is reduced by high oxidation at relatively low temperatures before tapping the steel in ladle. Sb, As and Sn come from scrap charged in EAF and cannot be removed during the meltdown and refining of steel in EAF and ladle. For this reason is very important to control the residual element content and the quality of the scrap used in electric steelmaking. Also Mn and Si affect the J factor.

These two elements, unlike P, Sn, As and Sb, are easily controlled during secondary metallurgy in ladle.

Hydrogen is the most dangerous gas present in steelmaking. "Flakes" (fig.1 flake in hot rolled bar) are serious defects present in steel caused by this element. This kind of defect (small, internal, smooth and fragile crack in hot rolled/forged pieces) can occur when the hydrogen content is higher than a specific limit. This limit depends on several factors as steel grade, amount of inclusions, their distribution, macro/microsegregation and cooling rate after hot rolling/forging or heat treatment.

Main measures to limit the hydrogen content and the risk of flakes occurrence are:

1. Reduction of hydrogen sources, drying all the material in contact with



liquid steel (refractories, ferroalloys etc.). Humidity in contact with liquid steel, dissociates itself causing hydrogen dissolution in bath.

2. Strong decarburization phase in EAF, because the CO bubbles (resulting from C oxidation) help to remove the gases dissolved in steel and also because increasing the CO partial pressure, the H partial pressure will be reduced with the result of decreasing the hydrogen solubility in steel.

3. The VD process reduces the hydrogen content in the liquid steel at the end of refining in ladle. The principle of this degassing process is related to the reduction of hydrogen solubility in steel decreasing the partial pressure of the inert gas in the atmosphere. Reaching high levels of vacuum (below 1 torr) and using important inert gas stirring in ladle, hydrogen can diffuse through the steel bath to the low pressure atmosphere. A good VD process is able to reduce of about 60% the hydrogen content in steel. This reduction should be enough to guarantee a good internal quality of the final product (flake free).

All steel grades contain nitrogen. The steels produced from electric arc furnaces can have nitrogen content up to 0.006%-0.021%. Nitrogen can come from raw materials (i.e. coke), to be a residual element or an alloy element. It could be also absorbed by air. In general it causes embrittlement or aging for stresses. This last result is very dangerous for cold forming operations. At the same time it gives strength to the steel, effect particularly evident in precipitation hardening alloys.

Nitrogen has an important drop in solubility in iron at the beginning of solidification (from 450 to 130ppm, fig. 2). For this reason saturated iron throw nitrogen out during solidification causing blow holes in castings. In killed liquid steels nitrogen content is below maximum solubility and this kind of defects in as cast material is not so serious.

Iron-Nitrogen system is similar to the iron-carbon system; the first two elements combine and generate several solid solutions and compounds and nitrogen doesn't exists only as a free element, but also as an iron nitride. With other elements present in steel it can also make nitrides (Al, Ti, V, Nb, B, Cr). In particular Aluminium nitrides precipitates at grain border of hot rolled/forged steels producing an important grain size containment and giving strength to the structure.

The chemical elements dissolved in liquid steel have a typical tendency to segregation. C and S have a very high segregation index. Since the C and S have an important influence on the properties of steel, the majority of segregation studies are related to those elements. Main factors influencing the segregation are the ingots dimension (the higher is the dimension and the ingot weight, the higher is the segregation, see the tab. 1). Internal segregations of an ingot doesn't affect in a negative way the following production steps as hot rolling/forging as long as the segregation area doesn't appear in surface.

In this case higher difficulty in hot working can happen due to higher surface hardness of the material. This surface segregation can be also a starting point for fracture during deformation or heat treatment.

ABS in collaboration with CSM performed a study of ingot cooling process. The CSM realised a FEM model with MSC Marc software[6] integrating an austenite decomposition metallurgical model [1], to take in account the solid phase transformation. To evaluate the phase transition in the case of isothermal transformation is used the Avrami equation [4] in which the coefficient are evaluated from the TTT diagram. It is possible to study a generic transformation as discrete isothermal series. During the phase transformation is taken into account the latent heat and the volume variation due to the  $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation.

The hypothesis of the FEM model are:

- Axialsimmetric geometry

- Thermo-mechanical computation

- Temperature dependent material properties: E=E(T), v=v (T), c=c(T) e k=k(T);

- Steel properties dependent by temperature and cooling velocity (Metallurgy source).

The FEM model simulate all the phase in the production of the ingot:

- Casting in ingot mould: in which the element are activated gradually to simulate the mould filling,

- Cooling in ingot mould: between pig iron and steel there is some gap element whit appropriate thermal and mechanical properties to simulate the behaviour of the air between them

- Strip: in which the element of ingot mould are deactivated

- Cooling in the cooling box

- Cooling in air.

To validate the FEM model the numerical results are compared with the experimental measurement obtained with a thermal camera. In particular for the comparison are used the measurement of the external temperature of ingot mould and the temperature of the ingot during the strip and into the cooling box.

After the validation, the model is used to evaluate the tension induced by phase transition and differences of temperature. Viewing the contour plot it is possible to understand that variation of volume and rheological behaviour of the material in the transition austenite-bainite caused high tension. The high tension of the austenite bainite transition crosses all the length of the ingot. In the macro segregation and porosity zone these tensions should create a fracture. Decreasing the % of the steel which transforms in bainite it is possible to reduce the tensions. A slower cooling has to be applied or an ingot reheating has to be carried out to reduce the austenite – bainite allotropic transformation.