

Politecnico di Torino

Corso di Laurea in Ingegneria dei Materiali

A.A. 2022/2023

Sessione di Laurea novembre 2023

Analisi del processo di colata continua e della
ricarburazione superficiale per la lega austenitica F316L



Politecnico
di Torino

Relatore:

Prof. Daniele Ugues

Candidato:

Mattia Camarda

*Alla mia famiglia
e a Eleonora
per aver sempre creduto in me.*

RINGRAZIAMENTI

Vorrei esprimere la mia profonda gratitudine a tutte le persone che hanno contribuito direttamente e indirettamente alla realizzazione di questo progetto. In primo luogo, vorrei ringraziare la Cogne Acciai Speciali, in particolare Flavio Bego, Rocco Sorace, nonché Alessandro Zago, Francesco Rao e a tutti i dipendenti che in questo periodo di lavoro in azienda hanno mostrato grande disponibilità, pazienza e competenza. Un ringraziamento speciale a Christian Scarabelli che mi ha trasmesso tutta la sua passione per la colata continua e a Lorenzo Lanza per l'aiuto che mi ha dato nella stesura della tesi.

Vorrei ringraziare tutti i miei amici, in particolare Bianco, Chatri, David, Matte, Pituna e Servi per gli anni passati insieme che mi hanno stimolato a raggiungere i miei obiettivi e i miei colleghi Alessandra, Marco, Paolo e Tommaso per tutti quei pomeriggi di studio prima degli esami.

Desidero infine esprimere la mia riconoscenza al Professor Daniele Ugues per la cortesia e la competenza dimostrate, nonché per la fiducia concessami.

Sommario

1	INTRODUZIONE.....	1
2	GLI ACCIAI INOSSIDABILI AUSTENITICI E L'F316L.....	5
2.1	CENNI STORICI	5
2.2	STRUTTURA CRISTALLINA ACCIAI AUSTENITICI	5
2.3	ANALISI CHIMICA E MICROSTRUTTURA F316L.....	7
2.3.1	SOLUBILIZZAZIONE	8
2.4	CARATTERISTICHE FISICHE F316L	9
2.5	CICLO PRODUTTIVO F316L	11
2.5.1	CALCOLO DELLA CARICA (PARCO ROTTAMI).....	13
2.5.2	FUSIONE PRIMARIA (UHP).....	13
2.5.3	AFFINAZIONE CHIMICA (AOD).....	14
2.5.4	STABILIZZAZIONE TERMICA (LF).....	16
2.5.5	COLATA CONTINUA	17
2.5.6	LAMINAZIONE A CALDO	17
3	COLATA CONTINUA.....	19
3.1	CENNI STORICI	19
3.2	CARATTERISTICHE DEL PROCESSO.....	21
3.3	CASSETTO E FONDO SIVIERA	23
3.4	REFRACTORY SHROUD (LS).....	26
3.5	LINGOTTIERA	27
3.5.1	INTRODUZIONE.....	27
3.5.2	TIPOLOGIE.....	27
3.5.3	OSCILLAZIONE.....	29
3.5.4	TRASFERIMENTO DEL CALORE.....	30
3.6	RISPARMI ENERGETICI	31
4	DIFETTI DA COLATA CONTINUA	33
4.1	TIPOLOGIE E CAUSE	33
4.1.1	DEPRESSIONI LONGITUDINALI.....	33
4.1.2	INCOLLAMENTO.....	35
4.1.3	MARCHE DI OSCILLAZIONE IRREGOLARI.....	36
4.1.4	INGLOBAMENTO SCORIA NON FUSA.....	37
4.1.5	INCLUSIONI	38
4.1.6	BULGING.....	40
4.1.7	RICARBURAZIONE SUPERFICIALE.....	43

5	POLVERI DI COLATA CONTINUA	45
5.1	INTRODUZIONE.....	45
5.2	COMPONENTI DELLA POLVERE.....	46
5.3	COMPORTAMENTO POLVERE NELLA LINGOTTIERA.....	47
5.4	PROPRIETA' DELLE POLVERI	47
5.5	ASSORBIMENTO DELLE INCLUSIONI E MINIMIZZAZIONE DELL'INTRAPPOLAMENTO DELLA SCORIA.....	48
5.6	VISCOSITÀ	50
5.7	SELEZIONE DELLA POLVERE	50
5.8	POLVERI CONVENZIONALI	52
5.9	MARCHE DI OSCILLAZIONE	55
5.10	ANALISI POLVERI.....	59
5.10.1	GRANULOMETRIA.....	62
5.10.2	ANALISI TERMICA DIFFERENZIALE	64
6	RICARBURAZIONE DELLA SUPERFICIE.....	69
6.1	ESPOSIZIONE DEL FENOMENO	69
6.2	OTTENIMENTO DEI CAMPIONI	69
6.3	CRITERIO DI OSSERVAZIONE DELLE BILLETTE	72
6.4	RICARBURAZIONI OSSERVATE.....	73
6.5	ANALISI IN LABORATORIO.....	75
6.5.1	MORFOLOGIA DEL DIFETTO.....	76
6.5.2	ANALISI SEM	80
6.6	ANALISI PROFONDITÀ ARRICCHIMENTO	84
6.7	TRATTAMENTI TERMICI IN LABORATORIO.....	86
6.8	TRATTAMENTI TERMICI IN FORNO INDUSTRIALE.....	90
7	CONCLUSIONI	93
7.1	ANALISI DATI.....	93
7.2	SOLUZIONI PER RIDURRE LA RICARBURAZIONE	97

1 INTRODUZIONE

Le aziende per ottenere dei prodotti sempre più competitivi puntano ad utilizzare dei materiali che forniscono il giusto compromesso tra costo e prestazioni, per tali motivi la selezione di un materiale risulta complessa e richiede una ricerca approfondita per poter scegliere il materiale corretto per una determinata applicazione.

Gli acciai austenitici vengono spesso utilizzati in quanto sono caratterizzati da elevate resistenze alla trazione e grazie alla presenza di elementi leganti quali cromo e nichel possiedono elevate resistenze alla corrosione che li rendono adatti all'utilizzo in settori come l'automotive, l'aerospace, l'oil and gas, ma anche nei settori di tendenza come l'e-bike.

A tal proposito nel capitolo 2 verranno analizzate le caratteristiche della struttura degli acciai austenitici e le loro proprietà fisiche. In particolare, verrà presa in esame la lega F316L, analizzando in maniera dettagliata le caratteristiche fisiche e le differenze che questa lega possiede rispetto agli altri acciai austenitici. Verrà esposto in particolare il processo di solubilizzazione che l'acciaio subisce per evitare la formazione di carburi di cromo, in quanto la loro presenza provocherebbe una diminuzione sostanziale delle proprietà meccaniche tipiche degli acciai austenitici. In seguito, verrà esposto il processo produttivo che viene eseguito all'interno della Cogne Acciai Speciali, dal rottame fino al prodotto finito, e le criticità legate alla sua produzione.

Il capitolo 3 verterà in maniera approfondita sulla colata continua, il quale è l'unico metodo di colaggio che viene utilizzato in CAS per la produzione della lega F316L presa in esame. Oltre ad una breve introduzione storica in questo capitolo verranno analizzati nello specifico tutti gli elementi che influiscono in maniera sostanziale sulle billette prodotte. Uno degli elementi fondamentali all'interno del processo è la lingottiera; infatti, verranno analizzate le varie tipologie di lingottiera, le caratteristiche dell'oscillazione della stessa e l'importanza di avere uno scambio termico omogeneo tra lingottiera e acciaio liquido. Inoltre, verrà mostrata l'importanza dell'utilizzo della macchina di colata continua come metodo preferenziale in quanto risulta essere un metodo che permette un risparmio energetico e dunque economico importante.

Il capitolo 4 si concentrerà sulle diverse tipologie di difetti che si possono osservare sulle billette prodotte tramite il processo di colata continua, mostrando anche le possibili cause e la risoluzione di tali problemi.

Uno degli elementi che spesso causano difetti sulle billette è la polvere di colata continua, la quale permette il corretto scorrimento del guscio ed evita i break out. Per questo vista la sua grande importanza nel processo il capitolo 5 sarà dedicato alle polveri di colata continua, alle diverse composizioni e alle proprietà fisiche. Inoltre, verranno esposte le diverse tipologie di polvere attualmente in uso e dunque la selezione della polvere corretta a seconda della tipologia di acciaio che si sta producendo. Verranno presentati i risultati delle analisi granulometriche e le analisi termiche che sono state effettuate su quattro differenti polveri di colata per poterle caratterizzare. Si potrà osservare quanto le differenti granulometrie delle polveri incidano sul risultato finale della prova. Inoltre, verrà presentato il problema della ricarburazione, l'oggetto della tesi, il quale è causato da un funzionamento non corretto della polvere. Questo difetto è osservabile sulle billette di acciai austenitici dopo decapaggio e causa l'accumulo di carburi sulla superficie e dunque un infragilimento del materiale durante la laminazione con conseguente formazione di cricche superficiali o di righe Daido.

Nel capitolo 6 verrà esposto il problema della ricarburazione superficiale e sarà dedicato all'esposizione dei risultati ottenuti tramite l'analisi dei provini che sono stati prelevati da 16 spezzoni di billette differenti. Per ottenere questi spezzoni sono state appositamente effettuate quattro colate singole a quattro linee di colaggio. Ogni colata aveva una polvere di colata diversa, in questo modo è stato possibile osservare il comportamento di ogni polvere e l'entità della ricarburazione che hanno causato. Sui provini sono state effettuate analisi al SEM per verificare la composizione dei composti presenti nei primi millimetri di superficie, analisi al microscopio ottico e prove termiche. Queste ultime hanno permesso di comprendere se il trattamento termico che viene svolto prima della laminazione sia essenziale nel limitare gli effetti della ricarburazione o se sostanzialmente è possibile diminuire i tempi di permanenza o le temperature. Queste analisi sono state effettuate in quanto da inizio 2024 le billette di ciascuna marca verranno scaldate indistintamente a 1100°C per poi essere portate in temperatura di laminazione in maniera rapida tramite un metodo di riscaldamento per conduzione. Perciò comprendere se il riscaldamento che al momento viene fatto sulle billette risulta fondamentale per l'eliminazione della ricarburazione superficiale è essenziale.

Infine, nel capitolo 7 verranno presentati e discussi i risultati ottenuti nelle sezioni precedenti, anche tramite l'utilizzo del software Minitab che ha permesso un confronto chiaro e intuitivo delle analisi visive che sono state effettuate su ogni faccia di ogni billetta delle colate di prova di cui si è discusso in precedenza, cercando di dare una possibile soluzione al problema della ricarburazione.

2 GLI ACCIAI INOSSIDABILI AUSTENITICI E L'F316L

2.1 CENNI STORICI

Gli acciai inossidabili sono stati inventati poco prima della Prima guerra mondiale tra il 1912 e il 1914. In quegli anni, il metallurgista Pasel della Krupp depositò in Germania due brevetti (che furono ufficialmente rilasciati nel 1918), questi brevetti descrivevano acciai inossidabili austenitici contenenti una composizione di 18 parti di cromo e 8 parti di nichel [2].

Nacquero successivamente gli acciai martensitici a Sheffield, nel Regno Unito, presso l'acciaieria Firth Brown, grazie all'opera dell'inglese Brearly, con una composizione del 13% di cromo e lo 0,35% di carbonio, il quale trovò impiego nella produzione di lame per coltelli. Nel 1914, negli Stati Uniti d'America, il ricercatore Dantsizen della General Electric avviò la produzione di un acciaio inossidabile ferritico, anch'esso basato principalmente sul cromo. L'introduzione pubblica di questi materiali avvenne durante l'Esposizione di Malmö, in cui i metallurgisti Maurer e Strauss della Krupp presentarono i primi acciai inossidabili realizzati su scala industriale, basati sugli studi di Pasel [2]. Le prime applicazioni, oltre all'impiego per la produzione di coltelli, trovarono spazio nel settore dei motori a combustione interna, in particolare nella costruzione di valvole durante la Prima guerra mondiale. L'utilizzo degli acciai inossidabili in vari settori iniziò a diffondersi attorno al 1920, e il loro sviluppo ha continuato fino ai giorni nostri. L'Italia è entrata nel settore dell'acciaio inossidabile con la Cogne Acciai Speciali nel 1926 e successivamente altre aziende, tra cui le acciaierie di Bolzano negli anni '40 e la FIAT a metà degli anni '50.

2.2 STRUTTURA CRISTALLINA ACCIAI AUSTENITICI

Le proprietà di nickel e cromo evidenziano come la loro presenza sia molto importante nella composizione degli acciai legati, sia in quanto entrambi hanno il pregio di agevolare i processi di tempra, sia perché, in quantitativi sufficienti, forniscono ottime proprietà di resistenza alla corrosione ed all'ossidazione. Tralasciando il caso dei comuni acciai legati da costruzione, caratterizzati da percentuali di leganti piuttosto basse, è di rilevante interesse focalizzare l'attenzione sul caso di leghe con elevato tenore di nickel e cromo; tipiche composizioni sono quelle di acciai inox austenitici (8% di nickel e 18% di cromo), dei super inossidabili (20% Ni e 20% Cr), delle leghe inossidabili austeno-ferritiche (5% Ni e 25% Cr). La Figura 2 illustra il diagramma

di Schaeffler nel quale risultano evidenziate le tendenze contrapposte di cromo e nickel a stabilizzare rispettivamente la fase α (struttura cubica a corpo centrato) e la fase γ (cubica a facce centrate) (Figura 1);

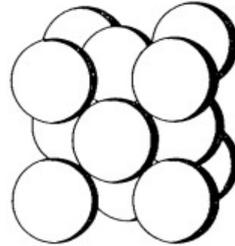


Figura 1 - struttura Cubica a Facce Centrate (CFC)

Entrambi, essendo dotati di diametro atomico molto prossimo a quello del ferro (2.48 Å per la forma allotropica α , 2.52 Å per il ferro γ), sono in grado di dare con esso larghi campi di soluzione solida sostituzionale. Il nickel garantisce a tali leghe una buona omogeneità strutturale; il tenore di carbonio tollerabile è generalmente molto basso (0.02-0.04% negli inox 18/8), in quanto questo tende a ridurre la regolarità del grano cristallino e ad aumentare la fragilità a caldo. In alternativa, quantità di carbonio superiori possono essere fissate, inibendone gli effetti, sotto forma di carburi, unendo alla lega piccole quantità di additivi metallici opportuni (zirconio, niobio o titanio).

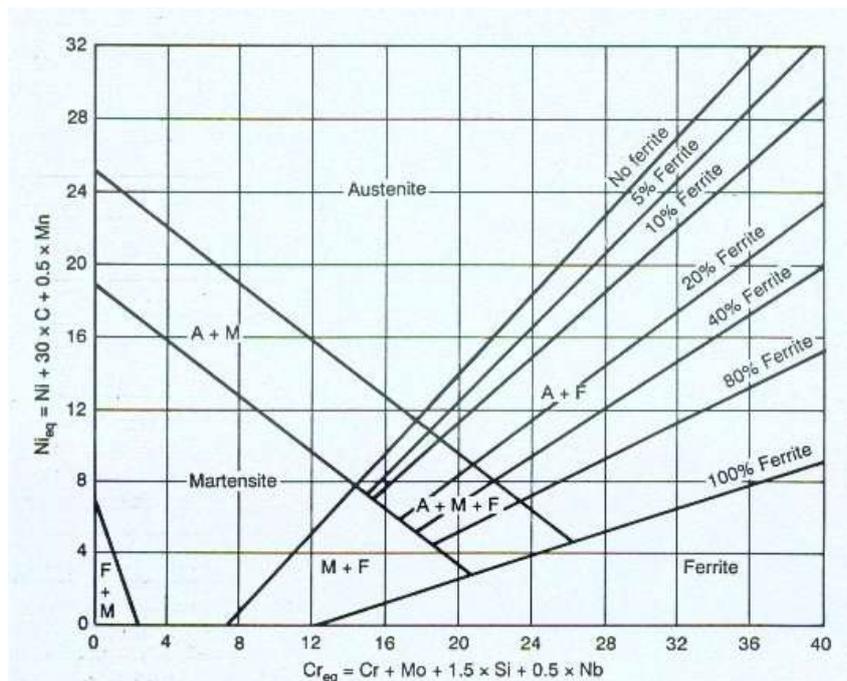


Figura 2 - Diagramma di Schaeffler

La struttura obiettivo nelle leghe Fe-Ni-Cr è usualmente quella austenitica, in virtù delle sue ottime proprietà fisiche e meccaniche; strutture non monofasiche (austeno-ferritiche) hanno un certo interesse applicativo solo quando le fasi sono presenti in quantità uguali, ciò che è ottenibile con percentuali di cromo nettamente superiori a quelle di nickel (ad esempio 5% Cr e 25% Ni). In queste strutture è enfatizzata la resistenza alla corrosione intercristallina, ma sono presenti effetti collaterali di fragilità a caldo.

2.3 ANALISI CHIMICA E MICROSTRUTTURA F316L

Dalla Tabella 1 è possibile osservare le forcelle analitiche interne alla Cogne Acciai Speciali dell'F316L:

Tabella 1 - Forcelle analitiche F316L

% Ele.	C	S	P	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu
Min.	0,015	0,021	0	0,3	1,7	16,55	10,00	2,05	0
Max.	0,025	0,029	0,038	0,4	1,9	17,00	10,40	2,15	0,55

Questa tipologia di materiale è un materiale non presenta particolari difficoltà di fabbricazione in quanto non vengono inseriti elementi come il titanio che essendo estremamente reattivo con l'ossigeno rimane difficilmente all'interno del bagno metallico.

Nel caso della serie 316, come l'F316L, oltre alle quantità di cromo e nichel viene aggiunto anche il molibdeno in modo tale da aumentare la resistenza alla corrosione sotto tensione e aumentare anche la resistenza alla vaiolatura/pitting. Ovviamente l'aggiunta di molibdeno (nel nostro caso circa il 2%), in quanto elemento ferritizzante, rende indispensabile l'aggiunta di una quantità di nichel maggiore per poter stabilizzare correttamente l'austenite. La quantità di carbonio nel caso dell'F316L è molto bassa (il contenuto è inferiore allo 0,025%), questo rende necessario avere una quantità più elevata di elementi austenitizzanti come il nichel per bilanciare l'elevato contenuto di cromo. Con quantità così ridotte di carbonio, la formazione di carburi che andrebbero ad infragilire la struttura in contrapposizione con le caratteristiche di resilienza tipica degli acciai austenitici è resa più difficoltosa e permette di avere tempi di raffreddamento più lunghi senza dover stressare la microstruttura con un raffreddamento rapido in acqua. Il basso

tenore di carbonio rende possibile la saldatura dell'F316L di strutture anche di notevole spessore senza che precipitino i carburi nelle zone saldate. Vengono, inoltre, aggiunte piccole quantità di niobio, il quale tende a stabilizzare anche in questo caso la precipitazione dei carburi durante l'intervallo di temperatura compreso tra i 450°C e gli 850°C (Figura 3) [9].

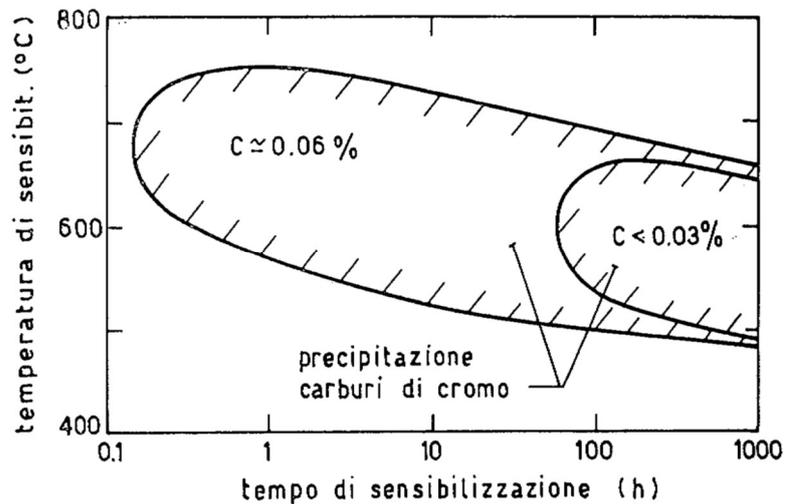


Figura 3 – Andamento del fenomeno di precipitazione in funzione della quantità di carbonio per gli acciai austenitici

Questo fenomeno permette di evitare la corrosione intercristallina in quanto i carburi che precipitano a bordo grano provocano la riduzione di cromo nella matrice, la quale provoca un calo del potere passivante dell'acciaio creando così dei punti di corrosione preferenziale in corrispondenza del bordo di grano.

2.3.1 SOLUBILIZZAZIONE

L'F316L effettua dopo il colaggio in colata continua questo tipo di trattamento, il quale è tipico degli acciai austenitici. Questo trattamento consiste nel scaldare la billetta in modo tale da eliminare tutte le tensioni residue causate dal processo di produzione in colata continua, permanendo ad una determinata temperatura per il tempo necessario in modo tale da mandare in soluzione tutti i carburi, per la maggior parte si tratta di carburi di cromo, e prevenirne la precipitazione, come detto in precedenza, nell'intervallo di temperatura compreso tra i 450°C e gli 850°C. Poiché se la billetta andasse direttamente in laminazione per ottenere della vergella,

questa avrebbe delle caratteristiche meccaniche troppo basse e si formerebbero sulla superficie delle cricche che porterebbe allo scarto del materiale.

I fattori che influenzano il trattamento sono tre: la temperatura la durata del trattamento e la velocità di raffreddamento. Nel caso dell'F316L si utilizzano temperature di 1250°C per un tempo di circa 30 minuti in questo modo la billetta con sezione quadrata di lato 160 mm ha il tempo di avere una temperatura uniforme all'interno del pezzo e solubilizzare tutti i carburi presenti a bordo grano. Il raffreddamento in questo caso viene effettuato in aria in quanto, come è possibile osservare nella figura precedente, vista la ridotta quantità di carbonio presente nel materiale anche con un raffreddamento lento non si interseca la curva di precipitazione dei carburi.

2.4 CARATTERISTICHE FISICHE F316L

Il peso specifico dell'F316L è di circa 8 g/cm³, il quale rispetto agli acciai ferritici o martensitici, è leggermente superiore. La resistività elettrica di questa tipologia di acciai è decisamente superiore rispetto agli altri acciai inossidabili e si aggira intorno ai 74 μΩ cm. L'F316L essendo un acciaio austenitico presenta una permeabilità magnetica ridotta, infatti risultano essenzialmente amagnetici. Inoltre, presenta un coefficiente di conducibilità magnetica molto basso, dell'ordine di 0,035 cal/cm s °C, e un coefficiente di dilatazione lineare decisamente elevato (circa 17* 10⁻⁶ °C⁻¹). Nel caso della classe di acciai AISI 316 il peso specifico aumenta con il diminuire della temperatura (Figura 4 sinistra) mentre la resistività elettrica (Figura 4 destra), la conducibilità termica (Figura 5 sinistra), il coefficiente di dilatazione termica (Figura 5 destra) aumentano con l'aumentare della temperatura [2].

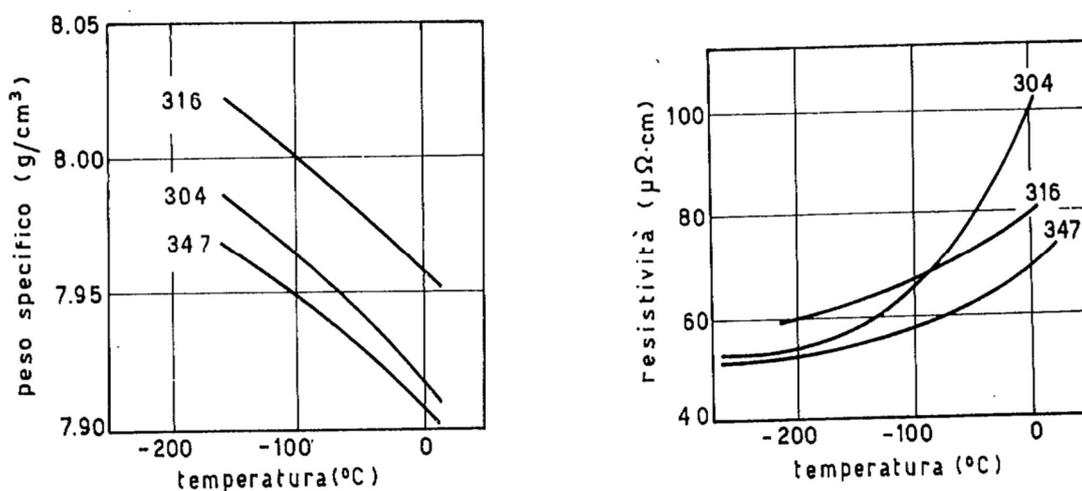


Figura 4 – Peso specifico in funzione della temperatura (sinistra), resistività in funzione della temperatura (destra)

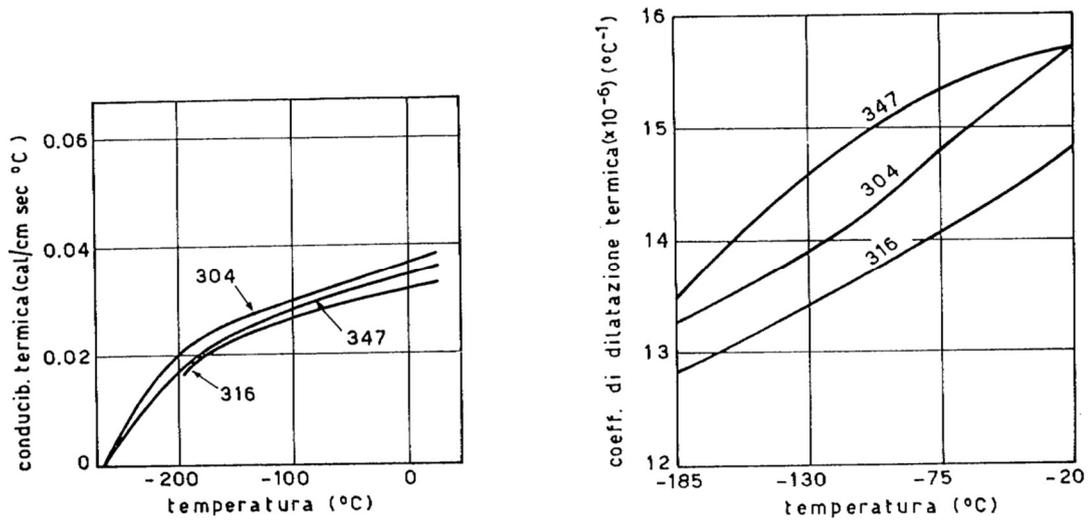


Figura 5 – Conducibilità termica in funzione della temperatura (sinistra), coefficiente di dilatazione termica in funzione della temperatura (destra)

Dalla figura successiva (Figura 6) è possibile osservare come nel caso degli acciai austenitici all'aumentare della temperatura il modulo elastico presenti un'estrema riduzione del modulo elastico a trazione. Questo mostra come questa tipologia di acciai non possa essere usata in ambienti con temperature e condizioni ambientali estreme. Lo stesso andamento vale per il modulo di taglio anche se la pendenza della diminuzione risulta essere meno marcata.

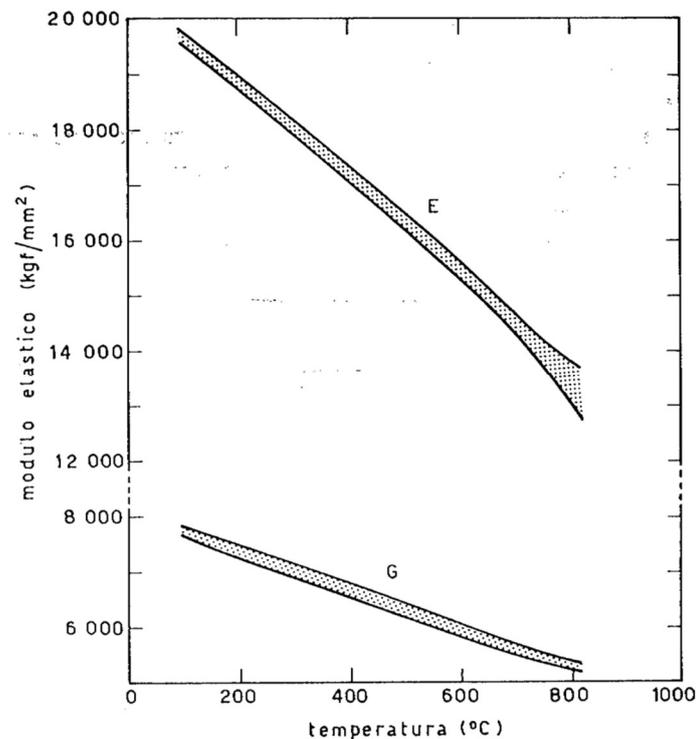


Figura 6 - Andamento del modulo di elasticità a trazione e il modulo di taglio in funzione dell'aumento di temperatura

L’F316L così come gli altri acciai austenitici sono particolarmente soggetti all’incrudimento; infatti, riescono a raggiungere dei valori elevati di carico di rottura e carico di snervamento pur mantenendo valori tutt’altro che trascurabili di allungamento.

2.5 CICLO PRODUTTIVO F316L

In questo paragrafo verranno analizzati tutti gli step che definiscono il processo produttivo dell’acciaio F316L, a partire dalle materie prime utilizzate per finire con i processi di lavorazione del materiale.

In Figura 7 è riportato uno schema che riassume il processo produttivo del materiale in analisi. Innanzitutto, è prevista la fusione delle materie prime (la carica di rottame è costituita da rottami d’acquisto, ferroleghie e recuperi interni) attraverso l’utilizzo di un forno all’arco elettrico (UHP: “Ultra-High-Power electric furnace”). Una volta che il materiale viene portato a fusione si passa alla seconda fase del processo, la quale prevede l’affinazione composizionale dell’acciaio e che viene effettuata tramite l’utilizzo dell’AOD (Argon Oxygen Decarburization). In seguito, l’acciaio viene trasferito in LF (Ladle Furnace), ovvero un impianto provvisto di tre elettrodi in grafite (funzionamento sostanzialmente identico all’EAF) in cui si effettua la stabilizzazione termica dell’acciaio ed eventuali correzioni composizionali. A questo punto il materiale è pronto per essere colato, dall’LF la siviera viene trasferita nella colata continua. La colata dell’acciaio F316L deve essere eseguita in colata continua con billette che possono avere una sezione quadrata con lato 160mm, un blumo con dimensione 220x270 mm oppure un blumo con dimensione 280x320mm. Questa tipologia di materiale non subisce trattamenti di rifusione, ma semplicemente subisce un trattamento di riscaldamento a 1250°C per poi essere subito laminato in vergella. Le dimensioni della vergella sono comprese tra i 5,5 mm e i 12 mm di diametro.

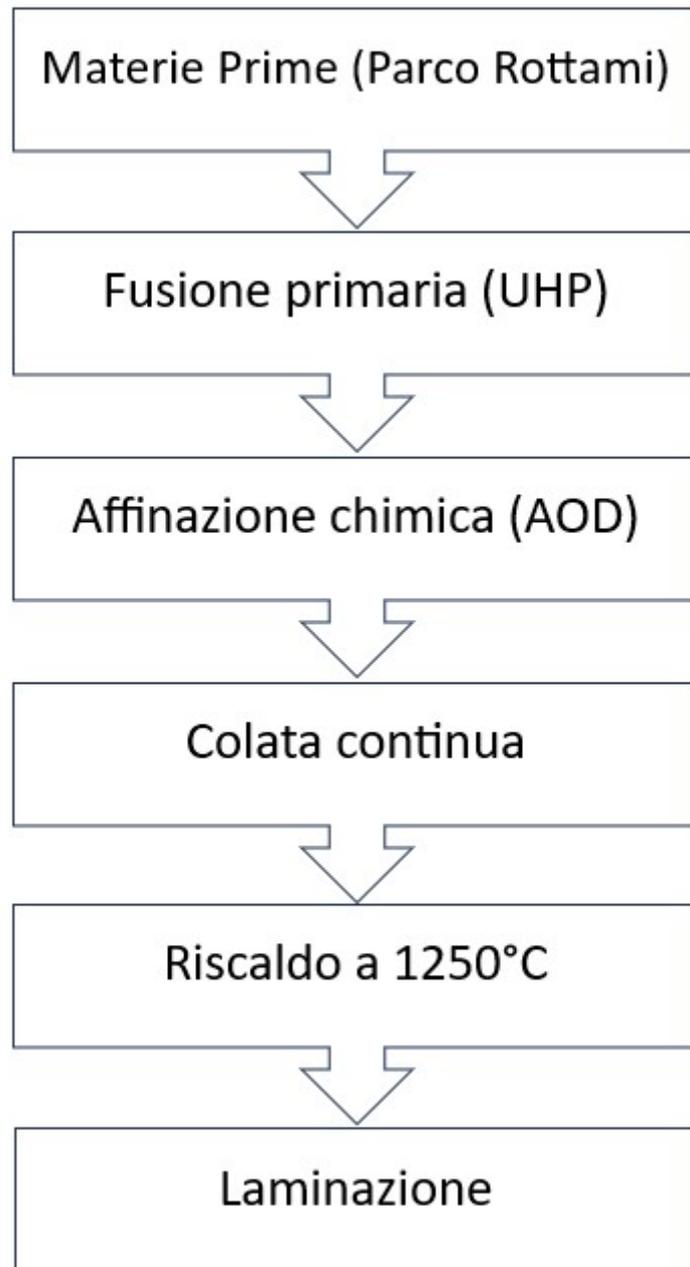


Figura 7 - Diagramma di flusso per il processo di produzione dell'acciaio inossidabile F316L

Inoltre, con il fine di ottenere la qualità dell'acciaio desiderata, è stato adottato un programma di garanzia della qualità, a partire dalle materie prime fino al prodotto finito.

L'analisi chimica degli elementi come manganese, silicio, cromo, nichel, molibdeno, niobio e rame è effettuata utilizzando uno spettrometro ad emissione ottica secondo ASTM-1086, ASTM-E3047, ASTM-E415. Il carbonio, l'azoto e lo zolfo sono stati analizzati utilizzando l'analizzatore a combustione secondo lo standard ASTM E-1019 (ASTM E 1019 2003). Il laboratorio è accreditato UNIENISO17025 e la valutazione macrostrutturale viene effettuata secondo la norma ASTM A-604. Le caratteristiche microstrutturali sono determinate sia prelevando un campione della

billetta sia dopo il processo di laminazione a caldo secondo ASTM E-112. Le inclusioni non metalliche vengono valutate secondo il metodo D di ASTM E-45 ed il contenuto di ferrite delta è stato misurato secondo lo standard AMS 2315E (AMS 2315E 2001). Vengono successivamente valutate le proprietà meccaniche tramite la durezza Brinell (secondo ASTM E-10), proprietà di trazione a temperatura ambiente (secondo ASTM E8/E8M) e la resistenza all'impatto è determinata con prova di Charpy in conformità con ASTM E-23. L'ispezione a ultrasuoni viene eseguita in conformità con AMS-2154.

2.5.1 CALCOLO DELLA CARICA (PARCO ROTTAMI)

La carica al parco rottami è costruita attraverso un software dedicato e il puntamento analitico ha l'obiettivo di ottimizzare, in termini di aggiunte, il processo AOD. La serie 316 permette solamente di utilizzare rottame della serie 316 ed è importante tenere sotto controllo gli elementi residuali (principalmente P, V, Co e Mo). La stessa logica può essere utilizzata per i recuperi interni dello stabilimento.

Il cromo è apportato principalmente con leghe ferro-cromo-carburato (FeCrC), mentre il nichel è aggiunto sotto forma di nichel metallico o ferro nichel (FeNi), quest'ultimo in funzione del limite di cobalto richiesto dal cliente. La parte di ferro invece viene inserita all'interno della carica tramite l'utilizzo di rottame di acciaio che comunemente viene chiamata "lamierino".

Tutte le ferroleghie sono analizzate internamente, il campione viene prelevato dagli operatori interni e successivamente viene analizzato presso il laboratorio chimico interno alla Cogne Acciai Speciali.

2.5.2 FUSIONE PRIMARIA (UHP)

Il forno UHP ha una capacità di 86 tonnellate. È un forno a corrente alternata la cui potenza è pari a 60 MVA e tensione compresa tra i 400 e gli 800 V e corrente di lavoro compresa tra i 35 e i 55 kA. Il forno è composto da tre elettrodi con diametro di 550 mm, sulle pareti sono posti tre bruciatori oximetano e sopra due di questi sono posti due "tecno-box" i quali sono due sistemi di aggiunta calce. Il processo del forno è gestito da un Livello 2, il quale automaticamente legge la carica costruita dal Parco Rottami e definisce, in base alla densità del materiale inserito all'interno del forno, il profilo di fusione che calcola il tempo totale di fusione di circa 95 minuti.

Durante la fusione vengono aggiunte calce e calce dolomitica e nella parte di affinazione si aggiunge FeSi per la riduzione degli ossidi deboli e in modo particolare della cromite.

Data la varietà del mix di produzione Cogne è frequente che si verifichi il passaggio in successione di un acciaio austenitico a uno ferritico/martensitico, per cui il forno non può avere il piede liquido per evitare di inquinare gli acciai più poveri in elementi leganti. L'F316L è una marca di commodities per la Cogne Acciai Speciali pertanto spesso vengono effettuate delle sequenze di 5-6 colate per massimizzare la resa e aumentare la produttività.

2.5.3 AFFINAZIONE CHIMICA (AOD)

Il convertitore AOD è anch'esso un impianto con capacità di circa 86 tonnellate e i gas di processo, necessari per l'agitazione del bagno e della sua affinazione, sono insufflati da 5 tubiere e una top lance. Il processo AOD è diviso in tre fasi: decarburazione, riduzione e desolfurazione. In questo capitolo verranno analizzati brevemente questi step, ponendo attenzione alle particolari fasi processuali.

2.5.3.1 DECARBURAZIONE

A partire dall'analisi chimica dopo la fusione al forno UHP, mediante l'utilizzo di programmi di bilancio termico e di massa, si definiscono le aggiunte che si devono effettuare durante questa fase, il quantitativo di ossigeno necessario per la decarburazione e il puntamento della temperatura di processo, il quale è compreso tra 1680 e 1750°C.

Si insuffla ossigeno e gas inerte attraverso le tubiere in un rapporto tra ossigeno e gas inerte via via decrescente man mano che il tenore di carbonio nell'acciaio si è ridotto.

Le reazioni che avvengono durante la decarburazione sono le seguenti:



Le reazioni esotermiche permettono di raggiungere le temperature di processo desiderate, è necessario però mantenerle sotto controllo mediante le aggiunte di elementi generatori di scoria quali calce e ferroleghie.

La prima reazione che avviene è quella dell'ossidazione del silicio mentre carbonio e cromo presentano un'energia libera di Gibbs molto simile a quelle temperature (come è possibile osservare nel diagramma di Ellingham) pertanto sono in competizione.

Riscrivendo in maniera compatta le reazioni di cromo e carbonio (2.1, 2.2) precedenti si ottiene:



$$K = \frac{[Cr]^2 \cdot p_{CO}^3}{(Cr_2O_3) \cdot [C]} \quad (2.5)$$

Per spostare a destra l'equilibrio della reazione è necessario abbassare la pressione parziale del CO insufflando gas inerte (per questo si abbassa il rapporto tra ossigeno e gas inerte).

Oltre alle tubiere, è possibile insufflare ossigeno anche dall'alto attraverso una Top Lance, che è una lancia supersonica che permette all'ossigeno di penetrare in maniera efficace il bagno liquido aumentando l'efficienza del contatto tra ossigeno e bagno metallico. L'utilizzo della top lance è dedicato al solo un riscaldamento dell'acciaio con il fine di velocizzare il processo di decarburazione.

Durante questa fase, sulla serie 316, vengono effettuati due controlli di temperatura e della percentuale di carbonio presente nel bagno metallico. La temperatura di puntamento è di circa 1650 – 1680°C, con un livello di carbonio previsto di 0,20 – 0,50 %. A fine decarburazione il livello di carbonio obiettivo deve essere inferiore allo 0,020%.

Vengono effettuate delle aggiunte di cromo utilizzando la lega FeCrC (questa tipologia di lega non è possibile utilizzarla nelle fasi successive in quanto apporterebbe nuovamente del carbonio che è stato rimosso nella fase di decarburazione).

Si fanno inoltre delle aggiunte di calce per la generazione di scoria con un IB desiderato di circa 2 e una parte di queste aggiunte vengono effettuate con calce dolomitica, in modo tale da saturare la scoria in MgO. La decarburazione prevede l'utilizzo di azoto nelle prime fasi di decarburazione, per terminare con argon.

2.5.3.2 RIDUZIONE

La fase di riduzione è effettuata con FeSi BTC (Basso Tenore di Carbonio), questo per ridurre la cromite che si è generata nella fase precedente.

Lo stirring del bagno metallico può essere effettuato soltanto utilizzando argon tramite le tubiere.

Al fine di avere certezza di avere una scoria fluida, si utilizza come fluidificante lo pari al 5% del volume di scoria generata.

Terminata la fase di riduzione si rimuove una parte della scoria generata in soffiaggio e si effettua un prelievo per l'analisi chimica completa (tutti gli elementi di lega) al fine di determinare eventuali aggiunte residue da effettuare prima dello spillaggio.

2.5.3.2.1 DESOLFORAZIONE

Nella fase desolforante si aggiunge calce (500 – 1500 kg, a seconda del tenore di S ottenuto nella fase precedente) e spato (tra i 300 e i 500 kg, in base alla calce aggiunta). Si aggiunge nuovamente FeSi e alluminio per cercare di ottenere un tenore di S compreso tra i 200 e i 300 ppm.

In questa fase si effettuano eventuali aggiunte di lega. Si noti che le aggiunte di FeCr non si effettuano più utilizzando materiale carburato ma ferroleghie affinate (tenore di C inferiore allo 0,05%). In questa fase lo stirring è effettuato con un mix di gas inerte.

Prima dello spillaggio viene nuovamente controllata l'analisi chimica completa.

2.5.4 STABILIZZAZIONE TERMICA (LF)

Dopo il processo AOD l'acciaio viene trasportato nell'impianto LF. Viene effettuato un ciclo che ha una durata tipica che va dai 60 ai 120 minuti il cui obiettivo principale è quello di stabilizzare termicamente l'acciaio al fine di non avere problematiche durante il colaggio. Le temperature di riferimento per il colaggio sono tra i 1520 e i 1560°C. Il profilo elettrico di riscaldamento è ottimizzato attraverso dei rapporti corrente - tensione al fine di minimizzare ricarburazioni e riazotazioni.

Durante il processo si effettuano uno o più controlli di analisi chimica e si possono effettuare eventuali correzioni composizionali aggiungendo ferroleghie affinate tramite delle bobine di filo animato e per mantenere il livello di zolfo basso possono essere effettuate aggiunte di calce e spato.

2.5.5 COLATA CONTINUA

Il processo di colaggio viene fatto esclusivamente tramite colata continua in quanto questa tipologia di materiale non necessita di trattamenti di rifusione e dunque non è conveniente effettuare un colaggio in lingotto in quanto si perderebbe circa il 20% del materiale tra piede e materozza. Al contrario con il colaggio in colata continua si perde solamente in media il 5% del materiale che va a ridursi nel caso di colate in sequenza.

Il processo di colata continua verrà analizzato in maniera più approfondita nel capitolo dedicato.

2.5.6 LAMINAZIONE A CALDO

Le tecniche di laminazione sono essenzialmente simili a quelle degli acciai al carbonio, tipicamente variano le forze di laminazione, che aumentano, le velocità di laminazione, che diminuiscono in quanto la resistenza alla deformazione degli acciai inossidabili è tipicamente più alta. A causa dell'elevata resistenza degli acciai inossidabili è necessario effettuare delle riduzioni di sezione molto più basse rispetto agli acciai al carbonio.

In questi processi la qualità superficiale deve essere estremamente accurata; pertanto, tutti i difetti che si possono trovare sulla superficie di una billetta (come illustrato in maniera ampia nel Capitolo 4) devono essere molati totalmente, di solito vengono asportati 4mm di materiale. Se un difetto non dovesse essere molato, questo si ripresenterebbe sul rotolo di vergella causando lo scarto totale del rotolo.

Per poter essere laminata la billetta viene riscaldata alla temperatura di 1250°C per un tempo sufficientemente lungo da evitare dilatazioni brusche che potrebbero causare la formazione di cricche.

Ogni volta che la billetta passa attraverso una gabbia di laminazione viene ridotta di dimensione di circa 4-6 mm e bisogna tenere sotto controllo la temperatura del materiale in quanto la deformazione del materiale provoca un aumento considerevole di temperatura che porterebbe all'ingrossamento del grano.

Dopo che il rotolo è stato ottenuto, questo viene decapato in una soluzione di acidi sempre più forti fino ad ottenere il prodotto finale. Il rotolo a questo punto viene ispezionato, imballato e spedito.

3 COLATA CONTINUA

3.1 CENNI STORICI

Per oltre un secolo, il metodo tradizionale per trasformare l'acciaio dalla fase liquida a quella solida è stato il processo di solidificazione a lingotto. Le Lingottiere sono stampi costituiti da ghisa e formano contenitori con pareti spesse, aperti nella parte superiore e inferiore e posizionati su grandi lastre di ghisa. Ogni lastra di ghisa può contenere più lingottiere e il numero dipende dalle dimensioni della siviera che cola l'acciaio liquido all'interno della sorgente o direttamente all'interno della lingottiera e dalle dimensioni di ciascun lingotto. Tipicamente i lingotti vengono colati tramite sorgente (Figura 8) in modo tale da evitare turbolenze all'interno del liquido e permettere alle inclusioni di decantare e di finire all'interno della materozza alla fine della solidificazione, in quanto durante i processi di trasformazione secondaria del lingotto la materozza viene eliminata.

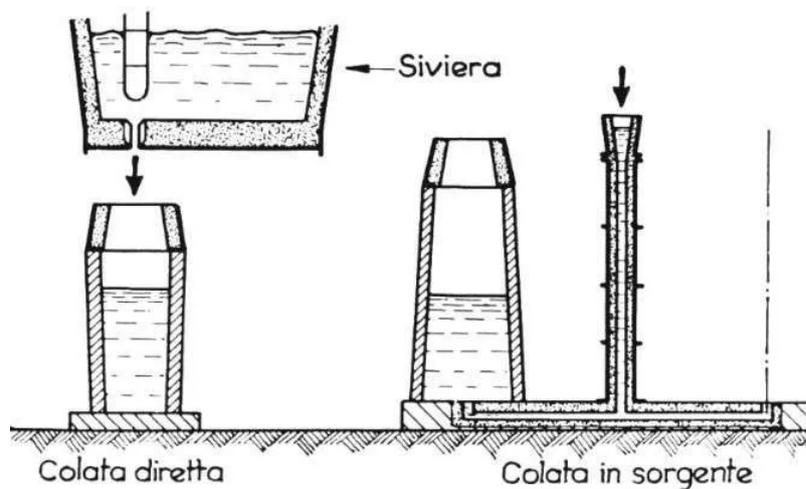


Figura 8 - Colaggio in lingotto diretto (sinistra) e in sorgente (destra)

Dopo che l'acciaio all'interno dello stampo si è solidificato, gli stampi vengono rimossi utilizzando un carroponete al quale viene collegata una pinza che permette la presa del lingotto e i lingotti vengono poi posti in forni di riscaldamento a metano mentre per effettuare trattamenti termici per essere portati a una temperatura adeguata alla successiva lavorazione in prodotti semilavorati o finiti, in alcuni casi se la tipologia di acciaio lo permette viene fatta una lavorazione a freddo.

Già nel XIX secolo, si riconosceva la necessità di solidificare l'acciaio utilizzando un metodo più continuo, ma a causa delle elevate temperature coinvolte e della bassa conducibilità termica dell'acciaio, i tentativi di applicare i metodi utilizzati per i metalli non ferrosi con punti di fusione

bassi non hanno avuto successo. Tuttavia, nel 1887, R.M. Daelen intraprese lo studio della solidificazione dell'acciaio liquido utilizzando uno stampo raffreddato ad acqua, aperto sia nella parte superiore che in quella inferiore e senza la lastra di ghisa di appoggio da dove arriva il flusso di acciaio liquido (Figura 9) [4].



Figura 9 - Lingottiera di colata continua a sezione quadrata

Il suo processo prevedeva il versamento verticale dell'acciaio liquido nello stampo aperto, seguito dal passaggio in un sistema di raffreddamento secondario e dalla successiva estrazione tramite rulli, prima di essere tagliato da un dispositivo a torcia. Questo processo veniva avviato utilizzando una "falsa barra" retrattile che tuttora viene utilizzata nei moderni processi produttivi.

Tuttavia, si è constatato che la solidificazione dell'acciaio comportava problemi significativi legati all'adesione dell'acciaio solidificato alle pareti dello stampo raffreddato ad acqua. Era necessario introdurre un movimento relativo tra il metallo colato e le pareti dello stampo per evitare tali problemi. Solo nel 1933, Siegfried Junghans sviluppò e brevettò un sistema di oscillazione della lingottiera, aprendo la strada all'applicazione su larga scala del processo di colata continua dell'acciaio [2].

Inizialmente, le billette venivano colate verticalmente e successivamente tagliate utilizzando una torcia ossiacetilenica mobile. Un importante sviluppo iniziale di questa macchina consisteva nella possibilità di piegare la billetta appena colata mediante un sistema di rulli, consentendo alla billetta di essere posta orizzontalmente prima del taglio con la torcia (Figura 10). Questo miglioramento ha aumentato la produttività e ha permesso di ridurre l'altezza complessiva della macchina, diventando una caratteristica fondamentale delle moderne macchine di colata continua.

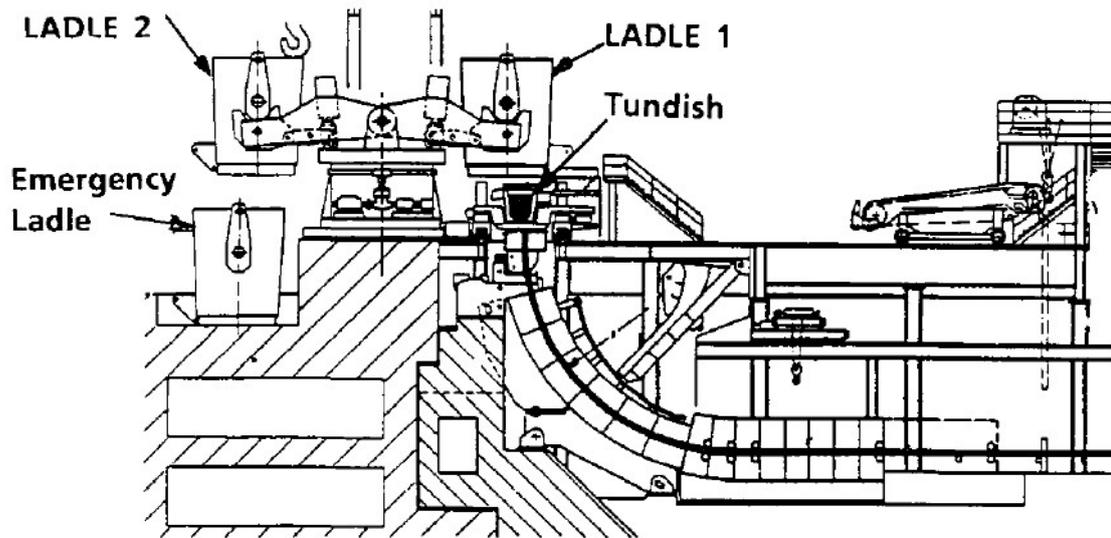


Figura 10 - Diagramma schematico della macchina di colata continua della Cogne Acciai Speciali

Nel 1954, è stato raggiunto un importante progresso nella colata continua dell'acciaio con l'introduzione dello "strippaggio negativo" [2]. Questo innovativo approccio prevedeva l'accelerazione dello stampo durante la fase di discesa del ciclo di oscillazione, in modo che la velocità dello stampo superasse la velocità di uscita del prodotto per una parte del ciclo in modo tale da evitare l'incollamento dell'acciaio sulla superficie della lingottiera. Questa tecnica, diventata una caratteristica fondamentale delle moderne macchine per la colata dell'acciaio, ha comportato una significativa riduzione della frequenza di interruzioni causate dai break-out e ha reso possibile aumentare ulteriormente la velocità di colata.

3.2 CARATTERISTICHE DEL PROCESSO

Durante il processo di colata continua dell'acciaio, l'acciaio fuso scorre attraverso un sistema che comprende una siviera, una paniera e una lingottiera (Figura 11).

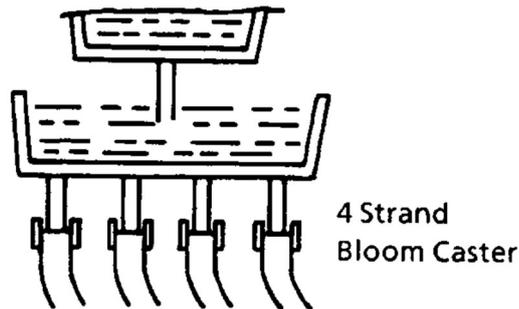


Figura 11 - Sistema siviera panierata e 4 lingottiere della Cogne Acciai Speciali

È importante proteggere l'acciaio fuso dall'esposizione all'aria, quindi viene utilizzata una copertura di scorie sui recipienti e ugelli in ceramica tra di essi. Infatti, come è possibile vedere nella figura 4 il getto viene protetto dalla busetta in modo tale da evitare la formazione di ossidi che vengono poi colati all'interno della panierata. Dalla panierata attraverso il SEN (Submerged Entry Nozzle) l'acciaio fuso entra nello stampo, si raffredda e si solidifica contro le pareti dello stampo in rame raffreddato ad acqua, formando un guscio solido (Figura 12), la lingottiera inoltre viene ricoperta da uno strato di cromo elettrolitico depositato per ridurre il rischio di incollamento del guscio appena formato. La velocità di estrazione della billetta corrisponde al flusso di metallo in ingresso, mantenendo così il processo in uno stato stazionario. Il guscio in via di solidificazione funge da contenitore per sostenere il metallo liquido rimanente sotto di esso. I rulli forniscono supporto all'acciaio per minimizzare il rigonfiamento dovuto alla pressione ferrostatica.

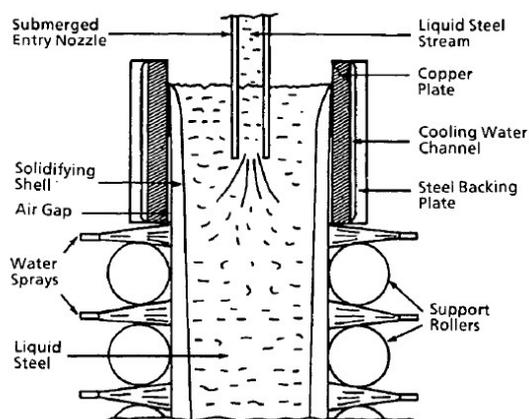


Figura 12 - Diagramma schematico del processo di colata continua

Per mantenere la temperatura superficiale del guscio durante la solidificazione, vengono utilizzati spruzzi di acqua e aria. Questi spruzzi raffreddano la superficie della billetta tra i rulli. Una volta

che il nucleo dell'acciaio fuso si è completamente solidificato, il processo di raffreddamento termina. A questo punto, è possibile tagliare la billetta alla lunghezza desiderata attraverso l'ossitaglio.

Per raggiungere elevate velocità di produzione, è necessario assicurare un utilizzo ottimale della macchina di colata continua. Questo implica la necessità di effettuare un numero elevato di colate in sequenza senza interruzioni. L'indice di sequenza può variare notevolmente, da poche unità fino a oltre cento, a seconda di diversi fattori come la dimensione, la qualità del prodotto e altri elementi. Per poter effettuare una sequenza di colate è importante che il livello di acciaio all'interno della paniera sia costante durante il colaggio. Quando le diverse tipologie e le dimensioni del prodotto lo permettono è possibile avere un indice di sequenza considerevole, ad esempio superiore a dieci. In questo caso però la paniera diventa l'elemento che limita il raggiungimento dell'indice di sequenza in quanto la durata della paniera è generalmente vincolata dall'erosione o dall'otturazione del SEN. Una soluzione particolare per superare il limite di durata dell'ugello SEN consiste nell'effettuare cambiamenti della paniera "al volo", il processo viene chiamato "fly tundish". Sebbene questo metodo causa disturbi nella normale procedura di colata, con il cambio al volo della paniera, che comporta una sospensione della produzione di circa cinque minuti, si può comunque continuare il colaggio senza interrompere la sequenza utilizzando lo spezzone di billetta che rimane all'interno della lingottiera dalla colata precedente come falsa barra. Per conseguire sia i livelli di produzione elevati richiesti, sia la qualità del prodotto desiderata, è essenziale che l'acciaio liquido proveniente dall'AOD venga fornito alla macchina di colata rispettando limiti rigorosi di temperatura e composizione richiesta, e che ciò avvenga al momento opportuno. È prassi comune regolare le condizioni di colata in modo da ottenere un tempo di svuotamento della paniera che corrisponda al tempo di passaggio di affinazione dell'acciaio (chiamato comunemente "tap to tap") al momento della colata.

3.3 CASSETTO E FONDO SIVIERA

Per riuscire a mantenere il livello di acciaio costante durante il colaggio si utilizza un sistema a piastre mobili come è mostrato in Figura 13 che mostra le varie parti che compongono il fondo della siviera e il sistema di movimentazione delle piastre.

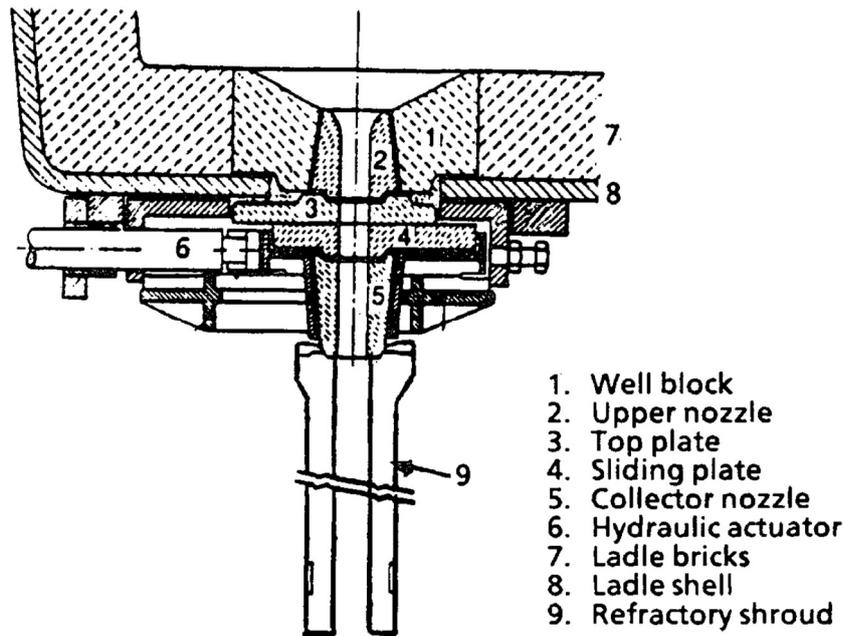


Figura 13 - Sistema di movimentazione piastre siviera e fondo siviera

Il well block è ciò che comunemente viene chiamato “porta sedia”, viene posto sul fondo della siviera ed è realizzato in cemento resistente alle elevate temperature, ovviamente con l’aumentare delle colate questo elemento è sottoposto ad usura (la vita media di un well block è pari alla vita di una siviera ovvero 40/45 colate). All’interno del porta sedia viene inserita la busetta o upper nozzle il quale viene sigillato insieme al porta sedia tramite l’utilizzo di un cemento termoindurente a base di cromite (ogni 9 colate questo elemento viene sostituito). Appoggiate sul fondo della siviera all’interno del cassetto sono presenti le due piastre, una fissa e una mobile (Figura 14).



Figura 14 - Cassetto con all'interno la piastra fissa (sinistra) e la piastra mobile (destra)

La piastra mobile viene movimentata grazie alla presenza di un attuatore idraulico, il quale apre e chiude il cassetto e permette durante il colaggio il mantenimento del livello dell'acciaio nella paniera entro limiti specifici. È necessario per motivi di qualità e anche per avere una quantità di metallo sufficiente per poter permettere il cambio di siviera e dunque continuare la sequenza. Spesso, la paniera è coperta da coperchi con rivestimento refrattario, il che può compromettere la visibilità del livello dell'acciaio. Questa situazione ha permesso di sviluppare un controllo automatico del livello del contenitore, il quale viene generalmente misurato mediante celle di carico sulla struttura del contenitore stesso, che permettono di monitorare costantemente il peso totale. Tuttavia, questa misurazione non tiene conto dell'accumulo di scorie in paniera, che può verificarsi durante la sequenza di colata fino al cambio della siviera o fino all'arresto della sequenza. Una modalità alternativa di misurazione del livello dell'acciaio nella paniera è l'uso di bobine elettromagnetiche installate dietro il rivestimento della paniera. Questo approccio offre il vantaggio di rilevare l'interfaccia tra l'acciaio e le scorie, permettendo quindi di misurare con precisione la profondità dell'acciaio.

3.4 REFRACTORY SHROUD (LS)

Infine, l'ultimo elemento importante è il "refractory shroud" che è sostanzialmente un cilindro in allumina che si aggancia al naso della piastra (collector nozzle) e protegge il getto dall'atmosfera. Per molto tempo, la protezione dall'ossidazione del flusso di colata tra la siviera e la piastra è stata trascurata e la sua importanza è stata sottovalutata. Tuttavia, verso la metà degli anni '70, si è capito che la realizzazione di prodotti puliti, con poche inclusioni, dipendeva dall'efficace schermatura del flusso di colata dalla siviera [4]. Inoltre, al giorno d'oggi si utilizza il trattamento al calcio (Figura 15) per modificare intenzionalmente alcune inclusioni al fine di migliorare le proprietà e le prestazioni del prodotto finale.

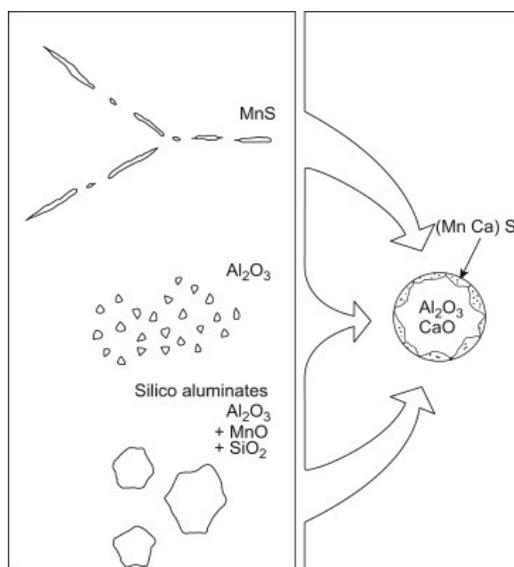


Figura 15 - Modifica delle inclusioni tramite il trattamento al calcio

Molte specifiche dell'acciaio richiedono ora livelli di zolfo e azoto molto bassi e tali acciai, se esposti all'atmosfera, assorbono molto rapidamente l'azoto. Pertanto, è di fondamentale importanza avere una schermatura efficiente al fine di:

- Ridurre l'ossidazione dell'alluminio, poiché gli acciai contenenti alluminio sono molto sensibili alla ri-ossidazione.
- Prevenire l'assorbimento di azoto negli acciai a basso tenore di zolfo e ad alto contenuto di titanio, in quanto l'azoto provoca la formazione di nitruri di titanio che provocano un aumento della fragilità del prodotto finale.

A causa della bassa pressione generata dall'effetto venturi durante l'apertura del cassetto della siviera, esiste un elevato rischio di aspirare aria tra le piastre scorrevoli e la giunzione tra la bocchetta inferiore sulla piastra e il tubo refrattario. Vengono utilizzati vari sistemi in cui un gas inerte (solitamente argon) viene utilizzato per 'schermare' queste aree. Oltre alla protezione dalla ri-ossidazione del flusso di colata, è di grande importanza evitare che le scorie passino dalla siviera alla paniera, specialmente durante la colata in sequenza. Attualmente vengono utilizzate delle videocamere che osservano il getto per rilevare le scorie durante la colata. Questi sistemi permettono di chiudere il cassetto non appena appaiono le scorie, garantendo che le scorie della siviera non si accumulino all'interno della paniera poiché questo causerebbe il ritorno di molte inclusioni all'interno del bagno liquido che precedentemente erano state eliminate durante la stabilizzazione termica in LF.

3.5 LINGOTTIERA

3.5.1 INTRODUZIONE

La lingottiera è l'unica parte meccanica della macchina di colata continua esposta all'acciaio fuso. Questo componente riveste un'importanza fondamentale, poiché opera in condizioni estreme al fine di creare un guscio uniforme mediante un efficiente trasferimento di calore. La durata dello stampo è essenziale, così come la capacità di effettuare rapidamente dei cambiamenti di sezione e richiedere una manutenzione minima. Il raffreddamento degli stampi per la colata continua avviene mediante acqua di alta qualità, spesso demineralizzata, fornita da un circuito chiuso con un sistema di ricircolo.

3.5.2 TIPOLOGIE

Il loro design e i sistemi di sicurezza sono progettati per garantire una velocità minima del flusso d'acqua nei canali di raffreddamento. È importante notare che le lingottiere presentano una forma conica interna per compensare la contrazione dell'acciaio, ma la conicità varia in base alle dimensioni delle sezioni e alla velocità di colata impiegate. Come è possibile osservare nella Figura 16 le lingottiere in rame sono contenute all'interno di una struttura di piastre in acciaio nelle quali

sono presenti l'ingresso e l'uscita dell'acqua di raffreddamento. I canali di raffreddamento ad acqua vengono lavorate sul retro delle lastre di rame. Le dimensioni di queste scanalature sono di circa 15 mm di profondità e 5 mm di larghezza. Per garantire uno strato limite sottile sulla superficie di rame e quindi prevenire l'ebollizione nucleata, è necessario un alto numero di Reynolds in queste scanalature di raffreddamento ad acqua, il che implica la necessità che le velocità dell'acqua siano superiori a 8 m/s [4]. Ci sono due tipi principali di stampo, che sono i seguenti:

a) Stampi tubolari

Questi vengono comunemente utilizzati per colare le billette. Il tubo di rame è circondato da una guaina di raffreddamento ad acqua. Anche se è facilmente deformabile, è possibile sostituire o raddrizzare il tubo rapidamente. La dimensione massima pratica è di circa 230 mm quadrati, o 430 mm di diametro per colate rotonde, ma di solito sono inferiori a 200 mm.

b) Stampi a piastra

Questi vengono assemblati utilizzando quattro lastre di rame spesse tra 40 e 60 mm. Le facce fredde presentano scanalature e sono coperte da una piastra di supporto in acciaio. L'acqua di raffreddamento scorre attraverso queste scanalature o attraverso canali di raffreddamento circolari ottenuti tramite la lavorazione meccanica del rame. Questi stampi di solito consentono di regolare le facce per adattarsi a diverse dimensioni. Le lastre di rame di solito hanno uno spessore compreso tra 50 e 60 mm quando sono nuove e di circa 40 mm alla fine della loro vita. Di solito, durante la vita utile della piastra, vengono eseguite diverse lavorazioni delle facce per mantenere il profilo della lingottiera.

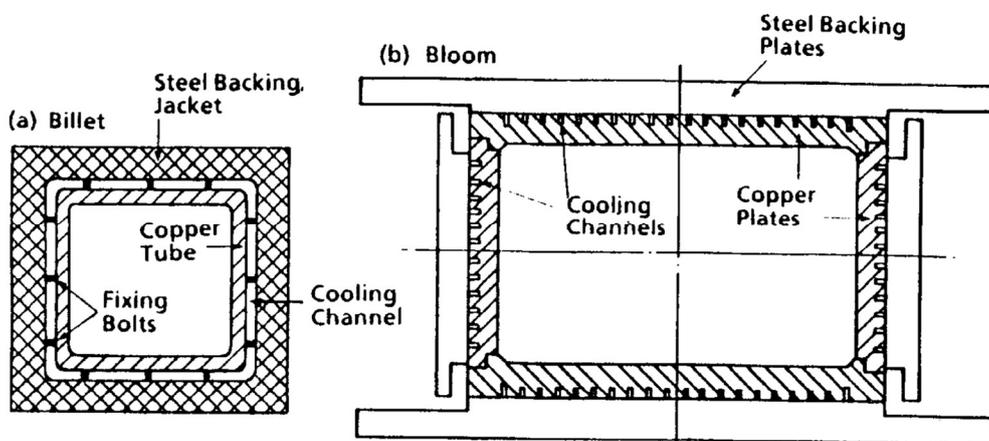


Figura 16 - Lingottiera per billetta (a) e per blummo (b) utilizzate in CAS

3.5.3 OSCILLAZIONE

L'oscillazione della lingottiera è essenziale per prevenire i break out poiché non permette al guscio metallico di incollarsi alla superficie della lingottiera. Tipicamente il movimento della lingottiera è sinusoidale (Figura 17) e vengono effettuate delle oscillazioni di circa 8mm verso il basso con una frequenza di circa 200 cicli al minuto.

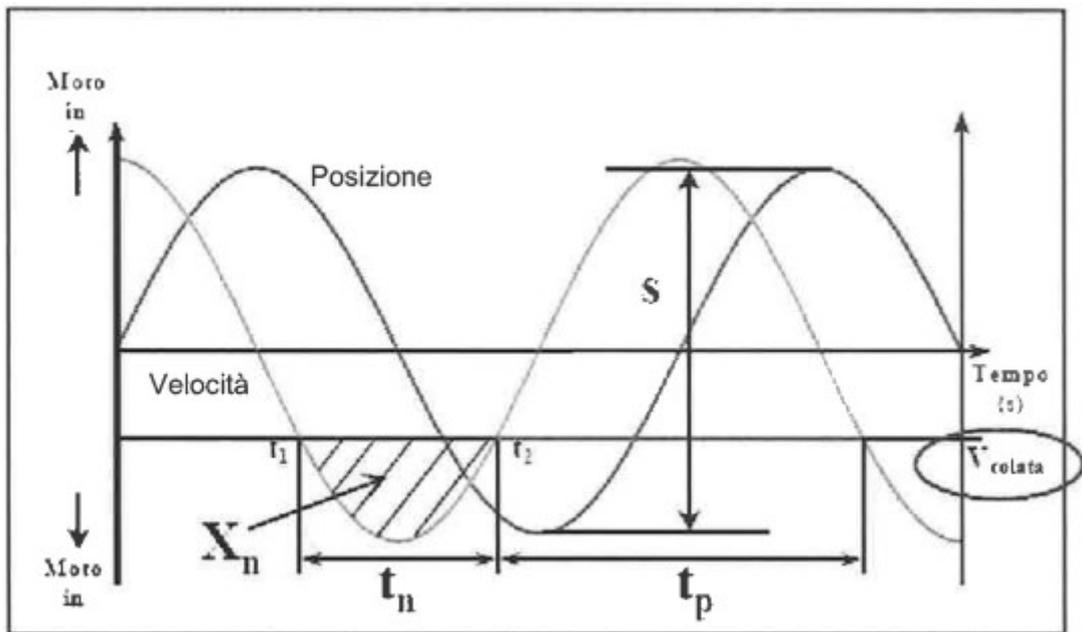


Figura 17 - Movimento oscillatorio della lingottiera

I parametri che caratterizzano l'oscillazione della lingottiera sono ovviamente ampiezza e frequenza ma è importante anche comprendere i parametri che invece influenzano la lubrificazione e la corretta formazione delle OM. I più importanti sono:

- A = ampiezza di oscillazione
- F = frequenza di oscillazione
- T_n = Tempo di strip negativo
- β = Tempo di strip negativo percentuale
- K = Numero di oscillazioni al metro
- X_n = Spazio percorso dalla lingottiera durante il tempo di strip negativo

Come vedremo in seguito l'oscillazione dello stampo è un elemento fondamentale per la formazione delle marce di oscillazione, la cui osservazione alla fine della colata garantisce un controllo della qualità del processo.

3.5.4 TRASFERIMENTO DEL CALORE

Il trasferimento del calore dall'acciaio allo stampo è la parte fondamentale del processo di colata continua. Il calore deve essere estratto dallo stampo in maniera uniforme in modo da garantire un prodotto il più omogeneo possibile, nel caso di prodotti con sezione non circolare la presenza degli angoli è un elemento di discontinuità che provoca dei difetti superficiali. Per poter calcolare il flusso di calore estratto dall'acciaio liquido viene utilizzata la seguente formula (3.1) [2]:

$$Q = h_{ss}(T_{ss} - T_{hf}) = \frac{K}{D}(T_{hf} - T_{cf}) = h_{cf}(T_{cf} - T_{bw}) \left[\frac{kW}{m^2} \right] \quad (3.1)$$

Dove:

h_{ss} = coefficiente di scambio termico dalla superficie dell'acciaio che sta solidificando (kW/m²K)

T_{ss} = temperatura nella faccia esterna dell'acciaio che sta solidificando (°C)

T_{hf} = temperatura della superficie interna dello stampo (°C)

T_{cf} = temperatura della superficie esterna dello stampo (°C)

K = coefficiente di conducibilità termica del rame (kW/m K)

h_{cf} = coefficiente di scambio termico della superficie esterna dello stampo (kW/m²K)

T_{bw} = temperatura dell'acqua di raffreddamento (°C)

D = spessore del rame (m)

Dalla Figura 18 è possibile osservare il gradiente termico presente dall'acciaio liquido fino all'acqua di raffreddamento. Dalla temperatura del metallo liquido all'interno dello stampo, si verifica una riduzione di temperatura lungo la superficie di solidificazione. L'elevata conducibilità termica del rame assicura una lieve diminuzione di temperatura attraverso il rame. Tuttavia, la faccia 'fredda' dello stampo può raggiungere temperature significativamente superiori rispetto a quelle dell'acqua di raffreddamento circostante a causa dello strato limite che si forma. Tale strato limite può essere influenzato dalle condizioni di flusso dell'acqua di raffreddamento, infatti, come

osservato in precedenza è essenziale mantenere velocità dell'acqua di raffreddamento sufficientemente elevate (8 m/s) per evitare il fenomeno dell'ebollizione nucleata.

La prevenzione delle perdite di calore per effetto radiativo dalla superficie metallica all'interno dello stampo è molto importante in quanto l'eventuale solidificazione sulla superficie causerebbe un breakout.

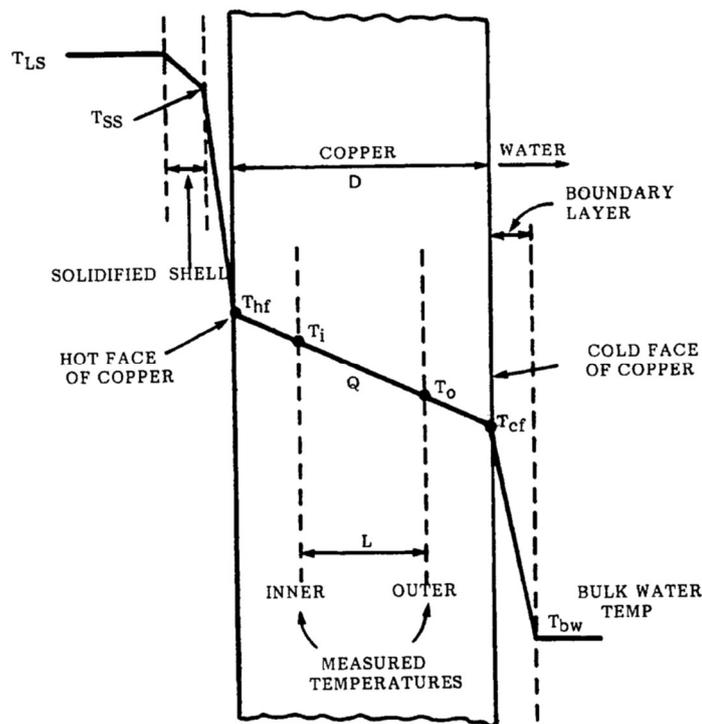


Figura 18 - Rappresentazione del gradiente di temperatura presente tra l'acciaio liquido e l'acqua di raffreddamento

3.6 RISPARMI ENERGETICI

Dalla figura 10 è possibile osservare come il passaggio dal colaggio a lingotto alla colata continua per lo stesso prodotto ha portato ad un taglio dei passaggi necessari per ottenere il prodotto finito. Uno dei vantaggi principali dell'utilizzo della colata continua è la riduzione del consumo di energia attribuibile ai seguenti fattori:

- 1) L'eliminazione di una fase di riscaldamento.
- 2) Il risparmio energetico derivante dall'aumento della resa grazie all'energia intrinseca contenuta nell'acciaio liquido.

Nel processo di produzione di lingotti, è richiesto il riscaldamento sia per lavorare il lingotto che dopo la forgiatura per ottenere un prodotto semifinito come una barra o della vergella. Nel

processo di colata continua, il primo riscaldamento viene eliminato e il prodotto semifinito appena colato viene riscaldato per la laminazione.

Un confronto tra la laminazione convenzionale dei lingotti e la colata continua, anche nelle circostanze meno favorevoli, rivela che il processo di colata continua utilizza approssimativamente il 25% dell'energia richiesta dal percorso di produzione di lingotti per elaborare l'acciaio liquido fino al prodotto semifinito riscaldato. Un confronto dall'acciaio liquido ai prodotti semifiniti colati in continuo evidenzia che i risparmi derivanti dal processo di colata continua variano da 0,7 a 1,54 GJ/t [4].

Negli ultimi anni, si è cercato di conservare ulteriormente l'energia mediante il trasferimento diretto dei prodotti semifiniti appena colati alle strutture di riscaldamento con perdite di calore minime. In alcuni casi, la colata di billette è stata collegata direttamente al laminatoio a caldo con un riscaldamento molto limitato.

Attraverso la laminazione diretta, i risparmi possono arrivare a circa 1,0 GJ/t di prodotto semifinito. Considerando l'intero consumo energetico dalle materie prime al prodotto semifinito, inclusi i benefici derivanti dall'energia intrinseca nell'acciaio liquido, la riduzione energetica può raggiungere circa 2 GJ/t di prodotto semifinito passando dalla produzione di lingotti al 100% alla produzione di colata continua al 100% [4].

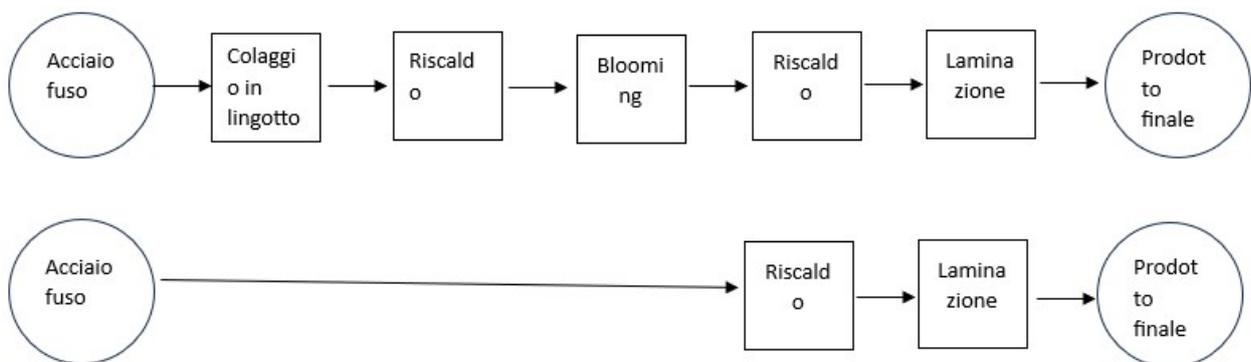


Figura 19 - Differenza tra il processo di colaggio in lingotto e il colaggio in colata continua

4 DIFETTI DA COLATA CONTINUA

4.1 TIPOLOGIE E CAUSE

Nel caso degli acciai inossidabili austenitici sono diversi i principali difetti che si formano su una billetta o su un blumo: le depressioni longitudinali, l'incollamento, le marche di oscillazioni irregolari, le sfoglie e le linee di inclusioni. Nei prossimi paragrafi verranno illustrati i diversi difetti con le possibili cause.

4.1.1 DEPRESSIONI LONGITUDINALI

Come è possibile osservare dalla Figura 20 è presente al centro della superficie della billetta una depressione questa viene tipicamente causata da una conicità della lingottiera insufficiente, talvolta anche a causa dell'usura della stessa, oppure perché la temperatura o la velocità durante il colaggio è stata troppo elevata.



Figura 20 - stretto avvallamento longitudinale associato ad irregolarità delle marche di oscillazione

Infatti, un flusso termico troppo elevato al menisco ed in generale nella parte alta della lingottiera può generare, in particolare in acciai che hanno solidificazione di tipo peritettico (come gli acciai austenitici), disomogeneità di ritiro termico nel perimetro del guscio solidificato tali da generare profonde depressioni longitudinali.

Per limitare questa criticità vengono tipicamente utilizzate polveri cristallizzanti ad elevata basicità che diminuiscono notevolmente i valori di flusso termico nella zona del menisco. Questa tipologia di polveri è comunemente utilizzata per produrre gli acciai austenitici come l'F316L; infatti, difetti di questa tipologia sono rari da osservare.

Un'altra causa della formazione delle depressioni longitudinali è da attribuirsi ad un'errata conicità della lingottiera. Una corretta conicità delle facce della lingottiera è necessaria per garantire uno scambio termico adeguato sulle facce della billetta. Questo per evitare problemi legati ad uno spessore solidificato troppo sottile in uscita dalla lingottiera. Un valore sbagliato di conicità può causare la formazione di depressioni longitudinali in prossimità dello spigolo della billetta.

Nel caso in cui la conicità sia troppo alta, la pelle solidificata delle facce risulta eccessivamente sollecitata in compressione e può andare in instabilità per carico di punta. Si genera quindi una depressione longitudinale che tipicamente è posizionata vicino al bordo, ma può trovarsi in posizione più centrale (Figura 21).



Figura 21 - Depressione longitudinale causata dalla conicità troppo elevata

Nel caso in cui la conicità sia troppo bassa, la faccia non ha più un adeguato contenimento. Nel tentativo di ritrovare l'appoggio sulla piastra di rame provoca la rotazione dello spigolo della billetta con conseguente generazione di una depressione longitudinale sulla faccia in prossimità dello spigolo (Figura 22).

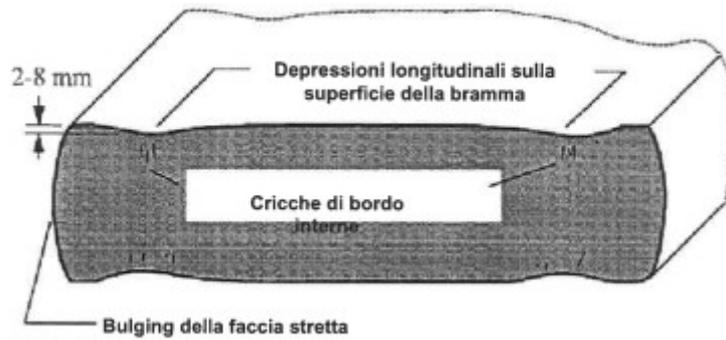


Figura 22 - Depressione longitudinale causato da una conicità troppo bassa

4.1.2 INCOLLAMENTO

La disposizione di questi difetti sulla bramma o sulla billetta è casuale, è difficile osservarle negli angoli, tipicamente si formano sulle facce a causa di un'insufficiente lubrificazione della lingottiera (Figura 23).



Figura 23 - Area caratterizzata da superficie irregolare senza tracce di oscillazione, più o meno estesa

La lubrificazione dipende da tutti i parametri che caratterizzano la polvere di colaggio e da tutto ciò che condiziona la sua operatività (in particolare la curva di oscillazione e la fluidodinamica della lingottiera). In ogni caso il parametro che probabilmente più di tutti determina il comportamento della polvere in relazione al problema dello sticking è la viscosità.

Questa tipologia di difetti è estremamente pericolosa in quanto aumenta il rischio di breakout e genera dei difetti di grandissime dimensioni sulle billette, come è possibile osservare dalla Figura 24.

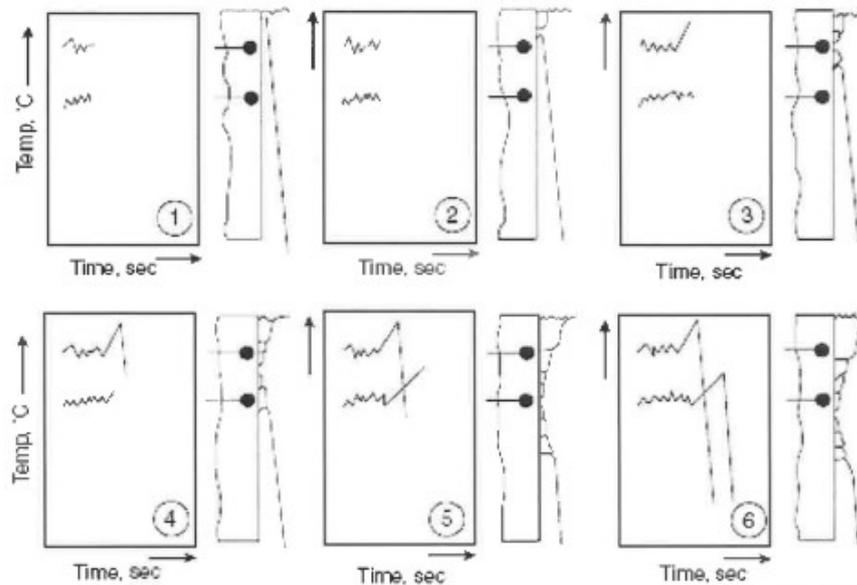


Figura 24 - Formazione di incollamento su una billetta

4.1.3 MARCHE DI OSCILLAZIONE IRREGOLARI

Le OM sono inevitabili nel processo di colata continua, in quanto generate dal movimento relativo tra lingottiera e billetta in fase di solidificazione necessario ad evitare incollamenti della pelle solidificata alle piastre di rame. In Figura 25 è riportato il tipico processo di formazione:

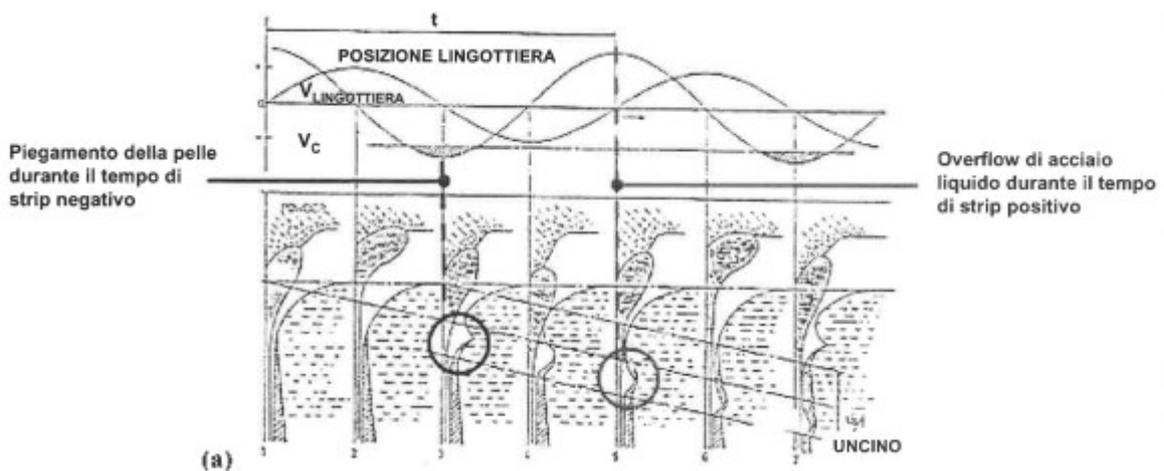


Figura 25 - Meccanismo di formazione delle marche di oscillazione

Questa tipologia di difetto verrà spiegata in maniera più approfondita nel capitolo successivo che verterà sulle polveri della colata continua.

4.1.4 INGLOBAMENTO SCORIA NON FUSA

Nel caso in cui il consumo della polvere sia eccessivo rispetto alla velocità di fusione o la temperatura di fusione sia troppo elevata potrebbero verificarsi situazioni di carenza di pool liquido e di inglobamento di scoria non fusa (Figura 26). Questa tipologia di difetto non è semplice da vedere in una billetta appena colata in quanto lo strato di ossido che ricopre la billetta rende difficile l'individuazione dell'inglobamento.

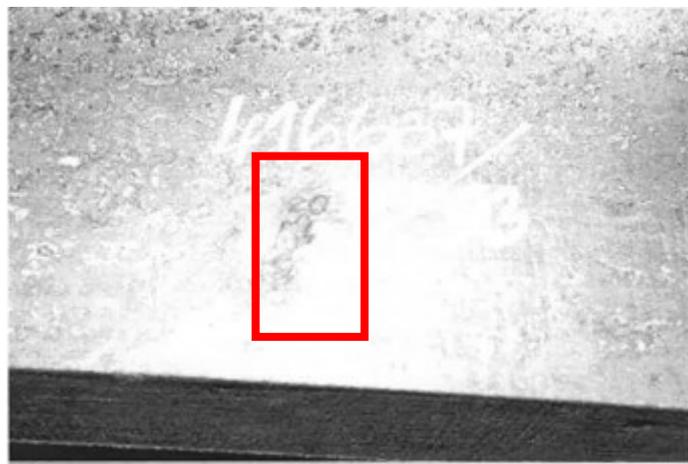


Figura 26 - Inglobamento di polvere sulla superficie di una billetta di F316L

Una delle principali cause dell'inglobamento di polvere all'interno dell'acciaio è la fluidodinamica in lingottiera irregolare nella lingottiera. L'acciaio liquido deve fluire in lingottiera senza generare eccessiva ondosità e al tempo stesso deve fornire un apporto termico sufficiente a garantire un'ottimale fusione della polvere di colaggio.

La fluidodinamica in lingottiera può essere di tipo single-roll o double roll (Figura 27). La prima garantisce sicuramente un maggior apporto termico al menisco, ma genera maggiore ondosità e quindi risulta più critica.

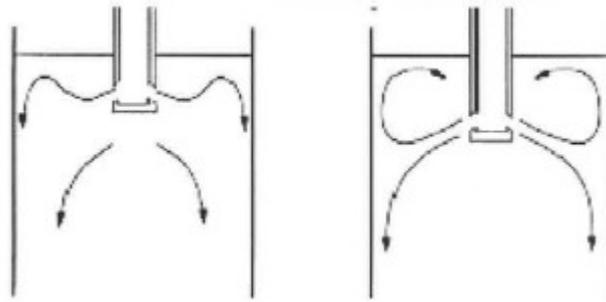


Figura 27 - Fluidodinamica single-roll (sinistra) e double-roll (destra)

Nel caso in cui la turbolenza al menisco sia eccessiva o le velocità tangenziali siano troppo elevate si possono verificare fenomeni di emulsione e vortici che trasportano scoria liquida o non ancora fusa all'interno dell'acciaio (Figura 28).

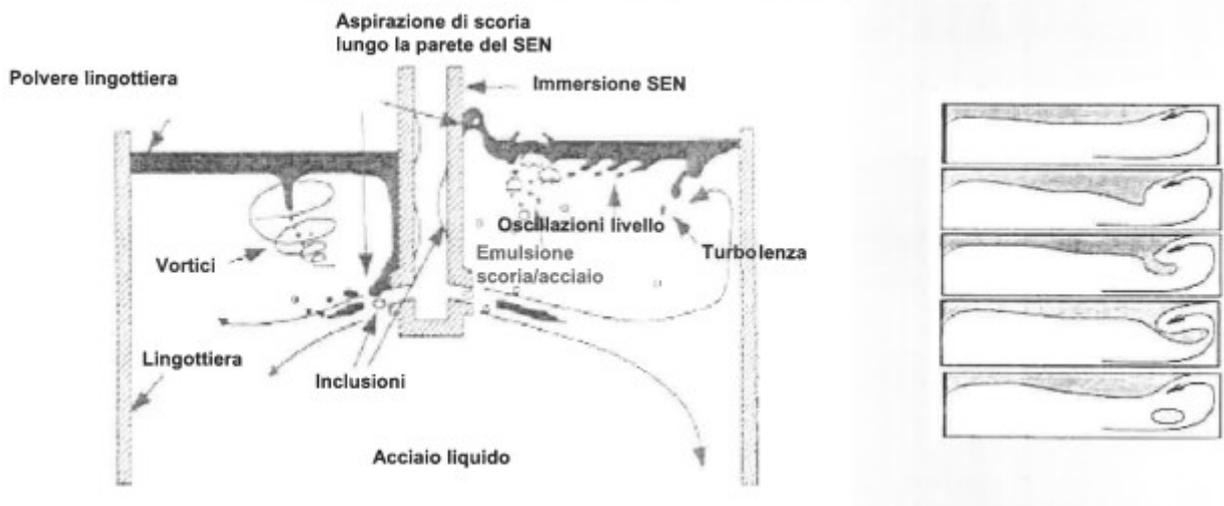


Figura 28 - Meccanismo di intrappolamento della scoria all'interno dell'acciaio

4.1.5 INCLUSIONI

La presenza di inclusioni all'interno di un acciaio austenitico può avere diverse origini. In alcuni casi l'inclusione risulta esogena e dunque può provenire ad esempio dai refrattari della siviera, in altri risulta endogena; pertanto, gli ossidi formati durante il processo di fabbricazione e durante il colaggio rimangono intrappolati all'interno dell'acciaio.

Uno dei principali motivi per cui si trovano all'interno dell'acciaio delle inclusioni è una fluidodinamica della paniera non corretta.

Metallurgicamente può avere un'influenza positiva sulla qualità del prodotto nel caso in cui favorisca la rimozione delle inclusioni presenti nell'acciaio contenuto in siviera (Figura 29).

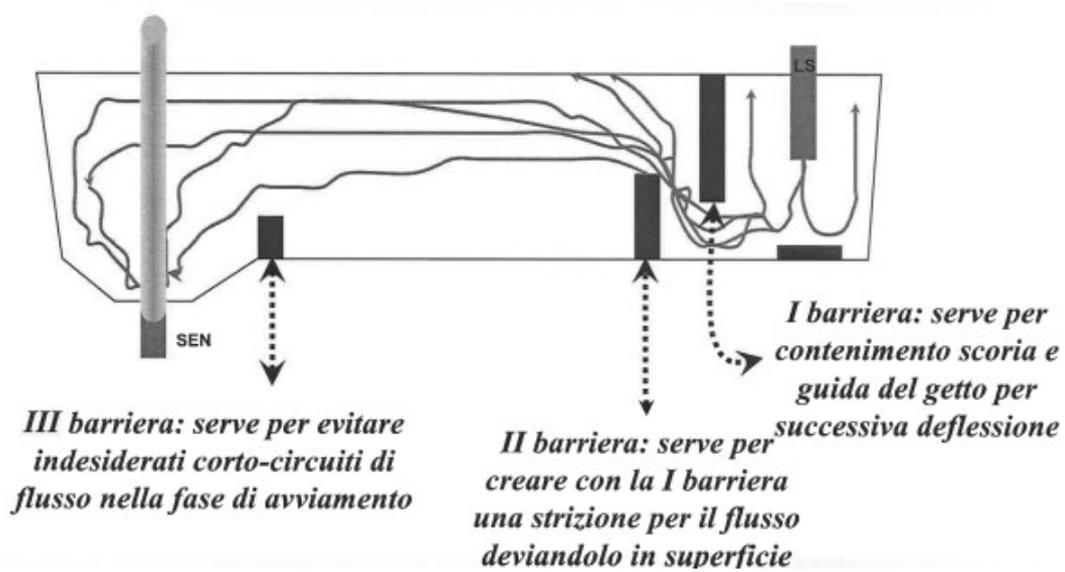


Figura 29 - Diagramma schematico del flusso e delle barriere in paniera

Affinché la paniera possa svolgere correttamente la propria funzione, si deve evitare che il minimo tempo di permanenza dell'acciaio in paniera sia troppo basso (per evitare corto circuiti che impedirebbero all'acciaio interessato di potersi liberare dalle inclusioni in esso contenute) e contemporaneamente che il massimo tempo di residenza sia contenuto a valori accettabili (allo scopo che si creino zone morte con differenti condizioni di temperatura rispetto al flusso principale). In definitiva il tempo minimo e massimo di residenza devono essere il più possibile vicini al valore medio. Inoltre, il flusso deve essere deviato verso la superficie al fine di favorire la flottazione delle inclusioni ed il loro intrappolamento nella scoria.

Durante il colaggio di alcuni acciai calmati con alluminio che contengono alluminio in analisi, si verifica l'ostruzione dello scaricatore in quanto il SEN tende a rivestirsi di composti del titanio (ossidi di titanio e titanati di calcio) o di allumina con conseguente riduzione della sezione utile al passaggio dell'acciaio si ha dunque il problema del clogging (Figura 30).

A causa della formazione di questi ossidi sulla superficie interna del SEN possono verificarsi problemi di eccessiva ondosità al menisco in quanto il flusso di acciaio in uscita dal SEN risulta instabile e non simmetrico.

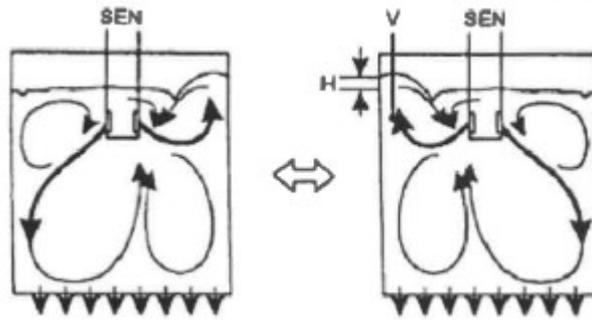


Figura 30 - Schema che rappresenta il flusso asimmetrico causato dal clogging

La progressiva strizione della sezione può arrivare a diminuire il flusso di acciaio in lingottiera a valori tali da dover interrompere il colaggio (Figura 31).

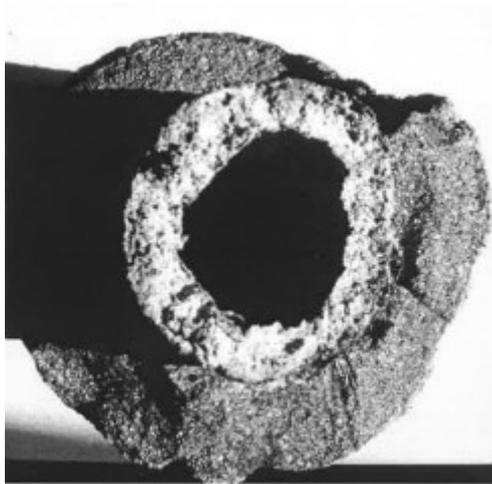


Figura 31 - Fotografia di un SEN dopo il colaggio di un 316T

In alcuni casi invece il materiale che si deposita all'interno del SEN tenda periodicamente a distaccarsi, insorgono dunque notevoli problemi legati a brusche variazioni di livello ed eventuali problemi legati all'inglobamento degli ossidi all'interno dell'acciaio.

4.1.6 BULGING

Questo fenomeno appare sulle superfici delle billette quando si hanno dei fenomeni di variazione repentini del livello di acciaio presente all'interno della lingottiera, come nel caso descritto in precedenza del distaccamento di ossidi dalla parete del SEN.

È un fenomeno che può interessare sia le facce strette che le facce larghe della bramma, e nei due casi comporta l'insorgenza di problemi differenti durante il colaggio.

4.1.6.1 BULGING FACCE LARGHE

Nel bulging delle facce larghe la forza esercitata dalla pressione ferrostatica genera una deformazione della pelle solidificata tra due rulli contigui, come mostrato nella Figura 32.

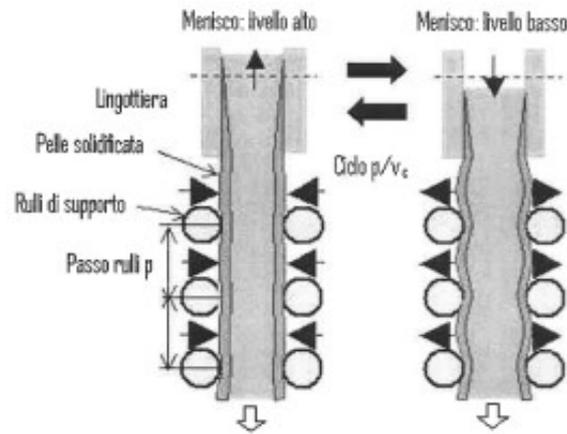


Figura 32 - Fenomeno di bulging sulle facce larghe

Tale deformazione genera due diversi problemi causa di possibili difetti:

- a) La pelle solidificata si deforma tra un rullo e l'altro e nel caso in cui il fenomeno interessi un intero segmento o più segmenti si innescano delle fluttuazioni del livello in lingottiera capaci di generare marcate depressioni trasversali e altri difetti tipici legati alle brusche variazioni di livello. Tali fluttuazioni hanno un periodo ben definito, pari al rapporto tra il passo dei rulli nella zona in cui si innesca il fenomeno del bulging e la velocità di colaggio.
- b) Le sollecitazioni meccaniche che si generano sulla pelle possono provocare marcature della superficie esterna della bramma causate dal bordo dei rulli nella zona dei supporti (Figura 33).

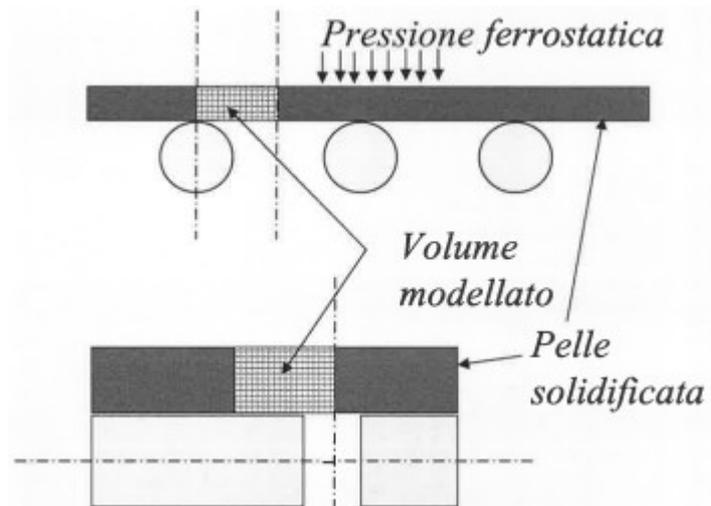


Figura 33 - Marcature sulla superficie esterna a causa del bulging

4.1.6.2 BULGING FACCE STRETTE

Nel bulging delle facce strette la forza esercitata dalla pressione ferrostatica genera una deformazione della pelle solidificata che provoca profondi solchi in corrispondenza dei bordi dei rulli al piede della lingottiera, e che nella restante parte della macchina può causare una bombatura della faccia stretta tale da cambiare di fatto la larghezza nominale della bramma (Figura 34).



Figura 34 - Rigonfiamento della faccia di una bramma

Poiché tale fenomeno è fortemente dipendente dal surriscaldamento e dalla velocità di colaggio, si possono avere condizioni di bombatura molto diverse nella lunghezza della bramma tali da

causare possibili difetti durante la successiva laminazione. Questo difetto non è unicamente ristretto alle bramme in quanto è presente anche nelle billette e nei blumi, nel caso della Cogne Acciai Speciali, per riuscire a contenere questo fenomeno e per richiudere la porosità interna centrale che si forma durante la solidificazione, vengono utilizzati dei rulli di soft reduction che comprimono la billetta.

4.1.7 RICARBURAZIONE SUPERFICIALE

Il carbonio viene utilizzato nelle polveri di colaggio per controllare la velocità di fusione della polvere. Se il contenuto in carbonio della polvere è elevato questi non donde in modo ottimale o l'acciaio liquido viene in contatto con polvere non fusa, possono generarsi problemi di arricchimento superficiale di carbonio sulla superficie della billetta e seguente presenza di segregazioni di carburi (Figura 35) [8]. Questo fenomeno verrà ampiamente discusso nel capitolo 6.

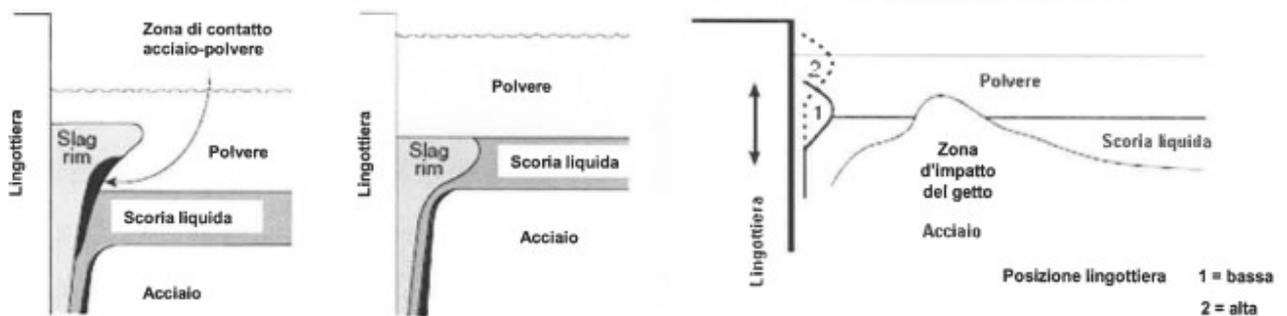


Figura 35 - Ricarburazione superficiale

5 POLVERI DI COLATA CONTINUA

5.1 INTRODUZIONE

Le polveri per la lingottiera sono state utilizzate per la prima volta in Belgio nel 1958 nella colata di lingotti dal basso e furono in seguito applicate alla colata continua nel 1963. Queste polveri erano a base di un prodotto di scarto delle centrali elettriche, che contenevano alti contenuti di SiO_2 , Al_2O_3 e carbonio a cui venivano aggiunti CaO , Na_2O e CaF_2 [1]. Le polveri si riscaldano, discendono all'interno dello stampo e infine fondono (Figura 36). Questa scoria si infiltra tra il guscio di acciaio solidificato e lo stampo durante il periodo in cui lo stampo è discendente, che si verifica durante t_n e all'inizio di t_p (t_n rappresenta il tempo negativo di strappaggio, mentre t_p rappresenta il tempo positivo di strappaggio). Questo film di scoria liquida si solidifica parzialmente per formare un film di scoria con uno spessore di 1–2 mm e uno strato liquido di circa 0,1 mm di spessore.

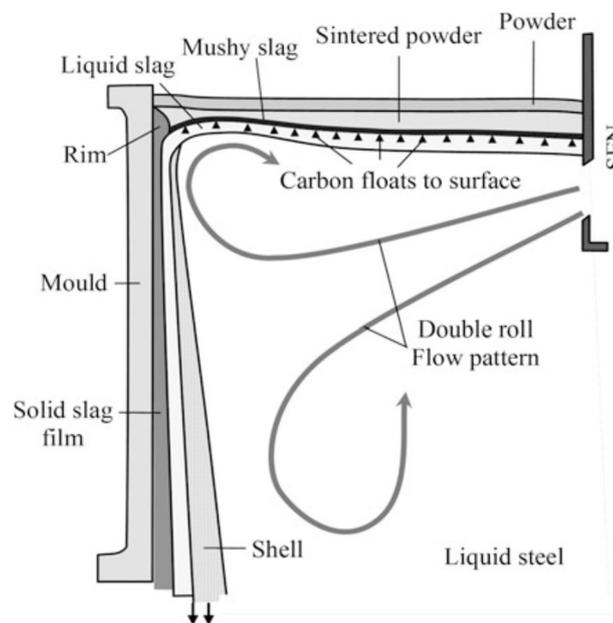


Figura 36 - Diagramma che mostra le varie fasi presenti e la loro posizione nella lingottiera; lo strato solido della scoria è raffigurato in grigio, mentre lo strato liquido in bianco.

Il primo film di scoria in prossimità della lingottiera è prevalentemente vetroso, a causa dell'elevata velocità di raffreddamento, ma con il tempo la frazione cristallina (f_{crys}) aumenta fino

a raggiungere un valore costante. Lo spessore dello strato liquido di scoria (d_l) determina la lubrificazione del guscio metallico, mentre lo spessore dello strato solido (d_s) e f_{crys} regolano la quantità di calore estratto dall'acciaio.

Oltre alle polveri di colata è possibile utilizzare l'olio per lubrificare il guscio metallico e permettere il suo scorrimento oltre la lingottiera, ma questo presenta un basso isolamento termico della superficie dell'acciaio e dunque è necessario operare con temperature di over-liquidus per il colaggio superiori. La presenza della scoria liquida fornisce ulteriori benefici, in quanto assorbe una parte delle inclusioni non metalliche nell'acciaio e permette di non far entrare in contatto l'acciaio con l'atmosfera e ne impedisce l'ossidazione.

Per poter descrivere la lubrificazione dello strato di scoria liquida viene utilizzato come parametro il consumo di polvere (definito come Q_s), il quale coincide con i kg di scoria per i m² della lingottiera. Dunque, è necessario regolare Q_s a seconda della superficie dello stampo, la quale è ottenuta mediante il controllo della velocità di fusione (Q_{MR}). In pratica, la velocità di fusione viene regolata dal contenuto percentuale e dalla dimensione del carbonio libero (C_{free}) nella polvere; i valori tipici di C_{free} per polveri di colata continua variano tra il 4% e il 25%.

5.2 COMPONENTI DELLA POLVERE

I costituenti delle polveri della lingottiera possono essere suddivisi in cinque classi:

- 1) Rete formatori (SiO_2 , Al_2O_3)
- 2) Interruttori di rete (CaO , MgO)
- 3) Flussanti (Na_2O , K_2O , CaF_2 , B_2O_3)
- 4) Particelle di carbonio di origine e dimensioni diverse (ad esempio nerofumo e carbon black).
- 5) Impurità come carbonati, i quali si decompongono per riscaldamento liberando CO_2 gassosa e impurità presenti nei minerali (ad esempio TiO_2 , FeO).

Per produrre le polveri i minerali e le particelle di carbonio vengono mescolate in un impasto liquido per creare uno slurry, vengono quindi essiccate a spruzzo per formare granuli. In seguito, le polveri ottenute vengono setacciate in modo tale da fornire una granulometria il più possibile omogenea.

Alcune proprietà fisiche (come la viscosità e la conducibilità termica) dipendono molto dalle proporzioni dei vari elementi presenti all'interno della scoria. Un'altra caratteristica che permette di conoscere a priori le proprietà della scoria è la basicità ($\%CaO/\%SiO_2$), infatti l'aumento della basicità provoca un aumento della cristallizzazione della scoria.

5.3 COMPORTAMENTO POLVERE NELLA LINGOTTIERA

Le polveri vengono erogate sulla parte superiore del menisco nella lingottiera e formano un letto di polvere. Man mano che le polveri scendono lungo la lingottiera, si riscaldano e subiscono varie reazioni, tra cui anche un cambiamento di stato. Sono presenti tre strati, tra cui la polvere appena immessa nel sistema, lo strato di polvere sinterizzata ed infine lo strato liquido (Figura 1). Le varie reazioni ed eventi si verificano nella seguente sequenza [12]:

- 1) L'eventuale umidità presente nella polvere evapora nella parte superiore del letto.
- 2) I carbonati si decompongono formando ossido e CO_2 gassosa a una temperatura di circa $500\text{ }^\circ\text{C}$.
- 3) Il carbonio nella polvere brucia con ossigeno e CO_2 (g) per formare CO (g) nei punti in cui l'intervallo di temperatura è compreso tra i 500°C e i 900°C . In questo intervallo di temperatura le particelle di polvere iniziano a sinterizzare.
- 4) Infine, una volta raggiunta una temperatura superiore ai 900°C la scoria solida inizia a fondere formando una pozza di scoria liquida, questa funge da serbatoio per la successiva infiltrazione durante l'oscillazione della lingottiera; il valore tipico della profondità della scoria liquida è di circa 10 mm in modo tale da garantire una sufficiente lubrificazione.

5.4 PROPRIETA' DELLE POLVERI

La scoria liquida oltre ai vantaggi presentati in precedenza, come l'isolamento dell'acciaio dall'atmosfera, l'assorbimento delle inclusioni e la lubrificazione, presenta degli ulteriori vantaggi tra cui: previene la solidificazione del menisco di acciaio in quanto la polvere riduce lo scambio di calore verticale (Figura 37) e mantiene le particelle di carbonio lontane dal guscio riducendo al minimo la diffusione del carbonio all'interno dell'acciaio. Per poter funzionare in maniera corretta è necessario che la scoria fusa sia di uno spessore sufficiente. I principali fattori che influenzano

la profondità della scoria liquida sono la quantità di calore estratto verticalmente e il tasso di fusione della polvere [7].

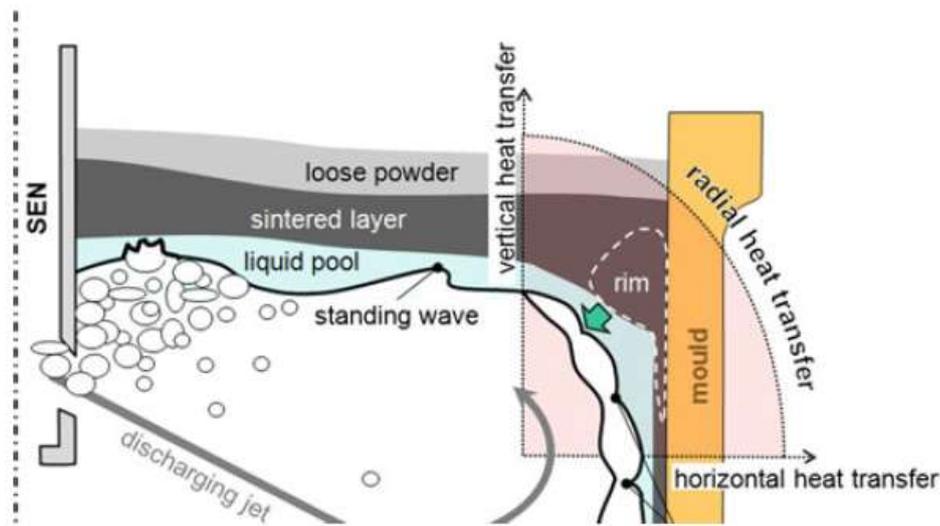


Figura 37- Disegno schematico che rappresenta le direzioni di trasferimento di calore all'interno della lingottiera

5.5 ASSORBIMENTO DELLE INCLUSIONI E MINIMIZZAZIONE DELL'INTRAPPOLAMENTO DELLA SCORIA

I prodotti realizzati in acciaio vengono ottenuti tramite processi di laminazione, forgiatura e saldatura. Le caratteristiche meccaniche che derivano da tali trattamenti, come la resistenza alla corrosione, la fessurazione e la rottura per fatica, sono strettamente legate alla presenza di inclusioni non metalliche nel materiale metallico, le quali influiscono in maniera molto negativa sulle caratteristiche meccaniche del materiale [11]. Il tipo predominante di inclusioni negli acciai colati in modo continuo sono i cluster dendritici di allumina. Questi si formano a partire da due fonti di allumina:

1. Particelle che non riescono a separarsi dallo stagno d'acciaio deossidato presente nella paniera.
2. Particelle generate dall'ossidazione dell'alluminio residuo presente nell'acciaio a causa dell'aria che penetra nel sistema.

L'allumina si deposita sui lati del SEN e può essere rimossa durante il passaggio dell'acciaio fuso. La capacità di una polvere di assorbire questi cluster dipende dalla sua composizione. La dissoluzione più rapida dell'allumina si ottiene con polveri che formano liquidi omogenei a basso

contenuto di allumina e silice, e che contengono elevate quantità di fluoruro di sodio e/o fluoruro di calcio. Se le scorie non riescono a dissolvere queste inclusioni, si forma un'interfaccia metallo/scoria eterogenea. Questa interfaccia potrebbe essere ostacolata da solidi, con conseguente deterioramento della lubrificazione del guscio sulla lingottiera poiché l'infiltrazione della scoria diventa irregolare. È stato osservato che utilizzando scorie più basiche (con rapporto $\text{CaO/SiO}_2 > 1$) e velocità di colata superiori a 1,2 metri al minuto, la dissoluzione delle inclusioni è così rapida che non sono state rilevate particelle solide di allumina nella scoria, nonostante un aumento superiore al 15% nel contenuto di allumina. La presenza di un'inclusione esogena all'interno della billetta di dimensioni superiori al limite di collaudo specifico per ciascuna marca ne provoca il suo scarto con un conseguente processo di molatura o nel caso in cui l'asportazione di materiale non fosse sufficiente, il prodotto viene portato direttamente al parco rottami per poter essere rifuso. Pertanto, per evitare queste situazioni che provocano un costo all'azienda è necessario ridurre al minimo il contenuto delle inclusioni all'interno dell'acciaio trasferendone il più possibile all'interno della scoria dove queste possono dissolversi. Una soluzione che è possibile adottare è la riduzione della lunghezza del menisco solidificato di acciaio. In questo modo viene ridotta la probabilità di intrappolare all'interno del bagno le inclusioni poiché queste hanno più tempo per migrare all'interno della scoria liquida. Per poter ridurre la lunghezza del menisco è necessario diminuire la quantità di calore verticale trasferito andando ad aumentare la quantità di composti che durante la fusione provocano delle reazioni esotermiche oppure aumentando la profondità del bagno di scoria fusa (Figura 38).

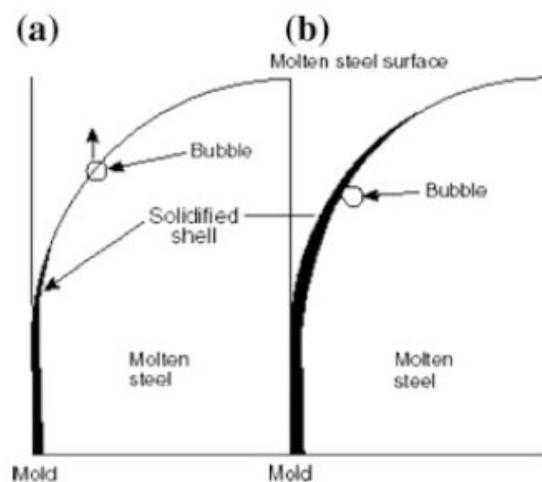


Figura 38 - Disegno schematico che mostra che la riduzione del menisco permette un'uscita facilitata delle inclusioni (a) rispetto ad un menisco con una lunghezza maggiore (b)

Alcune inclusioni come TiN e ZrO₂ non sono molto solubili all'interno della scoria (valore di solubilità compreso tra lo 0,5% ed il 2%), questo ne provoca l'impaccamento all'interno della scoria liquida. Questi agglomerati possono provocare la diminuzione dell'infiltrazione della polvere all'interno della lingottiera questo causa una diminuzione della lubrificazione del guscio che potrebbe portare ad un breakout del liquido.

5.6 VISCOSITÀ

Molti produttori di acciaio considerano la viscosità della polvere da colata come il fattore più importante nella scelta della polvere stessa per condizioni specifiche di colata. Quando si verifica un cambiamento nella velocità di colata, è necessario selezionare una polvere con una viscosità più bassa o più alta in base alle esigenze. La viscosità gioca un ruolo significativo nello stabilire lo spessore dello strato di scoria che si forma nel getto, influenzando così il trasferimento di calore tra la lingottiera e il guscio [10]. Per poter calcolare la viscosità di una polvere a temperature elevate viene utilizzata la seguente equazione (5.1):

$$\eta = AT \frac{\exp(B(X_{SiO_2} + NX_{MO}))}{RT} \quad (5.1)$$

Dove:

A e B sono costanti

X_{SiO_2} è la frazione molare di silice

X_{MO} è la frazione molare degli ossidi metallici

N è il fattore di silice equivalente per gli ossidi metallici

La viscosità influenza, inoltre, l'erosione del SEN la quale è proporzionale a $1/\eta$ e l'intrappolamento della scoria che può essere ridotta aumentando la viscosità della scoria.

5.7 SELEZIONE DELLA POLVERE

Le polveri vengono selezionate principalmente in base ai seguenti criteri:

- a) Consumo ottimale della polvere in funzione delle condizioni di colaggio e delle dimensioni della lingottiera.

Il consumo ottimale della polvere viene calcolato in maniera empirica tramite la legge [14]:

$$Q_s^{req} = \frac{2}{(R^*-5)} \left[\frac{kg}{m^2} \right] \quad (5.2)$$

Dove R^* è definito come:

$$R^* = 2(w + t)/wt \quad (5.3)$$

Dalla Figura 39 è possibile osservare come le billette richiedano un quantitativo di polvere maggiore in quanto presentano un rapporto area volume più alto (ad esempio nel caso della Cogne Acciai Speciali (CAS) vengono prodotte principalmente billette con sezione 160x160), al contrario dei blummi e delle slabs.

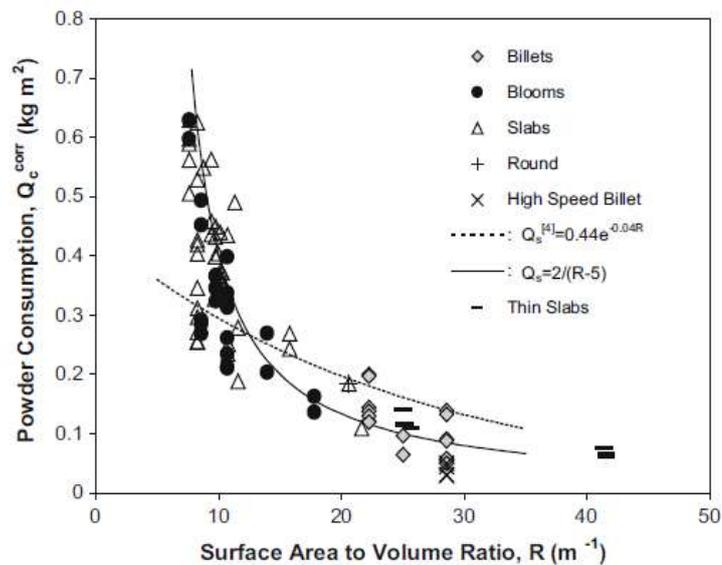


Figura 39 - Diagramma che mostra il consumo di polvere in funzione del rapporto tra area e volume della lingottiera

È inoltre possibile correlare la velocità di colaggio (V_c) e la viscosità (η) della scoria a 1300°C alla quantità di polvere consumata tramite un'ulteriore legge empirica:

$$Q_{s req}^{slag} = \frac{0,55}{\eta^{0,5} * V_c} \quad (5.4)$$

È importante che il consumo di polvere non venga limitato dalla velocità di fusione, il quale è principalmente influenzato dal quantitativo di carbonio libero (C_{free}) presente nella

polvere (come spiegato in precedenza) e anche dalla dimensione delle particelle, in quanto particelle di dimensioni minori presentano una reattività maggiore.

b) Estrazione ottimale del calore orizzontale

Il flusso di calore orizzontale è principalmente influenzato dal film di scoria che si forma tra la lingottiera e il guscio di acciaio. Questo strato svolge un ruolo cruciale nel regolare il flusso di calore tra lo stampo e l'acciaio. Se il calore venisse dissipato troppo velocemente, potrebbero verificarsi crepe longitudinali nel prodotto finale. D'altra parte, se il calore venisse dissipato troppo lentamente, lo spessore del guscio appena formato potrebbe non essere sufficientemente spesso per resistere alla pressione interna del metallo fuso, portando a una rottura durante l'uscita della billetta dalla lingottiera. Per poter controllare il flusso di calore si modifica la temperatura di solidificazione della scoria, la quale influenza lo spessore dello strato solido di scoria a contatto con la lingottiera. Inoltre, è possibile modificare la frazione cristallina (f_{crys}) poiché se si aumenta la percentuale di frazione cristallina della scoria diminuisce la quantità di calore estratto dal metallo.

5.8 POLVERI CONVENZIONALI

Come osservato in precedenza la composizione della polvere deve essere mirata ad ottenere il valore di viscosità voluto in modo tale da ottimizzare i parametri di processo in funzione della lingottiera, della velocità di colaggio e della quantità di calore che si vuole estrarre. I 3 gruppi principali di costituenti delle polveri (rete formatori, interruttori di rete e flussanti) hanno ciascuno degli effetti diversi sulle 3 proprietà principali della polvere, ovvero la viscosità, la temperatura di break, la quale indica l'aumento repentino della viscosità fornisce un'indicazione precisa sulla velocità della polvere per fondere e avere una viscosità adatta al processo. Un suo innalzamento coincide con l'aumento della frazione cristallina (come è possibile osservare nella Tabella 2), poiché questi due fattori sono strettamente correlati, in quanto la presenza di fasi cristalline riduce lo scambio termico e la velocità di fusione della polvere [13].

Tabella 2 - Effetto dell'incremento di ogni costituente delle polveri di colata continua sulle proprietà stesse della polvere

Ossido/Fluoruro	Ruolo	Promuove	Effetto sulle proprietà		
			η	Tbr	fcrys
SiO ₂	Rete formatore	Formazione fase vetrosa e di C ₃ S ₂ F	↑	↓	↓
Al ₂ O ₃	Rete formatore	Formazione fase vetrosa e Al ₂ O ₃ cristallina se in concentrazioni elevate	↑	↓	↑↓
CaO	Interruttore di rete	Formazione di C ₃ S ₂ F	↓	↑	↑
MgO	Interruttore di rete	Se >7% in concentrazione formazione di fase vetrosa	↓	↓	↑
Na ₂ O, K ₂ O, Li ₂ O	Flussante e interruttore	Se >4% in concentrazione formazione di fase vetrosa	↓	↓	↓
CaF ₂	Flussante	Formazione di C ₃ S ₂ F	↓	↓	↓
B ₂ O ₃	Flussante	Formazione di fase vetrosa	↓	↓	↓
FeO, MnO	Interruttore di rete	Formazione di fase vetrosa	↓	↓	↓
ZrO ₂		Nucleazione di cristalli	↑	↑	↑

Le polveri di colata presentano differenti basicità a seconda dell'acciaio che si produce e della velocità di colaggio, nel caso della CAS che produce acciai LC e ULC con velocità di colaggio comprese tra $1-1,5 \frac{m}{min}$, vengono utilizzate polveri con un indice di basicità (calcolato come il rapporto percentuale tra la CaO e SiO₂) compreso tra i 0,8 e 1. I flussanti vengono inseriti in modo tale da ridurre la temperatura di fusione della polvere e anche per ridurre la viscosità della scoria liquida.

Gli elementi come FeO, MnO e B₂O₃ sono utilizzati in quantità il più ridotte possibile in quanto durante le fasi di colaggio possono presentare dei problemi associati al pick-up di quell'elemento. Ad esempio, il contenuto di B₂O₃ non è mai oltre il 5% in quanto il bagno metallico avrebbe un eccesso di B che porterebbe a delle problematiche di sensibilizzazione del prodotto finale. Altri componenti come TiO₂ sono spesso presenti come impurità, in questo caso la presenza dell'ossido di titanio provoca la formazione di fasi cristalline ad elevata temperatura di fusione, tra cui CaTiO₃ (fase perovskitica). Per evitare la formazione di questa fase è necessario mantenere il rapporto CaO/SiO₂ <0,9. Inoltre, il titanio provoca la formazione di carbonitruri, i quali provocano un aumento degli eventi di break out.

Il carbonio presente all'interno della polvere presenta una bassa solubilità all'interno della scoria liquida; infatti, le particelle di scoria non riescono ad agglomerarsi (Figura 40) finché il carbonio non si ossida. Le particelle di carbonio si organizzano in una struttura a scheletro che circonda le particelle di polvere, impedendo l'agglomerazione e diminuendo il trasferimento di calore. Per

questo motivo aumentando la percentuale di carbonio libero diminuisce la velocità di fusione della polvere, ciò permette un maggiore controllo durante il processo. Il C_{free} è presente in diverse dimensioni e a seconda di essa la velocità di fusione della polvere è differente; particelle di dimensioni minori provocano una diminuzione della velocità di formazione della scoria liquida benché dimensioni minori implicino una maggiore reattività della polvere (in quanto il rapporto tra superficie/massa è maggiore), in quanto il fattore fondamentale è la separazione delle particelle di ossidi.

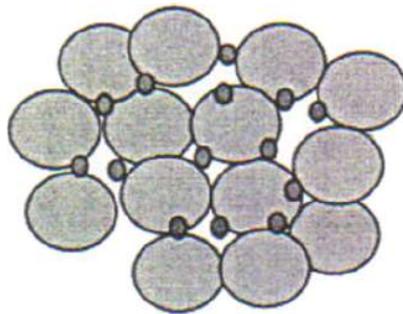


Figura 40 - Disegno schematico che mostra le particelle di carbonio (quelle di dimensione ridotta) che non permettono alle particelle di scoria liquida (quelle di dimensioni maggiori) di agglomerarsi

Nella produzione di acciai inossidabili ci sono delle criticità che rendono difficoltosa la scelta della polvere corretta. Nel caso degli acciai austenitici, come nel caso preso in esame dell'F316L, la temperatura di liquidus è bassa rispetto agli altri acciai (tra cui martensitici, ferritici, duple e super duplex), ciò comporta ad un calore verticale ridotto, ad un basso consumo di polvere e una pozza di scoria poco profonda. Un altro problema che causano gli acciai austenitici è la trasformazione, durante la solidificazione, della microstruttura del guscio da reticolo ferritico sigma (δ -Fe) a reticolo austenitico, questa trasformazione peritetica (Figura 41) causa una diminuzione di volume del solido di un valore compreso tra 0,4-0,6% a causa dell'impaccamento più compatto della struttura austenitica. Per questo motivo è necessario utilizzare una polvere ad alta viscosità in quanto si ha una differenza di dilatazione termica delle due strutture del 4%, questo stress può portare alla formazione di cricche longitudinali sul guscio con possibili break out. Per poter dunque risolvere questo problema vengono utilizzate polveri ad elevata viscosità, in questo modo si crea uno strato di scoria liquida tra la lingottiera e il guscio sufficientemente spesso da consentire un'ottima lubrificazione. Nel caso degli acciai martensitici il problema è opposto in quanto durante la solidificazione si ha un aumento del volume della struttura cristallina è ovvio, dunque, che per permettere una sufficiente lubrificazione del guscio metallico è necessario

utilizzare una polvere a bassa viscosità altrimenti la polvere non riuscirebbe ad inserirsi tra il guscio e la lingottiera causando fenomeni di incollaggio del guscio con un conseguente break out.

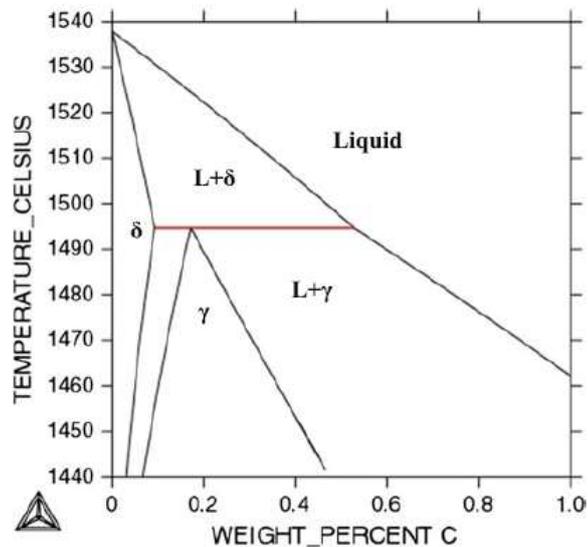


Figura 41 - Diagramma Fe-C nel range di C per gli acciai LC e ULC

5.9 MARCHE DI OSCILLAZIONE

Le marche di oscillazione (OM) vengono accademicamente considerate come dei difetti, ma in realtà non causano problemi sul prodotto finito e servono per verificare che la polvere stia funzionando in maniera corretta. Le marche di oscillazione si formano durante la fase di strip negativo, conosciuta come "heal time", nella quale la parte superiore del guscio viene spinta nel metallo fuso a causa della pressione esercitata dalla scoria liquida. Questa pressione causa l'insorgenza delle marche di oscillazione, come è possibile osservare nella Figura 43 nella quale sono presenti 3 metodi con i quali si formano le marche:

- 1) Alla fine della fase di strip negativo, quando lo stampo ed il guscio si muovono verso il basso alla stessa velocità, la pressione ferrostatica fa sì che l'acciaio fuso scavalchi il guscio appena solidificato, creando una sorta di "uncino" che potrebbe anche non sciogliersi. Questo metodo di formazione delle marche di oscillazione potrebbe provocare l'inclusione di scoria sulla superficie della billetta, ciò comporterebbe la necessità di rimuovere meccanicamente una parte della superficie della billetta [12].
- 2) Durante la fase di strippaggio negativo l'uncino che si forma in questo caso viene ripiegato sul menisco di scoria solido presente sulla superficie dello stampo. Però con un

ripiegamento eccessivo del menisco potrebbe rompersi causando ciò che viene definito un "sanguinamento da fondo gola" (Figura 42).

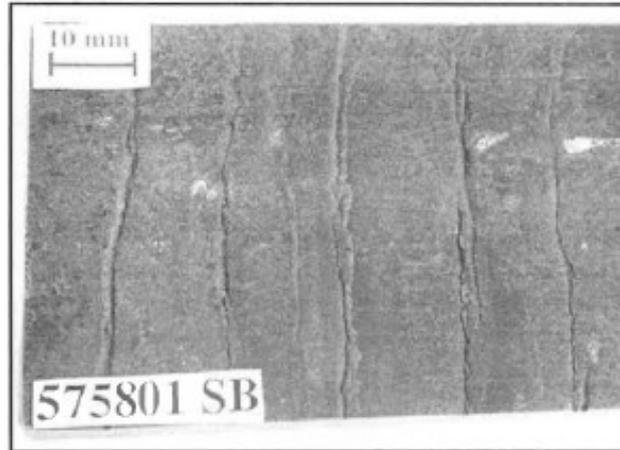


Figura 42 - "sanguinamento da fondo gola"

Nel caso in cui avvenga una rottura del menisco solidificato nel momento in cui questo tende a ritornare verso la lingottiera, si ha una fuoriuscita di acciaio liquido segregato (perché confinato all'interno del fronte dendritico in solidificazione) con conseguente generazione di segregazione sul fondo gola. In alcuni casi tale liquido può inglobare la scoria presente all'interno dell'OM con conseguente formazione di difetto superficiale che durante la laminazione porterebbe ad uno scarto dell'intero rotolo di vergella.

- 3) In questo caso invece non si ottiene un uncino in quanto il guscio che si è piegato verso l'acciaio fuso si scioglie andando semplicemente a creare una depressione sulla superficie della billetta. Per le tipologie di acciai che vengono prodotti all'interno della CAS questa è la metodologia con cui si formano le marche di oscillazione, in quanto è presente, come è possibile osservare in Figura 43 B, un menisco di scoria solidificato sulla superficie dello stampo).

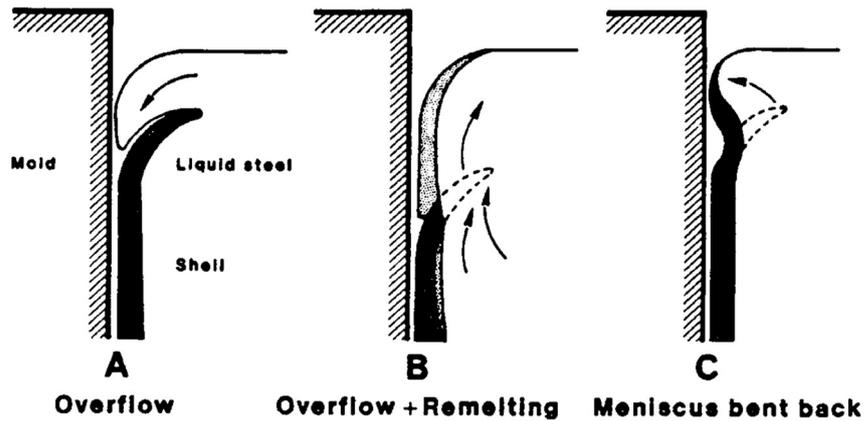


Figura 43 - Metodi di formazione delle marche di oscillazione

L'aspetto e le dimensioni dell'uncino dipendono dall'efficacia del raffreddamento dello stampo, dalla frequenza e dall'ampiezza delle oscillazioni dello stampo e dalle proprietà che l'acciaio presenta all'interfaccia con la scoria. È importante osservare che vi è una proporzionalità diretta tra il tempo di strappaggio negativo e la profondità delle marche di oscillazione.

Il tenore di carbonio dell'acciaio ha un'influenza notevole sulla profondità delle segnature, come evidenziato nella Figura 44.

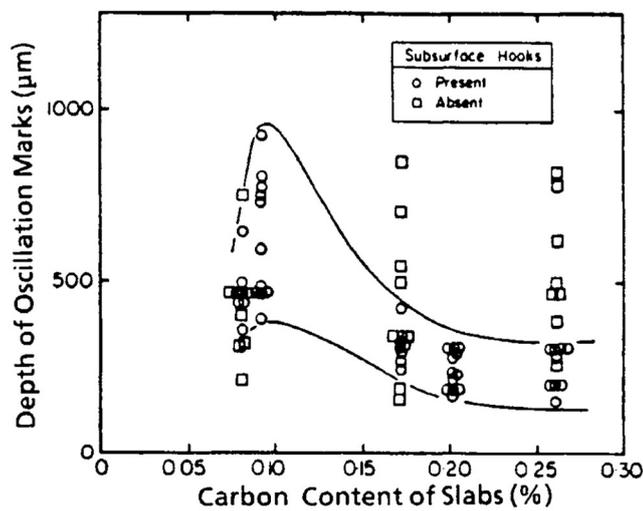


Figura 44 - Influenza del contenuto di carbonio sulla profondità delle marche di oscillazione

Come detto in precedenza le marche di oscillazione non sono necessariamente dei difetti e in molti casi non provocano problemi durante le successive fasi di lavorazione; tuttavia, delle marche di oscillazione troppo profonde possono causare la concentrazione dello stress sulla superficie e per acciai con una dimensione del grano piccola o acciai che presentano una scarsa duttilità alle

temperature di raddrizzatura, possono insorgere delle crepe trasversali. In alcuni casi è stato riscontrato che segnature di oscillazione profonde e irregolari si verificano in presenza di cambiamenti rapidi nel livello del metallo nel getto e, in certi casi, quando onde superficiali sono presenti nel getto a causa di ostruzioni parziali del SEN (a causa dell'accumulo di allumina) o a flussi errati di argon lungo il tappo di chiusura.

La presenza sulla billetta di marche regolari e parallele tra loro è un fattore che permette di determinare che la polvere ha lubrificato correttamente il guscio, come è possibile osservare nella Figura 45. Il distanziamento tra le marche di oscillazione (L_{OM}) è determinato dall'oscillazione della lingottiera tramite la formula:

$$L_{OM} = \frac{V_c}{f} \quad (5.5)$$

Dove f è la frequenza di oscillazione e V_c è la velocità di colaggio.

La lingottiera effettua queste oscillazioni per evitare che il guscio di acciaio si incolli alla lingottiera e tramite questo movimento oscillatorio la scoria liquida mantiene lo spessore minimo per avere la lubrificazione.



Figura 45 - Fotografia di una billetta di F316L dopo essere stata decapata

Quando invece la polvere non funziona in maniera corretta si possono osservare delle zone con indicazioni di pick-up di carbonio superficiale e le OM risultano in alcuni casi estremamente ravvicinate e non più perpendicolari alla superficie oppure completamente assenti come è possibile osservare nella Figura 46.

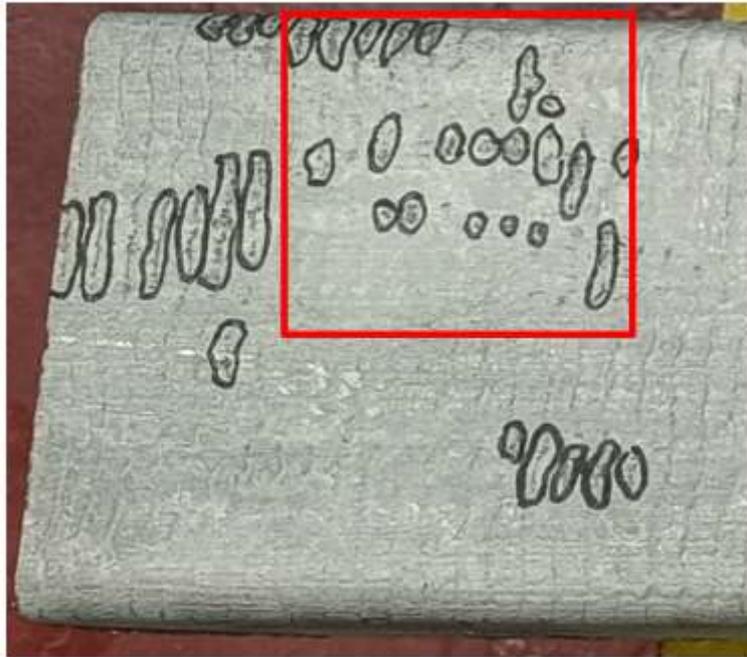


Figura 46 - Fotografia di billetta di F316L dopo decapaggio in cui sono state osservate delle ricarburazioni

All'interno del riquadro rosso è possibile osservare come le marche di oscillazione non sono più presenti sulla superficie della billetta. In generale osservando la figura si possono vedere che le OM nelle zone con presenti delle ricarburazioni sono più ravvicinate e meno parallele tra loro. Questo fenomeno locale presente sulla superficie della billetta è un incollamento del guscio dovuto alla mancata lubrificazione della polvere e in concomitanza all'infiltrazione del carbonio superficiale nella lingottiera. Il carbonio superficiale è presumibilmente filtrato all'interno della lingottiera dal menisco a causa dell'oscillazione della stessa.

5.10 ANALISI POLVERI

Sono state effettuate prove in laboratorio su quattro polveri diverse, ciascuna con analisi chimica e dunque con proprietà differenti. Due polveri presentano un'elevata viscosità e sono le polveri che vengono usate come standard per gli acciai austenitici come l'F316L, le altre due polveri sono polveri con una viscosità più bassa che vengono utilizzate per acciai che necessitano di una scoria più fluida come i 303. La selezione di queste due tipologie di polveri è stata fatta per poter ottenere un confronto esaustivo sulle differenze e le criticità riguardo alla ricarburazione.

Le polveri che sono state prese in esame hanno subito un trattamento termico a ca. 800°C in modo tale da rimuovere il carbonio che ricopre la superficie degli ossidi costituenti la polvere (Figura 47).



Figura 47 - Fotografia polvere decarburata

Una volta effettuato questo passaggio la polvere decarburata viene miscelata con due diversi ossidi: Litio tetraborato e Litio metaborato. Questi due ossidi servono poiché gli ossidi presenti all'interno della polvere sono solubili in questi due fondenti. A questo punto la miscela di ossidi viene posta all'interno della perlatrice, questo strumento ha la funzione di creare una "perla" per poter effettuare in seguito l'analisi allo spettrometro a raggi X. Dunque, una volta portata a fusione la miscela viene colata all'interno di un crogiolo in platino (la decarburazione della polvere era necessaria in quanto se fosse rimasto del C sulla polvere avrebbe aggredito il crogiolo) e posto su una superficie metallica per ottenere una solidificazione rapida evitando in questo modo la formazione di una fase cristallina che andrebbe ad alterare i risultati delle analisi chimiche successive. Lo spettrometro a raggi X è uno strumento estremamente delicato che necessita di una taratura precisa per poter fornire un'analisi semi-quantitativa accurata. Dalla Tabella 3, nella quale sono stati inseriti tutti i dati ottenuti dalle analisi allo spettrometro, è possibile osservare la somiglianza tra le polveri 163D13P e 163D15P e tra le polveri 489CO e 489CO3. La prima differenza sostanziale è il diverso quantitativo di silice presente, nel caso dei campioni 3008 e 3011 vi è una quantità superiore del 40% e come spiegato in precedenza la silice, essendo un "rete formatore", provoca un aumento della viscosità della polvere. Questo elemento risulta in controtendenza con la natura dichiarata della polvere ma questa quantità di silice è necessaria per ottenere un rapporto CaO/SiO_2 favorevole, in quanto un rapporto minore provoca la diminuzione della dimensione del menisco di scoria; questo risulta essenziale per le marche di

acciai esposte in precedenza in quanto se il menisco fosse troppo spesso renderebbe difficoltosa l'interposizione della scoria tra la lingottiera e il guscio appena formato. La diminuzione dello spessore del menisco della scoria provoca anche un aumento del calore orizzontale trasferito alla lingottiera, in questo caso dunque una basicità bassa risulta essenziale negli acciai ferritici per poter formare un guscio con un'elevata resistenza meccanica, in quanto la resistenza a caldo di questa tipologia di acciai è bassa. Inoltre, benché la silice provochi un aumento della viscosità di per sé, questo fattore è bilanciato da una quantità maggiore di Na₂O che ha la funzione di flussante e di "rete interruttore".

Tabella 3 - Analisi chimica espressa su polvere tal quale

Num.lab	3013	3011	3008	2170
Tipo	163D13P	489CO	489CO3	163D15P
Lotto	SI1306114-02	SI1306117-02	SI1306114-08	SI1306171-03
SiO₂%	35,94	41,63	44,59	35,34
Al₂O₃%	10,57	3,48	2,92	10,36
Fe₂O₃%	4,27	0,46	0,34	3,75
MnO%	0,17	0,10	0,06	0,10
CaO%	33,40	29,54	32,87	32,92
F%	4,39	3,81	4,52	4,59
TiO₂%	0,50	0,18	0,15	0,4
Na₂O%	1,83	6,74	5,89	2,30
MgO%	1,41	1,56	1,53	1,3
K₂O%	0,24	0,32	0,30	0,19
CaO*%	26,94	23,93	26,20	26,29
LOI%	8,53	12,50	7,26	8,2
CO₂%	6,10	8,18	6,44	6,49
Cfree%	2,43	4,32	0,82	1,80
Ctot%	4,08	6,53	2,56	3,55
CaO/SiO₂	0,93	0,71	0,74	0,85
Na₂O+K₂O%	2,07	7,06	6,19	2,49

Dalla Figura 48 è possibile osservare come i valori di basicità maggiori di 0,667 e inferiori a 1 presentano un'area maggiore in cui la composizione della polvere presenta una temperatura di fusione minore. Questa situazione si presenta per tutte e quattro le polveri prese in considerazione per le prove che sono state effettuate.

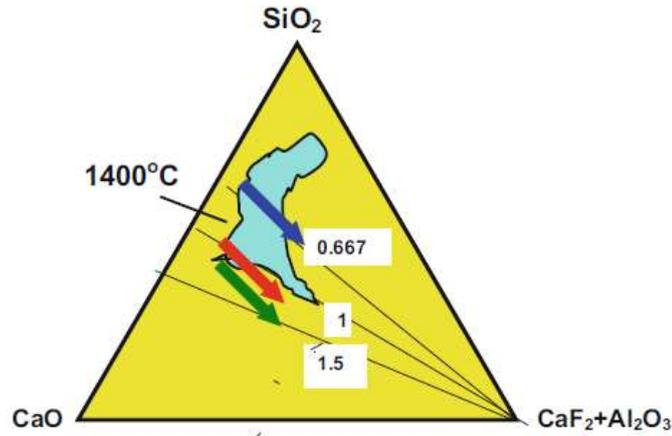


Figura 48 - Diagramma ternario $\text{CaO} + \text{SiO}_2 + (\text{CaF}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$; le linee sottili nere rappresentano l'indice di basicità della polvere; la forma irregolare rappresenta la zona di fusione a bassa T.

5.10.1 GRANULOMETRIA

Il tasso di fusione di un flusso in polvere aumenta in modo inversamente proporzionale al quadrato del diametro medio delle particelle. Inoltre, le polveri composte da particelle di piccole dimensioni possono avere proprietà superiori se si controllano i loro tassi di fusione. Tuttavia, l'uso di polveri ultrafini presenta alcune problematiche, ad esempio il rischio di trasferimento della polvere ultrafine nell'ambiente di lavoro immediato, aumentando così i rischi per i lavoratori. La riduzione delle dimensioni delle particelle comporta un aumento dell'area superficiale delle particelle stesse, il che a sua volta provoca un aumento dell'assorbimento di acqua da parte dei sali di calcio e alcali presenti nella miscela. Questa caratteristica indesiderata provoca un aumento dei livelli di ossigeno e idrogeno nello strato superficiale dell'acciaio fuso.

Per poter osservare la granulometria delle polveri prese in analisi è stato necessario effettuare una decarburazione all'interno di un fornello alla temperatura di circa 800°C . A questo punto con la polvere decarburata è stata effettuata un'analisi granulometrica per verificare se ci fossero delle differenze tra le polveri. Dalle analisi granulometriche effettuate (Figure 49-50-51-52) non si riescono ad osservare molte differenze: tutte le polveri presentano un picco di distribuzione intorno ai $400\ \mu\text{m}$ e tre campioni presentano un picco meno accentuato a dimensioni minori intorno agli $80\ \mu\text{m}$, questo picco probabilmente è dovuto dal fatto che la polvere effettuando il test granulometrico all'interno del macchinario si frattura in una frazione più fine a causa degli urti. Il campione 3008 è la polvere che presenta il picco meno accentuato, mentre il campione 2170 presenta un picco non trascurabile che, come osservato in precedenza, potrebbe causare

dei problemi durante l' utilizzo. L' unica polvere che presenta un unico picco è la polvere 489CO questo è dovuto probabilmente alla materia prima in quanto anche rimuovendo il carbonio, che funge da legante e aumenta le proprietà meccaniche della polvere, questa rimane intatta anche dopo il passaggio all' interno dello strumento di misurazione.

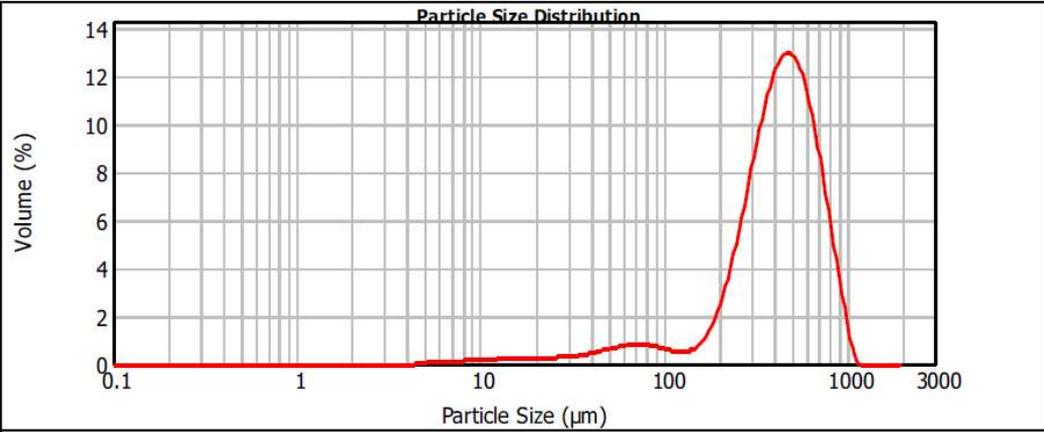


Figura 49 - Campione 3008

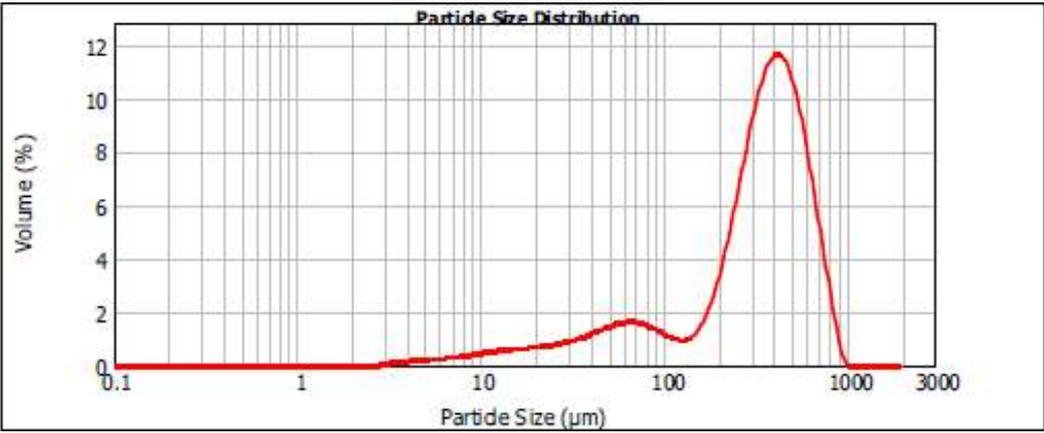


Figura 50 - Campione 3013

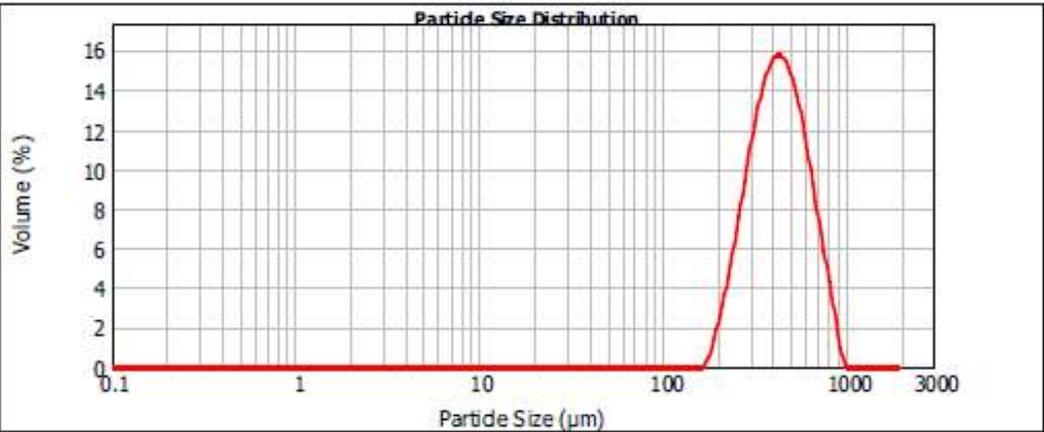


Figura 51 - Campione 3011

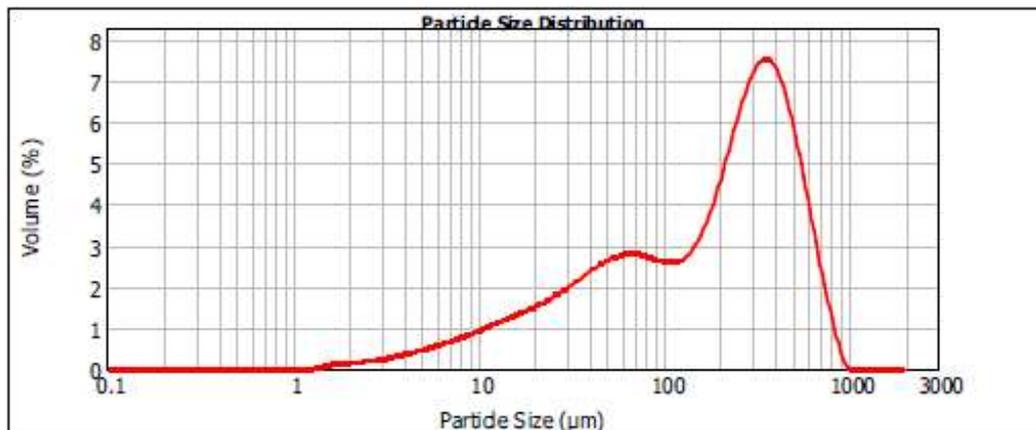


Figura 52 - Campione 2170

5.10.2 ANALISI TERMICA DIFFERENZIALE

Il range di fusione di una polvere di colata continua rappresenta un parametro fondamentale. Le formulazioni delle polveri sono attentamente studiate in base alla capacità specifica dei loro componenti ossidanti di modificare l'intervallo di fusione della polvere e per verificare questo range viene utilizzata l'analisi termica differenziale (DTA).

La DTA si basa sul principio di rilevare le variazioni di temperatura tra il campione e il materiale di riferimento durante il riscaldamento o il raffreddamento. Il campione e il riferimento vengono sottoposti a un regime termico controllato, utilizzando un forno con una precisa calibrazione. Durante l'analisi, la temperatura del campione e quella del materiale di riferimento vengono monitorate simultaneamente utilizzando termocoppie differenziali ad alta sensibilità. Durante la fase di riscaldamento, il campione e il materiale di riferimento vengono portati ad aumentare la temperatura con una velocità controllata. Le differenze di temperatura tra il campione e il riferimento vengono continuamente registrate. Qualsiasi cambiamento termico nel campione, come la fusione, la cristallizzazione o le transizioni di fase, provoca un'alterazione nella differenza di temperatura rispetto al riferimento di base. Queste variazioni vengono rilevate dalla termocoppia differenziale e registrate come picchi o deviazioni termiche sul grafico della DTA.

Sono state effettuate prove di analisi termica differenziale su tutte e quattro le tipologie di polvere utilizzate per le prove in acciaieria, l'analisi è avvenuta sia in fase di riscaldamento che in fase di raffreddamento in modo tale da poter verificare tutte le trasformazioni di stato e la formazione delle differenti fasi.

Il primo campione analizzato è la polvere 489CO3 (Figura 53), quella che, come si potrà osservare successivamente, è quella che ha mostrato i risultati migliori in termini di ricarburazione superficiale. La temperatura è stata misurata in gradi Celsius mentre la differenza di calore emessa dal campione rispetto al campione di riferimento è misurata in $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$.

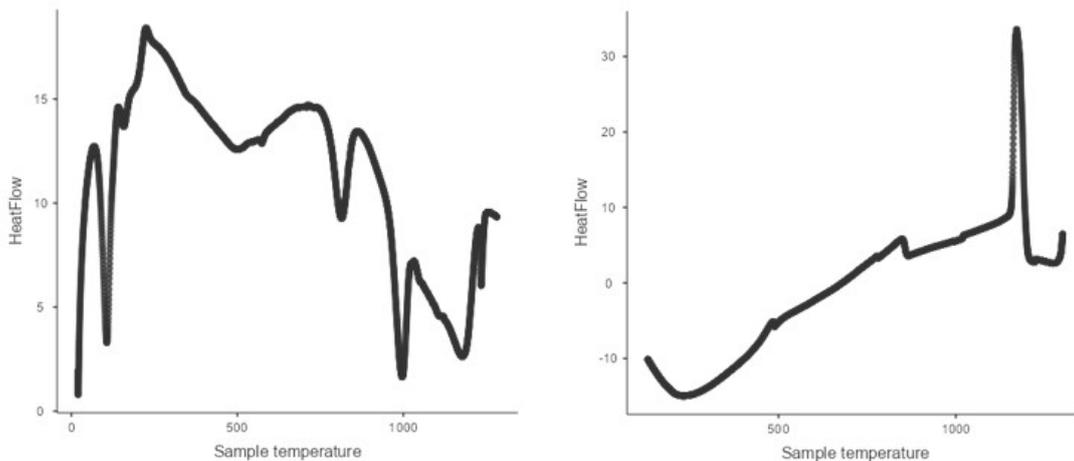


Figura 53 - DTA polvere 489CO3 in riscaldamento (sinistra) e in raffreddamento (destra)

Il secondo campione analizzato è la polvere 489CO (Figura 54), che ha mostrato una quantità estremamente elevata di ricarburazioni superficiali ed è infatti risultato il peggiore con delle indicazioni di carburi di cromo di elevata entità.

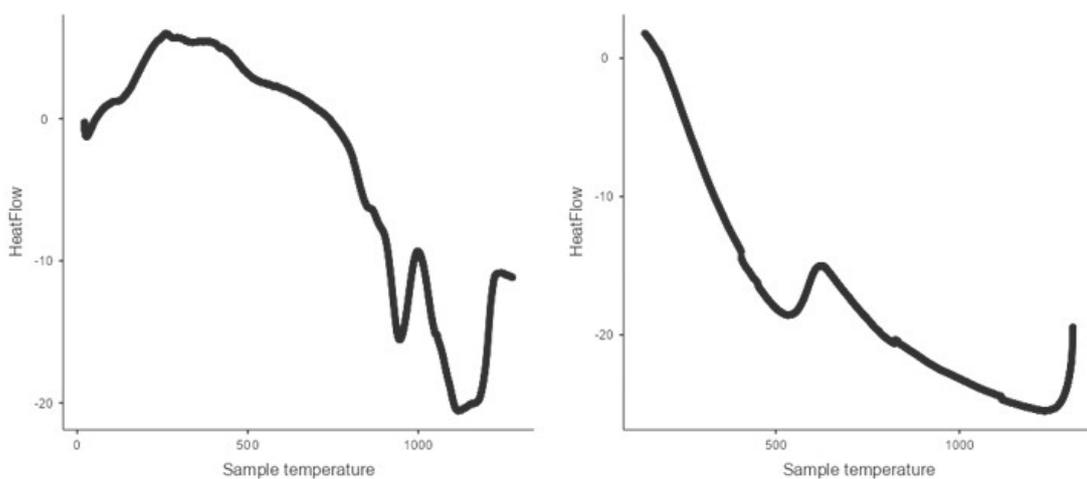


Figura 54 - DTA polvere 489CO in riscaldamento (sinistra) e in raffreddamento (destra)

Come già detto in precedenza le polveri 489CO e 489CO3 sono polveri a bassa viscosità che durante il colaggio con le temperature presenti all'interno della lingottiera fondono e si infiltrano tra lingottiera e guscio metallico più facilmente.

Gli ultimi due campioni analizzati sono le polveri ad elevata viscosità, il primo campione è la polvere 163D13P (Figura 55) che è la polvere utilizzata a standard per gli acciai austenitici e dunque anche nel caso dell'F316L.

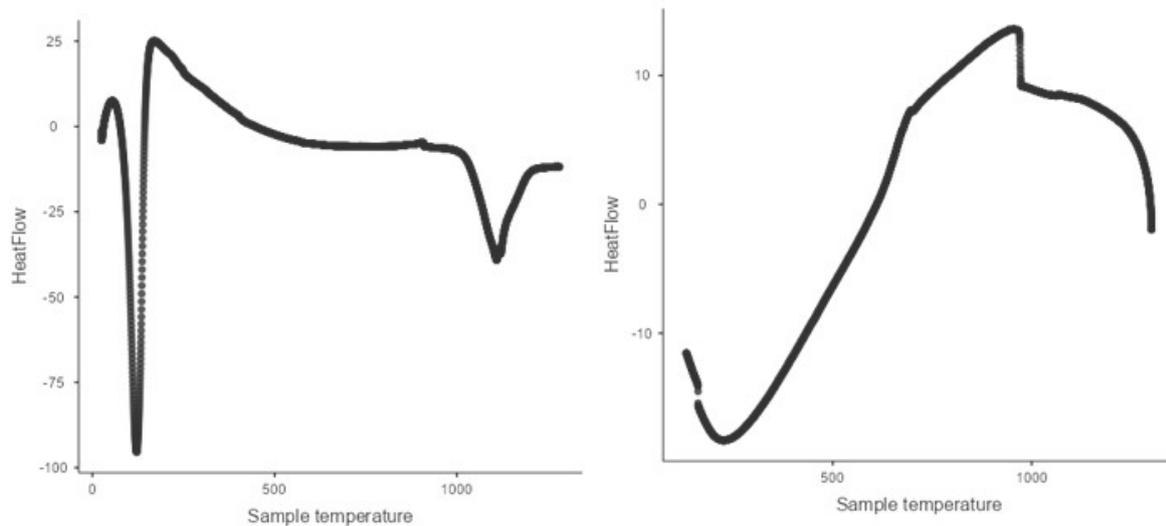


Figura 55 - DTA polvere 163D13P in riscaldamento (sinistra) e in raffreddamento (destra)

L'ultimo campione analizzato è la polvere 163D15P (Figura 56), molto simile alla precedente ma, come è possibile osservare dalla Tabella 3 con una composizione chimica differente. la differenza sostanziale tra le due polveri è la riduzione della quantità di carbonio libero presente all'interno della polvere, questa modifica rispetto alla polvere standard è stata richiesta dai tecnici della Cogne Acciai Speciali per cercare di ridurre la quantità di ricarburazioni superficiali. Il risultato è stato ottenuto in quanto, da come si potrà osservare dai campioni ha presentato, insieme alla polvere 489CO3, degli ottimi risultati.

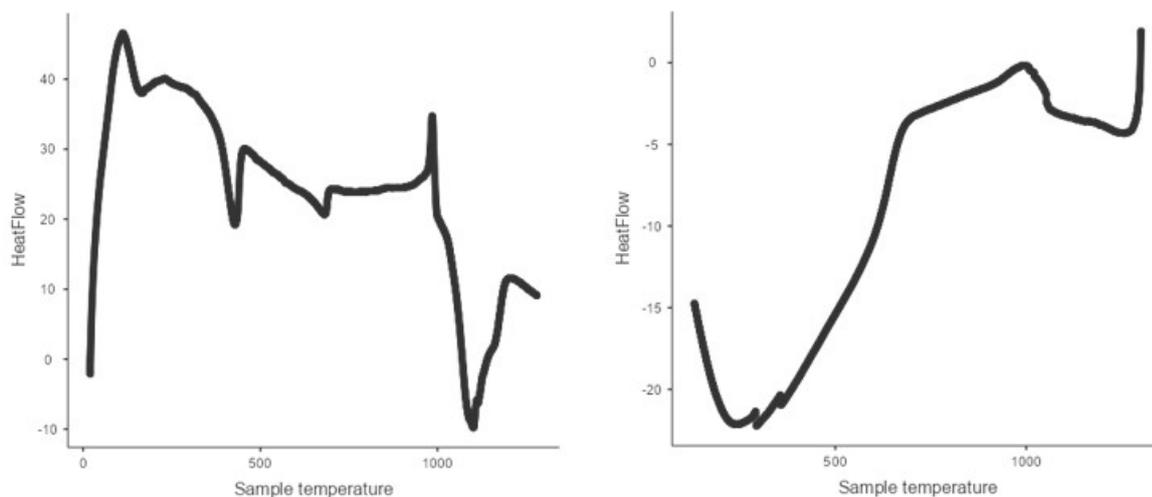


Figura 56 - DTA polvere 163D15P in riscaldamento (sinistra) e in raffreddamento (destra)

Osservando tutte le analisi effettuate si può notare come ciascuna polvere presenta un comportamento completamente diverso rispetto alle altre. Come ci si può aspettare però le polveri a bassa viscosità e le due polveri ad alta viscosità presentano degli andamenti molto simili sia durante la fase di riscaldamento sia durante la fase di raffreddamento.

Benché le polveri con la medesima viscosità presentano degli andamenti simili, durante il colaggio ciascuna ha un comportamento differente ed è per questo che la selezione della polvere per ciascuna marca risulta molto importante ai fini di un corretto svolgimento dell'operazione di colaggio in continuo.

6 RICARBURAZIONE DELLA SUPERFICIE

6.1 ESPOSIZIONE DEL FENOMENO

La ricarburazione della superficie della billetta è un problema quando si producono acciai a basso tenore di carbonio (LC) o bassissimo tenore di carbonio (ULC), in quanto causa la formazione di difetti superficiali [6] e in seguito la superficie della billetta dovrà essere molata. La principale causa del pick-up di carbonio deriva dalla polvere all'interno della lingottiera, come è possibile osservare nella Figura 57 è presente uno strato di scoria ricco di carbonio di spessore compreso tra i 0,3-3 mm compreso tra lo strato fuso e lo strato sinterizzato. Questo strato contiene una quantità di carbonio da 1,5 a 5 volte rispetto alla quantità di carbonio presente inizialmente all'interno della polvere [5]. Lo strato appena descritto è una delle cause principali della ricarburazione per due motivi:

1. È molto vicino al menisco e quindi è facilmente in contatto con l'acciaio allo stato fuso.
2. Il contenuto di carbonio all'interno di questo strato è così alto che i fenomeni diffusivi all'interno dell'acciaio fuso sono favoriti.

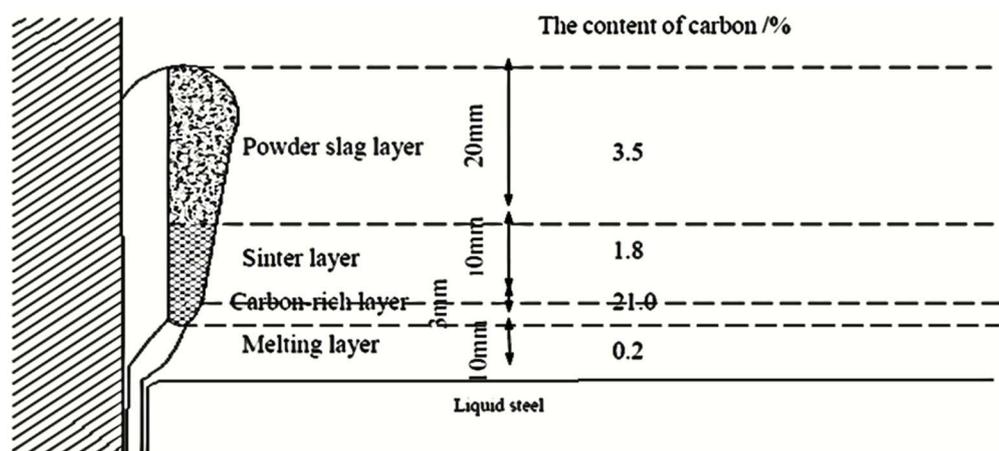


Figura 57 - Diagramma schematico degli strati di scoria e il contenuto di carbonio in ognuno di essi.

6.2 OTTENIMENTO DEI CAMPIONI

Per poter ottenere i campioni richiesti è stato necessario programmare anticipatamente le colate poiché non era possibile effettuare una sequenza di più di una colata con una polvere non standard; pertanto, per ciascuna delle quattro polveri presa in esame è stata fatta una colata di

F316L singola. Come è possibile osservare dalla Tabella 4 sono state alternate colate con polvere a bassa viscosità con una polvere ad elevata viscosità. Il numero di colata in CAS è progressivo, dunque le 4 colate sono state effettuate a due a due a distanza di circa una settimana. Per poter avere dei risultati attendibili e quindi evitare delle differenze tra le diverse colate sono state utilizzate le medesime lingottiere per tutte e quattro le colate.

Tabella 4 - Numero di colata associato alla polvere scelta

Colata	370341	370342	370399	370400
Polvere	489CO3	163D13P	489CO	163D15P

All'interno di ciascuna colata è stata appositamente creata una scheda in cui venivano separate 4 billette da circa 4 metri l'una, una per ogni linea della macchina di colata continua. Una volta colate per evitare il mescolamento o lo smarrimento delle billette, queste sono state segnate con il gesso a caldo sulla superficie (Figura 58-59). La marcatura delle billette comprendeva numero di colata, linea di colaggio, indicazione per il taglio con la sega e posizionamento dell'intradosso ed estradosso; l'intradosso è la faccia superiore della billetta nel momento in cui viene colata, mentre l'estradosso è la faccia inferiore, queste due facce sono quelle maggiormente sollecitate durante il colaggio poiché sono quelle che subiscono una deformazione maggiore.



Figura 58 - Billette della colata 370341 (sinistra) e billette della colata 370400 (destra)



Figura 59 - Billette della colata 370342 (sinistra) e billette della colata 370399 (destra)

Gli spezzoni ottenuti devono essere decapati in quanto, come è possibile osservare dalle immagini precedenti, presentano uno strato di ossido superficiale che rende impossibile l'osservazione della ricarburazione. Dunque, gli spezzoni dopo essere stati tagliati sono stati messi in dei cestelli appositi e mandati nel reparto di decapaggio. Come si può osservare dalla Figura 60 le billette dopo il processo di decapaggio presentano una superficie priva di ossidi e nella billetta posizionata a sinistra si possono già osservare delle indicazioni di ricarburazione sulla superficie marcate.



Figura 60 - Spezzoni di billetta della colata 370400 dopo il decapaggio

6.3 CRITERIO DI OSSERVAZIONE DELLE BILLETTE

Ciascuna billetta presenta 4 facce le quali sono state identificate in maniera univoca e suddivise in: intradosso, estradosso, inizio taglio e fine taglio. L'intradosso e l'estradosso sono stati identificati non appena le billette sono state colate e di conseguenza è possibile identificare le altre due facce, le quali corrispondono alla faccia dalla quale comincia l'ossitaglio (inizio taglio) e alla faccia dalla quale finisce l'ossitaglio (fine taglio).

Ciascuna faccia viene suddivisa in 5 zone differenti secondo la Figura 61. Le zone gialle sono chiamate spigoli e ciascuno è rivolto verso una faccia; perciò, ogni spigolo sarà rivolto verso un'altra faccia, ad esempio gli spigoli del fine taglio sono rivolti rispettivamente verso l'intradosso e l'estradosso. Le zone rosse vengono chiamate zone tra spigolo e centro faccia e anche in questo caso la nomenclatura è univoca in quanto ciascuna zona è rivolta verso lo spigolo di una faccia differente. Infine, la zona blu rappresenta il centro faccia di ciascun lato.

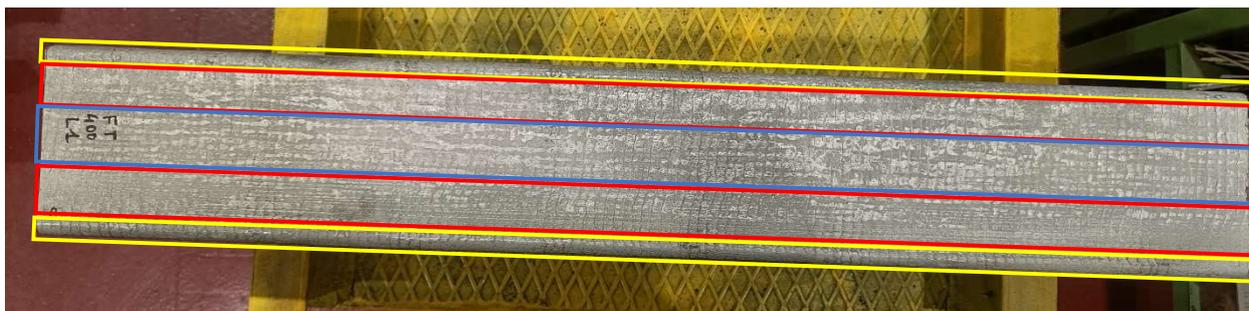


Figura 61 - Suddivisione della superficie della billetta

In seguito, ciascuna zona di ogni faccia di ogni billetta è stata visionata singolarmente e le ricarburazioni sono state descritte secondo il criterio della Tabella 5:

Tabella 5 - Criterio di identificazione delle ricarburazioni

Descrizione	Peso
Assenza	0
Sporadica	1
Leggera	2
Leggera a tratti	3
Leggera e diffusa	4
Media a tratti	6
Media e diffusa	7
Elevata a tratti	9
Elevata e diffusa	10

Questo è un criterio ovviamente soggettivo in quanto non esiste nessun parametro oggettivo che possa descrivere la severità e la frequenza con la quale si presenta una ricarburazione. Le rilevazioni sono però state effettuate dal medesimo operatore, in questo modo si è mantenuto lo stesso criterio di osservazione.

6.4 RICARBURAZIONI OSSERVATE

Durante l'ispezione delle billette sono state segnate tutte le ricarburazioni superficiali che è stato possibile osservare. Ciò che viene chiamata ricarburazione superficiale è in realtà una corrosione preferenziale in quanto durante il decapaggio l'elevata presenza di carburi di cromo ha causato l'annerimento della superficie in quel punto. Infatti, a differenza della superficie decapata che risulta liscia e lucida la superficie con una corrosione preferenziale risulta opaca e ruvida al tatto (Figura 62).



Figura 62 - Corrosione preferenziale sulla superficie di una billetta decapata

Come è possibile vedere dalle Figure per alcune facce di alcune colate è stato particolarmente complesso trovare delle indicazioni di corrosione preferenziale sulla superficie, ad esempio nell'inizio taglio della colata 341 della linea 1 (Figura 63) è stata osservata una singola indicazione di lieve intensità.



Figura 63 - Billetta colata 341 linea 1 inizio taglio

Nel caso della colata 399 (Figura 64) nella maggior parte degli spezzoni di billetta è stata osservata una quantità di corrosioni preferenziali di intensità elevata. Un dettaglio interessante quando si osservano le ricarburazioni è che si presentano spesso come delle strisce di indicazioni, ciò che comunemente viene definito come “lumacatura”, poiché probabilmente durante il colaggio si ha al menisco un accumulo del carbonio proveniente dalla polvere che è discontinuo nel tempo. Questa osservazione ci permette di dedurre che un minor quantitativo di carbonio presente nella polvere ha un effetto benefico per evitare la formazione di questo difetto durante il colaggio; infatti, la differenza di carbonio presente nella polvere utilizzata nella colata 341 con la polvere utilizzata nella colata 399 è di circa 2 punti percentuali. È possibile osservare lo stesso comportamento nelle altre colate ovvero, un minor quantitativo di carbonio riduce notevolmente le quantità di ricarburazioni superficiali che si formano durante il colaggio.

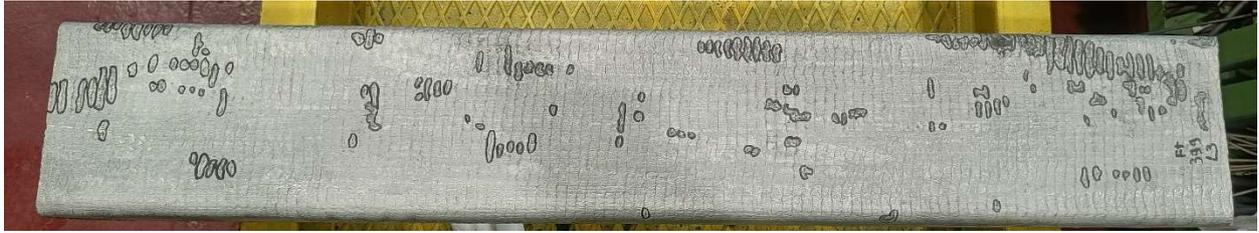


Figura 64 - Billetta colata 399 linea 3 fine taglio

6.5 ANALISI IN LABORATORIO

Una volta terminata l'osservazione delle billette per intero sono stati prelevati dei campioni per ciascuna colata per poter essere osservati al microscopio ottico (Figura 65) e al SEM. I campioni scelti sono quelli che presentano una corrosione superficiale sufficientemente marcata da poter effettuare un'analisi delle profondità del difetto il più rilevante possibile.

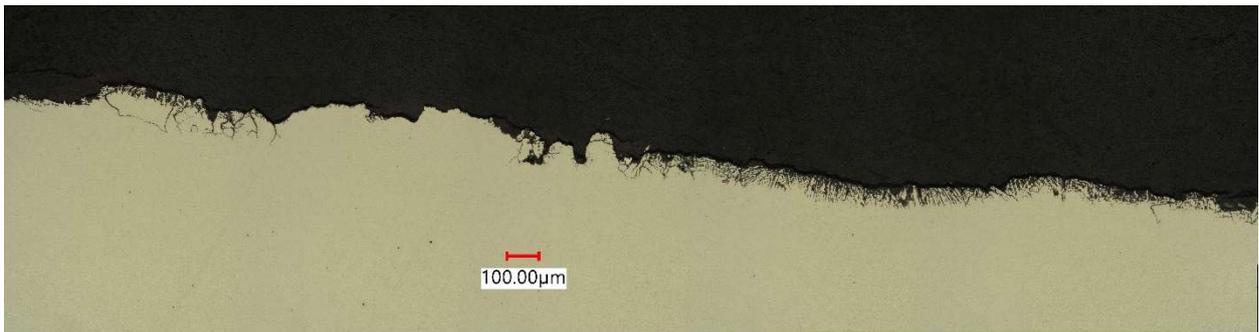


Figura 65 - Difetto osservato al microscopio ottico a x300

Ogni campione prelevato è stato sezionato longitudinalmente e trasversalmente sul difetto, inglobato in una resina, lucidato a specchio, attaccato con un acido con l'utilizzo della soluzione

“Cogne unico” e osservato al microscopio ottico per determinare la morfologia del difetto (Figura 66) e per verificare l’estensione sotto la superficie dell’arricchimento di carburi di cromo.



Figura 66 - Difetto osservato al microscopio ottico a x500

6.5.1 MORFOLOGIA DEL DIFETTO

In tutti i casi tramite l’osservazione al microscopio del difetto si è osservata la presenza di quattro zone distinte:

1. Zona della corrosione superficiale

Questa zona corrisponde al punto in cui si ha un arricchimento maggiore di carburi sulla superficie in quanto è la zona che maggiormente risulta in contatto con il carbonio della polvere durante il colaggio. Infatti, dalla Figura 67 è possibile osservare un’estrema corrosione preferenziale dovuta alla grande quantità di carburi presente sulla superficie della billetta.

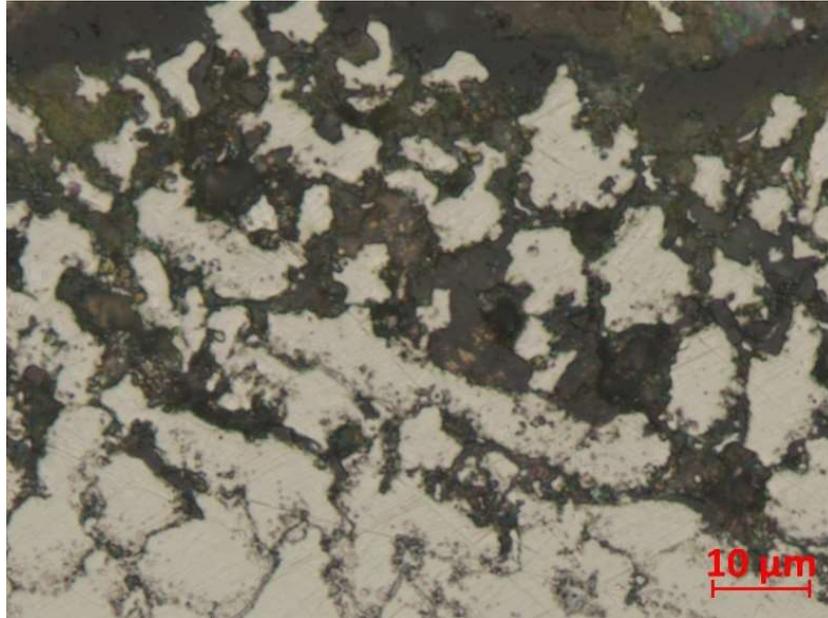


Figura 67 - Visualizzazione a x1000 della zona di corrosione superficiale

2. Zona in cui sono presenti carburi di cromo intergranulari e intragranulari

In questa zona la presenza del carbonio e la conseguente formazione di carburi è molto importante in termini quantitativi; infatti, si possono osservare un'elevata quantità di carburi intragranulari e intergranulari (Figura 68).

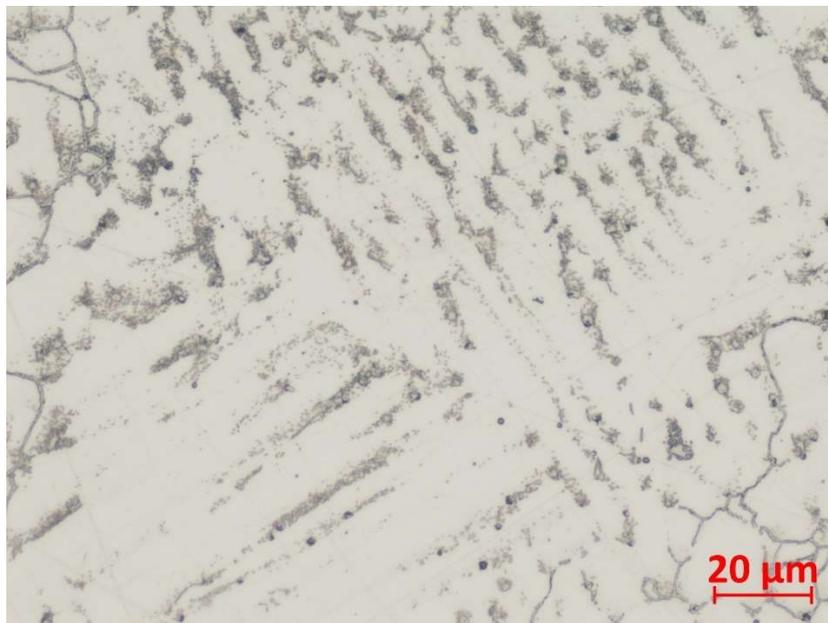


Figura 68 - Difetto osservato nella zona con carburi intergranulari e intragranulari a x500

Dalla Figura 69 è anche interessante osservare il passaggio tra la prima zona, descritta in precedenza, e la seconda zona. Si può notare l'aggressività che il decapaggio ha avuto sulla

superficie della billetta, indice della grande quantità di carbonio presente superficialmente.

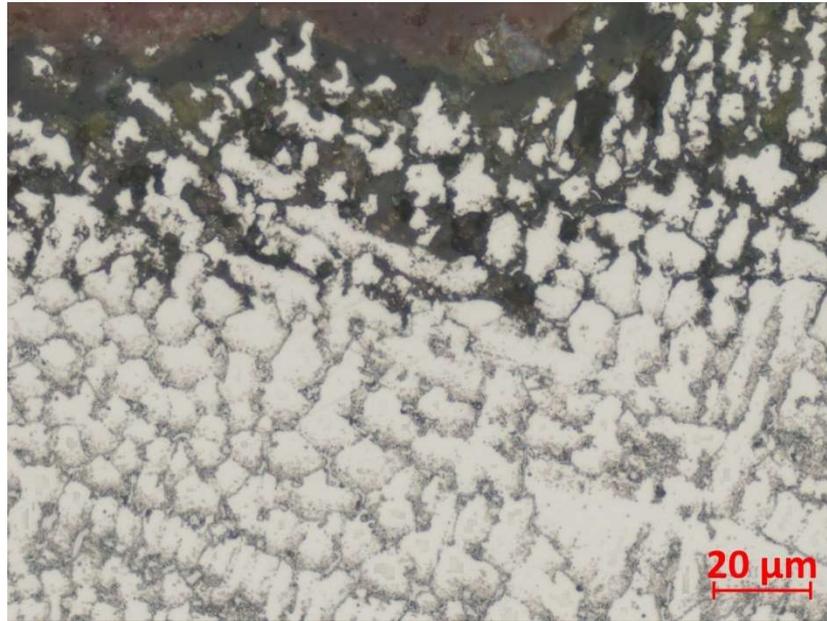


Figura 69 - Difetto visualizzato tra la zona di corrosione superficiale e la zona in cui sono presenti carburi intergranulari e intragranulari a x500

3. Zona in cui sono presenti solamente carburi di cromo intergranulari

In questa zona la diffusione del carbonio è ridotta infatti si osservano solo dei carburi intergranulari disposti in fila lungo il bordo grano (Figura 70).

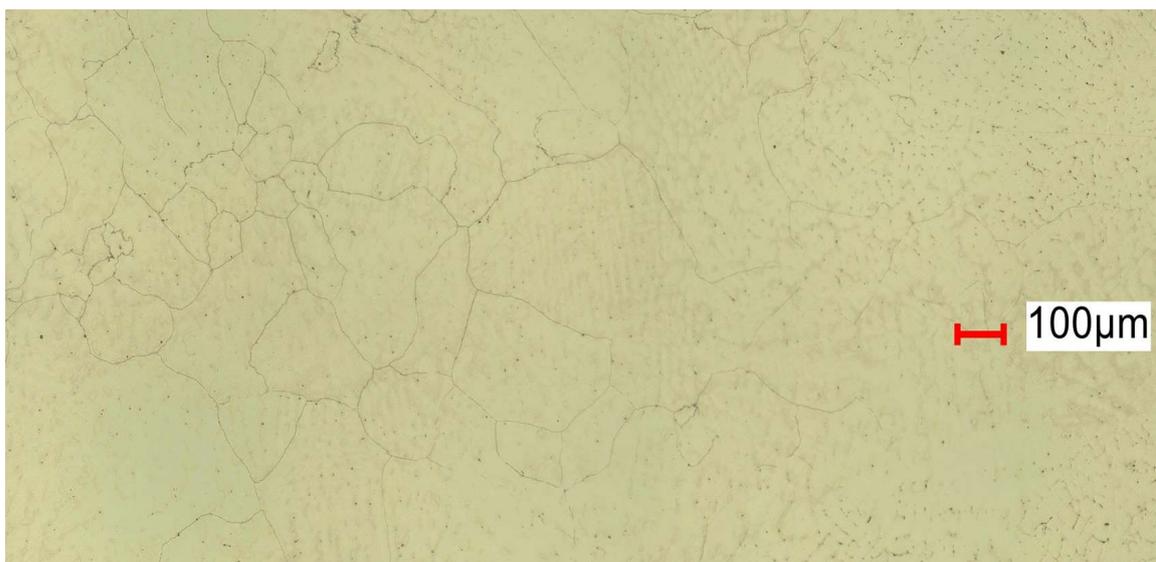


Figura 70 - Difetto nella zona in cui sono presenti solo i carburi intergranulari a x300

4. Zona in cui non c'è la presenza di ferrite

Questa zona si forma grazie alla presenza di carbonio, seppur ridotta, in quanto questo elemento essendo un elemento austenitizzante promuove la formazione di austenite ed evita la formazione di ferrite. L'esistenza di questa zona è confermata anche dal fatto che nei punti superficiali in cui non è presente una ricarburazione è possibile osservare delle zone di ferrite molto vicine alla superficie (Figura 71).

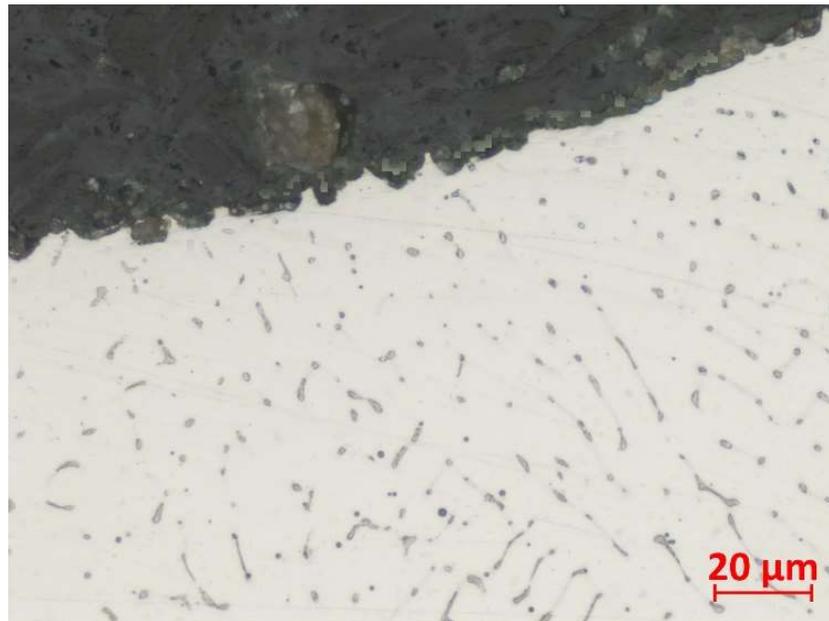


Figura 71 - Superficie di una billetta in una zona in cui non è presente il difetto di ricarburazione a x500

Mentre al di sotto delle ricarburazioni superficiali la ferrite non si presenta per una certa profondità, ovvero fino a quando la diffusione del carbonio ha avuto effetto (Figura 72). Come è possibile vedere dall'immagine non è presente la ferrite nella parte sinistra in quanto è la parte sottostante al difetto, mentre la parte destra dell'immagine è una porzione di campione che non si trova al di sotto di una ricarburazione; infatti, si vedono diverse lingue di ferrite.

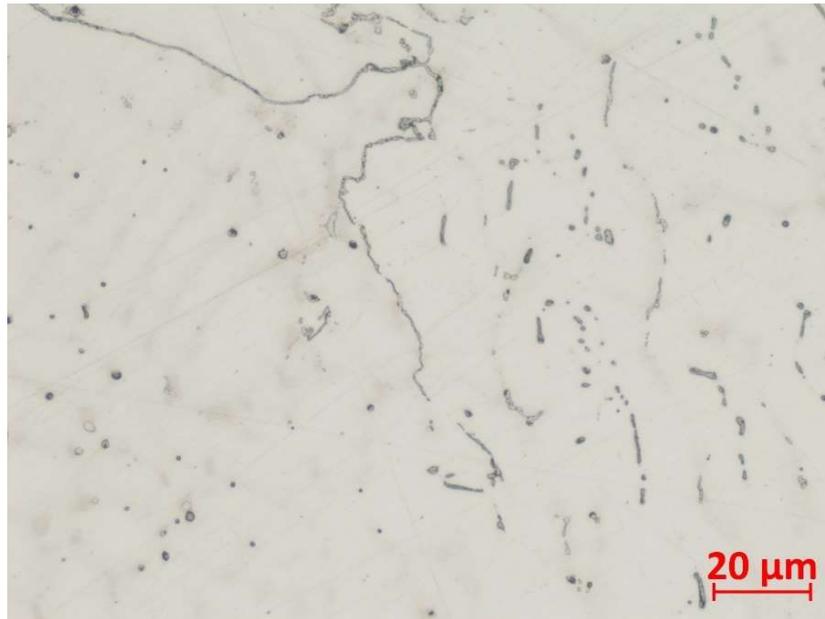


Figura 72 - Zona compresa tra i carburi a bordo grano e la zona in cui non è presente ferrite

6.5.2 ANALISI SEM

Per poter verificare con certezza che ciò che è stato osservato fossero effettivamente dei carburi sono state effettuate delle analisi al SEM su diversi campioni. Nella Figura 73 è stato scelto di osservare un carburo intragranulare posizionato, come spiegato in precedenza, nella seconda zona del difetto.

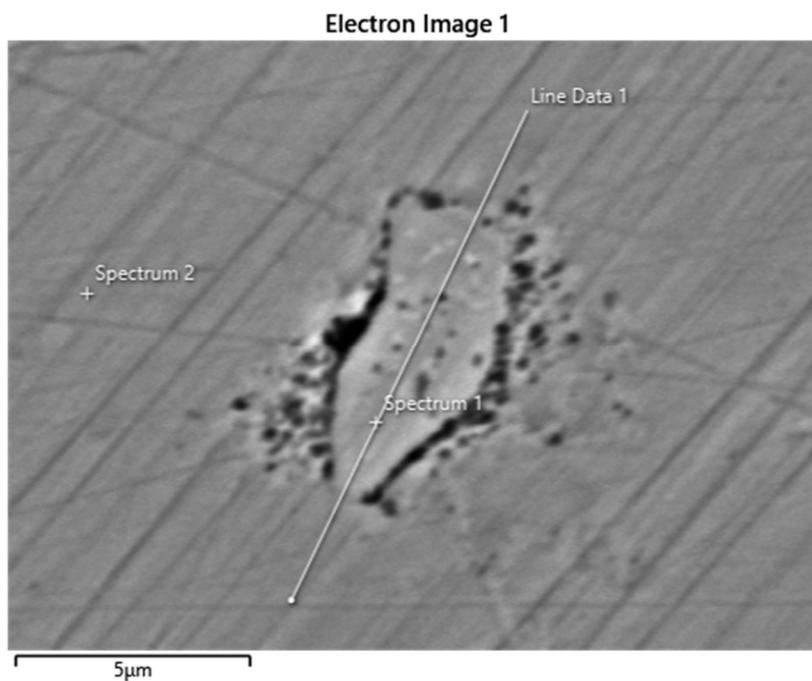


Figura 73 - Immagine SEM di un carburo intragranulare

A questo punto una volta selezionato il difetto sono stati fatti due spettri differenti, il primo all'interno del difetto, mentre il secondo sulla matrice austenitica del campione in modo tale da poter avere un confronto tra le due parti. Come si può osservare fin da subito (Figura 74-75) la presenza di cromo e carbonio all'interno del difetto è più alta rispetto alla matrice e la quantità di ferro e nickel è inferiore, da questa osservazione è possibile dedurre che il difetto osservato è effettivamente un carburo di cromo.

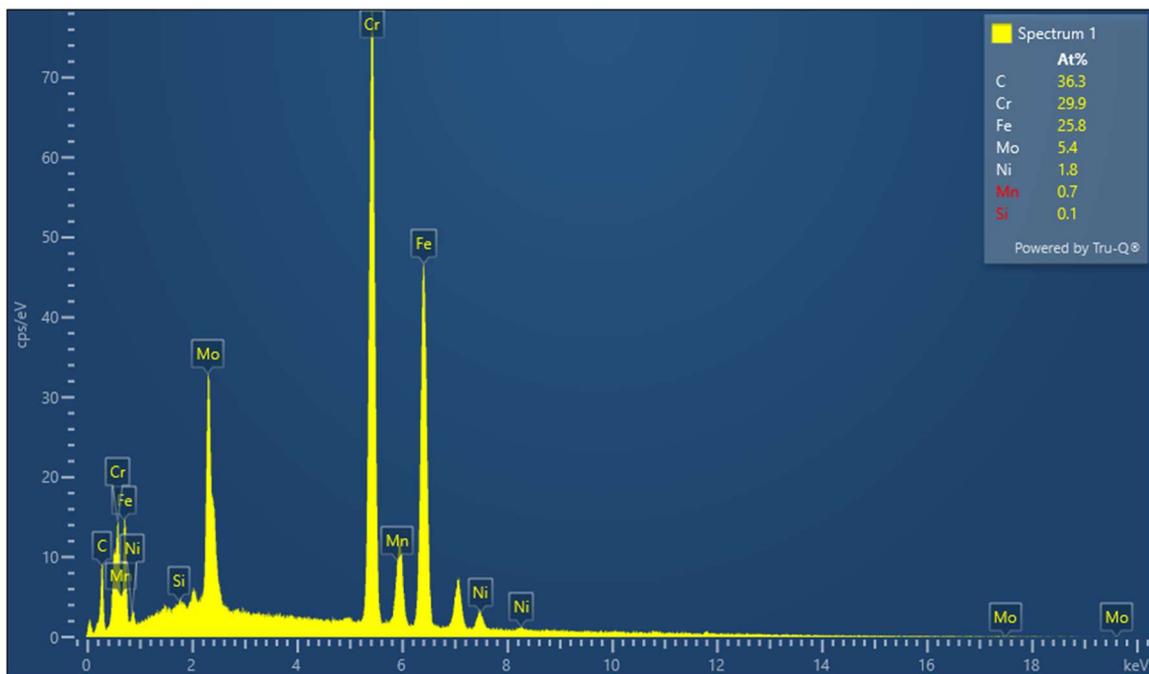


Figura 74 - Spettro SEM del difetto osservato all'interno del grano

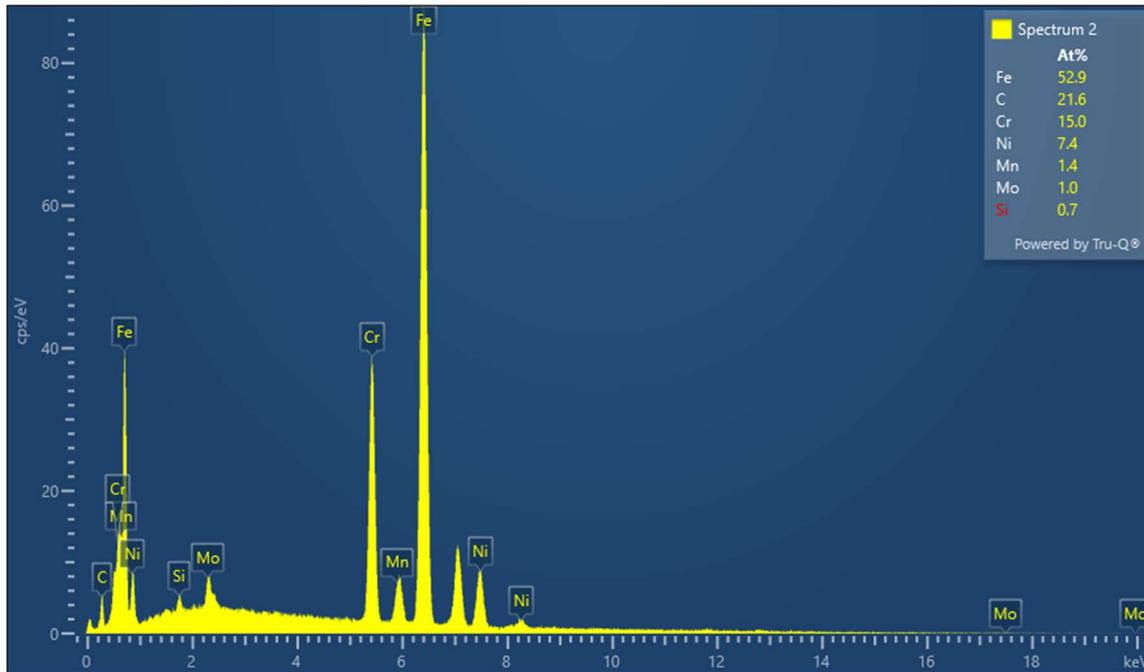


Figura 75 - Spettro SEM della matrice austenitica

Per essere poter avere una certezza maggiore dell'osservazione fatta in precedenza con il SEM è stata fatta un'analisi lineare del difetto e non più puntuale, in questo modo è possibile osservare l'andamento degli elementi lungo il difetto. L'andamento degli elementi nel grafico (Figura 76) corrisponde con la linea presente nell'immagine della Figura 77. Come ci si aspettava una volta che l'analisi ha raggiunto il bordo del difetto i quantitativi di cromo e carbonio sono saliti, al contrario il quantitativo di ferro e nickel si è ridotto considerevolmente.

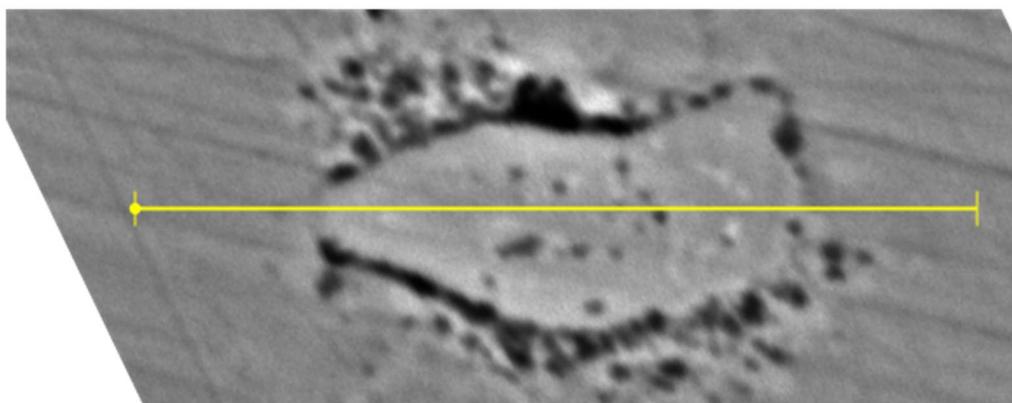


Figura 76 - Analisi lineare del difetto al SEM

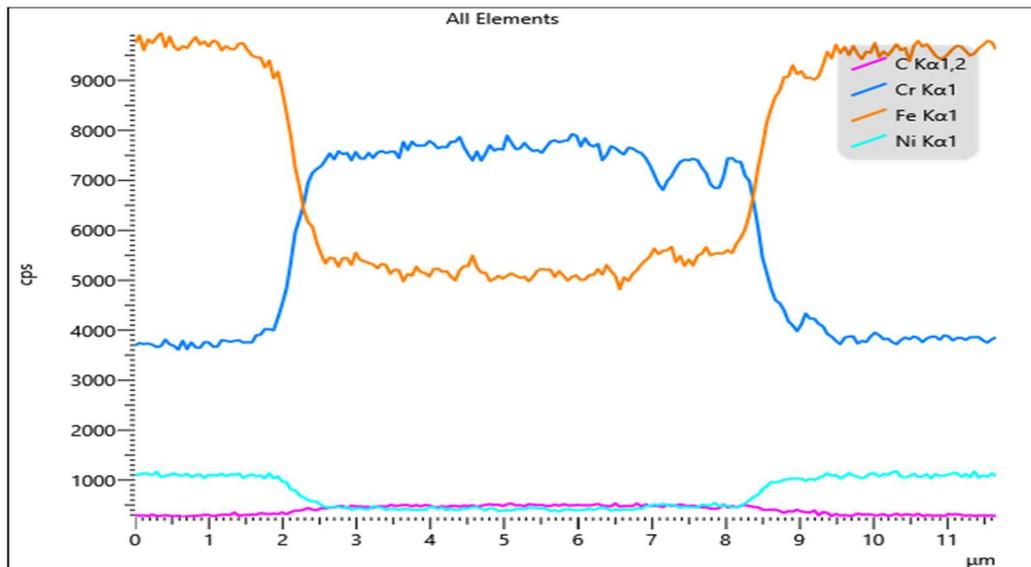


Figura 77 - Quantità degli elementi selezionati durante l'analisi lineare al SEM

Un'ultima analisi effettuata è stata la mappatura del difetto per gli elementi osservati in precedenza (nickel, cromo, ferro e carbonio) tramite l'utilizzo del SEM che permette di identificare la presenza di quegli elementi. Come è possibile osservare dalla Figura 78 la forma corrisponde esattamente al difetto analizzato e nelle immagini si possono identificare due zone differenti, le zone scure e le zone chiare. Le zone scure rappresentano un punto in cui l'elemento analizzato è presente in quantità minori rispetto al resto della zona analizzata, mentre le zone più chiare hanno un quantitativo di quell'elemento superiore. Nel caso del carbonio è meno evidente la forma del difetto; invece, se si guardano gli altri tre elementi, come detto in precedenza, si vede in maniera netta la matrice austenitica in cui è presente una maggiore quantità di nickel e ferro e la maggiore quantità di cromo presente nel difetto.

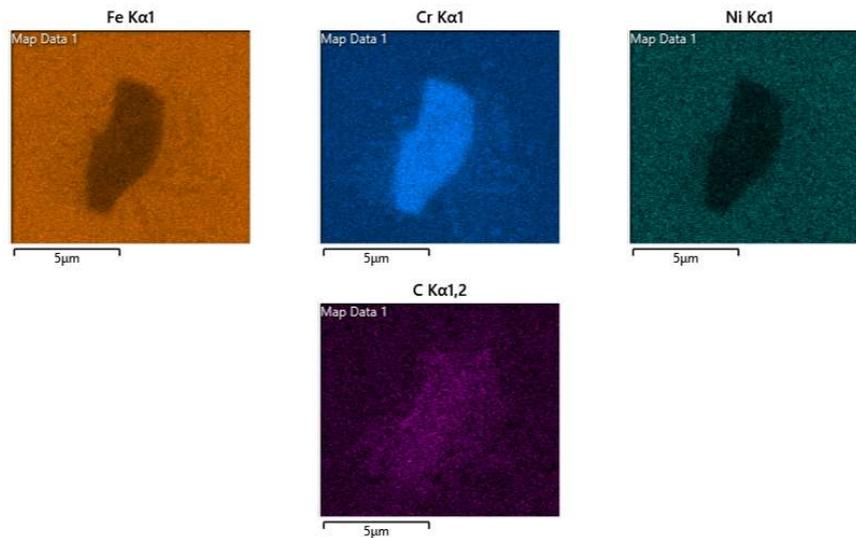


Figura 78 - Mappatura del difetto al SEM

6.6 ANALISI PROFONDITÀ ARRICCHIMENTO

Una volta osservato su diversi campioni che la morfologia dell'arricchimento fosse la stessa sono stati prelevati due campioni per ciascuna colata per poter valutare la profondità di ciascuna zona dell'arricchimento presentata in precedenza. Per i diversi campioni sono stati effettuati due tipologie di taglio per osservare il difetto: taglio trasversale e taglio longitudinale. Il taglio longitudinale interseca perpendicolarmente la linea di oscillazione lungo la quale si posizionano le ricarburazioni, mentre il taglio trasversale viene effettuato parallelamente alla linea di oscillazione. Nella Figura 79 viene mostrato un campione prelevato della colata 341 nella quale sono stati effettuati tre tagli trasversali e un taglio longitudinale.

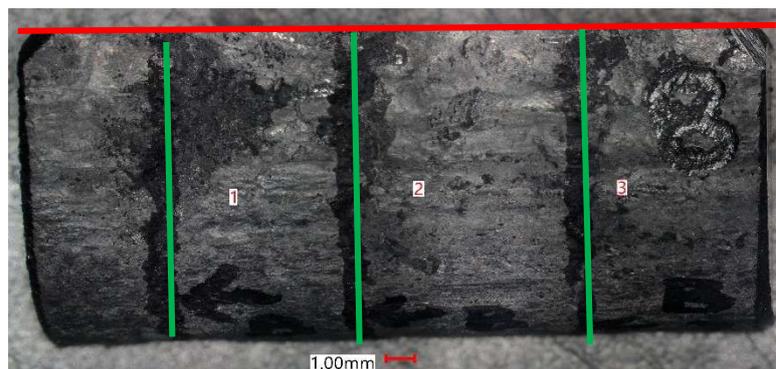


Figura 79 - Campione B tal quale colata 341

Nella Tabella 6 seguente vengono riportate tutte le misurazioni effettuate sui campioni, le misure riportate sono tutte espresse in millimetri. Come si può osservare anche se la colata 399, che è quella che ha presentato i risultati peggiori in termini di ricarburazione superficiale, non presenta

nei campioni prelevati la profondità di carburi intergranulari e intragranulari più elevata e allo stesso modo non è la colata nella quale si trovano carburi intergranulari ad una profondità maggiore.

Tabella 6 - Misurazioni delle profondità di arricchimento

COLATA	SEZIONE		P max corr. superficiale	P max carb. inter ed intragr	P max carb. intergranulari	P max inizio ferrite
341	A	T	0,18	1,05	1,35	1,42
	A1	T	0,20	1,90	2,60	2,80
	A2	T	0,20	2,20	3,30	3,40
	A3	T	0,15	0,45	1,25	1,45
	B	L	0,21	0,50	0,65	0,90
	B1	T	0,25	0,65	0,84	0,93
	B2	T	0,20	0,45	0,45	0,60
	B3	T	0,22	0,26	0,57	0,80
342	E	T	0,18	1,22	4,30	4,30
	E1	T	0,20	1,60	3,60	3,80
	E2	T	0,22	1,80	1,90	2,00
	E3	T	0,22	1,00	1,15	1,25
	G	L	0,25	0,70	0,90	1,22
	G1	T	0,26	0,40	0,60	0,75
	G2	T	0,22	0,62	1,25	1,27
	-	-	-	-	-	-
399	L	T	0,22	0,65	0,70	0,90
	L1	T	0,18	1,65	1,70	1,85
	L2	T	0,22	2,00	2,25	2,40
	L3	T	0,25	0,60	0,95	1,10
	Q	L	0,25	0,50	0,55	1,22
	Q1	T	0,50	1,20	1,50	1,55
	Q2	T	0,26	0,72	1,15	1,25
	-	-	-	-	-	-
400	S	L	0,25	0,30	0,55	0,70
	S1	T	0,24	0,35	0,50	0,60
	S2	T	0,23	0,48	0,65	0,75
	-	-	-	-	-	-
	U	T	0,25	0,70	1,25	1,32
	U1	T	0,20	0,60	0,70	0,95
	U2	T	0,22	0,40	0,50	0,50
	U3	T	0,15	0,15	0,20	0,30

6.7 TRATTAMENTI TERMICI IN LABORATORIO

Dopo aver misurato le profondità sui campioni tal quale sono stati prelevati degli ulteriori campioni dalle billette (Figura 80).



Figura 80 - Campione superficie di billetta

Non sono stati tagliati nel mezzo del difetto in quanto un taglio del genere provocherebbe un comportamento al riscaldamento diverso da quello che normalmente una billetta all'interno di un forno subisce, poiché si esporrebbe alla temperatura, e dunque alla decarburazione, una faccia di materiale che normalmente non viene esposta. Infatti, come spiegato in precedenza, la billetta dopo essere stata colata e aver effettuato il raffreddamento in aria subisce un riscaldamento all'interno di un forno a longheroni. Le temperature all'interno di questo forno sono diverse a seconda della zona presa in considerazione in quanto il materiale subisce un preriscaldamento e poi, nel caso del F316L, raggiunge temperature di circa 1250°C per poi essere laminate.

Una volta prelevati i campioni dalla superficie, come è stato segnato sulla Figura 81, sono stati segnati tramite una leggera incisione a sega 3 diversi punti su ciascun campione nella quale era presente una ricarburazione, solamente per riuscire a mantenere un riferimento anche dopo il passaggio all'interno del fornello in laboratorio.

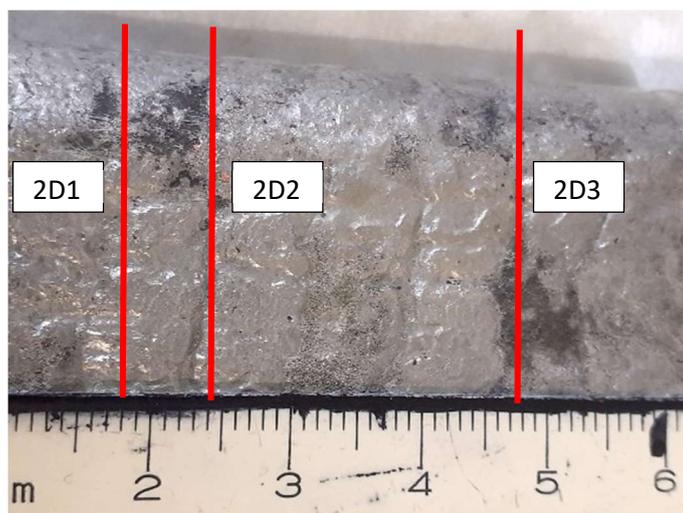


Figura 81 - Campione D prima di essere sottoposto al trattamento termico a 1150°C per 40 minuti in aria

Per poter verificare quale fosse la temperatura corretta alla quale avviene la decarburazione del difetto sono state effettuate delle prove a 3 diverse temperature: 1050°C, 1100°C e 1150°C per un tempo di 40 minuti, che corrisponde al tempo di permanenza delle billette all'interno del forno di riscaldamento. Nella Tabella 7 sono riportati i risultati dei trattamenti termici sui campioni prelevati dalla superficie della billetta.

Tabella 7 - Risultati dei trattamenti termici

FORNO TUBOLARE IN ARIA				
COLATA	TT	SEZ	P max K inter e intra	P max K inter
342	1050°C 40 min aria	2C1	0,6	0,82
		2C2	0,7	0,8
		2C3	0,62	0,7
342	1110°C 40 min aria	2A1	0,4	0,5
		2A2	0,4	0,6
		2A3	0,75	1,1
342	1150°C 40 min aria	2D1	0	0
		2D2	0	0
		2D3	0	0
399	1150°C 40 min aria	3B1	0	0
		3B2	0	0
		3B3	0	0
342	1150°C 20 min aria	2B1	0,75	0,8
		2B2	0,95	1
		2B3	0,55	0,65

Nei primi due trattamenti che sono stati effettuati a 1050°C e a 1100°C non si è riusciti ad ottenere una completa eliminazione del difetto. È ragionevole pensare che sia avvenuta una parziale decarburazione superficiale vista la riduzione delle profondità rispetto alle misurazioni medie osservate nel campione tal quale della colata 342. Come detto in precedenza non è stato possibile misurare a priori la profondità dell'arricchimento in quanto un taglio effettuato in corrispondenza della ricarburazione avrebbe influito in maniera decisa sui risultati in laboratorio.

Alla temperatura di 1150°C invece, si è ottenuta una completa eliminazione della ricarburazione, infatti, come è possibile osservare dalla Figura 82 non si osservano arricchimenti di carburi di cromo a bordo grano o all'interno del grano.

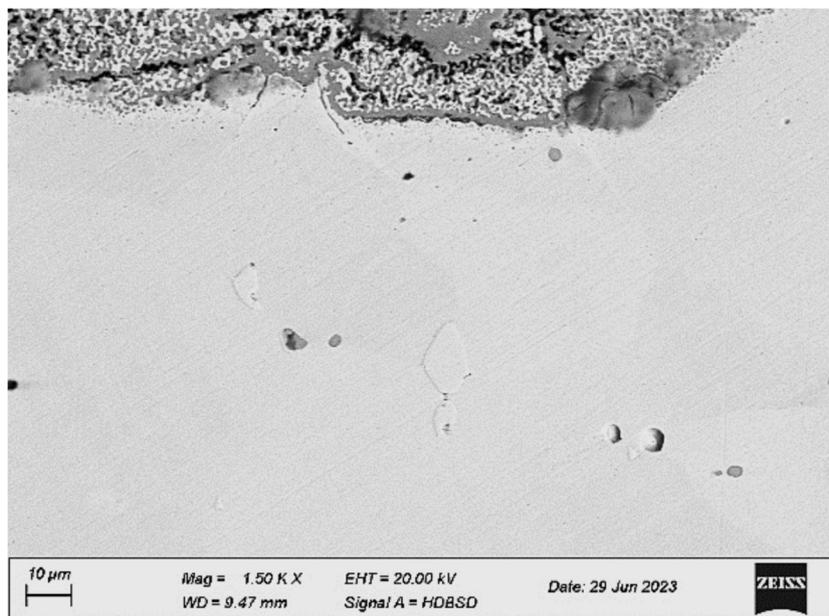


Figura 82 - Analisi al SEM del campione D dopo il trattamento a 1150°C per 40 minuti in aria

Questo è un risultato inatteso, in quanto la temperatura è di 100°C inferiore rispetto alla temperatura solitamente utilizzata per gli acciai austenitici. Una spiegazione plausibile può derivare dal fatto che il fornello utilizzato in laboratorio lavora con un'atmosfera di aria, quindi con il 21% di ossigeno, mentre il forno a longheroni utilizzato in reparto lavora con dei bruciatori a metano per riuscire a raggiungere la temperatura; pertanto, l'ossigeno presente al suo interno sicuramente è ridotto. Tuttavia, per poter essere sicuri che il risultato ottenuto non fosse una casualità è stato effettuato un trattamento di un campione non proveniente dalla medesima

colata ma dalla colata 399, che come osservato in precedenza è risultata essere la colata con la quantità maggiore di difetti. Anche in questo caso il difetto è sparito, indice del fatto che la temperatura e il tempo di permanenza all'interno del forno in laboratorio sono sufficienti per la completa rimozione della ricarburazione.

Per entrambi i campioni che hanno effettuato un trattamento a 1150°C per 40 minuti è stato effettuato un processo di sensibilizzazione a 675°C con raffreddamento in acqua per favorire la precipitazione di carburi di cromo; tuttavia, in tutti e due i casi non si è riscontrata la presenza di alcun tipo di carburo in quanto, come è possibile verificare dalla Figura 83, la quantità di cromo e di ferro all'interno dell'indicazione e nella matrice è molto simile. Il difetto analizzato al SEM proviene dal campione D ed è osservabile anche nella Figura 82.

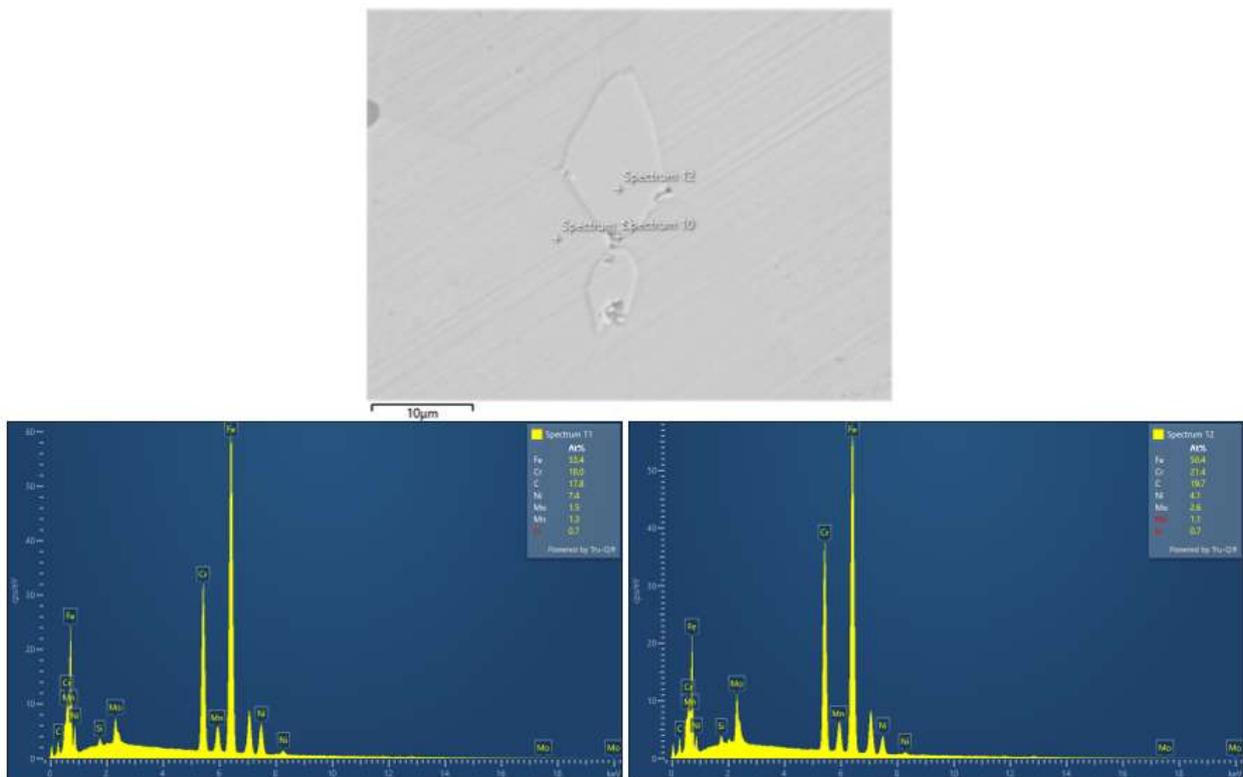


Figura 83 - Analisi al SEM di un'indicazione sul campione dopo sensibilizzazione

Nell'ultimo trattamento effettuato si è dimezzato il tempo di permanenza del campione all'interno del fornello per verificare che il parametro più importante fosse la temperatura e non il tempo di permanenza, ma al contrario di quanto ci si aspettava il campione ha mantenuto il difetto.

6.8 TRATTAMENTI TERMICI IN FORNO INDUSTRIALE

Come detto nel paragrafo precedente la temperatura di 1150°C all'interno del forno a longheroni non è sufficiente per eliminare completamente la ricarburazione. Infatti, sono stati inseriti all'interno del forno degli spezzoni di billetta, dai quali non sono stati prelevati dei campioni, e trattati a diverse temperature per verificare a quale temperatura, a parità di tempo, avviene una completa decarburazione superficiale. L'unico campione che al termine del trattamento non ha presentato più carburi nei primi millimetri di superficie è la billetta che è stata riscaldata ad una temperatura di 1250°C per 40 minuti (Figura 84). Tutti gli altri campioni che sono stati portati a temperature inferiori presentavano carburi intragranulari e intergranulari.

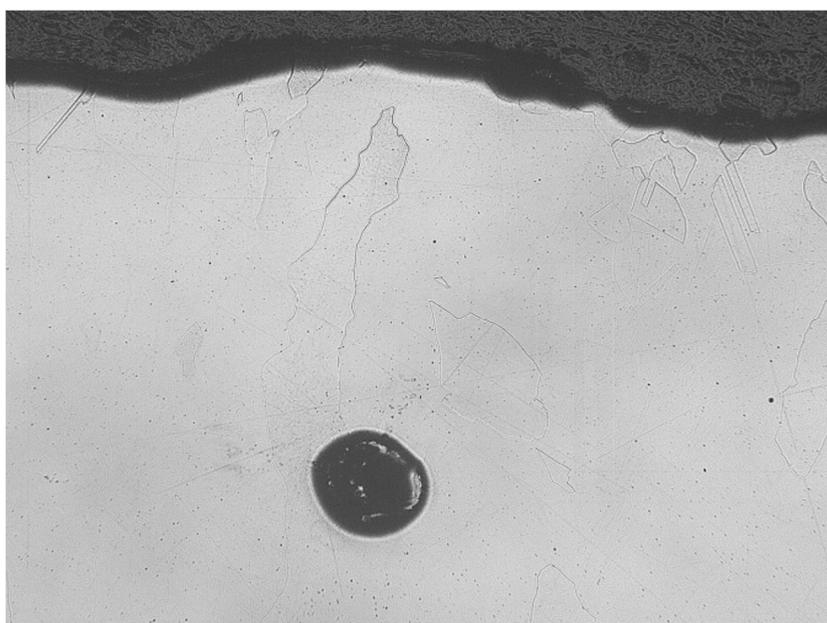


Figura 84 - Billetta colata 341 linea 1 estradosso dopo trattamento a 1250°C per 40 minuti in forno a longheroni

Al fine di confermare la tendenza osservata sul prelievo effettuato sullo spezzone, ovvero l'assenza di arricchimenti superficiali sul materiale che ha subito un ciclo di riscaldamento a 1250°C al forno, sono stati tracciati ulteriori provini per l'esame micro in corrispondenza di indicazioni che all'esame macro risultavano come corrosioni preferenziali indotte dal decapaggio dello spezzone. Gli ulteriori campioni sono stati prelevati dal centro della faccia dell'estradosso e risultano anch'essi esenti da indicazioni relative ad arricchimenti superficiali come è possibile osservare nella Figura 85.

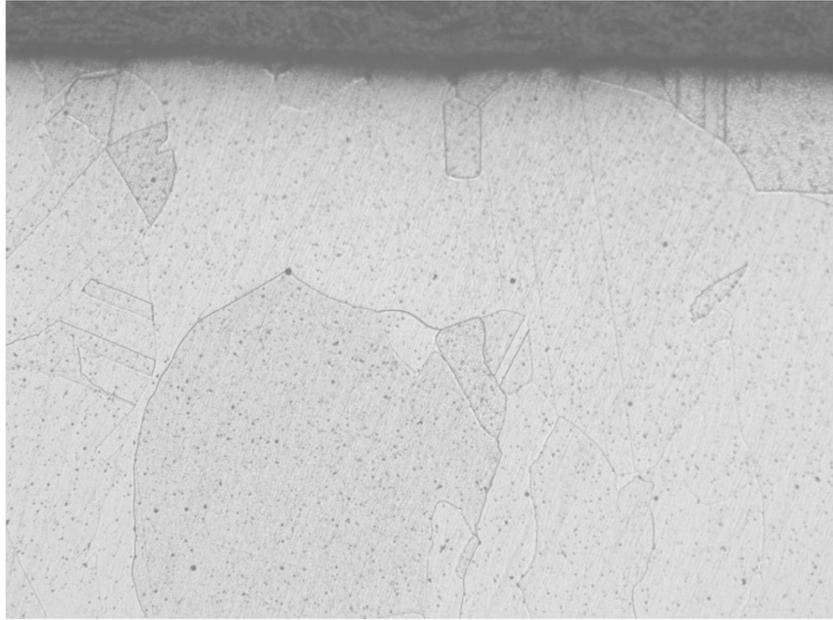


Figura 85 - Campione prelevato dalla colata 341 linea 1 estradosso dopo trattamento a 1250°C per 40 minuti nel forno

7 CONCLUSIONI

Le analisi in laboratorio hanno permesso di determinare che la ricarburazione superficiale si presenta maggiormente quando si utilizzano polveri ad un elevato contenuto di carbonio, come si potrà osservare nel paragrafo successivo dedicato all'analisi dei dati tramite il software di calcolo statistico "Minitab". Inoltre, tramite le analisi al microscopio ottico e elettronico è stato possibile osservare la struttura morfologica della ricarburazione, la quale dipende da un processo di diffusione che avviene durante il processo di colaggio in colata continua.

Le prove di trattamento termico effettuate nel laboratorio metallografico, presente all'interno della Cogne Acciai Speciali, hanno evidenziato l'importanza dell'attuale passaggio all'interno del forno a longheroni che permette una corretta eliminazione del difetto superficiale. Questo trattamento garantisce che durante la laminazione delle billette, per ottenere la vergella, non si presenti la riga Daido che causerebbe lo scarto intero del rotolo. Inoltre, avendo effettuato dei trattamenti termici sia all'interno di fornetti con trattamento in aria sia nel forno che viene normalmente utilizzato durante il processo, è stato possibile determinare che anche la quantità di ossigeno presente ha una forte influenza sulla decarburazione superficiale; infatti, i provini dopo il trattamento in laboratorio hanno ottenuto una completa decarburazione ad una temperatura di 1150°C che è di 100°C inferiore rispetto alla temperatura necessaria per eliminare la ricarburazione superficiale all'interno del forno industriale.

7.1 ANALISI DATI

Per poter analizzare i dati ottenuti dopo l'ispezione visiva delle billette è stato utilizzato il software di analisi statistica "Minitab".

La prima cosa che si è verificato è che non ci fosse una differenza dell'intensità della ricarburazione a seconda della linea dalla quale provengono le billette. Nel boxplot (Figura 86) sono stati presi in considerazione tutte le linee indipendentemente dalla polvere utilizzata. Come è possibile osservare non vi è alcuna correlazione tra la linea utilizzata e l'entità della ricarburazione superficiale della billetta.

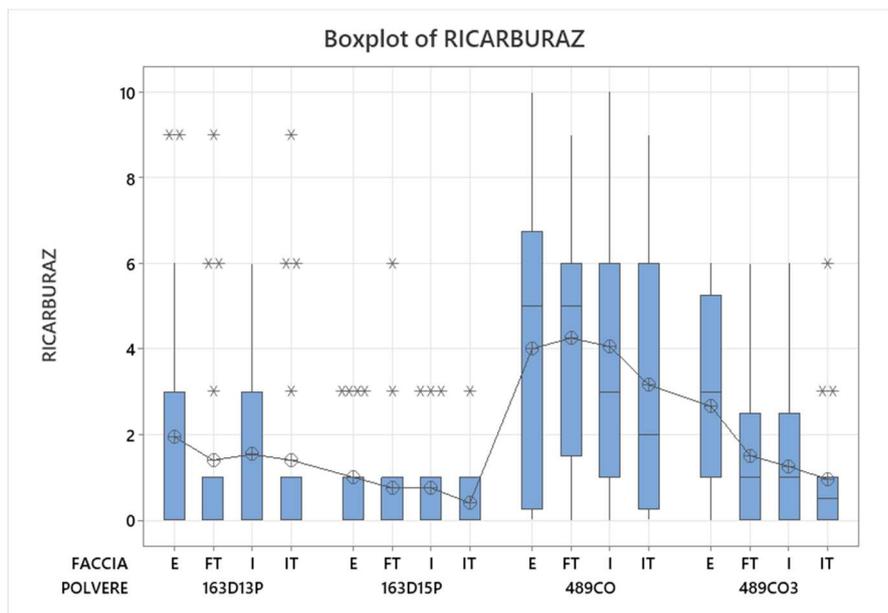


Figura 89 - Grafico riassuntivo dell'intensità della ricarburazione trovata sulle facce delle billette in funzione della polvere utilizzata

Nel secondo grafico (Figura 90) è stato messo in relazione la polvere utilizzata per le differenti parti delle facce delle billette. Si può osservare come in ogni caso le due parti nelle quali si concentra maggiormente la ricarburazione sono il centro faccia e la zona che è compresa tra lo spigolo e il centro faccia. In tre casi su quattro la zona tra il centro faccia e lo spigolo presenta un valore maggiore di ricarburazione.

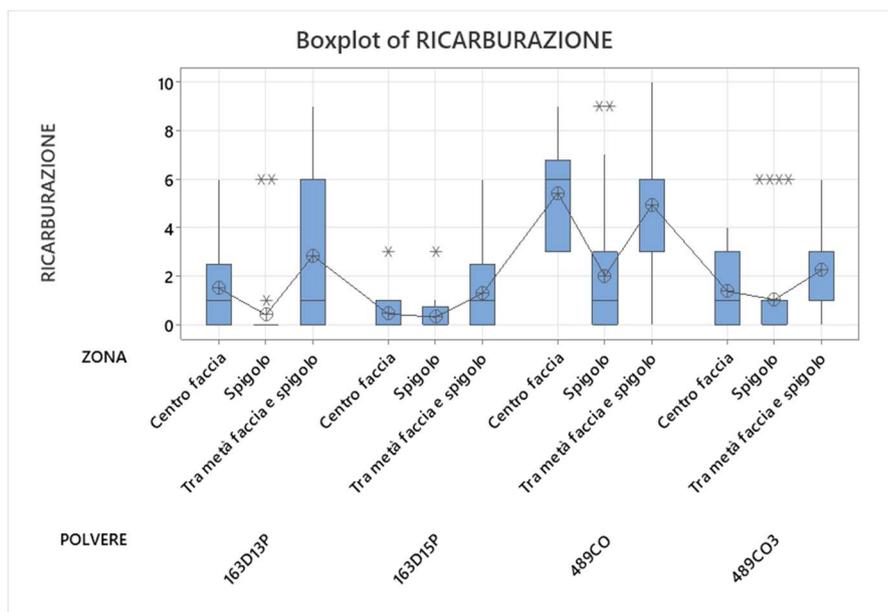


Figura 90 - Grafico che mette in relazione la polvere utilizzata con la parte di faccia di ogni billetta

7.2 SOLUZIONI PER RIDURRE LA RICARBURAZIONE

Per poter ridurre questa problematica è necessario mantenere una quantità elevata di scoria liquida sulla superficie superiore della lingottiera oppure è possibile adottare i seguenti accorgimenti:

- Ridurre la quantità di carbonio all'interno della polvere, possibilmente con una percentuale inferiore del 2%. Ovviamente, questa alternativa presenta un limite di processo in quanto la presenza di carbonio che ingloba la polvere è essenziale per poter controllare la velocità di fusione degli ossidi che vanno a creare la scoria liquida (cap. polveri in commercio).
- Utilizzare una polvere che presenta delle reazioni esotermiche poiché riescono a fondere rapidamente e dunque a creare uno strato di scoria abbastanza spesso, questo permette di ridurre la ricarburazione.
- L'utilizzo di carbon-black poiché presenta una bassa temperatura di combustione che permette di aumentare lo spessore dello strato di scoria.
- Utilizzare delle polveri che non contengono C_{free} . Per poter rimpiazzare il ruolo del carbonio all'interno della polvere è possibile utilizzare diversi composti tra cui: BN, Si_3N_4 e Cr_2N . il nitrato di boro è il composto più comunemente utilizzato ma è estremamente costoso [3].
- Aumentare il quantitativo di MnO_2 nella polvere in quanto promuove l'ossidazione del carbonio presente nella scoria liquida, però un'aggiunta eccessiva di questo ossido provoca una modifica delle proprietà fisiche della scoria che deve essere tenuta in considerazione.
- Aumentare la viscosità della scoria in quanto una viscosità appropriata permette di ridurre il consumo di polvere e lo spessore dello strato di scoria.

BIBLIOGRAFIA

- [1] K. C. Mills (2017): A short history of mould powders, *Ironmaking & Steelmaking*
- [2] W.R. Irving (1993): Continuous Casting of Steel
- [3] Mills, Kenneth C., and Carl-Åke Däcker. The casting powders book. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2017
- [4] Thomas, B. G. (2002). Modeling of the continuous casting of steel—past, present, and future. *Metallurgical and materials transactions B*, 33, 795-812.
- [5] Peng, Q. C., Deng, L., Song, J. L., Sheng, X. S., & Deng, P. T. (2015). Carbonization Research in ULCS Continuous Casting. *Advanced Materials Research*, 1089, 315-318.
- [6] Yi, Z. M., Song, J. L., & Peng, Q. C. (2013). Analysis of Carbonization Mechanism in ULCS Continuous Casting and Control Measures. *Advanced Materials Research*, 739, 214-217.
- [7] Park, M. S., & Yoo, S. (2016). Effect of Carbon Pickup on the Slab With Slag Pool Thickness in Ultra-Low Carbon Steel. In *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2016* (pp. 343-347). Springer International Publishing.
- [8] Valentin, P., Bruch, C., Harste, K., Lachmund, H., Hecht, M., & Pötschke, J. (2003). Carbon pickup in continuous casting processes. *steel research international*, 74(3), 139-146.
- [9] Elmer, J. W., Allen, S. M., & Eagar, T. W. (1989). Microstructural development during solidification of stainless steel alloys. *Metallurgical transactions A*, 20, 2117-2131.
- [10] Hibbeler, L. C., & Thomas, B. G. (2010, May). Investigation of mold flux entrainment in CC molds due to shear layer instability. In *AISTech 2010 Steelmaking Conference Proc.*
- [11] Hibbeler, L. C., & Thomas, B. G. (2013). Mold slag entrainment mechanisms in continuous casting molds. *Iron Steel Technol*, 10(10), 121-136.
- [12] Thomas, B. G. (2006). Modeling of continuous casting defects related to mold fluid flow. *Iron and Steel Technology*, 3(7), 127.
- [13] Mills, K. C., Fox, A. B., Li, Z., & Thackray, R. P. (2005). Performance and properties of mould fluxes. *Ironmaking & steelmaking*, 32(1), 26-34.
- [14] Zhang, L., Li, Y., Wang, Q., & Yan, C. (2015). Prediction model for steel/slag interfacial instability in continuous casting process. *Ironmaking & Steelmaking*, 42(9), 705-713.

SOFTWARE

The jamovi project (2022). *jamovi*. (Version 2.3)

Minitab, LLC. (2021). *Minitab*

