
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

IGNAZIO AMATO, GIOVANNI BOLLANI, PIER GIORGIO
CAPPELLI

**Su di una nuova lega cromo-ferro per impiego ad alta
temperatura**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 59 (1975), n.1-2, p.
104–116.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1975_8_59_1-2_104_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di
ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le
copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Su di una nuova lega cromo-ferro per impiego ad alta temperatura* (*). Nota di IGNAZIO AMATO, GIOVANNI BOLLANI e PIER GIORGIO CAPPELLI, presentata (**) dal Corrisp. V. CIRILLI.

SUMMARY. — The paper deals with the development and the metallurgical and mechanical characterization of a Chromium-Iron alloy, with Tantalum and Silicon additions. The effect of various solution and precipitation treatments on the microstructure and on the mechanical properties of the alloy is discussed.

Tensile and creep properties were evaluated at test temperatures up to 950 °C and a suitable heat treatment was found to noticeably improve high temperature ductility of the alloy combined with elevated strength levels.

Ductile-brittle transition temperature was also evaluated by considering the temperature dependence of reduction of area, on both smooth and notched tensile specimens.

I. INTRODUZIONE

L'attuale situazione dei materiali, caratterizzata da costi crescenti e da preoccupazioni per la futura disponibilità, è tale da spingere verso soluzioni che richiedano un minor uso dei materiali a maggior costo e minor disponibilità.

Il nichel ed il cobalto, elementi base delle attuali leghe per alta temperatura, sono appunto tra questi materiali.

Un potenziale candidato alla loro sostituzione, come elemento base di leghe per alta temperatura, è il cromo, a ragione dell'elevato punto di fusione, della buona resistenza all'ossidazione, del minor peso specifico, dell'alto modulo elastico e, infine, del minor costo [1], [2].

D'altra parte, però, il cromo ha caratteristiche negative che occorre o migliorare o considerare come fattori limitanti della sua applicabilità.

Innanzitutto, le caratteristiche tensili ad alta temperatura, relativamente scarse a causa della struttura cubica a corpo centrato, vanno aumentate attraverso alligazione con altri elementi [3].

In secondo luogo il cromo, come altri metalli a struttura cubica a corpo centrato, ha una temperatura di transizione duttile-fragile che, nelle migliori condizioni, è prossima alla temperatura ambiente.

Tale problema è poi ulteriormente aggravato dalla presenza di alliganti e dalla tendenza all'infragilimento da azoto [4].

L'effetto dei vari alliganti sul cromo è stato largamente studiato [5], [6], [7] e i risultati possono essere così riassunti:

soliti sostituzionali dei Gruppi Va, VIa, e VIIa possono aumentare le proprietà tensili ad alta temperatura anche di tre o quattro volte [8], in

(*) Il lavoro è stato eseguito presso la FIAT-Laboratori Centrali. Orbassano (TO).

(**) Nella seduta dell'11 giugno 1975.

base ai noti principi dell'indurimento per soluzione, che correla la capacità di indurimento alla differenza dei diametri atomici e dei moduli elastici.

Tuttavia, la maggior parte degli elementi in soluzione solida nel cromo ne aumentano la temperatura di transizione duttile-fragile, ad eccezione di ferro, cobalto, renio e rutenio. A questo proposito, di particolare interesse sono i risultati relativi all'abbassamento della temperatura di transizione dei metalli del Gruppo VIa provocato da aggiunte di renio comprese tra 25 e 35 atomi per cento [9].

Queste leghe infatti iniziano a deformarsi per geminazione a causa dell'effetto duttilizzante del renio.

Tale effetto dovrebbe essere possibile anche per quei sistemi, come per esempio il sistema cromo-ferro, che presentano analogie con il sistema cromo-rutenio, e cioè alta solubilità allo stato solido e la presenza di una fase intermedia di tipo σ [10].

Le proprietà tensili e la resistenza allo scorrimento viscoso ad alta temperatura delle leghe di cromo possono venir migliorate attraverso indurimento per precipitazione, cioè una fine dispersione di particelle di una fase intermetallica che non contenga cromo [11].

Gli elementi costituenti tale fase non devono formare composti con il cromo, ma uno o più composti tra loro che siano in equilibrio nella soluzione solida di cromo e che abbiano solubilità moderata alle alte temperature e scarsa alle basse temperature.

Infine, per minimizzare sia la presenza di azoto in soluzione libera che la formazione di nitruro di cromo, è necessario aggiungere elementi in grado di formare nitruri stabili, quali V, Cr, Ti, Nb, Ta, Al [12], [13]. L'azione di tali elementi si esplica attraverso la sottrazione dell'azoto dalla soluzione e la formazione di nitruri stabili la cui presenza, anche quando danno luogo a precipitati al bordo del grano, non ha effetti deleteri sulla lega.

Sulla base delle considerazioni esposte, è stato intrapreso un programma avente lo scopo di preparare e caratterizzare una lega a base di cromo, con aggiunte di ferro per migliorare la duttilità, di tantalio e silicio per migliorare le proprietà tensili attraverso la precipitazione di composti intermetallici, di titanio per neutralizzare la presenza di azoto.

2. MATERIALI E METODI SPERIMENTALI

Per la preparazione della lega sono stati impiegati, insieme a ferro Armco, sia cromo alluminotermico che elettrolitico.

Al fine di mantenere i tenori di azoto e di ossigeno della lega il più vicino possibile a quelli dei materiali di partenza, a causa dell'elevato punto di fusione del cromo e della sua reattività con la maggior parte dei materiali per crogioli, la lega è stata fusa ad induzione in atmosfera controllata, utilizzando crogioli di ossido di magnesio rivestiti internamente con ossido di zirconio.

Il processo di fusione è consistito di un primo riscaldamento della carica a 1000 °C per un'ora in vuoto dinamico, in modo da poter eliminare umidità, ossigeno ed azoto. Successivamente la camera del forno è stata isolata dal sistema di pompaggio e vi sono stati immessi o argon o idrogeno iperpuri fino ad una pressione parziale di 400 Torr.

A questo stadio il forno è stato portato al massimo della potenza in modo da raggiungere la fusione nel più breve tempo possibile. Infine la lega è stata colata in forme di ghisa, raffreddate naturalmente.

Utilizzando tale processo fusorio non si sono avuti i tipici difetti delle leghe di cromo, quali cricche e cavità di ritiro [14]. La tipica composizione chimica della lega è data in Tabella I.

TABELLA I.

Analisi tipica della lega Cr—Fe, peso percento.

| | | |
|------------|-------------|------------|
| Cr = 73,05 | B = — | N = 0,0050 |
| Fe = 24,35 | Ca = 0,008 | P = 0,0009 |
| Ta = 2,08 | Cu = 0,0008 | S = 0,0050 |
| Ti = 0,12 | Mg = 0,0004 | V = 0,014 |
| Si = 0,49 | Mn = 0,0020 | Zr = — |

3. CARATTERIZZAZIONE METALLURGICA

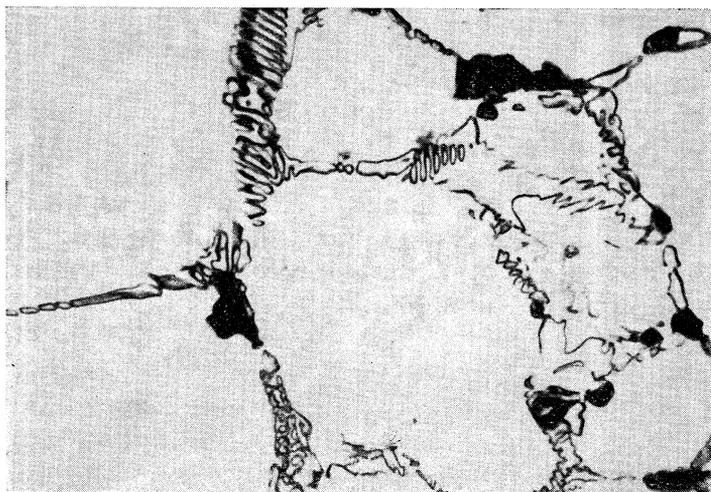
La microstruttura della lega allo stato come fuso è mostrata in fig. 1: essa è caratterizzata da una fase quasi continua, di tipo dendritico, presente lungo il bordo dei grani della matrice.

Tale fase, esaminata alla microsonda elettronica, è risultata costituita unicamente da silicio e tantalio ed è quindi identificabile come siliciuro di tantalio, con ogni probabilità Ta_5Si_3 , la cui formazione è favorita dalla presenza di tracce di azoto ed ossigeno [10].

Poiché la presenza in forma massiccia di una fase intergranulare sarebbe dannosa per le proprietà meccaniche della lega, è stata effettuata l'analisi dilatometrica per verificare la possibilità di effettuare trattamenti termici in grado di solubilizzare tale fase e riprecipitarla finemente nella matrice.

L'esame delle due curve risultanti, $\Delta l(t)$ e $T(t)$ mostra che la pendenza della curva dilatazione-tempo subisce tre variazioni a 650 °C, 830 °C e 960 °C, mentre quella della curva temperatura-tempo varia unicamente a 960 °C.

Tali risultati indicano che nell'intervallo 650–830 °C ha luogo un'omogeneizzazione della struttura primaria, senza variazioni strutturali. Al contrario, la variazione di pendenza che avviene a 960 °C sia per la $\Delta l(t)$ che per la



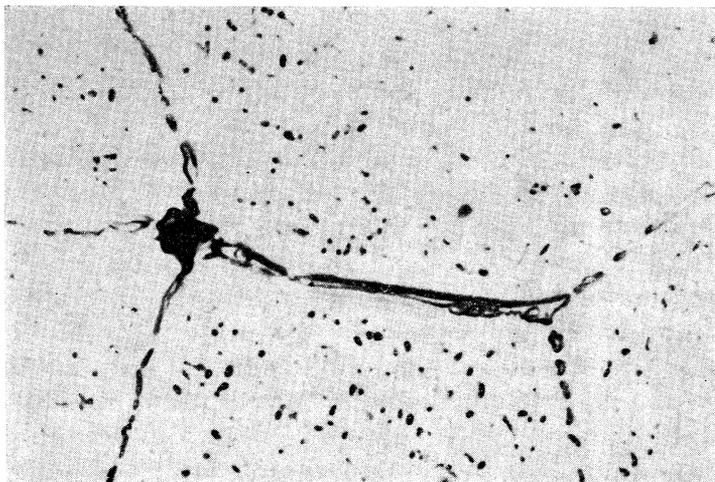
× 1000.

Fig. 1. - Microstruttura della lega Cr-Fe allo stato come fuso: grossolana fase dendritica al bordo del grano.

$T(t)$, indica l'iniziarsi di un cambiamento strutturale, vale a dire la solubilizzazione della fase intergranulare. La parte di curva relativa al raffreddamento è regolare e continua, senza punti singolari, indicando che la trasformazione avvenuta a 960°C è irreversibile.

3.1. *Trattamento di solubilizzazione.*

Sulla base dei risultati dell'analisi dilatometrica è stata eseguita una serie di trattamenti termici nell'intervallo $900-1450^{\circ}\text{C}$, per individuare le condizioni più adatte per un trattamento di solubilizzazione. I risultati ottenuti indicano



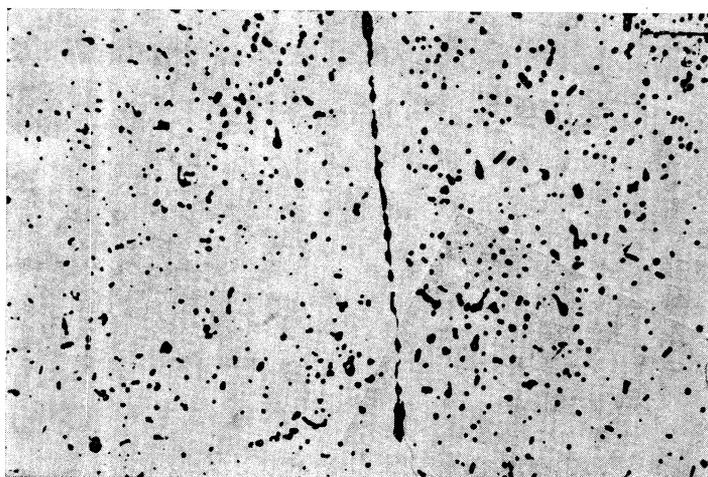
× 1000.

Fig. 2. - Microstruttura della lega Cr-Fe dopo 4 ore a 1150°C : frammentazione e solubilizzazione della fase intergranulare.

che un trattamento a 1150 °C per 4-10 ore è in grado di solubilizzare gran parte della fase intergranulare (fig. 2). Trattamenti a temperature superiori danno luogo ad un eccessivo ingrossamento del grano con effetto negativo sulla tenacità e la duttilità [15].

3.2. *Trattamento di precipitazione.*

Come già detto, per migliorare le proprietà meccaniche ad alta temperatura della lega, è necessario che, dopo solubilizzazione, il siliciuro di tantalio precipiti uniformemente nella matrice.



× 1000.

Fig. 3. - Microstruttura della lega Cr-Fe dopo 4 ore a 1150 °C + 50 ore a 900 °C: distribuzione uniforme di precipitati nella matrice e completa solubilizzazione della fase intergranulare.

A tal fine è stata eseguita una serie di trattamenti termici nell'intervallo 600-900 °C. I risultati ottenuti indicano che la precipitazione del siliciuro di tantalio ha inizio a circa 800 °C, mentre a 900 °C, oltre alla precipitazione, si osserva una ulteriore soluzione della fase intergranulare residua.

Dopo 50 ore a 900 °C la soluzione della fase intergranulare e la precipitazione del siliciuro sono praticamente complete (fig. 3).

4. CARATTERIZZAZIONE MECCANICA

Le varie proprietà meccaniche sono state valutate, sia a temperatura ambiente che a caldo fino ad una temperatura massima di 950 °C, utilizzando la lega in tre diverse condizioni di trattamento termico:

- 1) Solubilizzazione a 1150 °C × 4 ore;
- 2) Solubilizzazione a 1150 °C × 4 ore + precipitazione a 800 °C × 50 ore;
- 3) Solubilizzazione a 1150 °C × 4 ore + precipitazione a 900 °C × 50 ore;

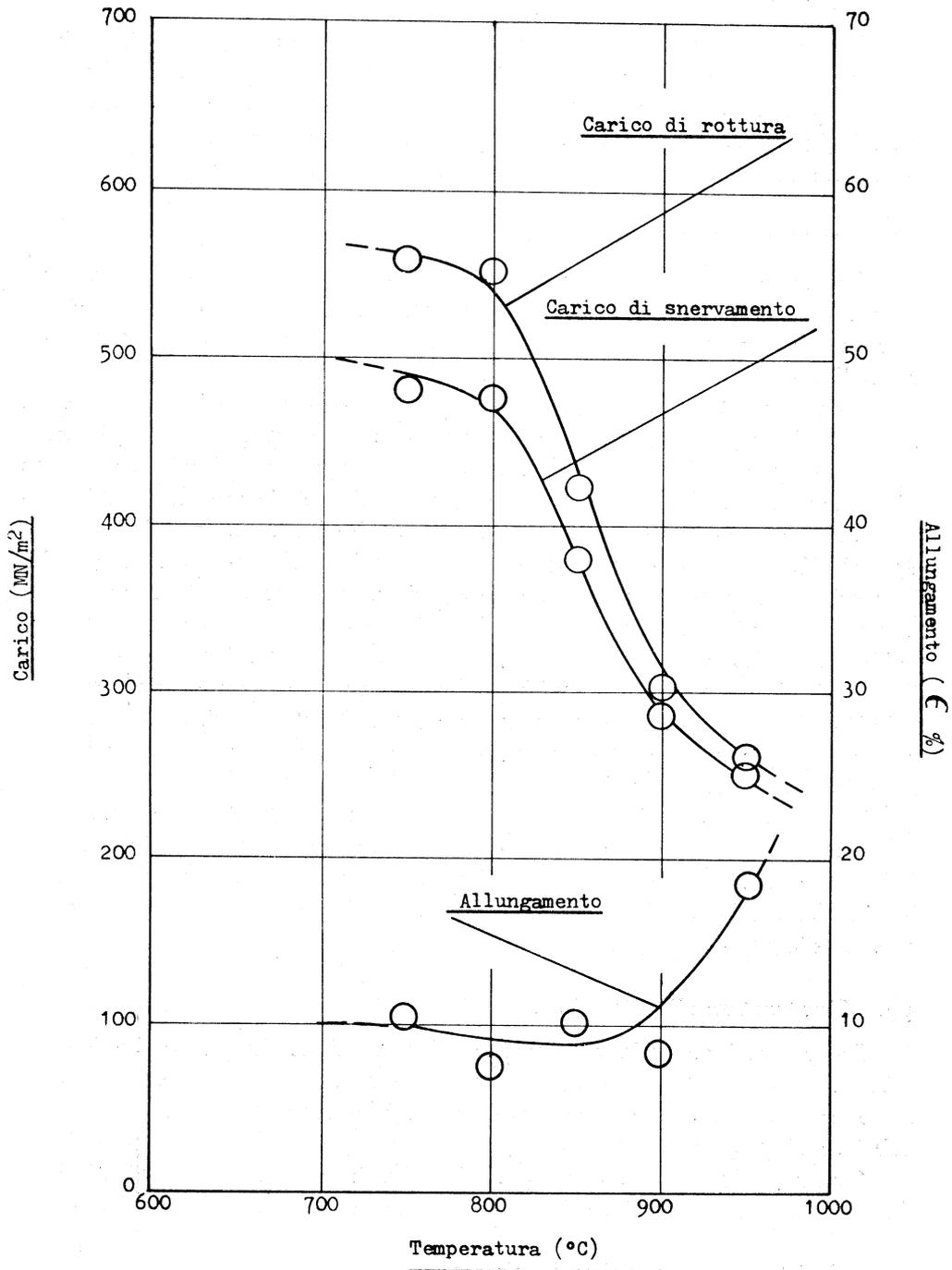


Fig. 4. - Proprietà tensili della lega Cr-Fe, solubilizzata, a temperatura elevata.

4.1. *Prove a temperatura ambiente.*

I valori del carico di rottura, ricavati sia su provetta liscia che intagliata, sono rispettivamente di 490 MN/m^2 e 220 MN/m^2 .

Tali valori sono confrontabili con quelli ottenuti da altri ricercatori per altre leghe a base di cromo [16], [17] e mostrano un comportamento sostanzialmente uguale per le diverse condizioni di trattamento termico.

4.2. *Prove a temperatura elevata.*

Le prove sono state eseguite nell'intervallo di temperatura $600\text{--}950^\circ\text{C}$. In fig. 4 è mostrata la variazione, in funzione della temperatura, del carico di rottura, del carico di snervamento e dell'allungamento a rottura della lega solubilizzata.

I risultati della prova di trazione a caldo eseguita sulla lega trattata sia a 800°C che a 900°C per 50 ore mostrano che anche in questo caso il carico di rottura e di snervamento non sono sensibilmente influenzati dalla condizione di trattamento termico, mentre si nota un considerevole aumento dell'allungamento a rottura dopo il trattamento di precipitazione. Infatti nell'intervallo $850\text{--}950^\circ\text{C}$ si ha un allungamento massimo del 30 %, contro il 10 % della lega solo solubilizzata (fig. 5). L'effetto positivo del trattamento di precipitazione sulle caratteristiche di duttilità della lega è ulteriormente messo in evidenza dall'esame micrografico delle zone di frattura. Nella lega solubilizzata si ha nucleazione di cavità preferenzialmente nei punti tripli, già nei primi stadi del processo di deformazione [18]. Queste cavità coalescono poi sia intergranularmente che transgranularmente causando la frattura del materiale dopo un allungamento limitato (fig. 6).

Nel caso invece della lega sottoposta al trattamento di precipitazione si osserva la presenza di deformazione per geminazione (fig. 7). Tale presenza indica che la deformazione ha potuto avvenire molto rapidamente favorendo la riduzione delle tensioni al vertice delle cricche e quindi una frattura di tipo duttile [19].

4.3. *Temperatura di transizione.*

La valutazione della temperatura di transizione duttile-fragile è stata effettuata su provette lisce, con il trattamento di precipitazione, utilizzando come criterio quello di considerare fragile una frattura con una strizione inferiore al 5 % [20].

I risultati delle prove sono riportati in fig. 8: da essa appare come la lega sia sufficientemente duttile solo a temperature superiori a $650\text{--}700^\circ\text{C}$.

4.4. *Resistenza allo scorrimento viscoso.*

Le prove sono state eseguite in aria, per durate fino a 3000 ore, dopo aver verificato, eseguendo prove a 300 ore sia in argon che in aria, che le condizioni ambientali, e quindi la presenza di azoto, non influenzassero il

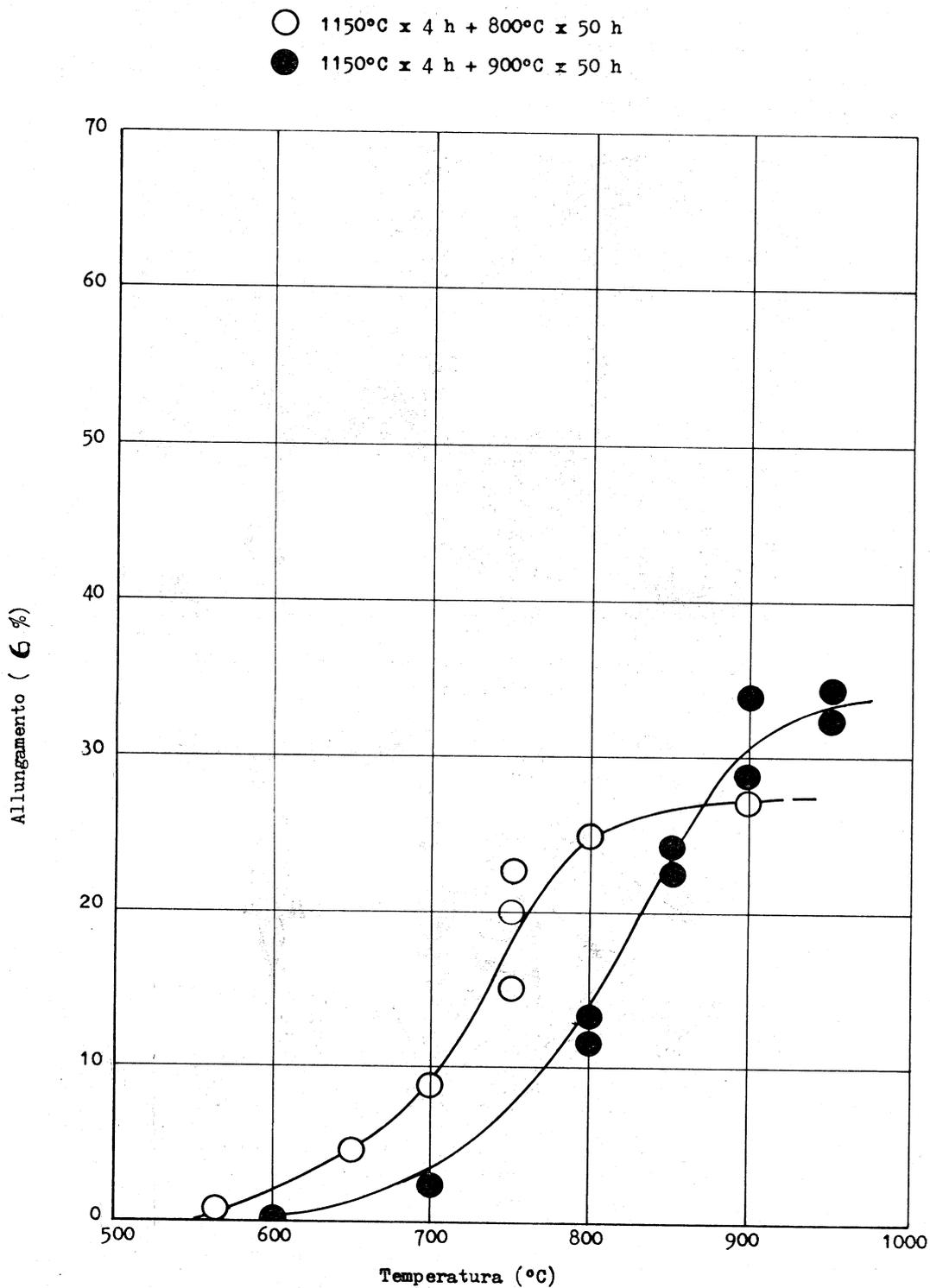
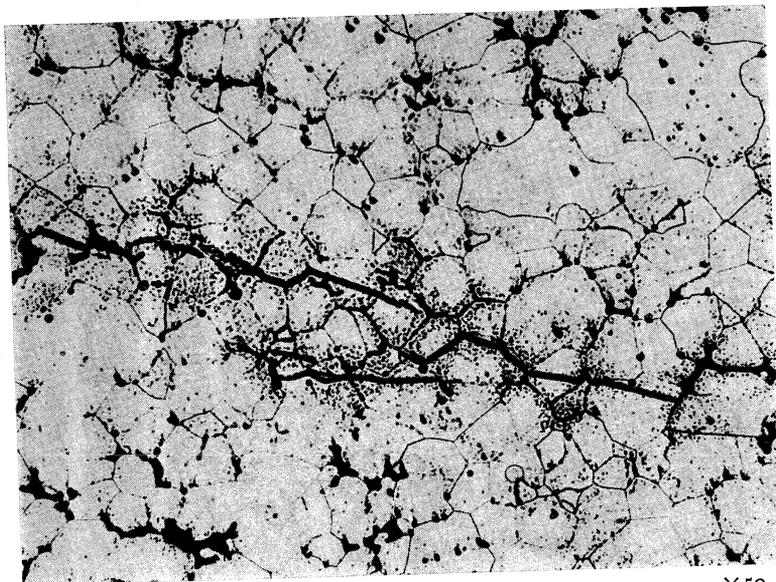


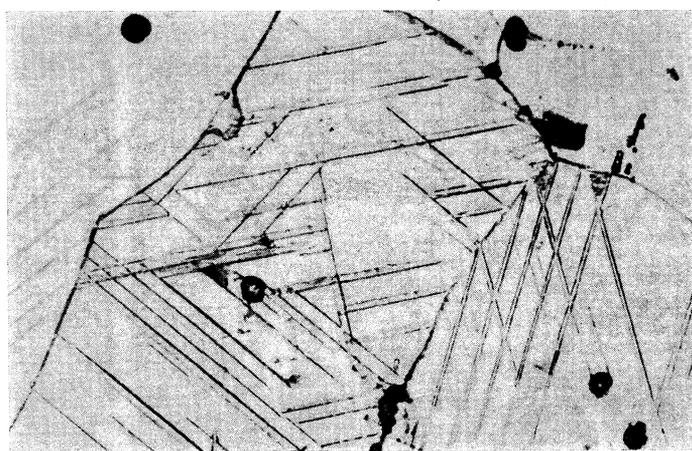
Fig. 5. - Allungamento a rottura della lega Cr-Fe, dopo precipitazione, a temperatura elevata.

comportamento della lega. Tale ridotta sensibilità della lega all'assorbimento di azoto è stata anche verificata misurando sulle provette il tenore di azoto dopo esposizione all'aria per tempi fino a 3000 ore e confrontandoli con misure effettuate su cromo elettrolitico.



×50.

Fig. 6. - Propagazione della frattura in provette di trazione della lega Cr-Fe solubilizzata, provata a 900 °C.



×400.

Fig. 7. - Esempi di deformazione per geminazione nella zona di frattura di provette di lega Cr-Fe, dopo trattamento di precipitazione a 900 °C, provata a 900 °C.

I risultati delle prove di scorrimento viscoso, eseguite a 800 °C e 900 °C, sono riportati in fig. 9. Le curve carico-tempo a rottura mostrano come a 900 °C il carico di rottura a 900 °C, estrapolato a 5000 ore, sia di circa 30 MN/m².

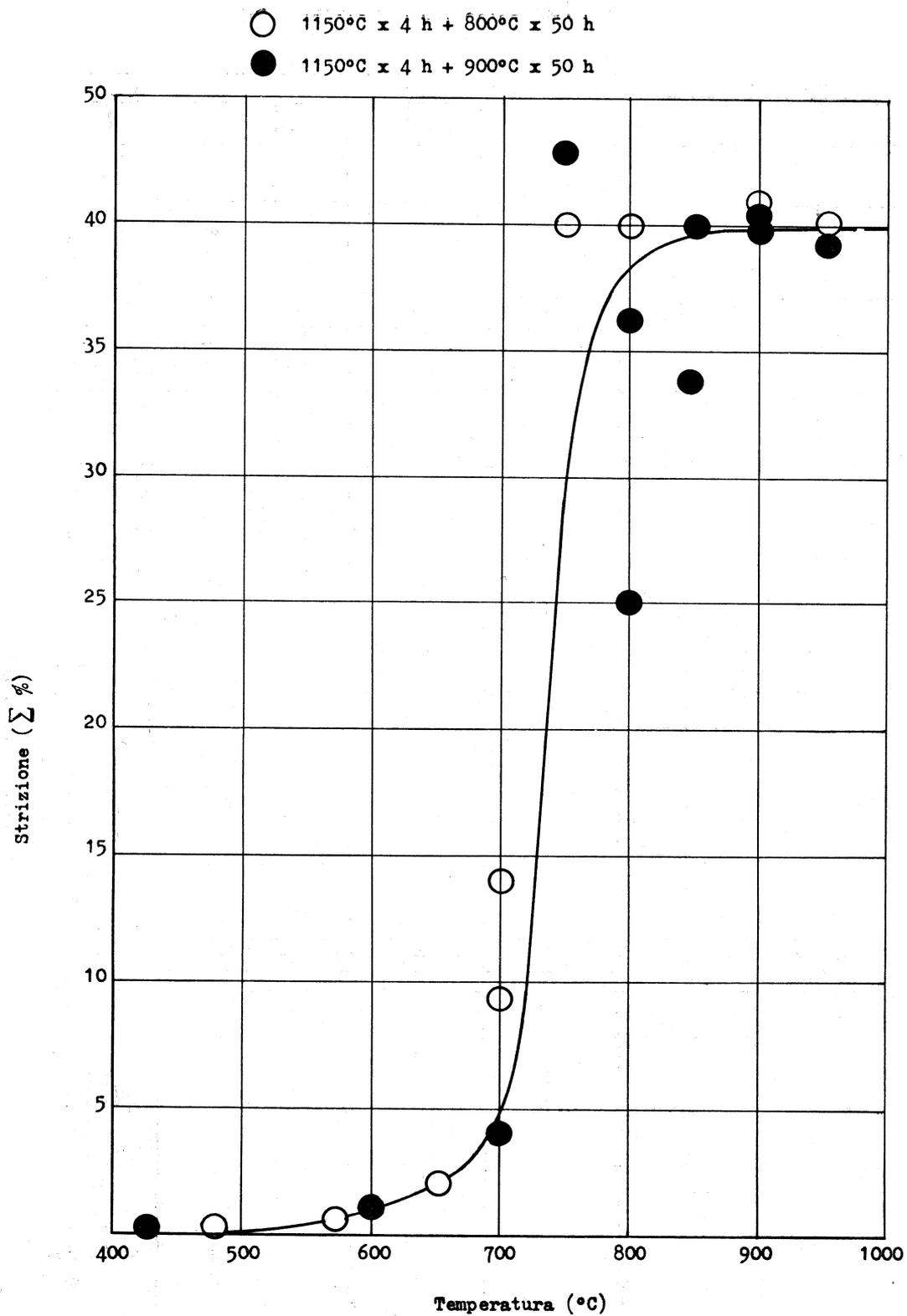


Fig. 8. - Valutazione della temperatura di transizione della lega Cr-Fe su provette lisce.

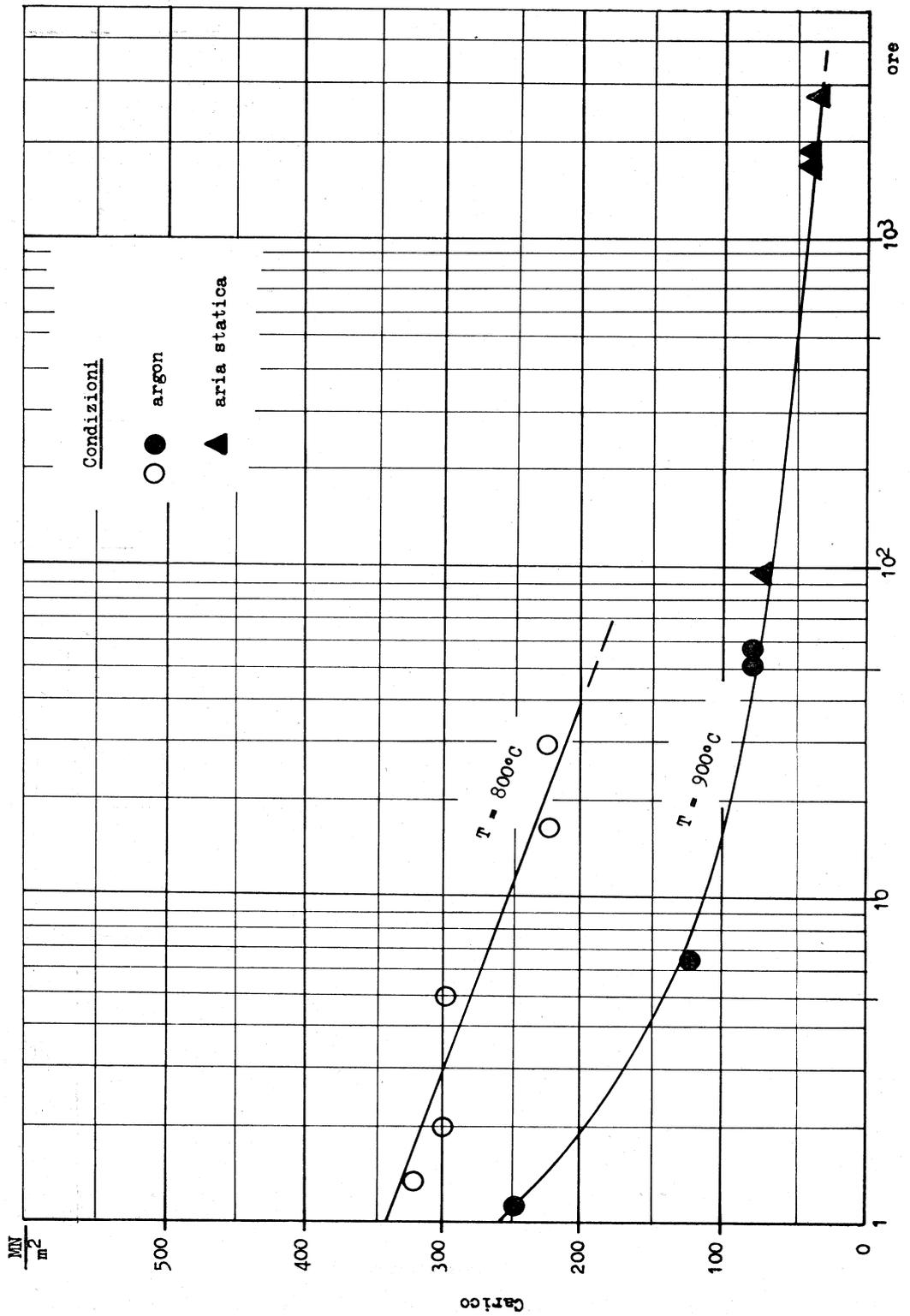


Fig. 9. - Resistenza allo scorrimento viscoso della lega Cr-Fe, dopo precipitazione a 900°C .

In Tabella II sono riportati i valori della sollecitazione necessaria a dare una deformazione permanente dell'1% in 10 e 100 ore, rispettivamente per la lega a base di cromo e per una lega commerciale a base di nichel, l'Inconel X 750, scelta come riferimento. Come si può vedere le due leghe si comportano in modo analogo a 800 °C, mentre a 900 °C la lega di cromo ha un comportamento sensibilmente migliore.

TABELLA II.

Sollecitazione per una deformazione permanente dell'1%, a 800 °C e 900 °C.

| | T = 800 °C | | T = 900 °C | |
|-------------------------------------|--|---------|------------|---------|
| | σ (MN·m ⁻²) per una deformazione permanente dell'1% in: | | | |
| | 10 ore | 100 ore | 10 ore | 100 ore |
| Lega Cr-Fe solubilizzato | 340 | 140 | 60 | 30 |
| Inconel X-750 invecchiato | 250 | 180 | 50 | 20 |

5. CONCLUSIONI

Una nuova lega a base di cromo e ferro è stata messa a punto e caratterizzata metallurgicamente e meccanicamente.

Sulla base dei risultati ottenuti si possono trarre le seguenti conclusioni:

1) La composizione tipica della lega è, in peso percento, Cr 73; Fe 24,3; Ta 2; Si 0,5; Ti 0,1;

2) È stato messo a punto un processo fusorio in grado di mantenere il tenore di impurezze nella lega allo stesso livello dei materiali di partenza;

3) La struttura della lega, allo stato come fuso, è caratterizzata da grossolani precipitati intergranulari di siliciuro di tantalio, che possono essere solubilizzati trattando termicamente a temperature maggiori di 960 °C;

4) Dopo solubilizzazione, il siliciuro di tantalio riprecipita in modo uniforme nella matrice trattando termicamente a 900 °C;

5) A 900 °C la resistenza a trazione della lega è di 350 MN/m² e la resistenza allo scorrimento viscoso, a 5000 ore, di 30 MN/m². Tali valori sono confrontabili con quelli di una lega commerciale a base di nichel, presa come riferimento;

6) La temperatura di transizione duttile-fragile è di circa 700 °C. Tale caratteristica limita l'impiego della lega, nel suo attuale stadio di sviluppo, a quelle applicazioni che non richiedano particolari caratteristiche di tenacità.

RIFERIMENTI

- [1] C. T. SIMS (1963) - « J. of Metals », 2, 15.
- [2] J. A. ROGERS e A. R. G. BROWN (1967) - « Metals and Materials », 8, 246.
- [3] J. W. PUGH (1958) - « Trans. Am. Soc. Metals », 50.
- [4] B. C. ALLEN, D. J. MAYKUTH e R. I. JAFFEE (1963) - « Trans. AIME », 6, 227.
- [5] L. L. SHERWOOD, F. A. SCHMIDT e O. N. CARLSON (1965) - « Trans. Am. Soc. Metals », 8, 58.
- [6] O. N. CARLSON, L. L. SHERWOOD e F. A. SCHMIDT (1964) - « J. Less Comm. Met. », 6, 6.
- [7] E. A. BRANDES e B. D. GOLDTHORPE (1965) - « Fulmer Research Inst. Report R3/50 », II.
- [8] C. T. SIMS e W. C. HAGEL (1972) - *The Superalloys*, John Wiley Sons, N. Y., p. 175.
- [9] C. S. WUKUSICK (1965) - « AIME Conference on Physical Metallurgy of Refractory Metals », 10.
- [10] M. HANSEN (1958) - *Constitution of Binary Alloys*, McGraw Hill, N. Y.
- [11] R. E. CAIRNS e N. J. GRANT (1964) - « Trans. AIME », 9, 230.
- [12] N. E. RYAN e S. T. M. JOHNSTONE (1965) - « J. Less. Comm. Metals », 8, 159.
- [13] J. E. FOX (1961) - *Chromium Base Alloy Development*, Apex Report 680, « G. E. », 4.
- [14] A. M. FILIPPI (1973) - NASA CR 72525-9.
- [15] J. STEPHENS e W. D. KLOPP - NASA TND 4346.
- [16] J. W. CLARK, C. S. WUHUSICK - *Development of high temperature chromium alloys*, NASA CR 80651.
- [17] E. A. BRANDES *et al.* (1971) - *The development of precipitation-hardened chromium-base alloys*, Rep. NASA CR-72874.
- [18] A. S. TETELMAN e A. J. MCEVILY JR. (1967) - *Fracture of structural materials*, J. Wiley and Sons, p. 418.
- [19] A. GILBERT *et al.* (1966) - Rep. NASA CR-81225.
- [20] A. M. FILIPPI (1973) - *Development of ductile high-strength chromium alloys*, Rep. NASA CR-134522.