

Leghe di cobalto prodotte per fusione: microstrutture, proprietà meccaniche e meccanismi di frattura

G. Scavino, P. Matteis, G.M.M. Mortarino, D. Firrao

Campioni di lega di cobalto (stellite 6), prodotti per microfusione, sono stati sottoposti a prove di trazione e di fatica a differenti temperature. La microstruttura è risultata essere dendritica, costituita da una matrice ricca in cobalto e da zone interdendritiche lamellari composte da miscele eutettiche ad alto contenuto di carburi.

Non sono state notate variazioni, indotte dal mantenimento alla temperatura di prova, nella forma, dimensioni e distribuzione delle dendriti e dei carburi. L'effetto della temperatura sulle proprietà meccaniche è, nell'intervallo esplorato, abbastanza limitato. Non sono stati osservati cambiamenti nel meccanismo di frattura al variare della temperatura. La frattura, nella prova di trazione e nella parte di schianto della prova di fatica, procede mediante scollamenti interdendritici con fratture a basso assorbimento di energia.

Il completamento della frattura avviene nelle dendriti per quasi clivaggio. Nelle prove di fatica, la cricca si propaga all'interno delle dendriti e la frattura avviene lungo i piani cristallografici, nei quali, a causa della bassa energia dei difetti di impilamento, possono avvenire scorrimenti planari su aree estese, conferendo alla superficie di frattura una caratteristica morfologia a gradini.

PAROLE CHIAVE:

metalli non ferrosi, meccanismi di frattura, caratterizzazione materiali

INTRODUZIONE

Normative sempre più vincolanti in termini di emissioni e di risparmio di carburante hanno condotto allo sviluppo di propulsori di nuova generazione con efficienza migliorata. Queste prestazioni vengono raggiunte mediante l'incremento della pressione di iniezione del carburante nei cilindri, con conseguenti incrementi di sollecitazioni meccaniche.

Il rendimento dei motori è strettamente connesso con la resistenza a fatica dei materiali con cui vengono realizzati i componenti destinati al contenimento di fluidi in pressione. Questi ultimi manufatti risultano inoltre soggetti a sollecitazioni di fatica in temperatura. Gli acciai per impieghi in temperatura, della famiglia di quelli per stampi o lavorazioni a caldo, non sempre sono in grado di offrire una resistenza adeguata; è pertanto necessario ricorrere a leghe più pregiate, e quindi più costose, quali le leghe a base di cobalto (stelliti), che si contraddistinguono per la loro elevata resistenza meccanica in ambienti usuranti e chimicamente aggressivi anche ad elevata temperatura, /1/.

Queste leghe furono proposte agli inizi del secolo scorso sotto forma di brevetti riguardanti i sistemi cobalto-cromo e cobalto-cromo-tungsteno da E. Haynes. Nei primi anni '30 si svilupparono le leghe cobalto-cromo-molibdeno, utilizzate anche in odontoiatria, oltre che in applicazioni motoristiche, e nel 1943 R.H. Thielemann brevettò le leghe cobalto-nichel-cromo-tungsteno: la maggior parte di queste leghe, con l'aggiunta in piccole quantità di altri elementi, sono quelle attualmente utilizzate /2/. In queste leghe il cobalto rappresenta l'elemento

principale costituente la matrice nella quale sono presenti altri elementi quali il cromo, tungsteno, molibdeno che, oltre ad esercitare un rafforzamento per soluzione solida, in presenza di carbonio formano carburi. Pertanto queste leghe morfologicamente risultano costituite da una matrice ricca di cobalto nella quale sono presenti i carburi degli elementi leganti, i quali garantiscono la necessaria durezza e resistenza all'usura soprattutto in temperatura /1/. La distribuzione, la forma ed il numero dei carburi dipendono dalla composizione chimica della lega, dai trattamenti termici e dalle modalità di produzione. In generale questi carburi sono del tipo M_7C_3 (avente struttura esagonale), $M_{23}C_6$ e M_6C (aventi struttura cubica a facce centrate); nei primi due prevale il cromo e nel terzo il tungsteno. La quantità di carburi è di circa il 13%, in presenza dell'1% di carbonio /1/. Poiché il cobalto può sussistere in due differenti configurazioni allotropiche: presentare un reticolo del tipo esagonale compatto sotto i 417 °C, oppure, superata questa temperatura, un reticolo cubico facce centrate, gli elementi sopra citati possono influenzare l'energia dei difetti di impilamento e quindi la stabilità delle forme allotropiche del cobalto stesso /3/. Gli elementi carburigeni abbassano l'energia dei difetti di impilamento, tendendo pertanto a stabilizzare la forma esagonale compatta. Essendo preferibile per la tenacità e la stabilità in temperatura la forma cubica, in queste leghe è presente un 2-3% di nichel, il quale aumentando l'energia dei difetti di impilamento, garantisce la necessaria stabilità alla fase cubica, anche alle temperature non elevate /3, 4/. La presenza di elementi leganti può anche permettere la formazione di composti intermetallici, del tipo Co_2M , i quali, sebbene possano avere un benefico effetto nei confronti della resistenza all'usura, possono presentare problemi di stabilità alle temperature più elevate ed un effetto infragilente alle basse temperature /2/.

Le leghe di cobalto sono principalmente utilizzate per resistere

G. Scavino, P. Matteis, G.M.M. Mortarino, D. Firrao
Dipartimento di Scienza dei Materiali ed Ingegneria Chimica
(DISMIC)
Politecnico di Torino

a sollecitazioni di usura e a corrosione, anche in temperatura; si trovano, quindi, in letteratura, molti lavori concernenti tali aspetti. È stato studiato il comportamento ad usura sia dolce che severa, evidenziando i tipi di ossidi che si formano nella fase ossidativa di tale processo ed i fattori che controllano la velocità di usura /5/. L'aggiunta di carburi di cromo su ricoprimenti a base di stellite, pur favorendo una maggiore protezione all'usura dovuta ad un incremento della formazione di strati ossidati, può generare, in seguito a fatica termica dei componenti, cricche che si dipartono dall'interfaccia dei carburi stessi /6/. La presenza di silicio aumenta la durezza della stellite e la resistenza all'usura a bassa temperatura /7, 8/. Il silicio è infatti in grado di modificare la morfologia delle dendriti delle stelliti e di formare inoltre il composto CoSi_2 , con relativo aumento della durezza /9/. La resistenza alla corrosione, dovuta alla elevata quantità di cromo in queste leghe, è condizionata dalla presenza dei carburi. Infatti i fenomeni corrosivi si innescano sempre all'interfaccia tra i carburi e la matrice. Un benevolo effetto è svolto dalla pressatura isostatica a caldo (ippatura), in quanto tale processo è in grado di creare strutture chimicamente più stabili, nelle quali i carburi presentano un tenore di cromo più elevato ed in definitiva una maggiore passività /10/. La superiorità delle leghe sottoposte a pressatura isostatica a caldo risulta anche nella resistenza ai fenomeni di erosione-corrosione: le stelliti nei confronti di tali fenomeni hanno mostrato una migliore affidabilità degli acciai inossidabili austenitici e duplex /11/.

Poche informazioni sono riscontrabili sul comportamento a fatica in temperatura delle stelliti. In particolare, uno studio riferentesi alla stellite 4, con la quale si erano realizzati inserti utilizzati per l'estrusione a caldo di ottoni, e pertanto tali componenti erano stati sottoposti a fatica-usura in temperatura, ha evidenziato la possibilità di nucleazione di cricche di fatica già a basso numero di cicli, dovuto all'infragilimento del materiale in seguito ad invecchiamento. È stato infatti osservato che la microstruttura iniziale era costituita da dendriti ricche in cobalto nella forma cubica con grossi carburi del tipo M_7C_3 , presenti anche sotto forma di fini dispersioni nelle zone interdendritiche, e con carburi η (ad alto tenore di tungsteno). L'effetto della sollecitazione meccanica e della temperatura (600-650 °C) ha provocato la trasformazione del carburo M_7C_3 in M_{23}C_6 ed η , i quali sono segregati costituendo un reticolo continuo intorno alle zone dendritiche, con relativo aumento della durezza ma anche della fragilità /12/.

Poiché la ricerca bibliografica ha evidenziato che la maggior parte dei lavori è rivolta allo studio della fatica, anche in temperatura, dovuta e connessa a fenomeni di usura, erosione, e corrosione, ma non vi sono esaurienti informazioni riguardo alla fatica in assenza di azioni corrosive - usuranti, la presente ricerca ha lo scopo di valutare il comportamento a fatica, in assenza di usura e corrosione, della stellite 6 a due differenti temperature.

PARTE SPERIMENTALE

I campioni, sotto forma di provette di trazione del diametro di 8 mm, sono stati fabbricati mediante microfusioni a grappolo di barrette di dimensioni leggermente maggiori di quelle delle stesse provette, ricavate con lavorazioni meccaniche, scegliendo una lega di cobalto, appartenente alla famiglia delle stelliti 6, la cui composizione chimica, determinata per via quantometrica, è riportata in tab. 1.

Sulla sezione trasversale dei campioni, dopo opportuna preparazione con levigatura su carte abrasive e panni con pasta diamantata ed attacco con reattivo costituito da CuSO_4 ed HCl in soluzione acquosa, sono state effettuate osservazioni metallografiche, mediante microscopia ottica, e si è determinata la durezza delle fasi presenti. La struttura metallografica è stata analizzata anche con l'utilizzo di SEM equipaggiato con dispositivo di microanalisi EDS per la valutazione della distribuzione degli elementi nelle varie fasi. Lo stesso SEM è stato utilizzato per l'osservazione delle superfici di frattura originatesi dalle prove meccaniche, in seguito specificate.

La lega è stata esaminata mediante diffrattometria di raggi X, svolta a temperatura ambiente, sia sul materiale tal quale ricevuto, sia dopo i trattamenti termici indotti da prove meccaniche svolte a temperatura di 250 o 500 °C. L'analisi XRD è stata svolta con anticatodo di Co ($\lambda = 1,78897 \cdot 10^{-10}$ m), a passi discreti di 0,03°, con tempo di acquisizione 2 s per passo, nell'intervallo da 20° a 150° in 2θ .

Le caratteristiche meccaniche a 250 e 500 °C sono state determinate con una macchina di prova idraulica avente una cella di carico di 50 kN, dotata di un forno riscaldatore a resistenza. La stessa apparecchiatura è stata utilizzata anche per l'esecuzione delle prove di fatica, condotte alle temperature sopra citate. I campioni sono stati preventivamente riscaldati alle temperature scelte e mantenuti in temperatura per circa 1 ora, al fine di assicurare l'omogeneizzazione termica prima dell'inizio delle prove meccaniche. Le prove di fatica sono state condotte alla frequenza di 30 Hz, mantenendo la tensione minima a 5 MPa, sufficiente al controllo della apparecchiatura, e progressivamente aumentando o diminuendo la tensione massima (secondo il metodo staircase), quindi con un rapporto tra carico minimo e carico massimo tendente a zero, e ponendo come limite della durata della prova $2 \cdot 10^6$ cicli.

I campioni usati per le misure di durezza e microdurezza e per le analisi metallografiche ed XRD svolte dopo le prove termomeccaniche sono stati ricavati dalle teste dei campioni di trazione o fatica, ed esaminati su sezioni trasversali rispetto all'asse dei detti campioni.

RISULTATI

L'analisi metallografica effettuata sulla sezione trasversale dei campioni ha evidenziato la presenza di grosse dendriti, con carburi segregati nello spazio interdendritico, prevalentemente di forma lamellare. In tali spazi sono anche presenti carburi sotto forma di placchette, fig. 1.

Non sono stati riscontrate significative differenze nella struttura metallografica dei campioni sottoposti a prove condotte alle differenti temperature, fig. 2.

I valori delle prove di durezza Vickers (carico 50 kg) e di microdurezza Vickers (carico 50 g) sono riportati in tab. 2.

I campioni non presentano sensibili variazioni di macrodurezza, al pari delle loro zone dendritiche. Il forte intervallo di durezza osservato nelle zone di precipitazione dei carburi è dovuto alla presenza di carburi in quantità e con dimensioni tali da non sempre permettere l'esecuzione della prova in assenza dell'effetto della matrice. Ovviamente nei casi in cui l'intera impronta risultava essere solo sui carburi si riscontravano i valori più elevati.

Le prove di macrodurezza hanno anche indotto meccanismi di deformazione plastica nelle zone adiacenti l'impronta stessa, con

C	Cr	W	Ni	Si	Mn	Fe	V	Nb	Co
1,19	25,54	5,21	1,99	1,56	0,69	0,85	0,028	0,034	Resto

TAB. 1 Composizione chimica della stellite 6, (% in peso).

Chemical composition of cast stellite grade 6. (% wt.).

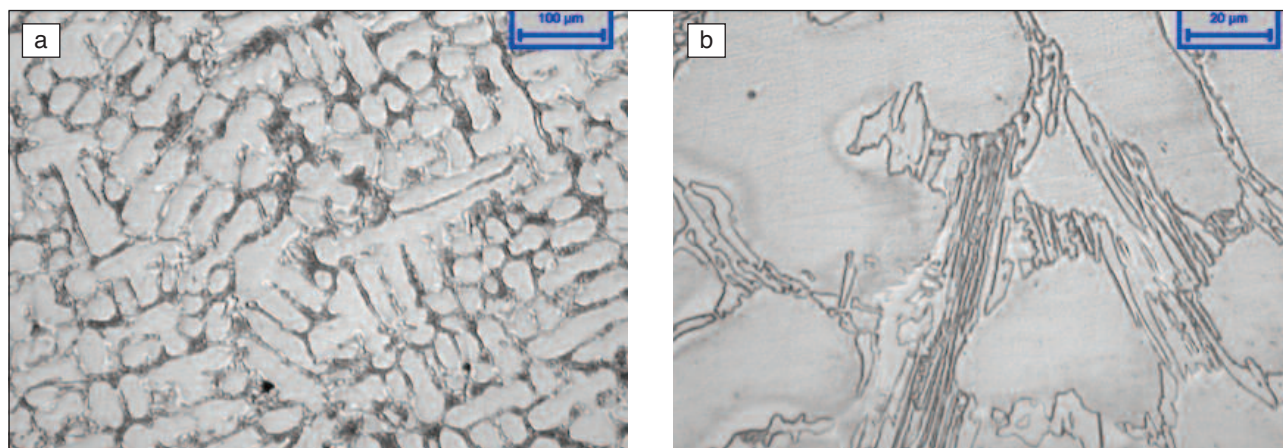


FIG. 1 *Campione di stellite 6 tal quale ricevuto: grosse dendriti (a), carburi lamellari ed a placchette segregati negli spazi interdendritici (b).*

As-received stellite 6 sample: large dendrites (a), lamellar and plate carbides segregated in the interdendritic spaces (b).

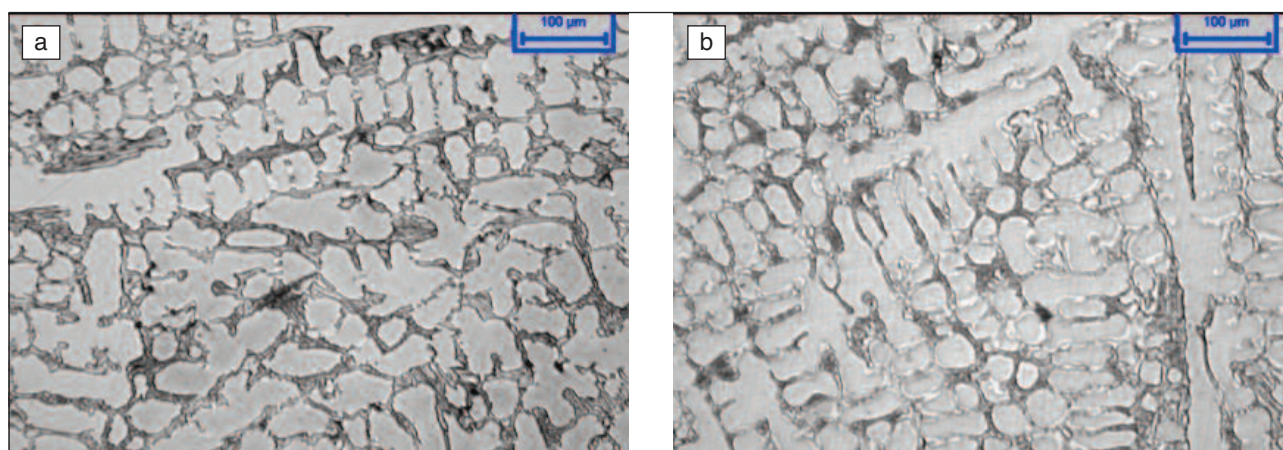


FIG. 2 *Zone dendritiche di campioni dopo trattamenti alle temperature di 250 °C (a) e 500 °C (b).*

Dendritic zones of samples after treatments at temperatures of 250 °C (a) and 500 °C (b).

Campione	Macrodurezza Vickers	Microdurezza Vickers	
		Zone dendritiche	Zone ricche in carburi
Non riscaldato	370	400-430	530-1100
Riscaldamento a 250 °C	395	390-410	550-1000
Riscaldamento a 500 °C	385	380-400	800-1100

Tab. 2 *Valori di macrodurezza Vickers (50 kg) e microdurezza Vickers (50 g) di campioni precedentemente trattati a differenti temperature.*

Vickers hardness (50 kg) and micro-hardness (50 g) values of samples previously treated at different temperatures.

la formazione di geminati nelle zone dendritiche, fig. 3. I diffrattogrammi delle analisi roentgenografiche, effettuate sulla sezione dei campioni, sono riportati in fig. 4. Nella medesima figura 4, i picchi evidenti sono stati attribuiti ai riflessi delle famiglie di piani (indicate in figura con i loro indici cristallografici) delle fasi principali che verosimilmente costituiscono la lega, ovvero le soluzioni solide isomorfe alle fasi CFC ed EC del Co ed i carburi di Cr, sebbene in alcuni casi l'attribuzione sia incerta. Infatti, i costituenti principali delle stelliti (le soluzioni solide contenenti un'elevata quantità di Co, i carburi di Cr e W, i composti intermetallici) presentano un'elevata quantità di riflessi concentrata nell'intervallo $2\theta = 40-65^\circ$. Pertanto i picchi dei diffrattogrammi di fig. 4 potrebbero essere la risultante dei riflessi di più fasi, come già segnalato da altri autori /10/.

Nelle misure svolte dopo i riscaldamenti compare un importante riflesso intorno ai 55° , attribuibile o alla forma esagonale del Co oppure ad una fase del tipo $\text{Co}_{25}\text{Cr}_{25}\text{W}_8\text{C}_2$. Le osservazioni effettuate con il SEM, utilizzando la tecnica degli elettroni retrodiffusi, hanno evidenziato la presenza, oltre che della matrice dendritica, anche di due tipologie di carburi, fig. 5, di cui una è prevalentemente costituita da elementi a minor peso atomico (e quindi nella micrografia appare più scura), l'altra ha elementi con maggior peso atomico (e quindi nella micrografia appare più chiara). Le microanalisi, effettuate mediante sonda EDS (Fig. 5), hanno confermato che le dendriti sono costituite da una soluzione solida il cui elemento predominante è il Co e che, nelle zone interdendritiche, i carburi più scuri presentano un elevato tenore di Cr e quindi presumibilmente appartengono

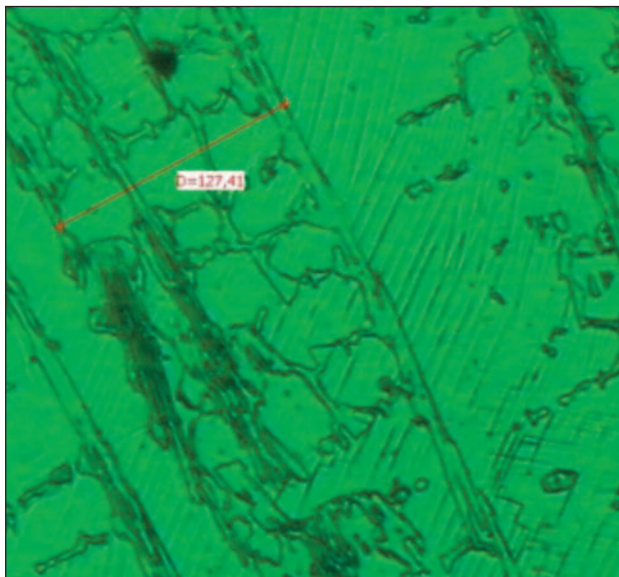


FIG. 3 Campione sottoposto a riscaldamento a 500 °C: geminati indotti dalle prove di durezza.

Sample after 500 °C heating. Twins due to hardness tests.

alla famiglia dei carburi Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 e Cr_3C_2 , mentre i carburi più chiari contengono un elevato tenore di W e presumibilmente appartengono alla famiglia M_6C . Le analisi sono state ripetute su campioni trattati alle differenti temperature, senza riscontrare differenze sostanziali.

Le prove di trazione effettuate alle differenti temperature indicano una diminuzione del carico di rottura e del carico di scostamento dalla proporzionalità ed un aumento dell'allungamento a rottura, incrementando la temperatura di prova, fig. 6. Si nota tuttavia che la diminuzione dei valori di resistenza meccanica con la temperatura, sebbene contenuta a riprova delle buone prestazioni tensili di questo materiale in temperatura, è comunque sensibile, mentre l'allungamento, ancorché presenti un aumento del 30%, in valore assoluto è quasi nullo.

I risultati delle prove di fatica condotte alle differenti temperature (250 e 500 °C) ed arrestate a $2 \cdot 10^6$ cicli non evidenziano una importante differenza di resistenza a fatica per i campioni provati alle due temperature. Il limite di fatica, determinato secondo il metodo staircase, è circa 390 e 380 MPa alle temperature 250 e 500 °C, rispettivamente (tab. 3 e 4). Risulta, quindi, un comportamento lievemente migliore per i campioni provati alla temperatura inferiore. Generalmente, inoltre, a parità di tensione massima applicata, l'eventuale rottura è avvenuta per un numero di cicli maggiore, nel caso delle prove condotte alla temperatura più bassa. Tali risultati sono coerenti con quanto evi-

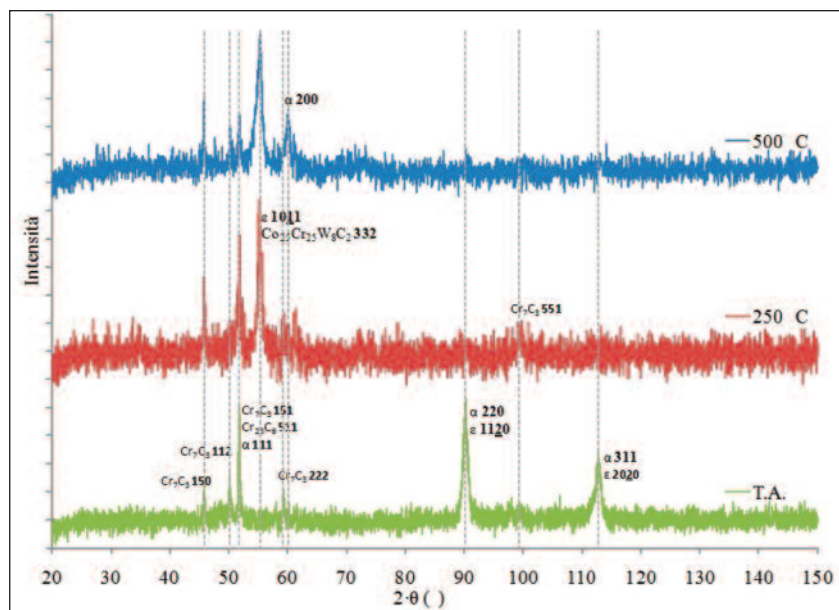


FIG. 4 Diffratogrammi (Intensità - 2θ) acquisiti a temperatura ambiente su un campione come ricevuto (T.A.) o dopo riscaldamento alle temperature di 250 o 500 °C. Anticathodo Co ($\lambda = 1,78897 \cdot 10^{-10}$ m), passi discreti di $0,03^\circ$, tempo di acquisizione 2 s per passo.

XRD patterns (Intensity - 2θ) acquired at room temperature either on an as-received sample or after heating at 250 or 500 °C. Co anticathode ($\lambda = 1,78897 \cdot 10^{-10}$ m), discrete $0,03^\circ$ steps, 2 s / step acquisition time.

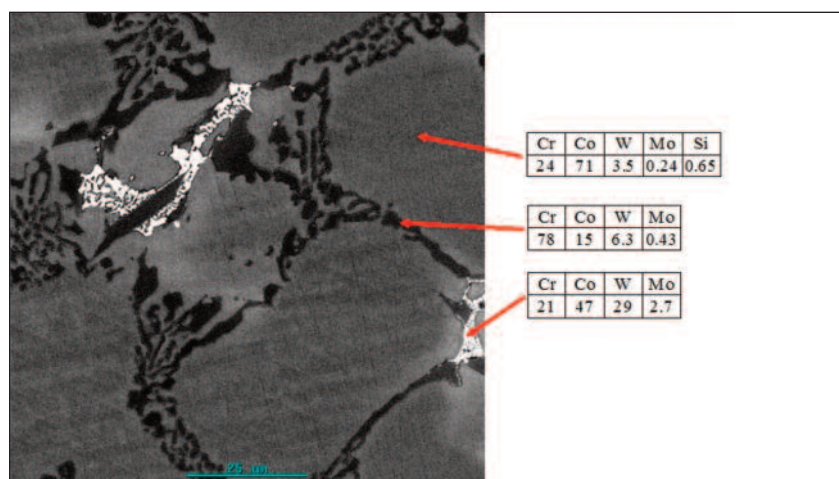


FIG. 5 Micrografia SEM ad elettroni retrodiffusione e microanalisi EDS delle fasi presenti.

Backscattered electrons image and EDS microanalyses of the present phases.

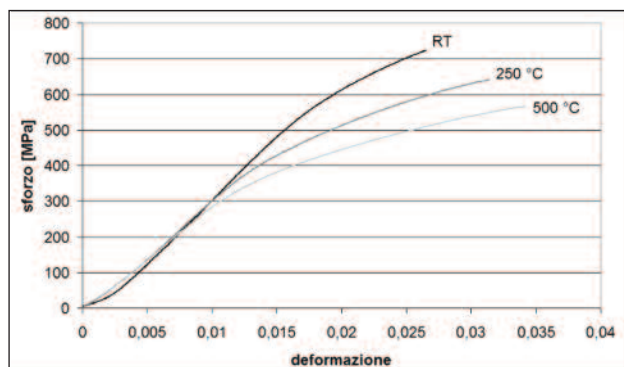


FIG. 6 Curve di trazione per i campioni riscaldati alle varie temperature (deformazione dedotta dallo spostamento dell'attuatore).

Tensile tests curves at various temperatures (strain deduced from the actuator displacement).

denziato nelle prove di trazione.

Le frattografie della superficie di un campione sottoposto a prova di trazione condotta a 500 °C sono riportate in fig. 7. La superficie di frattura conserva ancora la struttura dendritica, caratteristica di questi materiali. La frattura si sviluppa principalmente in modo interdendritico, con scollamento delle dendriti stesse le une dalle altre per fratture a basso assorbimento di energia, fig. 7a. Il completamento della frattura avviene nelle dendriti

per quasi-clivaggio e per rottura delle diramazioni secondarie, anch'essa caratterizzata da basso assorbimento di energia per rottura fragile, fig. 7b. Si conferma pertanto l'assenza di zone ad elevata deformazione plastica, anche nelle isole dendritiche. Tale comportamento è risultato essere analogo anche per i campioni provati alle altre temperature. Le frattografie delle superfici dei campioni sottoposti alle prove di fatica condotte alla temperatura di 250 °C sono riportate in fig. 8.

In tutti i campioni è stato notato che la zona interessata dalla propagazione a fatica è risultata di modesta entità rispetto alla zona interessata dalla frattura di schianto, a riprova dell'intrinseca fragilità di questo materiale, fig. 8a.

La zona di innesco è contraddistinta dall'assenza della frattura interdendritica evidenziata nelle prove di trazione e nelle zone di rottura di schianto delle prove di fatica. In particolare la zona di innesco della frattura trae origine dalla presenza di una pregressa porosità interdendritica: infatti in fig. 8b è riportato l'ingrandimento frattografico di tale zona, dove è possibile notare i bordi dendritici che sono rimasti pressoché inalterati dalla frattura, a testimonianza dell'assenza di materiale in tale zona. La frattura per fatica si propaga quindi all'interno delle dendriti con una morfologia a gradini, tipica per queste leghe, fig. 9a. La propagazione delle cricche di fatica induce infine una rottura per schianto con le modalità già espresse nel caso delle prove di trazione, fig. 9b.

Un comportamento analogo è stato riscontrato anche sui campioni sottoposti alla prova di fatica condotta a 500 °C.

Tensione MPa	Risultati dei singoli campioni											Totali	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	X	O
450	X											1	
440													
430													
420													
410		X		X								2	
400								X				1	
390			O		X		O		X		X	3	2
380										O			1
370						O							1

TAB. 3 Prove di fatica svolte con il metodo staircase a temperatura 500 °C: campioni rotti (X) o non rotti (O) per ciascun livello di tensione massima (con tensione minima 5 MPa).

Fatigue tests performed with the staircase method at 500 °C temperature: broken (X) or not broken (O) specimens for each maximum stress level (with 5 MPa minimum stress).

Tensione MPa	Risultati dei singoli campioni											Totali	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	X	O
450	X											1	
440													
430		X				X						2	
420													
410			X		O		X					2	1
400								X				1	
390				O					X		O	1	2
380										O			1

TAB. 4 Prove di fatica svolte con il metodo staircase a temperatura 250 °C: campioni rotti (X) o non rotti (O) per ciascun livello di tensione massima (con tensione minima 5 MPa).

Fatigue tests performed with the staircase method at 250 °C temperature: broken (X) or not broken (O) specimens for each maximum stress level (with 5 MPa minimum stress).

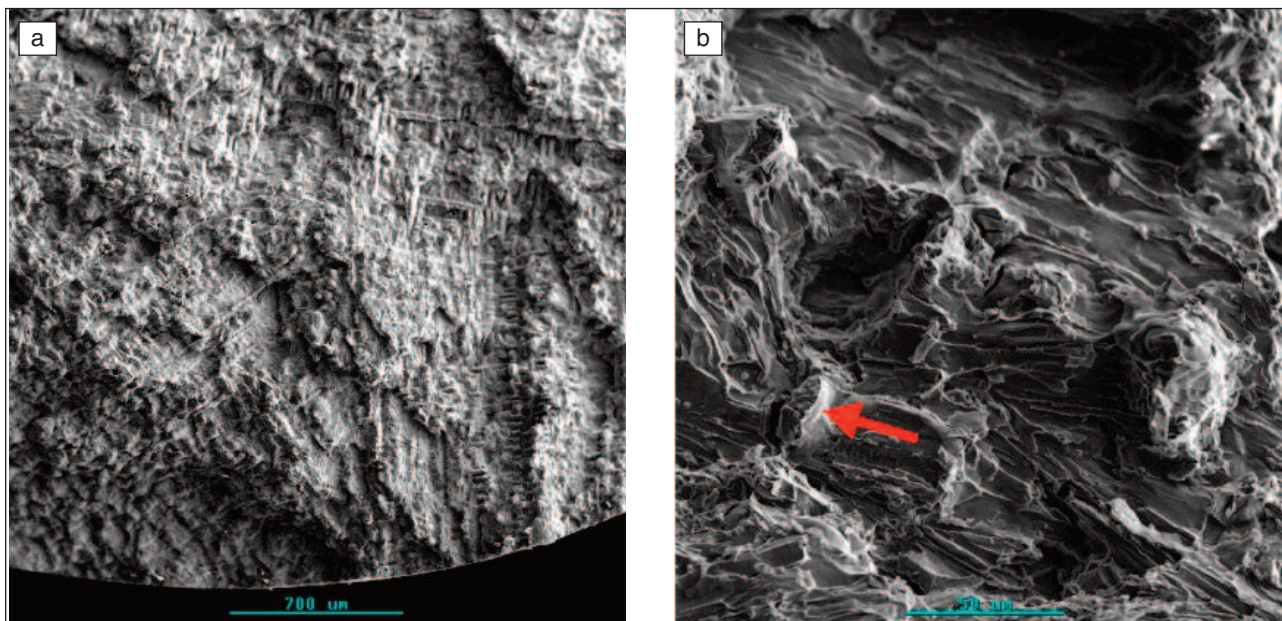


FIG. 7 Superficie di frattura del campione di trazione provato a 500 °C, in cui sono visibili scollamenti interdendritici (a) ed ingrandimento (b). La freccia mostra un ramo secondario di una dendrite, spezzato nel corso della prova di trazione.
Fracture surface of the tensile sample tested at 500 °C, exhibiting interdendritic fracture morphology (a), and magnification (b). The arrow shows a dendrite secondary arm, broken during the tensile test.

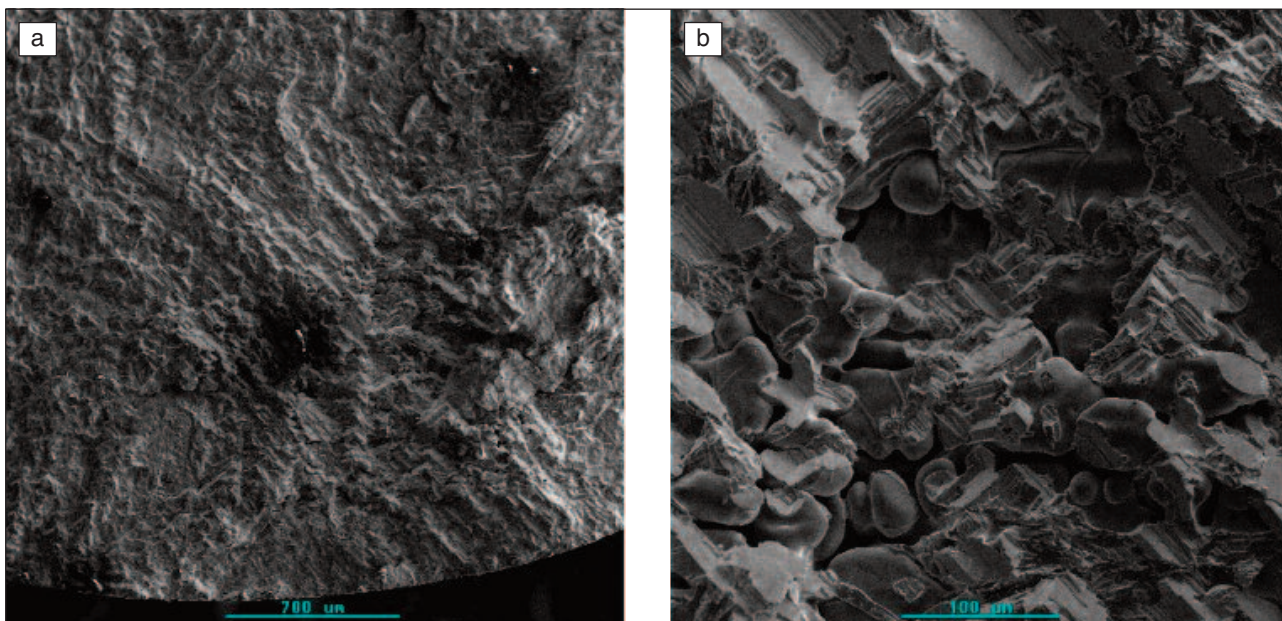


FIG. 8 Campione sottoposto a fatica a 250 °C: superficie di frattura (a) e dettaglio della zona di innesco della frattura per fatica (b).
Fatigue sample tested at 250 °C: fracture surface (a) and detail of the fatigue fracture initiation zone (b).

DISCUSSIONE

I campioni ottenuti mediante microfusione presentano una struttura dendritica, costituita da una matrice ricca in cobalto, la quale si è formata come prima fase solida nel corso della solidificazione del liquido, e da zone interdendritiche lamellari che risultano essere miscele eutettiche ad alto contenuto di carburi. Tale struttura è tipica per queste leghe, come già evidenziato da altri autori /13/. Sebbene i trattamenti termici possano influenzare la tipologia, la forma e la distribuzione delle fasi costituenti la lega /8,14/, non sono state notate variazioni nella forma, dimensioni e distribuzione delle dendriti e dei carburi, presenti

nei campioni sottoposti a riscaldamenti alle differenti temperature. D'altra parte, dall'insieme dei diagrammi di stato binari e ternari disponibili in letteratura /15/, si evince che la fase formata direttamente dal liquido è la soluzione solida α con struttura CFC (isomorfa alla fase del Co). Perciò, si ritiene che le dendriti (che non presentano al loro interno né bordi di grano né comunque caratteristiche riconducibili a trasformazioni successive alla solidificazione) siano costituite prevalentemente da fase α .

Queste stesse dendriti sono di elevata dimensione e verosimilmente ciascuna ha un orientamento cristallografico predomi-

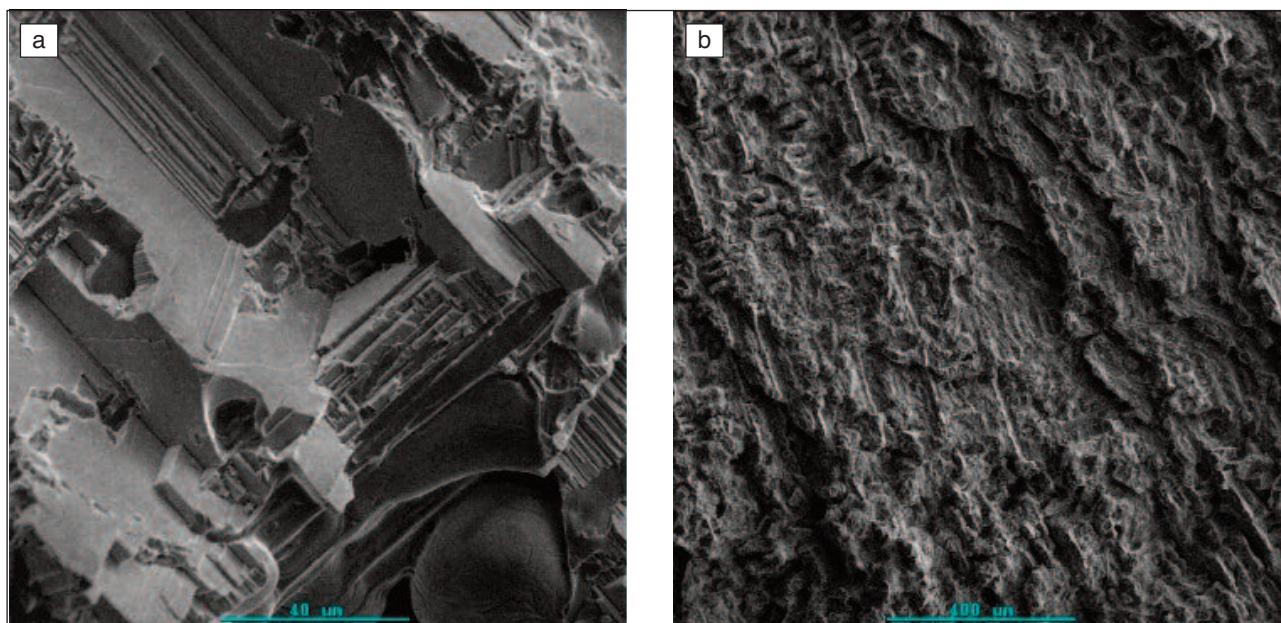


FIG. 9 Campione sottoposto a fatica a 250 °C: propagazione delle cricche di fatica all'interno delle dendriti con formazione di gradini (a) e zona di frattura di schianto (b).

Fatigue sample tested at 250 °C: stair-step trans-dendritic fracture propagation (a) and overload fracture zone (b).

nante; quindi è possibile che, nel corso delle analisi XRD, il numero di cristalliti illuminati dal fascio di raggi X fosse ridotto, e conseguentemente alcune delle riflessioni della fase predominante (fase CFC del cobalto) possono essere assenti ed altre presentare rapporti di intensità diversi da quelli attesi nel caso di un diffrattogramma da polveri fini.

L'analisi roentgenografica ha, tuttavia, evidenziato un importante riflesso intorno a $2\theta = 55^\circ$, solo nei campioni precedentemente sottoposti a riscaldamento a 250 o 500 °C; l'origine di questo riflesso viene discussa di seguito.

La forma cubica del Co, in generale, a temperatura ambiente si trova in condizioni di metastabilità, ed il riscaldamento, unito a sollecitazioni meccaniche, può causare la trasformazione reticolare da cubico in esagonale, stabile per le basse temperature /3,14/. La trasformazione da fase cubica in fase esagonale è favorita dalla presenza di grani grossi, come nel caso delle dendriti /14/. La presenza degli elementi carburigeni esercita inoltre una funzione stabilizzatrice nei confronti della fase a struttura esagonale, seppure bilanciata dalla presenza del Ni che presenta un'opposta influenza /2/. La presenza di elementi leganti, tuttavia, rallenta la velocità della trasformazione della fase cubica in quella esagonale /1, 14/.

D'altra parte, dopo l'esecuzione delle prove di macrodurezza dove è stata indotta una deformazione plastica, è stata osservata la formazione di geminati, nella zona circostante l'impronta, fig. 3. La presenza di geminati indotti da deformazione meccanica è osservabile prevalentemente in grani di strutture con reticolo cubico /16/. Pertanto le dendriti anche dopo riscaldamento sono formate essenzialmente da una soluzione solida di Co nella forma cubica.

Quindi il riflesso intorno a $2\theta = 55^\circ$, evidenziato dall'analisi roentgenografica, potrebbe riferirsi o alla presenza di soluzioni solide di Co sotto forma esagonale, eventualmente anche prodotte per effetto dei riscaldamenti, oppure anche alla presenza di una fase con riflessi simili a quelli della fase $\text{Co}_{25}\text{Cr}_{25}\text{W}_8\text{C}_2$. È stato inoltre segnalato da più autori /8, 14/, che, mediante esperienze di calorimetria condotte al di sotto della temperatura di trasformazione allotropica del cobalto, avvengono nelle stelliti trasformazioni complesse non ancora completamente chiarite.

L'effetto della temperatura sulla proprietà tensili, nell'intervallo esplorato, è abbastanza limitato, come logico attendersi per materiali il cui impiego è previsto in temperatura. Non sono stati osservati cambiamenti nel meccanismo di frattura al variare della temperatura. Poiché la frattura si manifesta prevalentemente con scollamenti interdendritici, la forma delle dendriti e dei carburi e la loro distribuzione e tipologia possono notevolmente influenzare la resistenza meccanica. Prove meccaniche effettuate dagli autori, di cui si riferirà in altra nota, condotte su stelliti di uguale composizione chimica, ma contenenti carburi e dendriti di dimensioni molto più ridotte, hanno evidenziato una resistenza meccanica decisamente maggiore. Sebbene le zone dendritiche possano subire deformazioni plastiche ed originare geminati, incrementando in tale modo la loro resistenza meccanica, fig. 3, non sono stati osservati fenomeni macroscopici di deformazione plastica nelle dendriti nel corso della rottura, per cui la frattura avviene e si propaga per lo scollamento delle dendriti prima che le stesse si possano deformare plasticamente, completandosi nelle dendriti stesse per quasi clivaggio. Come in precedenza accennato, carburi di dimensioni più ridotte e tali comunque da garantire una maggiore adesione con la matrice, evitando pertanto l'insorgere di vuoti interdendritici che ingrossando provocano il collasso della struttura, potrebbero portare a notevoli miglioramenti della resistenza meccanica. In tale senso l'aggiunta di altri elementi leganti, quale il molibdeno, in grado di trasformare la struttura dei carburi, dalla forma lamellare a quella di fini granuli, contribuisce all'incremento della resistenza meccanica, come già dimostrato dall'aumento di durezza delle stelliti contenenti tenori più elevati di molibdeno /14/. Il carbonio, pertanto, consentendo la formazione di carburi, e quindi delle zone interdendritiche, risulta essere l'elemento più importante nel condizionare le modalità di comportamento e di frattura nel corso della prova di trazione. Infatti, a differenza di quanto da noi osservato con questi campioni, le soluzioni solide c.f.c. di Co, prive di carbonio, presentano un'elevata deformabilità plastica, fortemente dipendente dalla temperatura. Tale parametro, in aggiunta all'effetto composizionale, è in grado di influenzare l'energia dei difetti di impilamento, determinando il meccanismo di deformazione plastica: alle basse temperature

si assiste all'effetto "TRIP, transformation induced plasticity" dovuto alla formazione di "martensite ϵ ", alle medie temperature all'effetto "TWIP, twinning induced plasticity" dovuto alla formazione di geminati, alle alte temperature allo scorrimento in assenza di martensite e geminati /16/.

Nelle prove di fatica, invece, la cricca si propaga all'interno delle dendriti, pur nucleandosi in prossimità di difetti preesistenti (quali, ad esempio, porosità da colata). In queste dendriti di grosse dimensioni, la frattura avviene lungo i piani cristallografici, nei quali, a causa della bassa energia dei difetti di impilamento, possono avvenire scorrimenti planari su aree estese, conferendo alla superficie di frattura la caratteristica morfologia a gradini. Sebbene altri autori abbiano segnalato la presenza di zone duttili contraddistinte dalla presenza di "dimples" in leghe simili a quelle da noi esaminate, nei nostri campioni, impiegati sia nelle prove di trazione che in quelle di fatica, tali zone non sono mai state osservate.

CONCLUSIONI

Campioni di una lega di cobalto, della famiglia delle stelliti 6, prodotti mediante la tecnica della microfusione, sono stati sottoposti a prove di trazione uniaassiale e di fatica a differenti temperature.

L'osservazione metallografica ha evidenziato la presenza di una struttura dendritica, costituita da una matrice ricca in cobalto e da zone interdendritiche lamellari che risultano essere miscele eutettiche ad alto contenuto di carburi.

Non sono state notate variazioni, indotte dal mantenimento alla temperatura di prova, nella forma, dimensioni e distribuzione delle dendriti e dei carburi.

Mediante analisi roentgenografica sono state notate tre tipologie di fasi: soluzioni solide contenenti un'elevata quantità di Co, carburi, composti intermetallici. A temperatura ambiente la matrice dendritica risulta costituita da Co nella forma cubica facce centrate con in soluzione gli altri elementi leganti. Nei diffrattogrammi dei campioni mantenuti in temperatura sono stati osservati riflessi compatibili con la forma esagonale del Co, ma anche con una fase del tipo $\text{Co}_{25}\text{Cr}_{25}\text{W}_8\text{C}_2$. Pur potendo essere presenti molte tipologie di carburi, le analisi microanalitiche EDS hanno mostrato l'esistenza di due specie di carburi: l'una con un altissimo tenore di Cr, l'altra con un elevato tenore di W. L'effetto della temperatura sulla proprietà tensili, nell'intervallo esplorato, è abbastanza limitato. Non sono stati osservati cambiamenti nel meccanismo di frattura al variare della temperatura. La frattura, nel corso della prova di trazione, procede mediante scollamenti interdendritici con fratture a basso assorbimento di energia. Il completamento della frattura avviene

nella dendrite per quasi clivaggio.

Nelle prove di fatica la cricca si propaga all'interno delle dendriti. La frattura avviene lungo i piani cristallografici, nei quali, a causa della bassa energia dei difetti di impilamento, possono avvenire scorrimenti planari su aree estese, conferendo alla superficie di frattura una caratteristica morfologia a gradini.

BIBLIOGRAFIA

- 1) D. Klarstrom, P. Crook, "Metallography and microstructure of cobalt and cobalt alloys" Metals Handbook vol.2 XI edition, 2001.
- 2) D. Klarstrom, P. Crook, "Cobalt alloys: alloys designation system, Cobalt alloys: alloying and thermochemical processing, and cobalt alloys: properties and applications" Encyclopedia of Materials: science and technology, Elsevier Science, 2001, 1279-1288
- 3) C.T. Sims, W.C. Hagel "The superalloys" ed. John Wiley & Sons, 1972, 145-174
- 4) H.M. Tawancy, V.R. Ishwar, B.E. Lewis "On the fcc-hcp Transformation in a cobalt base superalloys" J. Mater. Sci. Lett., vol. 5, 1986, 336-341
- 5) H. So, C.T. Chen, Y.A. Chen, "Wear behaviour of laser clad stellite alloy 6" Wear, 192, 1996, 78-84
- 6) J.N. Aoh, J.C. Chen, "On the wear characteristics of cobalt-based hardfacing layer after thermal fatigue and oxidation" Wear, 250, 2001, 611-620
- 7) H. Celik, M. Kaplan, "Effects of silicon on the wear behaviour of cobalt based alloys at elevated temperature" Wear, 257, 2004, 606-611
- 8) V. Kuzucu, M. Ceylan, H. Celik, I. Aksoy, "An investigation of stellite 6 alloy containing 5.0 wt% silicon" J. Mat. Proc. Tech., 79, 1998, 47-51.
- 9) A. Osma, E.S. Kayali, M.L. Ovecoglu, "The effect of elevated temperature and silicon addition on a cobalt-based wear resistant superalloy" J. Mat. Sci., 31, 1996, 4603-4608
- 10) A. Malayoglu, A. Neville, H. Lovelock, « Assessing the kinetics and mechanisms of corrosion of cast and HIPed stellite 6 in aqueous saline environments » Corr. Sci., 47, 2005, 1911-31
- 11) A. Malayoglu, A. Neville, « Comparing the performance of HIPed and cast stellite 6 alloy in liquid-solid slurries » Wear, 255, 2003, 181-194.
- 12) L. Bourithis, V. Gontzes, G.D. Papadimitriou, "Failure analysis of stellite dies for brass extrusion: the effect of aging" J. Mat. Proc. Tech., 182, 2007, 608-14.
- 13) S. Atamert, H.K.D.H. Bhadeshia, "Comparison of the microstructure and abrasive wear properties of stellite hardfacing alloys deposited by arc welding and laser cladding" Metall. Trans. 20A, (1989) 1037-1054
- 14) V. Kuzucu, M. Ceylan, H. Celik, I. Aksoy "Microstructure and phase analyses of stellite 6 plus 6 % Mo alloy" J. Mat. Proc. Tech., 69, 1997, 257-263.
- 15) ASM handbook, Vol. 3: Alloy phase diagrams, ASM Int., 1992
- 16) L. Rémy, A. Pineau, « Twinning and strain induced F.C.C. H.C.P. transformation on the mechanical properties of Co-Ni-Cr-Mo alloys" Mar. Sci. and Eng., 26, 1976, 123-132.

Abstract

Cast Co alloys: microstructures, mechanical properties and fracture mechanisms

Keywords: non ferrous materials, fracture mechanisms, material characterization

Fuel injection systems of engines are subjected to stress cycles of amplitude proportional to injection pressure. Fatigue behaviour in temperature of materials used to contain pressurised fluids of these systems becomes therefore a limiting factor for engine efficiency. Steels commonly used in temperature, such as those used for moulds or the hot working grades, not always can offer sufficient resistance; it is therefore necessary to use more performing, and more expensive alloys, such as cobalt alloys (stellite). Since bibliography has evidenced that many studies are addressed to the evaluation of wear, erosion and corrosion resistance, also at high temperature, the goal of this research is to evaluate fatigue behavior, with no wear and corrosion phenomena, of stellite 6 at two different temperatures. Therefore Cobalt alloy samples, of the stellite 6 family, having the chemical composition reported in tab.1, produced through a micro-casting technique, have been subjected to mono-axial tensile and fatigue tests at different temperatures (250 °C and 500 °C).

Metallographic observations have evidenced the presence of a dendritic structure, constituted by a matrix rich in cobalt and by lamellar inter-dendritic zones, consisting of eutectic mixtures with high carbides content, fig. 1. After the heating due to the tensile and fatigue tests, variations in shape, dimension and distribution of dendrites and carbides have not been noticed, fig. 2. Since the FCC Co-rich solid solution is formed from the liquid during the solidification, and since no signs which can be attributed to successive transformations were detected in the dendrites by these metallographic observation, it is deduced that the FCC phase is the main constituent.

Samples do not show appreciable macro hardness variations after heating, tab. 2. The wide range of values measured in carbide precipitation areas is due to the presence of carbides in such quantities and sizes that it is not always possible to perform the hardness measurement without being influenced by the microstructure variations. During the hardness tests the formation of twins has been observed, fig. 3; this is also consistent with the presence of the FCC phase.

The observed XRD peaks have been attributed to Co-rich solid solutions and to different carbide types, fig. 4. Since each large dendrite probably has one prevalent crystal orientation, the X-ray beam may have sampled a small number of crystallites of the prevalent FCC Co phase, thus some reflections can be absent and others can exhibit anomalous intensity ratios. In particular, one reflection observed after heating could be due to a Co-based HCP solid solution, but possibly also to a cubic lattice structure similar to that of the $\text{Co}_{25}\text{Cr}_{25}\text{W}_8\text{C}_2$ phase.

Even though many carbide types can be present, EDS microprobe analyses, have evidenced two types of carbides: one characterized by very high Cr content, the other by high W content, fig. 5.

Tensile tests performed at different temperatures show a decrease of ultimate tensile stress and yield stress, an increase of elongation at fracture with the increase of test temperature, fig. 6. It is noticeable that the decrease of mechanical strength, still contained due to the good mechanical performances of this material at high temperature, is anyway noticeable, while elongation, although it has an increase of 30%, is negligible in absolute value. Images of fracture surface of 500 °C tensile tested samples are reported in fig. 7. The absence of plastic deformation zones is confirmed, also in dendritic zones observed at high magnification. On the fracture surface is still present the dendritic structure typical of these materials. The fracture is mainly inter-dendritic in some cases fracture of dendrite secondary arms (and sometimes of the primary too) has been observed.

Some fatigue tests at different temperatures (250 and 500 °C) and run up to $2 \cdot 10^6$ cycles have been performed. An appreciable difference of fatigue resistance has not been observed by varying the temperature (the fatigue limit determined by means of the staircase method is ≈ 400 MPa for both temperatures, tab. 3 and 4). However, a slightly better behavior has been encountered at the lower temperature: at the same maximum applied stress the eventual sample breaking occurred at a higher number of cycles, than in the case of test at the lower temperature. These results are consistent with the results of tensile tests. Fractographic images of 250 °C fatigue tested samples are reported in fig. 8a. The fracture nucleation is characterized by the absence of the inter-dendritic fracture evidenced in the tensile tests and in the final fracture in fatigue tests. In particular, the fatigue fracture nucleation is consequent to a shrinkage defect: fig. 8b shows that dendrites boundaries are not altered by the fracture, confirming the absence of material in that zone. The fracture then propagates in dendrites in a stair-step way typical of this material, fig. 9a. The final fracture morphology is similar to that of tensile test samples, fig. 9b. Analogous behavior has been encountered also in the 500 °C fatigue tested samples.