

# Il comportamento dei metalli ad alta temperatura

S. Spigarelli

*L'uso di materiali metallici ad alta temperatura, ove sia richiesta una seppur limitata capacità di sopportare dei carichi, non può prescindere dalla conoscenza della loro resistenza a scorrimento viscoso (creep). Il fenomeno del creep è stato, per questo motivo, studiato con particolare attenzione negli ultimi anni, soprattutto in relazione alla necessità di innalzare la temperatura di esercizio nei vari tipi di impianto, a partire dai motori aeronautici e dalle centrali termiche, fino ai motori per l'industria automobilistica, nei quali le temperature di esercizio dei componenti considerati in genere non superano i 100-150°C. Questi studi hanno rivelato la complessità dei fenomeni che controllano la deformazione da creep nelle leghe ingegneristiche; tale complessità suggerisce di introdurre le problematiche fondamentali del creep, obiettivo della presente memoria, partendo da materiali molto più semplici, quali i metalli puri e le soluzioni solide. In questo lavoro verranno quindi illustrate alcune caratteristiche basilari della risposta a creep dei metalli puri e delle leghe monofasiche, quali ad esempio la dipendenza di velocità di creep e tempo a rottura dai parametri di prova, o il meccanismo di rottura intergranulare tipica dello scorrimento viscoso. Verranno quindi sinteticamente analizzati i micromeccanismi che governano la deformazione da creep, quali la diffusione e il moto non conservativo delle dislocazioni; verranno infine fornite indicazioni sulle procedure più comunemente seguite per sviluppare materiali resistenti al creep.*

Parole chiave: creep, metalli, metallurgia fisica, impieghi ad alta temperatura

## INTRODUZIONE

Lo studio del comportamento meccanico dei metalli alle alte temperature ha visto negli ultimi 40 anni un sempre maggiore approfondimento, grazie all'introduzione di tecniche di indagine perfezionate (basti pensare all'introduzione del microscopio elettronico in trasmissione) ed all'utilizzo di procedure di prova più accurate e significative, come il graduale passaggio dalla conduzione di prove di creep "tradizionali" (in cui il dato più importante era il tempo a rottura ed al massimo il campione veniva misurato periodicamente, a volte interrompendo la prova) a quelle più recenti in cui la deformazione è registrata in modo continuo. Lo studio del comportamento dei metalli ad alta temperatura trova notevoli riscontri sia dal punto di vista tecnologico (si pensi alle lavorazioni a caldo come la laminazione, l'estrusione o la forgiatura) che dal punto di vista progettuale (calcolo della vita a rottura o della deformazione per scorrimento viscoso di un componente destinato ad operare ad alta temperatura sotto un certo carico). Nonostante queste problematiche siano state spesso affrontate in maniera disgiunta, i fenomeni che controllano la deformazione a caldo e lo scorrimento viscoso sono in massima parte gli stessi, per cui la loro conoscenza dovrebbe costituire un bagaglio essenziale di quanti si trovano, nella loro professione, a considerare la risposta dei metalli alle alte temperature.

Questa memoria, che riporta in forma estesa la presentazione tenuta nell'ambito del Corso di Base, organizzato dall'Associazione Italiana Metallurgia, "Comportamento dei materiali ad alta temperatura: lo scorrimento viscoso (creep)", tenutosi a Milano il 21 Ottobre 2003, si propone di

illustrare in maniera generale la problematica dello scorrimento viscoso, senza ovviamente avere l'ambizione di esaurire i vari argomenti trattati, che potranno essere approfonditi nelle pubblicazioni riportate in bibliografia.

## I METALLI ALLE ALTE TEMPERATURE: LA DIFFUSIONE, IL MOTO NON CONSERVATIVO DELLE DISLOCAZIONI ED IL RIPRISTINO (RECOVERY)

Alcuni processi fondamentali, come l'addolcimento legato alla permanenza ad alta temperatura di metalli incruditi, processo indicato come ripristino (*recovery*), avvengono grazie a fenomeni di tipo diffusivo. L'origine di tali processi va infatti ricercata nella possibilità delle dislocazioni di muoversi, oltre che per scorrimento (*glide*), anche attraverso moti non-conservativi. Le dislocazioni a spigolo, a temperatura ambiente, possono, infatti, muoversi soltanto per *glide* lungo il piano determinato dal vettore di Burgers e dalla linea di dislocazione. Lo scorrimento incrociato delle dislocazioni a vite (*cross slip*), è invece il meccanismo che permette alle dislocazioni, che ad un certo stadio della deformazione sono distribuite uniformemente nel grano, di riarrangiarsi a formare pareti che dividono porzioni di grano relativamente libere da dislocazioni (celle). L'insieme di tali movimenti non richiede particolari innalzamenti di temperatura; esiste però un altro tipo di moto, il "salto" (*climb*) che consiste in un passaggio di una parte o di una intera dislocazione a spigolo dal suo piano di scorrimento ad un piano parallelo (Figura 1). Nella Figura si osserva come un flusso di vacanze consenta ad una dislocazione a spigolo di spostarsi su piano parallelo; il movimento delle dislocazioni, che a temperatura ambiente era limitato al *glide*, diviene una sequenza di scorrimenti e salti (schematizzati in Figura 2). Tali movimenti rendono possibile il riarrangiamento delle dislocazioni in pareti sempre più perfette (pareti di sottogranio, Figura 3) e l'annullamento di dislocazioni di segno opposto appartenenti originariamente a piani di scorrimento paralleli. Un esem-

S. Spigarelli

Dipartimento di Meccanica, Università Politecnica delle Marche, Ancona

Memoria presentata al corso "Comportamento dei materiali ad alta temperatura: lo scorrimento viscoso (creep)", Milano, 21 ottobre 2003

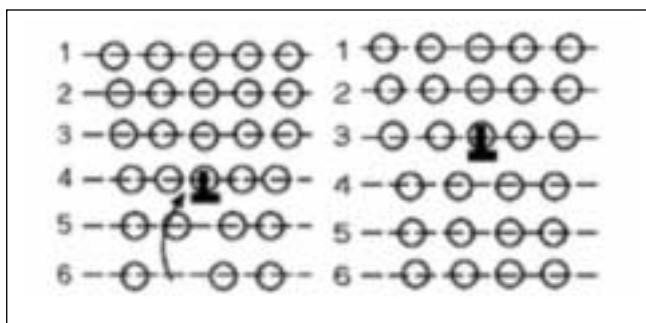


Fig. 1 – La vacanza sul piano 6 si sposta verso il bordo del semipiano della dislocazione a spigolo; il flusso di una serie di vacanze permette lo spostamento della dislocazione dal piano 4 al piano 3.

Fig. 1 – The vacancy diffuses from plane nr.6 toward the edge dislocation; vacancy flow allows the dislocation to climb on plane 3.



Fig. 2 – Movimento di dislocazioni a spigolo ad alta temperatura; le dislocazioni si muovono attraverso una sequenza di scorrimenti (freccie orizzontali) e salti (freccie verticali), fino ad incontrare dislocazioni di segno opposto annullandosi.

Fig. 2 – Edge dislocation movement at high temperature: dislocations move by a sequence of glide and climb, until they annihilate each other.

pio tipico di quanto accade si ha nell'alluminio puro; a temperatura ambiente, la struttura del materiale incrudito consiste in celle delimitate da pareti che dividono zone libere da dislocazioni. I confini di tali celle possono però evolvere in confini di sottogranò, con un processo che è tanto più veloce quanto la temperatura è elevata. Se il materiale ha una energia del difetto di impilaggio (*stacking fault*) bassa, invece, la microstruttura del materiale incrudito consisterà in una distribuzione più omogenea di dislocazioni. Perché dalle celle si formino i sottogranò sarà necessario innalzare la temperatura, in modo da facilitare il moto non conservativo delle dislocazioni.

Dal momento che i moti non conservativi avvengono grazie ai fenomeni diffusivi, sarà quindi necessario richiamare sinteticamente le relazioni fondamentali che governano la diffusione allo stato solido. La diffusione è un processo che dipende sostanzialmente da due parametri, la temperatura ed il tempo. In molti casi si rende necessario conoscere con quale velocità avvengono i fenomeni diffusivi, cioè quale è la velocità di trasporto della materia. Questa grandezza è frequentemente espressa come flusso diffusionale ( $J$ ), cioè come massa  $M$  o numero di atomi che, nell'unità di tempo, attraversa in direzione perpendicolare una superficie di area unitaria; i flussi diffusionali vengono descritti tramite le due

leggi di Fick, valide la prima (Eq.1) in condizioni stazionarie, e la seconda (Eq.2) in condizioni non stazionarie:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

Nelle relazioni precedenti  $C$  è la concentrazione della specie che diffonde,  $t$  è il tempo,  $x$  indica la posizione del punto che si sta considerando, e  $D$  è il coefficiente di diffusione, espresso nella forma

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (3)$$

in cui  $D_0$  è una costante che non dipende dalla temperatura,  $Q_d$  è l'energia di attivazione per la diffusione,  $R$  è la costante dei gas e  $T$  la temperatura assoluta.

Oltre che all'interno del reticolo, i movimenti diffusivi possono avvenire anche lungo percorsi preferenziali; lungo tali percorsi, a causa delle distanze interatomiche maggiori, il flusso di atomi può avvenire con maggiore facilità. Il primo esempio di diffusione preferenziale è quello lungo le dislocazioni, l'altro esempio tipico è la diffusione lungo i confini di grano (*core o pipe diffusion*) (Figura 4). Anche se nella maggior parte dei casi questi meccanismi danno contributi trascurabili, talvolta essi possono consentire di spiegare fenomeni particolari, legati sia al trattamento termico che alla deformazione a caldo. La diffusione lungo percorsi preferenziali è caratterizzata da un valore dell'energia di attivazione molto più bassa di quella tipica della diffusione nel reticolo (*bulk diffusion*).

#### LO SCORRIMENTO VISCOSO (CREEP) NEI METALLI PURI E NELLE SOLUZIONI SOLIDE

Il termine *creep* (comunemente tradotto in "scorrimento viscoso") indica una deformazione di carattere permanente, che aumenta nel tempo quando un materiale viene sottoposto ad una sollecitazione costante (anche inferiore allo snervamento) ad elevata temperatura. Il *creep* è un fenomeno tipico di tutti i metalli, purché la temperatura abbia un valore superiore ad un limite identificabile nel 30-50% della temperatura assoluta di fusione ( $T_F$ ). La tabella I illustra, per diversi metalli, il limite inferiore di temperatura, sotto il quale il *creep* diventa un fenomeno irrilevante. Si noti come, ad esempio, l'alluminio subisca deformazioni da *creep* importanti già a temperature relativamente basse (200°C).

In genere il fenomeno del *creep* viene studiato effettuando prove a carico costante; questa procedura non è totalmente accurata, in quanto la tensione effettiva, nel corso della prova, tende ad aumentare a causa della riduzione di sezione trasversale legata all'allungamento del campione. Nonostante questo problema, i dati così ottenuti sono particolarmente utili, in quanto molti dei casi pratici è il carico sul compo-

Alluminio	$T < 0.54T_F$
Titanio	$T < 0.30T_F$
Acciai bassoalegati	$T < 0.36T_F$
Acciai inossidabili austenitici	$T < 0.49T_F$
Superleghe	$T < 0.56T_F$

Tabella I – Limite di temperatura al di sotto del quale il *creep* è un fenomeno irrilevante.

Tabella I – Temperature limit above which *creep* is the main operating mechanism.

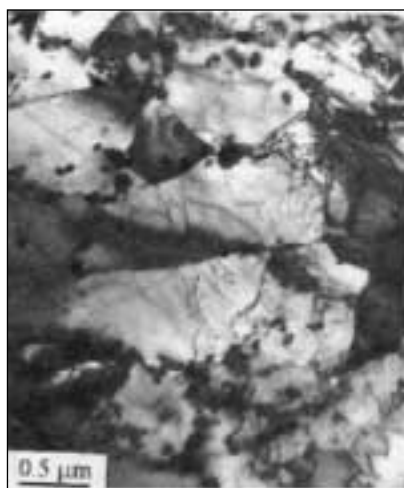


Fig. 3 – Esempio di sottostruttura formata da sottograni (acciaio T91 sottoposto a creep).

Fig. 3 – Example of subgrain structure (crept T91 steel).

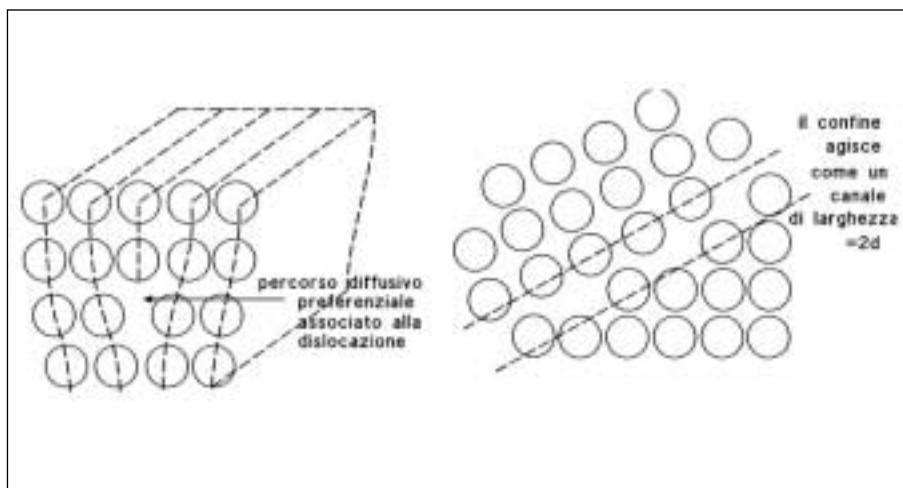


Fig. 4 – Diffusione attraverso percorsi preferenziali (dislocazioni e bordi di grano).

Fig. 4 – Core (pipe) diffusion through dislocations and grain boundaries.

nente a mantenersi costante in esercizio, e non la tensione.

La Figura 5 mostra l'andamento della curva deformazione-tempo che si ottiene dalla registrazione dei dati di una prova di creep. Dopo una deformazione istantanea  $\epsilon_0$ , la deformazione aumenta con il tempo, fino alla rottura ( $\epsilon_R$ ). La curva di creep in generale può essere suddivisa in tre diversi stadi:

- i. un primario, durante il quale la velocità di deformazione  $\dot{\epsilon} = \partial\epsilon / \partial t$  diminuisce con il tempo; in questa fase la deformazione diventa sempre più difficile, a causa della moltiplicazione ed interazione delle dislocazioni; la microstruttura, al termine del primario, è costituita da sottograni equiassici;
- ii. uno stadio stazionario, o secondario, che può ridursi ad un tratto estremamente breve o ad un punto; in questa fase la velocità di deformazione assume un valore costante  $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_{ss}$ . L'instaurarsi di questo stadio in genere viene spiegato con il bilanciarsi dei fenomeni di rafforzamento (moltiplicazione ed interazione fra dislocazioni) e di addolcimento (ripristino); la microstruttura è composta da sottograni la cui dimensione media rimane costante [1];
- iii. un terziario, durante il quale la velocità di deformazione aumenta con il tempo, portando infine alla rottura. L'aumento della velocità di deformazione nella fase finale della prova è legato a tutta una serie di fenomeni, come la nucleazione di cavità (cavitazione) e la loro crescita, alla formazione di cricche ed infine alla eventuale formazione della strizione. Tutti questi meccanismi, producendo una diminuzione di sezione resistente, portano ad un aumento della tensione effettiva, e quindi ad un processo degenerativo ed alla rottura.

La curva di Figura 5 mostra l'andamento tipico che si riscontra nei metalli puri e nella maggior parte delle leghe; in qualche caso, però, il primario ed il secondario possono essere addirittura assenti, o si può avere un primario inverso in cui la velocità di deformazione anziché diminuire aumenta (soluzioni solide).

La semplice analisi di una curva di creep permette di identificare due parametri ingegneristici che consentono di valutare la risposta a creep del materiale. Il tempo a rottura  $t_R$  è il parametro più semplice da ricavare, e molto spesso il più utile, almeno quando la vita a rottura del componente è la preoccupazione principale del progettista. Il secondo parametro è la velocità di deformazione nello stadio stazionario (secondario), o al limite la velocità minima di deformazione se il secondario si riduce ad un punto. Questo parametro deve essere senz'altro considerato quando non ci si aspetta che

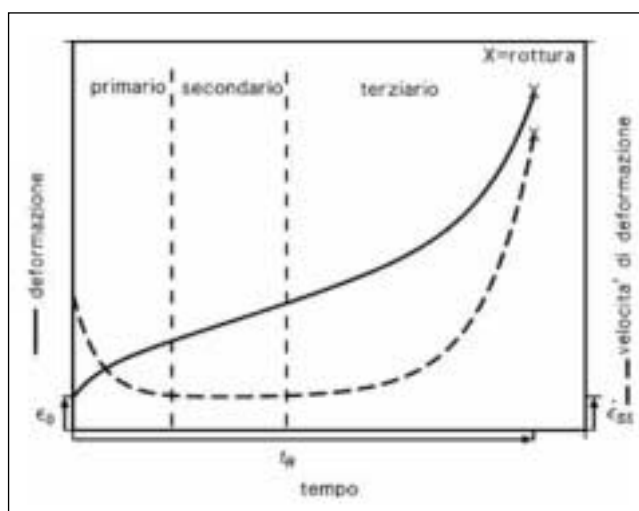


Fig. 5 – Andamento qualitativo della curva di creep.

Fig. 5 – Qualitative description of a creep curve.

si verifichi rottura nel componente, a causa dei carichi estremamente bassi. Inoltre, la velocità di deformazione nel secondario può essere utilizzata per stimare, sia pure con le cautele del caso, l'accumularsi della deformazione in servizio e per stimare approssimativamente la vita del componente. E' bene precisare che il secondario di una curva di creep è sostanzialmente analogo allo stadio stazionario di una curva tensione-deformazione ottenuta sottoponendo ad una prova a velocità di deformazione costante lo stesso materiale; in entrambi i casi, infatti, ad una data temperatura si hanno valori costanti della sollecitazione (la differenza fra una prova a carico costante ed una a sollecitazione costante, nel caso del creep, diviene rilevante solo per deformazioni piuttosto alte, tipicamente associabili al terziario) che corrispondono a velocità di deformazione costanti.

La velocità di deformazione (nello stazionario, o nel suo valore minimo  $\dot{\epsilon}_m$ ) viene correlata alla tensione di prova, tramite una legge (power law) del tipo:

$$\dot{\epsilon}_{ss} = A \left( \frac{b}{d} \right)^p \sigma^n \exp(-Q/RT) \quad (4)$$

dove  $d$  è la dimensione del grano,  $b$  è il vettore di Burgers,  $A$  dipende dal materiale,  $p$ , per il creep da dislocazioni, è 0, ed

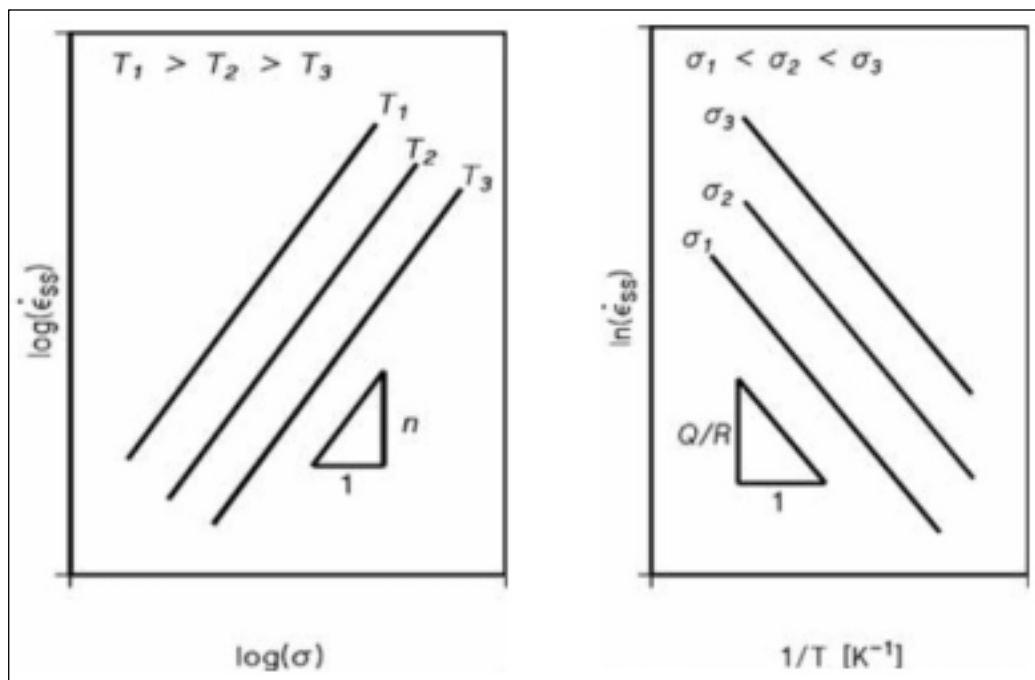


Fig. 6 – Descrizione qualitativa dell'andamento ideale delle isoterme e delle isobare per un metallo puro.

Fig. 6 – Qualitative description of isothermal and iso-stress curves for a pure metal.

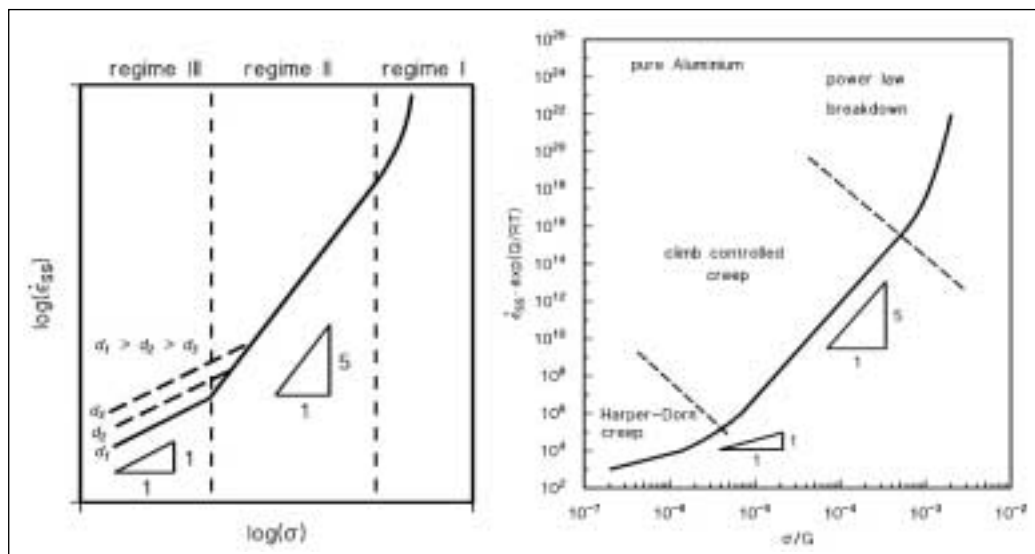


Fig. 7 – Dipendenza della velocità di deformazione nel secondario dalle condizioni di prova per un metallo puro: a) andamento qualitativo; b) andamento per l'alluminio puro ( $Q=Q_f=142$  kJ/mol).

Fig. 7 – Secondary creep rate dependence on applied stress and temperature for a pure metal: a) qualitative description; b) pure Al ( $Q=Q_f=142$  kJ/mol).

$n$ , per i metalli puri, è pari a 4-5. Il valore di  $Q$ , energia di attivazione del *creep*, per i metalli puri equivale all'energia di autodiffusione (energia di attivazione del flusso di vacanze,  $Q$ ). Evidentemente la diffusione di vacanze, consentendo il moto non conservativo delle dislocazioni (il *climb*), è il meccanismo che governa la deformazione da *creep*. Come si è visto, infatti, il movimento delle dislocazioni alle temperature elevate consiste in una sequenza di scorrimenti e salti; in queste condizioni è il meccanismo più lento che regola la velocità di deformazione [2]. Il *glide*, nei metalli puri, è un meccanismo relativamente rapido, ed è quindi il *climb* a rappresentare la fase lenta: si ha in queste condizioni il “*creep* controllato dal *climb*”, anche detto *creep* controllato dal ripristino (*climb-controlled* o *recovery-controlled creep*). Un grafico bilogaritmico della velocità di deformazione nel secondario, in funzione della tensione di prova (Figura 6a), per un metallo puro, fornisce una serie di rette, ciascuna relativa ad una temperatura di prova (isoterme) di pendenza pari ad  $n$ . Se la tensione di prova è particolarmente bassa, si riscontra un valore della pendenza di queste curve pari ad  $n=1$ . La transizione da  $n=4-5$  a  $n=1$  viene comunemente associata ad un passaggio da *creep* da dislocazioni (alti carichi) a *creep* puramente diffusivo (carichi bassi). Riportando

su scala semi-logaritmica la velocità di deformazione in funzione dell'inverso della temperatura assoluta, invece, si ottiene una serie di rette, relativa ciascuna ad una tensione di prova (isobare), di pendenza  $-Q/R$  (Figura 6b). L'alluminio puro, pur non avendo applicazioni alle alte temperature, è stato largamente utilizzato per comprendere i meccanismi alla base del *creep* [3]. La Figura 7 illustra la variazione del parametro  $\dot{\epsilon}_{ss} \exp(Q/RT)$ , con  $Q_f=142$  kJ/mol in funzione della tensione di prova normalizzata  $\sigma/G$ . Tutti i punti, ottenuti a diverse temperature, collasano sulla stessa curva. Si osservano chiaramente la zona intermedia con pendenza 4.4, la zona tipica delle elevate velocità di deformazione, e, per tensioni molto basse, una regione con  $n=1$  interpretato come *creep* di Harper-Dorn [4] (da non confondere con il *creep* puramente diffusivo rappresentato dal regime I in Fig.7a). L'aumento della pendenza nel campo delle elevate velocità di deformazione (regime III) è indicato come *power-law breakdown (PLB)*. L'interpretazione della risposta a *creep* delle soluzioni solide (indicate come materiali di classe A, per distinguerle dai metalli puri, classe M) è un po' più complicata, rispetto a quella relativa ai metalli puri. Riportando la velocità di deformazione nel secondario in funzione della tensione di prova si ottie-

Fig. 8 – Dipendenza qualitativa della velocità minima di deformazione dalla tensione di prova per una soluzione solida generica (a) e per una lega Al-Mg (b) [6].

Fig. 8 – Qualitative description of the secondary creep rate dependence on strain for a solid solution alloy (a) and for Al-Mg alloys (b) [6].

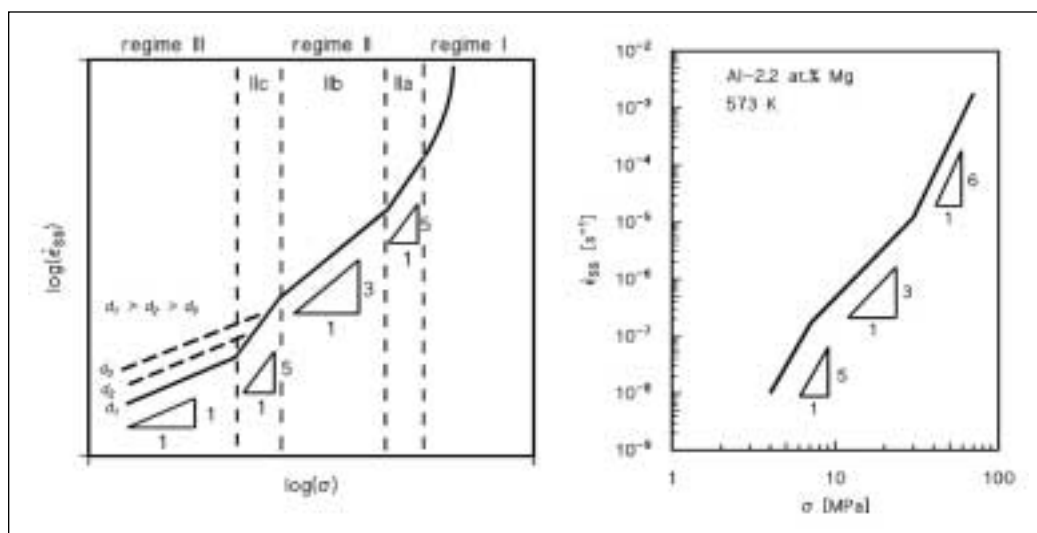
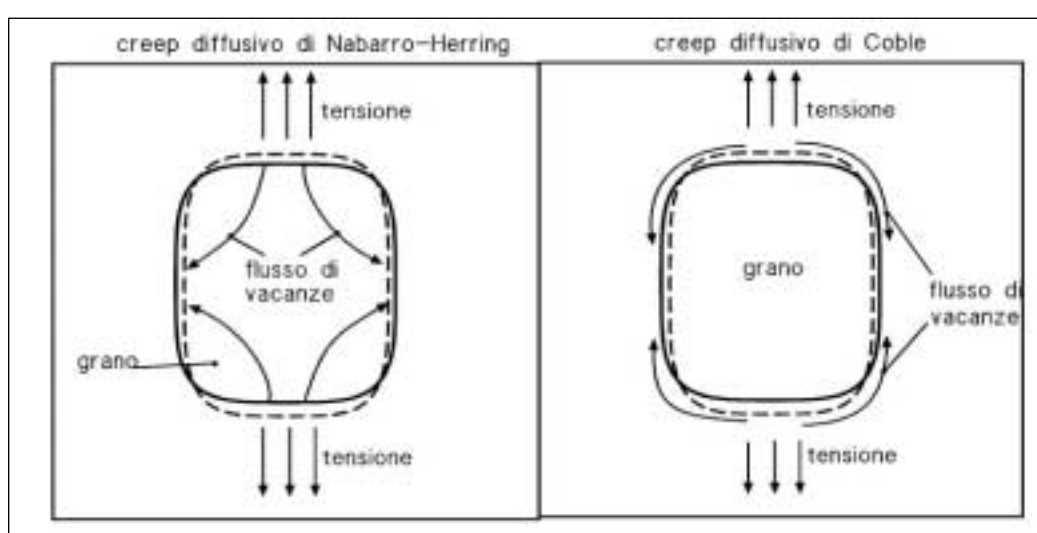


Fig. 9 – Meccanismi di creep diffusivo.

Fig. 9 – Diffusive creep mechanisms.



ne il grafico di Figura 8 [5], nel quale si identificano:

- I. il regime di alte tensioni e velocità di deformazione del *PLB*
- IIa. un regime in cui  $n=4-5$ , con energia di attivazione equivalente a quella di autodiffusione; in questo regime il creep è controllato dal ripristino (*climb-controlled creep*)
- IIb. un regime in cui  $n=3$ , e l'energia di attivazione è equivalente a quella di diffusione degli atomi di Mg nell'aluminio; in questo regime il creep è controllato dallo scorrimento delle dislocazioni in atmosfere di atomi di magnesio in soluzione solida; anche in questo caso la deformazione è il risultato di una sequenza di *glide* e *climb*, ma la presenza delle atmosfere di atomi in soluzione rende più lenta, fra i due meccanismi, la fase di *glide*, che quindi controlla la velocità di deformazione; solo se la tensione applicata è talmente elevata da "strappare" le dislocazioni alle atmosfere di soluto si ha che lo scorrimento è facile, ed il creep viene controllato dal *climb* (regime II.a)
- IIc. una terza regione, in cui ancora  $n=4-5$  e l'energia di attivazione equivale a quella di autodiffusione; in questo regime la tensione applicata è talmente bassa che la componente che facilita il *climb* è trascurabile. E' il salto, quindi, che diventa ancora una volta la fase più lenta, e che controlla la deformazione.
- III. una regione tipica delle basse sollecitazioni, in cui il creep è totalmente diffusivo.

Come esempio di materiali con comportamento di classe A

si possono citare le leghe Al-Mg [6]. In generale, in un intervallo più o meno ampio di condizioni sperimentali, la deformazione da *creep* è controllata dall'interazione fra dislocazioni e atmosfere di atomi di soluto (Figura 8b). Un aumento del tenore di Mg diminuisce la velocità di *creep* e sposta la transizione dal regime IIa-IIb e IIb-IIc (più il tenore di Mg è elevato, più la zona in cui il creep è controllato dall'interazione fra atomi di soluto e dislocazioni si allarga) [7].

#### IL CREEP DIFFUSIVO

Il regime di basse sollecitazioni è spesso caratterizzato da un esponente  $n$  pari ad 1. Tipicamente in questo regime sono stati identificati due meccanismi di creep puramente diffusivo (Figura 9). La deformazione del singolo grano non è dovuta al movimento delle dislocazioni (la tensione applicata è troppo bassa), ma al flusso stesso delle vacanze. Nel creep di Nabarro-Herring [8, 9] il flusso delle vacanze avviene attraverso il reticolo, cioè all'interno del grano. In questo caso l'energia di attivazione è ancora una volta pari a quella di autodiffusione. In questo caso, quindi,  $n=1$ ,  $Q=Q_p$ , e  $p=2$ . Nel creep di Coble [10], invece, il flusso di vacanze avviene attraverso i bordi di grano, che sono, come visto, percorsi diffusivi preferenziali. In questo caso  $n=1$ ,  $p=3$  e  $Q=0.6Q_l$  (la diffusione è più facile nel bordo di grano che non nel reticolo, e quindi l'energia di attivazione è più bassa). In entrambi i casi il flusso di vacanze avviene dal lato perpendicolare al lato parallelo del grano, rispetto alla tensione appli-

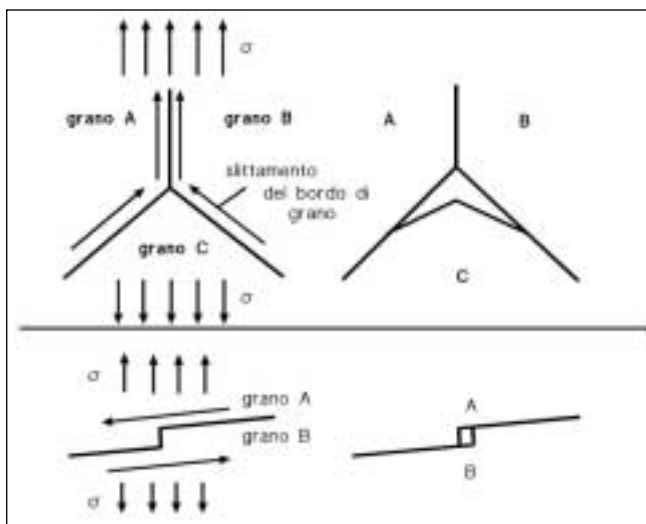


Fig. 10 – Meccanismi di danneggiamento intergranulare dovuto allo slittamento dei bordi di grano.

Fig. 10 – Intergranular damage mechanisms as an effect of grain boundary sliding.

cata. Quando la dimensione del grano è estremamente fine e la temperatura relativamente bassa, il meccanismo di Coble è favorito rispetto a quello di Nabarro-Herring. In molti materiali agisce un ulteriore meccanismo (creep di Harper-Dorn), che coinvolge anche una certa attività delle dislocazioni ed è caratterizzato da valori di  $n=1$  e  $p=0$ , ma che non deve essere confuso con il creep diffusivo [4].

#### LA ROTTURA INTERGRANULARE PER CREEP

La rottura per *creep* avviene per una serie di fenomeni spesso concorrenti; per esempio, con l'aumentare della deformazione può avere inizio la strizione, che porta ad una frattura sostanzialmente simile a quella tipica dei materiali duttili a temperatura ambiente. Nello stesso tempo si può avere anche una riduzione della sezione interna del campione, a causa di fenomeni di cavitazione che contribuiscono ad accelerare il processo di frattura. All'estremo, si può avere una frattura di tipo completamente intergranulare, senza che si verificano apprezzabili fenomeni di strizione. Questo tipo di frattura, tipico del *creep*, è dovuto al fenomeno dello slittamento del bordo di grano (*grain boundary sliding*); come mostrato nella Figura 10, sotto l'azione di una sollecitazione

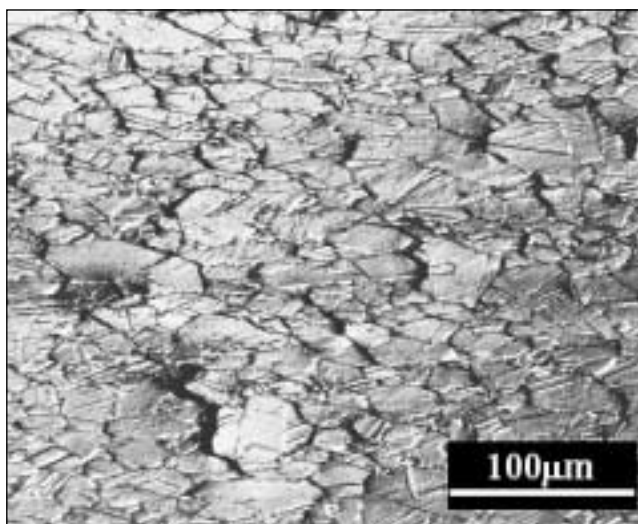


Fig. 11 – Esempio di cavità di tipo w in una acciaio AISI347 sottoposto a creep a 650°C.

Fig. 11 – Example of type-w cavitation in an AISI 347 stainless steel creep at 650°C.

di trazione, i grani scorrono l'uno rispetto all'altro, ed il risultato di questi scorrimenti è la formazione di microcavità, localizzate preferenzialmente sul bordo di grano perpendicolare alla direzione della tensione. Va precisato che lo scorrimento dei confini di grano è un fenomeno comune nel *creep*, anche se è responsabile di una frazione relativamente trascurabile della deformazione totale.

La Figura 10 illustra la genesi di due cavità di tipo diverso; la prima, cavità di tipo w, è particolarmente allungata, e di solito si nuclea sui giunti tripli di grano. La seconda, cavità di tipo r, è tondeggiante. La coalescenza di queste cavità porta alla comparsa di cricche macroscopiche, che alla fine conducono a rotture di tipo intergranulare. La Figura 11 mostra un esempio di cavitazione per creep.

#### LA STIMA DELLA VITA A ROTTURA

Il tempo a rottura, che in molti casi è il parametro più rilevante dal punto di vista ingegneristico, può essere correlato direttamente alla velocità di deformazione nel secondario tramite la relazione:

$$\dot{\epsilon}_m t_R = C_R \quad (5)$$

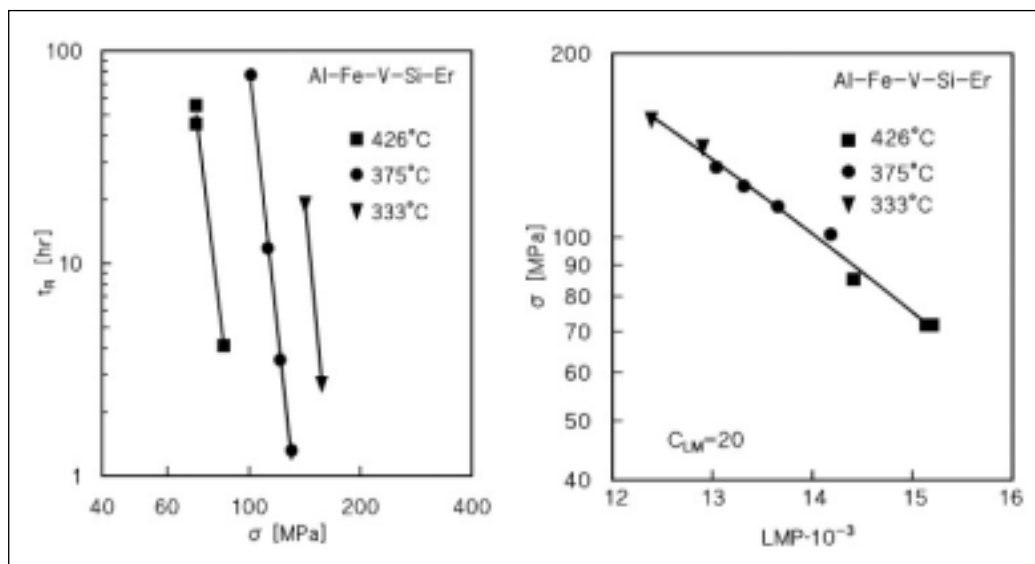


Fig. 12 – Dipendenza del tempo a rottura dalla sollecitazione di prova (a) e parametro di Larson-Miller (b) per una lega Al-Fe-V-Si-Er [11].

Fig. 12 – Time to rupture as a function of applied stress (a) and Larson-Miller parameter (b) for an Al-Fe-V-Si-Er alloy [11].

dove  $C_R$  è una costante, che, combinata con la 4), diventa:

$$t_R \propto \sigma^{-n} \exp(Q/RT) \quad (6)$$

L'equazione 6), in linea di principio, potrebbe essere utilizzata per estrapolare la vita a rottura di un determinato componente in esercizio. In generale, per un dato materiale, sono disponibili una serie di curve come quelle riportate in Figura 12. Il problema fondamentale che ci si trova ad affrontare, però, è che molto spesso la temperatura di esercizio non corrisponde a quelle riportate in questo tipo di grafici. Ne deriva che sono necessari altri metodi di estrapolazione, indicati generalmente con il nome di "approcci parametrici". Il problema di dover operare con tre diverse variabili (tempo, temperatura, tensione) richiederebbe l'utilizzo di grafici tridimensionali che correlano queste grandezze. Questo approccio, naturalmente, comporterebbe un appesantimento della procedura di calcolo, e quindi non viene seguito praticamente mai; piuttosto, si preferisce accorpare in un parametro due delle variabili (per esempio il tempo e la temperatura), che vengono riportate in un grafico bidimensionale in funzione del terzo (la tensione).

L'approccio parametrico utilizzato più diffusamente è quello di Larson-Miller (LMP). L'assunzione alla base di questo metodo è che la dipendenza del tempo a rottura dalla temperatura e dalla tensione, possa essere espresso tramite una relazione nella forma:

$$t_R = B_0 \exp[Q(\sigma)/RT] \quad (7)$$

nella quale  $B_0$  è una costante. Nella 7) la dipendenza dalla tensione di prova è inglobata nell'energia di attivazione, che quindi non è più costante. La 7) è fisicamente meno corretta della 6), ma è comunque in grado di descrivere con accettabile approssimazione il comportamento di molte leghe metalliche. Operando il logaritmo di entrambi i termini, dopo semplici passaggi si ottiene:

$$LMP = \frac{Q(\sigma)}{2.3R} = T(C_{LM} + \log t_R) \quad (8)$$

essendo  $C_{LM}$  una costante che, per molti materiali, viene assunta pari a 20. Rappresentando i risultati sperimentali sotto forma di PLM, i dati collassano su una singola curva (master curve, Figura 12b), che può essere utilizzata per stimare la resistenza a creep (tensione ammissibile per ottenere una data vita a rottura alla temperatura considerata).

Sulla base delle osservazioni fin qui fatte, si possono dare alcune indicazioni generali sui metodi per innalzare la resistenza a creep di un metallo puro o di una soluzione solida. In particolare, nel caso del creep da dislocazioni, si può: a) scegliere un materiale con punto di fusione elevato; b) ridurre la mobilità delle dislocazioni introducendo ostacoli al loro moto.

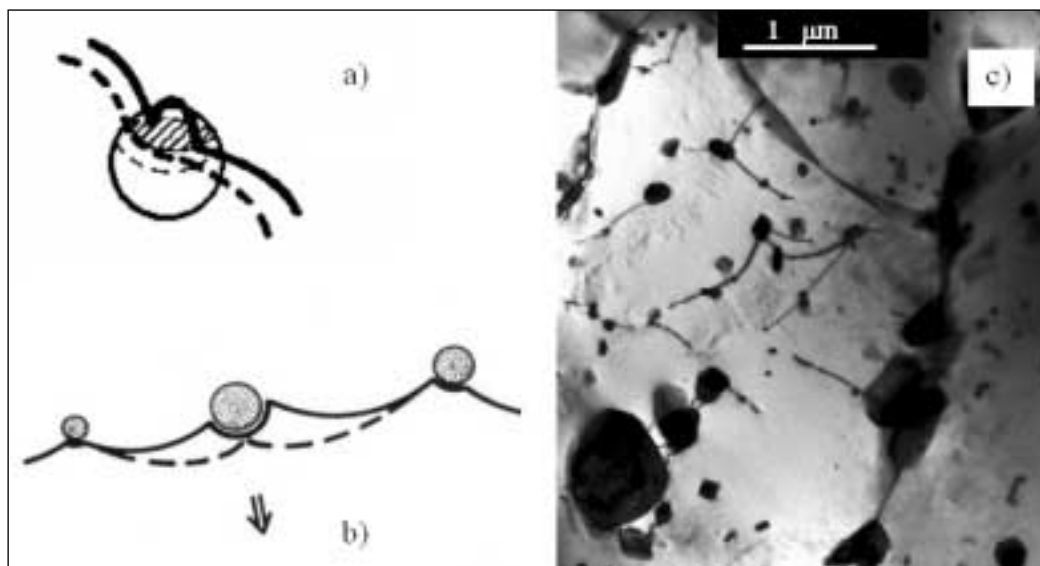
Se il creep è controllato soltanto da fenomeni diffusionali, si debbono seguire criteri parzialmente diversi, e cioè: a) scegliere un materiale con alto punto di fusione; b) ottimizzare il trattamento termico in modo da ottenere grani grossolani; in questo modo si rallentano i fenomeni diffusivi lungo i confini di grano. Inoltre, un aumento delle dimensioni del grano ha anche il vantaggio non secondario di ridurre l'importanza dello slittamento dei bordi di grano. A questo scopo è anche conveniente facilitare la precipitazione di particelle lungo i confini di grano; in questo modo si può ulteriormente ridurre lo slittamento dei bordi di grano; è però da evitare una precipitazione troppo estesa, che genera una catena ininterrotta di particelle lungo i confini di grano, perché tale catena potrebbe fungere da percorso preferenziale per eventuali cricche.

Si possono dare quindi alcune indicazioni, di carattere molto generale, ma non per questo meno valide: I. una riduzione della dimensione del grano è vantaggiosa a temperatura ambiente, perché aumenta la resistenza (relazione di Hall-Petch), ma può essere controproducente ad alta temperatura, in regime di creep; II. l'incrudimento è un metodo valido a bassa temperatura, per aumentare la resistenza, ma in assoluto non è applicabile ai materiali resistenti al creep, in quanto la struttura incrudita ripristina (o addirittura ricristallizza) molto facilmente; III. l'aggiunta di elementi in soluzione solida di solito aumenta la resistenza a creep, ma in misura molto minore di quanto faccia la precipitazione di particelle fini, che è il solo metodo che produca un innalzamento della resistenza meccanica rilevante sia a temperatura ambiente che a temperature relativamente elevate. Nondimeno, la prolungata esposizione ad elevata temperatura causa comunque l'accrescimento competitivo o addirittura, se la temperatura è eccessivamente elevata, la dissoluzione dei precipitati.

La Figura 13 mostra due esempi fra i più significativi dei modelli che nel corso degli anni sono stati proposti per descrivere l'interazione fra precipitati e dislocazioni [12,13], e un esempio della microstruttura di un materiale rinforzato da precipitati e sottoposto a creep [14].

Fig. 13 – Interazione fra particelle e dislocazioni: a) modello classico di superamento della particelle per climb localizzato [12]; b) modello del distacco atermico [13]; c) microstruttura di una lega di alluminio 2024 sottoposta a creep a 330°C [14]. L'analogia fra b) e c) è evidente.

Fig. 13 – Particle-dislocation interaction: a) local-climb model [12]; b) athermal detachment model [13]; c) microstructure of a 2024 aluminum alloy crept at 330°C. The similitude between b) and c) can be easily observed.



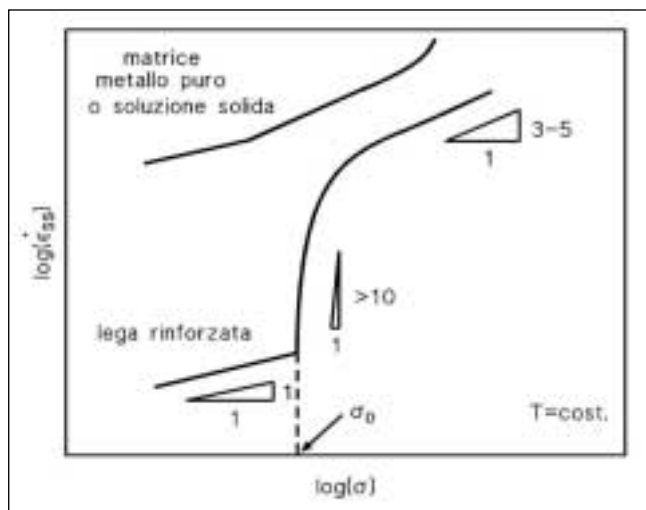


Fig. 14 – Dipendenza della velocità di deformazione nello stadio stazionario dalla tensione di prova per un materiale rinforzato tramite dispersoidi.

Fig. 14 – Secondary creep rate dependence on applied stress for a material reinforced by dispersoids.

L'effetto di rafforzamento più efficiente è comunque quello che si ottiene introducendo nel materiale una dispersione di particelle stabili, che non subiscano alterazioni con l'esposizione ad elevata temperatura. Le dispersioni di ossidi o ceramici, infatti, conferiscono al materiale delle elevate doti di resistenza a *creep* alle temperature più elevate; peraltro, quando si riporta l'andamento della velocità di deformazione nel secondario (o più frequentemente la velocità minima di *creep*) in funzione della tensione di prova, si ottengono delle curve come quelle riportate in Figura 14. Nel regime di tensioni intermedio, si osservano pendenze della curva estremamente elevate, e se i punti sperimentali disponibili sono tutti compresi in questo intervallo, l'esponente  $n$  che si ottiene utilizzando l'equazione 4) risulta estremamente alto (tipicamente 8-30). Molte teorie sono state proposte per razionalizzare questo comportamento, e fra tutte una delle più diffuse ed accettate è quella che si basa su una forma modificata dell'equazione 4) [15-21], cioè

$$\dot{\epsilon}_{ss} = A \left( \frac{b}{d} \right)^p (\sigma - \sigma_0)^n \exp(-Q/RT) \quad (9)$$

in cui  $\sigma_0$ , definito tensione di soglia, rappresenta l'effetto di rafforzamento dovuto alle particelle, ed in molti casi è proporzionale od equivalente al valore della tensione di Orowan [22]. Il valore di  $n$  nell'equazione 9) dovrebbe essere 4-5 o 3 a seconda del tipo di comportamento della lega non rinforzata (la matrice), cioè tipo M o tipo A.

Quando la tensione di prova diviene prossima al valore della tensione di soglia, si verifica di solito un cambiamento del meccanismo di interazione fra particelle e dislocazioni, o addirittura si può avere il passaggio da *creep* da dislocazioni a *creep* diffusivo ( $n=1$ ).

#### CONCLUSIONI

La precedente trattazione, che aveva lo scopo di introdurre le problematiche principali relative a *creep*, non poteva tenere in considerazione che in maniera superficiale la complessità della risposta ad alta temperatura delle leghe ingegneristiche, quali gli acciai o i materiali non ferrosi, spaziando nel caso di questi ultimi dalle leghe di magnesio alle superleghe di nichel. I materiali strutturali sono caratterizzati da microstrutture multifasiche complesse, rispetto alle quali le teorie svi-

luppate per la descrizione del *creep* nei metalli puri o nelle soluzioni solide monofasiche non possono che dare risultati insoddisfacenti o comunque parziali. Nelle leghe reali si riscontreranno ad esempio valori dell'esponente della sollecitazione molto più elevati di quello teorico, come nel caso delle leghe di Mg, per le quali  $n > 7$  anche se l'energia di attivazione corrisponde a quella di autodiffusione [23]; viceversa, in altri casi si avranno valori dell'esponente  $n$  prossimi a quello teorico (3-5) ma valori dell'energia di attivazione più elevati di quello teorico [24]. Ancora più frequentemente si incontreranno valori dell'esponente  $n$  elevati ( $n > 10$ ) e dipendenti dalla temperatura (in genere  $n$  decresce all'aumentare della temperatura), e valori dell'energia di attivazione molto più alti di quella di autodiffusione [25,26,27]. Evidentemente nelle leghe strutturali il comportamento a *creep* è governato da tutta una serie di fenomeni microstrutturali, quali ad esempio la precipitazione, l'accrescimento competitivo o eventualmente la dissoluzione di particelle di seconde fasi, l'evoluzione delle sottostrutture presenti nel materiale prima della prova (come nel caso degli acciai rinvenuti) e l'accumulo del danneggiamento, che non si verificano nei metalli puri e nelle leghe monofasiche. Da questa semplice considerazione discende la difficoltà nel ricavare descrizioni quantitative della risposta a *creep* dei metalli, che tengano conto dell'evoluzione microstrutturale e siano, in qualche modo, in grado di correlarla con la risposta meccanica.

#### RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- 1] A.Orlová, J.Cadek, Phil.Mag. 28 (1973) 891.
- 2] T.G.Langdon, F.A.Mohamed, J.Austr.Inst.of Metals, 22 (1977) 189.
- 3] Wu M.Y. and O.D.Sherby, Acta metall., 32 (1984) p.1561.
- 4] J.Harper, J.E.Dorn, Acta Metal. 5 (1957) 654.
- 5] H.Oikawa, T.G.Langdon, The creep characteristics of pure metals and metallic solid solutions, in "Creep behaviour of crystalline solids", B.Wilshire and R.W.Evans eds., Pineridge Press, Swansea, 1985, 33.
- 6] H.Oikawa, K.Sugawara, S.Karashima, Trans.Japan Inst. of Metals, 19 (1978) 611.
- 7] H.Oikawa, K.Sugawara, S.Karashima, Scripta Met. 10 (1976) 885.
- 8] F.R.N.Nabarro, in "Report of a Conference on strength of solids", The Physical Soc., London, 1948, 75.
- 9] C.Herring, J.Appl.Phys. 21 (1950) 437.
- 10] R.L.Coble, J.Appl.Phys. 34 (1963) 1679.
- 11] Khatri S.C., A.Lawley and M.J.Koczek, Mater.Sci.Eng. A167 (1993) 11.
- 12] R.W.S. Shewfelt, L.M.Brown, Philos.Mag. 4 (1977) 945.
- 13] J.H. Schroder and E. Arzt, Scripta Metall., 19 (1985) 1129
- 14] L.Kloc, S.Spigarelli, E.Cerri, E.Evangelista, T.G.Langdon, Acta Materialia, 45 (1997) 529.
- 15] J. Cadek, Creep in Metallic Materials, Elsevier, Amsterdam, 1988, 80
- 16] K.-T.Park, E.J. Lavernia and F.A. Mohamed, Acta metall. mater. 42 (1994) 667
- 17] L.Kloc, S.Spigarelli, E.Cerri, E.Evangelista, T.G.Langdon, Metall. Mater. Trans. 27A (1996) 3871.
- 18] Y. Li, S.R. Nutt F.A. and Mohamed, Acta mater. 45 (1997) 2607
- 19] Y. Li and T.G. Langdon, Metall. Mater. Trans. 29A (1998) 2523.
- 20] E.Evangelista, S.Spigarelli, Met. Mater.Trans. 33A (2002) 373
- 21] J. Cadek, K.Kucharova and S.J.Zhu, Mater. Sci.Eng. A283 (2000) 172.
- 22] E. Orowan, in Dislocations in Metals, edited by M.



Cohen, AIME, New York, 1954, 131.  
 23] S.Spigarelli, M.Regev, E.Evangelista, A.Rosen, Materials Sci. Techn., 14 (2001) 627.  
 24] S.Spigarelli, M.Cabibbo, E.Evangelista, S.Cucchieri, Materials Letters, 56/6 (2002) 1059.

25] S.Spigarelli, L.Kloc, P.Bontempi, Scripta Metall. 37 (1997) 399.  
 26] S.Spigarelli, M.Cabibbo, E.Evangelista, T.G.Langdon, Material Sci. and Eng., A328 (2002)  
 27] S.Spigarelli, Material Sci. and Eng., A337/1-2 (2002) 306.

A B S T R A C T

HIGH-TEMPERATURE BEHAVIOUR OF METALS

KEYWORDS:

creep, metals, physical metallurgy, high temperature applications

The term “creep” indicates a permanent and time-dependent deformation that occurs when a material is exposed at high temperature under a constant applied stress (or load). Creep is observed in all metals, provided that the operating temperature ( $T$ ) is higher than  $0.3-0.5 T_M$ , where  $T_M$  is the absolute melting temperature. The strain vs time creep curve at a given temperature and stress consists of three regions: i. a primary stage or transient creep, during which, in general, the strain rate ( $\dot{\epsilon} = \partial\epsilon / \partial t$ ) decreases with time and the material experiences strain hardening; ii. a secondary stage or steady state, during which the strain rate is constant ( $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_{ss}$ ) and strain hardening is balanced by recovery of the structure; iii. a tertiary stage, during which strain rate increases with time, leading to the fracture of the component. The increase in creep rate during this stage results from a number of different damaging phenomena, such as cavity nucleation and growth, cracks formation, extensive macroscopic necking.

The dependence of the steady state creep rate on applied stress at constant temperature is commonly described by the “power law” equation:

$$\dot{\epsilon}_{ss} = A \left( \frac{b}{d} \right)^p \sigma^n \exp(-Q / RT)$$

where  $A$  is a material parameter,  $R$  is the gas constant,  $b$  is the Burgers’ vector,  $d$  is the grain size and  $p$ , for dislocation creep, is usually close to unity; for pure metals  $n=4-5$  and  $Q=Q_v$  (activation energy for vacancy diffusion). While in pure metals  $n$  does not depend on temperature and  $Q$  does not depend on stress, in many engineering alloys a complex dependence of  $Q$  on applied stress, and a high or very high (7-20) value of the temperature-dependent stress exponent  $n$  are frequently observed.

When applied stress is particularly low, a transition to a different creep regime with  $n=1$  is frequently observed; this transition is associated with purely diffusive creep. The creep behaviour of a pure metal can be in fact divided in three regimes, according to the magnitude of the applied stress: I) a high stress regime, where the conventional power law should be replaced by an exponential dependence of the strain rate on applied stress; II) an intermediate stress regime, characterised by a stress exponent  $n=4-5$ ,  $p=0$  and  $Q=Q_r$ . In this regime creep the deformation results from a sequence of glide and thermally assisted climb; the slowest mechanism is rate controlling, and as long as glide is very easy (as in pure metals), creep is controlled by climb; III) a low stress regime, in which  $n=1$ . Two different purely diffusive mechanisms have been identified in this region. In Nabarro-Herring creep the diffusional flow of vacancies through the grain results in the elongation of the grain itself in the direction of applied stress; in this case  $n=1$ ,  $p=2$  and  $Q=Q_r$ . In Coble creep the elongation of the grain structure is the result of diffusion of vacancies along the grain boundary, giving  $n=1$ ,  $p=3$  and  $Q=0.6Q_r$ . In both the cases, the flow of vacancies occurs from the grain boundaries perpendicular to the boundaries parallel to the stress axis.

In solid solution alloys (class A materials) the creep rate dependence on applied stress is somewhat more complicated. In particular the following regimes can be identified: I) the very

high stress regime characterised by power law breakdown; IIa) a first region of the intermediate stress regime, in which creep is controlled by climb ( $n=4-5$ ,  $Q=Q_v$ ); Iib) a second region of the intermediate stress regime, in which creep is controlled by glide of dislocation in a “cloud” of solute atoms (“viscous drag”); in this regime climb is faster than viscous glide, and  $n=3$ ,  $p=0$  and the activation energy is equivalent to the activation energy for diffusion of solute atoms; IIc) a third region of climb controlled creep ( $n=4-5$ ,  $Q=Q_v$ ); III) the low stress purely diffusive or Harper-Dorn creep regime. As in pure metals, glide of dislocation and climb occur in sequence. In region IIc climb is the slowest mechanism and is rate controlling. When applied stress increases, the climb of dislocations become more and more fast, and viscous drag is the slowest mechanism (region IIb). In region IIa the applied stress is sufficiently high that dislocations can break away from their solute atoms atmospheres, and can glide easily.

In all the above regimes, a further mechanism (grain boundary sliding) is operating. Grain boundary sliding, in coarse grain metals, produces a relatively negligible fraction of the total strain, but could be responsible for the intergranular creep fracture. Grains slide one over each other and grain boundary sliding produces a cavity, located on the grain boundary approximately perpendicular to the stress axis. The cavities can be sharp cracks formed in a triple junction of grain boundaries (type w) or round cavities produced on a step in the boundary or on a particle (type r). The coarsening and growth of such cavities and/or cracks results in a reduction of the cross sectional area, and leads to a intergranular fracture with low or no necking.

In selecting a metal to resist dislocation creep the following criteria should thus be followed: a) to choose a material of high melting point; b) to reduce dislocation mobility by addition of obstacles. In selecting a material to resist diffusional flow, partially different criteria should be preferred: a) to choose a material of high melting point; b) to produce a large grain size, decreasing the volume fraction of grain boundaries; c) to induce by proper alloying and heat treatment the precipitation of particles on grain boundaries, introducing a further obstacle to grain boundary sliding.

According to this scheme, the most widely used methods to improve the tensile strength at room temperature very often do not result in an increase of the creep strength. The reduction of the grain size strengthen the material at low temperature, but could be dangerous in creep; cold working increases the tensile strength at low temperature; yet, exposure at sufficiently high temperature produces recovery or even recrystallization, with the resulting softening; only precipitation of secondary phases particles enhances both tensile strength and creep response since fine particles can obstruct dislocation mobility, thus reducing creep strain. Yet, a prolonged exposure at high temperature causes the coarsening (or even dissolution) of the precipitates, with the progressive loss of the hardening effect. The addition of a solid solution element in general slightly improve the creep response of a metal, but the most efficient method to increase the low creep strength typical of pure metals is thus to introduce a dispersion of fine and stable particles. These particles could be the result of a precipitation process (as in Nickel base superalloys) or can be introduced via powder metallurgy. Stable dispersion of oxides, carbides or even reinforcements (as in composites) greatly enhance the creep strength.