

## EVOLUZIONE DEI CARBURI IN UNA SUPERLEGA DI COBALTO DURANTE L'ESERCIZIO

A. Del Puglia<sup>o</sup>, M. Giannozzi\*, M. Innocenti\*, F. Pratesi<sup>o</sup>, G. Zonfrillo<sup>o</sup>

<sup>o</sup> Dipartimento di Meccanica e Tecnologie Industriali, Università di Firenze.

\* Nuovo Pignone SpA, Firenze.

PAROLE CHIAVE: FSX 414, carburi, ugello, vita residua.

### SOMMARIO

E' descritta una originale procedura di indagine dell'evoluzione dei carburi nella superlega di cobalto FSX 414, impiegata negli ugelli delle turbine a gas. Quattro sezioni ricavate da ugelli eserciti per 20.000 e 35.000 ore sono state sistematicamente osservate al SEM, utilizzando elettroni retrodiffusi in modo da seguire l'evoluzione degli elementi pesanti, ed in particolare del tungsteno. E' stata eseguita una mappatura della distribuzione delle varie morfologie, classificate con tre parametri numerici indicanti la densità media, l'aspetto a bordo grano e quello all'interno dei grani. Sulla base delle osservazioni effettuate, è possibile stabilire correlazioni con la temperatura di esercizio e, in prospettiva, con la vita residua del componente.

### INTRODUZIONE

In un componente in lega metallica l'esercizio ad alta temperatura può modificare considerevolmente le proprietà fisiche e meccaniche del materiale, in quanto la microstruttura è spesso lontana da uno stato di equilibrio, con presenza in particolare di particelle di precipitati che variano di dimensioni e di composizione nel corso del tempo. Ciò si verifica in generale per qualsiasi lega ma è particolarmente significativo per le superleghe utilizzate ad alta temperatura.

Essendo varia la natura delle modifiche microstrutturali, è necessario controllare numerosi parametri per tener conto dei cambiamenti di livello microscopico che avvengono localmente all'interno del materiale. D'altra parte risulterebbe molto utile individuare un unico parametro sufficientemente rappresentativo delle caratteristiche meccaniche, collegato alle complesse evoluzioni strutturali. A titolo di esempio si può ricordare lo studio dell'invecchiamento nelle superleghe a base nichel, basato essenzialmente sulla determinazione delle dimensioni delle particelle della fase gamma primo [1, 2].

Negli acciai o nelle superleghe a base cobalto (in cui non sono presenti particelle di fase gamma primo o di una equivalente), per individuare validi parametri di controllo si deve ricorrere ad altre valutazioni meno dirette. La resistenza meccanica della lega può in questi casi essere messa in relazione con l'evoluzione dei carburi. Le semplici variazioni dimensionali delle particelle dei carburi non forniscono però un criterio affidabile di controllo, perché variazioni di comportamento si hanno anche per modifiche di composizione o di struttura cristallina. Mentre esiste una ricca letteratura sugli acciai [3], pochi studi di questo tipo sono stati finora dedicati alle superleghe di cobalto [4].

## METODOLOGIA SPERIMENTALE

Oggetto di questo studio è l'evoluzione con l'esercizio della morfologia e della composizione delle particelle precipitate di carburi nella lega di cobalto FSX 414, comunemente utilizzata per palettature statoriche delle turbine a gas. In particolare, con l'esposizione ad alta temperatura, è stata osservata la formazione di carburi con più elevato contenuto di elementi pesanti, tipicamente di tungsteno.

Lo studio della evoluzione della composizione chimica all'interno e nei pressi delle particelle di carburi si presenta complesso, anche se sicuramente interessante per la comprensione dei meccanismi fondamentali responsabili della resistenza meccanica; la caratterizzazione dello stato del materiale comporta infatti numerose determinazioni microanalitiche, con procedure difficili da rendere automatiche.

Senza ricorrere a una precisa determinazione della composizione ed eventualmente della microstruttura dei carburi di elementi pesanti, un modo preliminare di evidenziarne la formazione è l'esame dell'immagine ottenuta al SEM usando elettroni retrodiffusi: in queste condizioni detti carburi si distinguono dalla matrice e dalle particelle degli altri carburi come macchie bianche su fondo grigio. Una determinazione quantitativa su questa base offre l'ulteriore vantaggio di non presentare grossi problemi per una eventuale automatizzazione.

Da componenti in FSX 414 di turbine che hanno lavorato, rispettivamente, 20.000 e 35.000 ore, sono stati prelevati due ugelli di primo stadio. Su ciascun ugello sono stati effettuati due tagli, uno in corrispondenza del punto di massima temperatura, l'altro in corrispondenza del punto di massima deformazione equivalente a creep, come da Fig. 1. Le quattro sezioni così ottenute sono state esaminate al SEM, individuate come 00 (massima deformazione, 35.000 ore), 01 (massima temperatura, 35.000 ore), 02 (massima temperatura, 20.000 ore) e 03 (massima deformazione, 20.000 ore).

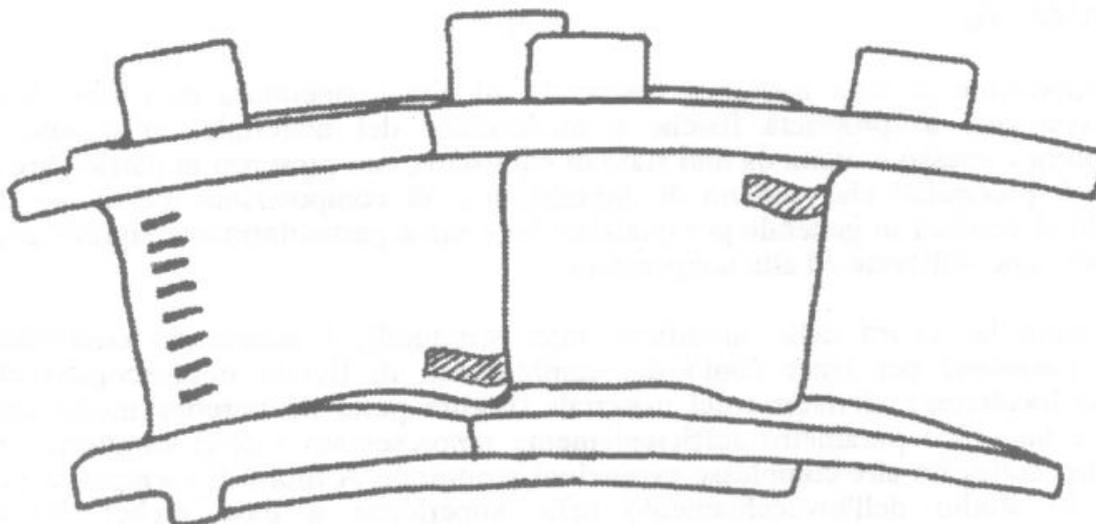


Fig. 1 - Schema dell'ugello con evidenziate le sezioni esaminate.

Sia i campioni eserciti per 20.000 ore che quelli per 35.000 mostrano chiaramente le macchie bianche dei carburi pesanti. In particolare la microstruttura si presenta diversa a seconda della sezione esaminata e, in questa, a seconda del punto di esame (posizione nel profilo e distanza dalla superficie a contatto con il gas). Anche prove di analisi quantitativa dell'immagine [5] hanno fornito valori diversi a seconda del particolare punto di esame.

Allo scopo di rendere più evidente l'eventuale relazione con la vita e/o con la temperatura media di esercizio è stato ritenuto utile esaminare sistematicamente i campioni per individuare le morfologie tipiche delle particelle di carburi.

Le condizioni scelte per l'esame sono le seguenti. La superficie viene lucidata e, senza attacco, ricoperta da film evaporato di grafite; l'osservazione avviene in maniera sistematica a 400 ingrandimenti. Osservazioni preliminari possono richiedere una modifica di tale valore anche di entità notevole, ma per l'osservazione finale si ritorna al valore prefissato. Per ottenere una mappatura dettagliata delle morfologie dei carburi pesanti nel profilo, questo è stato percorso con linee parallele, più ravvicinate nelle zone di maggiore interesse; in ciascuna linea sono stati esaminati più punti, con passo di 0,7 o 0,5 mm. Per ogni sezione sono stati esaminati circa 80 punti. Alcune volte non è possibile in queste condizioni l'esame del bordo grano; in tali casi il valore indicato è stato ricavato in regioni limitrofe, quanto più possibile prossime al punto in esame.

## CLASSIFICAZIONE DELLE MORFOLOGIE

Dopo alcuni esami preliminari in cui le singole osservazioni erano state registrate con qualche parola di commento, è stato deciso di ricorrere ad una notazione numerica delle possibili morfologie, fino a giungere alla seguente classificazione. Sono stati individuati tre diversi parametri, ognuno dei quali da caratterizzare con un numero di una sola cifra: *d*, densità complessiva dei carburi; *b*, contributo a bordo grano; *i*, contributo interno.

Densità complessiva. Il primo parametro è la densità complessiva dei carburi di metalli pesanti, cioè la frazione di area occupata da particelle chiare. Questo parametro è stato al momento valutato a giudizio dell'osservatore, ricorrendo al confronto con immagini "medie" memorizzate. Una determinazione oggettiva a livello quantitativo potrà essere effettuata senza particolari problemi ricorrendo a tecniche di analisi dell'immagine.

Invece di considerare un'unica scala di valori da 0 (nessuna presenza di particelle bianche) a 6 (massima presenza), è stata introdotta una prima valutazione separata del contributo dei carburi a bordo grano e di quelli all'interno dei grani usando rispettivamente i numeri dispari e pari. Così, i numeri 1, 3, 5 indicano un prevalente contributo dei carburi a bordo grano, crescente nell'ordine progressivo; i numeri 2, 4, 6 corrispondono al medesimo contributo prevalentemente all'interno dei grani. Non sempre però questa suddivisione può essere adeguatamente effettuata, essendo in particolare la presenza di bordi di grano molto variabile da punto a punto del profilo all'ingrandimento utilizzato. Da notare che in certi casi i numeri 1 e 2 indicano un contributo appena osservabile e potrebbero essere sostituiti con 0. I valori 5 e 6 corrispondono alla massima presenza di carburi pesanti osservata.

Bordo. Il bordo grano si presenta a seconda dei casi sottile o spesso, con o senza carburi pesanti (individuati nell'immagine dalle macchie bianche). La segregazione di carburi pesanti avviene a sua volta in maniera varia per dimensioni (piccole o grandi) e per posizione (prevalentemente interna o esterna al bordo) delle particelle. Con riferimento al disegno schematico della Fig. 2, le varie situazioni sono state pertanto indicate come segue:

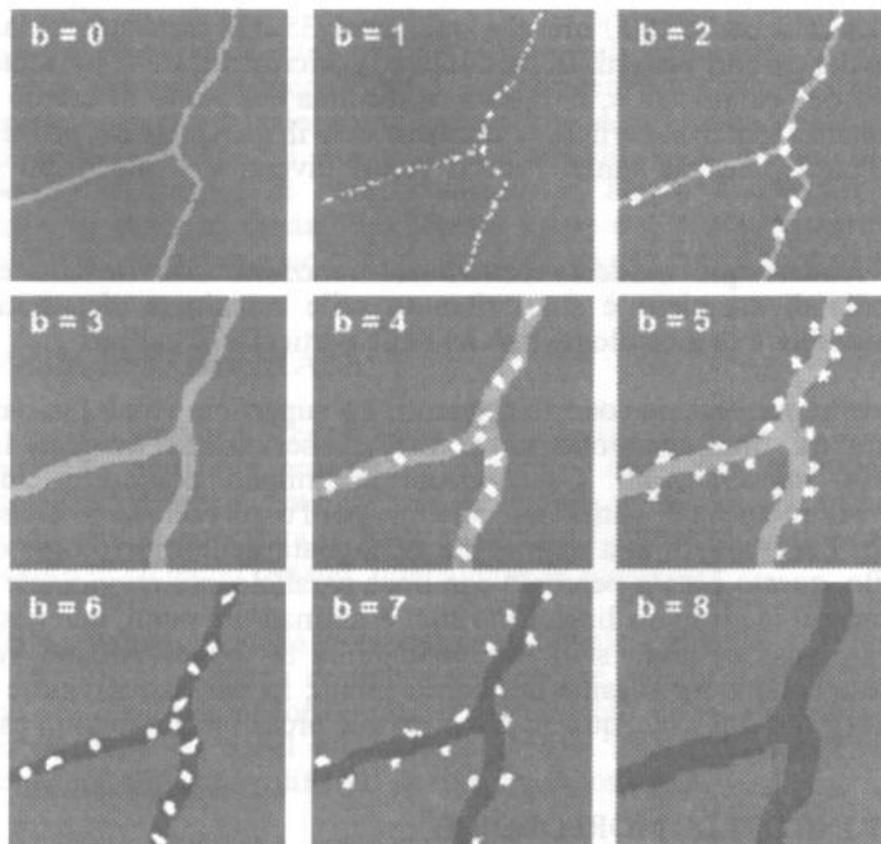


Fig. 2 - Configurazioni dei carburi a bordo grano. Disegno schematico.

- b = 0 bordo sottile senza macchie bianche;
- b = 1 bordo sottile con macchie bianche piccole e ben allineate;
- b = 2 bordo sottile con macchie bianche grandi;
- b = 3 bordo spesso senza macchie bianche;
- b = 4 bordo spesso con macchie bianche interne;
- b = 5 bordo spesso con macchie bianche prevalentemente esterne;
- b = 6 bordo ossidato con macchie bianche interne;
- b = 7 bordo ossidato con macchie bianche prevalentemente esterne;
- b = 8 bordo ossidato senza macchie bianche.

Interno dei grani. Nei grani sono sempre presenti particelle precipitate di carburi, ma la loro differenziazione dal grigio uniforme della matrice è più o meno marcata a seconda dei casi. All'interno, o talvolta sulla superficie, di queste particelle grossolane di carburi si notano carburi pesanti. In alcuni punti della sezione si osservano numerosi carburi di forma lamellare e di tipo secondario; spesso all'interno di queste lamelle compaiono macchie bianche di carburi pesanti. Per individuare i vari aspetti delle morfologie osservate, indicate schematicamente nella Fig. 3, è stata introdotta la seguente classificazione:

- i = 0 grigio, senza macchie bianche;
- i = 1 lamelle grige senza macchie bianche o poco segregate;
- i = 2 lamelle grige con macchie bianche interne ben segregate;
- i = 3 lamelle e particelle, con prevalenza di lamelle;
- i = 4 lamelle e particelle, con prevalenza di particelle;
- i = 5 lamelle stondate e particelle;
- i = 6 particelle, con macchie bianche prevalentemente interne;
- i = 7 particelle, con macchie bianche prevalentemente esterne;
- i = 8 particelle, senza macchie bianche.

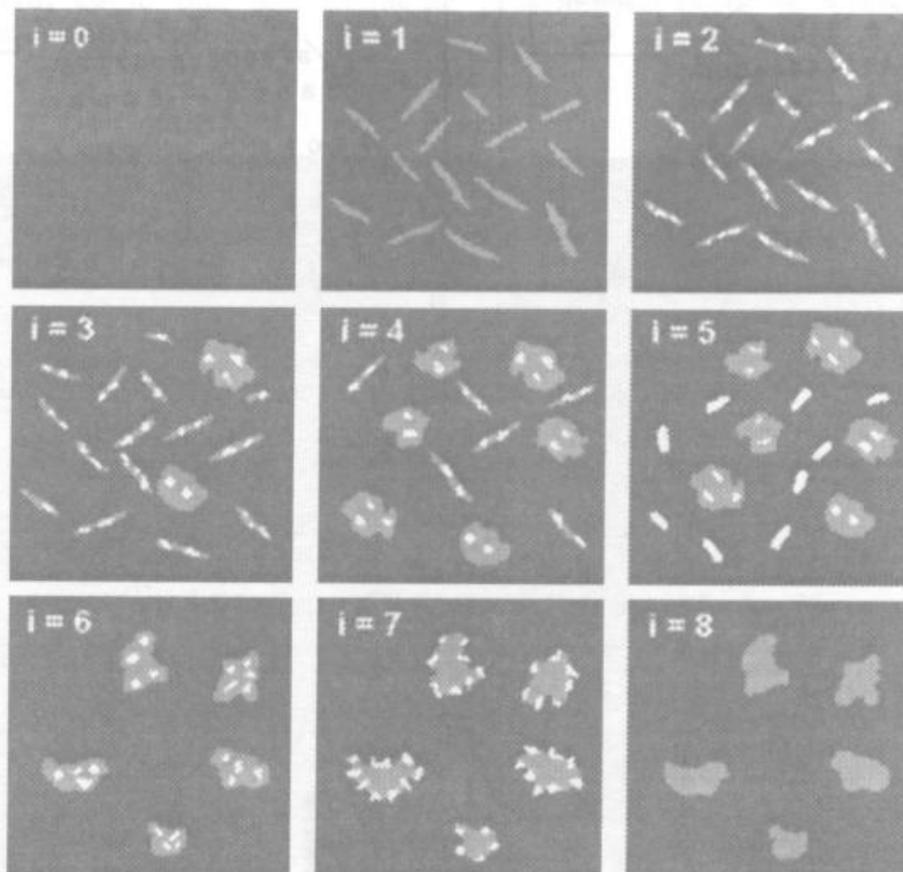


Fig. 3 - Configurazioni dei carburi all'interno del grano. Disegno schematico.

E' stata quindi effettuata la mappatura delle morfologie selezionate sulle sezioni di entrambi gli ugelli, allo scopo di evidenziare possibilmente oltre all'effetto di temperatura anche quello del tempo. I valori di  $b$  ed  $i$  riscontrati su una delle quattro sezioni sono riportati nella Fig. 4.

Si può notare come esistano particolari accoppiamenti dei parametri che si presentano più spesso di altri, dando origine a tipiche morfologie che rappresentano nel loro insieme la situazione metallografica. Con riferimento alla sezione 03, è frequente trovare associato il valore  $i = 3$  al valore  $b = 1$ ,  $i = 5$  con  $b = 2$  e  $b = 4$ , e così via, come mostrato nella Fig. 5, nella quale è riportata la frequenza delle coppie dei due parametri  $b$  e  $i$  per valori di  $d$  diversi da zero.

La Fig. 6 riporta due micrografie rappresentative: alla Fig. 6a sono associabili i parametri  $d = 4$ ,  $b = 1$ ,  $i = 5$ , con presenza di lamelle di carburi secondari all'interno dei grani e di piccole particelle sferoidali di carburi di elementi pesanti allineate lungo i bordi di grano; alla Fig. 6b:  $d = 6$ ,  $b = 4$ ,  $i = 7$ , con addensamento di particelle di carburi attorno ai bordi di grano insieme a particelle di carburi con gli elementi pesanti prevalentemente in superficie.

## DISCUSSIONE

Il passo successivo della ricerca è stato quello di verificare la possibilità di associare morfologie osservate a determinate condizioni di invecchiamento. Per questo sono state utilizzate le mappe di temperatura ricavate dai progettisti con metodi di calcolo agli elementi finiti, come illustrato per una sezione nella Fig. 7. Anche nell'altra sezione l'andamento delle temperature è qualitativamente dello stesso tipo.

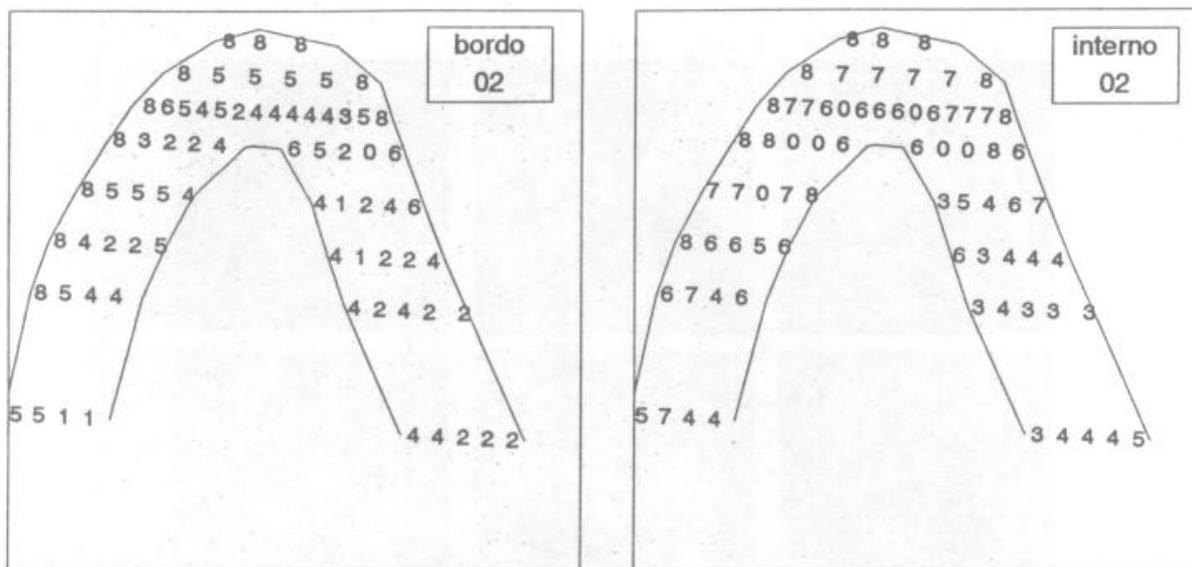


Fig. 4 - Mappe della sezione 02: parametri *b* e *i*.

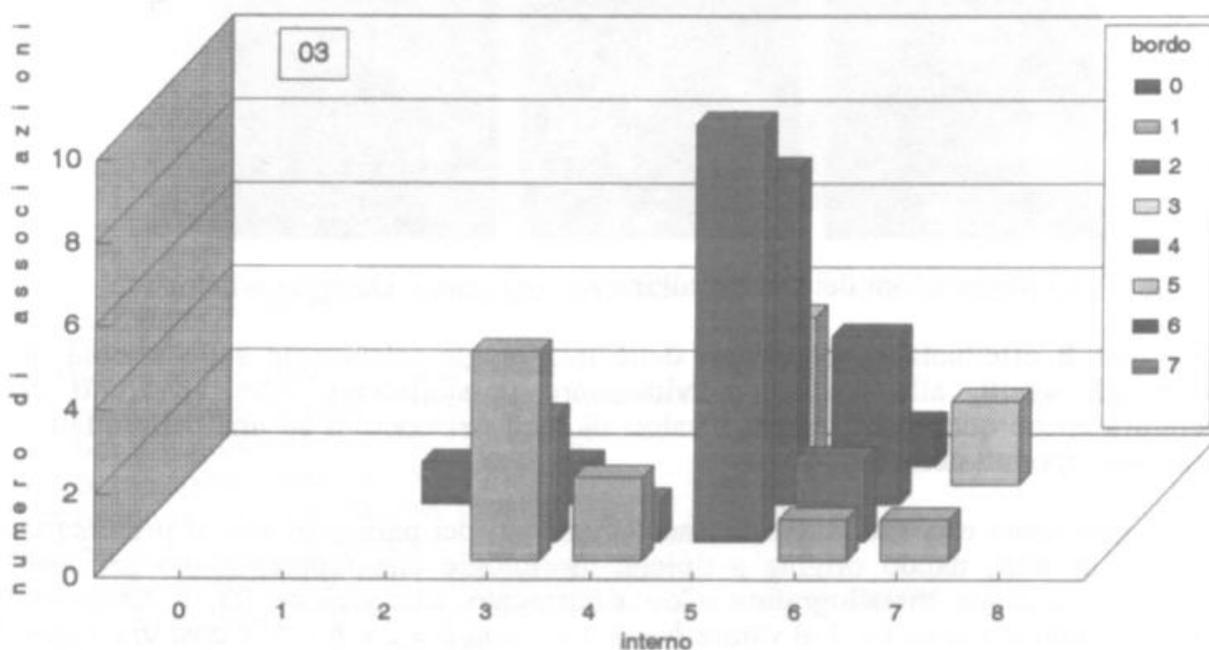


Fig. 5 - Frequenza dei parametri *b* e *i* (sezione 03).

Nella Fig. 8 sono riportati in funzione della temperatura i valori dei tre parametri per le quattro sezioni esaminate; sono stati qui equiparati i valori pari e dispari del parametro *d*. Si deve notare che in corrispondenza a punti con valore nullo della densità, le indicazioni relative ai parametri *b* e *i* hanno significato prevalentemente morfologico e sono statisticamente meno significative.

Per una discussione dei risultati è utile trattare in successione le indicazioni ricavate in funzione della temperatura, dell'ossidazione e del tempo, anche se spesso gli effetti dell'esercizio per un determinato tempo a una temperatura possono essere messi in corrispondenza con quelli dovuti all'esposizione a una temperatura più bassa per un tempo maggiore. Perciò considerare punti a temperature maggiori dà un'idea di quanto potrebbe accadere prolungando la vita di esercizio. Questa semplice corrispondenza non sempre è affidabile, ed in particolar modo non lo è per i punti a massima temperatura, dove si ha una redistribuzione dei carburi pesanti che potrebbe non verificarsi nelle zone a temperature minori prolungando l'esposizione. Ciò che rende meno utili i risultati delle

zone esterne più calde sono i pronunciati effetti dell'ossidazione che si manifestano in altri fenomeni, come una più frequente presenza di bordi di grano spessi e la segregazione di nuove fasi.

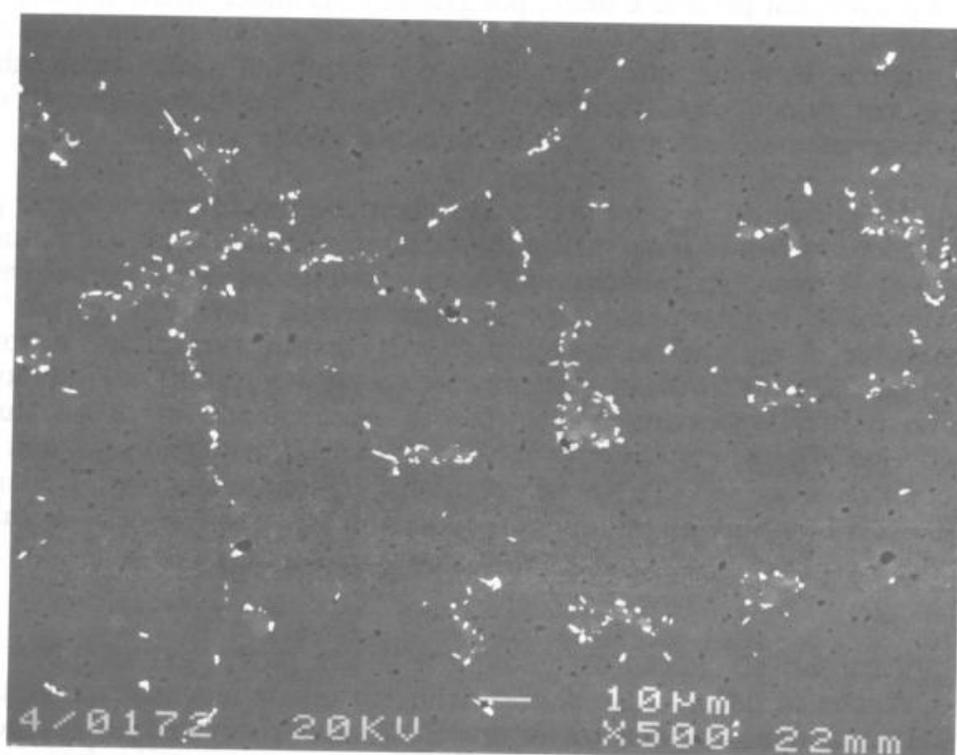
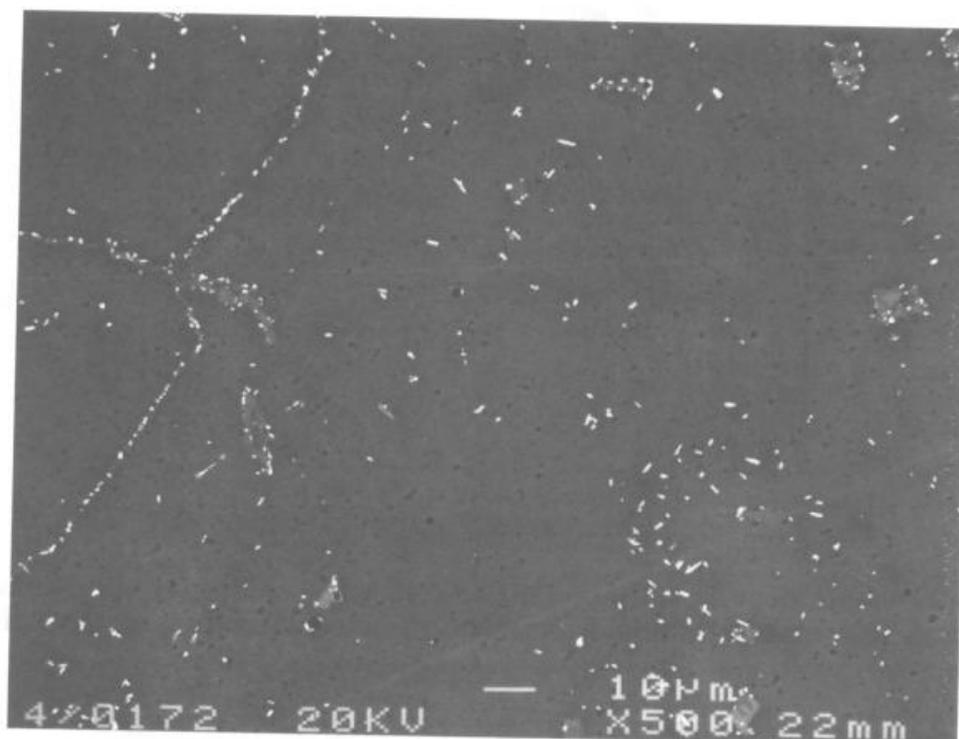


Fig. 6 - Micrografie di morfologie tipiche (sezione 03).

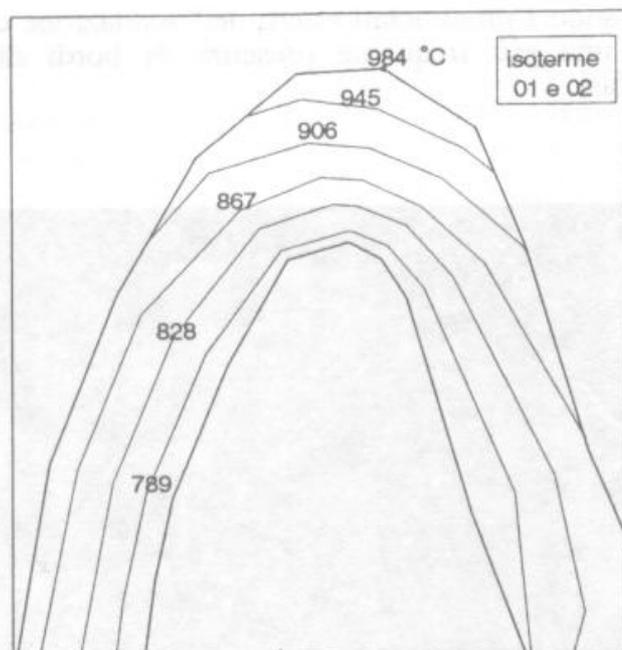


Fig. 7 - Mappa delle temperature per le sezioni 01 e 02.

Lo studio dei valori ricavati sulle quattro sezioni ed il confronto con le mappe delle corrispondenti temperature nominali permette di schematizzare una evoluzione tipica per i tre parametri scelti.

#### Effetto sui parametri della temperatura.

La densità dei carburi pesanti,  $d$ , varia in maniera abbastanza continua assumendo valori massimi per temperature intermedie. Per le temperature più basse, si ha una situazione analoga a quella riscontrabile in campioni non eserciti, senza presenza apprezzabile di carburi pesanti. Qualitativamente, aumentando la temperatura le macchie bianche cominciano a presentarsi piccole e nette, poi grandi e sfumate, finché il bianco sparisce del tutto, lasciando eventualmente zone grigio chiaro più estese, appena riconoscibili dal grigio della matrice. In realtà, questo andamento a "campana" della densità dei carburi pesanti non è così evidente nei diagrammi della Fig. 8: i punti sperimentali cadono in una fascia di temperatura che si stringe con l'aumentare della densità.

Le variazioni del parametro  $b$  riflettono modifiche della morfologia a bordo grano che sono in buon accordo con le osservazioni qualitative: a temperature basse, lungo bordi di grano sottili, le macchie bianche si presentano piccole e nette, ben allineate e distanziate piuttosto regolarmente ( $b = 1$ ). Spostandosi verso zone più calde, si osservano macchie di dimensioni maggiori ( $b = 2$ ), mentre precipitano a bordo grano anche carburi non pesanti (in strati praticamente spessi e continui), all'interno dei quali si distinguono particelle pesanti isolate ( $b = 4$ ). Aumentando la temperatura queste particelle vengono segregate all'esterno dei film di carburi, restando adiacenti a questi e in contatto con la matrice ( $b = 5$ ), finché i confini diventano meno netti, il bianco sfuma in aloni e sparisce. I quattro diagrammi corrispondenti mostrano, al di là di una evidente dispersione dei dati, un aumento abbastanza regolare con la temperatura del parametro interessato.

La presenza di carburi all'interno del grano è legata in modo non semplice a quella a bordo grano. Anche in questo caso si può delineare una evoluzione qualitativa con la temperatura. Inizialmente la presenza di macchie bianche avviene all'interno di sottili carburi secondari di forma lamellare ( $i = 2$ ). A temperature più alte si osservano macchie bianche prima all'interno ( $i = 6$ ) e poi all'esterno ( $i = 7$ ) delle grosse particelle rotondeggianti dei carburi primari. Tra queste due situazioni esistono casi intermedi, in

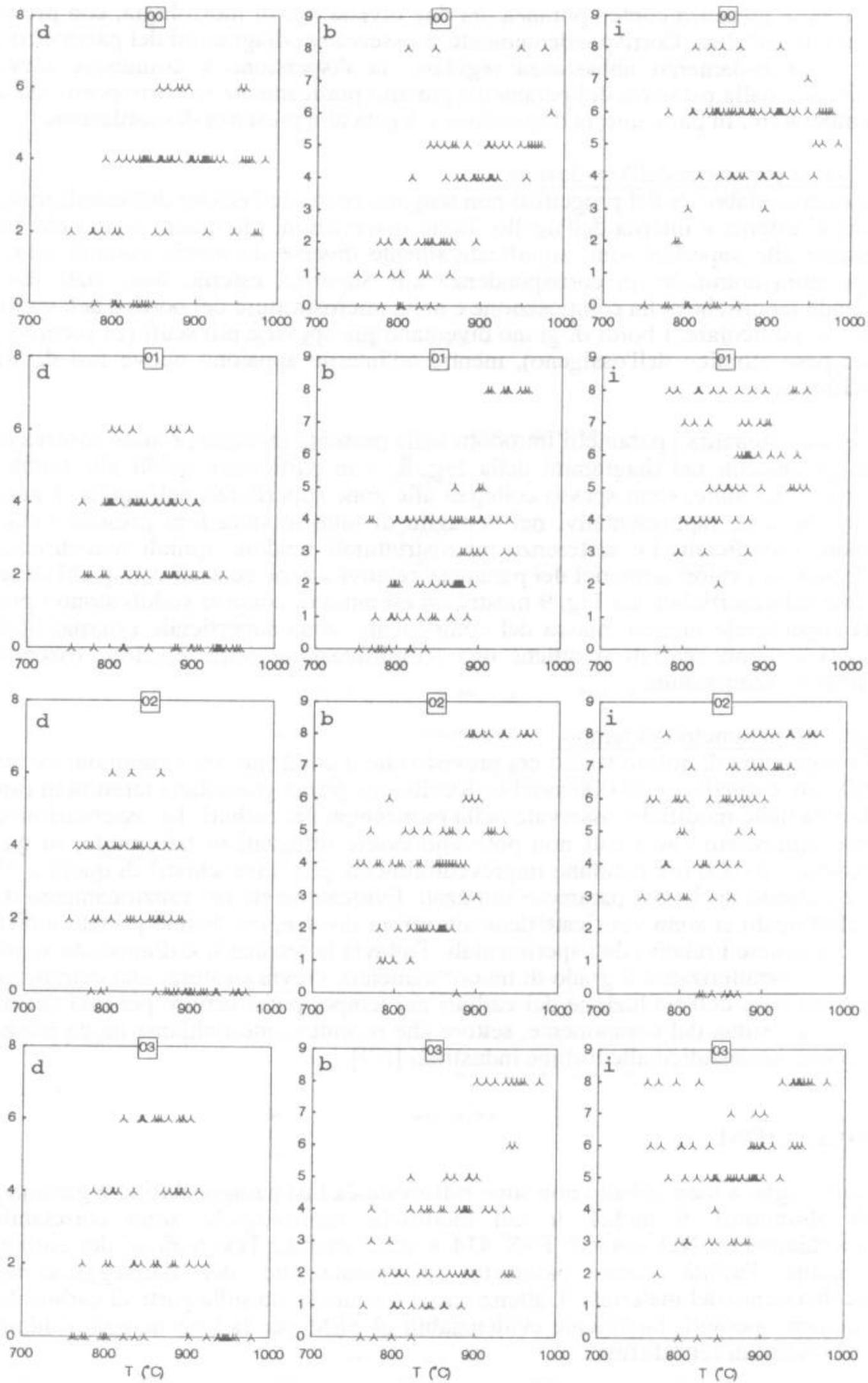


Fig. 8 - Diagrammi dei parametri in funzione della temperatura.

cui si ha la presenza contemporanea dei due diversi tipi di morfologia, con prevalenza dell'uno o dell'altro. Corrispondentemente si osserva nei diagrammi del parametro  $i$  nella Fig. 8 un andamento abbastanza regolare: la dispersione è comunque elevata, a cominciare dalla presenza del parametro più alto praticamente in corrispondenza a tutte le temperature. In parte questa dispersione è legata alla presenza di ossidazione.

#### Effetto sui parametri dell'ossidazione.

Le isoterme elaborate dai progettisti non tengono conto dell'effetto dell'ossidazione sulle superfici esterna e interna dell'ugello. Dalle osservazioni effettuate, risulta che le zone prossime alle superfici sono significativamente diverse da quelle centrali alla stessa temperatura nominale: in corrispondenza alle superfici esterne sono state osservate profonde modifiche nella composizione e nella microstruttura dei bordi e dell'interno dei grani. In particolare, i bordi di grano diventano più spessi e più scuri (in accordo con il basso peso atomico dell'ossigeno), mentre all'interno appaiono nuove fasi di difficile identificazione.

Per quanto riguarda i parametri introdotti nella presente indagine, è stato osservato che i punti più esterni nei diagrammi della Fig. 8, e in particolare quelli alle temperature minime e massime, sono spesso collegati alle zone superficiali dell'ugello. I parametri scelti non sono rappresentativi nel dettaglio di tutte le situazioni presenti nelle zone ossidate superficiali. Le differenze microstrutturali rendono quindi non direttamente confrontabili i valori numerici dei parametri relativi a zone centrali con quelli delle zone alterate subsuperficiali. La Fig. 9 mostra un esempio di come si suddividono i punti fra zona superficiale interna, massa del componente, zona superficiale esterna; limitando l'analisi ai punti centrali si ottiene una semplificazione nella relazione osservata fra parametri e temperatura.

#### Effetto sui parametri del tempo.

Nel programma di questo studio era previsto che il confronto fra i campioni eserciti per 20.000 ore e quelli per 35.000 avrebbe fornito una prima grossolana taratura in funzione della vita delle modifiche osservate nella morfologia dei carburi. Le osservazioni hanno invece dimostrato che i dati non potevano essere utilizzati in tale modo, in quanto i campioni a 20.000 ore risultano imprevedibilmente più "invecchiati" di quelli a 35.000. Ciò è indicato anche dai parametri utilizzati. Evidentemente nel funzionamento dei due specifici ugelli si sono verificate delle situazioni diverse, che hanno portato a difficoltà nel confrontare i relativi dati sperimentali. Tuttavia la tecnica si è dimostrata sensibile e capace di caratterizzare il grado di invecchiamento. Previa taratura, una determinazione su questa base dell'evoluzione dei carburi nel tempo, potrà servire per una definizione della vita residua del componente, settore che recentemente richiama molta attenzione, dal settore aeronautico alle turbine industriali [6,7].

## CONCLUSIONI

Le superleghe a base cobalto non sono rafforzate da fasi paragonabili alla gamma primo degli alluminuri di nichel, le cui modifiche morfologiche sono correlabili con l'invecchiamento. Nel caso di FSX 414 è stata studiata l'evoluzione dei carburi, per verificarne l'utilità come parametro di valutazione del danneggiamento e/o invecchiamento del materiale. L'attenzione si è concentrata sulla parte di carburi formati da elementi pesanti, facilmente evidenziabili al SEM per la loro maggiore luminosità usando elettroni retrodiffusi.

Sono state tracciate mappe delle sezioni di ugello esaminate con parametri numerici indicanti la densità media, la morfologia a bordo grano e quella all'interno del grano. Tali informazioni possono essere messe in relazione con la temperatura e con il tempo di esercizio.

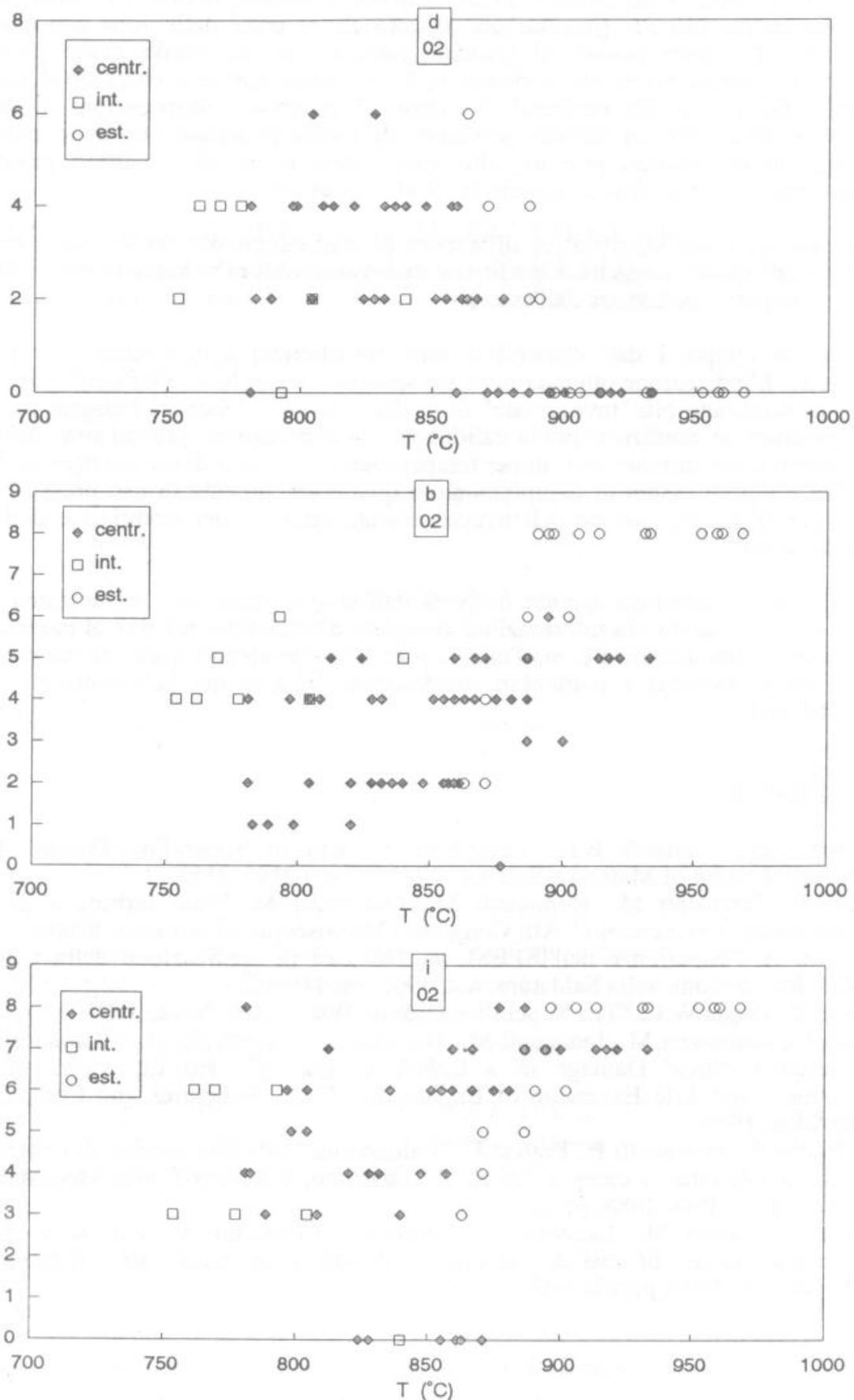


Fig. 9 - Diagramma parametri - temperatura con evidenziati i valori corrispondenti alle superfici interna ed esterna del profilo (mappa 02).

In termini di temperatura, si può individuare una chiara evoluzione dei fenomeni osservati. La densità media cresce fino ad un valore massimo per ridursi di nuovo a zero per le temperature più alte (in relazione al fatto che si tratta delle zone con massima ossidazione). I carburi pesanti si formano inizialmente sul bordo grano pulito, si ingrossano e contribuiscono alla formazione di uno strato spesso e continuo di carburi. All'interno del grano alle temperature minori si osservano segregazioni di carburi pesanti, sia all'interno dei carburi secondari di forma lamellare che delle particelle rotondeggianti dei carburi primari; alle temperature maggiori, i carburi pesanti si spostano verso l'esterno, fino a sfumare in aloni e scomparire.

E' stata osservata una significativa differenza di comportamento fra le zone interne e quelle subsuperficiali, soggette a modifiche microstrutturali per cambiamenti di fase ed in particolare per l'ossidazione dall'esterno.

In termini di tempo, i dati disponibili sono insufficienti a dimostrare una precisa correlazione. L'indicazione ottenuta nel caso specifico è che le sezioni corrispondenti a 20.000 ore sembrano più "invecchiate" di quelle a 35.000. Ulteriori indagini potranno meglio precisare le condizioni per la validità di una correlazione, per cui sono necessari altri confronti con campioni eserciti per tempi diversi. Tecniche di questo tipo sembrano applicabili e quindi essere di complemento a quelle attualmente in uso presso Nuovo Pignone per la determinazione dell'invecchiamento effettivo del materiale e della vita residua del componente.

Parallelamente un notevole apporto deriverà dall'analisi quantitativa delle immagini: è evidente che per questa via informazioni complete e dettagliate relative al parametro  $d$  sono ottenute immediatamente, ma l'analisi potrebbe estendersi (grazie all'intervento di elaborazioni accessorie) a particolari morfologici del tipo qui schematizzato con i parametri  $b$  ed  $i$ .

## BIBLIOGRAFIA

1. Footner P.K., Richards B.P. "Long-term Growth of Superalloy Gamma Prime Particles". Journal of Materials Science, 17, 1982, pp.2141-2153.
2. Giorni E., Innocenti M., Romanelli M., Giannozzi M. "Pale turbina a gas DS: comportamento in esercizio." Atti Congresso Microscopia Elettronica, Rimini, 1995.
3. Addabbo A. "Esperienze dell'ISPESL su 260 casi di applicazione della Circolare 15/92". Riv. Italiana della Saldatura, n.4, 1995, pp.415-423.
4. Sims C.T., Hagel W.C. "The Superalloys", John Wiley, New York, 1972.
5. Pratesi F., Giannozzi M., Innocenti M., Del Puglia A., Zonfrillo G. "Characterisation of Metallographical Damage in a Cobalt Superalloy", 3rd Int. Conf. on Life Assessment and Life Extension of Engineering Plant, Structures and Components, Cambridge, 1996.
6. Del Puglia A., Piovanelli P., Pratesi F. "Valutazione della vita residua di componenti meccanici sollecitati a creep e fatica". L.Lazzarino, E.Manfredi ed.: Meccanica dei materiali, ETS, Pisa, 1988, pp.285-316.
7. Canale G., Lanza M., Lanzone C., Lauro A. "Confronto tra calcolo e risultati sperimentali in alcuni casi di valutazione di vita consumata". Riv. Italiana della Saldatura, n.6, 1995, pp.635-643.