



## Confronto nel comportamento al *creep* di ceramici a base ittria e silice, da utilizzare come anime per il casting direzionale di superleghe

A. Brentari, M. Labanti, C. Mingazzini, S. Sangiorgi, M. Villa.

ENEA, sezione MATING - Ingegnerizzazione di componenti e processi, Centro di ricerca di Faenza, Via Ravennana 186, 48018 Faenza, Italy

---

**RIASSUNTO.** Si riportano i dati ottenuti confrontando il comportamento a *creep* di un'anima commerciale a base silice e materiali a base ittria potenzialmente applicabili per la produzione di anime per casting direzionali di superleghe. I risultati indicano che un sinterizzato di ittria tal quale ha già migliore resistenza a *creep* rispetto all'anima commerciale. L'introduzione di SiC come rinforzo, inoltre, permette di migliorare ulteriormente questo risultato.

**PAROLE CHIAVE.** Creep in compressione; Anime per casting DS superleghe; Ittria rinforzata con SiC.

---

### INTRODUZIONE

L' *investment casting* è una tecnica comunemente usata per produrre componenti metallici aventi geometria complessa, come le pale di turbina in superlega. Tali componenti per operare in ambienti oltre i 1000°C, devono essere protetti con rivestimenti ceramici ottenuti per plasma-spray (TBC) e raffreddati dall'interno, tramite un complesso sistema di canali di raffreddamento. Tale sistema di cavità interne viene ottenuto introducendo nello stampo di colata (guscio) un'anima ceramica lisciviabile, secondo il processo "a cera persa". Esistono diverse tecniche di casting che si differenziano per le condizioni in cui viene colato il metallo ed in cui si realizza la sua solidificazione. In particolare, nel casting equiassico (EQX) l'anima ed il guscio vengono preriscaldati a circa 800°C, quindi il metallo fuso viene colato e avviene immediatamente la solidificazione. Nel casting direzionale (DS), invece, il guscio contenente l'anima viene preriscaldato a una temperatura superiore a quella di fusione della superlega (generalmente tra 1400 e 1600°C) prima del colaggio del fuso. Quindi si induce una solidificazione graduale e la formazione di "dendriti" con piani cristallografici orientati secondo una direzione preferenziale. Questa particolare microstruttura permette di ottimizzare la resistenza a *creep* del materiale. Tra le tecniche di casting direzionale rientra anche il casting "single crystal" (SX), in questo caso si opera analogamente alla solidificazione direzionale ma inoltre vi è la presenza di un seme che comporta la selezione di un unico grano per la crescita della superlega.

Tra le proprietà termomeccaniche di maggiore interesse per i materiali candidati alla produzione di anime per il casting DS, si è deciso di studiare la resistenza a *creep* in compressione; infatti si tratta di uno dei parametri principali da valutare per assicurarsi che l'anima non subisca deformazioni durante il tempo di esposizione alla massima temperatura [1], generalmente compreso fra le 2 e le 4 ore intorno a 1475°C. Attualmente, anche per il casting DS, vengono impiegate, nella maggior parte dei casi, anime a base silice tuttavia, dalla ricerca brevettuale emerge come queste abbiano proprietà termomeccaniche non pienamente soddisfacenti per le superleghe a base Ni [2-6], mentre nei confronti di superleghe a base titanio (tipo Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V) e della lega NiTaC-13 il problema principale è rappresentato dall'inerzia chimica non sufficiente [7-9]. Tra i materiali alternativi più interessanti discussi in letteratura per questi tipi di casting ci sono quelli a base ittria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [10-15].

Obiettivo del presente lavoro è lo studio del comportamento a *creep* dell'ittria, sinterizzata a diverse temperature. Poiché i dati sono stati inizialmente largamente inferiori alle aspettative, si è studiata l'aggiunta di particelle ceramiche submicroniche non ossidiche come rinforzo. Tale aggiunta dovrebbe comportare un aumento del MOR, in conseguenza

---



del raffinamento della matrice e del meccanismo del *crack deflection*, e un miglioramento del *creep*, per l'opposizione allo scorrimento a bordo grano esercitata da parte delle particelle di natura chimica diversa. Tali meccanismi di rinforzo sono ampiamente discussi in letteratura nel caso del rinforzo dell'allumina con SiC [16-19]. In letteratura si trova discussa l'addizione di SiC sia nano che submicronico, ma i dati sperimentali supportano la scelta del secondo ai fini di una maggiore resistenza a *creep* [20-22]. La corrispondente letteratura nel caso dell'ittria addizionata con SiC è decisamente carente. Si sono reperiti lavori di un solo gruppo [23-25], che ha indagato e discusso solamente le proprietà a freddo di un materiale additivato con SiC (nano o sub-micro) e parzialmente ossidato. L'aumento nella *strength* sarebbe imputabile non tanto alla presenza residua del SiC, quanto alla sua parziale ossidazione e alla conseguente formazione di  $Y_2SiO_5$ .

## PARTE SPERIMENTALE

### Preparazione materiale

Si è utilizzata una polvere di ittria commerciale, purezza inorganica 99.99%, granulometria minore uguale a 10 micron, priva di additivi organici e non ottimizzata per la pressatura. La tecnica scelta per granulare e addizionare gli additivi organici di pressatura (legante e lubrificante interno), nonché il particolato di rinforzo, è stata, per questioni di praticità, il *freeze dry*, effettuato dopo 24 ore di macinazione in giragiere. Innanzitutto sono quindi state ottimizzate le sospensioni acquose di sola ittria e di ittria contenente il 5% in volume di SiC UF15 della Starck ( $d_{50}=0.55\mu m$ ; BET 14-16m<sup>2</sup>/g). Le polveri granulate sono quindi state formate mediante pressatura uniassiale (diametro 6.8mm) e successiva pressatura isostatica a 1500 bar, al fine di ottenere campioni cilindrici da sottoporre alle prove di compressione e *creep*. I provini sono stati realizzati mantenendo un rapporto altezza/diametro maggiore di 2.6. La sinterizzazione è stata condotta in vuoto, in un forno con elementi scaldanti in W, a due diverse temperature: 1475°C e 1700°C. Dei materiali prodotti, sinterizzati a 1700°C per due ore, sono stati determinati alcuni parametri fisici. In Tab. 1 si riportano l'assorbimento d'acqua (AA%), la densità geometrica (BD) e la porosità aperta (Pa%), calcolati secondo la norma Norme UNI ISO 10545-3 [26] e ASTM C 373 [27].

Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiC (UF15) 5%vol		
AA (%)	BD (g/cm <sup>3</sup> )	Pa (%)	AA (%)	BD (g/cm <sup>3</sup> )	Pa (%)
3,4	4,26	15	3,8	4,12	16

Tabella 1: Parametri fisici ottenuti sui campioni di Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiC sinterizzati 2h a 1700°C.

Come materiale di riferimento per le prove di *creep* si è preso in considerazione quello ricavato meccanicamente da un tipo di anima commerciale a base silice PS820 della Avignon Ceramic, di cui sono riportate in Tab. 2 alcune proprietà fisiche e termomeccaniche, così come le riporta il fornitore.

Composizione (%w/w)	20% ZrSiO <sub>4</sub> ; 80% SiO <sub>2</sub>
Porosità:	29 %
Assorbimento d'acqua:	17 %
Densità	1,71 g/cm <sup>3</sup>
Espansione Termica (CTE)	0,20 %@ 1000°C; 0,25 %@ 1530°C
Modulo di rottura (fless. a 3 punti)	
@ RT:	12 MPa (1100 psi) *
@ 1200 °C:	* x 3 with impregnation resin 19 MPa (2800 psi)
@ 1500 °C:	12 MPa (1800 psi)
Lisciviabilità	Easy in hot caustic solution

Tabella 2: Proprietà fisiche e termomeccaniche dell'anima commerciale S820 - Avignon Ceramic.

### Esecuzione di prove preliminari volte a valutare la resistenza a *creep*

Analisi termogravimetriche (che verranno discusse in pubblicazioni successive) hanno mostrato l'impossibilità, per quanto riguarda il materiale rinforzato, di sinterizzare e svolgere le prove di compressione in aria in quanto, in queste condizioni, a partire da circa 900°C, avrebbe luogo una parziale ossidazione del SiC e quindi l'effetto della sua aggiunta non potrebbe essere verificato. Questo certamente rappresenta un piccolo limite alla potenziale applicazione del nuovo materiale al



processo di casting, ma comunque l'operazione di casting non potrebbe che essere effettuata in ambiente inerte, laddove un rinforzo di SiC potrebbe efficacemente esplicare la sua azione. Inizialmente, non essendo possibile effettuare prove di *creep* in ambiente inerte, si è cercato di stimare la diversa resistenza a *creep* misurando la differenza di deformazione di un provino in ittria (rinforzata e non), applicandovi sopra un carico e portandolo ad alta temperatura. A tale scopo è stato progettato il dispositivo illustrato in Fig. 1. Il provino cilindrico è stato posizionato verticalmente tra due dischi in molibdeno; sopra al disco superiore vengono quindi collocati dei pesi (in W) la cui perpendicolarità rispetto al campione è garantita da una guida in grafite. Il dispositivo montato è stato quindi collocato in un forno in grafite, in atmosfera di argon e sottoposto ad un ciclo termico che prevedeva una rampa di riscaldamento di 300°C/h, una stasi a 1475°C e quindi raffreddamento (a circa 350°C/h).

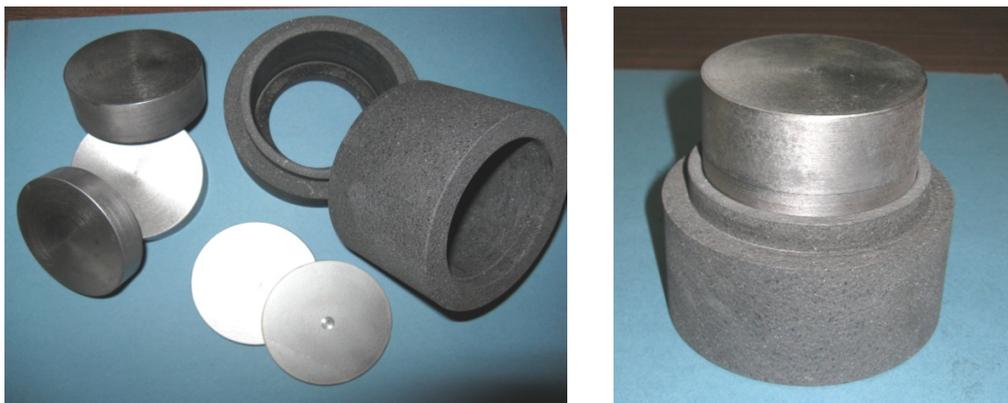


Figura 1: A sinistra: componenti realizzati per l'esecuzione delle prove preliminari (guida in grafite, pesi in W, dischi in Mo tra cui posizionare il campione). A destra: dispositivo montato.

In questa maniera sono state svolte due prove distinte sia sull'ittria che sull'ittria contenente il 5%vol. SiC (entrambi sinterizzati a 1700°C per due ore in alto vuoto). La prima (PROVA 1) è stata condotta imprimendo al provino una sollecitazione pari a 2 MPa e mantenendo la stasi per 1 ora. In una seconda prova (PROVA 2) si sono realizzate condizioni più spinte per evidenziare il diverso comportamento dei due materiali: si è quindi fornita una sollecitazione di 3.5 MPa e la stasi a 1475°C è stata mantenuta per 3 ore. Ciò che viene determinato è la variazione relativa dell'altezza del provino, espressa in percentuale. La differenza di altezza tra prima e dopo la prova può essere ragionevolmente imputata al solo effetto del *creep* che si verifica durante la stasi visto che le deformazioni in riscaldamento e raffreddamento sono reversibili (o trascurabili). I risultati ottenuti sono riportati in Tab. 3. Questa prova, quindi, ha dimostrato l'effetto positivo sulla resistenza al *creep* dell'aggiunta di SiC e ha incoraggiato a modificare la strumentazione di prova a disposizione per effettuare prove di *creep* in ambiente inerte.

CAMPIONE	$\Delta h$ (%) PROVA 1	$\Delta h$ (%) PROVA 2
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.53	2.31
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5%vol SiC UF15	0.00	0.07

Tabella 3: Risultati delle prove preliminari volte alla valutazione della resistenza al creep.

#### *Esecuzione delle prove di creep in ambiente inerte: Descrizione della prova*

Seguendo la letteratura scientifica di riferimento, si è realizzata una prova di *creep* a compressione su campioni cilindrici per analizzare il comportamento ipotetico del materiale costituente le anime durante la fase isoterma del casting DS. Per l'esecuzione della prova sono stati utilizzati un forno tubolare Instron in grado di raggiungere la temperatura di 1500°C in aria, una macchina MTS, con cella di carico di 5kN e opportunamente attrezzata con supporti in Allumina e SiC compatibili con le temperature operative. Uno dei punti qualificanti della presente comunicazione è il fatto che si è riusciti a modificare l'apparecchiatura a disposizione per permettere l'effettuazione di prove anche in atmosfera inerte. Tale risultato è stato ottenuto predisponendo la camera per poter operare in flusso di gas inerte, come verrà altrove discusso in dettaglio. Questa fase ha richiesto la realizzazione di componenti ceramici in SiC e tempi di messa a punto non banali, durante i quali il *creep* è stato stimato con il dispositivo già mostrato in Fig. 1.

In definitiva mediante l'attrezzatura illustrata in Fig. 2 è ora possibile, anche in atmosfera inerte, sottoporre a compressione i provini fino a 1500°C, controllando temperatura e sollecitazione nel tempo. Per la verifica che le prove

avvenissero effettivamente in atmosfera inerte, è stato sistematicamente inserito, assieme ai campioni, un elemento in carta di grafite all'interno della camera di prova. L'integrità di questo elemento a fine prova costituisce un indice di livelli residui di ossigeno sufficientemente bassi.

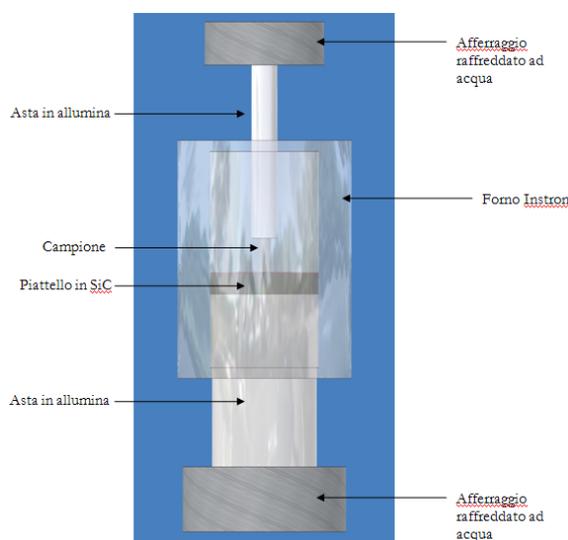


Figura 2: Sistema di prova

Come dimensione nominale dei campioni si è scelto un diametro di 5.5 mm ed un rapporto altezza/diametro di circa 2.6 per essere certi che, durante la prova, le forze tangenziali tra il campione ed i punti di applicazione del carico su di esso fossero sufficientemente inferiori al carico assiale applicato. Si è cercato inoltre di tenere, per i provini, una tolleranza geometrica di parallelismo e di perpendicolarità entro 0,02 mm per evitarne l'incurvatura e quindi interpretazioni sbagliate circa la loro deformabilità.

#### *Esecuzione delle prove di creep in ambiente inerte: Procedura di prova*

Il sistema utilizzato per condurre le prove è raffigurato in Fig. 2. Mediante un pistone pneumatico ed una cella di carico, si impone via software (TestStar II) una sollecitazione costante al campione al variare delle condizioni al contorno (temperatura, dilatazione del sistema, ecc.): la prova viene condotta in controllo di carico, al variare della sollecitazione esercitata il pistone viene controllato in retroazione mediante LVDT in modo da riportare al valore desiderato il carico applicato. L'assemblaggio di prova viene portato in temperatura mediante un forno Instron (Modello MDS 666C). Gli afferraggi sono raffreddati ad acqua in modo da isolare termicamente il pistone e la cella di carico. Mediante un trasduttore LVDT viene misurata in continuo la variazione dimensionale in direzione assiale del campione dovuta alle dilatazioni termiche e alla sollecitazione imposta al provino. I campioni vengono allineati assialmente al sistema di applicazione del carico: superiormente vi è un asta in allumina, inferiormente un piattello in SiC, appoggiato su di un tubo in allumina su cui agisce il pistone della macchina. La prova è avviata applicando un gradiente di temperatura di 5°C/min fino a raggiungere la temperatura di test, in questa fase i campioni vengono sottoposti ad una tensione costante di 1 MPa, in modo da evitare spostamenti accidentali e monitorare in modo continuo la variazione di corsa del pistone della macchina. Segue una seconda fase di 3 ore, isoterma, in cui la tensione viene portata al valore desiderato a cui effettuare la prova di *creep* effettiva. Infine si esegue un raffreddamento a 15°C/min, mantenendo la tensione precedentemente applicata, fino a temperatura ambiente. La sollecitazione e i gradienti di temperatura utilizzati per le prove analizzate in questo articolo sono riportati in Fig. 3.

L'andamento della corsa del pistone della macchina MTS, il carico applicato ed il tempo vengono registrati in modo continuo dall'inizio della fase di riscaldamento alla fine della fase di raffreddamento. Analizzando questi dati si ricavano l'andamento della deformazione di tutto il sistema durante la prova ed il *creep* apparente ( $d\epsilon/dt$ ) del campione durante la fase isoterma; si utilizza la dicitura "*creep* apparente" in quanto la misura ricavata non è eseguita direttamente sul campione ma viene calcolata indirettamente dalla corsa rilevata dall'LVDT. Successivamente verranno esposti i risultati della prova di *creep* a compressione relativi al materiale commerciale S820, all' $Y_2O_3$  sinterizzata a 1700°C ed all' $Y_2O_3$  rinforzata con SiC UF15 sinterizzata a 1700°C, per queste ultime due tipologie di materiale si è deciso di utilizzare la temperatura di



sinterizzazione di 1700°C in seguito ad una prima prova condotta sull'ittria sinterizzata a 1475°C che aveva mostrato prestazioni, in termini di resistenza a creep, non sufficienti (22% di deformazione).

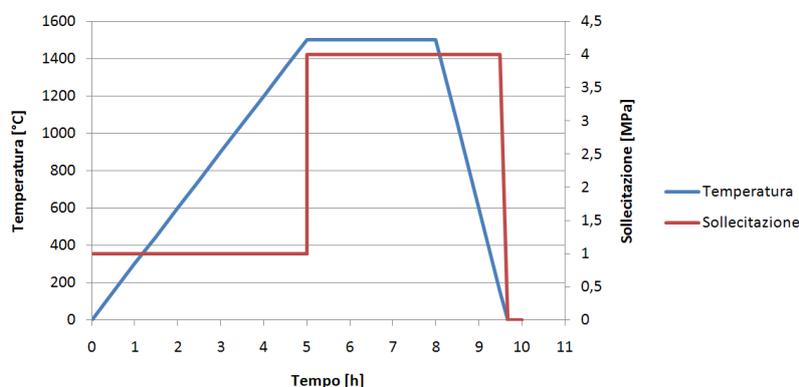


Figura 3: Esempio di curva temperatura - tempo e sollecitazione - tempo.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

La deformazione subita dai campioni durante la prova di *creep* è stata ricavata dalla misura effettuata dall'LVDT durante la fase isoterma di 3 ore, avendo sottratto il risultato di un "bianco strumentale". Nella figura 4 è riportato l'andamento della corsa del pistone normalizzata rispetto al valore misurato ad inizio prova in funzione della temperatura, nella figura 5 è riportato il valore di *creep* apparente % per ciascun campione.

Dalla Fig. 4 si può vedere la deformazione dei vari campioni e dell'intero sistema di prova durante la fase di riscaldamento fino alla temperatura di 1475°C; ipoteticamente l'unica condizione a variare è il coefficiente di dilatazione termica dei campioni (a meno di una piccola deformazione dovuta alla sollecitazione applicata di 1MPa), si deduce quindi che il coefficiente di espansione termica per  $Y_2O_3$  è maggiore di  $Y_2O_3$  rinforzata con SiCUF15 e dell'anima commerciale S820.

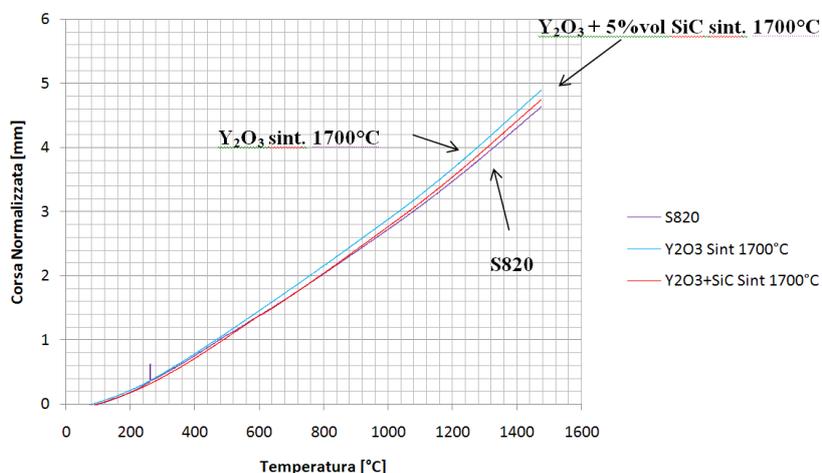


Figura 4: Corsa Normalizzata in funzione della temperatura, sollecitazione di 4MPa.

Dalla Fig. 5 si può vedere come l' $Y_2O_3$  sinterizzata a 1700°C abbia una resistenza a *creep* molto migliore rispetto l'anima commerciale; l' $Y_2O_3$  rinforzata con SiC UF15 migliora ulteriormente la resistenza a *creep* (di circa il 50% rispetto la sola  $Y_2O_3$ ). Risulta pertanto ragionevole studiare temperature di sinterizzazione inferiori, ovvero comprese fra 1475°C (temperatura per la quale si è verificata una resistenza a *creep* sulla sola ittria insufficiente) e 1700°C. Verranno inoltre testate sinterizzazioni in forni di grafite e in atmosfera inerte, in vista di una possibile applicazione industriale.

Per ciascuna prova si distinguono bene la fase di *creep* primario da quella di *creep* secondario, in prima approssimazione si può affermare che il passaggio avviene a circa 10 minuti dall'inizio dell'isoterma per tutti i tipi di materiale presi in considerazione.

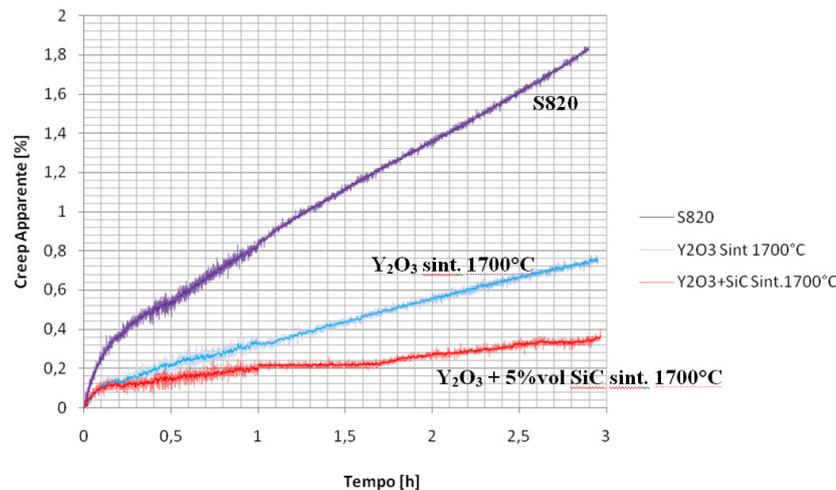


Figura 5: Curva di Creep Apparente % in funzione del tempo, sollecitazione di 4MPa.

## CONCLUSIONI

Si sono registrati e discussi dati di comportamento a *creep* di confronto per il materiale costituente un'anima commerciale a base silice e materiali a base ittria potenzialmente applicabili per la produzione di anime per casting direzionali di superleghe. Si sono registrati dapprima dati preliminari utilizzando un forno di grafite. Poi, mediante la realizzazione di componenti ceramici e l'applicazione di un flusso di gas inerte, si è riusciti a modificare il sistema di prova a disposizione per registrare la curva di *creep* vera a propria anche in ambiente inerte. I risultati indicano che un sinterizzato di ittria tal quale ha già migliore resistenza a *creep* rispetto all'anima commerciale, inoltre l'introduzione di SiC come rinforzo permette di migliorare questi risultati, aumentando il potenziale interesse del materiale per l'applicazione specifica.

## RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è stato effettuato all'interno del progetto di ricerca MITGEA-FIRB (*'MITGEA-Materiali Innovativi per Turbine a Gas ad elevatissima Efficienza e a basso impatto Ambientale'*) cofinanziato dal MIUR. Si ringrazia la ditta EMA, Europea Microfusioni Aerospaziali SpA di Morra De Sanctis, per la fornitura delle anime commerciali, e in particolare il dott. Michele Di Foggia per le insostituibili discussioni circa le problematiche industriali e tecnologiche legate all'effettuazione del processo di casting delle superleghe a base nichel.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Wereszczak, K. Breder, M. K. Ferber, T. P. Kirkland, E. A. Payzant, C. J. Rawn, E. Krug, C. L. Larocco, R. A. Pietras, M. Karakus, *Journal Of Materials Science*, 37 (2002) 4235.
- [2] Gregory R. Frank et al., US 4837187, Alumina-based core containing yttria, 06/06/1989.
- [3] John G. Miller et al., US 4093017, Cores for investment casting process, 06/06/1978.
- [4] Ted A. Loxley et al., US 5053359, Cristobalite reinforcement of high silica glass, 01/10/1991.
- [5] Micheal J. Jago et al., US 5505250, Investment casting, 09/04/1996.
- [6] F.J. Klug et al., US 4108672, Alumina core for casting Ds materials, 22/08/1978.
- [7] Roy C. Feagin et al., US 5630465, Ceramic shell molds and cores for casting of reactive metals, 20/05/1997.
- [8] Roy C. Feagin et al., US 5712435, Ceramic cores for casting of reactive metals, 27/01/1998.
- [9] Roy C. Feagin et al., US 5738819, Method for making ceramic shell molds and cores, 14/04/1998.
- [10] David W. Richerson et al., US 4040845, Ceramic composition and crucibles and molds formed therefrom, 09/08/1977.
- [11] Roy C. Feagin et al., US 5630465, Ceramic shell molds and cores for casting of reactive metals, 20/05/1997.



- [12] James T. Beals et al., US 6913064B2, “Refractory metal core”, 05/07/2005.
- [13] Marcus B. Borom et al., US 4134777, “Method of rapid removal of cores made of  $Y_2O_3$  from directionally solidified eutectic and superalloy materials”, 16/01/1979.
- [14] S. F. Bancheri et al., US 2007/0181278A1, “Method of removal of cores from niobium-based part”, 09/08/2007.
- [15] Thomas J. Thornton et al., US 5679270, “Method for removing ceramic material from castings using caustic medium with oxygen getter”, 21/10/1997.
- [16] K. Niihara, *J. Ceram. Soc. Japan*, 99 (1991) 945.
- [17] P. Descamps, D. O'Sullivan, M. Poorteman, J. C. Descamps, A. Leriche, F. Cambier, *J. of the European Ceramic Society*, 19 (1999) 2475.
- [18] D. Sciti, J. Vicens, A. Bellosi, *J. of Materials Science*, 37 (2002) 3747.
- [19] Y. K. Jeong, K. Niihara, *Nanostructure Materials*, 9 (1997) 193.
- [20] H. K. Schmid, M. Aslan, S. Assmann, R. NaI, *Key Engineering Materials*, 132-136 (1997) 1002.
- [21] H. K. Schmid, M. Aslan, S. Assmann, R. NaI, H. Schmidt, *J. of the European Ceramic Society*, 18 (1998) 39.
- [22] P. Descamps, D. O'Sullivan, M. Poorteman, J. C. Descamps, A. Leriche, F. Cambier, *J. of the European Ceramic Society*, 19 (1999) 2475.
- [23] M. Yoshimura, K. Niihara, US 5459111, “Composite ceramics sintered body”, 17/10/1995.
- [24] Masashi Yoshimura, Tatsuki Ohji, Mutsuo Sando, Yong-Ho Choa, Tohru Sekino, Koichi Niihara, *Materials Letters*, 35 (1998) 139.
- [25] Masashi Yoshimura, Hirate-cho, Kita-ku, Tatsuki Ohji, Hirate-cho, Kita-ku, Koichi Niihara, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (3) (1997) 797–799.
- [26] UNI ISO 10545-3, Determination of water absorption apparent porosity, apparent relative density and bulk density, (1993).
- [27] ASTM C 373 – 94, Water absorption, bulk density, apparent porosity and apparent specific gravity of fired whiteware products, American Society for testing and Materials, (1994).