

Studio sulla formazione di grani spuri durante la solidificazione direzionale di componenti in superlega base Nichel

M. R. Ridolfi, O. Tassa, G. De Rosa

Pale rotanti e statoriche di turbogas in superlega base Nichel sono largamente utilizzate nei settori aeronautico e power generation, per la loro elevata resistenza meccanica alle alte temperature. In particolare i componenti prodotti con struttura del grano monocristallina risultano avere una maggiore stabilità alle elevate temperature, legate essenzialmente alla totale eliminazione di bordi grano. In componenti dalla geometria particolarmente complessa, possono nucleare grani spuri, "stray grain", in concomitanza del grano primario, che rappresentano una importante causa di scarto nella produzione dei suddetti componenti, in special modo quando l'orientazione rispetto al grano primario ha un'elevata divergenza. Le interfacce tra angolo primario e grano spurio risultano estremamente fragili a causa della elevata segregazione e della mancanza di elementi rafforzanti il bordo del grano. È di fondamentale importanza analizzare i meccanismi fisici di formazione di tali grani spuri per capire quali fattori, termo-fisici e geometrici, ne influenzano la formazione, al fine di trovare possibili soluzioni in grado di ridurre l'insorgenza. In questo lavoro sono state utilizzate le teorie della crescita dendritica e della nucleazione eterogenea dei grani, per modellare la formazione dei grani spuri durante il processo di solidificazione direzionale delle superleghe base Ni. Lo studio consente di ricavare il ruolo svolto dai seguenti fattori: (i) geometrico: l'angolo formato dalle dendriti del grano primario con la direzione di estrazione, responsabile della formazione di zone dove il sottoraffreddamento del grano spurio è inferiore al sottoraffreddamento della punta della dendrite colonnare; (ii) la bagnabilità della superficie dei substrati nucleanti, da cui dipende il sottoraffreddamento legato alla nucleazione del grano spurio; (iii) processo e lega: gradiente termico davanti al fronte di solidificazione e composizione della lega influenzano il sottoraffreddamento in corrispondenza della punta delle dendriti, la convessità della superficie isoterma alla temperatura di liquidus, vicino alle pareti del guscio, influenza notevolmente il sottoraffreddamento davanti alle dendriti secondarie, aumentando il rischio di formazione di stray grain.

PAROLE CHIAVE: SUPERLEGHE BASE NICHEL - STRUTTURA DEL GRANO MONOCRISTALLINA - GRANI SPURI - HAB

INTRODUZIONE

Le superleghe a base Nichel monocristalline (SX: Single crystal) sono utilizzate per la fabbricazione di componenti critici quali palette di turbine terrestri ed aeronautiche, sottoposte a temperature alte ed agenti corrosivi. In questi componenti è molto difficile mantenere lo stato perfettamente monocristallino a causa della nucleazione di grani cosiddetti spuri, che si formano dal liquido sottoraffreddato antistante il fronte di dendriti colonnari del grano primario. Questi nuclei, inizialmente privi di direzioni preferenziali di crescita, risentono ben presto della direzionalità del gradiente termico e tendono dunque a svilupparsi nella direzione di crescita del grano primario. Le superleghe a base nichel sono caratterizzate da anisotropia dell'energia interfacciale solido-liquido a simmetria cubica. Questo significa che da un nucleo inizialmente sferico partono delle ramificazioni primarie dirette lungo tre direzioni. Se una di queste direzioni coincide con la direzione di crescita delle dendriti del grano primario, il nucleo riesce a crescere parallelamente a questo, diventando uno 'stray grain' [1-4]. Riferendosi ora alle due direzioni di crescita orto-

gonali a quella di crescita del grano primario, quando è sufficientemente alto l'angolo formato tra due assi analoghi, del grano spurio e di quello principale, il bordo grano risulta particolarmente critico a causa dell'elevata presenza di elementi segreganti altamente in-

**Maria Rita Ridolfi,
Oriana Tassa and Giovanni De Rosa**
Centro Sviluppo Materiali S.p.A. Rome, Italy

fragilenti. Infatti, all'aumentare di questo angolo, aumenta l'energia libera di formazione dell'interfaccia tra i due grani e diminuisce di conseguenza la temperatura a cui la solidificazione finisce, mentre la concentrazione locale di soluti aumenta. Tali bordi grano sono noti come HAB (High Angle Boundary) [4]. La presenza di HAB in un componente è causa di scarto.

Lo scopo di questo lavoro è il discernere la trattazione fisica del fenomeno di formazione di grani spuri [5-7], che permetta di inquadrare la dipendenza del fenomeno dai vari parametri coinvolti, di natura fisica o geometrica. La trattazione fisica di questo fenomeno è utile per: derivare le linee guida per evitare la formazione degli HAB, delineare una strategia precisa per eventuali modellizzazioni più sofisticate del fenomeno.

DESCRIZIONE DEL FENOMENO FISICO

La solidificazione direzionale di un monocristallo è ottenuta facendo muovere il guscio refrattario del componente, contenente lega liquida surriscaldata, dalla camera alta sovrastante, nella camera fredda sottostante, a velocità controllata. Le due camere sono separate da una parete coibente. La generazione del monocristallo (fig. 1) è garantita dalla presenza del selettore, che permette il passaggio dallo starter block al componente di uno solo dei tanti grani colonnari formati nel primo, in particolare del grano avente orientazione di crescita il più possibile vicina alla direzione di estrazione del componente.

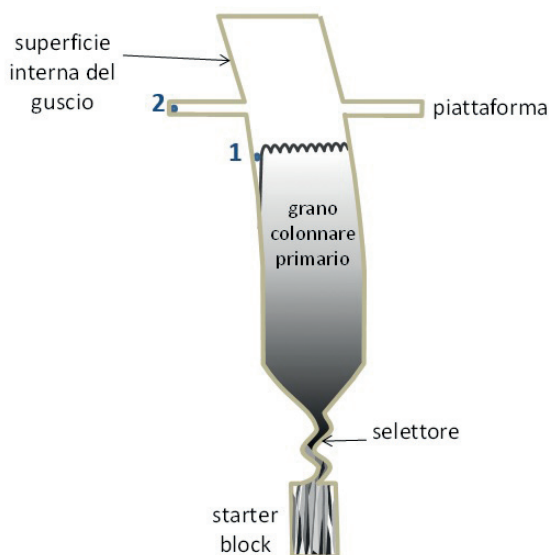


Fig. 1 - Schema del processo di solidificazione direzionale di un monocristallo all'interno di un guscio refrattario e della formazione di grani spuri. Nel punto 1 il grano spurio si forma per l'alto sottoraffreddamento presente davanti alle ramificazioni secondarie delle dendriti; nel punto 2 perché localmente la temperatura scende rapidamente mentre tutt'intorno c'è ancora liquido
Sketch of a single crystal directional solidification process inside a refractory shell and of spurious grains formation. In point 1, the spurious grain forms because of the high undercooling present ahead the columnar dendrite side branches; in point 2, because of the local isolated rapid temperature drop in the supercooled liquid.

Durante la crescita direzionale del monocristallo è possibile la nucleazione eterogenea nel liquido sottoraffreddato antistante il fronte di solidificazione. In particolare ciò avviene in due circostanze: quando si formano zone in cui il sottoraffreddamento del liquido è molto alto, ovvero zone in cui il grano cresce mediante le dendriti secondarie, come nel punto 1 di fig. 1; quando si formano zone in cui il raffreddamento è rapido, separate dal fronte del monocristallo che avanza, come nel punto 2 di fig. 1 [1-5]. Per descrivere la formazione di grani spuri, ci si riferisce alla teoria di Hunt [8], relativa alla transizione della microstruttura di solidificazione da morfologia colonnare ad equiassica. Per introdurre tale teoria si fa riferimento allo schema di fig. 2.

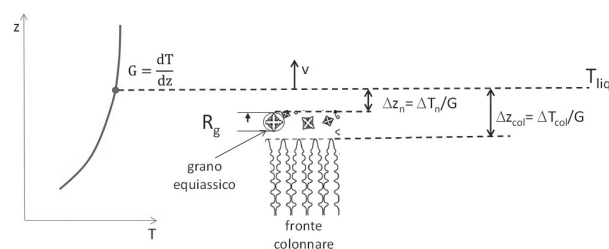


Fig. 2 - Schema della crescita del fronte colonnare e della nucleazione di grani equiassici, utilizzato per spiegare la teoria della transizione da regime colonnare ad equiassico (teoria di Hunt)
Sketch of columnar front growth and equiaxed grain nucleation, used to explain the columnar to equiaxed transition theory (Hunt's theory).

Il fronte colonnare procede alla velocità v , con cui si sposta l'isoterma di liquidus e le punte delle sue dendriti si trovano ad una temperatura inferiore a quella di liquidus a causa del sottoraffreddamento colonnare. Essendo G il gradiente termico davanti alla punta delle dendriti, la distanza tra le punte di queste e l'isoterma di liquidus è pari a $\Delta z_{col} = \Delta T_{col}/G$. Nel liquido frapposto tra il fronte colonnare e l'isoterma di liquidus è possibile la nucleazione eterogenea se il sottoraffreddamento che la caratterizza, ΔT_{nr} , è inferiore al sottoraffreddamento colonnare.

La teoria di Hunt[8] si fonda sull'esprimere la legge di crescita del raggio del grano equiassico, in funzione dei sottoraffreddamenti colonnare ed equiassico, semplificando la superficie del grano a sferica. La seguente eq. 1 è ottenuta [7, 8] a partire dall'integrale nel tempo della velocità di crescita del raggio del grano, tra l'istante in cui esso si forma e l'istante in cui il fronte colonnare lo raggiunge. L'espressione utilizzata nell'eq. 1 recepisce la modifica apportata da Gäumann et. al.[6] dell'esponente che appare nella legge di variazione del sottoraffreddamento con la velocità di crescita. Tale esponente è stato qui ricalcolato in base alle proprietà termo-fisiche della lega oggetto di questo studio. In tale espressione compare la velocità di raffreddamento locale, come derivata nel tempo della temperatura (T).

$$R_g = \frac{A}{3T} (\Delta T_{col}^{4.25} - \Delta T_n^{4.25}) \quad (1)$$

Introdotta la frazione di grani equiassici come:

$$f_{eq} = N_0 \frac{4}{3} \pi R_g^3 \quad (2)$$

con N_0 pari al numero di siti di nucleazione eterogenea presenti nel liquido.

Si assume che la transizione inizia quando i grani equiassici occupano una frazione tale del volume di liquido sottoraffreddato, da non contrastare l'avanzamento delle dendriti colonnari. Questa frazione è stata posta arbitrariamente pari a $f_{eq} = 0.0066$ [6-8]. La crescita diviene completamente equiassica per: 0.49, valore per il quale i grani equiassici arrivano a toccarsi impedendo totalmente il proseguimento della crescita colonnare [6-8].

Il trasferimento di questa teoria al fenomeno di formazione di grani spuri, presume che l'evento di formazione anche di un solo grano spurio sia determinato dal raggiungimento del valore di soglia della frazione di grani equiassici, espressa dall'eq. 2, pari al valore 0.0066.

In questo lavoro è stata rivista questa condizione, per renderla più congruente al diverso fenomeno trattato. Inoltre è stata presa in considerazione la variabilità del sottoraffreddamento della nucleazione eterogenea, ΔT_n , con la velocità di raffreddamento, anziché assumere un valore costante.

Per quanto concerne la prima variazione citata, l'assunto è che il grano spurio, qualora favorevolmente orientato, riesca a trasformarsi in uno stray grain quando la dimensione che ha raggiunto, quando viene investito dal fronte colonnare, sia tale da permettere la formazione di un grano di dimensioni minime nella sua sezione ortogonale alla crescita. Queste dimensioni sono state commisurate alla dimensione tipica della microstruttura in quel punto. La condizione posta è che il grano spurio risulta critico quando il suo raggio, quando viene investito dal fronte colonnare, è pari alla spaziatura dendritica primaria (PDAS) nel punto in cui si forma. In questo modo, la condizione di formazione di grani spuri viene a variare man mano che i parametri di solidificazione cambiano, perché con essi varia la dimensione della microstruttura.

L'introduzione di questo criterio porta ad una sensibile differenza del diagramma di selezione della microstruttura, rispetto all'originale criterio di Hunt. Il diagramma mostrato nella fig. 3 è la tipica mappa di selezione della microstruttura, qui riprodotta per una lega commerciale a base nichel, seguendo tre tipi di assunzione e riportando solo la curva che compete all'insorgere della formazione di grani equiassici. La mappa di selezione della microstruttura è un diagramma avente sull'ascissa il gradiente alla punta delle dendriti colonnari e sull'ordinata la velocità di crescita di queste; la curva tracciata su di esso divide

il piano in due aree, quella di crescita puramente colonnare e quella di formazione di grani equiassici. Le tre curve riportate in fig. 3, sono state calcolate: 1) in base al criterio di Hunt originale (con la variazione dell'esponente cui accennato sopra), 2) variando ΔT_n con la velocità di raffreddamento, 3) aggiungendo alla precedente, la modifica sulla condizione di apparizione dei grani spuri, da condizione imposta sulla frazione di grani equiassici, a condizione imposta sulla dimensione di essi.

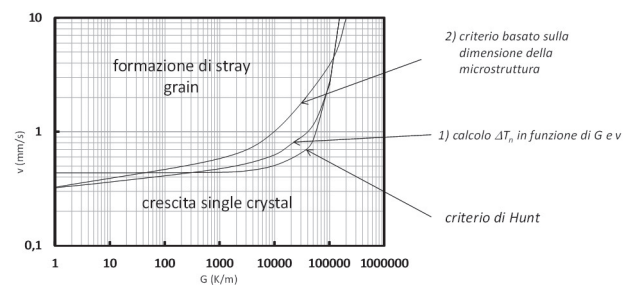


Fig. 3 - Mappa della selezione della microstruttura per una lega a base nichel commerciale. Le tre curve sono ottenute con le diverse assunzioni dettagliate nel testo

Microstructure selection map for a commercial Ni-base superalloy. The three curves are obtained for the different assumptions, detailed within the text.

DIPENDENZA DELLA FORMAZIONE DI STRAY GRAIN DALLA BAGNABILITÀ DEL SUBSTRATO

La curva che discrimina il campo di valori G, v , per cui si ha crescita colonnare del monocristallo, da quello di formazione di stray grain, è caratterizzata da un tratto iniziale a bassa pendenza ed uno finale che termina con asintoto. Il tratto iniziale è fortemente dipendente da ΔT_n e quindi dalle caratteristiche di bagnabilità dei substrati presenti, da parte della lega solida. Il tratto successivo, invece, caratterizzato da alti valori di gradiente, è pressoché indipendente da ΔT_n , dati gli elevati valori di ΔT_{col} . In condizioni di basso G , quali quelle che possono caratterizzare la crescita delle ramificazioni secondarie nel punto 2 di fig. 1, la bagnabilità dei substrati può dunque giocare un ruolo rilevante. Il parametro con cui tipicamente viene misurata la bagnabilità è l'angolo θ dello schema di fig. 4, raffigurante un substrato piano, su cui il nucleo di lega solida formatosi ha una geometria semplificata con una calotta sferica. Dall'angolo θ deriva il fattore $f(\theta)$, utilizzato nelle trattazioni relative al sottoraffreddamento per la nucleazione eterogenea. Tale fattore, espresso come:

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos(\theta)) (1 - \cos(\theta))^2}{4} \quad (3)$$

fornisce il rapporto tra i volumi della calotta sferica e della sfera di uguale raggio.

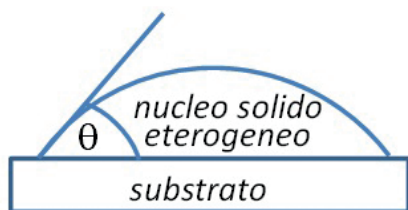


Fig. 4 - Schema di nucleazione eterogenea della lega solida su di un substrato
Heterogeneous nucleation scheme of solid alloy over a foreign substrate.

È interessante verificare come varia la velocità limite v_{lim} , di avanzamento del fronte colonnare, che determina la soglia per la formazione di stray grain, con il variare della bagnabilità dei substrati, rappresentata dal fattore $f(\theta)$. Questa dipendenza, mostrata nella fig. 5, risulta essere particolarmente forte, se si considera che per $5 < \theta < 14$ la velocità limite varia tra 0.019 e 66.8 mm/s per un gradiente di 1000 K/m. Ciò significa che, una lieve variazione delle caratteristiche superficiali dei substrati, può permettere di risolvere il problema degli stray grain.

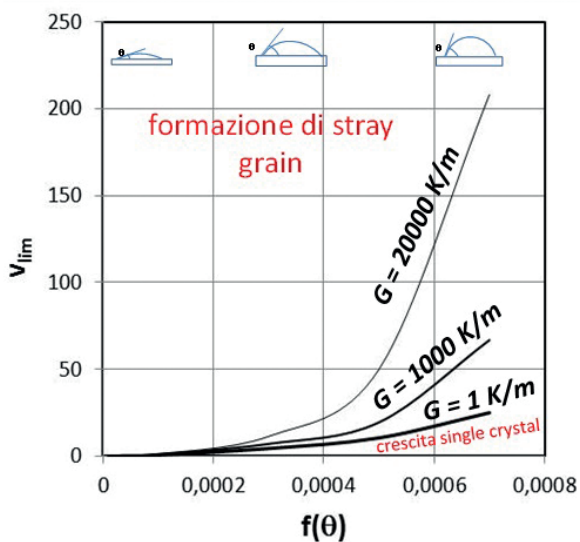


Fig. 5 - Andamento della velocità al di sopra della quale si formano stray grain, con il fattore $f(\theta)$ per vari valori di gradiente
Curves of limit velocity, above which stray grains form, vs. the $f(\theta)$ parameter, at different gradient levels.

DIPENDENZA DELLA FORMAZIONE DI STRAY GRAIN DALLA FORMA DELLE ISOTERME

Durante il processo di solidificazione direzionale, le superfici isoterme dovrebbero idealmente essere piane e ortogonali alla direzione di estrazione. In realtà ciò non accade per vari motivi;

essenzialmente perché le superfici del guscio non sono isolanti e quindi le isoterme tendono ad avere concavità rivolta verso l'alto. Inoltre, il raffreddamento operato dall'ambiente esterno non è uniforme, risentendo molto della variabilità dell'irraggiamento. Questi effetti portano le isoterme a non essere ortogonali alla direzione di estrazione. La deformazione dell'isoterma di liquidus rispetto alla forma piana incide molto sulla tendenza alla formazione degli stray grain nella posizione 2 di fig. 1. Un fattore importante è l'angolo β formato tra la tangente all'isoterma di liquidus e la parete, mostrato nella fig. 6.

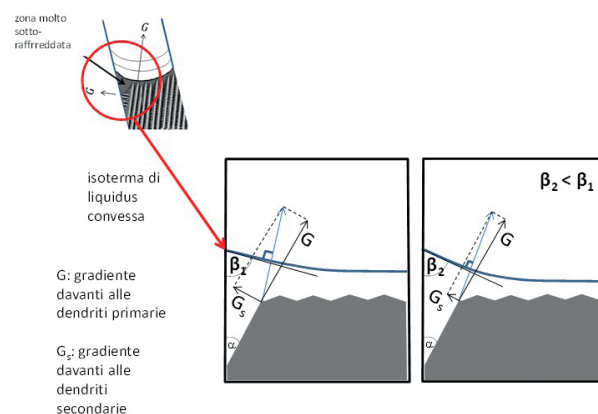


Fig. 6 - Schema che mostra come diminuisce il gradiente G_y davanti alle dendriti secondarie, al diminuire dell'angolo β
Sketch showing the decreasing trend of the thermal gradient G_y in front of the side branches, while decreasing the β angle.

per $\beta < 90^\circ$, il gradiente G_y , che guida la crescita delle dendriti secondarie, diminuisce con il diminuire di β , aumentando la tendenza alla formazione di stray grain. Questa tendenza viene spiegata seguendo lo spostamento del punto rappresentativo delle condizioni di crescita nel piano G , v . Facendo riferimento alla fig. 7, si possono considerare tre diverse condizioni di crescita, ognuna caratterizzata dalla sua coppia di valori G e v . La prima è quella del fronte delle dendriti primarie di un single crystal avente direzione di crescita coincidente con la direzione di estrazione, per la quale i parametri di avanzamento sono V_1 e G_1 con V_1 uguale alla velocità di estrazione v_e (fig. 7a). In un secondo caso si considera che le dendriti primarie formano un angolo α con la direzione di estrazione. In questo caso, è presente crescita dendritica secondaria nel liquido nel lato sinistro (fig. 7b). I parametri di solidificazione davanti al fronte secondario vengono ricavati con una semplice costruzione vettoriale e sono V_2 e G_2 , con $V_2 \gg V_1$, cioè della velocità di estrazione, e $G_2 \ll G_1$. La differenza tra queste due condizioni di crescita, rispetto alla tendenza alla formazione di stray grain, può essere letta nella mappa di selezione della microstruttura, come in fig. 8. Infine, la terza condizione è quella che si ha qualora l'isoterma di liquidus sia curva e quindi il gradiente risulti orientato rispetto alla direzione di estrazione dell'angolo β , come in fig. 7c. In questo caso, $V_3 = V_2$ mentre $G_3 < G_2$, come si può constata-

tare mediante le costruzioni vettoriali. Il corrispondente spostamento nella mappa della selezione della microstruttura è

riportato in fig. 8. E' chiaro che più α è basso e più è basso il valore di G_2 , più è basso β , più è basso il valore di G_3 .

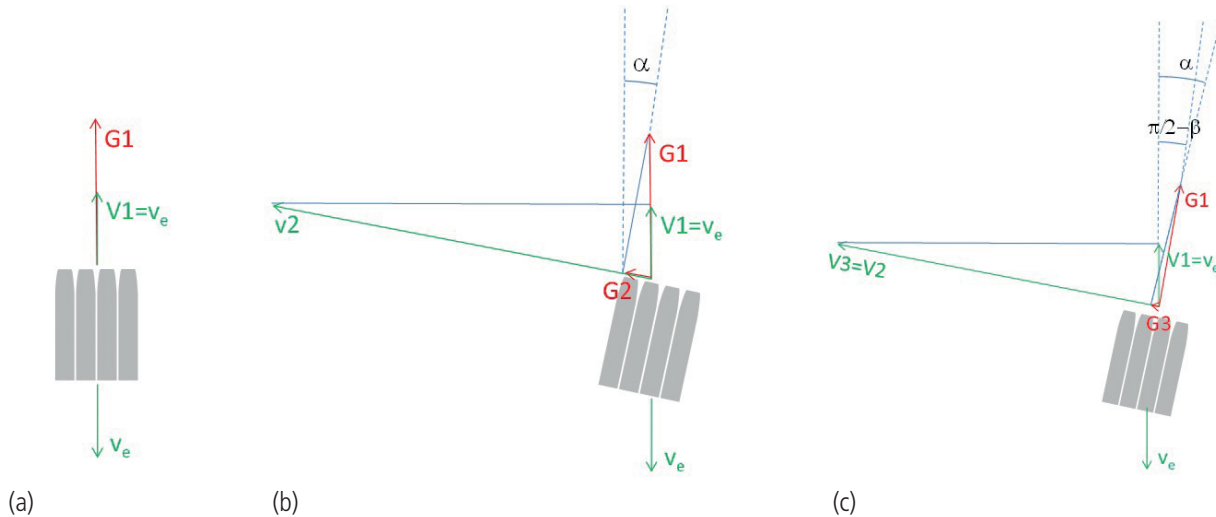


Fig. 7 - Costruzioni per ottenere i valori dei parametri di solidificazione davanti ai dendriti secondarie, in presenza di misorientazione delle dendriti primarie, rispetto alla direzione di estrazione, e di inclinazione dell'isoterma di liquidus, rispetto al piano ortogonale alla direzione di estrazione
Graphic construction returning the solidification parameters ahead the secondary dendrites, in case of tilted primary dendrites, with respect to the withdrawal direction, and of inclined liquidus surface, with respect to the plane perpendicular to the withdrawal direction.

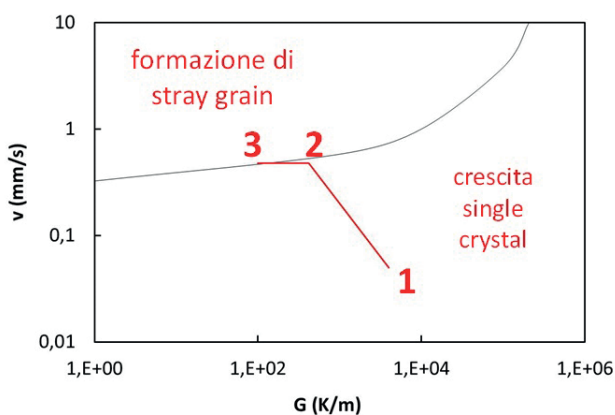


Fig. 8 - Rappresentazione delle condizioni di crescita della solidificazione per le dendriti primarie nella disposizione (a) della fig.7 (punto 1 nella mappa), e delle dendriti secondarie nelle disposizioni (b) e (c) (punti 2 e 3 nella mappa)
Graphic representation of growth conditions for primary dendrites as in the arrangement of fig. 7a (point 1 in the map), and for secondary dendrites as in the arrangements of Fig. 7b and 7c (points 2 and 3 in the map).

Conclusioni

Gli stray grains si formano durante la solidificazione direzionale a causa della nucleazione eterogenea davanti al fronte del single crystal in posizioni specifiche, vicino alle pareti, in presenza di elevato sottoraffreddamento.

La descrizione matematica del fenomeno è trattata mediante la teoria di Hunt, che descrive la transizione da crescita colonnare ad equiassica, modificata in questo contesto, per tenere conto della diversità tra formazione di un singolo stray grain e formazione di una frazione di grani equiassici tale da ostruire il proseguimento della crescita colonnare. Per mezzo di questa descrizione è possibile dedurre che i parametri che maggiormente influenzano il fenomeno sono: le caratteristiche di bagnabilità dei substrati estranei ed il gradiente termico vicino alle pareti.

BIBLIOGRAFIA

- 1] N. D'souza, P.A. Jennings, X.L. Yang, H.B. Dong, P.D. Lee, And M. Mclean, "Seeding of Single-Crystal Superalloys- Role of Constitutional Undercooling and Primary Dendrite Orientation on Stray-Grain Nucleation and Growth", Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 36b, October 2005, pp. 657-666.
- 2] H. Dai, "A Study of Solidification Structure Evolution during Investment Casting of Ni-based Superalloy for

- Aero-Engine Turbine Blades”, PhD thesis, University of Leicester, 2008.
- 3] J. Zhang, and R. F. Singer. “Effect of grain-boundary characteristics on castability of nickel-base superalloys.” *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 35a, March 2004, pp. 939-946.
- 4] T. Wang, “The Influence of TiN Particles on the Nucleation of Spurious Grains during Single Crystal Casting of Superalloys”, PhD thesis, University of British Columbia, 2003.
- 5] A. De Bussac, and Ch-A. Gandin. “Prediction of a process window for the investment casting of dendritic single crystals.”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 237, 1997, pp. 35-42.
- 6] M. Gaumann, C. Bezençon, P. Canalis and W. Kurz, “Single-Crystal Laser Deposition Of Superalloys: Processing–Microstructure Maps”, *Acta mater.* Vol. 49, 2001, pp. 1051–1062.
- 7] J. A. Dantzig, M. Rappaz, *Solidification*, EPFL Press, 2009.
- 8] J. D. Hunt, “State Columnar and Equiaxed Growth of Dendrites and Eutectic”, *Mater. Sci. Eng.* Vol. 65, 1984, pp. 75-83.

Stray grains formation in single-crystal components made of Nickel-based superalloys

KEYWORDS: NI-BASED SUPERALLOYS - SINGLE CRYSTAL - DIRECTIONAL SOLIDIFICATION - TURBINE BLADES - STRAY GRAINS - HIGH ANGLE BOUNDARY

Ni-base superalloy single-crystal turbine blades are widely used in gas turbines for aircraft propulsion and power generation as they can be subjected to high service temperature and show high mechanical properties due to the almost total elimination of grain boundaries. Particularly in presence of complex geometry shapes, rare grains nucleating apart from the primary grain, become a serious problem in directional solidification, when characterized by high-angle boundaries with the primary grain, extremely brittle due the elevated amount of highly segregating elements and the absence of grain boundary strengthening elements. It is of fundamental importance analysing the physical mechanisms of formation of stray grains, to understand which thermo-physical and geometrical factors highly influence their formation and to find possible ways to reduce the impact of the problem. In this paper, constrained dendrite growth and heterogeneous grain nucleation theories have been used to model the formation of stray grains in directional solidification of Ni-based superalloys. The study is based on the Hunt's theory, referring to the transition from columnar to equiaxed dendrites in castings. Two main changes have been brought to the original formulation: the heterogeneous nucleation undercooling depending on the cooling rate and a new condition for the incipient transition, based on the dimension of the nucleated spurious grain instead of on the achievement of a threshold value of equiaxed grain fraction. Namely, it has been assumed that a spurious grain develops into a stray grain if its radius is equal to the primary dendrite arm spacing (PDAS) at the time it is reached by the columnar front. Fig. 3 shows the difference produced by these two modifications on the microstructure selection map. The study allows to derive the role played by the most affecting factors: (i) geometrical: angle of primary grain dendrites with the withdrawal direction, responsible for the formation of volumes where the spurious grain undercooling is lower than the undercooling of the columnar dendrite tip; (ii) wettability of foreign substrates, on which the spurious grain undercooling strongly depends, as represented by the trend of the limit velocity above which stray grain forms as function of the wettability factor $f(\theta)$ (fig. 5); (iii) process and alloy: thermal gradient ahead to the solidification front and alloy composition, influencing the columnar dendrite tip undercooling. The convexity of the liquidus isotherm near the shell surface highly influences the columnar undercooling of the side branches, increasing the risk of formation of stray grains (see figg. 7 and 8).