

# Evoluzione microstrutturale e creep per la superlega Nimonic 263: analisi e modellazione dei dati sperimentali

D. Della Torre, R. Donnini, M. Maldini, T. Ranucci, D. Ripamonti

In questo lavoro sono stati messi a confronto ed elaborati i risultati sperimentali di una campagna di prove di creep eseguita su una superlega di nichel policristallina Nimonic 263, dopo trattamento termico convenzionale ed in condizioni di invecchiamento (over-aging) ad alte temperature (fino a 3500h a 800°C). Tale confronto ha mostrato come la crescita dei precipitati, dopo invecchiamento, influenzi principalmente la prima parte delle curve di creep, con un aumento della velocità minima di creep e conseguente riduzione dei tempi a rottura. L'analisi delle curve di creep ha inoltre mostrato come il prodotto  $\sigma\lambda_p$ , con  $\sigma$  la sollecitazione applicata e  $\lambda_p$  l'interdistanza tra le particelle  $\gamma'$ , risulti essere un buon parametro, nel campo di sforzi e temperature esplorate, per descrivere il lungo stadio terziario accelerante delle curve tipico di questa particolare classe di leghe. Infine, i risultati sperimentali sono stati utilizzati per verificare una equazione costitutiva in grado di stimare e prevedere l'effetto dell'accrescimento della particelle rinforzanti e dell'accumulo del danno correlato al procedere della deformazione.

**PAROLE CHIAVE:** SUPERLEGHE A BASE NICHEL, SOVRA-INVECCHIAMENTO, MODELING, CREEP

## INTRODUZIONE

La progettazione di componenti operanti ad elevate temperature e la previsione della loro vita residua in esercizio sono importanti problemi tecnologici che richiedono l'interazione interdisciplinare fra metallurgisti e progettisti. Recentemente le procedure di progettazione più sofisticate prevedono l'utilizzo di equazioni costitutive in grado sia di descrivere in modo più realistico il comportamento meccanico delle leghe utilizzate ad alte temperature, sia di considerare le loro caratteristiche microstrutturali e la loro evoluzione durante l'esercizio. In particolare nelle superleghe di nichel rinforzate per precipitazione della fase indurente  $\gamma'$ , una rappresentazione realistica del comportamento meccanico deve tener conto della instabilità microstrutturale che si verifica durante l'esercizio alle alte temperature, come l'aumento della dimensione dei precipitati e di conseguenza della loro interdistanza, che può influenzare i meccanismi di deformazione e quindi modificare la resistenza meccanica delle leghe durante la loro vita. Non solo la permanenza in temperatura, ma anche la deformazione accumulata può portare a variazioni microstrutturali che inducono una accelerazione della deformazione che, nel caso delle suddette superleghe di nichel, è associabile principalmente

**D. Della Torre, R. Donnini, M. Maldini,  
T. Ranucci, D. Ripamonti**

Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) -  
Istituto di Chimica della Materia Condensata e di Tecnologie  
per l'Energia (ICMATE), Via Cozzi 53, 20125 Milano

ad un aumento della densità delle dislocazioni mobili. Lo scopo del presente lavoro è di quantificare il contributo di questi meccanismi di danneggiamento sul lungo stadio accelerante/terziario che caratterizza le curve di creep di questa classe di leghe, associando a tale comportamento una modellizzazione basata sulla caratteristica evoluzione microstrutturale. La lega presa in esame è la superlega di nichel Nimonic 263, una superlega a base Ni rinforzata per precipitazione di particelle sferiche di fase  $\gamma'$  -  $(\text{Ni,Co})_3(\text{Ti,Al})$  e utilizzata nei componenti statorici delle turbine a gas, le cui caratteristiche principali circa

la microstruttura e l'influenza sul suo comportamento a creep sono state indagate in passato [1-3]. Lo studio è stato intrapreso per una temperatura di interesse industriale ( $800^\circ\text{C}$ ), prendendo a riferimento una campagna sperimentale di prove di creep sviluppata in [4].

#### MATERIALE E PROCEDURA SPERIMENTALE

In Tabella 1 è riportata la composizione chimica nominale della lega in esame, fornita in forma di barra di diametro 50 mm.

**Tab.1** - Composizione chimica nominale della superlega Nimonic 263 /  
Nominal chemical composition [wt%] for the Nimonic 263 superalloy

Ni	Co	Cr	Mo	Ti	Fe	Mn	Al	Si	C
Bal.	20	20	5.8	2.1	0.7	0.6	0.45	0.4	0.06

Il trattamento termico standard (TTS), che prevede una solubilizzazione a  $1150^\circ\text{C}$  seguita da una tempra in acqua ed un invecchiamento di 8 ore a  $800^\circ\text{C}$  con un raffreddamento finale in aria calma, ha portato alla precipitazione di particelle sferiche di fase  $\gamma'$  con un diametro di circa 20nm in grani equiassici di dimensione media pari a 0.1 mm [4]. Il materiale allo stato solubilizzato è stato anche sottoposto ad invecchiamenti ulteriori (over-aging) a  $800^\circ\text{C}$  per 50, 200 e 3500 ore.

Per ogni sezione della barra sono stati ricavati per le prove di creep quattro provini dal tratto utile di diametro 5.6 mm e 28 mm di lunghezza. Lungo il tratto utile sono state disposte tre termocoppie Pt/PtRh13% per controllare la temperatura e minimizzare il gradiente termico lungo l'asse del campione durante la permanenza ad alta temperatura del campione. Le prove di creep sono state esegui-

te a  $800^\circ\text{C}$  per carichi fra 135 a 330 MPa [4], inoltre è stata eseguita una prova di creep con sollecitazione a gradino (225MPa/60MPa/225MPa), rimuovendo parzialmente e incrementando di nuovo il carico applicato. Le deformazioni  $\epsilon$  considerate in questo lavoro sono deformazioni vere, definite come  $\epsilon = \ln(1 + \Delta l / l_0)$ , dove  $l_0$  e  $\Delta l = l - l_0$  rappresentano rispettivamente la lunghezza iniziale a l'allungamento del tratto utile durante la deformazione a creep.

Indagini metallografiche sono state sviluppate sia sui campioni dopo TTS che invecchiati mediante microscopio elettronico SEM Hitachi SU-70, dopo aver attaccato chimicamente le superfici dei campioni in osservazione mediante soluzione composta di 10% di acido perclorico in etanolo.

#### RISULTATI

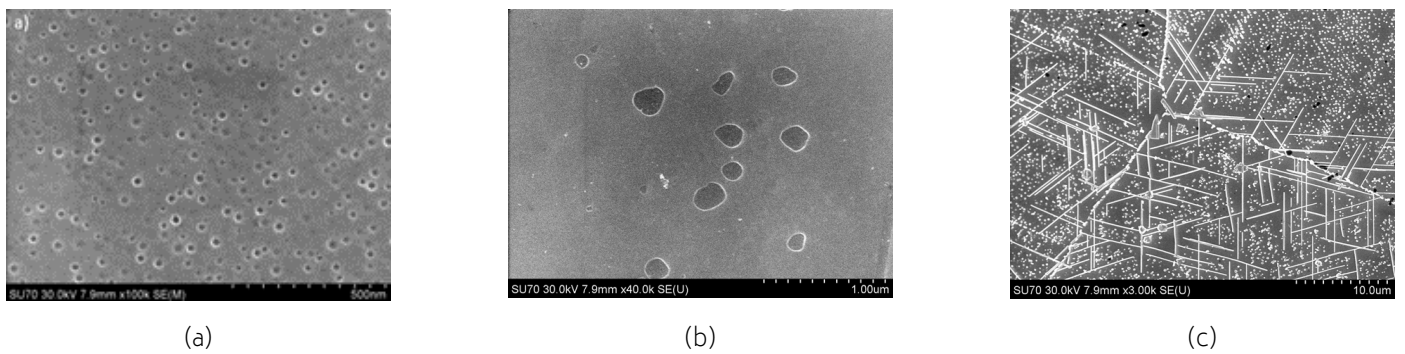
In accordo con i risultati riportati in [5], l'accrescimento delle particelle di fase  $\gamma'$  sembra dipendere soprattutto dal tempo di invecchiamento e non dalla sollecitazione applicata e deformazione accumulata. Dati sull'accrescimento della fase  $\gamma'$  nel Nimonic 263, in funzione della temperatura ed il tempo, sono presenti in letteratura [4-9] e risultano coerenti e ben interpolabili dalla classica relazione di Lifshitz, Slyozov [10] e Wagner [11]:

$$[1] \quad d^3 = d_0^3 + Kt$$

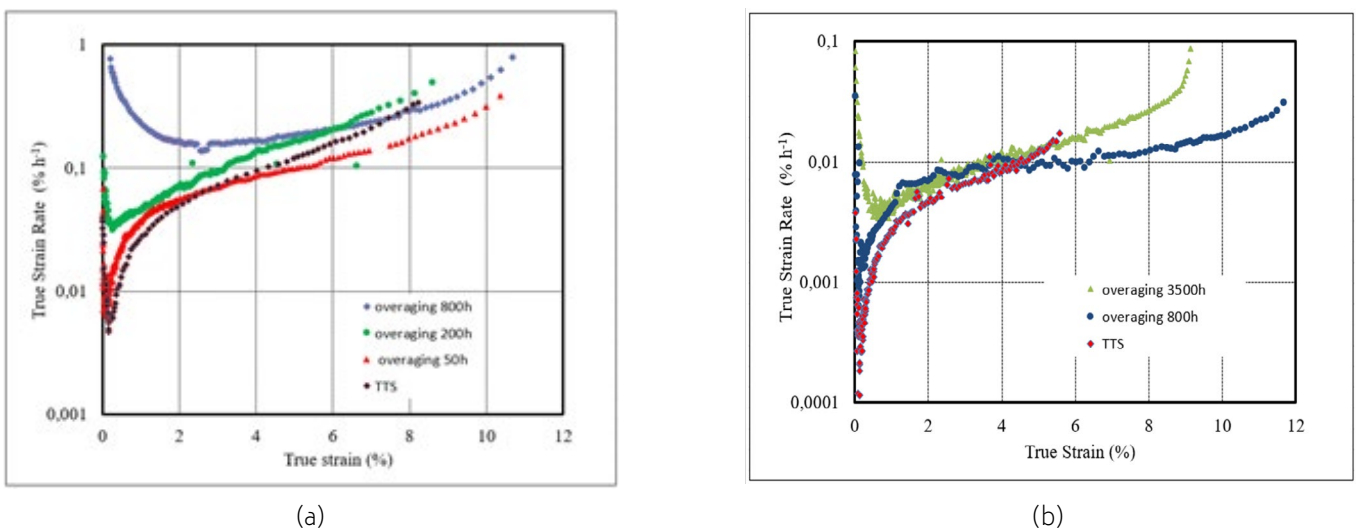
dove  $d$  e  $d_0$  sono rispettivamente il diametro delle particelle dopo un tempo generico  $t$  ed all'inizio della prova,  $t=0$  ( $d_0=22$  nm).  $K$  è un coefficiente che descrive la cinetica del processo, dipendente dalla temperatura, ma non dalla frazione volumetrica delle particelle. Interpolando i dati presentati in [4,5] con l' Eq. 1 si è ottenuto  $K=1400(\text{nm}^3/\text{h})$ . In Fig.1 viene mostrata l'evoluzione microstrutturale del materiale in esame dopo TTS e dopo un successivo invecchiamento di 3500 ore. Per i più elevati invecchiamenti si nota la copiosa precipitazione di fase  $\eta$  (Fig.1c) aghiforme ricca in Ti. Questa fase, più comune ai bordi di grano, risulta circondata da una regione depauperata dalla fase  $\gamma'$  [6,12]: ciò comporta una variazione della frazione volumetrica della fase  $\gamma'$  ed in generale ad una complicazione nel modellizzare l'effetto dell'evoluzione microstrutturale sul comportamento a creep per tempi lunghi.

In Fig. 2a e Fig.2b sono rappresentate le curve  $\log \dot{\epsilon}$  vs  $\epsilon$

delle prove condotte a 800°C sui campioni TTS e invecchiati: in questo caso a titolo rappresentativo vengono mostrate le curve alle sollecitazioni rispettivamente di 225 MPa e 135 MPa. I dettagli e la completezza della campagna di prove sono presentati in [4]. Si osserva come le curve descriventi lo stadio accelerante/terziario tendano ad essere simili per il caso TTS e per i tempi di invecchiamento più brevi, per poi cambiare progressivamente verso una forma "a vasca" (comportamento di tipo M) al crescere dei tempi di invecchiamento, in maniera comunque meno marcata al decrescere del livello di sollecitazione imposto (vedi Fig.2b). Interessante notare come le curve tendano a sovrapporsi al crescere della deformazione: oltre il 2% di deformazione, la velocità di deformazione sembra dipendere solo dalla deformazione stessa e "dimenticare" il trattamento termico/invecchiamento iniziale.



**Fig.1** -Microstruttura caratteristica osservata per Nimonic 263 sottoposto ad invecchiamento di (a) 8 ore e (b,c) 3500 ore / Microstructural characterization for Nimonic 263 after (a) aging of 8 h and (b,c) over-aging at 3500 h



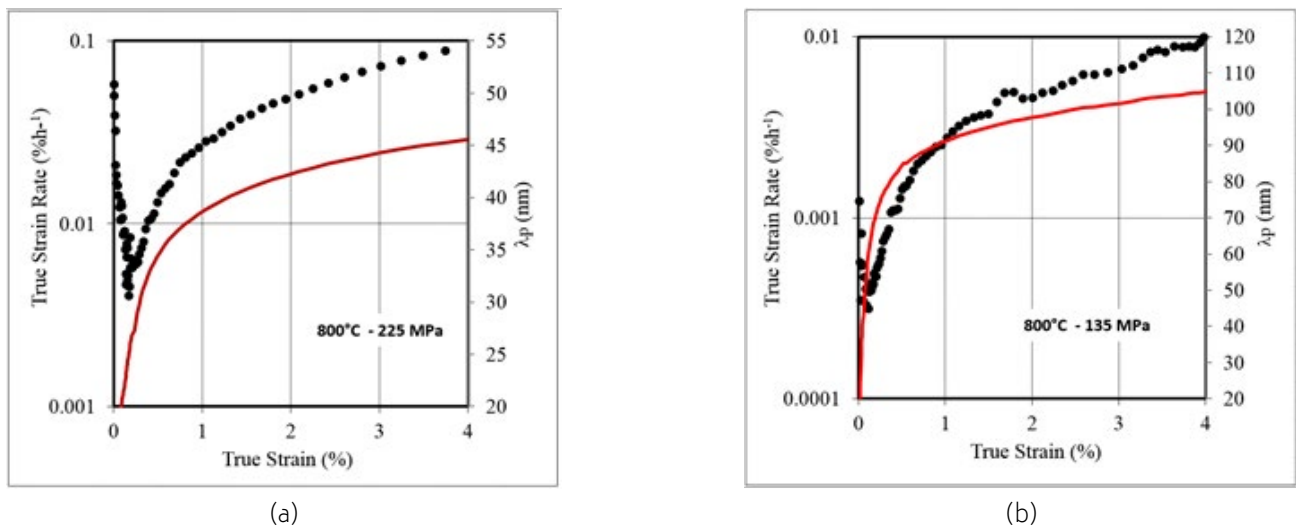
**Fig.2** - Prove di creep sui campioni TTS e invecchiati: velocità di deformazione su scala logaritmica in funzione della deformazione per le prove di creep a (a) 225 MPa e (b) 135 MPa / Creep test on TTS and over-aged specimens: Log true strain vs. strain of the creep curves at (a) 225 MPa and (b) 135 MPa

Un parametro importante correlato alla dimensione delle particelle è la loro interdistanza  $\lambda_p$ , il cui valore può controllare il meccanismo con cui le dislocazioni superano le particelle rinforzanti e quindi il meccanismo di deformazione che regola il comportamento a creep osservato. Il calcolo di  $\lambda_p$  è un processo piuttosto critico, esistono infatti differenti formulazioni per calcolarlo, ma in tutte  $\lambda_p$  risulta proporzionale al raggio medio,  $r_p$ , delle particelle moltiplicato per un fattore che dipende dalla frazione volumetrica  $\phi_p$  e dalla di-

stribuzione spaziale delle particelle. Si consideri in questo contesto che la frazione volumetrica della fase rinforzante  $\gamma'$ ,  $\phi_p$ , risulta praticamente costante attorno al 10% fra temperatura ambiente e 800°C, scende a circa il 3% a 900°C e si azzera alla temperatura del solvus di  $\gamma'$  a 920°C [1]. In questa ricerca si è utilizzata la seguente Eq.2, che risulta, tra quelle analizzate [1, 13-14], compatibile a quanto riscontrato nelle osservazioni metallografiche [4,12]:

$$[2] \quad \lambda_p = r_p \left[ \left( \frac{4\pi}{3\phi_p} \right)^{1/3} - 2 \right]$$

Sull' influenza di tale parametro si osservi ad esempio Fig. 3, in cui vengono confrontate le velocità di creep per il campione TTS e l'interdistanza tra particelle, calcolata con l'Eq. 2 con  $\phi = 0.1$  ed  $r_p$  raggio dei precipitati, in funzione della deformazione per le due prove a 225 e 135 MPa.



**Fig.3** - Velocità di deformazione (su scala logaritmica) per il campione TTS e andamento dell'interdistanza tra i precipitati (in rosso) in funzione delle deformazione, rispettivamente per le prove a 800 °C per (a) 225 MPa e (b) 135 Mpa / Log True strain rate in TTS specimen and trend of the interparticle distance (red curve) vs. strain, for tests at 800°C for (a) 225 MPa e (b) 135 MPa, respectively.

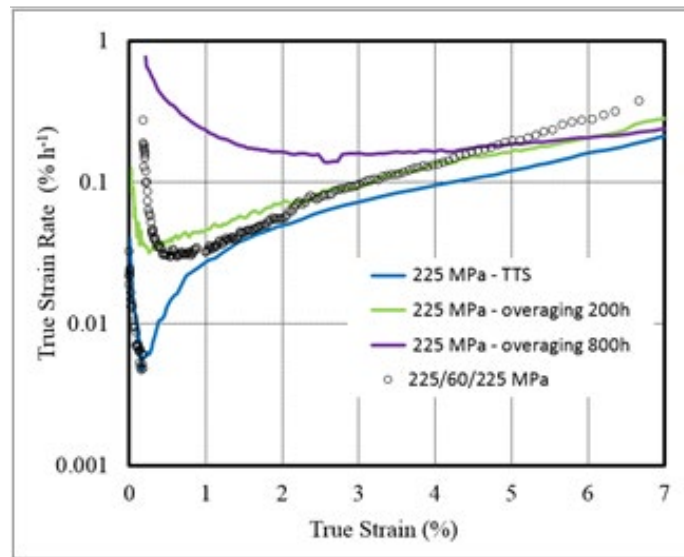
È evidente che un effetto della crescita delle particelle e quindi della loro interdistanza sulla velocità di deformazione lo si può aspettare durante la prima parte dello stadio terziario, quando con  $\lambda_p$  le velocità di deformazione crescono notevolmente ma la deformazione accumulata è ancora limitata per avere indotto altri tipi di danneggiamento. È da notare che  $\lambda_p$  cresce notevolmente anche durante il piccolo stadio decelerante/primario quindi è lecito supporre che la crescita dell'interdistanza delle particelle influenzi anche questo stadio ed in particolare la velocità minima di creep.

Per meglio chiarire questo punto, un campione sottoposto al solo trattamento convenzionale TTS, è stato testato a creep a 225MPa/800°C per circa 24 ore fino al raggiungimento della velocità minima di creep, quindi è stato parzialmente scaricato per 210 ore a 60 MPa, cioè ad una sollecitazione non in grado di deformare per creep il campione, per poi essere ricaricato a 225 MPa. Il risultato è riportato in Fig. 4: dopo la fase di scarico/invecchiamento, al ricaricamento la velocità di creep decresce velocemente in circa 10 ore partendo da un elevato valore iniziale, per poi riprendere l'an-

damento accelerante delle altre prove per deformazione, maggiori dell'1%.

In Fig.5 vengono riportate le velocità di deformazione in funzione di  $\lambda_p$ , per prove eseguite su campioni che hanno subito differenti tempi di invecchiamento: si nota che lo stadio accelerante delle prove eseguite alla medesima sollecitazione, ma con diversi tempi di invecchiamento (quindi con differenti  $\lambda_p$  "di partenza"), in generale non si sovrappongono come avverrebbe se il parametro  $\lambda_p$  controllasse da solo la velocità di deformazione durante la prova. A parità di  $\lambda_p$ ,

queste prove hanno accumulato una differente deformazione che quindi deve avere contribuito allo stadio accelerante. Si osservino in questo senso soprattutto le differenze riscontrabili in Fig. 5b per le prove a 280 MPa. Solo lo stadio accelerante delle prove eseguite a 135 e 225 MPa su campioni invecchiati rispettivamente 800 e 50h si sovrappone alle curve ottenute sul materiale che ha subito il solo TTS, ma in questo caso, le deformazioni accumulate nel materiale invecchiato e con il solo TTS sono praticamente identiche (vedi Fig.2).



**Fig.4** - Confronto tra i test a 800°C/225 MPa eseguiti sui campioni invecchiati e non, ed i risultati del test a 800°C con prova interrotta (225/60/225 MPa) / Comparison between creep tests at 800°C/225 MPa performed on the aged specimens, and creep test at 800°C performed with interruption (225/60/225 MPa)

Come mostrato in [2,4,14], il creep della superlega Nimonic 263 è il risultato del moto di dislocazioni mobili che avviene a scatti, in una sequenza di rapidi scorrimenti ("glide"), delle dislocazioni stesse fra le particelle di fase  $\gamma'$ , seguiti da lenti processi di superamento degli ostacoli tramite meccanismi

che dipendono dalla sollecitazione e dal distanziamento fra le particelle. In accordo con l'equazione di Orowan, la velocità di creep è proporzionale alla densità delle dislocazioni mobili  $\rho$  e alla loro velocità  $v$ , con  $b$  modulo del vettore di Burgers.

$$[3] \quad \dot{\epsilon} = b\rho v$$

Ad ogni istante solo una frazione delle dislocazioni mobili si muovono effettivamente fra le particelle di  $\gamma'$ ,  $\rho_g = \beta\rho$ , con il parametro  $\beta$  che dipende dalla dinamica di intrappolamento delle dislocazioni alle particelle ed al loro rilascio [14]. Il parametro  $\beta$  è stato modellato in [1] per la lega Nimonic 263: il suo valore dipende dalla frazione volumetrica della fase  $\gamma'$ ,

$\phi_p$ , ma non dalla dimensione delle particelle e quindi in una prova di creep risulta costante non risentendo dell'invecchiamento della microstruttura.

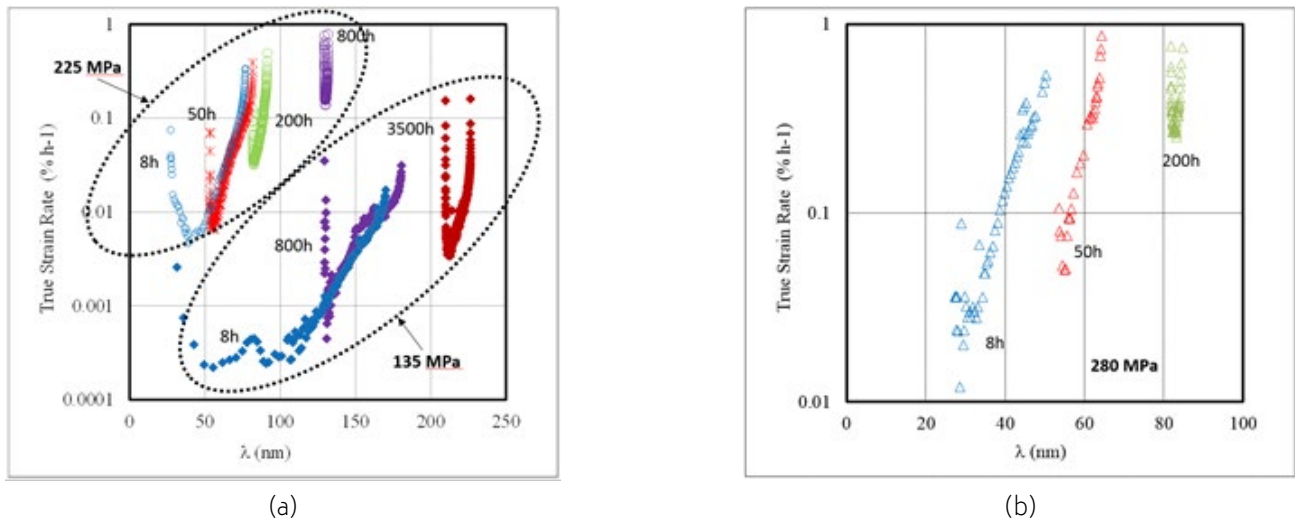
Sulla base dei risultati sperimentali [1] e grazie ai lavori di Dyson [14] e Gibbs [15], l'Eq. 3 è stata elaborata per la superlega Nimonic 263 nel seguente modo:

$$[4] \quad \dot{\epsilon} = \frac{b}{M} \beta \rho v^0 \sinh\left(\frac{\Delta V \sigma}{MkT}\right)$$

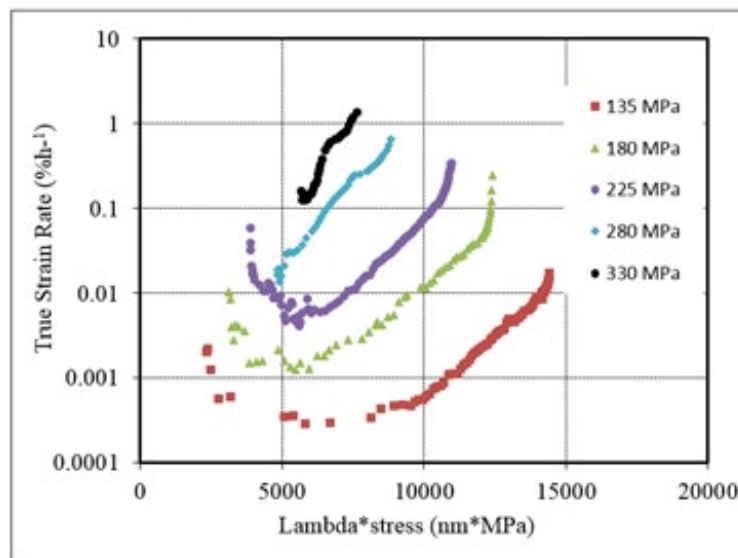
dove  $M$  è il fattore di Taylor che relaziona lo sforzo uniaxiale con lo sforzo di taglio,  $\sigma = M\tau$ .  $v^0$  è una costante che dipende dalla temperatura con una relazione tipo-Arrhenius con l'energia di attivazione pari a quella di auto-diffusione,  $kT$  ha il significato usuale e  $\Delta V$  è il volume di attivazione associato al meccanismo con cui le dislocazioni superano le particelle di fase  $\gamma'$ : in particolare nel caso avvenga tramite arrampicamento, "climb", delle dislocazio-

ni sulle particelle:  $\Delta V = \lambda_p b^2$  oppure risulta costante se il superamento delle particelle avviene tramite il taglio delle particelle [1].

Nel grafico di Fig. 6 si nota la relazione lineare tra il logaritmo della velocità di deformazione ed il prodotto  $\sigma\lambda_p$  durante lo stadio accelerante, suggerendo che il climb sia il meccanismo principale per il creep alle condizioni di sollecitazione studiate.



**Fig.5** - Andamento della velocità di deformazione in funzione della distanza fra le particelle di fase  $\gamma'$ . (a) Prove eseguite su campione dopo TTS e dopo vari invecchiamenti (50, 20 e 800h per le prove a 225 MPa, 200, 800 e 3500 h per le prove a 135 MPa). (b) Prove eseguite a 280MPa su campione dopo TTS e dopo invecchiamento di 50 e 200 h.



**Fig.6** - Velocità di deformazione su scala logaritmica vs. prodotto  $\lambda_p\sigma$ . Prove di creep su campioni TTS. / True strain rate vs.  $\lambda_p\sigma$ . Performed creep tests on TTS specimens.

Le curve di Fig. 6 non risultano sovrapposte perché, a parità del parametro  $\lambda_p\sigma$ , la deformazione accumulata e quindi la densità delle dislocazioni mobili  $\rho$  nell'Eq. 4, cresce con il crescere della sollecitazione di prova: per esempio,

in corrispondenza di  $\lambda_p\sigma = 7500 \text{ nm*MPa}$ , la deformazione accumulata nella prova a 135MPa risulta essere  $\epsilon \cong 0.1\%$  mentre nella prova a 330MPa, è prossima alla frattura finale e risulta  $\epsilon \cong 10\%$ . Si noti quindi come la Eq. 4 incorpori

importanti parametri microstrutturali quali la densità delle dislocazioni e la distanza fra le particelle, prestandosi ad essere utilizzata per valutare separatamente il contributo dei vari meccanismi dipendenti dalla deformazione e dal tempo che si ritengono importanti nel materiale qui studiato. Oggetto di approfondimento in corso è di descrivere il comportamento delle curve di creep, accoppiando l'Eq. 4 con appropriate equazioni che descrivono, durante

il creep, l'evoluzione di:

- I. La densità delle dislocazioni mobili con la deformazione;
- II. L'accrescimento delle particelle di fase  $\gamma'$  con il tempo;
- III. La cavitazione dei bordi di grano.

Tutte caratteristiche microstrutturali e danni che possono influenzare la velocità di deformazione ed, in ultima analisi, la resistenza a creep della lega.

## CONCLUSIONI

Prove di creep sono state eseguite a 800°C su campioni di Nimonic 263 dopo trattamento termico convenzionale (TTS) e dopo TTS seguito da invecchiamento in forno a 800°C fino a 3500h. L'analisi delle curve ha portato a questi risultati:

- Le curve di creep su campioni TTS sono dominate da un lungo stadio accelerante/terziario che segue direttamente un piccolo stadio primario/decelerante.
- Il sovra-invecchiamento oltre a causare una riduzione del tempo a rottura ed un aumento della velocità minima di creep, può modificare qualitativamente la forma della curva di creep mostrando, per i più lunghi tempi di invecchiamento, una forma tipica dei materiali di tipo M, vale a dire un importante stadio primario, seguito da uno stadio con velocità approssimativamente costante che termina in un relativamente corto stadio accelerante che porta alla frattura finale.
- Il prodotto fra la sollecitazione  $\sigma$  e la distanza,  $\lambda_p$ , fra le particelle della fase rinforzante  $\gamma'$  sembra giocare un ruolo importante nel descrivere il comportamento a creep della lega studiata.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Manonukul, F.P.E. Dunne, D. Knowles, *Acta Mater.*, 50, 2917 (2002)
- [2] M. Maldini, G. Angella, V. Lupinc, *Mater. Sci. Eng. A*, 462, 436 (2007)
- [3] Y.H. Zhang, D.M. Knowles, *Proc. 9th Intl. Conf. On Creep and Fracture of Eng. Materials and Structure*, 405 (2001)
- [4] G. Angella, R. Donnini, D. Ripamonti, M. Maldini, *The role of particle ripening on the creep acceleration of Nimonic 263 superalloy*, MATEC Web of Conferences 14, 14001 (2014)
- [5] H. Sommer, *Strukturbildungsprozesse bei Wärmebehandlungen und beim Kriechen polykristalliner Nickel-Basis-Superlegierungen*, Tesi di dottorato, Ruhr-Universität Bochum (2018)
- [6] C Zhao, V. Ravikumar, A.M. Beltran, *Phase precipitation and phase stability in Nimonic 263*. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 32 (2001), Nr. 6, S. 1271-1282
- [7] Y. H. Zhang, D. M. Knowles, *Deformation behaviour and development of microstructure during creep of a nickel-base superalloy*. In: Parker, J. D. (Hrsg.): *Creep and fracture of engineering materials and structures*. London : Institute of Materials, 2001 (Book)
- [8] G. Eggeler, C. Somsen, *Quantitative TEM-Untersuchungen an C-263*. Bochum
- [9] W. Batteridge, J. Heslop, *The nimonic alloys*, UK Edward Arnold, 1974. Batteridge, W. ; Heslop, J.: *The Nimonic alloys, and other nickel-base high temperature alloys*. [2d ed.]. New York : Crane, Russack, 1974

- [10] I.M Lifshitz, V.V. Slyozov, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. In: Journal of Physics and Chemistry of Solids 19 (1961), Nr. 1-2, S. 35-50
- [11] Wagner, Carl: Theorie der Alterung von Niederschluagen durch Umluosen (Ostwald-Reifung). In: Zeitschrift fur Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft furphysikalische Chemie 65 (1961), Nr. 7-8, S. 581.
- [12] G. Angella, R. Donnini, M. Maldini, D. Ripamonti, Effetto dell'invecchiamento sul comportamento a creep a 800°C della superlega a base nichel Nimonic 263, 37° Convegno Nazionale AIM, Bologna 12-14/09/2018
- [13] H-J Chung, J-Y. Huh, W.-S. Jung , Mater. Char. 156, (2019), 109847
- [14] B.F. Dyson, Mat. Sci. Tech. 25(2) (2009), pp. 213-220
- [15] G.B.Gibbs, A General Dislocation Model for High-Temperature Creep, In: Philosophical Magazine, 23 No.183, (1971), pp.771-780.

# Microstructural evolution and creep for the superalloy Nimonic 263 with modeling of experimental data

In the present work the experimental results of creep test on the Nimonic 263 nickel-based superalloy were compared, after conventional heat treatment and over-aging conditions at high temperature (up to 3500 h at 800°C). Such comparison showed that the precipitate coarsening after over-aging affects the first part of the creep curves, with an increasing of minimum creep strain rate and consequent decreasing of time to rupture. For the applied stresses and temperatures, the creep curve analysis indicated that the parameter  $\sigma\lambda_p$  ( $\sigma$  applied stress,  $\lambda_p$  interdistance between the  $\gamma'$  precipitates), is effective to describe the usual wide accelerated state for this kind of alloys. Furthermore, experimental data were used to verify a constitutive equation able to assess and predict the  $\gamma'$  precipitate coarsening effect and the damage accumulation related to the strain evolution.

**KEYWORDS:** NICKEL-BASED SUPERALLOY, OVER-AGING, MODELING, CREEP