

CARATTERIZZAZIONE DELL'EVOLUZIONE MICROSTRUTTURALE DI UNA LEGA Ni-22Cr-12Co-9Mo A 700 E 800°C.

M. Cabibbo, E. Gariboldi, S. Spigarelli, D. Ripamonti

La lega Ni-22Cr-12Co-9Mo, nota anche come lega Inconel 617[®], generalmente annoverata tra le superleghe rafforzate per soluzione solida e relativamente diffusa per impieghi ad elevata temperatura, è anche uno dei materiali candidati per alcuni componenti nei più ambiziosi progetti europei e statunitensi per futuri impianti di generazione di energia. La microstruttura della lega è stata indagata nella condizione solubilizzata, tipica della sua messa in esercizio, e dopo una serie di prove di creep e invecchiamenti a breve, medio e lungo termine (tra 10 e oltre $3 \cdot 10^4$ h) a 700 e 800°C. Diverse tecniche sperimentali sono state utilizzate per queste indagini: analisi in microscopia ottica, SEM, TEM, analisi DSC. Tra gli aspetti microstrutturali che caratterizzano il comportamento della lega nel campo di temperature indagato appare particolarmente rilevante la presenza di precipitati sia inter- che intragranulari. Si tratta di carburi, sia $(Cr,Mo,Fe)_{23}C_6$ che di altro tipo, ma anche di fase δ -Ni₃Mo ed infine di fase γ' -Ni₃(Al,Ti). Essi svolgono un ruolo importante e la loro presenza, dimensione e quantità nelle diverse temperature e tempi di esposizione influenzano significativamente il comportamento meccanico della lega. L'instabilità microstrutturale osservata per la lega suggerisce di porre attenzione nell'utilizzo di dati di creep ottenuti con prove ad 'alte' temperature per prevedere il comportamento a minori temperature, onde evitare eccessive sovrastime della resistenze a creep.

PAROLE CHIAVE: nichel e leghe, creep, microscopia elettronica, caratterizzazione materiali

INTRODUZIONE

La lega Ni-22Cr-12Co-9Mo, nota anche come INCONEL 617[®], ha un utilizzo relativamente diffuso in applicazioni a temperatura elevata. Essa è anche stata inserita tra i materiali candidati per alcuni dei più ambiziosi progetti europei e statunitensi nel campo degli impianti di generazione di energia che prevedono per impianti di futura generazione temperature di vapore in ingresso che possono raggiungere (o anche superare) i 700°C [1,2].

Sono diverse le caratteristiche dei materiali che vanno considerate per la realizzazione dei componenti che tipicamente opereranno in suddetti impianti. Le elevate caratteristiche meccaniche richieste nelle condizioni di esercizio si devono accompagnare a proprietà, quali la forgiabilità e

la saldabilità, che rendono idonei i materiali alla realizzazione di componenti di grandi dimensioni tipici dell'industria energetica. Infatti, per le superleghe a base nichel, che rappresentano materiali candidati per questa serie di applicazioni, sono state riscontrate difficoltà per quanto riguarda la realizzabilità industriale dei componenti per turbine a vapore [3]. Ciò sia per superleghe rafforzate da fase γ' , sia per quelle che sfruttano rafforzamento per soluzione solida o per presenza di fase γ'' . Tra le difficoltà precedentemente citate non sorprendono le criticità riscontrabili in fase di forgiatura in relazione alla elevata resistenza di questi materiali alle temperature tipiche di questo processo. D'altro canto le caratteristiche meccaniche ad elevate temperature di esercizio, sebbene inferiori a quelle tipiche dei processi produttivi, devono essere notevoli e si accompagnano alla necessità di una stabilità microstrutturale a lungo termine.

Tra le leghe che potenzialmente offrono un buon compromesso tra le proprietà auspicabili in fase produttiva e in esercizio è stata identificata la lega Ni-22Cr-12Co-9Mo, nota anche come lega INCONEL 617, generalmente indicata come appartenente alle leghe rafforzate per soluzione solida grazie alla presenza di molibdeno e talvolta indicate anche come rafforzate da carburi la cui presenza, legata a tenori di carbonio anche relativamente elevati, garantisce un contributo addizionale alle caratteristiche meccaniche

Marcello Cabibbo

Dipartimento di Meccanica, Università Politecnica delle Marche,
Ancona

Elisabetta Gariboldi

Dipartimento di Meccanica, Politecnico di Milano

Stefano Spigarelli

Dipartimento di Meccanica, Università Politecnica delle Marche,
Ancona

Dario Ripamonti

Dipartimento di Meccanica, Politecnico di Milano

	CR	NI	MN	SI	MO	TI	FE	S	P	AL	CO	B	C
Effettiva	21,60	54,05	0,09	0,08	9,05	0,37	1,54	0,002	0,004	1,190	11,60	0,001	0,078
ASTM B168	20-24	44.5 min.	1 max.	1 max.	8-10	0.6 max	3 max.	0.015 max.	-	0.8-1.5	10-15	0.006 max.	0.05-0.15

Tab. 1

Composizione chimica del materiale esaminato e sua composizione nominale (secondo ASTM standard B168). Percentuali in massa.
Chemical composition (mass %) of the investigated alloy and its nominal composition according to ASTM B168 standard.

che [4-5].

Questa lega è generalmente utilizzata nella condizione solubilizzata e le possibili modificazioni microstrutturali che hanno luogo durante la sua esposizione ad elevate temperature ne influenzano notevolmente le caratteristiche meccaniche, cosa che del resto avviene in molte superleghe. Per questo motivo lo studio delle proprietà a lungo termine non può prescindere né dalla caratterizzazione microstrutturale, in particolare delle seconde fasi presenti dopo esposizioni prolungate ad elevate temperature, né dalla comprensione dell'effetto di queste fasi sulle caratteristiche meccaniche della lega tra le quali la resistenza a scorrimento viscoso del materiale.

E' stato rilevato che la lega Ni-22Cr-12Co-9Mo mostra un sensibile rafforzamento in un campo di temperature intermedie, tra i 700 e gli 800°C [6]. In queste condizioni nella lega, caratterizzata al momento della messa in esercizio da una prima serie di precipitati sia inter- che intragranulari, hanno luogo estesi fenomeni di precipitazione. Carburi, nitrucci e carbonitrucci, come ad esempio $M_{23}C_6$, TiN e TiCN, precipitano in modo discontinuo a bordo grano [3,7], ed in alcuni casi anche sui geminati [3]. All'aumentare della temperatura tra 700 e 900°C la quantità complessiva di precipitati aumenta [7-8]. Tuttavia, mentre durante l'esposizione a 700°C le particelle tendono a rimanere fini e stabili per la velocità di diffusione relativamente limitata in particolare degli elementi (Cr, Mo) che costituiscono i carburi $M_{23}C_6$, a 900°C la velocità di precipitazione e di crescita di molte particelle aumenta sensibilmente. Oltre tale temperatura e fino a 1100°C si è osservata la progressiva riduzione della frazione volumetrica di seconde fasi, accompagnata dal loro ingrossamento [7].

Oltre alla presenza delle fasi secondarie sopra menzionate, nella lega Ni-22Cr-12Co-9Mo invecchiata nell'intervallo di temperature 650-760°C, alcuni autori [3,7] hanno indicato la presenza della fase γ' , tipico costituente di molte superleghe a base Ni con elevati rapporti Ti/Al e generalmente nella forma di Ni_3Ti o di $Ni_3(Al,Ti)$ [9-10]. L'assenza di fase γ' rilevata dopo permanenze prolungate a 816°C e, più recentemente [3] dopo 2 ore di esposizione a 800°C fa ragionevolmente supporre che la temperatura di dissoluzione di questa fase sia collocata tra 760 e 800°C.

Nella presente memoria gli autori si propongono di indagare i cambiamenti microstrutturali, ed in particolare i fenomeni di precipitazione, che intervengono nella lega Ni-22Cr-12Co-9Mo durante l'esposizione alle temperature di 700 e 800°C. Le analisi sperimentali sono state condotte su materiale invecchiato o soggetto a creep con l'obiettivo di valutare gli eventuali riflessi dei cambiamenti microstrutturali sul comportamento a scorrimento della lega stessa.

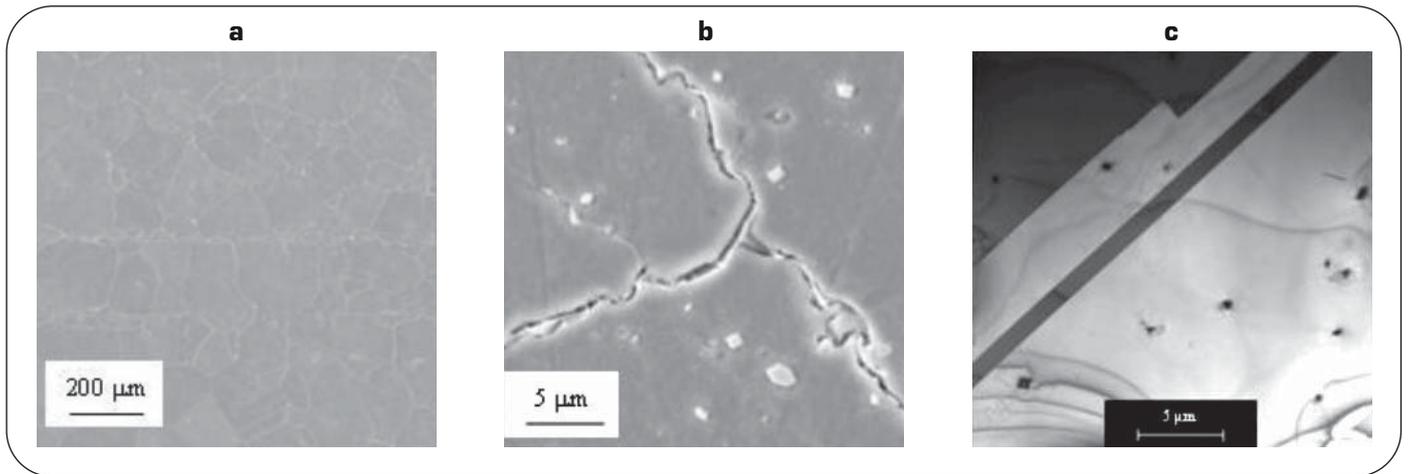
MATERIALE E PROCEDURE SPERIMENTALI

Lo studio sperimentale è stato condotto su una lega NiCr22o12Mo (UNS N006617, Wr.N. 2.4663, nota anche come lega INCONEL 617®), la cui composizione chimica è indicata in Tab. 1.

Il materiale oggetto di indagine è stato indagato nella condizione di fornitura, come piastra di 12 mm di spessore laminata a caldo e solubilizzata per 32 minuti a 1180° e successivamente raffreddata in acqua. Dalla stessa piastra sono stati ricavati provini sui quali è stata effettuata da diversi laboratori italiani operativi nel Gruppo di Lavoro "Creep" del CT AIM "Materiali per l'energia" (CESI, CSM, ISB, Politecnico di Milano e Università Politecnica delle Marche) una serie di prove di creep alle temperature di 700 e 800°C. Queste temperature erano state scelte in quanto considerate temperature di riferimento la prima per l'intervallo di rafforzamento e la seconda per quello in cui tale effetto viene a mancare. I principali risultati della campagna di caratterizzazione del comportamento a creep sono già stati presentati in letteratura [6]. I tempi di prova dei campioni più significativi, per i quali sono state esaminate approfonditamente le caratteristiche microstrutturali, sono riportati in questa memoria in Tab. 2, unitamente ai codici di riferimento per essi utilizzati. Si può osservare che si tratta di prove di lunga durata. Al fine di avere a disposizione materiale esposto per tempi relativamente brevi alle temperature di interesse per l'indagine, sono stati realizzati invecchiamenti in forno di una serie di campioni con durate comprese tra 80 e 1000 ore.

Le analisi microstrutturali in microscopia ottica (OM) ed elettronica a scansione (SEM) sono state condotte sia sul materiale nelle condizioni di fornitura che su provini di creep, sia nella zona del tratto utile che in quella, non soggetta a carico, delle teste di afferraggio. Sui provini riportati in Tab. 2 sono state anche condotte indagini in microscopia elettronica a trasmissione (TEM) per completare la caratterizzazione delle seconde fasi.

I campioni per le analisi in metallografia ottica ed elettronica a scansione sono stati prelevati sezionando trasversalmente e longitudinalmente i provini di creep mediante sega diamantata e sono stati inglobati, spianati e lucidati seguendo tecniche metallografiche convenzionali ed in seguito attaccati. A seconda della condizione microstrutturale, il reagente utilizzato è stato una soluzione di HCl, CH_3COOH e HNO_3 (Aqua regia) oppure una soluzione contenente HCl ed HNO_3 . Durante le osservazioni SEM sono state effettuate microanalisi EDS utilizzando il sistema Oxford Inca Energy® 200. Da alcuni provini di creep significativi sono stati ricavati anche campioni per l'analisi TEM, spianati meccanicamente fino a 200 μm di spessa.


 ▲
 Fig. 1

Tipico aspetto metallografico della lega Ni-22Cr-12Co-9Mo nello stato di fornitura in immagini SEM (a e b) e TEM a bassa risoluzione (c). Sezione longitudinale, con asse longitudinale in orizzontale.

Typical SEM (a and b) and low resolution-TEM (c) micrographs showing the microstructural features of Ni-22Cr-12Co-9Mo alloy in the as received condition. Longitudinally sectioned specimen, longitudinal direction horizontal.

sore e successivamente attaccati chimicamente mediante soluzione di HNO_3 e alcol metilico. Dopo questo passaggio sono stati punzonati i dischi per le osservazioni, assottigliati mediante elettrolucidatura twin-jet (Tenupol[®]-5) con una soluzione di HClO_4 e alcol metilico a 22 V e $T = -50^\circ\text{C}$. Le osservazioni TEM sono state realizzate mediante un microscopio Philips[®] CM200. Gran parte delle fasi sono state identificate mediante diffrazione elettronica CB-SAEDP (Convergent Beam Selected Area Electron Diffraction Pattern, SAEDP). Sulle teste di afferraggio dei provini di creep, sul materiale nello stato di fornitura ed invecchiato sono state eseguite prove di macrodurezza Vickers (carico applicato 981 N) e Rockwell C, queste ultime a scopo di confronto con dati di letteratura [7]. Sui provini preparati per le analisi metallografiche sono state effettuate anche prove di microdurezza Vickers (carico applicato 9.8 N) sia sul tratto utile che sulle teste di afferraggio dei provini.

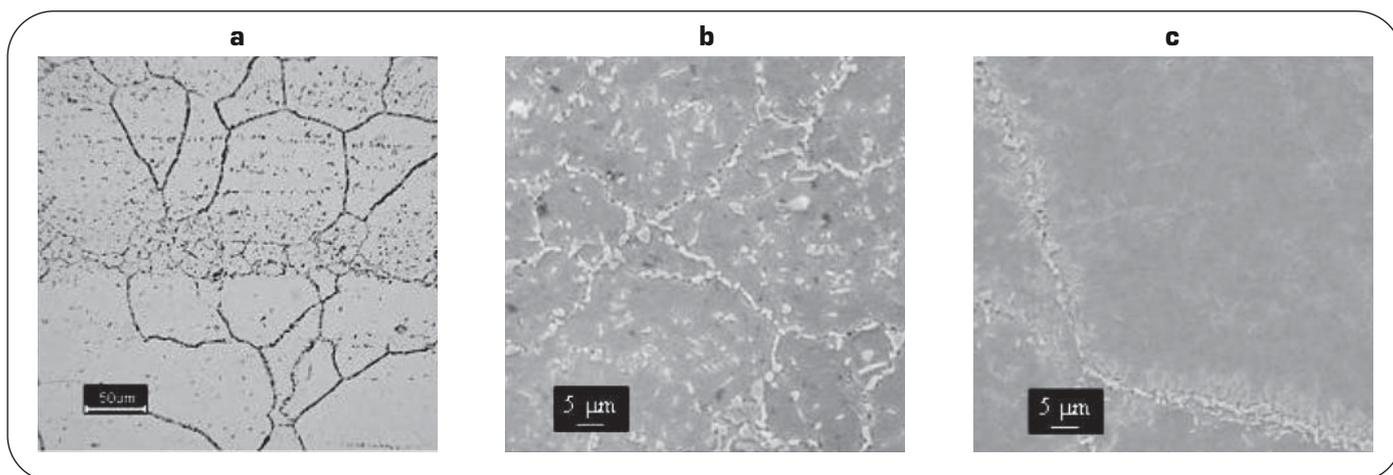
Alcune serie di provini per analisi di calorimetria differenziale a scansione (DSC) sono state prelevate dalle teste di afferraggio di provini di creep selezionati e dai provini invecchiati. I tagli sono stati effettuati con sega diamantata ed i campioni sono successivamente stati portati alla forma ed alla massa desiderata (70 mg) mediante carte abrasive. Per le analisi è stato utilizzato un sistema Setaram Labsys TG-DTA configurato per analisi DSC nell'intervallo di temperature da 20 a 1600°C . La calibrazione delle temperature e del flusso di calore è stata eseguita utilizzando i punti di fusione di indio, alluminio e oro. Per ogni condizione del materiale sono stati realizzati quattro cicli termici, nella configurazione con un crogiolo contenente il campione, il secondo vuoto. Il riscaldamento, da 20 a 1200°C , è stato condotto alternativamente a 10-20-30-40 $^\circ\text{C}/\text{min}$, mentre in tutti i casi il raffreddamento previsto era a $30^\circ\text{C}/\text{min}$. Alcuni cicli termici sono stati replicati verificando la ripetibilità dei risultati, espressi in termini di flusso di calore. Durante le prove è stato utilizzato argon come gas di flussaggio. I campioni, pesati prima e dopo il ciclo termico, non hanno mostrato incrementi di massa significativi.

RISULTATI

Microstruttura

Gli aspetti microstrutturali che caratterizzano la lega NiCr22Co12Mo9 nella condizione solubilizzata (provino B) sono mostrati in Fig. 1. Una struttura a bande di grani austenitici relativamente fini, e con una significativa presenza di seconde fasi appare chiaramente nella micrografia in microscopia ottica (Fig. 1a). Le seconde fasi sono state analizzate in microscopia elettronica a scansione, risultando essere di due tipi. Il primo tipo di particelle, di color arancione e dimensioni 4-10 μm , abbastanza raro e distribuito omogeneamente, è ricco di Ti, C e N, si tratta ragionevolmente di carbonitridi di titanio $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$. Il secondo gruppo di particelle è prevalentemente presente nelle bande di grani fini (arricchite in Mo), in posizione sia inter- che intragranulare ed ha probabilmente avuto un ruolo nel contenimento della dimensione dei grani osservate in queste regioni. Si tratta di particelle di 0.2 – 1 μm di diametro (Fig. 1b), in cui la presenza di Cr, Mo, C indica che si tratti di carburi, dei quali non è stata possibile l'identificazione. In microscopia ottica ed elettronica a scansione non sono state rilevate altre seconde fasi. L'esame TEM del materiale nella condizione di fornitura ha consentito di rilevare, oltre alla presenza di geminati, quella di una quantità relativamente limitata di particelle, in posizione sia inter- che intragranulare (Fig. 1c). L'analisi CB-SAEDP ha mostrato che in gran parte si tratta di carburi di tipo M_{23}C_6 (dove M è essenzialmente Cr, Mo e Fe), ma si sono rilevati anche carburi di tipo MC ($(\text{Cr},\text{Mo},\text{Fe})\text{C}$) e M_6C ($(\text{Cr},\text{Mo},\text{Fe})_6\text{C}$). Riassumendo, le analisi microstrutturali hanno indicato che nella condizione di fornitura le seconde fasi presenti sono essenzialmente costituite di carburi $(\text{Cr},\text{Mo},\text{Fe})_{23}\text{C}_6$, in quantità relativamente contenuta.

La microstruttura della lega esposta 700°C è stata esaminata approfonditamente sui provini indicati in tabella II come 7CW e 7C. In microscopia ottica ed elettronica a scansione sono stati osservati aspetti rilevati nello stato di fornitura quali la presenza di bande di grani fini e, al loro interno, quella di una maggiore quantità di precipitati



▲
Fig. 2

Aspetti microstrutturali riscontrati su materiale esposto a 700°C: a) micrografia OM che evidenzia ancora bande di grani fini contenenti quantità rilevanti di precipitati (carburi) inter- e intragranulari.; b) micrografie SEM nella regione di grani affinati; c) micrografia SEM che evidenzia un bordo di grano decorato da carburi $(Cr,Mo,Fe)_{23}C_6$ fini e quasi continui dai quali si dipartono verso l'interno dei grani delle placchette (che le analisi TEM hanno indicato essere di fase $\delta-Ni_3Mo$).
Typical microstructural features observed in specimens exposed at 700°C; a) OM micrograph where longitudinally-oriented fine-grained bands are visible; b) SEM micrograph in the region of a fine grained band; c) SEM micrograph showing a grain boundary decorated by $(Cr,Mo,Fe)_{23}C_6$ and δ -phase platelets.

rispetto alle altre regioni (Fig. 2). La quantità di carburi in questi campioni è maggiore rispetto a quella nella condizione di fornitura, segno di una ulteriore precipitazione. Inoltre, a bordo grano le micrografie SEM (Fig. 2b e 2c) mostrano, sia nelle regioni delle bandosità sia esternamente ad esse, particelle di aspetto simile ai carburi $(Cr,Mo,Fe)_{23}C_6$ e una serie di particelle fini e allungate, presenti sia ai bordi grano che sui geminati. Le microanalisi EDS hanno indicato tali particelle come ricche di Mo.

Le osservazioni TEM, a ingrandimenti molto più elevati (Fig. 3), eseguite sugli stessi campioni, sia nelle regioni del tratto utile che della testa dei provini di creep, hanno consentito di definire meglio le fasi presenti a bordo grano e la loro morfologia. Dopo l'esposizione a 700°C la lega Ni-22Cr-12Co-9Mo mostra a bordo grano non solo $M_{23}C_6$, ma anche una limitata presenza di carburi di tipo MC and M_6C , con una quantità totale di carburi maggiore rispetto alla condizione di fornitura, in particolare ai bordi di grano e sui geminati. Le particelle allungate rilevate all'osservazione SEM sono invece costituite da una successione di placchette parallele tra loro che si estendono a partire dal bordo grano o dai geminati (e talvolta da carburi) verso l'interno dei grani dando luogo ad una morfologia 'a cerniera' (Fig. 3b, 3e). Le analisi CB-SAEDP hanno consentito l'identificazione delle placchette come fase $\delta-Ni_3Mo$. La presenza di grovigli di dislocazioni in corrispondenza delle placchette di fase δ (Fig. 3f) nei campioni prelevati dal tratto utile dei provini indica l'effetto di rafforzamento.

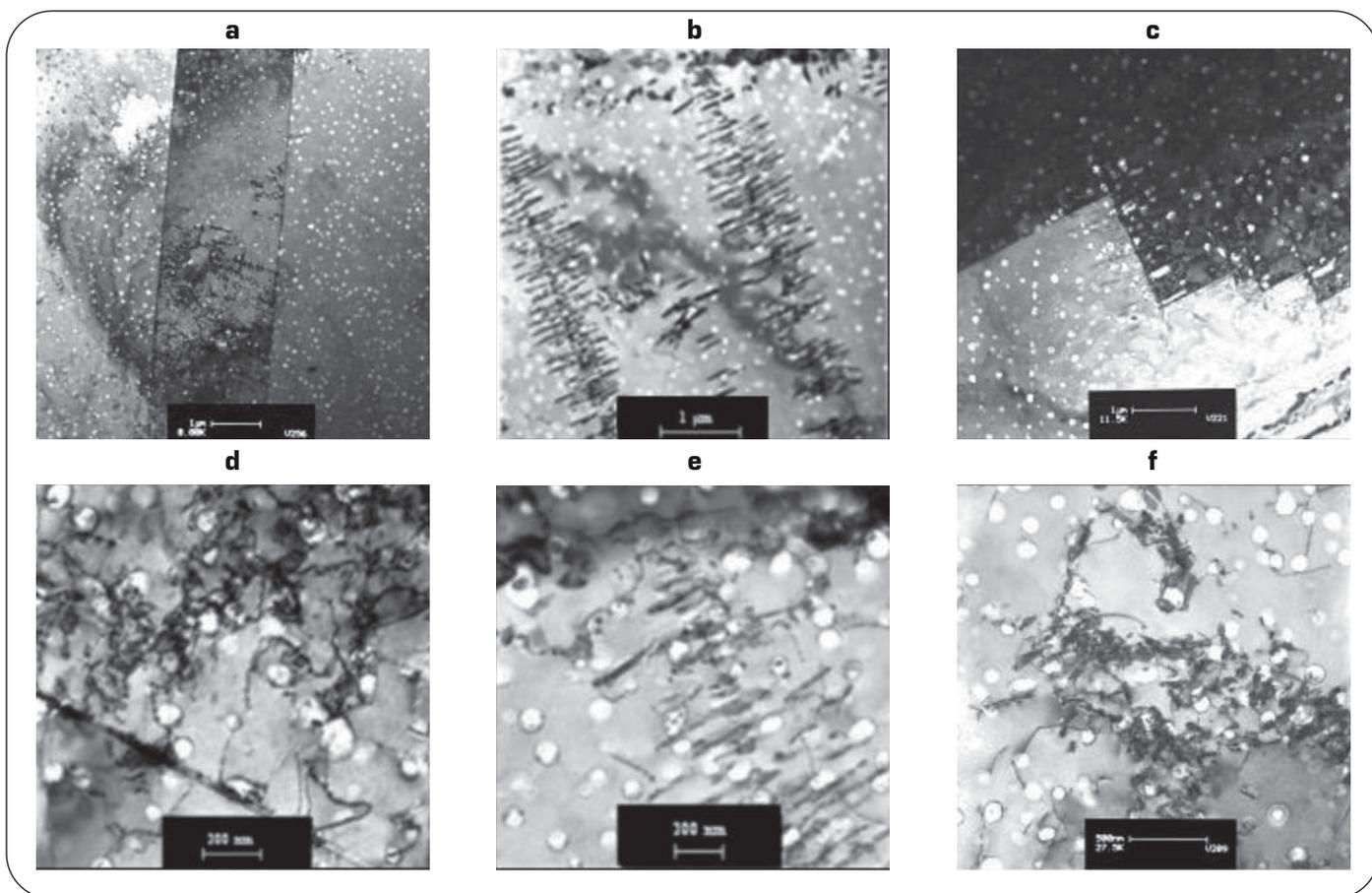
Le osservazioni TEM hanno anche messo in luce la presenza non trascurabile di fase $\gamma'-Ni_3(Al,Ti)$, in forma di particelle sferiche. Il loro diametro è di circa 60 nm per i campioni 7CW e leggermente maggiore per il campione 7C e nei tratti utili (cfr. Fig. 3d, 3e e 3f), segno del procedere dell'ingrossamento di questa fase con la permanenza in temperatura. Inoltre a bordo grano è presente una zona con ridotta presenza di fase γ' . Le particelle di fase γ' sono abbastanza poche anche in corrispondenza della fase δ e

ciò fa supporre che la crescita di questa fase ricca di Mo inibisca in prossimità la formazione di fase γ' (Fig. 3f). Mentre nel campione prelevato in regione non soggetta a carico la matrice e l'interfaccia $\gamma-\gamma'$ sono relativamente prive di dislocazioni (Fig. 3b e 3e), nel tratto utile dei provini di creep esaminati esse sono distribuite in modo disomogeneo a formare celle grossolane ben definite e le particelle di fase γ' è decorata da dislocazioni, evidenziando l'effetto di rafforzamento provocata dalla loro presenza.

Le analisi microstrutturali del materiale esposto a 800°C sono state effettuate sul provino 8C. Sia nelle zone soggette a carico che in quelle scariche le analisi in microscopia ottica ed elettronica a scansione hanno rivelato una quantità elevata di precipitati intragranulari allineati lungo specifiche direzioni cristallografiche (Fig. 4). A bordo grano le particelle sono di due tipi: carburi ricchi di Cr e di Mo (più chiari in Fig. 4a). Questi ultimi sono più frequenti nelle regioni a grano fine, ancora evidenti dopo lunghe permanenze a 800°C. Le immagini TEM hanno evidenziato anche in questo campione la presenza di fase γ' , ma in quantità ridotta, di forma tendente a cuboidale e di dimensioni maggiori (225 nm) rispetto a quella presente nei campioni esposti a 700°C (cfr. Figure 4b e 3a-3c).

Durezza

La durezza Rockwell C della lega Ni-22Cr-12Co-9Mo esposta a 700 ed 800°C è presentata in Fig. 5 in funzione del tempo di esposizione. I numeri di durezza Rockwell C sono state presentate anche laddove inferiori a 20 (che rappresenta il valore minimo per la validità di tale numero di durezza) al fine di poter confrontare i dati con quelli precedentemente in letteratura per la lega Ni-22Cr-12Co-9Mo a temperature circa corrispondenti [7, 8]. I punti sperimentali riportati in Fig. 5 relativi alle temperature di 593°C and 648°C indicano chiaramente un progressivo indurimento della lega ed a queste temperature una esposizione di 104 h non è ancora sufficiente per raggiungere il picco di durezza.



▲
Fig. 3

Micrografie TEM in campo chiaro di campioni prelevati da provini di creep esposti a 700°C

per tempi differenti osservati a modesti (a, b, c) ed elevati (d, e, f) ingrandimenti. a) e d): provino 7CW tratto utile; b) e e): provino 7CW, testa di afferraggio; c) e f): provino 7C, tratto utile.

TEM micrographs (bright field) of the alloy exposed to 700°C observed at low (a, b, c) and high magnification (d, e, f). a) and d): specimen 7C, load-bearing region, b) and e): specimen 7CW, load-free region, c) and f): specimen 7C, load-bearing region.

A circa 700°C l'aumento di durezza, almeno nelle fasi iniziali di esposizione, è abbastanza rapido. Osservando l'andamento delle due serie di punti sperimentali appare plausibile che il tempo corrispondente al picco di durezza non sia molto maggiore della massima durata di prova (~3·10⁴h) e, corrispondentemente, che il picco di durezza non sia molto superiore a quella massima riscontrata nelle analisi sperimentali. A temperature più elevate il tempo al raggiungimento del picco si riduce e contemporaneamente si osserva una notevole riduzione della durezza di picco. A 760°C la regione di picco, relativamente ampia, è compresa tra 103 e 5·10³ h. Il materiale esposto a 800°C, corrispondentemente a quanto riportato in letteratura per una permanenza a 815°C, indica dopo 103 h un modesto incremento di durezza rispetto alla condizione solubilizzata, presumibilmente perché ha già superato il proprio valore di picco.

I valori di durezza HRC sopra riportati e i corrispondenti numeri di durezza Vickers (alcuni dei quali elencati in Tab. 2) rilevati applicando al penetratore carichi elevati forniscono indicazioni medie di questa caratteristica meccanica. La presenza di una struttura disomogenea infatti, rilevata mediante le prove di microdurezza, ha indicato che

CODICE CAMPIONE	T (°C)	t (h)	DUREZZA (HV ₉₈₁)	DUREZZA A (HRC)
B	-	-	166	7
7C	700	~30000	262	26
7CW	700	~20000	254	24
8C	800	~10000	208	13

▲
Tab. 2

Codici di riferimento e condizioni delle prove relativi ai campioni per i quali è stata esaminata la microstruttura: temperatura (T) e il tempo di mantenimento in temperatura (t). Sono riportate anche la macrodurezza Vickers (HV) e Rockwell C (HRC), queste ultime rilevate nelle zone di afferraggio dei provini di creep.

Reference codes, test temperature (T) and approximate test time (t) of specimens on which microstructural analyses here reported were carried out. Vickers (HV) and Rockwell C (HRC) hardness numbers measured on the load-free region of specimen gripping ends are also listed.

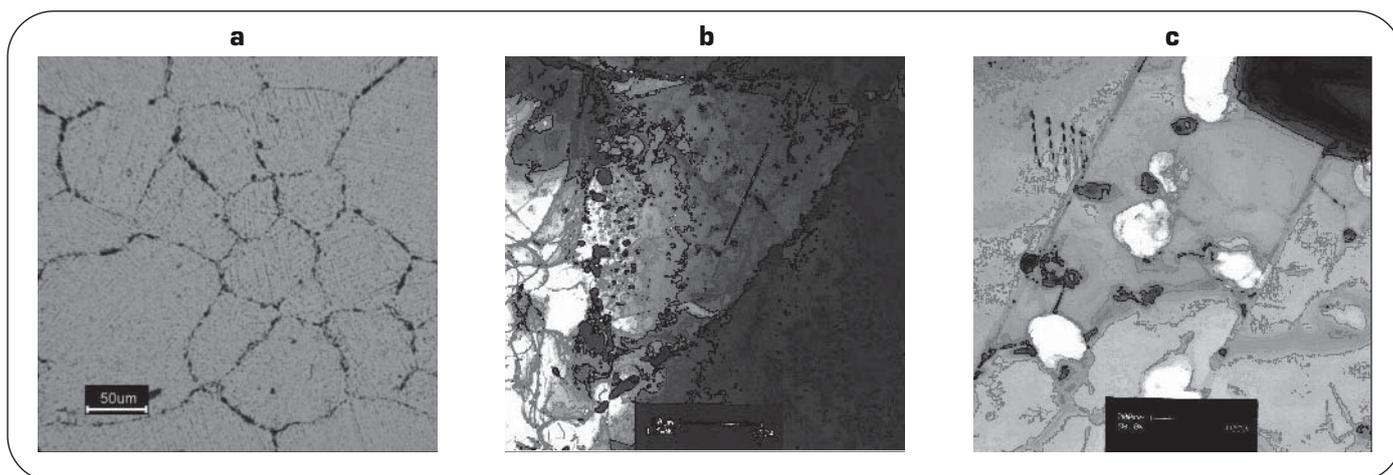


Fig. 4

Aspetti microstrutturali riscontrati sul tratto utile del materiale esposto a 800°C; a) micrografia OM del tratto utile che evidenzia quantità rilevanti di precipitati intragranulari, oltre a fasi intergranulari; b) micrografie TEM che mostra carburi con dimensione prevalente lungo il bordo grano e fase γ' in quantità limitate; c) micrografia TEM che evidenzia il cambiamento morfologico e dimensionale delle particelle di fase γ' rispetto a quelle presenti a 700°C.

Microstructural features observed on specimens exposed to 800°C; a) OM micrograph showing extensive amount of intragranular precipitates; b) low-resolution TEM micrograph clearly depicting carbides elongated at grain boundaries and a limited amount of γ' phase; c) TEM micrograph in the load-bearing region of crept specimen, revealing γ' precipitates far larger than observed at 700°C.

nel materiale base e invecchiato a 700°C le regioni delle bande hanno una durezza di circa 10 punti superiore alle altre e differenze leggermente inferiori sono state osservate dopo esposizione a 800°C

Analisi DSC

I risultati preliminari delle analisi DSC sono mostrati in Fig. 6. In essa è riportato il flusso termico (positivo se esotermico) durante la fase di riscaldamento del ciclo termico. Le curve, traslate verticalmente rispetto alla posizione originaria in modo da poterle meglio confrontare, mostrano una chiara correlazione tra le differenti condizioni in cui si è realizzato l'invecchiamento dei provini. Nella condizione solubilizzata è visibile un solo evento termico, endotermico, con temperatura di picco di circa 680°C, temperatura che si è osservata aumentare con la velocità di riscaldamento. Nei campioni esposti per tempi differenti a 700°C i picchi endotermici, possibili indici di dissoluzione di fasi presenti nel campione, sono due. Il primo picco (picco I) si colloca a circa 625°C, temperatura inferiore a quella rilevata nella condizione di fornitura. Il secondo picco endotermico (picco II) ha temperatura di picco di circa 900°C, e tende a spostarsi verso destra con il progredire della permanenza in temperatura, almeno fino a tempi dell'ordine delle 104 ore.

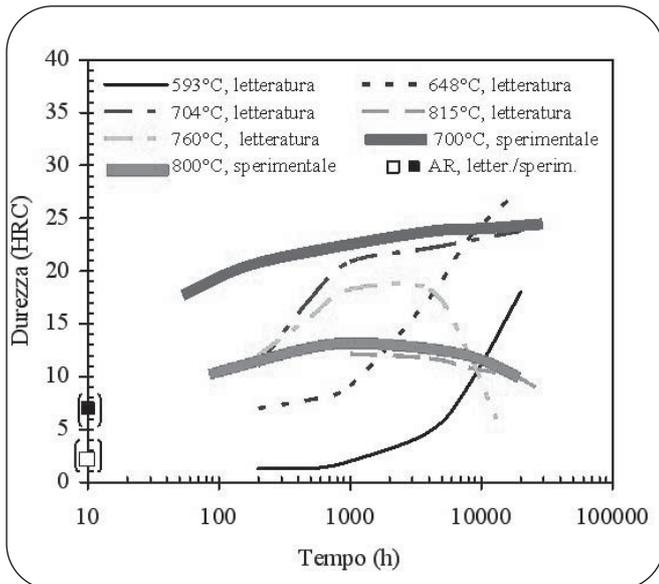
Nelle curve relative a campioni invecchiati a 800°C è evidente il picco a circa 625°C riscontrato anche in quelli esposti a 700°C. E' invece in generale assente il picco II, rilevabile solo nei campioni con tempi di permanenza relativamente limitati e per alcune velocità di riscaldamento dove appare estendersi in un ampio intervallo di temperatura.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Le osservazioni sperimentali hanno indicato che le principali fasi presenti nella lega Ni-22Cr-12Co-9Mo analizzata

nel corso delle indagini sperimentali riportate nella presente memoria sono sostanzialmente costituite da fase γ' in forma di particelle sferoidali o cuboidali, da fase δ con una struttura a placchette parallele e da carburi di tipo $M_{23}C_6$, sia a bordo grano che sui geminati e distribuiti nella matrice. Altri carburi, come quelli di tipo MC di forma triangolare, o nitruri e carbonitruri di titanio sono abbastanza rari. Le principali caratteristiche delle tre fasi nelle diverse condizioni microstrutturali esaminate saranno ora discusse considerandone l'effetto sulle caratteristiche a creep.

La principale differenza tra le microstrutture dei campioni nella condizione di fornitura e dopo esposizione a 700 e 800°C è rappresentata dalle particelle intragranulari di fase γ' , con morfologia sferoidale e presenti in quantità sufficiente per contribuire significativamente al miglioramento delle caratteristiche meccaniche rilevate a 700°C rispetto alla condizione solubilizzata. Dopo esposizione a 800°C le particelle di fase γ' , osservate in quantità minori rispetto a quelle rilevate a prove condotte a 700°C, hanno anche dimensioni più che quaduple rispetto ad esse, mentre la morfologia è passata da sferica a cuboidale, indice quest'ultima di una possibile incoerenza tra matrice e fase γ' . Anche in questa condizione tuttavia la fase γ' sembra essere in grado di garantire un certo effetto di rafforzamento ancorando le dislocazioni (Fig. 4). La coalescenza delle particelle di fase γ' , particolarmente evidente a 800°C, è inoltre favorita nelle regioni soggette a carico, effetto che potrebbe essere interpretato sia con un meccanismo di ingrossamento legato a dislocazioni (dislocation-driven coarsening) riportato anche per altri materiali o perché i fenomeni diffusivi sono favoriti dalla presenza di uno stato di sollecitazione [3-6, 11]. La presenza di fase γ' e le modificazioni a suo carico ora descritte sono in accordo con l'evoluzione temporale della durezza del materiale a 700 e 800°C, che in buona misura può essere attribuita questa fase. Non si può tuttavia trascurare il

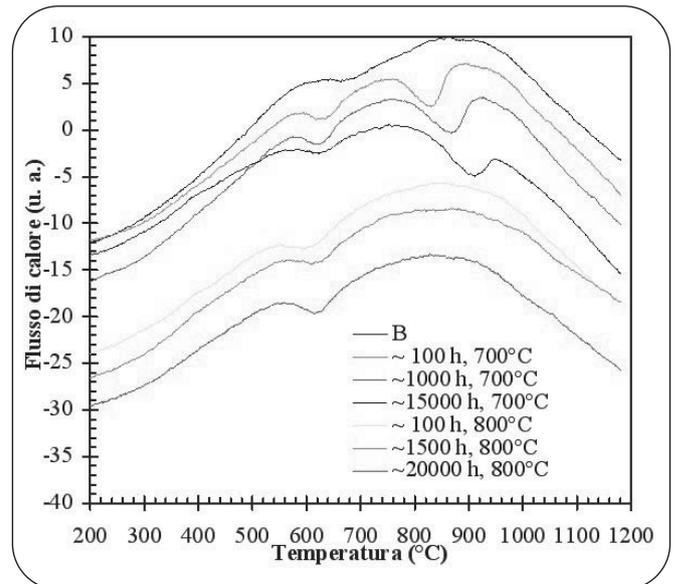


▲
Fig. 5

Diagramma che riporta le durezze HRC in funzione tempo di invecchiamento o della durata di prove di creep in porzioni di materiale non soggetto a carico. Le curve interpolanti i dati sperimentali rilevati nel corso della presente indagine sono confrontate con quelle provenienti da dati di letteratura [7] in un più ampio campo di temperature. La durezza della lega Ni-22Cr-12Co-9Mo nello stato di fornitura è riportato sull'asse delle ordinate. HRC hardness vs. aging time. Experimental data measured on the investigated material exposed at 700 and 800°C are compared to literature data [7, 8] in a wider temperature range. The hardness of the investigated Ni-22Cr-12Co-9Mo alloy in the as received condition is reported, as a reference value, on the y-axis.

contributo offerto dai carburi e, a 700°C, quello della fase δ , che saranno tra poco descritti.

Come anticipato nell'introduzione del presente lavoro, l'assenza di fase γ' rilevata nella lega Ni-22Cr-12Co-9Mo dopo permanenze prolungate a 816°C [7] e, più recentemente [3] dopo 2 ore di esposizione a 800°C fa ragionevolmente supporre che la temperatura di dissoluzione di questa fase sia si collochi tra 760 e 800°C. La formazione di fase γ' è stata studiata in diverse superleghe a base Ni. Recentemente, nella lega Ni-25Cr-20Co contenente anche Mo, Nb, Ti e Al [12,13] si è osservata precipitazione di fase γ' a temperature inferiori a 620°C, mentre analisi termodinamiche la indicano come fase in equilibrio a tra 821 e 1091°C [13]. Inoltre temperature superiori a 650°C sono sufficienti a determinare un rapido ingrossamento delle particelle di questa fase, per la quale si è rilevata infine una trasformazione in fase γ'' o δ . Corrispondentemente la lega ha mostrato una prima progressiva ed una successiva ulteriore riduzione dell'effetto di rafforzamento, in quanto i benefici effetti rappresentati dalla presenza di fase δ non controbilanciavano quelli della riduzione di fase γ' [12-15]. In generale, per le superleghe di Ni si rilevano temperature di solvus comprese tra 900 e 1200°C, nella porzione inferiore di questo intervallo di temperatura si collocano quelle di leghe in cui si riscontrano le minori frazioni volumetriche di fase γ' e per le quali è



▲
Fig. 6

Flusso di calore (con curve traslate verticalmente) in funzione della temperatura di prova in analisi DSC rilevate durante il riscaldamento da 20 a 1200°C a 30°C/min su campioni a diverso tempo di permanenza a 700°C e 800°C. Nel diagramma è riportata la curva del flusso di calore relativa al campione nella condizione solubilizzata (B).

Heat flux vs. temperature (vertically shifted curves) curves during heating from 20 to 1200 °C in tests performed at 30°C/min heating rate on samples exposed for different times at 700°C and 800°C. The heating curve obtained under the same testing condition on the as received (B) material are is reported.

relativamente ampio l'intervallo tra la temperatura di solvus e quella di incipiente fusione.

Le osservazioni microstrutturali precedentemente illustrate, che confermano da un lato la presenza di fase γ' ed il suo ingrossamento relativamente lento a 700°C e dall'altro, a 800°C, la presenza di particelle grossolane in frazione volumetrica limitata progressivamente decrescente, concordano con la presenza del picco endotermico II nel diagramma del flusso di calore in riscaldamento, che ragionevolmente corrisponde alla dissoluzione di questa fase. Supporta questa tesi anche il progressivo spostamento del picco verso temperature più elevate.

Focalizzando ora l'attenzione sulla presenza di fase δ -Ni₃Mo, la sua presenza è stata riportata in letteratura a temperature relativamente alte in regioni arricchite di Nb o Mo [16-20]. La formazione si ha a partire da soluzioni solide sovrassature a bordo grano, ma anche in corrispondenza dei geminati e dei carburi, come rilevato nel corso della presente indagine sui campioni esposti a 700°C. In altre leghe le particelle di fase δ , incoerenti, danno luogo ad un certo rafforzamento e sono state osservate essere desiderabili per il controllo della dimensione del grano durante la fabbricazione o il trattamento termico di componenti [19-24]. Esse inoltre offrono una certa resistenza allo scorrimento a bordo grano senza al contempo ridurre la tenacità del materiale. D'altro canto l'effetto di rafforza-

mento della fase δ deve essere valutato considerando che la sua formazione avviene a spese di un'altra fase che provoca rafforzamento: la γ' . È difficile poter quantificare nella presente analisi l'effetto della presenza di questa fase sulle caratteristiche a creep, così come sulla durezza del materiale indagato; infatti alla temperatura alla quale essa è stata rilevata è presente una maggior quantità di fase γ' , i cui effetti sono probabilmente prevalenti rispetto a quelli di fase δ . Appare altresì difficile poter correlare in qualche modo la presenza di questa fase con i risultati delle analisi termiche effettuate su provini esposti a 700°C.

Infine, le analisi microstrutturali hanno evidenziato come un altro aspetto microstrutturale che distingue la condizione solubilizzata da quella della lega esposta a 700/800°C è la presenza di carburi, decisamente più elevata in queste ultime condizioni. I carburi sono presenti principalmente come particelle discontinue sia a bordo grano che sui geminati. È noto che la presenza di carburi discontinui a bordo grano ne aumenta la resistenza a scorrimento, ma anche che contemporaneamente essi modificano localmente la distribuzione delle deformazioni, la duttilità ed anche i tempi a rottura [23, 25-27]. I carburi a bordo grano tendono ad accrescersi su un solo lato del bordo grano stesso, formando placchette con spigoli paralleli ai piani (111) [28-39]. L'esposizione prolungata a 800°C ha provocato la coalescenza dei $(Cr,Mo,Fe)_{23}C_6$ che, per tempi lunghi possono originare uno strato intergranulare continuo con conseguente riduzione dell'effetto di ancoraggio del bordo grano, e possibile modificazione delle caratteristiche a creep legata alla migliorata duttilità della lega [30-32]. Come descritto nei risultati delle indagini microstrutturali, sono stati rilevati anche carburi intragranulari, il cui effetto di rafforzamento non è in generale particolarmente efficace per le superleghe a base Ni, in presenza di fase γ' [3]. Oltre agli effetti sopra descritti relativi al comportamento a creep, la presenza di carburi contribuisce ad aumentare la durezza della lega nei provini esposti a 700 e 800°C. Come precedentemente indicato, i carburi sono prevalentemente del tipo $M_{23}C_6$, anche se non mancano carburi M_6C o MC (questi ultimi indicati come carburi primari per la presente così come per altre superleghe [3, 33]). La presenza di carburi, in particolare del tipo $M_{23}C_6$ accomuna le condizioni microstrutturali esaminate, nelle quali varia tuttavia la quantità di tali costituenti. L'esame dei risultati preliminari delle analisi DSC potrebbe a prima vista indurre a correlare l'evento termico relativo al picco I con la dissoluzione di tale fase. Tuttavia la temperatura relativamente bassa del picco (inferiore alle temperature di invecchiamento alle quali è stata osservata la formazione di carburi di questo tipo in aggiunta a quelli presenti nella condizione solubilizzata), e le differenze osservate tra questo picco e quello dell'evento termico intervenuto durante il riscaldamento della lega nella condizione solubilizzata trattengono al momento dall'ipotizzare questa correlazione. Maggiori approfondimenti sono necessari per l'identificazione di questo evento termico. Una delle ipotesi al momento prese in considerazione è quella che il picco I sia correlabile con la fase Ni_3Cr , la cui temperatura di inizio della reazione di disordine riportata per leghe Ni/Cr è circa corrispondente a quella del picco I [34-36].

I dati delle prove di creep realizzate sul materiale sul quale sono state condotte le analisi microstrutturali

descritte nella presente memoria sono rappresentate con la designazione ECCC in gran parte realizzate nell'ambito di European Creep Collaborative Committee. La rottura dei provini è stata raggiunta solamente nelle prove a 800°C ed in quella più breve (circa 1000 ore) a 700°C, mentre le prove a lungo termine a 700°C sono state interrotte. I risultati delle analisi microstrutturali sui provini di creep e su materiale invecchiato a 700 e 800°C (prevedendo tempi a rottura molto lunghi) consentono di correlare il miglioramento del comportamento a creep a 700°C con l'evoluzione della microstruttura rispetto a quella rilevata nell'esposizione a 800°C. A 700°C si assiste infatti alla rapida formazione di precipitati di fase γ' , con frazione volumetrica molto maggiore rispetto a quella riscontrabile a 800°C e con particelle più fini e con minor tendenza all'ingrossamento, tutti effetti benefici significativi per quanto riguarda il rafforzamento della lega. In aggiunta a ciò, a 700°C si assiste anche alla presenza di una certa quantità di fase δ (assente a 800°C), anch'essa con effetti positivi, oltre che quantità relativamente elevate di carburi a bordo grano, che si mantengono relativamente fini e garantiscono una certa resistenza allo scorrimento a bordo grano.

CONCLUSIONI

L'evoluzione microstrutturale della lega Ni-22Cr-12Co-9Mo è stata caratterizzata combinando osservazioni in microscopia ottica, elettronica a scansione e trasmissione con analisi DSC. I principali aspetti microstrutturali rilevati sono elencati in seguito.

- Nella condizione di fornitura, solubilizzata, il materiale è caratterizzato da una struttura austenitica, con bandosità caratterizzate da grani fini, arricchimento di Mo e presenza di fasi arricchite di questo elemento.
 - L'esposizione a 700°C ha portato alla formazione di particelle intragranulari di fase γ' - $Ni_3(Al,Ti)$. La dimensione delle particelle, nei campioni analizzati TEM è principalmente legata alla temperatura ed al tempo di permanenza in temperatura. Nei campioni esaminati la dimensione delle particelle di fase γ' varia tra 60 e 225 nm, con morfologia che passa da sferica a cuboidale. A 800°C la frazione volumetrica di questa fase si riduce notevolmente e con essa anche l'effetto di rafforzamento.
 - A 700°C ha luogo la formazione di fase δ (Ni_3Mo), che dalle regioni di bordo grano o dai carburi si estende verso l'interno dei grani con un meccanismo competitivo rispetto alla fase γ' . Non si è osservata la presenza di questa fase dopo permanenza a 800°C.
 - Nelle diverse condizioni microstrutturali si sono rilevati carburi, di differente tipo (si tratta prevalentemente di carburi $M_{23}C_6 - (Cr,Co,Ni,Mo)_{23}C_6$).
 - Le analisi DSC possono consentire di discriminare in modo relativamente semplice e poco dispendioso (sia in termini di tempo che di materiale) la presenza di differenti aspetti microstrutturali. Tuttavia la presente indagine ha evidenziato come una attenta analisi TEM su specifici campioni sia necessaria per la corretta interpretazione degli eventi termici rilevati.
- L'instabilità microstrutturale della lega, in particolare le notevoli variazioni nella quantità e nelle dimensioni della fase γ' , osservata a 700 e 800°C, può rendere conto della eccellente resistenza a creep riscontrata nella lega Ni-22Cr-12Co-9Mo a 700°C rispetto a quella mostrata a 800°C.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori desiderano ringraziare i responsabili ed i tecnici degli altri laboratori di creep che hanno contribuito alla realizzazione del programma di caratterizzazione a creep della lega Ni-22Cr-12Co-9Mo (CESI (Piacenza, Milano), ISB (Milano), CSM (Roma)). Un ringraziamento va anche ai membri del gruppo di lavoro WG3C dell' European Creep Collaborative Committee (ECCC) per aver stimolato e parzialmente supportato le indagini microstrutturali, nonché per le utili discussioni sui risultati ottenuti.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- 1] R. BLUM, R.W. VANSTONE, A.W.J. PARSONS, Proc. 1st Int. Conf. Super-High Strength Steels, (2-4 Nov. 2005), Rome.
- 2] R. VISWANATHAN, J.F. HANRY, J. TANZOSH, G. STANKO, J. SCHLINGLEDECKER, Proc. Conf. Creep & Fracture at high Temperature Components, 12-14 Sept. 2005, I.A. Shibli, S.R. Holdsworth, G. Merckling Eds., DEStech Publications, Lancaster PA (2005) p.59.
- 3] J. RÖSTER, M. GÖTTING, D. DEL GENOVESE, B. BÖTTIGER, P. KOPP, M. WOLSKE, F. SCHUBERT, H.J. PEMKOLLA, T. SELIGA, A. THOMA, A. SHOLZ, C. BERGER. Adv. Eng. Mat., 5 (2005) 469.
- 4] U. MARTIN, H. OETTTEL, U. MÜHLE, M. JERENZ, Adv. Eng. Mat., 3 (2001), 871.
- 5] R. COZAR, A. PINEAU, Metall. Mater. Trans. A, 4 (1973) 47.
- 6] D.J. ALLEN, J.P. KEUSTERMANS, S. GIJBELS, V. BICEGO, Mater. High Temp., 21 (2004) 53.
- 7] W.L. MANKINS, J.C. HOSTER, T.H. BASSFORD. Metall. Trans, 5 (1974) 2593.
- 8] O.F. KIMBALL, G.Y.LAI, G.H. REYNOLDS, Metall. Trans. A, 7 (1976) 1951.
- 9] P.J. MAZIASZ, J. Nucl. Mater., 169 (1989) 95.
- 10] T.M. WILLIAMS, J.M. TITCHMARSH, J. Nucl. Mater., 82 (1979) 199.
- 11] T.M. WILLIAMS, J.M. TITCHMARSH, J. Nucl. Mater., 98 (1981) 223.
- 12] N.D. EVANS, P.J. MAZIASZ, R.W. SWINDEMAN, G.D. SMITH, Scripta Mater., 51 (2004) 503.
- 13] S. ZHAO, X. XIE, G.D. SMITH, S.J. PATEL, Mater. Sci. Eng., A355 (2003) 96.
- 14] V. KINDRACHUK, N. WANDERKA, J. BANHART, Mater. Sci. Eng. A417 (2006) 82.
- 15] T. MURAKUMO, T. KOBAYASHI, Y. KOIZUMI, H. HARADA, Acta Mater., 52 (2004) 3737.
- 16] V. SHANKAR, K.B. SHANKARA RAO, S.L. MANNAN, J. Nuclear Mater. 288 (2001) 222.
- 17] W.R. SUN, S.R. GUO, J.H. LEE, N.K. PARK, Y.S. YOO, S.J. CHOE, Z.Q. HU, Mater. Sci. Eng. A247 (1998) 173.
- 18] I. FERREIRE, R.G. STANG, Acta Metall., 31 (1983) 585.
- 19] H.F. MERRICK, Metall. Mater. Trans. A, 7 (1995) 505.
- 20] J.J. VALENCIA, J. SPIRKO, R. SCHMEES, in: E.A. Loria (Ed.), Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, TMS, Warredale, PA, (1997) 753.
- 21] N.S. STOLOFF, Int. Mater. Rev. 34 (1989) 153.
- 22] C. MARQUEZ, G.L. ESPARANE, A.K. KOUL, Int. J. Powder Met. 25 (1989) 301.
- 23] W. CHEN, M. CHATURVEDI, Can. Metall. Quart., 32 (4) (1993) 363.
- 24] E. CAMPO, C. TURCO, V. CATENA, Metall. Sci. Tech., 3 (1) (1985) 16.
- 25] W. CHEN, M. CHATURVEDI, Mater. Sci. Eng., A183 (1994) 81.
- 26] H. XUE, W. LIJUN, X. HUI, L. RUNGUANG, W. SHAOANG, C. ZHONGLIN, J. Mater. Proc. Techn., 137 (2003), 17.
- 27] W. BETTERIDGE, A. W. FRANKLIN, J. Inst. Met., 85 (1957) 473.
- 28] C.R. KEGG, J.M. SILCOCK, Scripta Metall., 6 (1972) 1083.
- 29] M.H. LEWIS, B. HATTERRSLEY, Acta Metall., 13 (1965) 1159
- 30] T.M. DEVINE, Corros. Sci. 30 (1990) 135.
- 31] M.D. MATHEW, G. SASIKALA, K. BHANU SANKARA RAO, S.L. MANNAN, Mater. Sci. Eng. A148 (1991) 253.
- 32] C.-J. PARK, M.-K. AHN, H.-S. KWON, Mater. Sci. Eng. A418 (2006) 211.
- 33] M.J. DONACHIE, S.J. DONACHIE. Superalloys – A technical guide. Second Edition. ASM International, Materials Park, OH, (2002).
- 34] J. BURSİK, M. SVOBODA, Scripta Mat. 39 (1998) 1107-1112.
- 35] S. KIM, H.H. KUK, J.S. KIM. Mater. Sci. Eng. A279 (2000) 142-148.
- 36] E. LANG, V. LUPINC, A. MARUCCO. Mater. Sci. Eng. A114 (1989) 147-157.

ABSTRACT**MICROSTRUCTURAL EVOLUTION CHARACTERIZATION AT 700 AND 800°C OF A NI-22CR-12CO-9MO ALLOY.**

Keywords: Ni-22Cr-12Co-9Mo alloy, aging, microstructure, TEM, DSC, hardness, creep

The Ni-22Cr-12Co-9Mo alloy (also known as Inconel 617® alloy), of relatively common use at high temperature applications, is also one of the candidate materials for the most ambitious EU and US projects for future generations of power plants. Its microstructure in the solution annealed condition, after short-term aging and medium- and long-term creep tests at 700°C and 800°C was characterized by means of light optical, scanning electron and transmission electron microscopy. DSC analyses were also performed to check the applicability in monitoring microstructural modification of the material exposed to high temperature. Microstructural features were correlated to the hardness evolution.

The major microstructural features were identified to be the presence of inter- and/or intragranular particles ($(Cr,Mo,Fe)_{23}C_6$ and other type of carbides, δ -Ni₃Mo and γ' -Ni₃(Al,Ti)) that clearly played an important role on the mechanical behaviour of the alloy.

In the as received condition the material was characterized by an austenitic structure which contain fine-grained bands enriched in Mo. M₂₃C₆ carbides were always present, lying in the grain interior, on twins and along grain boundaries. In all the microstructural conditions, carbides were observed (mainly M₂₃C₆ - (Cr,Co,Ni,Mo)₂₃C₆ carbides). The amount and

morphology of these carbides changed with the exposure temperature.

Aging or creep exposure at 700 and 800°C resulted in an extensive intragranular formation of γ' -Ni₃(Al,Ti) precipitates, particularly relevant at 700°C. The size of these precipitates increased with test temperature and their morphology was spherical at the lower, cubical at the higher test temperature. This effect is consistent with the observed increase in the material hardness, with respect to the as received material.

δ -phase (Ni₃Mo) formed at 700°C as a competitive mechanism with respect to the γ' -Ni₃(Al,Ti) starting from the grain boundary and proceeding as a zip-line profile inwards the grain. The presence of tangled sliding dislocations all around the plate-like δ -phase showed their strengthening effects. At 800°C no trace of δ -phase was found.

The microstructural instability of the alloy, in particular the large differences in size and distribution of γ' -precipitates at 700 and 800°C, can account for relatively improved creep resistance at the lower investigated temperature. This suggests that creep data of this alloy obtained at the highest temperature should be very carefully considered in extrapolating the creep strength of the alloy at lower temperatures, since they should lead to a substantial underestimation of the creep life.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the Italian creep laboratories which contributed to the experimental creep test program (CESI (Piacenza, Milan), ISB (Milan) and CSM (Rome)). Thanks are also due to all the members of the WG3C of ECCC for their support and stimulating discussions.