

Analisi microchimica mediante SPEM di una superlega di nichel dopo prove di creep

M. Amati, L. Gregoratti, S. K. Balijepalli, S. Kaciulis, A. Mezzi, R. Montanari, G. Angella, R. Donnini, M. Maldini, D. Ripamonti

Lo scopo di questo lavoro è mostrare le potenzialità delle analisi micro-chimiche di superficie, in particolare la spettroscopia Scanning PhotoEmission Microscopy (SPEM) ad alta risoluzione, nello studio dei fenomeni diffusivi che hanno luogo fra le fasi γ e γ' nelle superleghe di Ni a seguito del creep. Si riportano le analisi condotte su una superlega monocristallina, CM186LC, prima e dopo prove di creep alle temperature di 800 e 900 °C.

Le misure di fotoemissione ai raggi X (XPS) ad elevata risoluzione spaziale sono state effettuate presso la beam-line ESCA-microscopy del sincrotrone Elettra di Trieste, in cui è stato utilizzato lo SPEM, che opera in modalità sia di immagine che di spettroscopia puntuale, producendo una microsonda a raggi X di diametro inferiore a 50 nm. L'alta risoluzione permette di esaminare separatamente la composizione chimica della fase rinforzante γ' e della matrice γ caratterizzanti la superlega. In questo modo è possibile studiare la partizione degli elementi di lega tra le fasi nel materiale vergine e la sua evoluzione dopo le prove di creep.

Parole chiave: Caratterizz. materiali - Microanalisi di superficie - Spettroscopia - SPEM - Superleghe

INTRODUZIONE

L'esigenza di aumentare sempre più l'efficienza e l'affidabilità delle turbine a gas, sia aeronautiche che terrestri, ha portato allo sviluppo di nuove superleghe a base Ni con maggior frazione volumetrica della fase indurente γ' , fino a raggiungere valori prossimi al 70% in quelle utilizzate per palette di turbina monocristalline [1]. La straordinaria resistenza meccanica di tali superleghe è legata alla loro particolare microstruttura: le particelle di γ' , intermetallico di tipo Ni_3Al , di forma cuboidale con una dimensione di circa 0,5 μm , sono allineate lungo le

direzioni cristallografiche $\langle 001 \rangle$ e separate da stretti canali, aventi spessore di circa 0,1 μm , della matrice, fase γ . In questo modo, per sollecitazioni tipiche dell'esercizio, le dislocazioni scorrono lungo questi canali di fase γ senza penetrare nei precipitati γ' .

Una migliore resistenza alle sollecitazioni meccaniche è ottenuta quando il parametro reticolare della fase γ' risulta di poco inferiore (circa 0,1-0,2 % alle temperature di utilizzo) rispetto a quello della matrice γ . Questa differenza produce sforzi biasiali di compressione nei canali γ , che ostacolano il moto delle dislocazioni [2]. I parametri reticolari delle due fasi dipendono dalla temperatura in quanto il coefficiente di espansione termica di γ' è inferiore a quello di γ ed inoltre la partizione degli elementi chimici fra le due fasi cambia con la temperatura stessa. In aggiunta, la composizione relativa delle due fasi può venire influenzata anche dallo stato di sollecitazione durante il creep.

La microstruttura $\gamma + \gamma'$ non è stabile durante le prove di creep. Nelle superleghe a base nichel monocristalline, se sollecitate a trazione mono-assiale nella direzione $\langle 001 \rangle$ ed alle più elevate temperature ottenibili in esercizio, la struttura cuboidale di partenza si trasforma rapidamente in una struttura fortemente anisotropa caratterizzata da lamelle (*raft*) della fase γ' disposte perpendicolarmente alla direzione di trazione e prodotte dalla coalescenza della struttura inizialmente cuboidale della medesima fase. Tale effetto, che dipende dal misfit reticolare fra le due fasi, può influenzare positivamente le proprietà meccaniche delle superleghe ad alta temperatura, riducendo la mobilità delle dislocazioni, in particolare a bassi sforzi quando le

M. Amati, L. Gregoratti

*Sincrotrone di Trieste,
SS14, km 163.5,
Area Science Park, 34012 Trieste*

S. K. Balijepalli, S. Kaciulis, A. Mezzi

*Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati, ISMN-CNR,
C.P. 10, 00015 Monterotondo Stazione, Roma*

R. Montanari

*Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università di
Roma- Tor Vergata, Via del Politecnico 1, 00133 Roma*

G. Angella, R. Donnini, M. Maldini, D. Ripamonti

*Istituto per l'Energetica e le Interfasi
IENI - CNR, via R. Cozzi 53, 20125 Milano*

Ni	Cr	Co	Mo	Al	Ti	C	Ta	W	Re	B	Hf	Zr	Fe
Bal.	6,1	9,3	0,51	5,7	0,73	0,062	3,4	8,4	2,9	0,016	1,4	0,004	0,027

Tab.1 - Composizione nominale della superlega CM186LC (% in peso).

Tab. 1. Nominal chemical composition (wt%) of CM186LC superalloy.

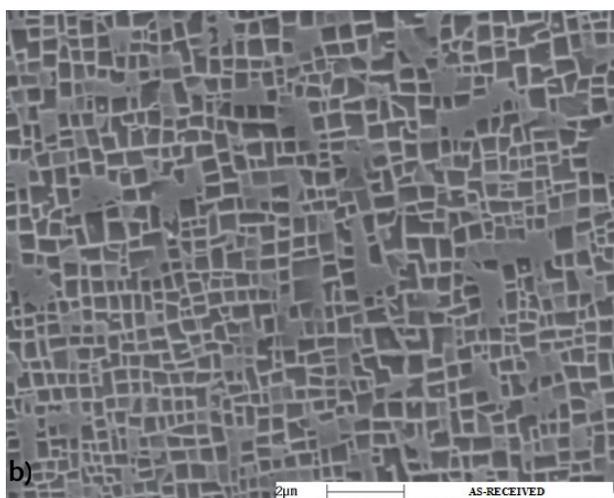
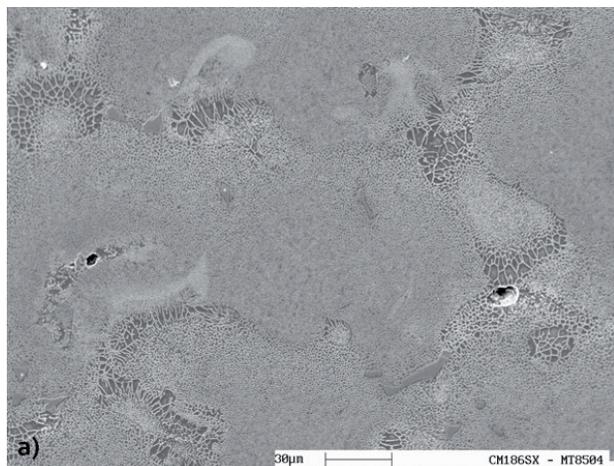


Fig. 1 - Immagine SEM (elettroni secondari) della struttura vergine (a) della superlega CM186LC a basso ingrandimento; (b) struttura cuboidale $\gamma + \gamma'$ ad alto ingrandimento.

Fig. 1 - SEM images (Secondary Electron image) of the CM186LC superalloy (a) at low magnification for the as-received structure; (b) at high magnification for the $\gamma + \gamma'$ cuboidal structure

dislocazioni non possono facilmente tagliare le lamelle di γ' [3].

L'applicazione dell'analisi microchimica di superficie mediante SPEM può dare un contributo importante alla conoscenza dei fenomeni microstrutturali alla base delle proprietà meccaniche fondamentali per le capacità dei materiali interessati ad operare nelle condizioni di lavoro previste. In questo lavoro si è studiata la composizione microchimica delle fasi γ e γ' nella superlega CM186LC

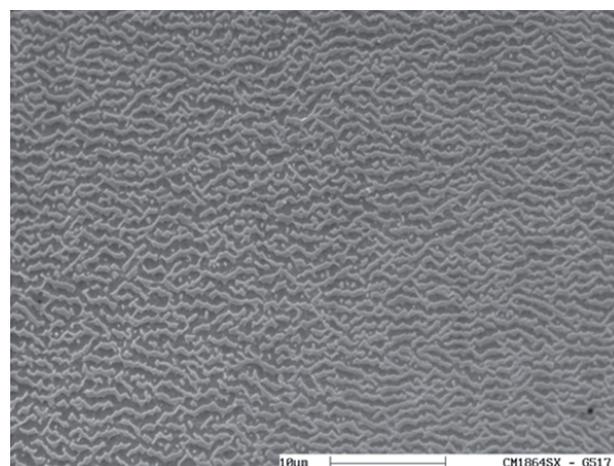


Fig. 2 - Immagine SEM (elettroni secondari) della struttura con rafting nella superlega CM186LC dopo creep ($T = 900$ °C, $\sigma = 220$ MPa, $t_r = 3275$ h).

Fig. 2 - SEM images (Secondary Electron signal) for the rafting structure for CM186LC superalloy after creep test at $T = 900$ °C, $\sigma = 250$ MPa, $t_r = 1750$ h

(prima e dopo le modificazioni indotte da prove di creep). Altri risultati sulla caratterizzazione microstrutturale della superlega CM186LC e sulle sue caratteristiche a creep sono stati riportati in letteratura [4-7].

MATERIALE E TECNICHE SPERIMENTALI

La composizione della superlega CM186LC è indicata in Tabella 1 (% in peso).

I campioni della superlega sono stati sottoposti a prove di creep alle temperature di 800 e 900 °C, per intervalli di sollecitazione rispettivamente di 450-560 MPa e 220-350 MPa. Ulteriori risultati relativi alle prove meccaniche sono stati pubblicati in [6].

Le misure XPS ad elevata risoluzione spaziale sono state effettuate presso la beam-line ESCA-microscopy del sincrotrone Elettra di Trieste, in cui è stato utilizzato lo SPEM, che opera in modalità sia di un'immagine che di spettroscopia puntuale, producendo una microsonda a raggi X di diametro inferiore a 50 nm. Gli spettri di fotoemissione delle zone selezionate e le mappe chimiche sono state acquisite con una risoluzione in energia di 0,2 eV e una energia del fascio di fotoni pari a 650 eV. Ulteriori dettagli sulla tecnica SPEM sono riportati in bibliografia [7,8]. Prima delle misure SPEM tutti i campioni sono stati puliti nella camera di preparazione tramite Ar^+ sputtering a 2 keV di energia per 30÷60 minuti.

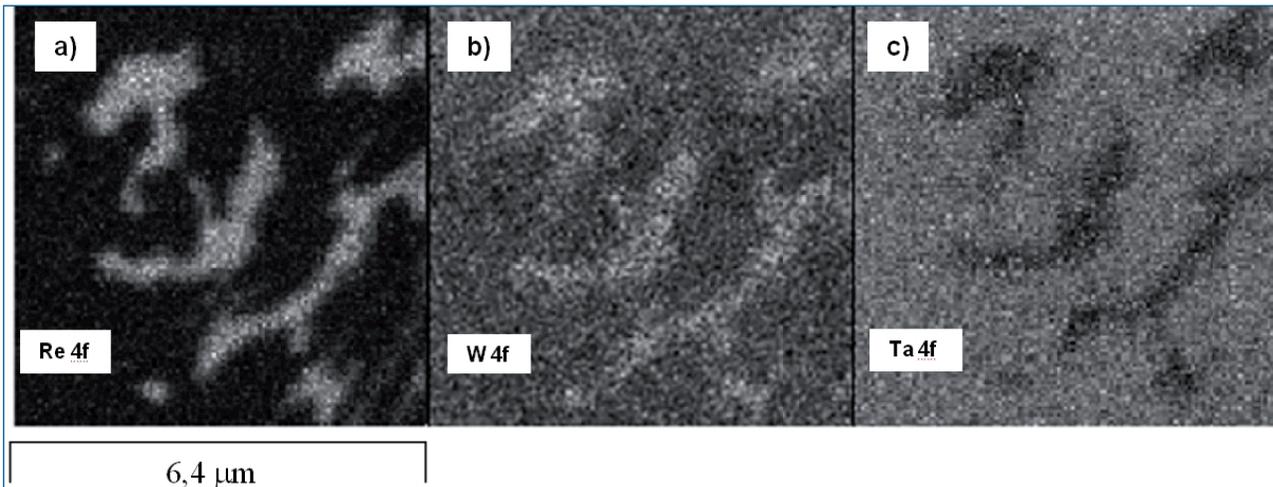


Fig. 3 - Zona interdendritica di un campione tal quale della lega CM186LC: mappe SPEM di Re 4f (a), W 4f (b) and Ta 4f (c).

Fig. 3 - Interdendritic zone of an as-received CM186LC superalloy sample: SPEM maps ($6,4 \mu\text{m} \times 6,4 \mu\text{m}$) of Re 4f (a), W 4f (b) and Ta 4f (c).

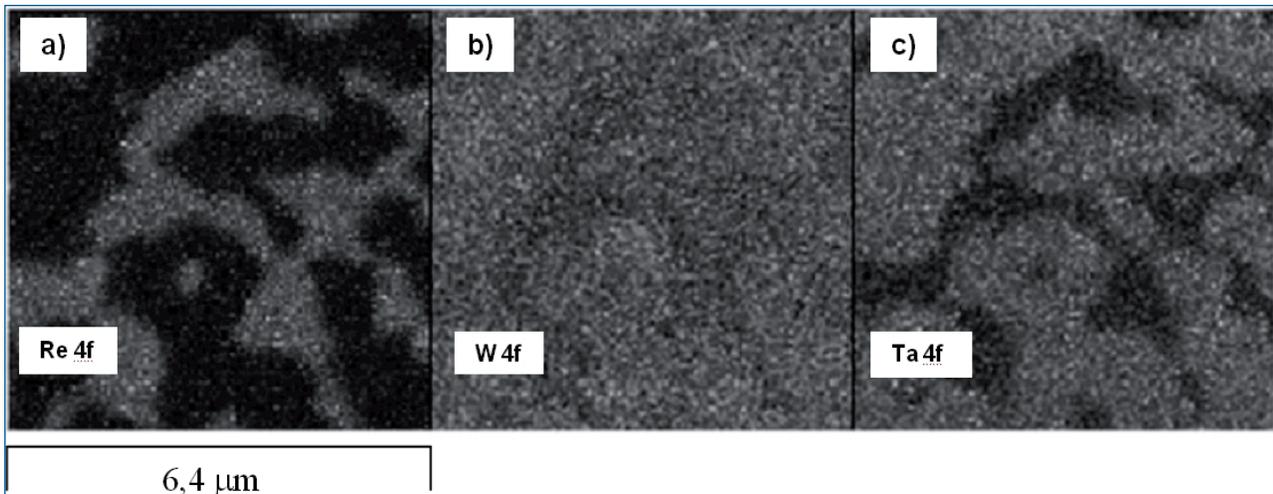


Fig. 4 - Zona interdendritica di un campione della lega CM186LC dopo creep a $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma = 220 \text{ MPa}$, $t_r = 3275 \text{ h}$: mappe SPEM di Re 4f (a), W 4f (b) and Ta 4f (c).

Fig. 4 - Interdendritic zone of a CM186LC superalloy sample after creep test at $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma = 250 \text{ MPa}$, $t_r = 1750 \text{ h}$: SPEM maps ($6,4 \text{ mm} \times 6,4 \text{ mm}$) of Re 4f (a), W 4f (b) and Ta 4f (c).

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le immagini SEM in Fig. 1 mostrano la tipica microstruttura della superlega CM186LC allo stato vergine. Nella micrografia di Fig. 1a, a basso ingrandimento, sono evidenti numerose regioni eutettiche caratterizzate da alcuni pori di ritiro da solidificazione e grossi precipitati. In Fig. 1b, ad alto ingrandimento, si osserva la tipica struttura $\gamma + \gamma'$ cuboidale che si ha nelle regioni dendritiche mentre in Fig. 2 è riportata la struttura a seguito del rafting relativa al medesimo materiale dopo una prova di creep alla temperatura $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ con sforzo iniziale $\sigma = 220 \text{ MPa}$, risultante in un tempo a rottura $t_r = 3275 \text{ h}$. Il confronto tra Fig. 1b e Fig. 2 evidenzia la drastica evoluzione microstrutturale dovuta al creep.

Fig. 3 mostra le mappe chimiche SPEM di Re 4f, W 4f e Ta

4f di una zona interdendritica della lega allo stato tal quale, senza nessun attacco chimico, dopo la lucidatura e pulizia tramite sputtering ionico. Le immagini di Re e Ta sono complementari: cioè le zone chiare nella mappa del Re corrispondono alle zone scure in quella del Ta e viceversa. Re e Ta sono concentrati nelle fasi γ e γ' rispettivamente. Si noti come il W è distribuito più omogeneamente di quanto non siano Re e Ta, con una tendenza a partizionare maggiormente nella fase γ .

Per quanto riguarda le immagini SPEM del campione della stessa superlega dopo creep a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, queste non hanno mostrato nessuna variazione della struttura e degli spettri di fotoemissione.

In Fig. 4 sono mostrate le mappe chimiche di Ta 4f, W 4f e Re 4f dopo creep ($T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma = 220 \text{ MPa}$, $t_r = 3275 \text{ h}$). Rispetto alle mappe del materiale tal quale in Fig. 3 la

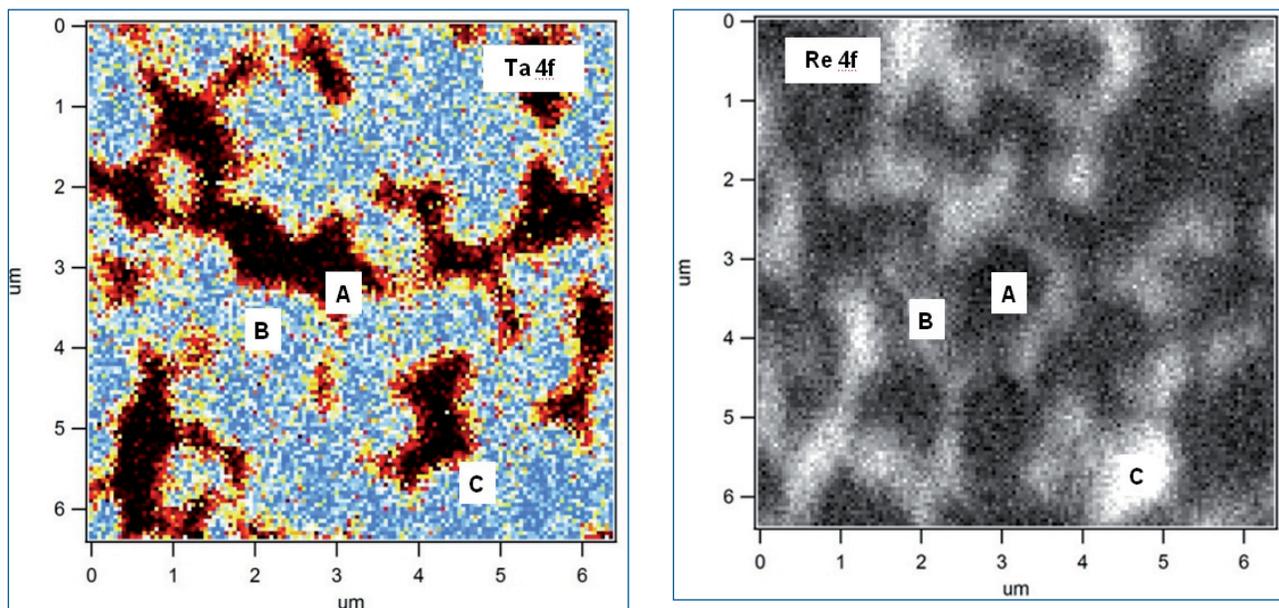


Fig. 5 - Immagini microchimiche di Ta 4f e Re 4f del campione della superlega CM186LC dopo creep a $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 220\text{ MPa}$, $t_r = 3275\text{ h}$. In queste immagini è stato eliminato l'effetto della morfologia facendo le trasformazioni picco/fondo [9].

Fig. 5 - Ta 4f and Re 4f microchemical images for the sample of CM186LC after creep test at $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 250\text{ MPa}$, $t_r = 1750\text{ h}$. On these images morphology effect has been removed carrying out the peak/base transformations (details in [9]).

	Ni (%)	Co (%)	Al (%)	Re (%)	W (%)	Hf (%)	Ta (%)
Fase γ tal quale	51	86	37	94	57	14	14
Fase γ' tal quale	49	14	63	6	43	86	86
Fase γ dopo creep	50	85	34	96	52	-	13
Fase γ' dopo creep	50	15	66	4	48	100	87

Tab. 2 - Distribuzione relativa degli elementi di lega tra le fasi γ e γ' allo stato tal quale e dopo creep a $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 220\text{ MPa}$, $t_r = 3275\text{ h}$.

Tab. 2 - Relative distribution for the alloy elements in γ and γ' phases, at the as-received state and after the creep tests at $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 250\text{ MPa}$, $t_r = 1750\text{ h}$.

distribuzione di Re e Ta è sempre complementare, mentre quella del W appare essere più omogenea.

Dal momento che la morfologia della superficie, soprattutto in presenza di importanti scostamenti dalla planarità, potrebbe introdurre artefatti nelle mappe chimiche, i risultati ottenuti sono stati confermati (vedi Fig. 5) anche facendo le trasformazioni picco/fondo e (picco-fondo)/fondo che permettono di eliminare gli effetti della morfologia [9]. È importante sottolineare il fatto che la tecnica SPEM ha permesso di ottenere le immagini chimiche della superlega senza l'attacco chimico o qualche altro trattamento della superficie, necessari per qualsiasi altra tecnica microscopica (SEM, AFM, TEM, ecc.), trattamenti che possono influenzare i risultati delle misure.

Gli spettri di fotoemissione registrati sui punti A, B, C della superficie di questo campione (Fig. 5) sono riportati in Fig. 6.

Per verificare come il creep abbia modificato la composizione chimica delle fasi γ e γ' e quantificare le eventuali variazioni, i segnali XPS sono stati processati mediante CasaXPS v. 2.3.16, un software dedicato. Un esempio di ricostruzione spettrale (*peak fitting*) dei singoli segnali sperimentali di Ta 4f e Hf 4f è riportata in Fig. 7. Le singole componenti sono rappresentate da funzioni teoriche (combinazione di una funzione gaussiana con una lorentziana $G/L = 30\%$), con le quali si cerca di riprodurre al meglio il segnale XPS sperimentale. Posizione in energia (BE), larghezza a mezza altezza del segnale (FWHM), intensità e profilo di riga sono parametri presi dalla letteratura per procedere all'assegnazione degli stati di ossidazione degli elementi investigati. I risultati di questa procedura permettono di distinguere le componenti dovute a due stati chimici (metallo e ossido) di Hf e Ta [7,10].

Si vede chiaramente che nelle zone scure (punto A nella Fig. 5b) Hf è completamente ossidato, mentre nelle zone

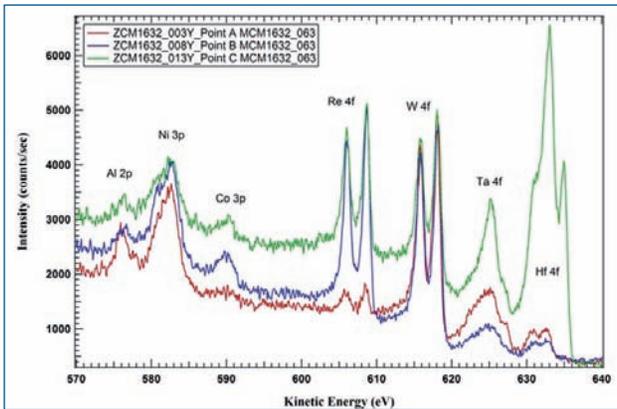


Fig. 6 - Analisi XPS multipoint del campione della superlega CM186LC dopo creep a $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 220\text{ MPa}$, $t_R = 3275\text{ h}$.

Fig. 6 - Multipoint XPS analysis on the CM186LC sample after creep test at $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 250\text{ MPa}$, $t_R = 1750\text{ h}$.

chiare (punto C nella Fig. 5 b) il segnale di Hf aumenta notevolmente con circa il 50 % del segnale dovuto a Hf metallico. Il Ta è parzialmente ossidato in entrambe le zone, con il rapporto Ta metallico/ossido notevolmente più alto nelle zone scure.

Il rapporto fra i segnali di W 4f (sempre metallico) nelle zone γ e γ' dopo creep è di circa 1:1 (punti A e B nella Fig. 5 b), mentre nel campione tal quale questo rapporto è molto più alto. Questo conferma che si verifica diffusione del W durante il creep dalla fase γ alla γ' come per altro già riportato in letteratura [7]. Dopo creep, Hf si concentra nella fase γ' (spettro C nella Fig. 6). La distribuzione laterale di Re e Ta non cambia dopo creep: il Re sempre prevale nella fase γ , mentre il segnale di Ta 4f è molto più alto nelle zone della fase γ' .

I risultati quantitativi delle analisi micro-chimiche, ripetute in diverse zone dei campioni della lega tal quale e dopo creep a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, sono riassunti in Tabella 2. Questa quantitativa spettroscopica è stata effettuata usando la procedura standard del XPS ed i fattori di sensibilità di Scofield [10].

La differenza di composizione fra due zone è stata determinata con una precisione dell'ordine di 0,1-0,2 %. L'evoluzione microstrutturale della lega durante il creep che porta al rafting è accompagnata da una quasi completa omogeneizzazione della distribuzione del W mediante la sua diffusione da γ verso γ' . Hf si concentra completamente nella fase γ' mentre per gli altri elementi non si riscontrano significative variazioni.

CONCLUSIONI

Le tecniche di spettroscopia avanzata XPS e SPEM sono state utilizzate per l'analisi della superlega CM186LC sottoposta a prove di creep a due differenti temperature (800 e $900\text{ }^{\circ}\text{C}$), in modo da avere indicazioni sull'evoluzione

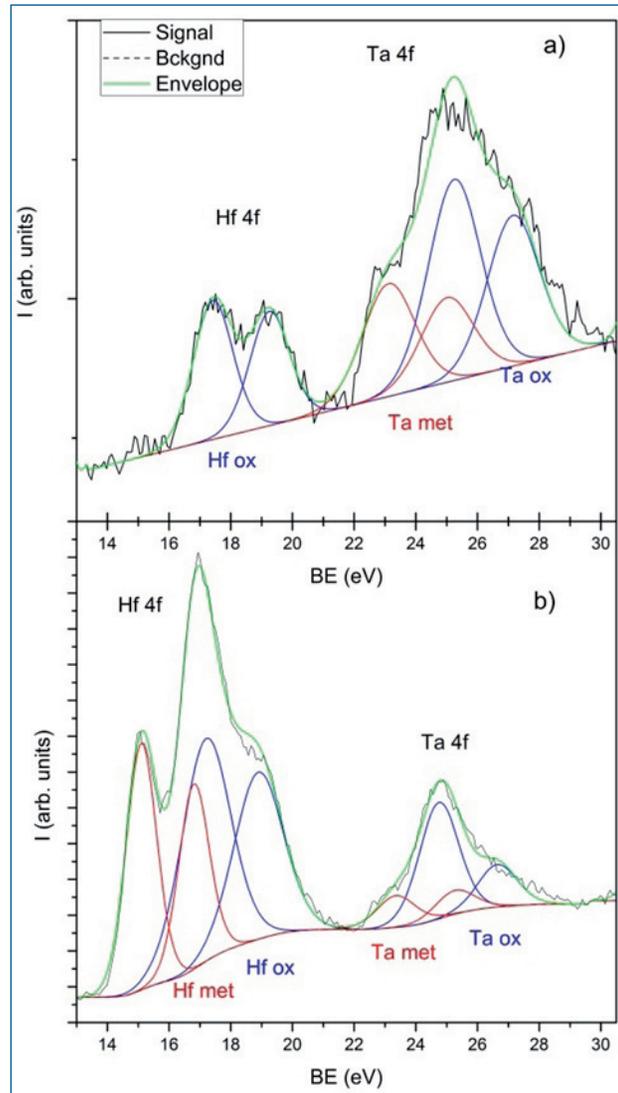


Fig. 7 - Spettri di fotoemissione Hf 4f e Ta 4f del campione della superlega CM186LC dopo creep a $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 220\text{ MPa}$, $t_R = 3275\text{ h}$: a) punto scuro A; b) punto chiaro C della mappa del Re 4f in Fig. 5b.

Fig. 7 - Hf 4f and Ta 4f photoemission spectra for the CM186LC sample after creep test at $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 250\text{ MPa}$, $t_R = 1750\text{ h}$: a) dark point A; b) light point C on the Re 4f map in Fig. 5.

microstrutturale nelle potenziali condizioni di lavoro. Dall'analisi spettroscopica XPS è stato possibile determinare e quantificare gli elementi presenti e il loro stato chimico, mentre mediante la tecnica delle immagini chimiche SPEM si è determinata la ripartizione degli elementi fra le fasi γ' e γ . La tecnica è in grado di analizzare la composizione delle diverse fasi senza attacco chimico sulla superficie.

Si è osservato come la formazione durante il creep della struttura lamellare del rafting sia accompagnata dalla diffusione di W e Hf dalla fase γ alla fase γ' . La variazione delle quantità relative degli elementi all'interno delle fasi presenti si osserva solo alla più alta temperatura da noi

esaminata, ossia a 900 °C. Il W risulta essere di fatto omogeneamente distribuito tra le due fasi mentre Hf si concentra totalmente in γ' .

Il lavoro svolto prova come le tecniche di spettroscopia utilizzate siano idonee per uno studio approfondito delle proprietà micro-chimiche delle superleghe di Ni.

BIBLIOGRAFIA

- 1] R.C REED, The Superalloys - Fundamentals and Applications, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- 2] T. M. POLLOCK, A. S. ARGON, Acta Metall. Mater. 40 (1992) p.1.
- 3] M. MALDINI, G. ANGELLA, V. LUPINC, Kovove Materialy 42 (2004) p.21.
- 4] I. M. WILCOCK, P. LUKÁŠ, M. MALDINI, J. KLABBERS, D. DUBIEL, M. HENDERSON, in Proc. 7th Liège Conf. on Mater. for Adv. Power Eng. 2002 (Eds: J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis), Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, 2002, pp. 139-148.
- 5] M. TOULIOS, D. H. ALLEN, in Proc. 7th Liège Conf. on Mater. for Adv. Power Eng. 2002 (Eds: J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis), Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, 2002, pp. 5-22.
- 6] M. MALDINI, V. LUPINC, Mater. Sci. Eng. A 408 (2005) p.169.
- 7] S. KACIULIS, A. MEZZI, M. AMATI, R. MONTANARI, G. ANGELLA and M. MALDINI, Surf. Interface Anal. 44 (2012) p.982.
- 8] M. K. ABYANEH, L. GREGORATTI, M. AMATI, M. DALMIGLIO, M. KISKINOVA, Surf. Sci. Nanotech. 9 (2011) p.158
- 9] A. CAROSI, M. AMATI, L. GREGORATTI, S. KACIULIS, A. MEZZI, R. MONTANARI, L. ROVATTI, N. UCCIARDELLO, Surf. Interface Anal. 42 (2010) p.726.
- 10] J. F. MOULDER, W. F. STICKLE, P. SOBOL, K. D. BOMBEN, in Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (Eds: J. Chastain, R. C. J. King). Physical Electronics, Eden Prairie, MN, 1995.

MICROCHEMICAL ANALYSIS THROUGH SPEM FOR A NICKEL SUPERALLOY AFTER CREEP TEST

Keywords: Materials characterization - Surface micro-analysis - Spectroscopy - SPEM - Superalloys

The continue demand to increase the efficiency and reliability of aeronautical and/or energy gas turbines has led to develop new Ni superalloys having a greater volume fraction of characteristic hardening γ' phase respect to the γ phase. Nonetheless the considerable mechanical resistance of these materials is due to the specific microstructural mutual arrangement and shape of the two phases, too. In particular the $\gamma'+\gamma$ structure is not stable during creep: when at higher temperatures the alloy is subjected to a mono-axial tensile stress at the direction $\langle 001 \rangle$, the original cuboidal γ' structure changes to an anisotropic lamellar structure (rafts), perpendicular to the load direction. This effect depends on the lattice misfit between the two phases.

The lattice parameters of the phases are temperature dependent, since the thermal expansion coefficient of γ' is lower than that of γ , and the partition of chemical elements between the two phases changes with temperature because of diffusion phenomena. In addition, the relative composition of the two phases can be influenced by the stress state during creep.

This work presents the potentiality of high resolution Scanning PhotoEmission Microscopy (SPEM) on the study of the diffusion phenomena taking place between γ and γ' phases of a Ni superalloy after creep. In particular the results on the single-crystal superalloy CM186LC, before and after creep tests at temperature of 800°C and 900°C, are reported, indicating that SPEM can be useful to study the aforesaid microstructural evolution with creep for the material.

The XPS measurements with high spatial resolution and the SPEM analysis, operating both in punctual spectroscopy modality and image configuration, have been carried out at the beam-line ESCA-microscopy at the synchrotron Elettra in Trieste (Italy). By XPS analysis it has been possible to quantify the present elements and their chemical state, whilst by SPEM technique the element distribution on the two phases γ' and γ has been determined. In particular the latter technique is able to analyze the compositions of the two different phases without surface chemical etching.

In the considered case it has been observed as the formation of the rafts during creep occurs especially with the diffusion of W e Hf from γ phase to γ' phase. The variations of the relative quantities for the elements into the phases have been observed at the higher creep test temperature, that is 900 °C. W is homogeneously distributed, whilst Hf is totally in γ' .