



CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE FASES METAESTABLES (γ') EN SUPERALEACIONES BASE NIQUEL.

Doctorando : Ing. Alejandro Ges, Director: Dr. Hugo Palacio. Co-Director: Ing Jorge Sikora (INTEMA, Fac. Ingeniería, UNMdP)

Lugar de trabajo: IFIMAT, Fac. Cs. Exactas, UNCPBA.

Fecha de defensa de tesis: 26/06/2002

RESUMEN

La resistencia de una superaleación base Níquel, endurecida a través de tratamiento térmico de precipitación, está relacionado con la fracción de volumen, tamaño y distribución de fase γ' : $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$. Estas partículas crecen durante el tratamiento térmico inicial y es muy importante poder predecir la cinética de crecimiento a altas temperaturas debido a sus aplicaciones tecnológicas. En este trabajo se estudió el análisis del crecimiento de partículas en una superaleación IN-713C durante largos tiempos de envejecimiento a temperatura constante (950°C), dado un tamaño inicial de partícula, fracción de volumen y distribución de fase γ' . Se evaluaron dos tratamientos térmicos diferentes a través del análisis de la microestructura y morfología de γ' y las propiedades mecánicas entre 600°C y 850°C . Se encontró que para tiempos cortos de envejecimiento, $t < 2500$ horas, el crecimiento puede ser aproximado por un crecimiento lineal volumétrico como predice la teoría LSW. Para tiempos mayores de 2500 horas la velocidad de crecimiento de γ' muestra un comportamiento asintótico en ambos tratamientos térmicos.

ABSTRACT

The strength of a Nickel-base superalloys hardened through precipitation is related to the volume fraction, particle size and distribution of the precipitate phase γ' : $[\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})]$. Such particles grow during the initial heat treatment and it is very important to predict the kinetics growth owing to its technological application at high temperatures. In this work, we performed the analysis of the particle coarsening in IN-713C during long ageing times at constant temperature ($T=1223^\circ\text{K}$), given an initial size and volume fraction distribution of the γ' precipitate phase, the evaluation of two different heat treatments through the microstructure analysis and γ' morphology and tensile properties between $873-1123^\circ\text{K}$. We found that for short ageing times, $t < 2500$ hours, the coarsening can be approximated by a linear volumetric growth as predicted by LSW theory. For a time greater than 2500 hours the growth rate of γ' precipitate shows an asymptotic behaviour in both heat treatments.

INTRODUCCION

Se sabe que las propiedades mecánicas de una superaleación base Níquel son fuertemente dependientes de la distribución y tamaño de la fase γ' : $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$. Estas partículas pueden crecer durante el tratamiento térmico inicial y en servicio a altas temperaturas, por lo tanto es muy importante poder predecir la cinética de crecimiento y el comportamiento posterior de esta fase precipitada [1, 2]. Numerosos trabajos han sido desarrollados con este propósito [3].

La precipitación de una nueva fase desde una solución sólida supersaturada involucra tres etapas: 1) nucleación de la nueva fase, 2) crecimiento del núcleo a partir de los elementos de la matriz y 3) crecimiento de los precipitados a través del proceso conocido como Ostwald ripening. Greenwood [4], Lifshitz y Slyozov [5] y Wagner [6] analizaron la naturaleza de la difusión en partículas esféricas que involucra al proceso de Ostwald ripening bajo la suposición de una fracción de volumen muy pequeña. Este proceso es tal que el crecimiento de la partícula se debe a la difusión de los elementos formadores del precipitado a través de la interfase con la matriz. Bajo esta suposición, la ley de crecimiento puede ser escrita como una ley lineal de crecimiento volumétrico.

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = kt \quad (1)$$

donde \bar{r}_0 y \bar{r} son los tamaños promedio de la partícula para $t=0$ y a un tiempo arbitrario t respectivamente. La velocidad de crecimiento, k está dada por [5, 6]

$$k = \frac{8 \Gamma V_m D c_m}{9 RT} \quad (2)$$

siendo Γ la energía superficial entre la matriz y la partícula, V_m el volumen molar, D el coeficiente de difusión de los elementos constitutivos de la partícula en la matriz, c_m la concentración de tales elementos en equilibrio en la matriz, R la constante de los gases y T la temperatura. La teoría de crecimiento de partículas controladas por difusión, puede ser aplicada exitosamente cuando la fracción en volumen del precipitado es muy pequeña, aproximadamente igual a cero. Este no es el caso de las superaleaciones base Níquel, donde la fracción de volumen es generalmente mayor del 50% y por encima del 70% para las superaleaciones de última generación como las CMSX-2 o CMSX-4 [7]. Además, existe consenso sobre el hecho que las tensiones elásticas coherentes, inducidas por el desajuste del parámetro de red entre la matriz y el precipitado, tiene influencia sobre el comportamiento durante el crecimiento y tiene gran importancia cuando aparecen cambios en la morfología del precipitado [8, 9]. También fue analizado el efecto en los alrededores de las partículas sobre el proceso de crecimiento [10, 11].

Para aleaciones con alta fracción de volumen de γ' varios autores reportaron que la tasa de crecimiento disminuye para tiempos largos de envejecimiento. Particularmente en la aleación IN-713C el crecimiento no sigue una ley lineal [1,2,12].

En este trabajo, se presenta un estudio sobre la cinética de crecimiento de la fase γ' precipitada, el análisis de distribución de partículas y las propiedades mecánicas en el rango de temperatura de utilización de la aleación, para dos tratamientos térmicos diferentes.

TECNICAS EXPERIMENTALES

La aleación utilizada fue la IN-713C, cuya composición se resume en: C = 0.12%, Cr = 12.5%, Mo = 4.2%, Nb = 2.0%, Ti = 0.8%, Al = 6.1%, Ni = balanceado. Las muestras fueron obtenidas a partir de un lingote de dimensiones 1 cm² de sección y 1 mm de espesor, posteriormente fueron tratadas con dos tratamientos térmicos diferentes: el primero o Standard, sugerido por el fabricante de la aleación, consistía en un tratamiento de solubilizado (2 horas a 1176°C, enfriado al aire) y un tratamiento de precipitación (16 horas a 925°C, enfriada al aire). El segundo, denominado tratamiento de Test, consiste en un tratamiento de solubilizado (2 horas a 1176°C, enfriado al aire), y tres tratamientos térmicos de precipitación (2 horas a 1080°C, enfriado al aire, 16 horas a 950°C, enfriado al aire y 16 horas a 760°C, enfriado al aire) [3]. Posteriormente a los tratamientos

térmicos, las muestras fueron envejecidas a 950°C de manera de obtener el crecimiento de γ' . Las muestras fueron extraídas del horno a diferentes intervalos de tiempo hasta aproximadamente las 20.000 horas y analizadas por microscopía electrónica (SEM).

Se utilizó un sistema analizador de imágenes para obtener el tamaño de partícula, la distribución y dispersión estadística. La distribución experimental del tamaño de partícula (Particle Size Distributions, PSD's) fue determinado para distintos tiempos y temperaturas de envejecimiento. La fase γ' precipita en forma cúbica (FCC) por lo tanto se toma como medida del tamaño de partícula la mitad de la longitud del lado de la partícula como sugiere MacKay y colaboradores [1]. En la Tabla I encontramos los valores experimentales y en la Tabla II los resultados de la velocidad de crecimiento. Las probetas para ensayos mecánicos fueron preparadas con ambos tratamientos térmicos y luego mecanizadas según norma con un diámetro de 5 mm. y una longitud l_0 de 25,4 mm. Los ensayos mecánicos fueron llevados a cabo en un rango de temperatura entre 600° y 850°C.

Tabla I: Tamaño de partícula obtenido para un envejecimiento durante un tiempo t para dos tratamientos térmicos: "Standard" y "Test".

t [h]	$\left(\bar{a}/2\right)_{std}^3$ [nm ³ 10 ⁹]	$\pm\Delta\left(\bar{a}/2\right)_{std}^3$ [nm ³ 10 ⁹]	$\left(\bar{a}/2\right)_{test}^3$ [nm ³ 10 ⁹]	$\pm\Delta\left(\bar{a}/2\right)_{test}^3$ [nm ³ 10 ⁹]
0	0.02076	0	0.05914	0
120	0.10574	0.0538	0.08163	0.05607
360	0.12569	0.04169	0.09186	0.04843
624	0.13696	0.0624	0.11303	0.05877
1015	0.20295	0.06018	0.24251	0.06
1125	0.20935	0.07015	0.10895	0.06234
1276	0.16106	0.02686	0.21492	0.05
1444	0.24452	0.07312	0.32533	0.05
1708	0.2178	0.075	0.19649	0.055
2380	0.27661	0.08	0.21435	0.065
3652	0.94409	0.075	0.59786	0.08
5139	0.78486	0.06	0.59861	0.08061
7569	1.11175	0.09	0.70977	0.075
10377	1.64551	0.075	0.77784	0.065
12441	1.41819	0.075	0.77955	0.06
15705	1.384	0.088	0.99679	0.06
20073	1.4652	0.15801	1.019	0.088

Tabla II: Velocidad de crecimiento para los tratamientos térmicos "Standard" y "Test".

k [nm ³ h ⁻¹]	Ges y col.	Este trabajo
k_{Std}	117129	129996
k_{Test}	104400	69984

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Podemos separar la discusión en dos diferentes aspectos fundamentales: i) la evaluación de los diferentes tratamientos térmicos a través del análisis de la microestructura y morfología de γ' ; ii) el análisis del crecimiento de la partícula durante el envejecimiento a temperatura constante, dado un tamaño inicial, fracción de volumen y distribución de fase γ' precipitada.

La aplicación de los dos tratamientos térmicos considerados a la aleación IN-713C, el Standard y el de Test, da como resultado que el tratamiento térmico de Test

produce un mejoramiento en la aleación incrementando la microdureza en un 20%, la fracción de volumen en 16% y disminuyendo el tamaño de partícula en un 45% con respecto al tratamiento Standard [3,12].

Para interpretar el comportamiento de las partículas γ' que crecen por difusión se tomó como hipótesis que las partículas crecen en la matriz a expensas de ésta y aumentan su volumen en función del tiempo. Para el desarrollo de este modelo se supone que la matriz está compuesta solamente por átomos de Ni, Al y Ti formando una solución sólida totalmente homogénea. En un momento dado, comenzarán a crecer las partículas γ' hasta un volumen final que dependerá de la cantidad de átomos de Al, Ti y Ni presentes en la matriz. Como la partícula γ' está formada por tres átomos de Ni, un átomo de Al y/o Ti la cantidad de átomos constituyen los limitadores del crecimiento de γ' . Esto resulta en una ecuación que describe el crecimiento de las partículas obtenidas por precipitación a través de tratamientos térmicos en la forma [12]:

$$\bar{r}^3 = \bar{r}_{MAX}^3 - (\bar{r}_{MAX}^3 - \bar{r}_0^3) e^{-\alpha t} \quad (3)$$

donde \bar{r}_{MAX}^3 es el máximo valor hipotético que la partícula alcanzaría durante el envejecimiento y α tiene el significado de una velocidad de crecimiento volumétrico. Se puede demostrar que esta expresión nos lleva a una ecuación como (1) para tiempos cortos de envejecimiento [12], tomando los términos lineales de la expansión en serie de la ecuación (3), de donde además, podemos encontrar una relación entre α y la velocidad de crecimiento lineal LSW:

$$(\bar{r}_{MAX}^3 - r_0^3) \alpha = k \quad (4)$$

Trabajos previos [3], para la aleación IN-713C confirman que el crecimiento de γ' hasta las 900 horas de envejecimiento sigue un comportamiento lineal, similar a la ley LSW. Otros autores han reportado un comportamiento lineal para otras superaleaciones base Níquel [1-2, 13, 14] sugiriendo que sería posible predecir el crecimiento de γ' para tiempos largos de servicio, en el orden de las 10.000 horas. En nuestras experiencias se observó que durante la primer etapa de envejecimiento hasta las 2500 horas el tamaño de γ' precipitada puede ser aproximada por una ley lineal, similar a la ecuación (1), como se puede ver en la *Figura 1*, donde está representado $(\bar{a}/2)^3$ vs. Tiempo de envejecimiento. Se observaron las probetas correspondientes a los tratamientos térmicos "Standard" y de "Test", que tienen diferentes velocidades de crecimiento, estas velocidades están representadas por las pendientes, k_{Std} y k_{Test} , siendo el valor de k_{Std} mayor que k_{Test} . Estos valores los encontramos en la Tabla II. Este resultado está de acuerdo con varias teorías que afirman que k disminuye a medida que aumenta la fracción de volumen (f)

[15,16,17,18,19]. En la evaluación de los dos tratamientos térmicos la fracción en volumen de γ' en el el tratamiento de Test es mayor que en el Standard ($f_{Test} > f_{Std}$) [2, 12].

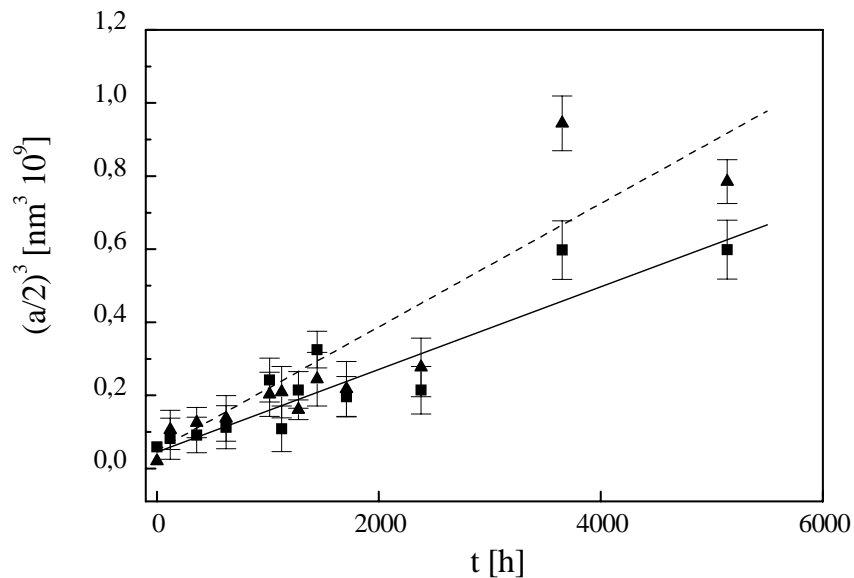


Figura 1: Tamaño de partícula vs. Tiempo de envejecimiento, en la primera etapa del envejecimiento para ambos tratamientos térmicos. \blacktriangle corresponde al tratamiento "Standard" y \blacksquare al de "Test" respectivamente

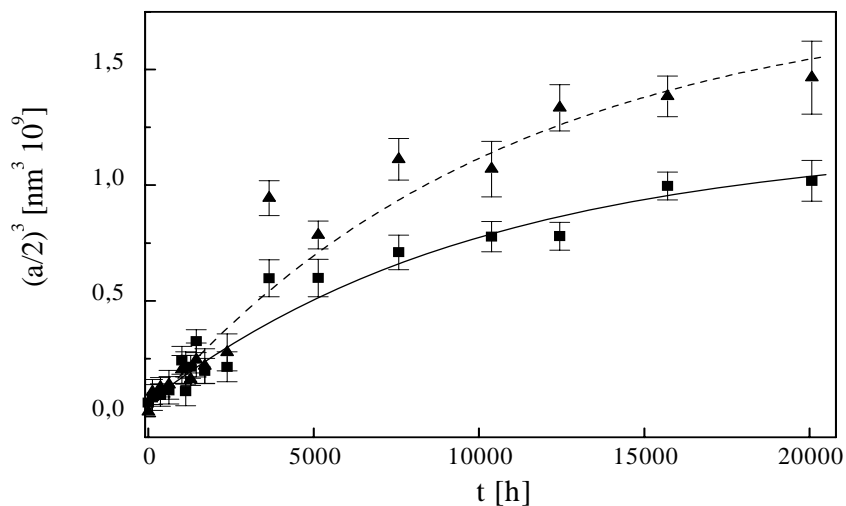


Figura 2: Tamaño de partícula vs. Tiempo de envejecimiento y su ajuste de acuerdo a la ecuación (3) para ambos tratamientos térmicos. \blacktriangle corresponde al tratamiento "Standard" y \blacksquare al de "Test" .

Para tiempos mayores a 2500 horas se puede ver que la velocidad de crecimiento de γ' tiende a disminuir, mostrando un comportamiento de saturación para ambos tratamientos térmicos. Por esta razón, podemos ajustar los valores experimentales usando una expresión como (3), la cual tiene la forma de una ley de crecimiento exponencial decreciente. Teniendo en cuenta que podemos evaluar el parámetro k en la primera etapa del crecimiento, podemos usar este valor junto con la ecuación (4). De la misma forma, el problema se reduce a encontrar una sola variable que es el volumen V . En la *Figura 2* observamos el crecimiento para un intervalo de alrededor de 20.000 horas de envejecimiento, los valores experimentales y el ajuste de la curva obtenida de la ecuación (3), para ambos tratamientos térmicos.

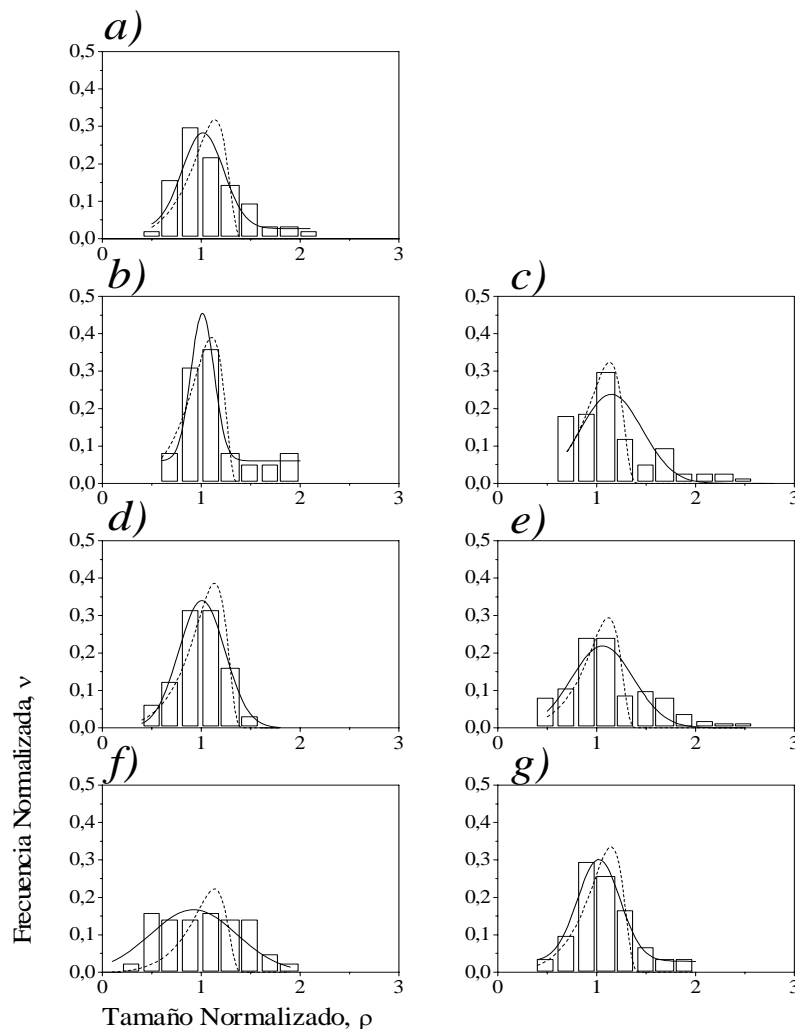


Figura 3: Tamaño de partícula γ' para a) As-Cast; b) y c) 1125 hs. Para tratamiento “Standard” y de “Test” respectivamente; d) y e) idem para 3652 hs. y f) y g) idem para 2073 hs. Distribución Gaussiana (—) y teoría LSW (.....).

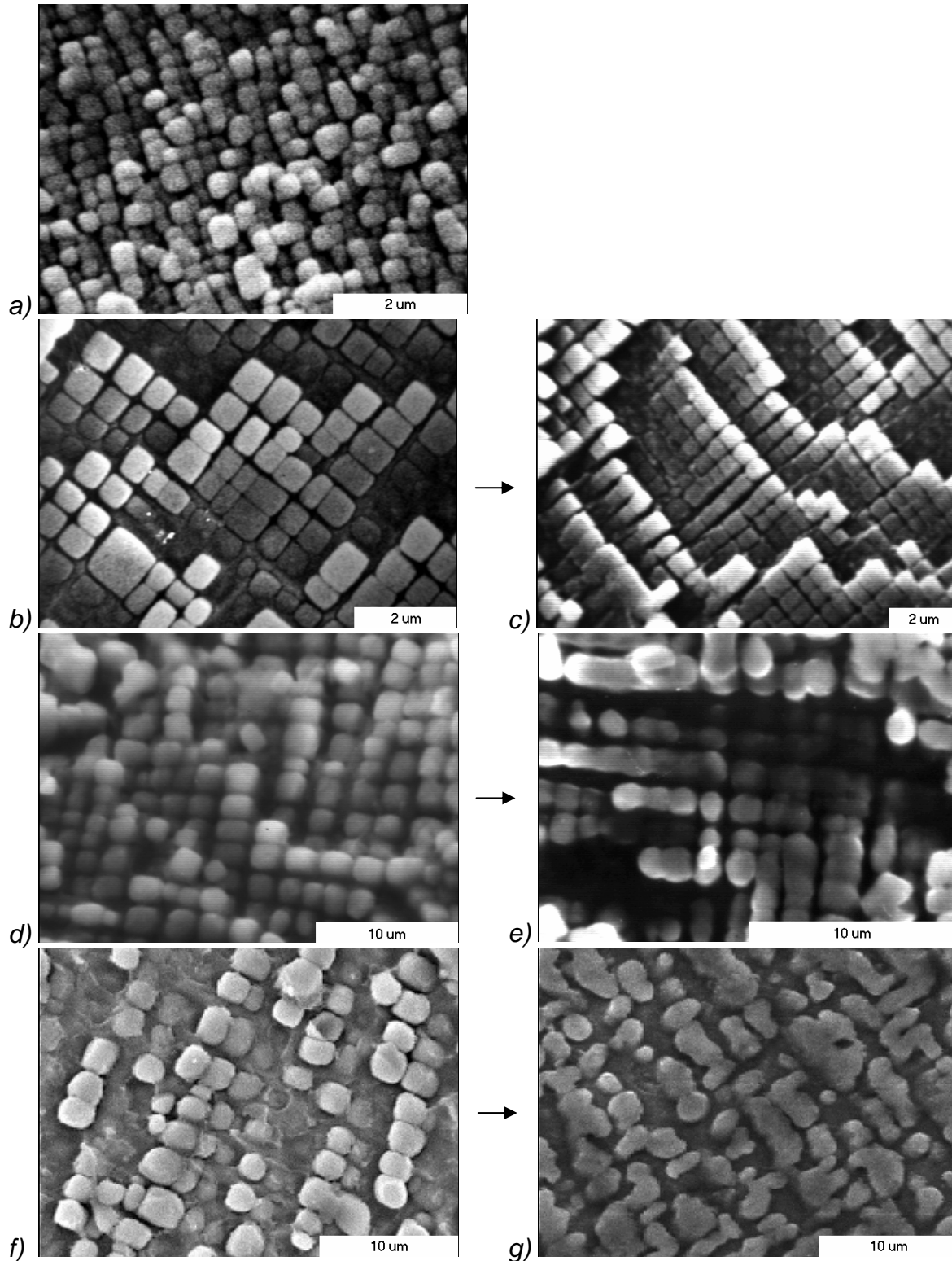


Figura 4: Microestructuras de partículas γ' obtenidas por SEM para diferentes tiempos de envejecimiento **a)** As-cast; **b)** Tratamiento "Standard" a 1276 hs **c)** Tratamiento "Test" a 1125 hs. **d)** y **e)** idem para 10377 y 12441 hs.; **f)** y **g)** idem para 15705 y 20073hs.

Tabla III: Valores de $\sigma_{0.2}$ y σ_{MAX} . a diferentes temperaturas para ambos tratamientos térmicos

Temperatura (°C)	Tratamiento Standard		Tratamiento Test	
	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_{MAX} (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_{MAX} (MPa)
600	719,78192	816,87738	759,13307	838,76272
650	728,37417	825,21762	772,85916	864,73115
700	747,22513	887,64312	773,97266	915,28801
750	724,25937	871,60867	774,20708	936,54076
800	712,46589	893,72913	804,3165	934,35754
850	706,73496	830,54265	731,09829	812,04208

Dada la importancia que tiene la fase γ' precipitada en las propiedades mecánicas de una superaleación tratada térmicamente y en condiciones de servicio, es de gran importancia poder conocer la evolución de las partículas en función del tiempo. Se sabe que la cinética de crecimiento de γ' tiene diferentes velocidades de crecimiento volumétrico dependiendo de la distribución inicial y del tamaño del precipitado γ' [3] y que éstos son el resultado de los tratamientos térmicos. Del análisis de la *Figura 2*, y de los valores de la *Tabla II*, se puede observar que la pendiente del tratamiento de "Test" es menor que la pendiente del tratamiento "Standard". Este hecho implica una menor velocidad de crecimiento de γ' para el tratamiento de "Test", aunque inicialmente el tamaño de partícula sea más grande para éste tratamiento que para el "Standard".

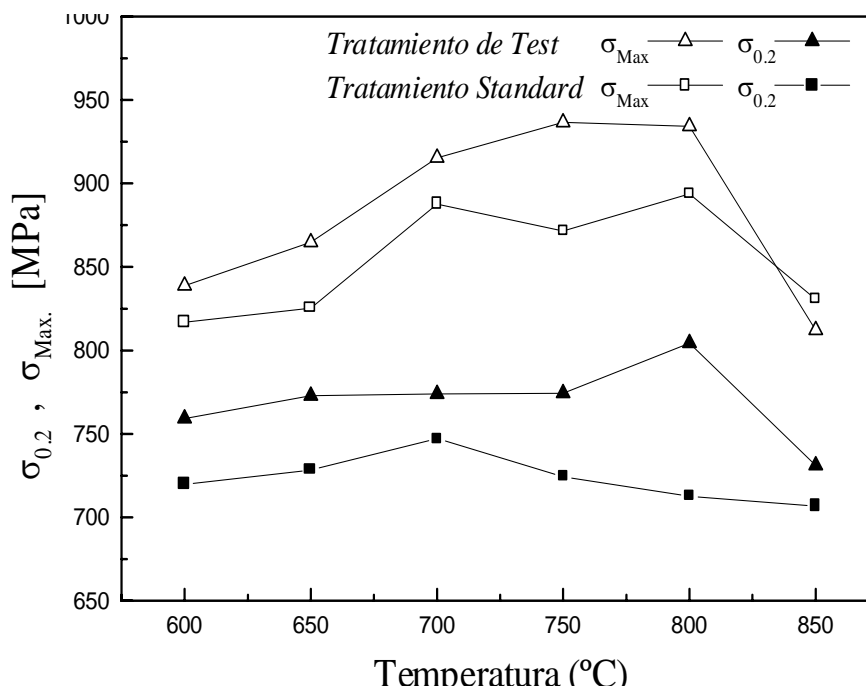


Figura 5: Tensión de fluencia y tensión de fluencia máxima vs. Temperatura para ambos tratamientos térmicos.

Por esta razón podemos decir que el tratamiento de “Test” predice un mayor tiempo de vida en servicio.

En la *Figura 3* se observa la distribución de tamaño de partículas (PSD) obtenidas en nuestros experimentos para las condiciones as-cast y para distintos intervalos de tiempo durante el envejecimiento para ambos tratamientos térmicos. En las figuras, η es la frecuencia normalizada y ρ el tamaño de partícula normalizada (a/\bar{a}). Se observa en general, que PSD responde mejor a una distribución gaussiana que a la distribución dada por la teoría LSW. Se pueden observar partículas con tamaños mayores que $1.5\bar{a}$ que es el máximo valor de corte que propone la teoría LSW. Estos hechos están de acuerdo con las predicciones teóricas de Davies [20], Brailsford y Wynblatt [21] y los cálculos numéricos de Voorhees y Glicksman [22], quienes afirman que las distribuciones son una función de la fracción de volumen de γ' , y estas son más simétricas y anchas que las que propone LSW a medida que la fracción de volumen se incrementa. En la *Figura 4* se observa la secuencia del crecimiento de partícula, obtenida por SEM, durante el envejecimiento a temperatura constante. *Figura 4-a)* muestra la fase γ' en condición as-cast, *Figura 4-b) d) y f)* corresponden al tratamiento “Standard” a 1276, 10377 y 15705 horas, respectivamente; *Figura 4-c), e) y g)* corresponden al tratamiento de “Test” para 1125, 12441 y 20073 horas, respectivamente.

Finalmente, se puede notar que no hay cambios evidentes en la morfología de γ' durante todo el envejecimiento para ambos tratamientos térmicos manteniendo básicamente la forma cúbica. Sin embargo, en algunos casos como en la *Figura 4-g)*, observamos que las partículas aparecen levemente rasgadas, con una forma que no es tan claramente cúbica. Después de un envejecimiento tan prolongado, además aparece cierta coalescencia entre las partículas.

En la Tabla III se muestran los valores obtenidos para la tensión de fluencia al 0.2% de deformación y al de la máxima tensión de fluencia medida para ambos tratamientos térmicos los cuales están graficados en la *Figura 5*. Los valores máximos fueron obtenidos para una temperatura de 760°C. Los resultados del tratamiento de “Test” son superiores a los del “Standard”, como consecuencia de una mayor fracción de volumen de γ' . Esto está de acuerdo con lo manifestado por Stoloff [23] respecto a que el comportamiento de las superaleaciones con grandes fracciones de volumen de γ' es similar al de la fase γ' pura.

CONCLUSIONES

Se estudió el comportamiento de las partículas γ' precipitadas en IN-713C para largos tiempos de envejecimiento a temperatura constante ($T = 950^\circ\text{C}$) para dos tratamientos térmicos diferentes, “Standard” y de “Test”, los cuales resultaron diferentes tamaño inicial y fracción de volumen de las partículas.

Para tiempos cortos de envejecimiento, $t < 2500$ horas, el crecimiento puede ser aproximado por una ley lineal de crecimiento volumétrico de acuerdo a la teoría LSW, ecuación (1). Se determinó el parámetro de crecimiento, k , para ambos casos, encontrándose que la velocidad de crecimiento en el tratamiento “Standard” es mayor que en el de “Test” durante esta primera etapa.

El crecimiento total en ambos casos tiene un comportamiento asintótico. Esta situación está mejor reflejada por la ecuación (3). Este hecho sugiere que la teoría LSW



no es lo suficientemente segura para predecir el comportamiento del crecimiento para tiempos largos de envejecimiento, considerando que la fase γ' está formada por más de un elemento en una superaleación y la alta fracción de volumen de esta fase.

El tamaño inicial de las partículas γ' precipitadas en el tratamiento de "Test" es mayor que el tamaño medido en el "Standard". Esto puede ser debido a los dos tratamientos de precipitado adicionales, que permite el crecimiento de las partículas precipitadas previamente. A pesar de esto, el tamaño final de γ' es menor en el primer tratamiento, ya que la velocidad de crecimiento es menor en el tratamiento de "Test" que en el "Standard". La fracción de volumen de γ' es mayor en el tratamiento de "Test" que en el "Standard". Este hecho resulta en una mejora de las propiedades mecánicas.

AGRADECIMIENTOS:

Este trabajo fue desarrollado en el IFIMAT (Instituto de Física de Materiales Tandil) y fue financiado en parte por CICIPBA (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires), CONICET (Comisión Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) y SeCyT (Secretaría de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires)

REFERENCIAS

- [1] R. A. MacKay and M. V. Nathal: *Acta Metall. Mater.* **38** (1990) 993.
- [2] D. McLean: *Metals Sci.* **18** (1984) 249.
- [3] A. Ges, H. Palacio and R. Versaci: *J. Mater. Sci.* **29** (1994) 3572.
- [4] G. W. Greenwood: *Acta Metall. Mater.* **4** (1956) 243.
- [5] I. Lifshitz and V. Slyozov: *J. Phys. Chem. Solids* **19** (1961) 35.
- [6] C. Wagner: *Z. Elect.* **65** (1961) 581.
- [7] K. Harris, G. L. Erikson and R. E. Schwer: *Metals Handbook*, 10th Ed., Vol 1: Properties and Selection, ASM International (1989) 995.
- [8] M. Doi, T. Miyazaki and T. Wakatsuki: *Mater. Sci. Engr.* **67** (1984) 247.
- [9] T. Miyazaki, K. Seki, M. Doi and T. Kozakai: *Mater. Sci. Engr.* **77** (1986) 125.
- [10] W. C. Johnson, P. W. Voorhees and D. E. Zupon: *Met. Trans.* **20A** (1989) 1175.
- [11] P. W. Voorhees, G. B. MacFadden and W. C. Johnson: *Acta Metall. Mater.* **40** (1992) 2979.
- [12] A. Ges, O. Fornaro and H. Palacio, *J. Mater. Sci.* **32** (1997) 3687.
- [13] D. J. Chellman and A. J. Ardell.: *Acta Metall.* **22** (1974) 577.
- [14]. K. Trinckauf, J. Pesicka, C. Schlesier and E. Nembach: *Phys. Stat. Sol.* **131A** (1992) 345.
- [15] P. W. Voorhees, *J. Stat. Phys.* **38**, 231 (1985).
- [16] A. J. Ardell and R. B. Nicholson, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 1793 (1966).
- [17] D. H. Kirkwood, *Acta Metall.* **18** (1970) 563.
- [18] T. Hirata and D. H. Kirkwood, *Acta Metall.* **25** (1977) 1425.
- [19] A. Maheshwari and A. J. Ardell, *Acta Metall. Mater.* **40**, N°10 (1992) 2661.
- [20] C. K. L. Davies, P. Nash and R. N. Stevens, *Acta Metall. Mater.* **28**, (1980) p. 179.
- [21] A. D. Brailsford and P. Wynblatt, *Acta Metall. Mater.* **27**, (1979) p. 489.
- [22] P. W. Voorhees and M. E. Glicksman, *Acta Metall. Mater.* **32**, (1984) p. 2013.
- [23] N. S. Stoloff in *The Superalloys*, edited by C. T. Sims and W. C. Hagel, John Wiley & Sons, New York, 1972, p. 79-111.