Influencia de los tratamientos térmicos sobre la cinética de crecimiento de la fase γ′, la distribución de tamaño de las partículas y las propiedades mecánicas en una superaleación In-713c.

A Ges[1], O. Fornaro, R. Versaci[2] y H. Palacio[3]

Instituto de Física de Materiales Tandil - Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires.
email:amges@exa.unicen.edu.ar

La resistencia de una superaleación base Niquel, endurecida a través de tratamiento térmico de precipitación, está relacionado con la fracción de volúmen, tamaño y distribución de fase γ′: $Ni_3(Al,Ti)$. 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 (950ºC), dado un tamaño inicial de partícula, fracción de volúmen 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 600ºC y 850ºC. Se encontró que para tiempos cortos de envejeciminento, $t <$ 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.

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′ : $Ni_3(Al,Ti)$. 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°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°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′: Ni_3 (Al,Ti). Estas partículas pueden crecer durante el tratamiento térmico inicial y en servicio a altas temperaturas, y es muy importante poder predecir la cinética de crecimiento y el comportamiento posterior de esta fase precipitada[1, 2].

Por esta misma razón, han sido llevados a cabo muchos trabajos para analizar el efecto de diferentes tratamientos térmicos sobre el tamaño y distribución de la fase γ′ precipitada[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 volúmen cero. 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.

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

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]

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

siendo Γ la energía suiperficial entre la matriz y la partícula, V_m el volúmen 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 volúmen del precipitado es muy pequeña, apróximadamente igual a cero. Este no es el

1 Profesional de Apoyo CICPBA
2 CAC-CNEA
3 Investigador CICPBA

caso de las superaleaciones base Niquel, donde la fracción de volúmen es ha menudo mayor del 50% y por encima del 70% para las últimas generaciones de superaleaciones como CMSX-2 or 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, influencia el comportamiento durante el crecimiento y tiene gran importancia cuando aparecen cambios en la morfología del precipitado [8,9]. También fue analizado el efecto de las partículas en los alrededores sobre el proceso de crecimiento [10, 11].

Para aleaciones con alta fracción de volúmen de γ' varios autores reportaron comportamientos asintóticos para tiempos largos de envejecimiento, mientras que en la aleación IN-713C el crecimiento no sigue una ley lineal [1,2,12]. Como el crecimiento de las partículas es de importancia tecnológica debido a la fuerte dependencia de las propiedades sobre la estructura y como se mencionó anteriormente, la mayoría de las teorías contemplan fracciones de volúmen muy pequeñas, se desarrolló un modelo de crecimiento para una partícula aislada donde la fracción de volúmen es superior al 60%. Tomamos como hipótesis una partícula que crece en la matriz a expensas de ésta y aumenta su volúmen en función del tiempo. Para el desarrollo de nuestro modelo imaginamos que la matriz está compuesta solamente por átomos de Ni, Al y Ti formando una solución sólida totalmente homogénea. En un momento dado, comenzará a crecer la partícula γ' hasta un volúmen 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 y un átomo de Al y Ti respectivamente, estos se constituyen en los limitadores del crecimiento de γ'. Por lo tanto, la ecuación que describe el crecimiento de una partícula obtenida por precipitación a través de tratamientos térmicos se puede expresar como:

$$\bar{r}^3 = \bar{r}^3_{MAX.} - \left(\bar{r}^3_{MAX.} - \bar{r}^3_0\right) e^{-\alpha t} \qquad (3)$$

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

$$(\bar{r}^3_{MAX.} - r^3_0)\,\alpha = k \qquad (4)$$

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 IN-713C, cuya composición es la siguiente: C = 0.12%, Cr = 12.5%, Mo = 4.2%, Nb = 2.0%, Ti = 0.8%, Al = 6.1%, Ni = balance. Las muestras fueron obtenidas a partir de un lingote, las dimensiones eran 1 cm^2 de sección y un espesor de 1 mm, 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 hours at 925°C, enfriada al aire). El segundo, 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, enfriada al aire y 16 horas a 760°C, enfriada 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 las 20000 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 como una función del tiempo y temperatura de envejecimiento. La fase γ' precipita en forme 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]. Los valores experimentales los encontramos en la Tabla I y los resultados de la velocidad de crecimiento en la Tabla II. Las probetas para ensayos mecánicos fueron tratadas con ambos tratamientos térmicos y luego mecanizados con un diámetro de 5 mm. y una longitud

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

t	$\left(\bar{a}/2\right)^3_{std}$	$\pm\Delta\left(\bar{a}/2\right)^3_{std}$	$\left(\bar{a}/2\right)^3_{test}$	$\pm\Delta\left(\bar{a}/2\right)^3_{tes}$
[h]	[nm^3 10^9]	[nm^3 10^9]	[nm^3 10^9]	[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

de 25,4 mm. Los ensayos mecánicos fueron llevados a cabo en un rango de temperatura entre 600° y 850°C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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

En el primer aspecto, la discusión podría ser expresada en términos de envejecimiento. Trabajos previos [3] confirman que el crecimiento de γ´ sigue un comportamiento lineal, similar a la ley LSW, existiendo datos experimentales hasta las 900 horas de envejecimiento para la misma aleación. Otros autores han reportado un comportamiento similar para 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 10000 horas. En nuestras experiencias se observó que durante la primer etapa de envejecimiento hasta las 2500 horas el tamaño de γ´ precipitada puede ser apróximada por una ley lineal, similar a la ecuación *(1)*, como se puede ver en la. *Figura 1*, donde está representado $\left(\bar{a}/2\right)^3$ 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}. Este resultado está de acuerdo con varias teorías que afirman que k disminuye a medida que aumenta la fracción de volúmen [15-19]. Estos valores los encontramos en la Tabla II.

Para tiempos mayores a 2500 horas se puede ver que la velocidad de crecimiento γ´ tiende a disminuir, esto muestra que hay evidencia de un comportamiento de saturación para ambos tratamiento térmicos. Por esta razón podemos ajustar los valores experimentales usando una expresión como *(3)*, la cual tiene la forma de un decaimiento exponencial apropiado. 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 volúmen V. En la *Figura 2* observamos el crecimiento para un intervalo de alrededor de 20000 horas de envejecimiento, los valores experimentales y el ajuste de la curva obtenida de la ecuación *(3)*, para ambos tratamientos térmicos.

Considerando las discusiones previas acerca de la

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

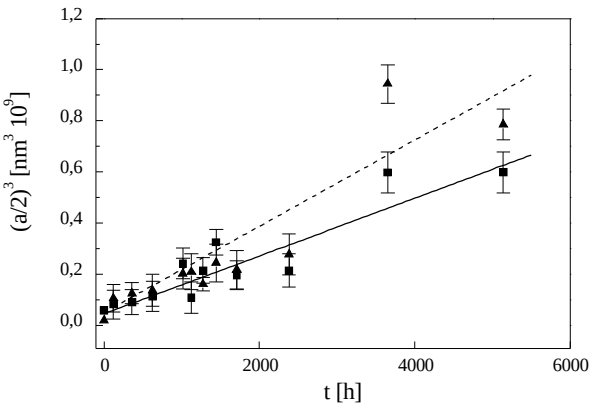

Figura 1: Tamaño de partícula vs. Tiempo de envejecimiento, en la primera etapa del envejecimiento para ambos tratamientos térmicos. ▲ corresponde al tratamiento "Standard" y ■ al de "Test" respectivamente.

cinética de la fase γ´ precipitada durante el envejecimiento, es posible hacer algunas observaciones con respecto a la importancia de los tratamientos térmicos. 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 cada partícula en el 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]. Del analisis de la *Figura 2*, y de los valores de laTabla II, se puede observar que la pendiente del tratamiento de "Test" es menor que la pendiente del tratamiento "Standard". Este hecho implica una baja velocidad de crecimiento de γ´ para el tratamiento de "Test", aunque al comienzo del crecimiento el tamaño de partícula sea más grande para éste tratamiento que para el "Standard". Por esta razón podemos decir que el tratamiento de "Test" predice un mayor tiempo de vida en servicio.

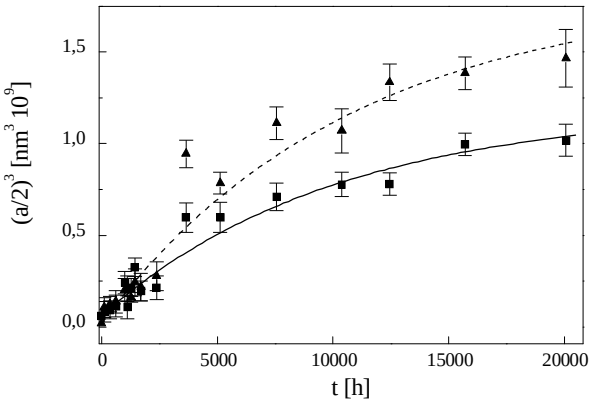

Figura 2: *Tamaño de partícula vs. Tiempo de envejecimiento y su ajuste de acuerdo a la ecuación (3) para ambos tratamientos térmicos. ▲ corresponde al tratamiento "Standard" y ■ al de "Test" .*

En la *Figuras 3-a)* a *3-g)* se observan las distribuciones 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 gausiana que a la distribución dada por la teoría LSW. Además hay 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 and Wynblatt [21] y los cálculos numéricos de Voorhees y Glicksman [22], quienes afirman que las distribuciones son una función de la fracción de volúmen de γ΄, y estas son más simétricas y anchas que las que propone LSW a medida que la fracción de volúmen se incrementa.

En *Figura 4* observamos 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 and 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, sin embargo, en la *Figura 4-g)*, observamos que las partículas aparecen levemente

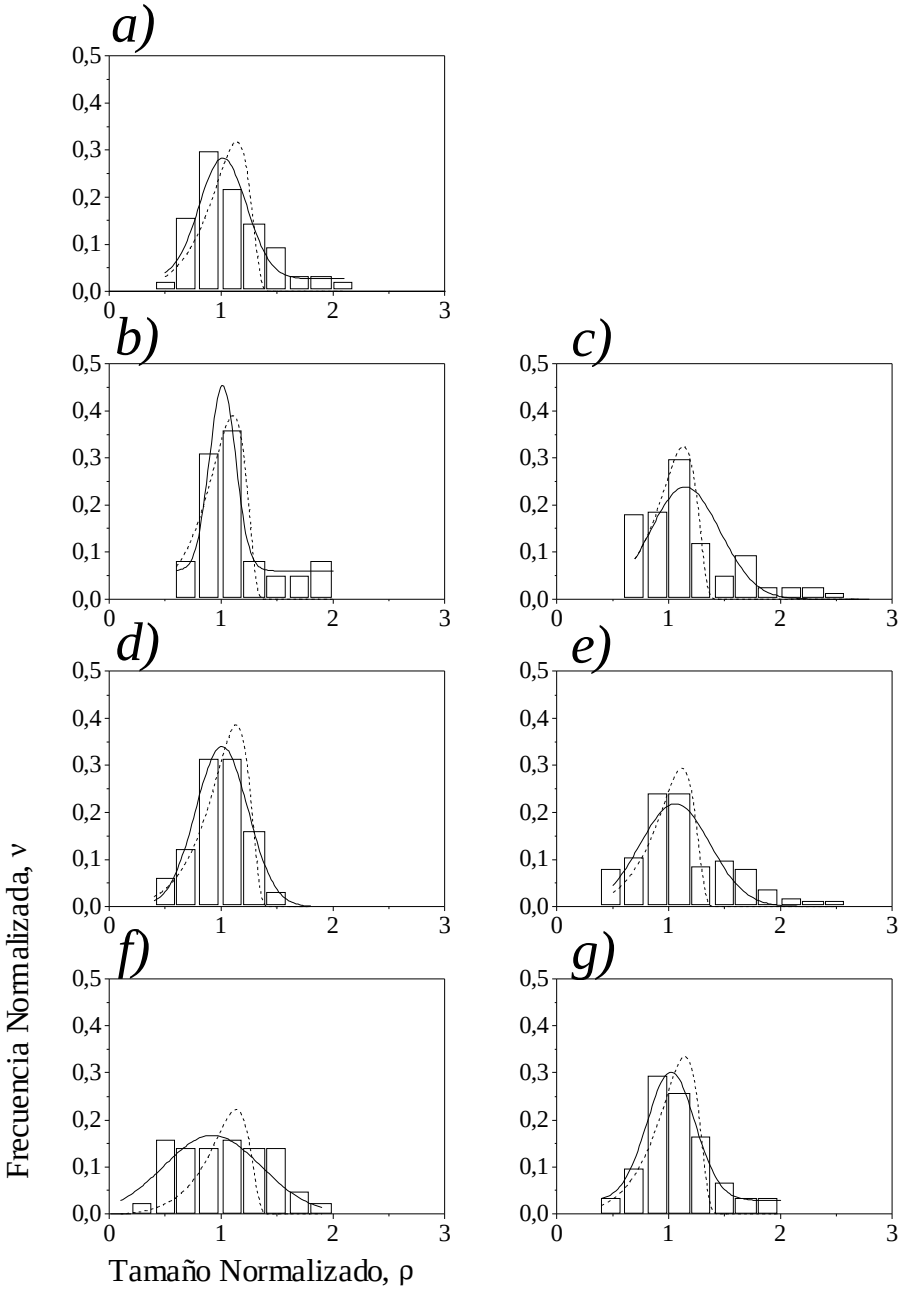

Figure 3: Tamañode partícula γ΄ para a) As-Cast; b) y c) 1125 hs. Para tratamiento "Standard" y de "Test" respectivamente; d) y e) idem para 3652 hs. y f) y g) idem para 20073 hs. ——— Distribución Gausiana y - - - - - - teoría LSW.

rasgadas, con una forma que no es claramente cuboidal después de un envejecimiento tan prolongado, además aparece cierta coalescencia.

En la Tabla IV se muestran los valores obtenidos para

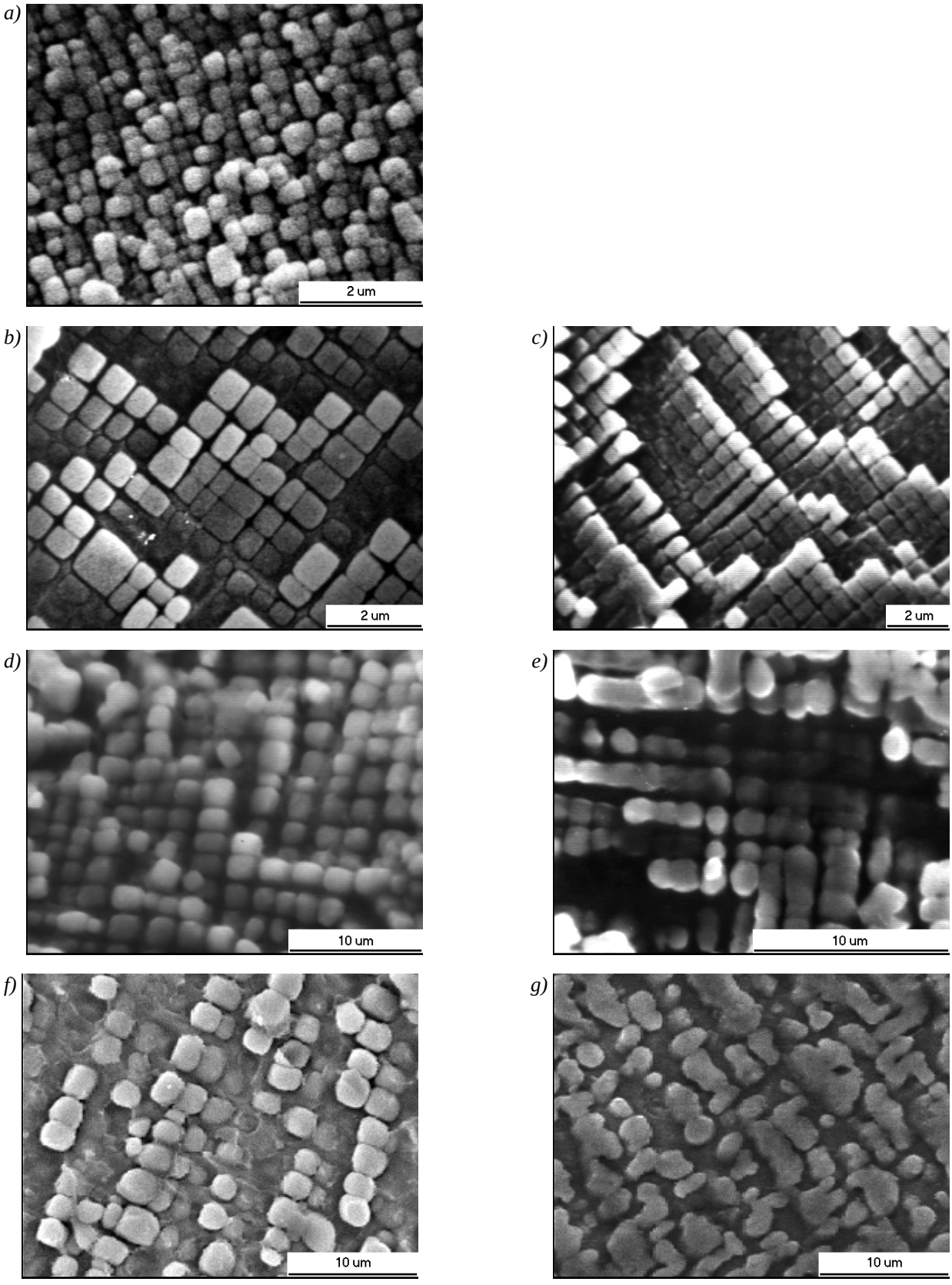

Figure 4: Microestructuras de partículas γ′ obtenidas por SEM para diferentes tiempos de envejecimiento a) As-cast;.b) Tratamiento "Standard" a 1276 hs c) Tratamiento "Test" a 1125 hs. d) y e) idem para 10377 y 12441 hs.; f) y g) idem para 15705 y 20073hs.

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

	Tratamiento Standard		Tratamiento Test	
Temp. (ºC)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_{MAX} (Mpa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_{MAX} (MPa)
600	719,78	816,87	759,13	838,76
650	728,37	825,21	772,85	864,73
700	747,22	887,64	773,97	915,28
750	724,25	871,60	774,20	936,54
800	712,46	893,72	804,31	934,35
850	706,73	830,54	731,09	812,04

la tensión de fluencia y la máxima tensión de fluencia para ambos tratamientos térmicos los cuales estan 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 volúmen de γ' en el tratamiento de "Test" [3].

Esto coincide con lo manifestado por Stoloff respecto a las superaleaciones, en que las aleaciones que contienen grandes fracciones de volúmen de γ' tienen un comportamiento similar a la fase γ' pura, incrementando su tensión de fluencia con la temperatura [23]. De la misma manera el máximo se encuentra dentro del rango de nuestros resultados.

CONCLUSIONES

Se estudió el comportamiento de las partículas γ' precipitadas en IN-713C para largos tiempos de envejecimiento a temperatura constante (T = 950 °C) para dos tratamientos térmicos diferentes, "Standard" y de "Test", los cuales dan diferente tamaño inicial de partícula y fracción de volúmen.

Para tiempos cortos de envejecimiento, $t < 2500$ horas, el crecimiento puede ser apróximado por una ley lineal de crecimiento volumétrico de acuerdo a la teoría LSW, equation *(1)*. Se estimó el parámetro de crecimiento, *k*, para ambos casos, y se encontró que la velocidad de crecimiento en el tratamiento "Standard" es mayor que en el de "Test" durante la primera etapa.

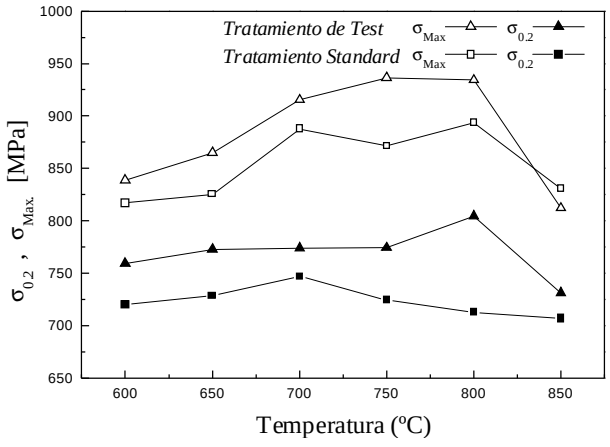

Figure 5: Tensión de fluencia y tensión de fluencia máxima vs. Temperatura para ambos tratamientos térmicos.

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 volúmen 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 crecer a 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 volúmen de γ' es mayor en el tratamiento de "Test" que en el "Standard". Este hecho mejora las propiedades mecánicas..

AGRADECIMIENTOS: Este trabajo fue desarrollado en el IFIMAT (Instituto de Física de Materiales Tandil) y fue financiado en parte por CICPBA (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. Matter.* **38** (1990) 993.
2. D. McLean: *Metals Sci.* **18** (1984) 249.
3. A. Ges, R. Versaci and H. Palacio: *J. Mater. Sci.* **29** (1994) 3572.
4. G. W. Greenwood: *Acta Metall. Matter.* **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. Miyazaqui and T. Wakatsuki: *Matter. Sci. Engr.* **67** (1984) 247.
9. T. Miyazaqui, K. Seki, M. Doi and T. Kozakai: *Matter. 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. Matter.* **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. Mahesshwari and A. J. Ardell, *Acta Metall. Matter*. **40** ,N°10 (1992) 2661.
20. C. K. L. Davies, P. Nash and R. N. Stevens, *Acta Metall. Matter*. **28**, (1980) p. 179.
21. A. D. Brailsford and P. Wynblatt, *Acta Metall. Matter*. **27**, (1979) p. 489.
22. P. W. Voorhees and M. E. Glicksman, *Acta Metall. Matter*. **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.