INFLUENCIA DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS SOBRE LA EVOLUCIÓN DE LAS PARTICULAS γ' EN UNA SUPERALEACION CMSX-2

A. M. Ges[(1)], O. Fornaro[(2)] and H. A. Palacio[(1)]

Instituto de Física de Materiales Tandil – Universidad Nacional del Centro
Pinto 399 (B7000GHG) Tandil Argentina
[(1)]CICPBA [(2)]CONICET

e-mail: amges@exa.unicen.edu.ar

Las superaleaciones base níquel son usadas en aplicaciones que requieren gran resistencia a altas temperaturas. Muchas de estas aleaciones son endurecidas por precipitación de una fase coherente $\gamma'\left[Ni_3(Al,Ti)\right]$ precipitada en una matriz FCC. Las propiedades y resistencia a los cambios microestructurales dependen de factores como: tamaño de partícula, velocidad de crecimiento, distribución y fracción de volumen, factores que pueden ser controlados por medio de diferentes tratamientos térmicos. El presente trabajo describe el efecto de los tratamientos térmicos para producir distintos tamaños y distribución de partículas $\gamma'\left[Ni_3(Al,Ti)\right]$ precipitadas en una superaleación CMSX-2 y posteriormente estudiar a través de diferentes tratamientos térmicos de envejecimiento a temperatura constante. la evolución, crecimiento y energía de activación de las partículas precipitadas

Nickel base-superalloys are used in applications requiring strength at high temperatures. Most of these alloys are precipitation hardened by a $\gamma'\left[Ni_3(Al,Ti)\right]$ phase coherently precipitated in a fcc matrix. The properties and resistance to microestructural changes at high temperatures depend on factors as particle size, coarsening rate, distribution and volume fraction, factors that can be controlled through different heat treatments. The present work describes the effect of heat treatments to produce different γ' precipitate sizes and distribution in a CMSX-2 superalloy. Using subsequent aging treatment at constant temperature we study the evolution and growth of precipitate particles and determine the activation energy for coarsening.

INTRODUCCIÓN

Las superaleaciones base níquel son una clase especial de materiales tratados térmicamente cuyas propiedades derivan de la precipitación de partículas coherentes o semi coherentes [1]. La precipitación de la fase γ' es una de las reacciones más importantes en las superaleaciones base niquel y es la operación más importante de los tratamientos térmicos industriales. El tratamiento térmico tiene una considerable influencia sobre las propiedades mecánicas de la mayoría de las superaleaciones. Las partículas precipitadas pueden crecer durante el tratamiento térmico inicial y es muy importante poder predecir la cinética de crecimiento de γ' y su posterior comportamiento [2-4].

La habilidad para obtener una estructura totalmente solubilizada conteniendo del 65 al 68% en volumen de γ' reprecipitada fina, coherente y con un tamaño promedio de 45 μm o menos depende exclusivamente del rango de solubilizado del tratamiento térmico de la aleación (diferencia entre la temperatura de "solvus" de γ' y la temperatura de fusiónde), la velocidad de enfriamiento desde la temperatura de solubilizado y también la respuesta al tratamiento térmico de envejecimiento [5].

El tratamiento térmico de solubilizado de la aleación CMSX-2 tiene un rango de temperatura o "ventana" de 28K por encima de la temperatura de "solvus" γ' . Para la aleación CMSX-2 el tratamiento térmico a 1588K alcanza un solubilizado completo de la fase γ' (incluyendo el eutéctico γ/γ') y el tiempo de este tratamiento depende del espaciado interdendrítico y varía desde algunos minutos hasta algunas horas [6]. Posteriormente, la aleación es tratada con un tratamiento térmico de post-solubilizado, PSHT; (1352K) seguido de un tratamiento de precipitado, PHT, a diferentes tiempos y temperaturas de manera de obtener distintos tamaños y distribuciones de fase γ'. Estos procedimientos nos dan diferentes condiciones iniciales para estudiar el comportamiento de cada tipo de estructura durante el envejecimiento.

El presente trabajo está dirigido a determinar el efecto de los tratamientos térmicos en una superaleación base niquel CMSX-2, desarrollada por Cannon-Muskegon Corporation [7]. Esta aleación es fundida en horno de vacío, conteniendo alta fracción en volumen de fase γ' con un contenido de 14,5% de elementos refractarios (Ta + W + Mo).

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

El material usado en esta investigación es la aleación CMSX-2 cuya composición es certificada por Cannon-Muskegon y es la siguiente

Cr	Co	Mo	W	Ta	Al	Ti	Ni
7.8	4.6	0.6	7.9	6.0	5.62	1.0	Bal

TABLA I

Diseño de los tratamientos térmicos empleados

Los tiempos subrayados son los finalmente adoptados.

1. Tratamiento térmico de Solubilizado (SHT): 1588K, 3 horas, Enfriado al aire.	
2. Tratamiento térmico de Post-Solubilizado (PSHT): 1352K, 3, **4**, 5 and 6 horas, Enfriado al aire.	
3. Tratamiento térmico de Precipitado:	
Serie A:	1123K, 12, **16**, 24, 30 and 48 horas, Enfriado al aire.
Serie B:	1223K, 8, 12 , **16**, 20, 24 and 48 horas, Enfriado al aire.
Serie C:	1323K, at 8, 12, **16** and 20 horas, Enfriado al aire.

Esta aleación es solidificada en forma de barras cilíndricas de 72 mm de diámetro. Las probetas para los tratamientos térmicos, cuyas dimensiones son de 1 cm^2 de sección y 2 mm de espesor fueron seccionadas de la barra cilíndrica por medio de una máquina de electroerosión.

Las probetas fueron tratadas primero con i) un tratamiento de solubilizado (3 horas a 1588K, enfriadas al aire), ii) Tratamiento térmico de post-solubilizado (3 a 6 horas a 1352K, enfriadas al aire); iii) Tratamiento térmico de precipitación a diferentes tiempos y temperaturas, definiendo las condiciones A: 1123K durante 12, 16, 24, 30 y 48 horas, B: 1223K durante 8, 12 , 16, 20, 24 y 48 horas; y C: 1323K durante 8, 12, y 16 horas. En cada caso, A, B, y C, las probetas fueron enfriadas al aire. Este esquema está resumido en la Tabla I. Las probetas fueron pulidas mecánicamente hasta pasta de diamante de 2 μm y luego atacadas electrolíticamente con un reactivo compuesto por Butil Cellosolve 80%, Acido Perclórico 10% y Glicerina 10%, durante 10 segundos a 30 V. Otro reactivo utilizado fue óxido de cromo, 25g., ácido sulfúrico 20ml, y ácido fosfórico 250ml durante 15segundos a 20 V.

Las muestras tratadas en las condiciones A, B y C permitieron obtener diferentes tamaños de partícula γ'. Posteriormente las probetas obtenidas en las condiciones A, B y C fueron envejecidas a temperatura constante durante 1000 horas. Las temperaturas de envejecimiento elegidas fueron: 1073, 1123, 1173, 1223, 1273 y 1323K. En todos los caso las probetas fueron enfriadas al aire.

La microestructura fue observada por microscopio óptico y microscopio de barrido electrónico (SEM). El tamaño de partícula, la distribución y dispersión estadística de γ' fue realizado por medio de análisis de las imágenes obtenidas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Solubilizado y post-solubilizado.

El tratamiento de solubilizado a 1588K durante 3 horas permitió alcanzar una solubilización del 99% de la relación γ / γ' entre la matriz y γ' remanente [7].

Para asegurar un total solubilizado el PSHT fue tratado a 1352K en un período comprendido entre 3 y 6 horas.. La microestructura resultante fue verificada por microscopía óptica no encontrándose cambios en la microestructura después de 4 horas de tratamiento. Por esta razón el tiempo de 4 horas fue adoptado para el PSHT. En la Figura 1 observamos la microestructura de una probeta con a) tratamiento de solubilizado, y b) imagen de microscopía electrónica para PSHT.

Condiciones A, B y C.

Para obtener diferentes distribuciones y fracciones de volumen de γ' se diseñaron distintos tratamientos de precipitación en un lapso de tiempo entre 8 y 48 horas y temperaturas entre 1123K-1323K utilizando las definiciones de la Tabla I.

a) b)

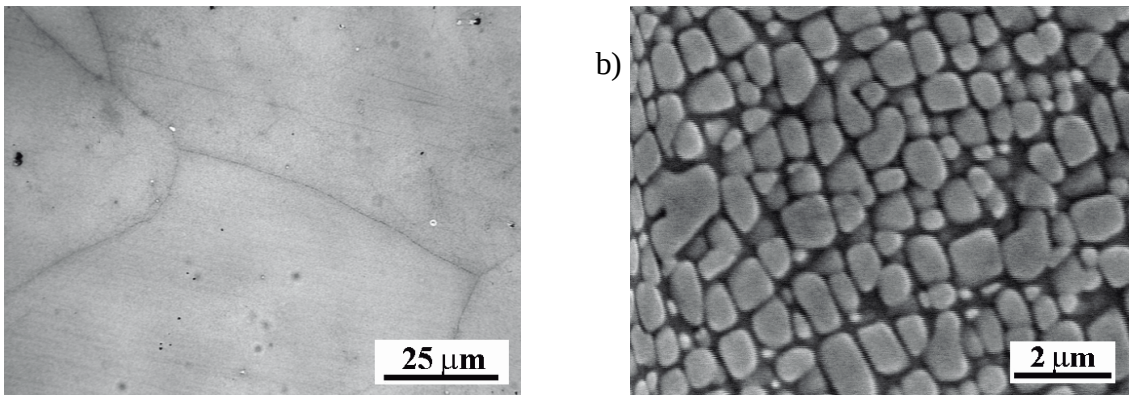

Figura 1: a) Microscopía óptica de una probeta con tratamiento térmico de solubilizado. b) Tratamiento térmico de post-solubilizado (SEM).

TABLA II: Tamaño de Partícula para la Serie A, B y C (16 horas).

	Tamaño de partícula [μm]
Serie A	0.505 ± 0.011
Serie B	0.557 ± 0.012
Serie C	0.595 ± 0.010

TABLA III: Valores de velocidad de crecimiento k $\left[10^{-3} \mu m h^{-1/3}\right]$ de las series A, B y C a diferentes temperaturas de envejecimiento.

	Serie A	Serie B	Serie C
1073K	4.59	9.98	10.32
1123K	7.35	2.24	8.48
1173K	14.42	10.32	11.07
1223K	27.84	27.27	27.92
1273K	33.49	47.98	26.24
1323K	26.86	60.82	74.17

En las tres series se observó que la microestructura se desarrolla rápidamente durante las primeras horas apareciendo un tamaño homogéneo de γ' el cual depende de la temperatura de precipitación. Estas partículas continúan creciendo a menor velocidad y a partir de las 16 horas no hay cambio evidente en su tamaño. Por esta razón fue finalmente adoptado el tiempo de 16 horas para realizar estos tratamientos

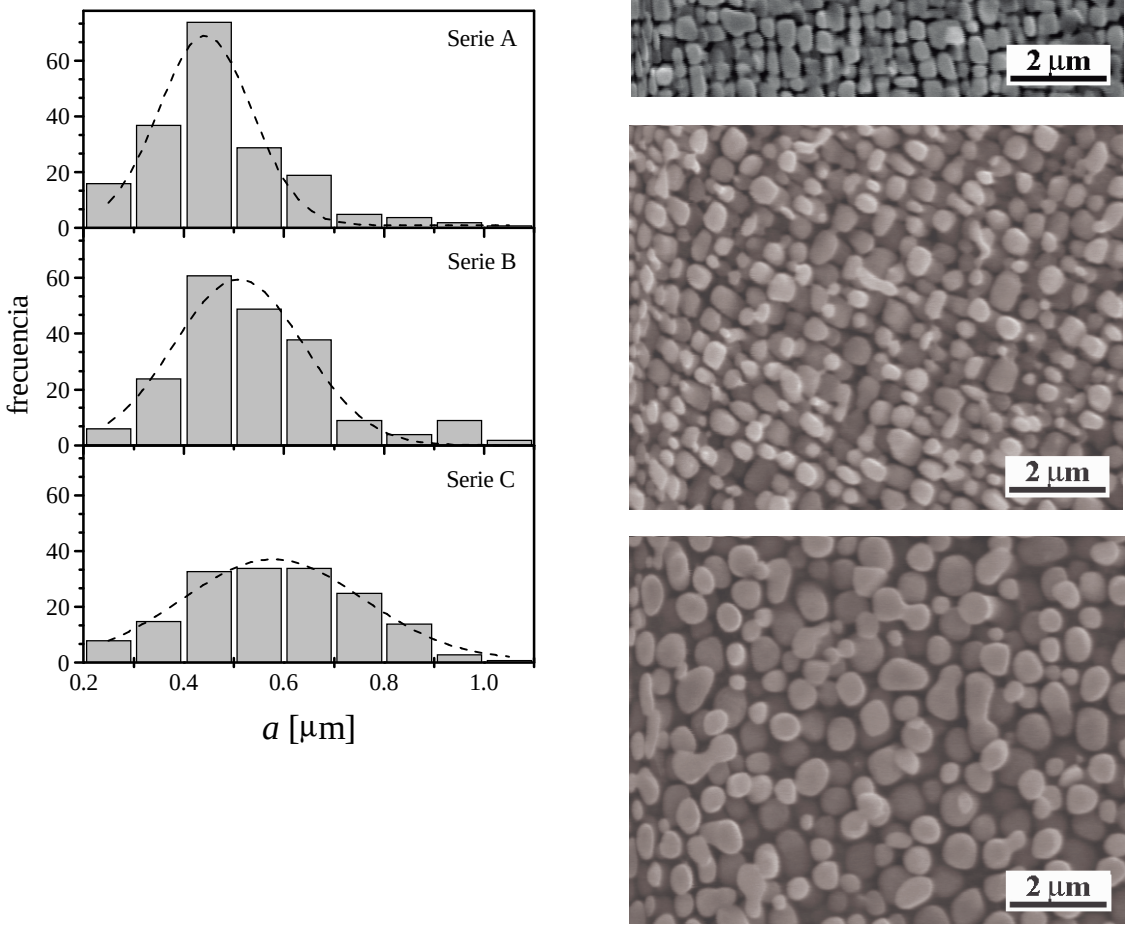

Figura 3: Distribución del tamaño de partícula y microestructuras de las series A, B y C (SEM) como resultado del tratamiento térmico de precipitación. La línea de trazos representa el ajuste de los datos según una distribución Gausiana.

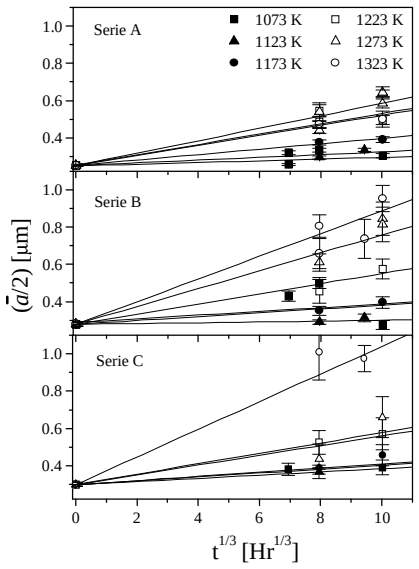

Figura 4: Tamaño de Partícula vs. $t^{1/3}$,tiempo de envejecimiento, a temperatura constante, para las series A, B y C a diferentes temperaturas de envejecimiento.

Se comparó el tamaño de partícula obtenido a las 16 horas para cada serie que se encuentran resumidos en la Tabla II y graficados en la Figura 2. Se puede observar que el tamaño medio de la partícula se incrementa con la temperatura de precipitación.

En las micrografías de la Figura 3 observamos la estructura de las probetas tratadas en las condiciones ABC durante 16 horas. En la Figura observamos la distribución del tamaño de partícula para cada serie. Es posible observar que con el incremento de la temperatura de precipitación, la distribución comienza a ser más ancha sermejándose a una distribución gausiana.

Envejecimiento hasta 1000 horas

Las partículas precipìtadas crecen durante el tratamiento térmico inicial y posteriormente durante el servicio a altas temperaturas a través del proceso conocido como Ostwald Ripening [3, 8, 9]. Greenwood [10], Lifshitz y Slyozov [11], y Wagner [12] analizaron la naturaleza de la difusión en el proceso de Ostwald ripening.

La ley de crecimiento puede ser expresada como una ley lineal de crecimiento volumétrico

$$\bar{r} - \bar{r}_0 = k\, t^{1/3} \qquad (1)$$

donde $\bar{r}$ y $\bar{r}_0$ son los radios de la partícula al tiempo t y $t_0 = 0$ respectivamente. Como la partícula γ' tiene forma cúbica generalmente se emplea la mitad de la longitud del eje del cubo, por ejemplo: $\bar{r} = \bar{a}/2$ donde a es la longitud del eje del cubo [8, 9, 13, 14]. El parámetro k está dado por [11, 12]

$$k = \left[\frac{8}{9} \frac{\Gamma V_m^2 D c_m}{RT} \right]^{1/3} \qquad (2)$$

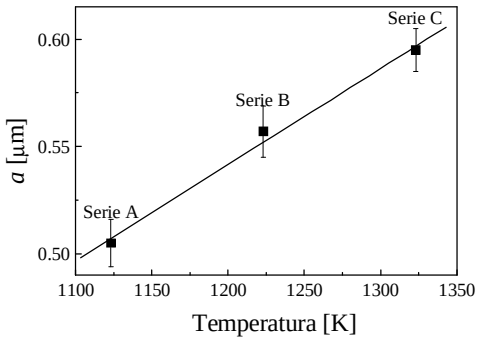

Figura 2: Tamaño de partícula vs. Temperatura de Precipitación.

donde. Γ es la energía superficial entre la matriz y precipitado, V_m volumen molar, D coeficiente de difusión de los elementos constitutivos de la partícula en la matriz, c_m concentración molar de esos elementos en equilibrio, R constante de los gases, y T temperatura.
En este trabajo se llevaron a cabo tratamientos de envejecimiento hasta las 1000 horas para cada una de las series, A, B y C a diferentes temperaturas constantes. En la Figura 4 observamos la longitud media del eje del cubo representada como $\bar{r} = \bar{a}/2$ vs. $t^{1/3}$ a la temperatura de envejecimiento considerada para cada serie, ABC.

En la representación de la ecuación (1), la constante k es la pendiente de la aproximación lineal si los datos son representados vs. $t^{1/3}$ la temperatura de envejecimiento.

Se observa que el valor de k aumenta con el incremento de la temperatura de envejecimiento [4, 9], observándose el mismo comportamiento en las tres series.

Los resultados de k son resumidos en la Tabla III. Los datos obtenidos del crecimiento de partícula para CMSX-2 muestran que el comportamiento de γ' está de acuerdo con la teoría LSW en este rango de tiempos de envejecimiento.

Energía de Activación de las series A, B y C

El coeficiente de difusión D puede ser definido como

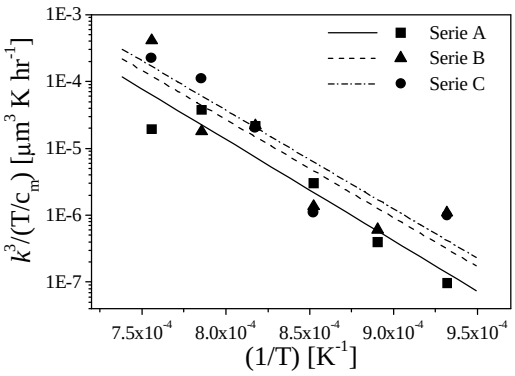

Figura 5: Velocidad de crecimiento, *k* vs. temperatura.

TABLA IV: Energía de Activación para la Serie A, B y C.

	$Q \pm \Delta Q \left[kJ\ mol^{-1}\right]$
Series A	289.16 ± 1.88
Series B	282.09 ± 1.96
Series C	280.42 ± 2.13

$$D = D_0 \exp\left(-Q/RT\right) \qquad (3)$$

donde D_o es un factor constante y Q representa la energía de activación para el proceso.

Como k es función de la temperatura de envejecimiento la ecuación (2) puede ser reformulada con (3) para obtener[15]:

$$\ln\left[k^3 \left(T/c_m\right)\right] = const. - \left(Q/RT\right) \quad (4)$$

Asumiendo que el término (c_m/T) no tiene una influencia significativa [3,15] podemos graficar $\ln\left[k^3\right]$ vs. $(1/T)$ y calcular la energía de activación a partir del mismo.

Esto podemos observarlo en la Figura 5 para cada una de las series consideradas. Los valores obtenidos de la energía de activación para cada serie se encuentran resumidos en la Tabla IV. Estos valores obtenidos en la Tabla IV son similares a los reportados por otros autores [16-23].

Graficando el comportamiento de la energía de activación en función del tamaño inicial de partícula podemos observar que la energía de activación calculada de esta manera muestra una disminución que es inversamente proporcional al incremento del tamaño inicial de partícula. Este comportamiento lo vemos en la Figura 6.

La energía de activación estimada para el crecimiento de partículas γ' en superaleaciones base niquel generalmente se encuentra en el rango de 250-290 kJ/mol que son valores comparables a los de difusión de los elementos aleantes en niquel (Al, Ti), lo que permite concluir que el crecimiento de γ' es un proceso controlado por difusión. Las diferencias en los valores de la energía de activación para el crecimiento de partículas se deben a factores tales como: composición de los aleantes, dispersión de los valores experimentales, interacciones entre los elementos aleantes y diferentes métodos usados para la evaluación de los datos [24]. Estas diferencias fueron reportadas por numerosos autores [13, 16, 17, 21, 25-27].

Conclusiones

Se estudió la microestructura resultante que aparece como consecuencia de las diferentes etapas de tratamientos térmicos. Como el tratamiento de solubilizado está definido por el fabricante, se trabajó en el tratamiento de post-solubilizado y de precipitado. En el primer caso se encontró que las partículas no experimentaban cambios significativos después de 4 horas de tratamiento. En el tratamiento de precipitado las partículas crecen rápidamente al principio y más lentamente después de 16 horas de tratamiento. El tamaño obtenido es función de la temperatura de precipitación por lo que se experimentó con tres temperaturas diferentes (series A, B y C). Las tres series fueron envejecidas artificialmente hasta las 100 horas a diferentes temperaturas obteniéndose en cada caso la velocidad de crecimiento volumétrico. Los resultados obtenidos son consistentes con una relación lineal con la teoría de *Ostwald ripening* en la cual las partículas grandes crecen a expensas de las más pequeñas por un mecanismo de difusión controlada. Se encontró que la energía de activación del proceso es una función de la temperatura de precipitación o del tamaño inicial de la partícula.

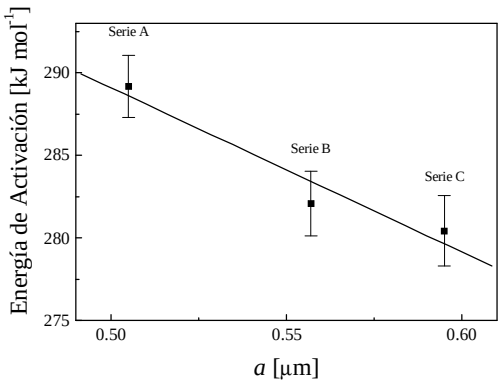

Figura 6: Energía de Activación para las series for A, B, C vs. Tamaño de partícula.

Agradecimientos

Este trabajo fue llevado a cabo en el IFIMAT: Instituto de Física de Materiales Tandil, y financiado en parte por CICPBA: Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, CONICET: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y SeCyT-UNICEN: Secretaría de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires.

References

[1] D. U. Furrer: *Scripta Materialia*, Vol. 40, Nº 11, (1999) p1215-1220.

[2] D. McLean. *Metal. Sci.* **18** (1984) p 249.

[3] R. A. Mackay and M. V. Nathal, *Acta Metall. Mater.* **38** (1990) p 993.

[4] A. Ges, O Fornaro and H. Palacio, *J. Mater. Sci.*, **32**, (1997) p 3687.

[5] K. Harris, G. L. Erickson and R. E. Schwer, *Proc. 5th Int. Symp. of Superalloys*, Pennsylvania, Metallurgical Society of AIME, (1984) p 221-230.

[6] T. Khan, P. Caron, D. Fournier and K. Harris, "Single Crystal Superalloy for Turbine Blades: Characterization and Optimization of CMSX-2 Alloy", *11th Symposium "Steel & Special Alloys for Aerospace"*, Paris, Le Bourget, (1985).

[7] K. Harris, G. L. Erickson and R. E. Schwer, *TMS-AIME Fall Meeting*, St. Louis, Missouri, (1982).
[8] A.Ges, H. Palacio and R Versaci, *J. Mater. Sci*., **29,** (1994) p 3572.
[9] A. Ges, O Fornaro and H. Palacio, *Phase Transformations and System Driven Far From Equilibrium*, MRS Symposium Proceedings. Boston, Massachusetts, U.S.A., **Vol. 481**, (1998) p 195-200.
[10] G. W. Greenwood: *Acta Metall*. **4**, (1956) p 243.
[11] I. Lifshitz and V. Slyozov: *J. Phys. Chem. Solids* **19,** (1961) p 35,
[12] C. Wagner: *Z. Elect*. **65**, (1961) p 581.
[13] A. J. Ardell and R. B. Nicholson and J. D. Eshelby, *Acta Met.* **14** (1966) p 1295.
[14] A. J. Ardell, *Acta Metall*. **16** (1968) p 511.
[15] E. H. Molen, T, M. Oblack and D. H. Kriege, *Metall. Trans.* **2** (1971) p 1627.
[16] A. J. Ardell, in Proc. Int. Symp. On Mechanism of Phase Transformation in Crystalline Solids, Inst. of Metals Monograph and Reports Series 33, 1968, p 111.
[17] H. T. Kim, S. S. Chun, X. X. Yao, Y. Fang and J. Choi, *J. Mater. Sci*. **32** (1977) p 4917.
[18] D. J. Chelman and A. J. Ardell, *Acta Metall.* **22** (1974) 5p 77.
[19] T. B. Gibbons and B. E. Hopkins, *Metals Sci*. **18** (1984) p 273.
[20] E. Hornbogen and M. Roth, *Z. Metallkde* **58** (1967) p 824.
[21] C. S. Jayant and P. Nash, *Mater. Sci. Tech.* **6** (1990) p 405.
[22] C. Marsh and H. Chen, *Acta Metall*. **38** (1990) p 2287.
[23] A. F. Giamei and D. L. Anton, *Metall. Trans. A* **16A** (1985) p 1977.
[24] A. Baldan, *J. Mater. Sci.* **37** (2002) p 2171-2202.
[25] A. J. Ardell, *Metall. Trans.* **1** (1970) p 525.
[26] R. A. Swalin and A. Martin, *J. Metals* **8** (1956) p 567.
[27] S. Sadiq and D. R. F. West, *Scripta Metall.* **19** (1985) p 833.