CRECIMIENTO DE PARTICULAS $g\,'$ EN UNA SUPERALEACION CMSX-2

A.M. Ges[a], O. Fornaro[b] y H. A. Palacio[a]

IFIMAT: Instituto de Física de Materiales Tandil
Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires
Pinto 399 (B7000GHG) Tandil, Argentina. amges@exa.unicen.edu.ar
[a] Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires
[b] Comisión Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

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

Palabras Clave: Superaleaciones, tratamientos térmicos, crecimiento de partículas, LSW.

1. 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. Las partículas precipitadas pueden crecer durante el tratamiento térmico inicial y es muy importante poder predecir la cinética de crecimiento de g' y su posterior comportamiento a altas temperaturas [1-3].
Obtener una estructura totalmente solubilizada conteniendo del 65 al 68% en volumen de g reprecipitada fina, coherente y con un tamaño promedio de $45\,mm$ o menos depende exclusivamente del rango de solubilizado del tratamiento térmico de la aleación (diferencia entre la temperatura de *solvus* de g' y la temperatura de fusión), la velocidad de enfriamiento desde la temperatura de solubilizado y también la respuesta al tratamiento térmico de envejecimiento [4].
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* g'. Para la aleación CMSX-2 el tratamiento térmico a 1588K alcanza un solubilizado completo de la fase g (incluyendo el eutéctico g/g') y el tiempo de este tratamiento depende del espaciado interdendrítico y varía desde algunos minutos hasta algunas horas [5]. 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, lo que permite obtener distintos tamaños y distribuciones de fase g. 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 [6]. Esta aleación es fundida en horno de vacío, conteniendo alta fracción en volumen de fase g' con un contenido de 14,5% de elementos refractarios (Ta + W + Mo).

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

El material usado en esta investigación es la aleación CMSX-2 cuya composición en porcentaje en peso 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

Las probetas para los tratamientos térmicos, cuyas dimensiones son de 1 cm^2 de sección y 2 mm de espesor fueron seccionadas de un lingote por medio de una cortadora de electroerosión. Fueron tratadas térmicamente de acuerdo al esquema de la Tabla I, resultando tres conjuntos denominados como series A, B y C. Cada una de estas series fueron envejecidas a diferentes temperaturas, 1073, 1123, 1173, 1223, 1273 y 1323K, realizando extracciones a intervalos preestablecidos, hasta las 1000 horas. En todos los casos las muestras fueron enfriadas al aire. Las probetas fueron pulidas mecánicamente hasta pasta de diamante de 2 *mm* y luego atacadas electrolíticamente. La microestructura fue observada

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 y 6 horas, Enfriado al aire.
3. Tratamiento térmico de Precipitado:

Serie A:	1123K, 12, **16**, 24, 30 y 48 horas, Enfriado al aire.
Serie B:	1223K, 8, 12 , **16**, 20, 24 y 48 horas, Enfriado al aire.
Serie C:	1323K, 8, 12, **16** y 20 horas, Enfriado al aire.

por microscopio óptico y microscopio de barrido electrónico (SEM). El tamaño de partícula, la distribución y dispersión estadística de g' fue obtenido por medio de técnicas de análisis de imágenes de las micrografías.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Solubilizado y post-solubilizado.

El tratamiento de solubilizado a 1588K durante 3 horas permitió alcanzar una solubilización del 99% de la relación g/g' entre la matriz y g' remanente [6].

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 misma después de 4 horas de tratamiento. Por esta razón fue adoptado un tiempo de 4 horas para la realización del PSHT

3.2. Series A, B y C.

Para obtener diferentes distribuciones y fracciones de volumen de g' se diseñaron distintos tratamientos de precipitación en un lapso de tiempo entre 8 y 48 horas y temperaturas entre 1123K-1323K, como se ve en las definiciones de las Series A, B y C de la Tabla I.

En las tres series se observó que la microestructura se desarrolla rápidamente durante las primeras horas apareciendo un tamaño homogéneo de g' el cual

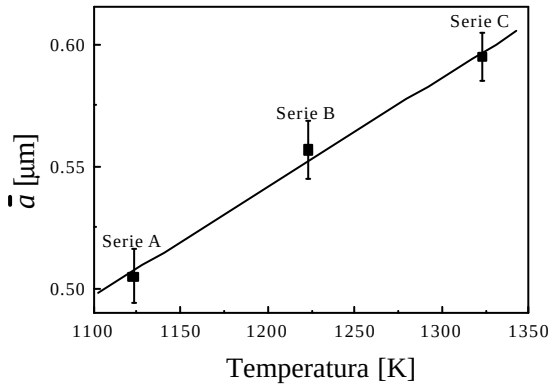

Figura 1: Tamaño de partícula vs. Temperatura de Precipitación.

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

Se comparó el tamaño de partícula obtenido a las 16 horas para cada serie que se encuentran graficados en la Figura 1. Se puede observar que el tamaño medio de la partícula se incrementa con la temperatura de precipitación.

3.3. Envejecimiento hasta 1000 horas

Las partículas precipitadas crecen durante el tratamiento térmico inicial y posteriormente durante el servicio a altas temperaturas a través del proceso conocido como Ostwald Ripening [2,7,8]. Greenwood [9], Lifshitz y Slyozov [10], y Wagner [11] analizaron la naturaleza de la difusión en el proceso de Ostwald ripening. La ley de crecimiento LSW 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 la arista del cubo, es decir: $\bar{r} = \bar{a}/2$ donde $\bar{a}$ la arista del cubo [7,8,12,13]. El parámetro k está dado por [10,11]

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

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 2 observamos la arista del eje del cubo representada como $\bar{r} = \bar{a}/2$ vs. $t^{1/3}$ a la temperatura de envejecimiento considerada para cada serie.

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

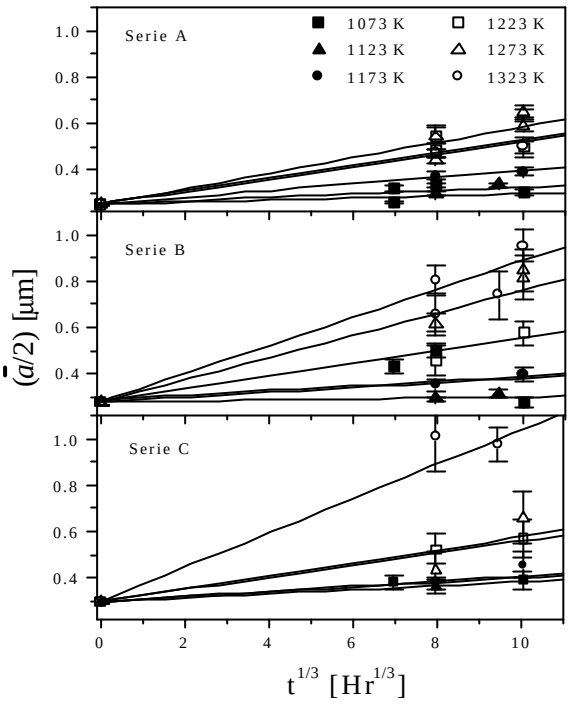

Figura 2: Tamaño de Partícula vs. $t^{1/3}$,tiempo de envejecimiento, a temperatura constante, para las series A, B y C a diferentes temperaturas de envejecimiento.

valor de k aumenta con el incremento de la temperatura de envejecimiento [3,8], observándose el mismo comportamiento en las tres series.
Los resultados de k son resumidos en la Tabla II. 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.

TABLA II: Valores de velocidad de crecimiento k $\left[10^{-3} m\, m h^{-1/3}\right]$ 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

3.4. Energía de Activación de A, B y C

El coeficiente de difusión D puede ser definido como

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

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

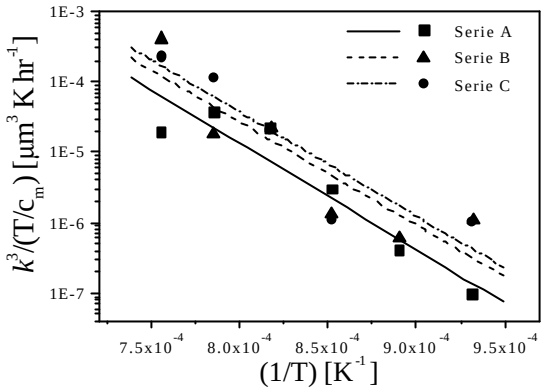

Figura 3: Velocidad de crecimiento, k vs. temperatura.

Como k es función de la temperatura de envejecimiento la ecuación (2) puede ser reformulada con (3) para obtener [14]:

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

Asumiendo que el término (c_m/T) no tiene una influencia significativa [2,14] podemos graficar $\ln\left[k^3\right]$ vs. $(1/T)$ y calcular la energía de activación del proceso a partir del mismo.
Esto podemos observarlo en la Figura 3 para cada una de las series consideradas. Los valores obtenidos para la energía de activación de cada serie son similares a los obtenidos por otros autores [15-22] para el crecimiento de partículas g' en superaleaciones base niquel, encontrándose en el rango de 250-290 kJ/mol. Estos valores son comparables a los correspondientes a la difusión de los elementos aleantes en niquel (Al, Ti), lo que permite concluir que el crecimiento de g' es un proceso controlado por difusión. Las diferencias en los valores de la energía de activación para el crecimiento de partículas se deben a diversos factores, tales como: composición de los aleantes, dispersión de

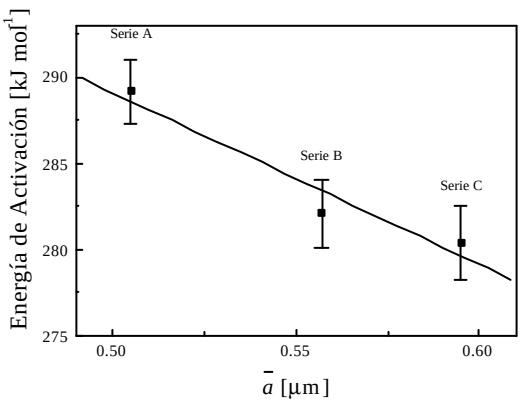

Figura 4: Energía de Activación para las series A, B y C vs. Tamaño de partícula.

los valores experimentales, interacciones entre los elementos aleantes y diferentes métodos usados para la evaluación de los datos [23]. Estas diferencias han sido reportadas por numerosos autores [12, 15, 16, 20, 24-26].

Además de los resultados anteriores es posible graficar 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 tamaño inicial de las partículas precipitadas. Este comportamiento se observa en la Figura 4.

4. CONCLUSIONES

Se estudió la microestructura resultante que aparece como consecuencia de las diferentes etapas de tratamientos térmicos en una superaleación base niquel CMSX-2. 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 1000 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.

REFERENCIAS

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

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

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

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

[5] 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).

[6] K. Harris, G. L. Erickson and R. E. Schwer, *TMS-AIME Fall Meeting*, St. Louis, Missouri, (1982).

[7] A.Ges, H. Palacio and R Versaci, *J. Mater. Sci*., **29,** (1994) p 3572.

[8] 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.

[9] G. W. Greenwood: *Acta Metall.* **4**, (1956) p 243.

[10] I. Lifshitz and V. Slyozov: *J. Phys. Chem. Solids* **19,** (1961) p 35,

[11] C. Wagner: *Z. Elect.* **65**, (1961) p 581.

[12] A. J. Ardell and R. B. Nicholson and J. D. Eshelby, *Acta Met.* **14** (1966) p 1295.

[13] A. J. Ardell, *Acta Metall.* **16** (1968) p 511.

[14] E. H. Molen, T, M. Oblack and D. H. Kriege, *Metall. Trans.* **2** (1971) p 1627.

[15] 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.

[16] H. T. Kim, S. S. Chun, X. X. Yao, Y. Fang and J. Choi, *J. Mater. Sci.* **32** (1977) p 4917.

[17] D. J. Chelman and A. J. Ardell, *Acta Metall.* **22** (1974) 5p 77.

[18] T. B. Gibbons and B. E. Hopkins, *Metals Sci.* **18** (1984) p 273.

[19] E. Hornbogen and M. Roth, *Z. Metallkde* **58** (1967) p 824.

[20] C. S. Jayant and P. Nash, *Mater. Sci. Tech.* **6** (1990) p 405.

[21] C. Marsh and H. Chen, *Acta Metall.* **38** (1990) p 2287.

[22] A. F. Giamei and D. L. Anton, *Metall. Trans. A* **16A** (1985) p 1977.

[23] A. Baldan, *J. Mater. Sci*. **37** (2002) p 2171-2202.

[24] A. J. Ardell, *Metall. Trans.* **1** (1970) p 525.

[25] R. A. Swalin and A. Martin, *J. Metals* **8** (1956) p 567.

[26] S. Sadiq and D. R. F. West, *Scripta Metall.* **19** (1985) p 833.

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