

# PREDICCIÓN DE CRECIMIENTO DE LA FASE $\gamma'$ EN IN-713C

A.Ges\*

*Instituto de Física de Materiales (IFIMAT), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional del  
Centro de la Provincia de Buenos Aires, Pinto 399, 7000 Tandil.*

R.Versaci

*Departamento de Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica,  
Av.Libertador 8250, 1429 Buenos Aires.*

y H.Palacio\*\*

*Instituto de Física de Materiales (IFIMAT), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional del  
Centro de la Provincia de Buenos Aires, Pinto 399, 7000 Tandil.*

La resistencia de una superaleación base Níquel endurecida por precipitación está relacionada con la fracción de volumen, tamaño de partícula y distribución de la fase precipitada. Estos parámetros pueden variar como resultado del tratamiento térmico, o del servicio a altas temperaturas. La información obtenida, describiendo la influencia del tiempo y temperatura sobre la fase precipitada  $\gamma'$ , es de especial importancia debido a su aplicación a altas temperaturas. Las cinéticas de precipitación o disolución son tales que el equilibrio de la fracción de volumen de la fase  $\gamma'$  es rápidamente establecida a una temperatura de envejecimiento dada con sucesivos cambios debido solamente al crecimiento de partícula. Los resultados del presente estudio describen el efecto de los tratamientos térmicos, o exposición térmica sobre la fase  $\gamma'$  en IN-713C. Estos estudios de envejecimiento a una determinada temperatura establecen que el crecimiento cinético de las partículas  $\gamma'$  por difusión controlada siguen la ley  $r \propto t^{1/3}$ .

## INTRODUCCION

Las superaleaciones base Níquel son ampliamente usadas en aplicaciones que requieren resistencia a altas temperaturas. La mayoría de estas aleaciones son endurecidas por precipitados de una fase  $\gamma'$  que tiene una estructura ordenada FCC ( $L1_2$ ) y precipita coherentemente en una matriz  $\gamma$  (FCC) rica en Níquel. La resistencia y estabilidad estructural a altas temperaturas de estas aleaciones son dependientes de factores tales como: fracción de volumen, tamaño de partícula, distribución y composición de fase  $\gamma'$ . Todos estos factores pueden ser controlados variando los tratamientos térmicos<sup>(1)</sup>, pero desde los tratamientos más comunes la gran mayoría se han ido desarrollando empíricamente. Es escaso el conocimiento cuantitativo acerca de la influencia del tiempo y temperatura del precipitado  $\gamma'$  en aleaciones comerciales. Información de este tipo podría ser de valor no solamente para el diseño de tratamientos térmicos para superaleaciones, sino también para la comprensión de efectos de altas temperaturas de servicio, donde pueden ocurrir aumento de volumen y posible solubilidad parcial de la fase  $\gamma'$ .

La teoría de crecimiento de partículas por difusión controlada, en la cual las partículas del precipitado crecen a expensas de otras más pequeñas, ha sido formulada por Lifshitz y Slyozov<sup>2</sup> y por Wagner<sup>3</sup>, y es más conocida como teoría de LSW. En este caso, la *driving force* para el crecimiento del precipitado es la reducción de su energía superficial<sup>4</sup>. La teoría predice que el radio promedio de la partícula  $r$  se incrementaría con el tiempo  $t$  de acuerdo con la ecuación:

$$r^3 - r_0^3 = Kt$$

donde  $r_0$  es el tamaño de partícula antes de comenzar el crecimiento. La constante de velocidad  $K$  está dada por

$$K = 2\gamma DC_e V_m^2 / \phi_c^2 RT$$

donde  $\gamma$  es la energía interfacial entre el precipitado y la matriz,  $D$  es el coeficiente del soluto en la matriz,  $C_e$  es la concentración del soluto en equilibrio con un precipitado de radio infinito,  $V_m$  es el volumen molar del precipitado,  $\phi_c$  es una constante numérica relacionada con la distribución de tamaño del precipitado, y  $RT$  tiene el significado usual.

\* Profesional CICPBA

\*\* Investigador CICPBA

Las primeras teorías de crecimiento fueron desarrolladas por Greenwood<sup>5</sup> para fracciones de volumen de  $\gamma$  muy pequeñas. La teoría de LSW de crecimiento de partículas es también aplicable cuando la fracción de volumen es pequeña. Cuando esta fracción es grande, las distancias de difusión comienzan a ser cortas. El efecto de la fracción de volumen sobre el crecimiento del precipitado fue tratado teóricamente por Ardell<sup>6</sup>, quien encontró que el crecimiento cinético de la partícula controlado por difusión sigue la ley  $t^{1/3}$ . En este trabajo se observó que a mayores fracciones en volumen del precipitado, corresponden mayores tamaños de partícula. Lifshitz, Slyozov y Wagner, demostraron la versatilidad de la teoría de crecimiento de partícula aplicándola a aleaciones con fracción de volumen de  $\gamma$  entre 9% y 60%. El crecimiento cinético  $t^{1/3}$  ha sido aplicado al crecimiento de partículas  $\gamma$  en una gran variedad de aleaciones comerciales<sup>7,8,9</sup>.

Trabajos posteriores<sup>10,11,12,13</sup> estudiaron el crecimiento de la fase  $\gamma$  para fracciones de volumen de alrededor del 45%.

## PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Un lingote de IN-713C (Composición C= 0.12; Cr = 12.5; Mo = 4.2; Nb = 2.0; Ti = 0.8; Al = 6.1; Ni = bal.) fundido en vacío, de 66 mm. de diámetro, fue cortado en rodajas de 15 mm. de espesor. Cada una de estas rodajas fue seccionada transversalmente en pequeñas probetas para el estudio de los tratamientos térmicos posteriores. Las probetas fueron pulidas mecánicamente y luego atacadas con diferentes reactivos. Los análisis térmicos indican que la temperatura de *liquidus* es 1288°C y su rango de *melting* 60°C<sup>(14)</sup>. La temperatura de *solvus* de  $\gamma$  es el límite superior para la precipitación de la fase  $\gamma$ , y esta temperatura varía para cada superaleación<sup>(15)</sup>. Para determinar esta temperatura la probeta fue primero envejecida a 1050°C para obtener  $\gamma$  gruesa, luego fue calentada a una temperatura por encima de 1160°C durante una hora y rápidamente enfriada. La cinética de disolución de  $\gamma$  a esa temperatura es muy rápida y la fracción de volumen en equilibrio es alcanzada en segundos. De esta manera obtenemos una  $\gamma$  distribuida heterogeneamente; calentando a 1170°C,  $\gamma$  ya no se encuentra en la matriz sino que ha migrado al borde de grano. Un posterior calentamiento a 1180°C disuelve totalmente  $\gamma$ . Este resultado indicó una temperatura de *solvus* de

1175°C  $\pm$  5°C.

Inicialmente se realizó un tratamiento de solubilizado a 1176°C durante 2 horas y posteriormente un precipitado a 926°C durante 16 horas. Este tratamiento (Ts) es uno de los más usuales para este tipo de aleación, y se lo tomará como referencia.

Por encontrarse la aleación IN-713C en el rango de aleaciones que contienen un porcentaje de fase  $\gamma$  > 45%<sup>(1,16,17)</sup>, se realizaron dos tratamientos de solubilizado (1176°C / 2 horas + 1080°C / 2 horas y dos tratamientos de precipitado (925°C / 16 horas + 760°C / 16 horas), de manera de obtener mayor fracción de volumen de fase  $\gamma$  y menor tamaño de partícula siendo este el tratamiento térmico propuesto (Tp). En cada caso se midió la microdureza. La Fig.1 muestra la microdureza ( $H_v$ ), fracción porcentual en volumen de fase  $\gamma$  y el tamaño de partícula de  $\gamma$ , todas en función de la temperatura de precipitación.

Las microestructuras fueron estudiadas por microscopía óptica y por microscopía electrónica de barrido SEM. La fricción porcentual de volumen de fase  $\gamma$  y el tamaño de partículas  $\gamma$  fueron medidos directamente a partir de fotografías obtenidas por SEM. Las medidas muestran un cambio en el tamaño promedio de partícula con el tratamiento térmico realizado.

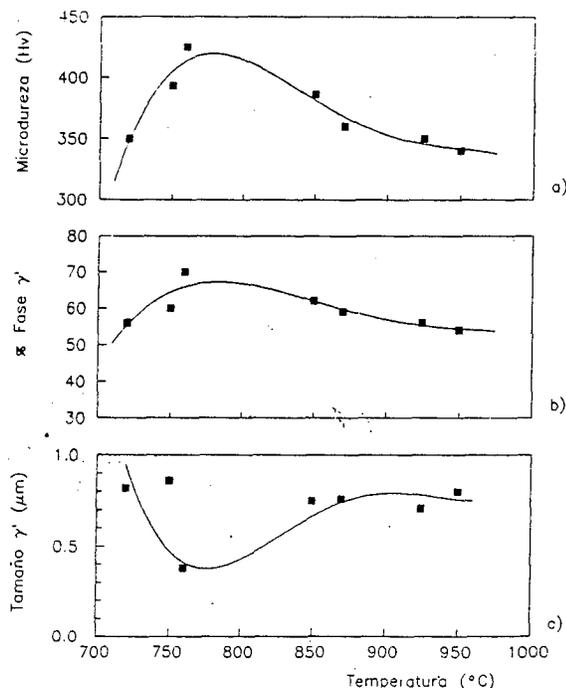


Figura 1: Variación de la temperatura de precipitado (16 Hs.) a) Microdureza ( $H_v$ ), b) Porcentaje de fase  $\gamma$ , c) Tamaño de partícula  $\gamma$  ( $\mu\text{m}$ ).

De acuerdo con la Fig.1, observamos que entre los valores de microdureza para el tratamiento Tp, el valor más alto (425 Hv) corresponde a 760°C, coincidente con el mayor valor de fracción percentual en volumen de  $\gamma$  (70%) y menor tamaño de  $\gamma$  (0.38  $\mu\text{m}$ ). Comparando Tp con el tratamiento usual Tu, el tratamiento térmico propuesto (Tp) mejora en un 17% el volumen de fase  $\gamma$  con respecto al tratamiento original<sup>(17)</sup>, aumenta la microdureza en un 20% y disminuye el tamaño de partícula en un 50%.

El análisis de los resultados obtenidos hasta ahora sugiere en coincidencia con lo expresado por otros autores<sup>(1,17)</sup>, considerables evidencias que la fracción en volumen ( $f$ ) es la variable más significativa que controla la tensión de fluencia y la resistencia al *creep*, junto con otros factores tales como radio o, tamaño de partícula (la cual depende básicamente de la velocidad de enfriamiento del sólido luego de completar la solidificación), fortalecimiento en solución sólida de  $\gamma$  -  $\gamma'$  y presencia de  $\gamma$  hiperfina. El desarrollo morfológico y el crecimiento cinético de  $\gamma$ , cuyo tamaño puede ser controlado como una función del tiempo y de la temperatura, fue estudiado para el tratamiento térmico usual (Tu) (1176°C / 2 horas + 925°C / 16 horas) y para el tratamiento térmico propuesto anteriormente<sup>14</sup>. Se prepararon probetas para cada uno de los tratamientos (en atmósfera de Argón) y se fijó la temperatura de envejecimiento en 950°C, para obtener un crecimiento rápido de  $\gamma$ . Las probetas fueron retiradas de la mufla a distintos intervalos de tiempo indicados en la Tabla I.

t (Hr)	$t^{1/3}$ (Hr <sup>1/3</sup> )	a/2 (Å)	
		T <sub>p</sub>	T <sub>u</sub>
168	5.517	3620	3961
240	6.214	4090	4262
312	6.782	4181	4599
408	7.416	4361	4670
504	7.958	4412	4932
600	8.434	4532	5302
816	9.344	4605	5621

TABLA I

El tamaño promedio de partícula fue representado como a/2 vs. tiempo de envejecimiento ( $t^{1/3}$ ). El tamaño de partícula en función del tiempo de

envejecimiento es presentado en la figura 2. En ella observamos que tanto la pendiente de la recta Tu, como la pendiente de la recta Tp, son constantes (K) que dan la velocidad de crecimiento volumétrico en función de la temperatura.

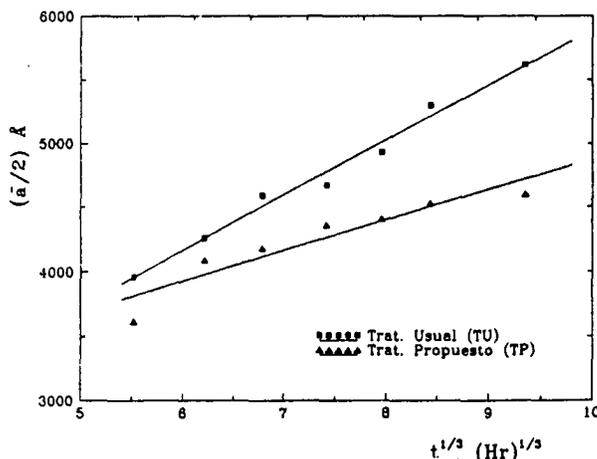


Figura 2: Tamaño de partícula vs. tiempo de envejecimiento.

Del análisis del gráfico observamos que la pendiente de la recta Tp es menor que la de la recta Tu, lo que se traduce en una velocidad menor de crecimiento de  $\gamma$ ; esto indica que el tratamiento térmico propuesto (Tp), a una temperatura de envejecimiento de 950°C mejora el tiempo de vida de la aleación. Los datos son consistentes con la relación lineal. Esto demuestra que el crecimiento de  $\gamma$  en una superaleación de alta fracción de volumen como IN-713C, también sigue la cinética standard  $t^{1/3}$  de crecimiento de partícula por difusión controlada, después de relativamente corto tiempo de envejecimiento a una determinada temperatura<sup>14</sup>. De esta manera, el tamaño de partícula  $\gamma$  puede ser predicho (o controlado) por extrapolación. En las figuras 3, 4 y 5 observamos las secuencias de crecimiento de la partícula  $\gamma$  obtenidas por SEM. En la figura 3 vemos partículas  $\gamma$  en su condición *as-cast*. En la figura 4 aparece precipitada la fase  $\gamma$  después de ser sometida al tratamiento térmico propuesto (2 solubilizados y 2 precipitados). La figura 5 muestra a  $\gamma$  (la misma que la fig.4) después de 800 horas de envejecimiento.

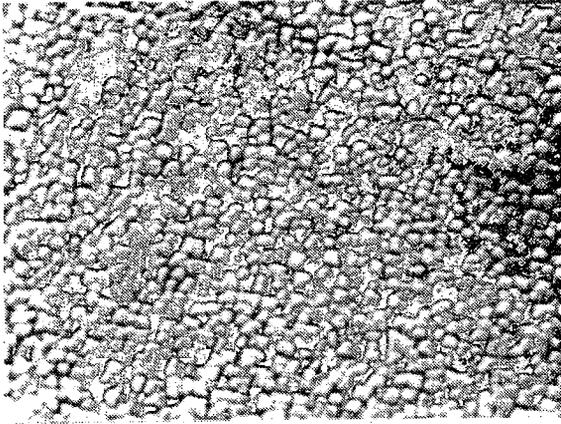


Figura 3: Fase  $\gamma$  as-cast. (6400x).

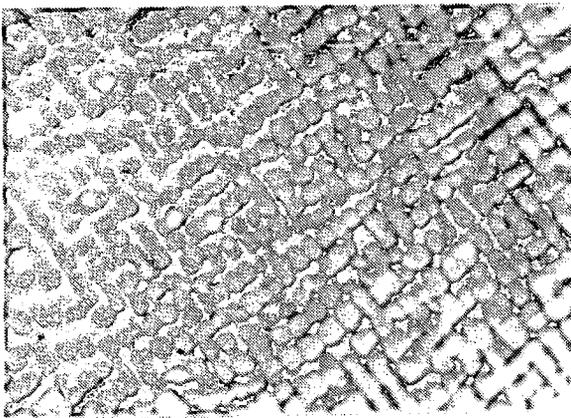


Figura 4: Fase  $\gamma$  precipitada. (6400x).

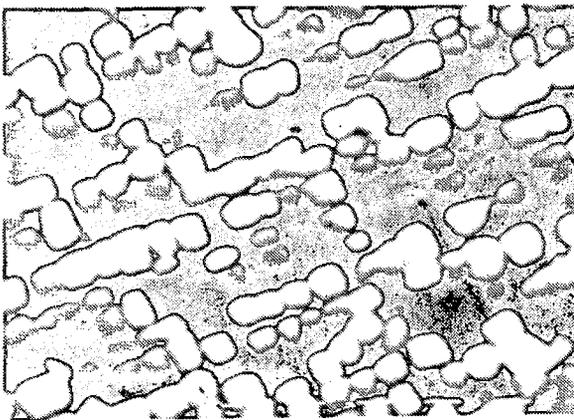


Figura 5: Fase  $\gamma$  envejecida 800 horas (7680x).

## CONCLUSIONES

El tratamiento térmico propuesto (Tp) para la superaleación IN-713C mejora notablemente el porcentaje en volumen de la fase  $\gamma$ , aumenta el valor de microdureza y disminuye el tamaño de partícula con respecto al tratamiento térmico usual o standard. El crecimiento de la partícula, tanto para Tu como para Tp siguen la cinética standard  $t^{1/3}$  por difusión controlada, siendo menor el crecimiento para Tp respecto de Tu.

En el futuro se harán experiencias variando las temperaturas (entre 750 y 1100°C) y los tiempos para determinar nuevas velocidades de crecimiento de partícula ( $K$ ), y obtener de esta manera la energía de activación para cada uno de los tratamientos térmicos propuestos.

## REFERENCIAS

1. Schuvert, F.: *Phase Stability in High Temperature Alloys*, 1980. 119-149.
2. Lifshitz, I. and Slyozov, V.: *J.Phys.Chem.Solids*, 1961, Vol. 19, p.35.
3. Wagner, C.: *Z.Elect.*, 1961, Vol. 65, p.581.
4. Merick, K.F.: *Precipitation in Nickel-Base Alloys*. ICSMA 1976. Vol.1.p.161.
5. Greenwood, G.W.: *Acta Metall.*, 1956, 4, 243.
6. Ardell, A.J.: *Acta Met.*, 1972, Vol.20, p.61.
7. Mitchell, W.: *Z.Metallk.*, 1964, Vol. 55, p.613.
8. Van Der Molen, E., Oblak, J., Kricge, O.: *Met. Trans.*, 1971, Vol.2, p.1627.
9. White, C.H.: *The Nimonic Alloys*, W.Bette-ridge and J.Heslop ed., 1974, p.63.
10. Chellman, D. and Ardell, A.J.: *Acta Metall.*, 1974, 22, 577.
11. Stevens, R.A. and Flewitt, P.: *Mater.Scie.Eng.*, 1979, 37, 237.
12. Henderson, P. and McLean, M.: *Acta Metall.*, 1983, 31, 1203.
13. McLean, M.: 1984, Vol 18, 249.
14. A.K.Bhambri, T.Z.Kattamis and J.E.Morral. *Met. Trans.* 1975. Vol. 6B, 523-537.
15. H.Palacio, O.Garbellini, A.Ges y H.Biloni. *Jornadas Metalúrgicas 1988. SAM. La Plata. Primer Premio al Mejor Trabajo de Desarrollo Tecnológico otorgado por la UIA y SAM.*
16. R.F.Decker. *SourceBook on Materials for Elevated Temperature Applications*. ASM. 1979, 275-298.
17. N.S.Stoloff. *The Superalloys* (ed. by C.T.Sims and W.C.Hagel) 1972, 79-111.