

FORMACIÓN DE CADENAS DE FRECKLES EN SUPERALEACIONES BASE NIQUEL

A.E. Ares^{1,3*}, M.J. Kaufman² and C.E. Schvezov³

1 CONICET – Becaria Postdoctoral Interna de Reinserción.

2 Materials Science and Engineering Department. University of Florida. 131 Rhines Hall. PO Box 116400. Gainesville, Florida 32611-6400. USA.

3 Departamento Físico-Matemático, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552. 3300 Posadas-Misiones.

aares@fceqyn.unam.edu.ar

Los freckles son cadenas de granos equiaxiales que han sido observados previamente en policristales y monocristales de superaleaciones base níquel solidificados direccionalmente. Tales lingotes exhiben una distribución relativamente periódica de cadenas verticales de freckles alrededor de la circunferencia de los mismos. El presente trabajo investiga la naturaleza de los freckles, examina las condiciones bajo las cuales se producen y especifica un conjunto de observaciones sólidas, que un modelo exitoso para la formación de freckles debe explicar. Datos de observación visual, química, metalografía, microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (SEM) y rayos-X, se presentan para establecer diferencias de apariencia, composición y orientación entre regiones normales y regiones con líneas de freckles en las probetas de superaleaciones base níquel. Excesiva porosidad se observó en la vecindad de las líneas de freckles. Se realizan algunas correlaciones de la tendencia a la formación de freckles y la distribución geométrica de las líneas con la velocidad de crecimiento. Se analiza la dependencia de la tendencia a la formación de freckles con la composición en el sistema Ni-Al.

Freckles are chains of equiaxed grains that have previously been observed in macroetched ingots of nickel base superalloys in both directionally solidified polycrystalline and single crystal ingots. Such ingots exhibit a relatively periodic distribution of vertical freckle trails around their circumference. This paper investigates the nature of freckles, examines the conditions under which they occur and specifies a set of consistent observations which any successful model freckling must explain. Visual, chemical, metallographic, electron probe, and X-ray diffraction are presented which establish the appearance, composition and orientation differences between freckled and normal regions in single crystals of the nickel base superalloys. Excessive porosity are observed in the vicinity of a freckle line. Some correlations of the tendency toward freckling and the geometric distribution of freckle lines are made with growth rate. The dependence of freckling tendency on composition is examined in the Ni-Al system.

I. INTRODUCCIÓN

La resistencia a alta temperatura de todas las superaleaciones se basa, principalmente, en que poseen una matriz estable de fase cúbica centrada (fcc) combinada con endurecimiento por precipitación y/o solución sólida endurecida. En general, las superaleaciones poseen una matriz austenítica (fase- γ), y además, contienen una gran variedad de fases secundarias. Las fases secundarias más comunes son los carburos metálicos (M_2C , $M_{23}C_6$, M_6C y M_7C_3) y γ' (la fase fcc $[Ni_3(Al,Ti)]$ encontrada en hierro - níquel y en las superaleaciones de base níquel. En aleaciones que contienen niobio o tantalio, la primera fase endurecida es γ'' , una fase tetragonal centrada en el cuerpo (bct). Otras

fases, generalmente no deseadas, pueden observarse debido a variaciones en composición o proceso o debido a la exposición a elevadas temperaturas, se incluyen en este grupo la fase- δ orto - rómbica (Ni_3Nb), la fase σ , de Laves, y la fase- η hexagonal cerrada (Ni_3Ti). Los nitruros son comúnmente observados, y los boruros también están presentes en algunas aleaciones⁽¹⁻⁵⁾.

La metalurgia física de estos sistemas es extremadamente compleja, ocurriendo más cambios que en cualquier otro sistema de aleación. Las superaleaciones base níquel son utilizadas en componentes para alta temperatura. Comúnmente constituyen más del 50% del peso de los modernos aeroplanos y dirigibles⁽¹⁾.

Poseen una elevada resistencia a altas temperaturas, resistencia al ataque del medio ambiente (incluyendo nitruración, carbonización, oxidación y sulfuración), excelente resistencia al creep, resistencia a la ruptura por estrés, estabilidad metalúrgica, características de expansión térmica muy útiles y resistencia a la fatiga térmica y a la corrosión⁽¹⁾.

En los últimos diez años se han realizado avances tecnológicos en el desarrollo de modernos motores de turbinas para aviones y dirigibles y componentes de generación de energía coincidiendo con significativos logros de ingeniería en el área de la metalurgia de superaleaciones de base níquel. Para ello se han incrementado los niveles de elementos aleantes de tipo refractarios en las superaleaciones de base níquel, logrando incrementar sus propiedades mecánicas a elevadas temperaturas, sin embargo, esto produjo un importante problema que es la formación de defectos de granos y particularmente el desarrollo de cadenas de freckles durante la solidificación direccional⁽⁴⁾.

Los freckles (pecas) son defectos macroscópicos que ocurren en varios sistemas de aleaciones bajo ciertas condiciones de solidificación⁽¹⁻⁵⁾. Este tipo de defectos se distribuyen usualmente en un modo específico en la fundición. En monocristales (SX) o fundiciones solidificadas direccionalmente (DS), los freckles se encuentran en su mayoría en la superficie de la fundición⁽¹⁾, sin embargo, también se forman dentro de la misma. El examen metalúrgico muestra que los freckles se componen de granos equiaxiales y constituyentes eutécticos^(1,3), ver Figura 1. Varios autores han considerado que la formación de freckles en sistemas metálicos es debida a un problema de inestabilidad convectiva hidrodinámica⁽⁵⁻⁹⁾.

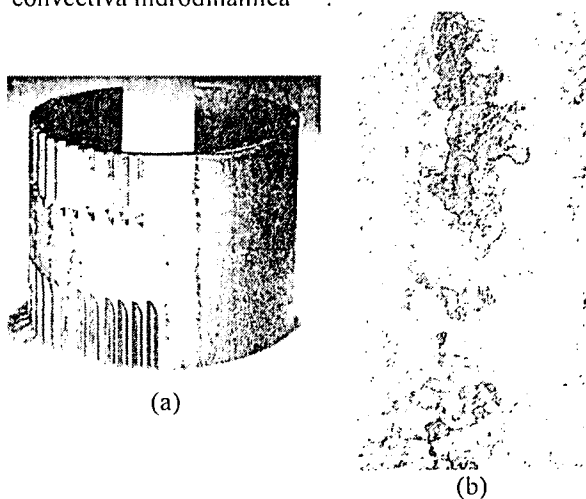


Figura 1. (a) Lingote de 4 pulgadas de diámetro de 3-Mar-M200 mostrando la distribución de las líneas de freckles. (b) Detalle de los granos equiaxiales dentro de las líneas de freckles⁽³⁾.

En el presente trabajo se analiza la tendencia a la formación de freckles de diferentes superaleaciones de base níquel solidificadas direccionalmente, utilizando como material de carga la aleación CMSX-4 y como material de semilla las aleaciones PWA 1483, PWA1484 y René 5. La macroestructura y la microestructura obtenida después de la solidificación direccional fue caracterizada mediante observación visual (OV), utilizando microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Se analiza la tendencia a la formación y distribución de líneas de freckles en función del diámetro de las probetas, con la velocidad de crecimiento y la composición de la aleación.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Preparación de las aleaciones

Se eligió la superaleación base níquel CMSX-4, porque es muy propensa a la formación de freckles, de acuerdo con la bibliografía⁽⁵⁾. Se utilizaron como material de semilla para crecer los monocristales, tres diferentes tipos de superaleaciones: PWA 1483, PWA 1484 y Rene N5. En la Tabla I se detalla la composición química de las superaleaciones utilizadas. La aleación CMSX-4 fue convertida de un gran lingote a un lingote de forma cilíndrica de dos dimensiones específicas, 1.85 cm y 2.80 cm de diámetro, utilizando una máquina de descarga eléctrica, EDM. Posteriormente el material fue pulido químicamente utilizando una solución de 80% HCl + 2% HNO₃ + 18% FeCl₃ a 50°C durante 5 minutos, luego se sumergió en NaOH, seguido de agua caliente⁽¹⁰⁾. Por último fue colocada en el molde de alúmina.

2.2. Moldes de alúmina

2.2.1. Moldes cilíndricos de alúmina

Se utilizaron dos tamaños diferentes de moldes, el primero con un diámetro interno de 1.9 cm, un diámetro externo de 3.6 cm y 16.5 cm de longitud. El segundo de 2.85 cm de diámetro interno, 3.6 cm de diámetro externo y 16.5 cm de longitud. Los moldes se limpiaron con isopropanol y se calentaron en aire a 1050 °C por un mínimo de dos horas para eliminar los gases. Por último se dejó enfriar y se unió a la base de cobre (chill) del sistema de enfriamiento utilizando un adhesivo a base de alúmina, Resbond 989.

2.2.2. Moldes cónicos de alúmina

A fin de obtener monocristales de superaleaciones CMSX-4 fue necesario fabricar moldes de alúmina de forma cónica. Para ello se colocó la semilla de superaleación base níquel dentro

de un cono de cera de las dimensiones apropiadas y se colocó capa por capa de alúmina sobre el cono de cera y la semilla. En la Figura 2 (a) se puede observar la semilla dentro del molde cónico de cera, en la Figura 2 (b) se puede observar la semilla dentro del molde cónico de cera cubierto con una delgada capa de alúmina, por último en la Figura 2 (c) se puede apreciar el molde cónico de alúmina con la semilla en la etapa final de fabricación y antes de colocarlo dentro del molde cilíndrico de alúmina para realizar la solidificación direccional.

2.3. Solidificación direccional

Para obtener la solidificación direccional de las aleaciones es necesario causar que las dendritas crezcan desde uno de los lados de la fundición hacia el otro. Esto es acompañado por la extracción calórica desde uno de los extremos de la fundición. En este punto un fuerte gradiente térmico se establece en la zona entre las temperaturas liquidus y solidus de la aleación CMSX-4. Si el gradiente térmico se mueve a través de la fundición muy rápidamente, resultará en la nucleación de granos adelante del avance de la interfase sólido/líquido, si el gradiente es muy bajo ocurrirá una excesiva macrosegregación, acompañado de formación de freckles (granos equiaxiales de composición interdendrítica). Por lo tanto, la producción de fundiciones solidificadas direccionalmente requiere que ambos sean controlados, el gradiente de temperatura y la

velocidad de crecimiento. La zona fría (chill) se utiliza para asegurar una buena nucleación de granos en el inicio del proceso. En la Figura 2 (d) se puede apreciar el horno Centorr M60 utilizado para realizar la solidificación direccional y en la Figura 2 (e) la posición del molde cilíndrico en el interior del horno.

2.4. Obtención de monocristales

A fin de obtener estructuras monocristalinas, en el presente trabajo se optó por crecer monocristales a partir de semillas. Las semillas utilizadas tienen la orientación preferencial $\langle 001 \rangle$. Cada semilla se fijó en el sistema de enfriamiento de Cu (chill) y se controló la temperatura de la parte superior de la misma a fin de que no funda completamente, entonces se logró en algunas experiencias que el material de carga solidifique con la misma orientación que la semilla, ver Tabla II.

2.5. Muestras

Después de la solidificación direccional se rompieron los moldes de alúmina, las muestras fueron cortadas transversalmente y pulidas con lijas de diferentes granulometrías, se utilizaron dos tipos de reactivos, la solución N° 17: 0.1 L H₂O, 0.1 L HCl, 0.1 L HNO₃ y 3 g de MoO₃; y la solución Marble: 0.01 L H₂O, 0.01 L HCl y 2 g de SO₄Cu⁽¹⁰⁾. Las muestras fueron examinadas utilizando microscopio óptico.

Tabla I. Punto de fusión, PF, y composiciones de las superaleaciones base níquel comerciales (% en peso).

Aleación	PF (°C)	Cr	Co	Mo	W	Ta	Re	Al	Ti	Hf	C	Y	Ni
CMSX-4	1382.78	6.5	9.0	0.6	6.0	6.5	3.0	5.6	1.0	0.10	----	----	bal
PWA 1483	1335	12.8	9.0	1.9	3.8	4.0	-----	3.6	4.0	----	----	----	bal
PWA 1484	1352.77	5.0	10.0	2.0	6.0	9.0	3.0	5.6	----	0.10	----	----	bal
René N5	1372.80	7.0	7.5	1.5	5.0	6.5	3.0	6.2	----	0.15	0.05	0.01	bal

Tabla II. Número de experiencias realizadas, objetivo, diámetro de probeta, materiales utilizados, velocidad de crecimiento y tipo de defectos encontrados.

N°	Objetivo	Diámetro probeta (cm)	Material de la semilla	Material de la carga	Velocidad crecimiento (mm/h)	Tipo de defecto
1	Obtener monocristal	1.85	PWA 1483	CMSX-4	150	Ninguno
2	Obtener monocristal	1.85	PWA 1483	CMSX-4	50	Ninguno
3	Obtener monocristal y formación de freckles	1.85	PWA 1483	CMSX-4	30	Ninguno
4	Obtener monocristal y formación de freckles	1.85	PWA 1483	CMSX-4	200	Ninguno
6	Obtener formación de freckles	1.85	CMSX-4	30	Freckles
7	Obtener monocristal y formación de freckles	2.80	PWA 1483	CMSX-4	30	Porosidad
8	Obtener monocristal	1.85	CMSX-4	CMSX-4	30	Freckles
9	Obtener monocristal	2.80	PWA 1484	CMSX-4	30	Ninguno
10	Obtener monocristal y formación de freckles	2.80	PWA 1484	CMSX-4	30	Ninguno
11	Obtener monocristal y formación de freckles	2.80	PWA 1484	CMSX-4	40	Freckles
12	Obtener monocristal y formación de freckles	2.80	René N5	CMSX-4	150	Freckles
13	Obtener formación de freckles	2.80	René N5	CMSX-4	200	Porosidad

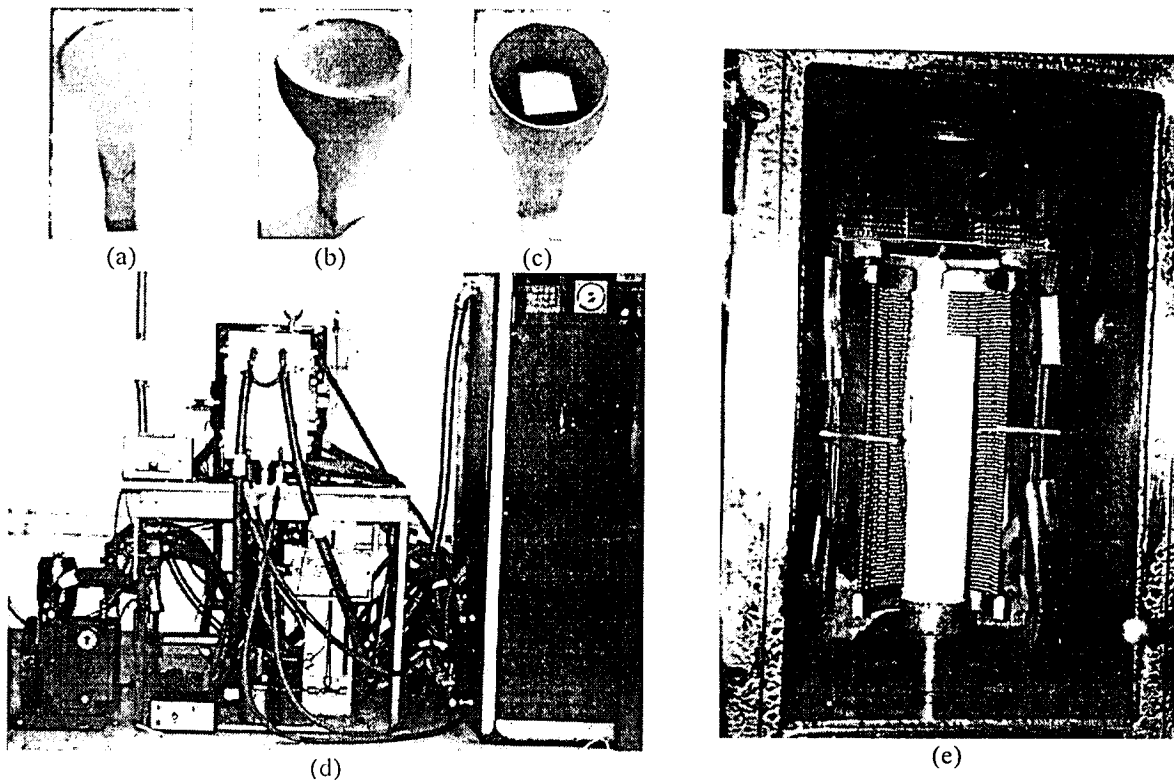


Figura 2. (a) Semilla dentro del molde cónico de cera. (b) Semilla dentro del molde cónico de cera cubierto con una capa de alúmina (c) Molde cónico de alúmina con la semilla en la etapa final. (d) Horno Centorr M60 utilizado para realizar la solidificación direccional. (e) Posición del molde cilíndrico en el interior del Horno.

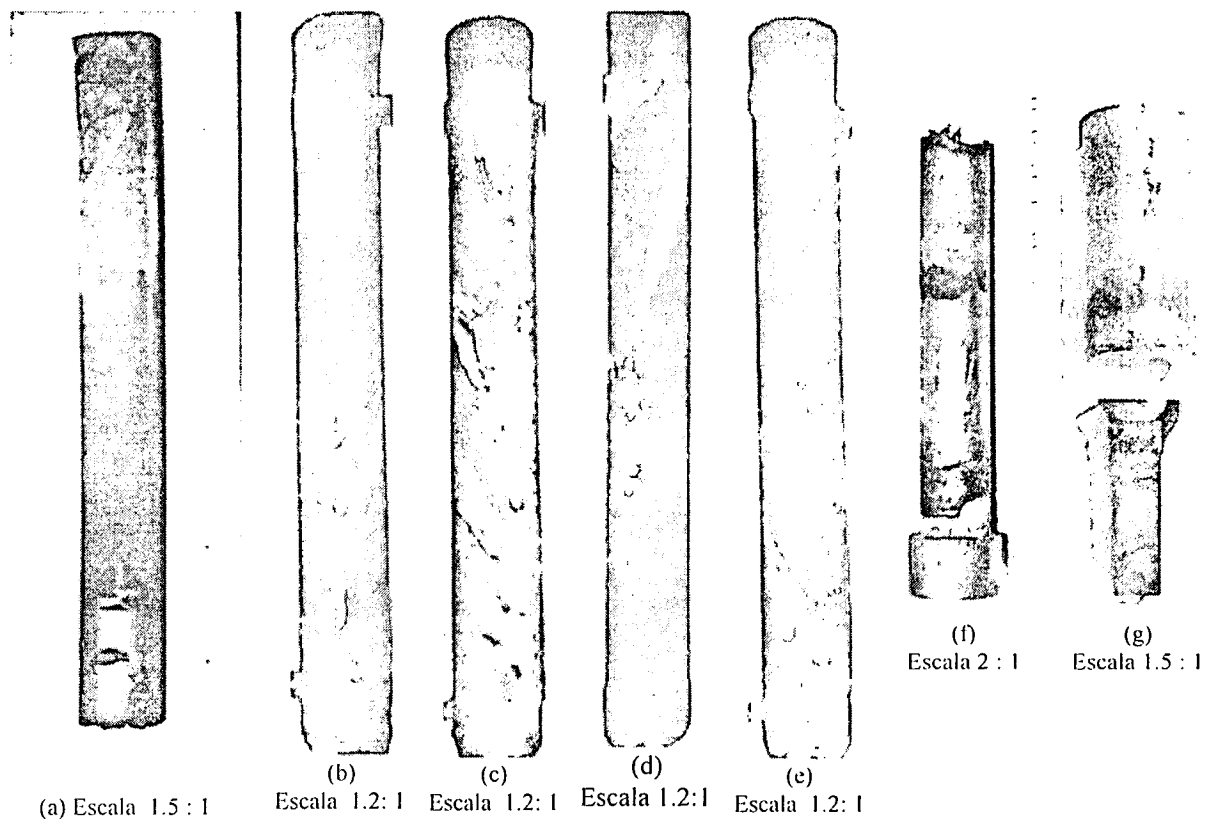
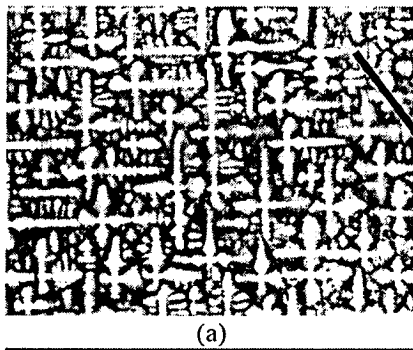
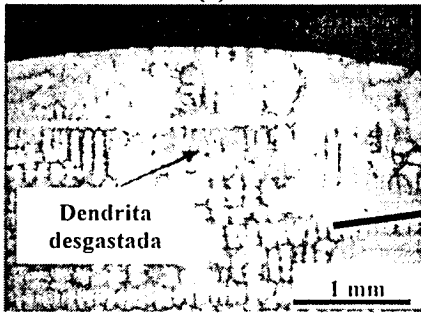


Figura 3. Probetas obtenidas en las experiencias (a) N° 1, (b) N° 3, (c) N° 4, (d) N° 6 (e) N° 8, (f) N° 11, (g) N° 13, mostrando la formación de defectos en su superficie.



(a)



(b)

Figura 4. Crecimiento dendrítico.
(a) en la zona sin defectos,
(b) en la zona de defectos y poros.

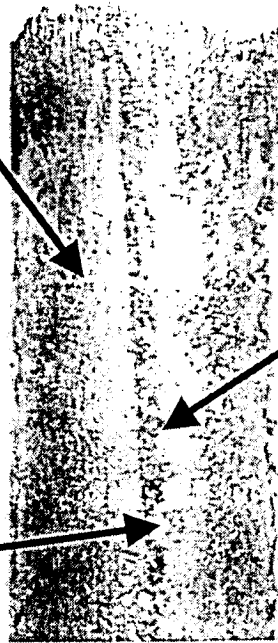


Figura 5. Probeta obtenida en la experiencia N° 12, se puede apreciar la formación de defectos superficiales.

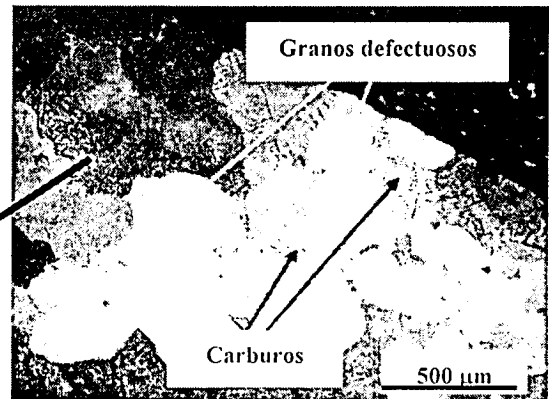


Figura 6. Detalle de la formación de granos defectuosos y de los carburos en la superficie de la probeta obtenida en la experiencia N°12.

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1. Experiencias

Se realizaron un total de 13 experiencias de solidificación direccional con el objetivo de obtener monocristales, y además, estudiar la formación de freckles. En la Tabla II se describe el objetivo de cada experiencia indicando el material de la carga y de la semilla, el diámetro de cada probeta, la velocidad de crecimiento y el tipo de defectos encontrados. La velocidad de crecimiento varió entre 30 mm/h y 200 mm/h, dependiendo de la experiencia. En la Figura 3 se observan las probetas obtenidas en las experiencias (a) N° 1, (b) N° 3, (c) N° 4, (d) N° 6 (e) N° 8, (f) N° 11 y (g) N° 13, mostrando la formación de defectos en su superficie. La temperatura máxima a la que se colocó el controlador del horno en todas las experiencias fue de 1500 °C.

3.2. Observaciones metalográficas

Se analizaron las microestructuras obtenidas en las experiencias, en ambas áreas normal y con freckles. Las Figuras 4 (a) y (b) representan secciones transversales del un monocristal orientado en la dirección <001> en las áreas (a) normal y (b) con freckles, respectivamente, de la probeta obtenida en la experiencia N° 12 (Figura 5). Las regiones más claras de la microestructura corresponden a la fase γ' (Ni₃Al) y las dendritas a la fase γ (solución sólida

de Ni) a elevadas temperaturas; a temperatura ambiente, es en su mayoría γ' con sólo una zona de ataque oscuro residual de γ . Comparando el área con freckles con el área normal de la microestructura, se observó un gran incremento en la cantidad de fase γ' interdendrítica (originalmente fluido eutéctico) cerca de la superficie del freckle. Las dendritas en, ó cerca de, la superficie del freckle se encuentran a menudo con una cierta desorientación indicando la posibilidad de que ocurrió disolución química o térmica en esta área en algún instante. La Figura 6 muestra el detalle de la formación de granos defectuosos y de los carburos en la superficie de la probeta obtenida en la experiencia N°12.

En la zona normal de la microestructura se observó que el contenido de carbono es bajo, con escasa presencia de carburos MC, mientras que en la zona de la línea de freckles se observó la acumulación de constituyente eutéctico, obteniéndose la presencia de carburos nodulares dentro de la línea (Figura 7). El análisis de composición de estos carburos indicó que se trata de carburos ricos en Cr, Mo y W, más específicamente del tipo M₂₃C₆. A fin de conocer si las áreas de líneas de freckles corresponden únicamente a zonas de segregación localizadas, a granos desorientados, o bien a ambos, se caracterizó la desorientación freckle/matriz. Para lo cual se examinó la línea de freckle en detalle para determinar la naturaleza de la desorientación de los granos dentro de la cadena. Para ello, se tomó el patrón de Laue en la matriz y en varios granos dentro de la línea de freckles con el rayo incidente

aproximadamente en forma radial con respecto al lingote original. La muestra fue trasladada a fin de exponer varios granos al fino rayo colimador de manera que la translación completa fuera perpendicular al rayo-X incidente. La orientación de los granos equiaxiales de los freckles fue comparada con la orientación del cristal de la matriz. Los resultados indican que en el área de la línea existen pequeños granos equiaxiales desorientados esencialmente en forma randómica, esto indica que el crecimiento de los nuevos granos en la línea de freckles es independiente de la orientación del cristal matriz.

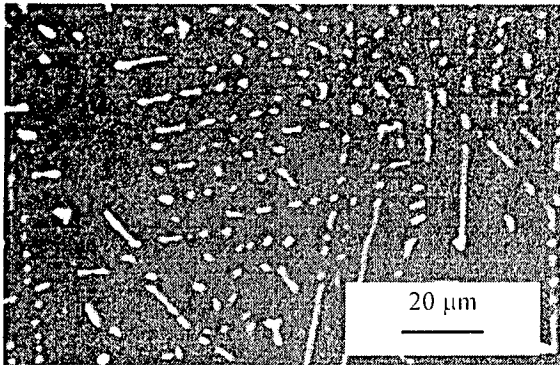


Figura 7. Micrografía de los carburos nodulares uniformemente espaciados formados en la línea de freckles .

IV. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones del presente trabajo se pueden resumir como sigue:

1. Se realizaron trece experiencias de solidificación direccional, de las cuales seis resultaron exitosas en la obtención de monocristales y defectos, esto es freckles y porosidad.
2. Con el dispositivo experimental, las superaleaciones y los diámetros de moldes empleados fue posible obtener formación de una línea de freckles en las probetas de 2.80 cm de diámetro. Este resultado está de acuerdo con Giamei y Kear⁽⁶⁾, quienes observaron en sus experiencias que los freckles se forman a partir de un diámetro crítico de molde de entre 1 a 3 pulgadas.
3. No se encontró vinculación entre la velocidad de crecimiento y la formación de freckles y poros.

4. Las cadenas de freckles representan áreas de segregación localizada en donde se acumula el material eutéctico y estas áreas son las últimas en solidificar.

5. Dentro de la línea de freckles se detectó la presencia de carburos ricos en Cr, Mo y W, del tipo $M_{23}C_6$.

6. El crecimiento de los nuevos granos en la línea de freckles es independiente de la orientación del cristal matriz.

AGRADECIMIENTOS

Uno de los autores, A.E. Ares, agradece al CONICET por el soporte financiero.

Los autores agradecen a Howmet Corporation por haber donado los monocristales utilizados como material de semilla. Además, se agradece a Ms. Sci. S.F. Gueijman y Dr. E. Balikca por muchas útiles discusiones.

Referencias

1. Heat-Resistant Materials. ASM Specialty Handbook. ASM International, p. 255.
2. Schultz, J.W. and Merrick, H.F. Metall. Trans., **3**, 2479 (1972).
3. Sims, C.T. , Stoloff, N.S. and Hagel, W.C. in: Superalloys II, John Wiley and Sons, New York, 210 (1986).
4. Tien, J.K. and Caulfield, T. in: Superalloys, Supercomposites and Superceramics, Academic Press, Inc., New York, 152 (1988).
5. Austin, C.R. and Nickol, H.D. , J. Iron Steel Inst., **137**, 177 (1938).
6. Giamei, A.F. and Kear, B.H. , Metall. Trans. **1**, 2185 (1970).
7. Pollock, T.M. and Argon, A.S. , Acta Metall. Mater., **40**, 1-30 (1992).
8. Walston, W.S. , O'Hara, K.S. , Ross, E.W. , Pollock, T.M. and Murphy, W.H. in: Superalloys 1996, Warrendale, PA: TMS, 27 (1996).
9. Gell, M. , Duhl, D.N. and Giamei, A.F. in: Superalloys 1980, Seven Springs, PA: American Society for Metals, 205 (1980).
10. Vander Voort, G.F. in: Metallography Principles and Practice, Ed. ASM International, 528 (2000).