

## The Growth kinetic of $\gamma'$ Precipitations in cold rolled Waspaloy

Mehdi Oraki<sup>1</sup>, \*Masumeh Seifollahi<sup>2</sup>, Maryam Morakabati<sup>2</sup>, Adli Akhondzadeh<sup>1</sup>

1- M.Sc. Researcher, Faculty of Material & Manufacturing Technologies, Malek Ashar University of Technology, Tehran, Iran.

2- Assistant professor, Faculty of Material & Manufacturing Technologies, Malek Ashar University of Technology, Tehran, Iran.

**Citation:** Oraki M, seifollahi M, Morakabati M, Akhondzadeh A. The Growth kinetic of  $\gamma'$  Precipitations in cold rolled Waspaloy . Metallurgical Engineering 2021; 23(4): 338-346 <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2021.521620.1304>

**doi:** <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2021.521620.1304>

### **ABSTRACT**

The effect of temperatures and times of aging heat treatment on the characteristics and growth kinetic of  $\gamma'$  precipitations were investigated in cold rolled Waspaloy superalloy, in this article. The 1 mm cold rolled strap were stabilized at 845 °C and then the samples were aged at 730, 460 and 800 °C until 23 hours. The microstructure of samples especially  $\gamma'$  phases were assessed with optical and scanning electron microscopy. The volume fraction and size of  $\gamma'$  particles were measured and analyzed. The microstructural and data analysis results showed that the growth kinetic of  $\gamma'$  precipitations obey the LSW theory and the particle growth controlled via volume diffusion and coalescence of precipitates. The measured activation energy of  $\gamma'$  precipitations that is thermally activated is 265 kJ/mol. This value is about equal to activation energy for diffusion of Al and Ti in FCC Ni that are 270 and 256 kJ/mol, respectively.

**Keywords:** Ni base Waspalloy superalloy, microstructure, ageing, Growth kinetic of  $\gamma'$  precipitations.

Received: 22 December 2020 | Accepted: 14 June 2021

■ ..... ■

\* **Corresponding Author:**

**Masumeh Seifollahi, PhD**

**Address:** Metallic Materials Research Center, Faculty of Material & Manufacturing Technologies, Malek Ashar University of Technology, Tehran, Iran.

**Tel:** +98 (21) 22936494

**E-mail:** m\_seifollahi@mut.ac.ir

## بررسی سینتیک رشد رسوبات $\gamma'$ در سوپرآلیاژ کارسرد شده Waspaloy

مهدی اورکی<sup>۱</sup>، \*معصومه سیفاللهی<sup>۲</sup>، مریم مرکباتی<sup>۲</sup>، آدلی آخوندزاده<sup>۱</sup>

۱- محقق، کارشناس ارشد، دانشکده متالورژی مهندسی مواد و متالورژی، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوریهای ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران.  
 ۲- استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی؛ مجتمع دانشگاهی مواد و فناوریهای ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران.

### چکیده

در این تحقیق تأثیر عملیات حرارتی پیرسازی بر سینتیک رشد رسوبات  $\gamma'$  اولیه در سوپرآلیاژ Waspaloy مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور تسمه نورد سرد شده به ضخامت ۱ میلی‌متر مورد ارزیابی قرار گرفت. ابتدا نمونه‌های کارسرد شده، تحت عملیات پایداری در دمای  $845^{\circ}\text{C}$  قرار گرفته و پس از آن نمونه‌ها در دماهای  $730^{\circ}\text{C}$  و  $760^{\circ}\text{C}$  به مدت زمان‌های ۱، ۳، ۹، ۱۶ و ۲۳ ساعت تحت عملیات پیرسازی قرار گرفتند. ریزساختار سوپرآلیاژ Waspaloy با هدف تعیین سینتیک رشد رسوبات  $\gamma'$  اولیه، با استفاده از روش‌های متالوگرافی بررسی شده است. نتایج بررسی‌ها نشان داد که سینتیک رشد ذرات  $\gamma'$  اولیه در محدوده آزمایش از تئوری LSW پیروی نموده و رشد ذرات توسط نفوذ حجمی و از طریق پدیده‌های پیوستگی ذرات و رشد آن‌ها کنترل می‌شود. مقدار انرژی فعال‌سازی اندازه‌گیری شده سوپرآلیاژ Waspaloy برای فرآیند درشت شدن رسوبات  $\gamma'$  که تحت کنترل نوسانات اتمی بوده و فعال شده با گرما است به میزان  $265 \text{ kJ/mol}$  به دست آمد. این مقدار بسیار نزدیک به انرژی فعال‌سازی لازم برای نفوذ عناصر Ti و Al در زمینه نیکل FCC که به ترتیب برابر با  $256$  و  $270 \text{ kJ/mol}$  است، می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: سوپرآلیاژ پایه نیکل Waspaloy، ریزساختار، پیرسازی، سینتیک رشد رسوبات  $\gamma'$ .

دریافت: ۱۳۹۹/۱۰/۰۲ | پذیرش: ۱۴۰۰/۰۳/۲۴

### ۱. مقدمه

مانند آهن‌گری، عملیات حرارتی می‌شوند. بنابراین عملیات حرارتی شرط لازم برای نیازمندی‌های فرآیند و ایجاد خواص بهینه در سوپرآلیاژها است. در برخی آلیاژها پیرسازی در بیش از یک مرحله صورت می‌گیرد که نتیجه آن دستیابی به استحکام قابل قبول در محدوده وسیعی از درجه حرارت می‌باشد [۳-۵]. هدف اصلی از فرآیند پیرسازی ایجاد توزیع مناسبی از رسوبات  $\gamma'$  در زمینه است اما اندازه رسوبات نیز تحت تأثیر فرآیند پیرسازی قرار می‌گیرد. اندازه رسوبات  $\gamma'$  سوپرآلیاژ فاکتور بسیار مهمی است که ویژگی‌های سوپرآلیاژ را کنترل می‌کند و در نتیجه ریزساختار و خواص مکانیکی سوپرآلیاژ را بعد از عملیات حرارتی تحت تأثیر قرار می‌دهد. قسمت بیشتر مطالعات [۶، ۷ و ۸] در خصوص رسوب‌گذاری فاز  $\gamma'$  به عنوان مهم‌ترین فاز استحکام بخش در سوپرآلیاژها؛ بر سینتیک رشد رسوبات  $\gamma'$  متمرکز شده‌اند. یکی از دلایل آن می‌تواند افت خواص قطعات ساخته شده از سوپرآلیاژ در حین سرویس باشد که بیش از هر عاملی

سوپرآلیاژ Waspaloy از جمله سوپرآلیاژهای پایه نیکل کار شده می‌باشد که به منظور بهبود خواص مکانیکی، تحت عملیات حرارتی رسوب‌سختی قرار می‌گیرد. از جمله قابلیت‌های سوپرآلیاژ Waspaloy، استحکام دما بالا و مقاومت به خوردگی عالی می‌باشد. عموماً از این آلیاژ در دیسک توربین‌های گازی استفاده می‌شود. این سوپرآلیاژ به روش ذوب القایی در خلاء تولید می‌شود. ریزساختار آلیاژ Waspaloy شامل فازهای  $\gamma'$  و رسوبات کاربیدی است. کاربیدها بسته به مورفولوژی و توزیع خود روی خواص مکانیکی مؤثر هستند. کاربیدهای پراکنده به صورت ظریف در مرزدانه‌ها می‌توانند باعث افزایش استحکام و ممانعت از لغزش مرزدانه‌ای شده و به این ترتیب استحکام خزشی و گسیختگی را افزایش دهند. کاربیدها عمدتاً در سوپرآلیاژ Waspaloy بصورت MC،  $M_{23}C_6$  و  $M_6C$  هستند [۱-۳]. سوپرآلیاژها براساس مکانیزم استحکام بخشی با هدف آماده‌سازی برای فرآیندهای دیگر

\* نویسنده مسئول:

دکتر معصومه سیفاللهی

نشانی: تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، پژوهشکده مواد فلزی، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوریهای ساخت.

تلفن: ۲۲۹۳۶۴۹۴ (۲۱) ۰۹۸-

پست الکترونیکی: m\_seifollahi@mut.ac.ir

جدول ۱. ترکیب شیمیایی آلیاژ Waspaloy

عناصر	Ni	Cr	Co	Mo	Fe	Ti	Al	Si	Mn	Cu	C	Zr	P	S	B
AMS5544 [11]	Bal.	18-21	12-15	3.5-5	<2	2.75-3.25	1.2-1.6	<0.15	<0.1	<0.1	0.02-0.1	0.02-0.08	<0.015	<0.015	0.03-0.01
پژوهش حاضر	Bal.	19.1	13.4	4.2	0.95	3	1.6	0.08	0.01	0.011	0.05				

پژوهش حاضر، بررسی تغییرات ریزساختار و رشد رسوبات  $\gamma'$  در اثر عملیات حرارتی طولانی مدت در سوپرآلیاژ پایه نیکل Waspaloy در دماها و زمان‌های مختلف است.

## ۲. مواد و روش تحقیق

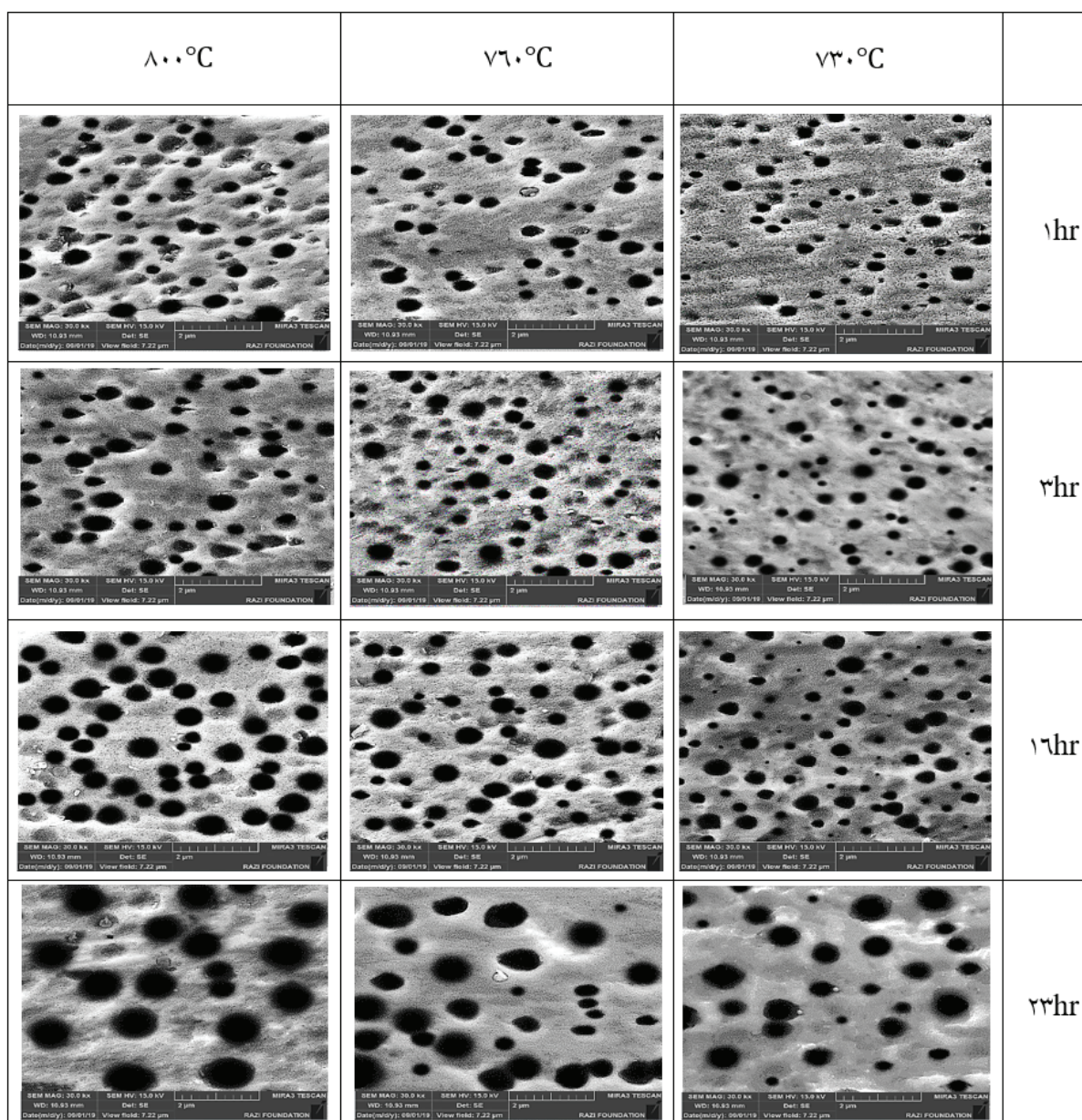
ذوب اولیه سوپرآلیاژ Waspaloy در کوره ذوب القایی تحت خلاء و ذوب مجدد و تصفیه آن تحت سرباره الکتریکی انجام شده است. ترکیب شیمیایی شمش سوپرآلیاژ Waspaloy به روش کوانتومتری تعیین و در جدول ۱ ارائه شده است. به طوری که ملاحظه می‌شود درصد عناصر آلیاژی مورد استفاده با ترکیب شیمیایی استاندارد آلیاژ مذکور [۱۱] کاملاً مطابقت دارد.

شمش تولید شده تحت عملیات همگن‌سازی و نورد گرم و آنیل انحلالی در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  به مدت زمان ۵ [۱۱] و [۱۲] قرار گرفت. پس از این مرحله، تسمه‌ی عملیات حرارتی شده با ضخامت ۳ میلی‌متر تحت عملیات نورد سرد در طی چهار مرحله قرار گرفت. پس از دستیابی به ورق با ضخامت نهایی ۱ میلی‌متر، نمونه‌های استخراج شده از این ورق، در ابتدا تحت عملیات پایدارسازی در دمای  $845^{\circ}\text{C}$  به مدت ۵ ساعت قرار گرفتند. و سپس تحت عملیات پیرسازی در دمای  $730^{\circ}\text{C}$ ،  $760^{\circ}\text{C}$  و  $800^{\circ}\text{C}$  به مدت زمان‌های ۱، ۳، ۹، ۱۶ و ۲۳ ساعت قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها در هوا خنک شدند. از کوره مقاومتی الکتریکی ساخت شرکت آذر مدل F11L با دقت دمایی  $\pm 800^{\circ}\text{C}$  برای عملیات حرارتی نمونه‌ها استفاده شد. سپس نمونه‌های پیرسازی شده، جهت بررسی‌های ریزساختاری آماده شدند. و براساس مرجع [۱۳] بوسیله محلول واترلس کالینگ<sup>۱</sup> شامل ۵ گرم کلرید مس، ۱۰۰ میلی لیتر اسید کلریدریک و ۱۰۰ میلی لیتر اتانول می‌باشد، با نگهداری و غوطه‌وری به مدت ۷-۳ دقیقه حکاکی شدند. ریزساختار نمونه‌ها بوسیله میکروسکوپ نوری ساخت شرکت Olympus و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مدل MIRA3، ساخت شرکت TESCAN دارای قدرت تفکیک ۱/۵ nm و مجهز به EDS بررسی گردیدند.

به درشت شدن فاز  $\gamma'$  یا انحلال آن مربوط می‌شود و لذا اهمیت حفظ پایداری ساختار و مطالعه روی سینتیک و رشد رسوبات  $\gamma'$  را دو چندان کرده است. بنابراین یک دانش جامع از سینتیک این تغییرات جهت طراحی فرایندهای عملیات حرارتی بهبود یافته و درک بهتر اثرات شرایط سرویس دمای بالا بر تحول  $\gamma'$  ضروری است. مخصوصاً برای شرایطی که درشت شدن و انحلال فاز  $\gamma'$  احتمال وقوع دارد. بررسی سینتیک رشد رسوبات  $\gamma'$  در سوپرآلیاژهای مختلف مانند IN738، Nimonic90 و U-520 انجام شده است [۹] و [۱۰]. یکی از تحقیقات [۹] در زمینه بررسی سینتیک رشد رسوبات در سوپرآلیاژ U-520 انجام شده است. در این تحقیق با توجه به نتایج آنالیز تصویری رسوبات  $\gamma'$  از نمونه‌های حاصل از سیکل‌های عملیات پیرسازی مختلف مشخص شد که شعاع رسوبات به طور خطی با توان  $(1/3)$  زمان پیرسازی رابطه دارد. بر این اساس با خطی شدن رابطه شعاع رسوبات  $\gamma'$  و زمان پیرسازی، رابطه معروف LSW برقرار است. مقدار انرژی لازم برای نفوذ در دماهای  $700^{\circ}\text{C}$  و  $800^{\circ}\text{C}$  برابر با ۱۰۴ کیلو ژول/مول محاسبه گردید. و مقدار Q برای دیگر سوپرآلیاژهای کار شده از این قرار است در IN738 برابر ۱۵۰ کیلو ژول/مول و در Nimonic90 برابر ۲۴۵ کیلوژول / مول، می‌باشد [۱۰]. ولی تاکنون تحقیق جامعی در مورد سینتیک رشد رسوبات  $\gamma'$  بر روی سوپرآلیاژ Waspaloy انجام نشده است و نحوه‌ی رسوب‌گذاری رسوبات  $\gamma'$  در این آلیاژ از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. و علت انجام این تحقیق بالا بردن کنترل اندازه، توزیع، مورفولوژی و سرعت درشت شدن رسوبات  $\gamma'$  می‌باشد.

از جمله عوامل بسیار مهم و تأثیرگذار بر پایداری فازهای موجود در ریزساختار و نیز سینتیک رشد فازها، اعمال کارسرد قبل از عملیات حرارتی و انجام عملیات حرارتی پس از آن بوده و در نتیجه تعیین پارامترهای فرآیند از قبیل کارسرد اعمالی و دما و زمان عملیات حرارتی بعد از آن ضروری است. بررسی‌ها نشان داده اعمال کارسرد روی سوپرآلیاژ Waspaloy باعث افزایش چگالی نابعایی‌ها یا عیوب کریستالی می‌شود؛ که چنانچه دما و زمان در حین عملیات حرارتی مناسب باشد این عیوب نقش تعیین کننده‌ای بر مکانیزم، سینتیک رشد فاز  $\gamma'$  و پایداری فازهای مختلف خواهند داشت. در نتیجه خواص و ریزساختار آلیاژ را تحت تأثیر قرار می‌دهند. هدف از

1. Waterless Kalling,s



شکل ۱. تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریزساختار آلیاژ Waspaloy کارسرد شده پس از پیرسازی در دماهای ۷۳۰، ۷۶۰ و ۸۰۰ °C و زمان‌های ۱، ۳، ۱۶ و ۲۳ ساعت.

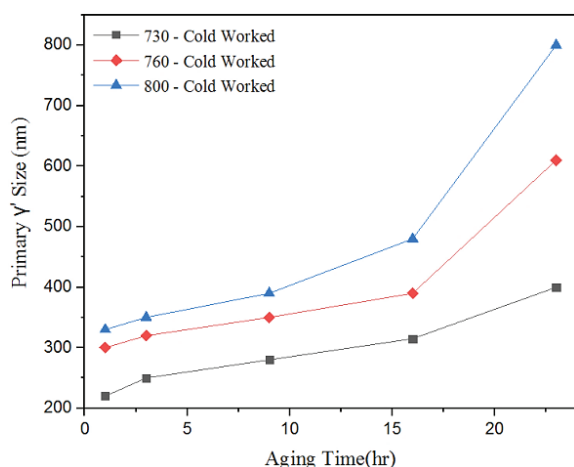
### ۳. نتایج و بحث

#### بررسی ریزساختار آلیاژ کارسرد شده Waspaloy پس از پیرسازی

شکل ۱ تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی از ریزساختار آلیاژ Waspaloy کارسرد شده پس از پیرسازی در دماهای ۷۳۰، ۷۶۰ و ۸۰۰ °C به مدت زمان‌های ۱، ۳، ۱۶ و ۲۳ ساعت را نشان می‌دهد.

با استفاده از تصاویر حاصل، متوسط اندازه ذرات  $\gamma'$  در دماها و زمان‌های مختلف اندازه‌گیری و تحلیل شد. شکل ۲ رسوبات  $\gamma'$  را در نمونه پیرسازی شده در دمای ۸۰۰ °C

زمان ۲۳ ساعت را در بزرگنمایی بالاتر نشان می‌دهد. در شکل ۱، ذرات رسوب فاز گاماپرایم اولیه به وضوح مشخص هستند و در شکل ۲، این ذرات با بزرگنمایی بالاتر در کنار ذرات گاماپرایم ثانویه مشاهده می‌شوند. با توجه به اندازه‌ی کوچک ذرات گاماپرایم ثانویه و تشخیص مشکل آنها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، در این مقاله تمامی بحث‌ها در مورد ذرات گاماپرایم اولیه است. در ابتدای پیرسازی، رسوبات  $\gamma'$  برای کاهش انرژی فصل مشترک خود، دارای مورفولوژی کروی که کمترین نسبت سطح به حجم را دارند، می‌شود. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود؛ در ابتدا جوانه‌های  $\gamma'$  بسیار ریز (حدود ۲۲۰ نانومتر در دمای



شکل ۳. مقایسه تغییرات میانگین اندازه رسوبات  $\gamma'$  اولیه بر حسب زمان پیرسازی در دماهای ۷۳۰، ۷۶۰، و ۸۰۰ °C در آلیاژ کارسرد شده.

T دما،  $V_m$  حجم مولی ذرات و R ثابت جهانی گازها است. تفاوت بین  $X_e$  و  $X_r$  باعث ایجاد یک شار اتمی از ذرات  $\gamma'$  ثانویه به سمت ذرات  $\gamma'$  اولیه می‌شود. مطابق رابطه گیبس - تامسون غلظت عناصر آلیاژی در فصل مشترک در تعادل با ذرات  $\gamma'$  اولیه با شعاع بزرگ‌تر، کمتر از غلظت عناصر آلیاژی در تعادل با ذرات  $\gamma'$  ثانویه با شعاع کمتر است. بنابراین اتم‌های حل شونده به دلیل اختلاف غلظتی موجود، هم از سطح ذرات  $\gamma'$  ثانویه به زمینه و هم از زمینه به سمت ذرات  $\gamma'$  اولیه جریان می‌یابند. طی این فرایند شعاع میانگین ذرات  $\gamma'$  اولیه افزایش می‌یابد در حالی که از تعداد آن‌ها کاسته می‌شود و به این ترتیب انرژی آزاد سطحی سیستم کاهش می‌یابد. به عبارتی دیگر، ذرات  $\gamma'$  ثانویه دارای انحنای فصل مشترک بالاتری بوده و در نتیجه غلظت عنصر محلول در اطراف آن‌ها بالا می‌رود. ذرات  $\gamma'$  اولیه به دلیل انحنای کمتر دارای انرژی اضافی کمتری بوده و غلظت عنصر محلول در اطراف آن‌ها پایین‌تر است. این امر سبب ایجاد یک شیب غلظتی از رسوبات  $\gamma'$  ثانویه به سمت رسوبات  $\gamma'$  اولیه شده و بنابراین سبب از بین رفتن برخی از رسوبات ریز ( $\gamma'$  ثانویه) و درشت‌شدن رسوبات بزرگ‌تر ( $\gamma'$  اولیه) می‌شود. اثر گیبس - تامسون در سیستم‌های رسوب‌گذاری دارای اهمیت ویژه‌ای است، نیرو محرکه درشت‌شدن و به هم پیوستن رسوبات  $\gamma'$  در دمای بالا بسیار مهم است که ناشی از اثر گیبس - تامسون است [۱۵، ۱۶].

با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۳ و تصاویر ریزساختاری در شکل ۱، می‌توان نتیجه گرفت که مناسب‌ترین شرایط پیرسازی، در دمای ۷۳۰ و ۷۶۰ درجه سانتیگراد، زمان ۱۶ ساعت و در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، زمان ۹ ساعت است. در زمان‌های بیشتر، نرخ رشد رسوبات گام‌پرایم اولیه به سرعت افزایش یافته و این فاز استحکام بخشی خود را از دست خواهد داد. این مهم در مقاله‌ای جداگانه در حال

۷۳۰ °C و پراکنده به طور یکنواخت در زمینه جوانه‌زنی و رشد می‌کنند. با گذشت زمان در هر دما و با افزایش دما در یک زمان ثابت، ذرات  $\gamma'$  اولیه با نیروی محرکه کاهش انرژی فصل مشترک، طبق اصل استوالد ریپینگ<sup>۲</sup> ذرات  $\gamma'$  ثانویه را از طریق نفوذ حجمی جذب می‌کنند و درشت‌تر می‌شوند (تا حدود ۸۰۰ نانومتر در زمان ۲۳ ساعت و دمای ۸۰۰ °C) و ذرات  $\gamma'$  کوچک‌تر از بین می‌روند [۱۴ و ۱۵]. لازم به ذکر است که با انجام کارسرد، بخشی از نیروی محرکه‌ی رشد فصل مشترک توسط نیروی کارسرد تأمین شده و رشد ذرات سریعتر و در زمان‌های کمتر اتفاق می‌افتد. ذرات کوچکتر دارای قابلیت انحلال بیشتری در زمینه هستند. این ذرات در زمینه حل شده و یک شیب غلظتی به سمت ذرات بزرگ‌تر ایجاد شده و منجر به درشت‌تر شدن ذرات بزرگ‌تر می‌شود.



شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی از ریزساختار نمونه پیرسازی شده در دمای ۸۰۰ °C و زمان ۲۳ ساعت.

شکل ۳ تغییرات میانگین اندازه رسوبات  $\gamma'$  اولیه را برای آلیاژ در دماهای ۷۳۰، ۷۶۰ و ۸۰۰ °C به مدت زمان ۱ تا ۲۳ ساعت نشان می‌دهد. با توجه به شکل اندازه ذرات  $\gamma'$  اولیه در طی پیرسازی در دماهای ۷۳۰، ۷۶۰ و ۸۰۰ °C و زمان ۱ تا ۲۳ ساعت افزایش یافته است.

نتایج حاصل از بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (شکل ۳) نشان دادند که در دمای ثابت با افزایش زمان پیرسازی نهایی اندازه رسوبات  $\gamma'$  افزایش می‌یابد. دلیل درشت‌شدن ذرات  $\gamma'$  پدیده گیبس - تامسون است، که نتیجه‌ی حاصل با رابطه‌ی گیبس - تامسون قابل توجیه می‌باشد. رابطه گیبس - تامسون به صورت رابطه (۱) است:

$$X_r = X_e \exp\left(\frac{V_m 2\gamma_s}{RT r}\right) \approx X_e \left(1 + \frac{V_m 2\gamma_s}{RT r}\right) \quad (1)$$

که در آن  $X_e$  غلظت فاز دوم،  $X_r$  غلظت اتم محلول در فصل مشترک با شعاع  $r$ ،  $\gamma$  انرژی فصل مشترک بین ذره و زمینه،

2: Ostwald Ripening

نگارش توسط نویسندگان است تا نتیجه‌ی حاصله از طریق آزمایش‌های مکانیکی اثبات شود.

### سینتیک رشد رسوبات براساس مدل LSW

با توجه به شکل ۳ در آلیاژ کارسرد شده متوسط اندازه ذرات  $\gamma'$  اولیه در طی پیرسازی در دماهای ۷۳۰، ۷۶۰ و ۸۰۰ °C و زمان‌های ۱ تا ۲۳ ساعت افزایش می‌یابد در این حالت فرایند رشد رسوبات  $\gamma'$  از قانون LSW تبعیت می‌کند. تئوری LSW برای افزایش میانگین قطر ذرات بر حسب زمان رابطه خطی زیر را بیان می‌کند [۱۷ و ۱۸]:

$$r^n - r_0^n = kt \quad (2)$$

که  $k$  اغلب به ضریب سرعت درشت شدن، و  $r_0$  شعاع اولیه در زمان  $t=0$  و  $r$  متوسط اندازه ذرات در زمان  $t, n$  توان نفوذی است که برای نفوذ شبکه‌ای  $n=3$  است و اگر نفوذ توسط مرزخانه‌ها کنترل شود ۴ یا ۵ و برای سوپرآلیاژهای تک بلور به علت عدم وجود مرزهای اصلی و چگالی کم نابجایی ۳ قابل قبول خواهد بود،  $k$  در این معادله برابر با رابطه (۳) است [۱۸]:

$$k = (8/9) \gamma_{int} V_m^2 D C_e / RT \quad (3)$$

که در آن  $\gamma_{int}$  انرژی فصل مشترک رسوب-زمینه،  $V_m$  حجم مولی رسوب،  $D$  ضریب نفوذ،  $C_e$  غلظت محلول تعادلی در زمینه  $R$  ثابت گازها و  $T$  دما است، از آنجاییکه پدیده درشت شدن در ساختارهای دارای فاز دوم از طریق نفوذ شبکه‌ای (حجمی) عناصر مورد نظر اتفاق می‌افتد، بنابراین رابطه ۲ بصورت زیر در می‌آید [۱۶ و ۱۷]:

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = kt \quad (4)$$

همانطور که در شکل ۳ ملاحظه می‌شود، روند افزایش اندازه ذرات در دمای ۷۳۰ °C چندان بالا نیست که این امر نشان دهنده تمایل کمتر به پیرشدن در دمای پایین است. در مقابل در دماهای ۷۶۰ و ۸۰۰ °C به علت افزایش سرعت نفوذ اتم‌های محلول، سرعت فرآیند پیرسازی بیشتر شده که این مسئله از مقایسه شیب منحنی‌های پیرشدن در دماهای ۷۶۰ و ۸۰۰ °C در شکل ۳ با یکدیگر کاملاً مشهود است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که رشد و درشت شدن رسوبات در دماهای بالاتر با سرعت بیشتری اتفاق می‌افتد و یا به عبارت دیگر، سرعت درشت شدن به دما وابسته‌تر از زمان است. رفتار درشت شدن رسوبات  $\gamma'$  در تصاویر و آنالیز بدست آمده (شکل ۳) نشان می‌دهد که با گذشت زمان، ذرات بزرگ‌تر درشت شده و ذرات کوچک‌تر از بین می‌روند که منجر به افزایش فاصله‌ی رسوبات  $\gamma'$  می‌شود. مکانیزم اصلی پدیده رسوب سختی بر پایه نفوذ عناصر آلیاژی، جوانه‌زنی و رشد رسوبات  $\gamma'$  استوار می‌باشد که وجود نابجایی‌ها و تهی‌جاها به عنوان فاکتورهای موثر در افزایش سرعت نفوذ و کاهش سد انرژی جوانه‌زنی

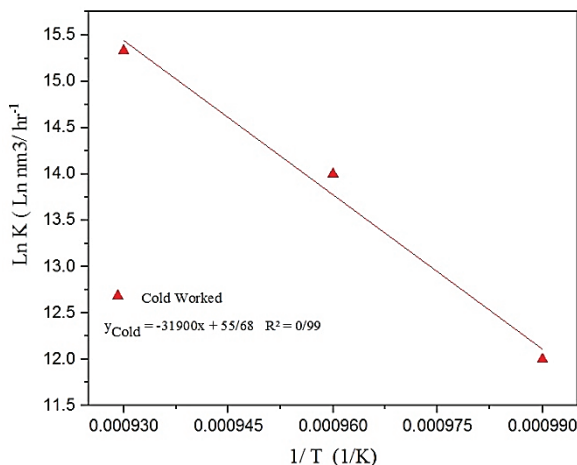
و رشد، می‌توانند عواملی موثر و تاثیرگذار در فرایند رسوب سختی باشند. اصولاً در فرایند رسوب سختی انرژی فعال‌سازی مورد نیاز جهت نفوذ که شامل نوسان حرارتی اتم‌ها و تشکیل تهی‌جاها می‌باشد، از طریق حرارت صورت گرفته و بنابراین از اهمیت خاصی برخوردار می‌باشد. ولی این نکته را نیز باید در نظر داشت که علاوه بر دما، زمان نیز عاملی تاثیرگذار بر این فرایند می‌باشد. انجام کارسرد با تسهیل در جوانه‌زنی نابجایی‌ها و افزایش نفوذ، انرژی اکتیواسیون لازم برای رسوب سختی را کاهش داده است؛ از سوی دیگر عدم انطباق بین فاز  $\gamma$  و  $\gamma'$  و انرژی کرنشی کوهرنسی ناشی از آن یکی دیگر از عوامل موثر بر رسوب‌گذاری، مورفولوژی و سینتیک رشد رسوبات  $\gamma'$  می‌باشد. کرنش الاستیک ناشی از عدم انطباق رسوبات  $\gamma'$  و زمینه از جمله عوامل مؤثری است که در تئوری سینتیک رشد رسوبات LSW باید در نظر گرفت. سرعت رشد و درشت شدن در ابتدای پیرسازی به دلیل نبود میدان‌های الاستیکی اطراف ذرات کم است. زیرا رسوبات  $\gamma'$  که در این مرحله تشکیل می‌شوند کاملاً با زمینه کوهرنس هستند و  $\gamma_{int}$  انرژی فصل مشترک رسوب-زمینه پایینی دارند، با افزایش دما و گذشت زمان، رسوبات به صورت نیمه کوهرنس و در ادامه غیر کوهرنس با زمینه می‌شوند.  $\gamma_{int}$  انرژی فصل مشترک رسوب-زمینه در رسوبات غیر کوهرنس به بیشترین مقدار خود می‌رسد و به دلیل عدم تطابق شبکه رسوب و زمینه و ایجاد میدان‌های کرنش الاستیکی اطراف ذرات، تداخل و برهمکنش این میدان‌های الاستیکی افزایش می‌یابد. در نتیجه در دماهای بالا و با گذشت زمان سرعت رشد افزایش می‌یابد. بنابراین می‌توان تغییرات انرژی آزاد سیستم و رفتار درشت شدن رسوبات را با توجه به شکل ۳ اینگونه توضیح داد؛ اگر انرژی آزاد کل در یک آلیاژ دو فازی در کمترین مقدار خود نباشد، ساختار میکروسکوپی آن آلیاژ همواره ناپایدار خواهد بود. بنابراین رسوبات ریز با تعداد بالا به درشت شدن گرایش پیدا می‌کند و این پدیده موجب کاهش تعداد آن ذرات و کاهش کل سطح مشترک می‌شود و در نتیجه انرژی آزاد کل رسوبات کاهش می‌یابد.

در مراحل اولیه پیرسازی (تا ۶ ساعت)، هنگامی که اندازه ذرات کوچک است و فصل مشترک به صورت کاملاً هم‌سیما است، انرژی کرنش الاستیک یا وجود ندارد یا بسیار ناچیز است در این حالت انرژی سطحی غالب است. بنابراین برای کاهش این انرژی، ذرات درشت، درشت‌تر می‌شوند. همانطور که تئوری‌های متداول LSW و MLSW پیش‌بینی می‌کنند؛ با بزرگ‌تر شدن اندازه رسوب و افزایش عدم تطابق شبکه رسوب و زمینه، (تبدیل شدن رسوبات کوهرنس به نیمه کوهرنس و در ادامه به غیر کوهرنس) اعوجاج الاستیکی اطراف رسوبات افزایش می‌یابد، در این حالت انرژی کرنش الاستیکی غالب می‌شود. ذرات کوچک‌تر با جذب ذرات بزرگ‌تر، درشت می‌شوند تا جایی که اندازه ذرات تقریباً یکسان شود و حالتی پایدار (از ۶ تا ۱۶ ساعت) به وجود آید.

رسوبات با توجه به رابطه زیر [۲۲]:

$$k = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (۴)$$

که در آن  $Q$  انرژی اکتیواسیون رشد ذرات،  $R$  ثابت گازها و  $T$  دما است برای محاسبه انرژی اکتیواسیون باید منحنی  $\ln k$  بر حسب  $\frac{1}{T}$  رسم شود. که در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵. منحنی تغییرات  $\ln k$  بر حسب  $(1/T)$  یا تغییرات لگاریتمی نرخ درشت شدن بر حسب معکوس دما برای آلیاژ کارسرد شده

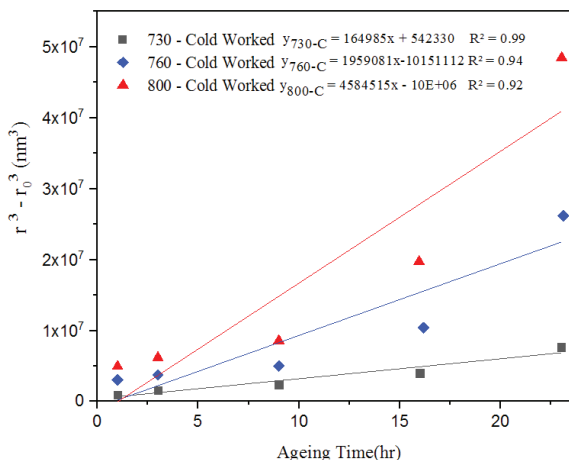
انرژی اکتیواسیون برای آلیاژ کارسرد شده در زمان ۱ تا ۲۳ ساعت برابر با  $265 \text{ kJ/mol}$  بدست آمده است. که با مقادیر گزارش شده توسط محققان دیگر که در محدوده  $130$  تا  $300 \text{ kJ/mol}$  است، تطابق خوبی دارد [۲۳، ۲۴ و ۲۵]. این انرژی اکتیواسیون نزدیک به انرژی‌های اکتیواسیون نفوذ حجمی آلومینیوم و تیتانیوم در نیکل (به ترتیب  $270 \text{ kJ/mol}$  و  $257 \text{ kJ/mol}$ ) است [۲۶، ۲۷ و ۲۸]. از طرفی عناصر اصلی در زمینه برای نفوذ و رسوب گذاری فاز  $\gamma'$  آلومینیوم و تیتانیوم می‌باشند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که رشد و درشت شدن رسوبات  $\gamma'$  در زمینه  $\gamma$  از طریق نفوذ حجمی عناصر آلومینیوم و تیتانیوم انجام شده است.

#### ۴. نتیجه‌گیری

هدف از پژوهش حاضر، بررسی سینتیک رشد رسوبات  $\gamma'$  در آلیاژ کارسرد شده‌ی Waspaloy است که نتایج به صورت ذیل می‌باشند:

۱- در ابتدای پیرسازی رسوبات  $\gamma'$  برای کاهش انرژی فصل مشترک، شکل کروی که دارای کمترین نسبت سطح به حجم است را انتخاب می‌کند. در ابتدا جوانه‌های  $\gamma'$  بسیار ریز و پراکنده به طور یکنواخت در زمینه جوانه‌زنی و رشد می‌کنند. با گذشت زمان ذرات  $\gamma'$  اولیه درشت، درشت‌تر و ذرات ریزتر (ذرات  $\gamma'$  ثانویه یا اولیه) با نیرو

به منظور بررسی سینتیک رشد ذرات  $\gamma'$  و بر طبق معادله LSW منحنی تغییرات  $r^3$  بر حسب زمان در شکل ۴ رسم شده است. رفتار درشت شدن رسوبات در شکل ۳ نشان می‌دهد که با گذشت زمان اندازه ذرات  $\gamma'$  افزایش می‌یابد. همانطور که ملاحظه می‌شود در شکل ۴ شیب منحنی  $(k)$  با افزایش دما و زمان، افزایش می‌یابد که نشان دهنده افزایش سرعت درشت شدن با افزایش دما و زمان پیرسازی است.



شکل ۴. مقایسه تغییرات توان سوم اندازه متوسط رسوبات  $\gamma'$  اولیه بر حسب زمان پیرسازی در دماهای  $730$ ،  $760$  و  $800$  °C در آلیاژ کارگرم و کارسرد شده

مقدار  $k$  از شیب خطوط رسم شده در شکل ۴ در دماهای  $730$ ،  $760$  و  $800$  °C به دست می‌آید. این مقادیر در شکل ۵ گزارش شده است. با توجه به شکل ۵ با اثر دما بر انرژی اکتیواسیون رشد ذرات  $\gamma'$  طبق رابطه زیر [۱۹] بدست می‌آید:

$$D_{\text{eff}} = D_0^{\gamma} \exp(-Q_{\text{eff}} / RT) \quad (۵)$$

که در آن  $D_0^{\gamma}$  ضریب نفوذ پایه مستقل از دماست یا ثابت مستقل از دما،  $Q_{\text{eff}}$  انرژی اکتیواسیون رشد ذرات،  $R$  ثابت گازها و  $T$  دما است. نکته حائز اهمیت در شکل ۵، مقدار  $k$  در دماهای  $730$  °C نسبت به دمای  $800$  °C چندان بالا نیست. در مقابل، در دمای  $800$  °C پیرسازی به علت افزایش سرعت نفوذ اتم‌های محلول، سرعت رشد رسوبات  $\gamma'$  بیشتر می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که سرعت رشد و درشت شدن رسوبات در دماهای بالاتر با سرعت بیشتری اتفاق می‌افتد. از جمله عوامل تأثیرگذار روی پایداری فازها اعمال کارسرد قبل از پیرسازی است. انجام کارسرد باعث افزایش چگالی عیوب می‌شود که چنان‌که دما و زمان در حین عملیات پیرسازی مناسب باشد این عیوب در آلیاژ کارسرد نقش تعیین کننده‌ای روی کسر حجمی رسوبات  $\gamma'$  و سرعت رشد رسوبات خواهد داشت [۲۰ و ۲۱]. کار سرد، با توجه به افزایش نایجایی‌ها و ایجاد مسیرهای جدید نفوذی، نفوذپذیری عناصر را افزایش داده و منجر به تسریع فرآیند پیرسازی می‌شود. سرعت رشد

## References

- 1] R. C. Reed, "The superalloys fundamentals and applications", Cambridge University Press (2006).
- 2] M. J. Donachie, "Superalloys a technical guide", Printed in the United States of America ASM International, (2002).
- 3] X. Chen, Z. Yao, J. Dong, H. Shen, Y. Wang, "The effect of stress on primary MC carbides degeneration of Waspaloy during long term thermal exposure." Journal of Alloys and Compounds Vol.735, pp.928-937, (2018).
- 4] M.C. Kushan, S.C. Uzgur, Y. Uzunonat and F. Dilemiz, ALL-VAC 718 Plus™ superalloy for aircraft engine applications, Recent Advances in Aircraft Technology, Vol. 4, PP.76-96, (2010).
- 5] J.R. Groh, "Effect of cooling rate from solution heat treatment on waspaloy microstructure and properties," Superalloys 1996, pp.621-626, (1996).
- 6] S. Meher, S. Nag, J. Tiley, A. Goel, R. Banerjee, Coarsening kinetics of  $\gamma'$  precipitates in cobalt-base alloys. Acta Materialia, Vol. 61, pp.4266-4276, 2013.
- 7] A.J. Ardell, The effect of volume fraction on particle coarsening theoretical considerations. Acta Metallurgica, Vol.20, pp.61-71, (1972).
- 8] D.J. Chellman, and A.J. Ardell, The coarsening of  $\gamma'$  precipitates at large volume fractions. Acta Metallurgica, Vol. 22, pp.577-588. (1974).
- ۹] م. زمانی، "بررسی عملیات حرارتی سوپرآلیاژ پایه نیکل U-520"، پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۷۹.
- ۱۰] ر. بهرامی، "بررسی عملیات حرارتی سوپرآلیاژ پایه نیکل U-720"، پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۸۱.
- 11] Standard, AMS 5544, "Aerospace Material specification," ASTM International, (2000).
- 12] Standard, AMS 5707, "Aerospace Material specification," ASTM International, (2000).
- 13] B. Geddes, "Superalloys: Alloying and Performance: ASM International", pp. 105-158. (2010).
- 14] C.G. Garay-Reyes, S.E. Hernández-Martínez, J.L. Hernández-Rivera, et al. Comparative study of Oswald ripening and trans-interface diffusion-controlled theory models: Coarsening of  $\gamma'$  precipitates affected by elastic strain along a concentration gradient. Metals and Materials International, Vol. 23, pp.298-307, (2017).
- 15] A. Baldan, Progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys Part I: Ostwald ripening theories, Journal of Materials Science, Vol. 37, pp.2171-2202, (2002).
- 16] B.V.Ivanskii, R.D. Vengrenovich, To the theory of Ostwald ripening in metallic alloys. The Physics of Metals and Metallography, Vol. 117, pp.756-765, (2016).
- 17] J.G. Conlon, On a Diffusive Version of the Lifschitz-Slyozov-Wagner Equation, Journal of Nonlinear Science, Vol. 20, pp.463-521, (2010).
- 18] H. J. Ryu, S. H. Hong, J. Weber, J. H. Tundermann, Effect of Elastic Interaction Energy on Coarsening of  $\gamma'$  Precipitates in a Mechanically Alloyed ODS Ni-Base Superalloy, Journal of Materials Science, Vol. 34, pp.329-336, (1999).
- 19] H.Wang, D. Liu, Y.Shi, et al. Matrix-Diffusion-Controlled Coarsening of the  $\gamma'$  Phase in Waspaloy. Metals and Materials International, Vol. 25, pp.1410-1419, (2019).
- محركه کاهش انرژی فصل مشترک، طبق اصل استوالد ریپینگ از بین می‌روند.
- ۲- در دمای ثابت با افزایش زمان پیرسازی نهایی اندازه رسوبات  $\gamma'$  افزایش می‌یابد. کاهش در مقدار رسوبات و درشت شدن اندازه‌ی آن‌ها در زمان ثابت با افزایش دمای پیرسازی نیز مشاهده شد. مناسب‌ترین شرایط پیرسازی، در دمای ۷۳۰ و ۷۶۰ درجه‌ی سانتیگراد، زمان ۱۶ ساعت و در دمای ۸۰۰ درجه‌ی سانتیگراد، زمان ۹ ساعت است. در زمان‌های بیشتر، نرخ رشد رسوبات گام‌پرایم اولیه به سرعت افزایش یافته و این فاز استحکام بخشی خود را از دست خواهد داد.
- ۳- رسوبات  $\gamma'$  در اثر پیرسازی تحت فرآیند رشد رقابتی استوالد ریپینگ قرار می‌گیرند. پیرسازی هم‌دمای در دماهای ۷۳۰، ۷۶۰ و ۸۰۰ °C تا ۲۳ ساعت باعث رشد رسوبات  $\gamma'$  اولیه از طریق مکانیزم رشد رقابتی استوالد ریپینگ می‌شود.
- ۴- مقدار انرژی فعال‌سازی اندازه‌گیری شده لازم برای فرآیند درشت شدن رسوبات  $\gamma'$  که تحت کنترل نوسانات اتمی بوده و فعال شده با گرما است درآلیاژ Waspaloy برابر با ۲۶۵ kJ/mol بدست آمده است. این انرژی اکتیواسیون نزدیک به انرژی‌های اکتیواسیون نفوذ حجمی آلومینیوم و تیتانیوم در نیکل (به ترتیب ۲۷۰ kJ/mol و ۲۵۷ kJ/mol) است که نشان می‌دهد نفوذ این دو عنصر مکانیزم اصلی رشد رسوبات  $\gamma'$  است.



- [20] C. Liu, Y. Li, L. Zhu et al Morphology and kinetics evolution of  $\gamma'$  phase with increased volume fraction in Ni-Al alloys. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 217, pp.23-30, (2018).
- [21] W.C. Liu, Z.L. Chen and M. Yao, "Effect of Cold Rolling on the Precipitation Behavior of  $\delta$  Phase in Inconel", *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 30, pp. 31-40, (1999)
- [۲۲] ع. زندگانی، س. ناطق " تغییرات ریزساختار و رشد رسوبات  $\gamma'$  در اثر عملیات حرارتی طولانی مدت در سوپرآلیاژ پایه نیکل " فصل نامه‌ی علمی تخصصی مهندسی مواد مجلسی، سال اول، شماره سوم، ۱۳۸۶.
- [23] H.T. Kim, S.S. Chun, X.X. Yao, Y. Fang, J. Choi, Gamma Prime ( $\gamma'$ ) Precipitating and Ageing Behaviours in Two Newly Developed Nickel-Base Superalloys, *Journal of Materials Science*, Vol.32, pp.4917- 4923. (1997).
- [24] A. K. Dwarapureddy, E.Balikci, S.Ibekwe, & A. Raman, Activation energy for growth in single size distribution and the dissolution features of  $\gamma'$  precipitates in the superalloy IN738LC. *Journal of Materials Science*, Vol.43, pp. 1802-1810, (2008).
- [25] M. R. Jahangiri, H, Arabi, & S. M. A, Boutorabi, Comparison of microstructural stability of IN939 superalloy with two different manufacturing routes during long-time aging. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol.24, pp.1717-1729, (2014).
- [26] X. LI, N. Saunders, and A. P. Miodownik, "The Coarsening Kinetics of Particles in Nickel-Based Alloys", *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 33, pp. 3367-3373. (2002).
- [27] A.Lavakumar, P.K. Singh, S.Srivastava, S.Kori, and L.A.Kumar, "Gamma prime coarsening behavior of nickel superalloy super cast 247A after prolonged thermal exposures", *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*, Vol. 12, pp. 37-42, (2010).
- [28] A.J. Ardell, Trans-interface-diffusion-controlled coarsening of  $\gamma'$  particles in Ni-Al alloys: commentaries and analyses of recent data. *Journal of Materials Science*, Vol. 55, pp.14588-14610 (2020).