تغییرات ریزساختار و رشد رسوبات γ' در اثر عملیات حرارتی طولانی مدت در سوپرآلیاژ پایه نیکل

علی زندگانی[1]، دکتر سعید ناطق[2]
۱- کارشناس ارشد، دانشگاه صنعتی شریف
۲- استاد، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مواد
Zendegani@gmail.com

چکیده

سوپرآلیاژ Rene80 به‌عنوان آلیاژ مورد استفاده در ساخت پره توربین‌های جت، دارای خواص بالای مکانیکی و پایداری ریزساختاری حین کارکرد دمای بالای موتور می‌باشد. در این تحقیق تأثیر عملیات حرارتی پیرسازی بر رشد رسوبات γ' در سوپرآلیاژ Rene80 مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور نمونه‌هایی از این سوپرآلیاژ به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۲۰۴ درجه سانتیگراد تحت عملیات همگن‌سازی و سپس به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۰۹۵ درجه سانتیگراد تحت عملیات انحلال قرار گرفتند. پس از این نمونه‌ها در دماهای ۸۵۰، ۹۰۰ و ۹۵۰ درجه سانتیگراد برای زمان‌های تا ۱۴۴ ساعت تحت عملیات پیرسازی قرار گرفتند. ریزساختار سوپرآلیاژ Rene80 با هدف تعیین سنیتیک رشد رسوبات γ'، با استفاده از روش‌های متالوگرافی بررسی شده است. نتایج بررسی‌ها نشان داد که سینیتیک رشد ذرات γ' در محدوده آزمایش از تئوری LSW پیروی نموده و رشد ذرات توسط نفوذ حجمی کنترل می‌شود. پدیده مهّم پیوستگی ذرات از زمان‌های اولیه پیرسازی به‌وقوع پیوسته است. مقدار انرژی فعال‌سازی اندازه‌گیری شده لازم برای فرآیند درشت شدن که تحت کنترل نوسانات اتمی بوده و فعال شده با گرما است در سوپرآلیاژ Rene80 برابر J/mol ۲۵۳۰۰۰ به‌دست آمد که بسیار نزدیک به انرژی فعال‌سازی لازم برای نفوذ عناصر Ti و Al در زمینه نیکل fcc که J/mol ۲۵۶۹۰۰ و J/mol ۲۸۶۰۰۰ است، می‌باشد.

واژه‌های کلیدی:

سوپرآلیاژ پایه نیکل، عملیات حرارتی، ریزساختار، پیرسازی، درشت شدن، به‌هم پیوستن رسوبات

۱- مقدمه

Rene80 به‌عنوان سوپرآلیاژ پایه نیکل برای سالیان متمادی به روش ریخته‌گری دقیق جهت تولید پره‌های توربین جت مورد استفاده قرار گرفته و ضمناً علامت تجاری ثبت شده جنرال الکتریک می‌باشد. اگرچه برخی کاربران در سال‌های نخستین تولید سوپرآلیاژهای پایه نیکل ریخته، از آنها بدون اعمال عملیات حرارتی استفاده می‌نمودند ولی برای کار در دماهای بالاتر، عملیات‌های حرارتی معرفی گردیدند[۳ و ۱].

در Rene80 دلایل انجام عملیات حرارتی را می‌توان به

صورت ذیل خلاصه نمود[۷ و۳]:

۱- همگن سازی، از آنجا که ریزساختار ریخته از جدایش شیمیایی عناصر متأثر است، لذا اعمال حرارت بالا ریزساختار را همگن می‌نماید.

۲- عملیات حرارتی انحلال، جهت حل نمودن ذرات درشت γ' و یوتکتیک γ-γ' که محصول مراحل پایانی انجماد آلیاژ می‌باشد.

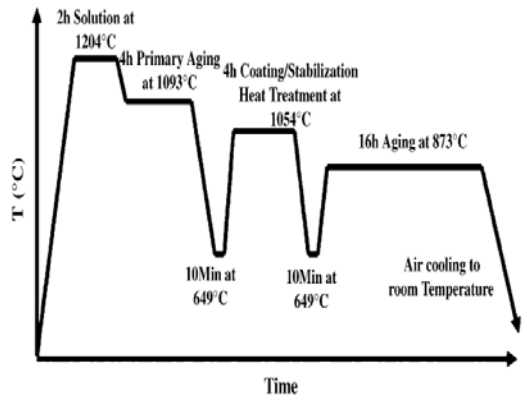
۳- واکنش‌های کاربیدی محصول تجزیه کاربید MC جهت تشکیل کاربیدهای $M_{23}C_6$ و M_6C به‌عنوان ذرات مجزا در دانه‌ها و بر روی مرزدانه‌ها.

۴- تضرس مرزدانه‌ها، که البته در همه سوپرآلیاژها اتفاق نمی‌افتد، تأثیرات آن بر رشد ترک خزشی و شرایطی که در آن تشکیل می‌گردد، توسط Koul و همکارانش[۷ و۶] بررسی شده‌است.

۵- پیرسازی، که شامل رسوب ذرات سخت کننده و همدوس در زمینه می‌باشد[۱۰].

در سوپرآلیاژهای پایه نیکل همگن‌سازی و عملیات حرارتی انحلال معمولاً بطور همزمان انجام می‌گیرند تا از تأثیر قرار گرفتن در حرارت‌های بالا برای مدت طولانی و در نتیجه آن رشد دانه‌ها جلوگیری گردد[۳ و۱].

از آنجایی که Rene80 در پره‌های توربین جت هواپیماها استفاده می‌شود، اطلاعات کمّی در خصوص تغییرات ریزساختار حین عملیات حرارتی GE class-A این سوپرآلیاژ به چاپ رسیده است. با توجه به مشخصات ارائه شده توسط جنرال الکتریک، سه نوع عملیات حرارتی پره‌های Rene80 وجود دارد: class-A (عملیات حرارتی کامل)، class-B (عملیات انحلال و پیرسازی اولیه)، class-D (صرفاً عملیات انحلال). شکل (۱) عملیات حرارتی class-A را که به آن عملیات حرارتی کامل نیز می‌گویند، نشان می‌دهد.



شکل (۱): دیاگرام عملیات حرارتی class-A سوپرآلیاژ Rene 80 بر اساس GE.

۲- روش تحقیق

۱- تهیّه و آماده‌سازی نمونه‌ها

نمونه‌های استوانه‌ای مورد استفاده در این پژوهش به روش ریخته‌گری دقیق در خلاء با قطر ۱۵ mm و طول ۱۲۰ mm در مرکز هوایی صاغب ریخته‌گری شده‌اند.

شرایط اعمال شده در حین فرآیند تولید آلیاژ و متغیرهای مورد استفاده در فرآیند ریخته‌گری منطبق بر شرایط استاندارد شرکت طراح، شرکت جنرال الکتریک GE بوده‌است.

مراحل مختلف ریخته‌گری دقیق نمونه‌ها در خلاء شامل قالب‌سازی، تزریق موم، اعمال پوشش‌های سرامیکی، ذوب و خروج موم، پخت قالب‌های سرامیکی و پیش‌گرم کردن قالب‌های سرامیکی خوشه‌ای جهت انجام ریخته‌گری بوده‌است.

جهت تعیین درصد عناصر آلیاژی از روش کوانتومتری استفاده شد. بدین منظور دستگاه کوانتومتری ابتدا توسط نمونه‌های استاندارد کالیبره شده و از هر یک از سه نمونه دیسکی مخصوص کوانتومتری ۳ تا ۵ آنالیز گرفته شد. که نتایج این آنالیز در جدول (۱) آمده‌است.

جدول (۱): محدوده استاندارد آنالیز سوپرآلیاژ Rene 80 و میانگین درصد عناصر موجود در نمونه‌ها.

عنصر شیمیایی	max S	B	C	Zr	Al	Ti	W	Mo	Co	Cr	Ni
محدوده استاندارد	0.007	0.01-0.02	0.15-0.19	0.02-0.1	2.8-3.2	4.8-5.2	3.7-4.3	3.7-4.3	9-10	13.7-14.3	Bal.
میانگین نمونه‌ها	0.005	0.015	0.17	0.06	3	5.1	4	4	9.5	14.3	Bal.

جهت مطالعات میکروسکوپ نوری ابتدا نمونه‌های عملیات حرارتی شده تا سمباده مش ۱۲۰۰، سمباده‌زنی شد. در ادامه جهت حصول کیفیت سطحی مطلوب از محلول Al_2O_3 با اندازه ذرات ۰/۳ و ۰/۰۵ میکرون جهت پولیش نمونه‌ها استفاده گردید. در این پژوهش از میکروسکوپ نوری Olympus مدل BX 51M مجهز به دوربین با قابلیت تفکیک بالا و همچنین نرم‌افزار آنالیز تصویر Clemex Vision Pro. V.4.0 استفاده شد. به‌منظور مطالعه جدایش موجود در ریزساختار، نحوه انحلال فاز یوتکتیک و بررسی تحولات فاز کاربید و رسوبات γ' در دماها و زمان‌های عملیات حرارتی مختلف از دو روش اچ استفاده شد:

اچ‌شیمیایی: از محلول اچ ماربل با ترکیب 10gr Cu_2SO_4+50mL HCl+50 mL H_2O و مدت زمان ۱ الی ۲ ثانیه استفاده شد. پس از اچ شیمیایی رسوبات γ' تیره و زمینه γ به‌صورت روشن ظاهر می‌شود.

اچ‌الکتریکی: پس از پولیش با محلول Al_2O_3، از محلول اچ 10mL H_3PO_4+90mL H_2O با استفاده از ولتاژ DC به میزان ۲/۵ تا ۳/۵ ولت و زمان ۲ تا ۳ ثانیه و در دمای اتاق جهت اچ‌الکتریکی نمونه‌ها برای مطالعات میکروسکوپ نوری استفاده شد. با انجام این اچ رسوبات γ' به رنگ روشن و زمینه γ به‌صورت تیره ظاهر می‌شود.

در آماده‌سازی نمونه‌ها جهت بررسی ساختار توسط SEM پس از سمباده‌زنی نمونه‌ها تا مش ۱۲۰۰ و پولیش با محلول آلومینا، از الکتروپولیش و الکترواچ استفاده شد. الکتروپولیش نمونه‌ها توسط محلول 10mL HCl+90mL Metahnol در شرایط ۲۵ ولت و به مدت ۲۰ ثانیه انجام شد. ویژگی این محلول این است که ذرات کاربید، بوراید، اکسید و فازهای TCP احتمالی موجود در ریزساختار را تحت تأثیر قرار نمی‌دهد. این محلول زمینه γ را کمتر از γ' تحت تأثیر قرار می‌دهد. پولیش کردن با این محلول ساختار زمینه را واضح‌تر کرده و درمواردی که آنالیز EDX انجام می‌شود، ارجحیت دارد.

در ادامه اچ‌الکتریکی نمونه‌ها در محلول با ترکیب 170mL H_3PO_4 + 10mL H_2SO_4 + 16gr CrO_3 در دمای اتاق و با استفاده از ولتاژ DC به میزان ۵ تا ۷ ولت و زمان ۳ تا ۷ ثانیه انجام شد. ویژگی این محلول این است که زمینه محلول جامد γ را تحت تأثیر قرار داده و یک فیلم آندی بر روی زمینه γ تشکیل می‌دهد. این لایه آندی اختلاف بین رسوبات γ' و زمینه γ را در حین مشاهده نمونه بسیار واضح کرده و یک محلول مرجع برای آنالیز تصویری توسط SEM است.

۲- عملیات حرارتی

Class-A سیکل عملیات حرارتی کامل این سوپرآلیاژ بوده و به‌شرح زیر است:

۱- عملیات همگن‌سازی در محدوده °C (۱۲۱۸-۱۱۹۰) به مدت ۲ ساعت در خلاء، سرمایش در کوره در محیط خلاء، آرگون یا هلیم در فاصله زمانی ۱۰ دقیقه تا محدوده دمایی °C (۱۱۰۷-۱۰۷۹).

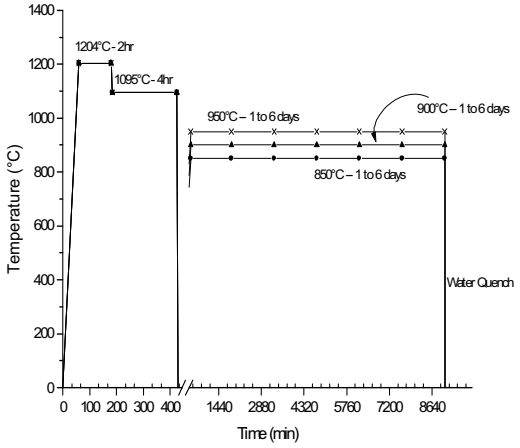
۲- عملیات حل‌سازی در °C (۱۱۰۷-۱۰۷۹) به مدت ۲ الی ۴ ساعت در خلاء و سپس سرمایش دورن کوره و در محیط

خلاء، آرگون یا هلیم تا °C ۶۴۹ در فاصله زمانی ۶۰ دقیقه و نگهداشتن در °C ۶۴۹ به مدت ۱۰ دقیقه.

۳- عملیات پوشش با افزایش مجدد دما تا °C (۱۰۶۵-۱۰۳۸) و نگهداری در °C ۱۰۵۴ به مدت ۲ الی ۴ ساعت در محیط خلاء، هلیم یا آرگون و سرمایش مجدد در فاصله زمانی ۱۵ تا ۶۰ دقیقه تا دمای °C ۶۴۹ و نگهداشتن به مدت ۱۰ دقیقه در این دما.

۴- عملیات پیرسازی با افزایش دما تا °C ۸۴۳ و یا نگهداشتن در °C (۸۵۷-۸۳۰) به مدت ۱۶ الی ۳۶ ساعت در خلاء، آرگون یا هلیم و در پایان سرمایش در کوره یا هوا تا دمای محیط.

اما Class-B عملیات حرارتی Rene 80 فقط شامل مراحل ۱ و۲ بوده و پس از پایان مرحله ۲، نمونه در کوره یا هوا تا دمای محیط سرد می‌شود و نهایتاً سیکل Class-D فقط شامل مرحله ۱ بوده و پس از آن نمونه‌ها تا °C ۶۴۹ در خلاء، آرگون یا هلیم در زمان ۶۰ دقیقه سرد شده و سپس در محیط کوره یا هوا در دمای اتاق کوئینچ می‌شوند. نمونه‌های دیسکی برشکاری شده از نمونه‌های استوانه‌ای ریختگی با قطر mm ۱۵ و ضخامت mm ۱۰ جهت مطالعات متالوگرافی و بررسی ریزساختار مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا تمام نمونه ها به مدت ۲ ساعت در °C ۱۲۰۴ همگن‌سازی شدند و در ادامه نمونه‌ها در کوره تا دمای °C ۱۰۹۵ سرد شده و به مدت ۴ ساعت در این دما نگهداری شدند. در پایان نمونه‌ها در آب تا دمای اتاق سریع سرد شدند. برای این عملیات حرارتی از کوره تونلی مدلCarbolite furnace با بوته آلومینایی استفاده شد. محیط عملیات گاز آرگون بود که درجه خلوص آن ۹۹/۹۸٪ و پیش‌گرم گاز آرگون قبل از ورود به کوره تا °C ۳۴۰ انجام شد. در ادامه نمونه‌ها در درجه حرارت‌های °C ۸۵۰، °C ۹۰۰ و °C ۹۵۰ برای مدت ۲۴، ۴۸، ۷۲، ۹۶، ۱۲۰ و ۱۴۴ ساعت تحت عملیات پیرسازی قرارگرفتند، نمونه‌ها پس از خروج از کوره بلافاصله در آب کوئینچ گردیدند تا ساختار آنها حفظ شود.



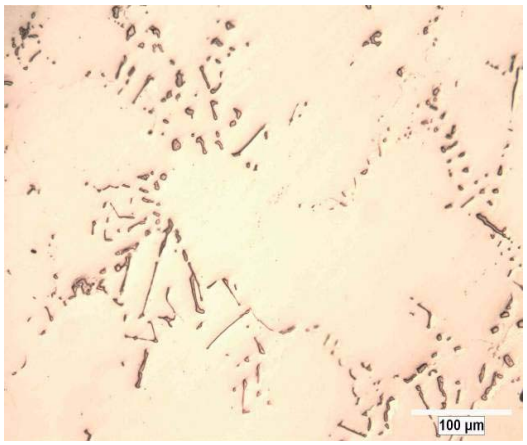
شکل (۲): نمودار طرحواره‌ای سیکل‌های عملیات حرارتی انجام شده، نقاط مشخص شده تعداد نمونه‌های برداشت شده در عملیات است.

در شکل (۲) نمودار شماتیک سیکل‌های عملیات حرارتی انجام شده آمده است. نقاط مشخص شده تعداد نمونه‌های برداشت شده در هر عملیات است.

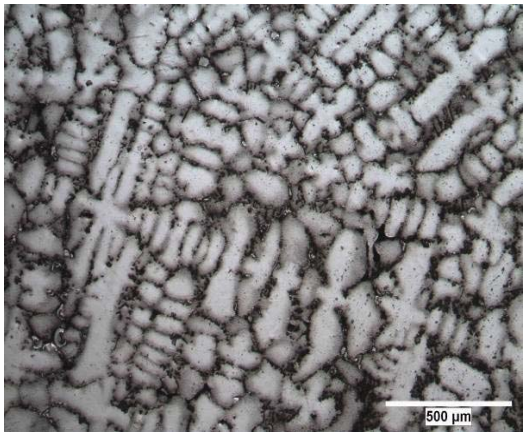
۳- نتایج و مباحث

شکل (۳) نحوه توزیع کاربیدها را نشان می‌دهد. همانطوری‌که مشاهده می‌گردد کاربیدهای حاصل از ریخته‌گری به‌صورت بلوکی و یا شبیه به حروف چینی در سرتاسر نمونه پراکنده شده‌است. ابعاد متوسط کاربیدها ۲۰ میکرون و درصد حجمی آنها ۲ الی ۳ درصد اندازه‌گیری شد.

شکل (۴) نیز تصویر میکروسکوپ نوری نمونه‌های ریخته می‌باشد. ریزساختار ریخته Rene80 شامل فازهای γ و γ' با جدایش دندریتی و مقدار کمی (حدوداً ۳٪) یوتکتیک γ-γ' شکل (۵) در مراحل پایانی انجماد می‌باشد. عناصر سنگین مانند Mo و با نقطه ذوب بالا تمایل به جدایش در مغز دندریت‌ها دارند که منجر به ظاهر روشن‌تر این قسمت می‌گردد، درحالیکه نواحی بین دندریتی غنی از عناصر Al و Ti می‌باشد[۹ و۲].



شکل (۳): توزیع کاربیدهای MC پس از ریخته‌گری، مورفولوژی کاربیدها، مکعبی گوشه‌دار و یا حروف چینی.

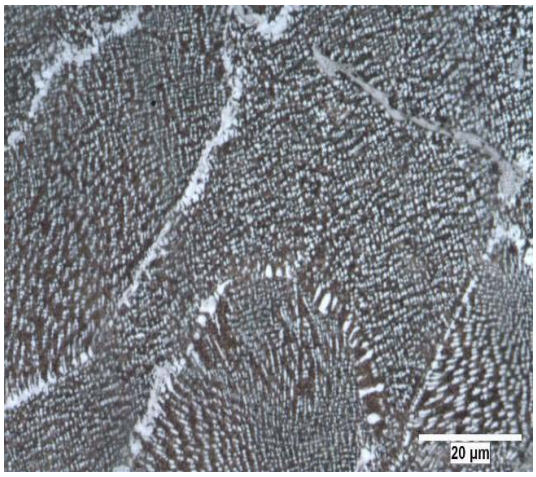


شکل (۴.): دندریت‌های حاصل از انجماد سوپرآلیاژ و جدایش ذرات.

میانگین درصد حجمی رسوبات γ' پس از مرحله پیرسازی اولیه با اندازه‌گیری مساحت توسط تصاویر SEM حدود ۲۷٪ و ابعاد متوسط ۳۲±۳۲۷ نانومتر معین گردید. شکل (۷) تصویر SEM ریزساختار را پس از مرحله پیرسازی اولیه با تأکید بر مورفولوژی توزیع رسوبات γ' نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد مورفولوژی ذرات به شکل مکعبی می‌باشد.

نمونه‌های پیرسازی اولیه شده به‌عنوان نمونه‌های مرجع برای بررسی رشد رسوبات γ' قرار گرفتند.

شکل (۵.): تصویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار ریختگی، یوتکتیک‌های γ'-γ مشاهده می‌گردند.

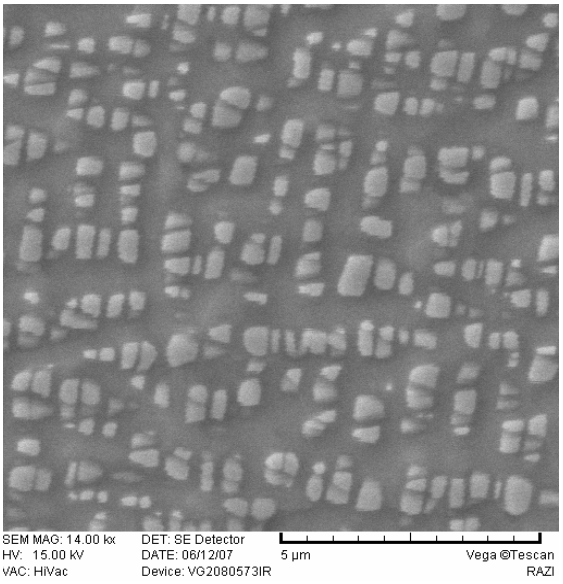


شکل (۶.): یوتکتیک‌های γ'-γ حاصل از انجماد در بزرگنمایی بیشتر.

شکل (۸) ریزساختار نمونه‌ای را نشان می‌دهد که به مدت ۱۴۴ ساعت در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد پیرسازی گردیده است.

در مقایسه با شکل (۷) رشد ذرات و به‌هم پیوستن آنها کاملاً مشهود است. در این نمونه متوسط شعاع معادل ذرات γ' اولیه از ۱۸۴ نانومتر در نمونه مرجع به ۲۴۶ نانومتر رسیده است.

براساس تئوری LSW رابطه ذیل بین تغییرات شعاع ذرات و زمان پیرسازی برقرار است:



شکل (۷): ریزساختار پس از مرحله پیرسازی اولیه class-B.

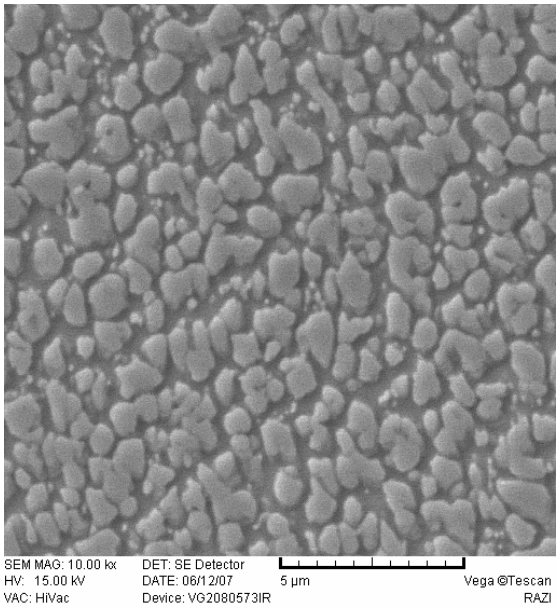
$$\overline{r}^3 - \overline{r}_0^3 = kt \qquad (۱)$$

که در آن r شعاع ذرات، r_0 شعاع اولیه ذرات، t زمان سپری شده و k ضریب رشد از معادله زیر به‌دست می‌آید:

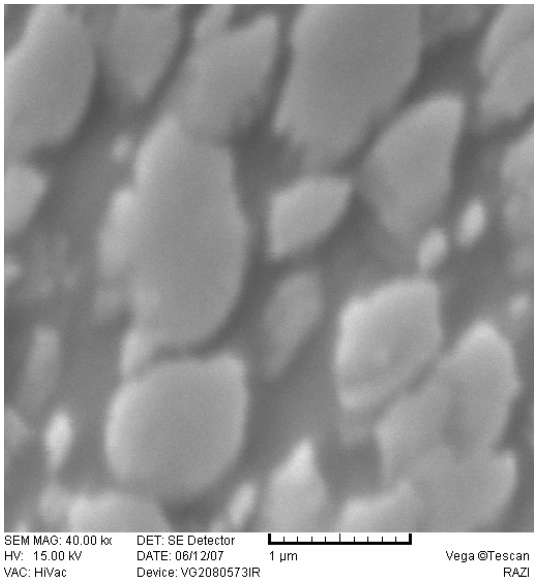
$$k = \frac{2\gamma_i D C_e V_m^2}{\rho_c^2 RT} \qquad (۲)$$

که γ_i انرژی فصل مشترک ذره و زمینه، D ضریب نفوذ حل‌شونده در زمینه، C_e غلظت تعادلی اتم حل‌شونده در اطراف ذره با اندازه بینهایت، V_m حجم مولی ذرات، ρ_c ثابت مربوط به توزیع اندازه ذرات، R و T نیز ثابت گازها و دمای مطلق می‌باشند.

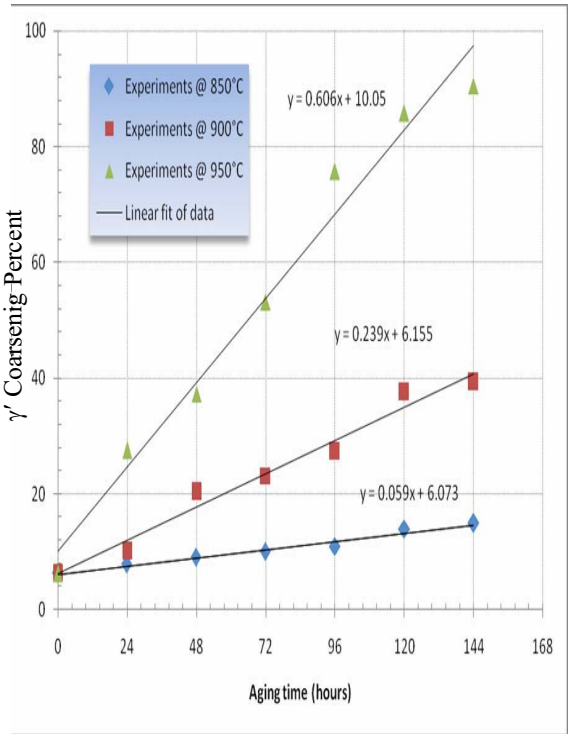
با استفاده از تصاویر SEM برای هر نمونه شعاع متوسط رسوبات و دیگر پارامترهای مورد نیاز محاسبه گردید و نتایج آن در شکل (۹) به‌صورت منحنی رشد ذرات γ' در اثر فرآیند پیرسازی هم‌دما در درجه حرارت‌های ۸۵۰، ۹۰۰ و ۹۵۰ درجه سانتیگراد رسم شده‌است. همانگونه که مشاهده می‌گردد رشد رسوبات تقریباً از تابع رشد LSW پیروی می‌نماید.



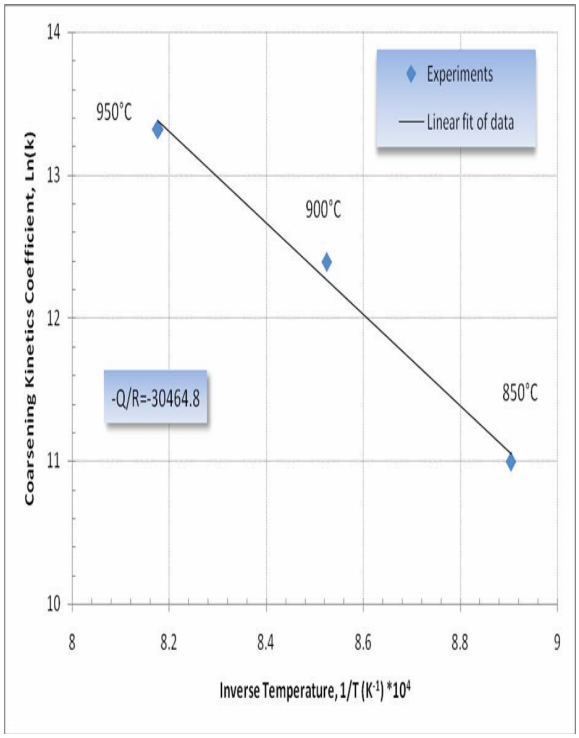
شکل (۸): الف) ریزساختار پس از پیرسازی به مدت ۱۴۴ ساعت در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد ب) همان تصویر در بزرگنمایی بیشتر.



شکل (۸):ب.



شکل(۹): منحنی رشد ذرات γ' در اثر فرآیند پیرسازی همدما در درجه حرارت‌های ۸۵۰، ۹۰۰ و ۹۵۰ درجه سانتیگراد.



شکل (۱۰):. منحنی ln(k) بر حسب (1/T) تغییرات سینیتیک درشت‌شدن برحسب دما از رابطه آرنیوسی پیروی می کند.

سینیتیک درشت‌شدن در سیستم‌های جامد–جامد مانند دیگر تحولات نفوذی تحت کنترل نوسانات اتمی بوده و فعال شده با گرما می‌باشد. در نتیجه شیب منحنی r^3-t بیانگر سرعت کاهش سطح فصل مشترک در واحد حجم با زمان است، بنابراین اگر لگاریتم این شیب بر حسب معکوس دما رسم شود، می‌توان ارتباط آرنیوسی سینیتیک درشت شدن را به‌دست آورد. در شکل (۱۰) منحنی ln(k) بر حسب معکوس دما 1/T رسم شده است. طبق معادله آرنیوسی:

$$K=K_0 exp(-Q/RT) \quad (۳)$$

شیب این منحنی برابر (-Q/R) یا مقدار انرژی فعال‌سازی گرمایی لازم برای تغییرات سطح فصل مشترک در حین درشت‌شدن می‌باشد. در نتیجه، شیب مقدار انرژی فعال‌سازی اندازه‌گیری شده لازم برای فرآیند درشت‌شدن در آلیاژ Rene 80 برابر ۲۵۳۰۰۰ J/mol به‌دست می‌آید.

٤- نتیجه‌گیری

ذرات γ' در اثر پیرسازی تحت فرآیند رشد رقابتی (Ostwald Ripening) قرار می‌گیرند. ذرات با قطر کوچکتر ناپایدار بوده و حل می‌شوند در حالی که ذرات با قطر بزرگتر رشد نموده و متوسط اندازه آنها افزایش می‌یابد. پیرسازی همدما در دماهای ۸۵۰، ۹۰۰ و ۹۵۰ درجه سانتیگراد تا ۱۴۴ ساعت باعث رشد ذرات γ' اولیه از طریق دو مکانیزم رشد رقابتی (Ostwald Ripening) و به‌هم پیوستن ذرات (Coalescence) می‌شود. یوتکتیک γ-γ' آخرین قسمت مذاب منجمد شده در جلوی جبهه انجماد در اثر سرمایش غیر تعادلی می‌باشد و لذا نواحی یوتکتیکی در مناطق بین دندریتی ظاهر می‌شوند.

اگر چه انجام عملیات همگن‌سازی، طبق نامگذاری شرکت جنرال الکتریک، در ۱۲۰۴ درجه سانتیگراد به مدت ۲

ساعت سبب حل شدن رسوبات خشن ریختگی γ' و رسیدن درصد حجمی رسوبات به ۲۵ الی ۳۰ درصد شده، اما از نظر سینیتیکی زمان کافی جهت حل‌سازی کامل رسوبات خشن ریختگی γ' در این دما وجود نداشته و نیاز به زمانی بیش از ۲ ساعت می‌باشد.

در این پژوهش سینیتیک درشت‌شدن مطالعه شد و مقدار انرژی فعال‌سازی اندازه‌گیری شده لازم برای فرآیند درشت‌شدن که تحت کنترل نوسانات اتمی بوده و فعال شده با گرماست در آلیاژ Rene 80 برابر J/mol ۲۵۳۰۰۰ به دست آمد، که بسیار نزدیک به انرژی فعال‌سازی لازم برای نفوذ عناصر Ti و Al در زمینه نیکل fcc یعنی J/mol ۲۵۶۹۰۰ و J/mol ۲۸۶۰۰۰ می‌باشد.

۵- مراجع

[1] C.T. Sims, N.S. Stoloff, W.C. Hagel, Superalloys II, John Wiley & Sons Inc, 1987.

[2] M. Durand-Chare, The Microstructure of Superalloys, OPA (Overseas Publishers Association), Amsterdam B.V, 1997.

[3] M.J. Donachie, S.J. Donachie, Superalloys a Technical Guide, 2nd ed., ASM international, 2002.

[4] W.D. Klopp, Nonferrous Alloys, Code 4214, 1–18, 1984.

[5] P. Beardmore, R.G. Davies, T.L. Johnston, Trans. Met. Soc. AIME 254, 1537–1545, 1969.

[6] A.K. Koul, R. Thamburaj, Metall. Trans. A 16A, 17–26, 1985.

[7] A.K. Koul, G.H. Gessinger, Acta Metall. 31, 1061–1069, 1983.

[8] I. M. Lifshitz, V.V. Slyozov: "The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions", J. Phys. Chem. Solids, Pergamon Press, vol. 19, pp: 35-50, 1961.

[9] G.E. Fuchs, Mater. Sci. Eng. A 300 52–60, 2001.

[10] T. Grosdidier, A. Hazotte, A. Simon, Mater. Sci. Eng. A 256 183–196, 1998.