



An Investigation in the Present Phases in a Cast Co-Al-W Cobalt-Base Superalloy Using Experimental Methods and JMatPro Software

Saeed Aliakbari Sani¹, Hossien Arabi^{* 2}, Shahram Kheirandish³, Golamreza Ebrahimi⁴

1. Ph.D. Student, 2 & 3. Professor,

School of Materials and Metallurgical Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Narmak, Tehran, Iran

4. Associate Professor, Materials and Polymers Engineering Department, Faculty of Engineering, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran

Received: 27 February 2018

Accepted: 21 May 2018

Abstract:

Demand for improvements of efficiency in the gas turbines is a driving force for development of new materials generations. Recently, novel Co-Al-W cobalt-base superalloys containing strengthening γ' phase which are capable of using at high temperature have been subject of intense research. The main purpose of this study is to investigate and evaluate present phases in a multi-components Co-Al-W superalloy by both experimental methods and JMatPro software. An alloy belong to this category was cast in VIM furnace. The samples were characterized by SEM-EDS, FE-SEM, XRD and DSC instruments. In the as cast condition, it was found that the matrix phase (γ) only contained gamma prime phase (γ') and MC carbides (riched in Ti and W elements). The JMatPro software simulated precisely the present phases and their formation temperature. Moreover, the software data demonstrated the μ phase must have presented in the microstructure. According to experimental and simulation results, heat treatment at 900°C for 48 hours was carried out on the alloy which revealed the tungsten-riched μ phase in the microstructure. It was found that the formation of the thermodynamically stable μ phase is restricted depending on the kinetics of the reaction.

Keywords:

Cast Co-Al-W superalloy,
JMatPro software,
Prediction of second
phases,
 μ phase.

Journal homepage: www.foundingjournal.ir

Please cite this article using:

Aliakbari Sani S., Arabi H., Kheirandish Sh., Ebrahimi G., An Investigation in the Present Phases in a Cast Co-Al-W Cobalt-Base superalloy Using Experimental Methods and JMatPro Software, in Persian, Founding Research Journal, 2018, 2(1) 27-37.

DOI: 10.22034/FRJ.2018.120874.1030

* Corresponding Author:

Hossien Arabi, Professor

Address: School of Materials and Metallurgical Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Narmak, Tehran, Iran, P.O. Box 16846-13114, Tel/Fax: +98(21)77240320.

E-mail: arabi@iust.ac.ir



پژوهش نامه ریخته‌گری

بررسی فازهای موجود در یک سوپرآلیاژ ریختگی پایه کبالت Co-Al-W با استفاده از روش‌های تجربی و نرم‌افزار JMatPro

سعید علی اکبری ثانی^۱، حسین عربی^{۲*}، شهرام خیراندیش^۳، غلام‌رضا ابراهیمی^۴

۱- دانشجوی دوره دکترا، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، s_aliakbarisani@metaleng.iust.ac.ir

۲- استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، arabi@iust.ac.ir (نویسنده مکاتبه کننده)

۳- استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، kheirandish@iust.ac.ir

۴- دانشیار، گروه مهندسی مواد و پلیمر، دانشکده مهندسی، دانشگاه حکیم سبزواری، ebrahimi@sttu.ac.ir

چکیده:

دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۰۸

پذیرش: ۱۳۹۷/۰۲/۳۱

تقاضا برای افزایش راندمان توربین‌های گازی، محرک اصلی برای توسعه نسل‌های جدید مواد دمای بالاست. در این راستا سوپرآلیاژهای جدید پایه کبالت Co-Al-W حاوی فاز استحکام بخش γ' که پتانسیل مناسبی جهت بکارگیری در دمای بالا دارند مورد توجه قرار گرفته‌اند. هدف اصلی این تحقیق بررسی فازهای ایجاد شده در یک سوپرآلیاژ ریختگی چند عنصری از این خانواده، با استفاده از روش‌های تجربی و نرم‌افزار JMatPro است. به این منظور پس از طراحی آلیاژ، عملیات ریخته‌گری آن در کوره VIM انجام شد. آلیاژ با استفاده از SEM-EDS، FE-SEM، XRD و DSC مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج تجربی نشان داد که در زمینه آلیاژ ریختگی (فاز γ')، تنها فاز γ' و کاربیدهای MC (غنی از تیتانیوم و تنگستن) حضور دارند. نتایج نرم‌افزار به خوبی حضور فازهای مذکور و دماهای تشکیل آن‌ها را پیش‌بینی کرد. به علاوه نتایج نرم‌افزار نشان داد که فاز μ باید در ریزساختار آلیاژ وجود داشته باشد. طبق نتایج و پیش‌بینی‌های نرم‌افزار، عملیات حرارتی در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد و زمان ۴۸ ساعت انجام شد و فاز غنی از تنگستن μ در ریزساختار به وجود آمد. نتایج نشان داد که از نظر ترمودینامیکی تشکیل فاز μ لازم است اما تامین شرایط سینتیکی در تشکیل آن نقش مهمی دارد.

واژه‌های کلیدی:

سوپرآلیاژ ریختگی،

Co-Al-W،

نرم‌افزار JMatPro،

پیش‌بینی فازهای ثانویه،

فاز μ .

۱- مقدمه

سوپرآلیاژها عمدتاً در شرایط تنشی پایین و در محیط‌هایی که نیاز به مقاومت به سایش، خوردگی داغ و اکسیداسیون بالا وجود دارد استفاده می‌شود [۲، ۳].

در سال ۲۰۰۶، Sato و همکاران [۴] بر مبنای سیستم سه‌تایی Co-Al-W سوپرآلیاژهای جدید پایه کبالت را معرفی کردند. در این سوپرآلیاژها فاز منظم گاماپرایم با ساختار $L1_2$ و ترکیب شیمیایی کلی $Co_3(Al,W)$ حضور دارند. آن‌ها نشان دادند که پارامتر هم‌سیمایی بین فاز منظم γ' و فاز زمینه γ - با ساختار FCC- در حدود ۰/۵ درصد است. همچنین شکل فاز γ' در این سوپرآلیاژها به صورت مکعبی بوده که با کسر حجمی بالا، موجب بروز ریزساختارهایی مشابه با سوپرآلیاژهای پایه نیکل پیشرفته شده است [۵-۷]. تحقیقات بعدی نشان داد که تعدادی از

افزایش دمای گاز ورودی در توربین‌های گازی منجر به افزایش راندمان آن‌ها می‌شود. از این‌رو، تقاضا برای بهبود عملکرد مواد دمای بالا همواره وجود داشته است. در حال حاضر، سوپرآلیاژهای پایه نیکل حاوی فازهای استحکام بخش -به صورت خاص فاز گاماپرایم (γ')- در شرایط دمای بالا، قسمت‌های پرتنش و اتمسفرهای مخرب از نظر اکسیداسیون و خوردگی داغ استفاده می‌شوند [۱]. از سوی دیگر سوپر آلیاژهای پایه کبالت متداول، استحکام خود را از طریق محلول جامد و انواع کاربیدها بدست می‌آورند. در سوپرآلیاژهای پایه کبالت، عملیات رسوب‌سختی جهت تشکیل فازهای استحکام بخش- همانند پایه نیکل‌ها- چندان موثر نبوده است [۲]. از این‌رو، این دسته

ترمودینامیکی و پیش‌بینی خواص فیزیکی و مکانیکی استفاده می‌شود [۲۲-۲۹]. Zhu و همکاران [۳۰] نشان دادند که نرم‌افزار PANDAT به خوبی توانایی پیش‌بینی تحولات ترمودینامیکی در سوپرآلیاژهای پایه کبالت Co-Al-W را دارا است. طبق اطلاعات موجود، تاکنون تحقیق هدف‌مندی جهت بررسی خواص و ویژگی‌های سوپرآلیاژهای جدید پایه کبالت بر اساس نرم‌افزار JMatPro منتشر نشده است. هدف از این تحقیق، بررسی توانایی نرم‌افزار JMatPro جهت پیش‌بینی و تعیین فازهای حاضر در یک سوپرآلیاژ چند عنصری از خانواده Co-Al-W است. به این منظور، ابتدا یک آلیاژ چند عنصری از خانواده Co-Al-W ریخته‌گری شد. در ادامه، فازهای حاصل در آلیاژ با استفاده از روش‌های تجربی بررسی و با نتایج پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار JMatPro مقایسه شد. به نظر می‌رسد نتایج تحقیق به توسعه آلیاژهای جدید در خانواده سوپرآلیاژهای Co-Al-W کمک کند.

۲- مواد و روش تحقیق

مواد اولیه با وزن تقریبی ۵ کیلوگرم تهیه شدند. مواد در بوته آلومینایی بار آرای شده و در کوره ذوب القایی در خلاء قرار داده شدند. سپس عملیات ذوب‌گیری آغاز شد و پس از همگن شدن مذاب، ریخته‌گری در قالب دقیق سرامیکی انجام شد. در شکل (۱)، تصویر قطعه ریختگی سوپرآلیاژ نشان داده شده است. ترکیب شیمیایی آلیاژ ریختگی با روش^۱ ICP-OES آنالیز شد. همچنین میزان کربن موجود در آلیاژ ریختگی با استفاده از آزمایش آنالیز کربن و توسط دستگاه Leco TS 230 بدست آمد. جهت بررسی ریزساختار، نمونه‌ها برش خورده و پس از قرارگیری در مات رسانا تحت سنباده‌زنی و پولیش مکانیکی قرار گرفتند و با محلول 50 ml HNO₃ + 50 ml HCl اچ شدند. از میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی مجهز به آنالیزور طبق‌سنجی پراکنده اشعه انرژی^۲ و میکروسکوپ الکترونی روبشی-گسیل میدانی^۳ جهت تصویربرداری و آنالیز استفاده شد. آزمایش‌های پراش اشعه ایکس^۴ با استفاده از لامپ مسی با طول موج ۱/۴۵۰۵ Å صورت گرفت. تحلیل نتایج آنالیزهای XRD با نرم‌افزار XPert انجام شد. لازم به ذکر

سوپرآلیاژهای این خانواده، خواص مکانیکی مشابهی مانند سوپرآلیاژهای پایه نیکل معروفی چون In713، Waspaloy، Mar M247 و CMSX-4 از خود بروز داده‌اند [۸-۱۱]. ریزساختار و خواص منحصر به فرد ایجاد شده موجب شد تا تحقیقات زیادی در سوپرآلیاژهای جدید پایه کبالت Co-Al-W انجام شود و از آن‌ها به عنوان نسل بعدی مواد دمای بالا، یاد گردد.

تحقیق Sato و همکاران [۴] نشان داد که فاز γ' در سیستم سه‌تایی Co-Al-W و در دمای ۱۰۰۰°C ناپایدار بوده و در دمای ۹۰۰°C، فاز γ' در کنار فازهای γ ، β -CoAl، Co_3W و DO₁₉ حضور دارند. همچنین گزارش شده است [۱۲-۱۴] که در دمای ۹۰۰°C و زمان‌های طولانی عملیات حرارتی، تجزیه فاز گاماپرایم به فازهای ناخواسته رخ داده و در نتیجه این فاز به صورت نیمه‌پایدار معرفی شد. از این رو آلیاژسازی راه حل مناسبی برای بهبود خواص فیزیکی فاز گاماپرایم در نظر گرفته شد. تحقیقات [۵، ۶، ۹، ۱۱، ۱۵] نشان داد که با افزودن عناصر آلیاژی مانند Ta، Ti، Nb، Ni و V علاوه بر افزایش دمای انحلال فاز گاماپرایم، کسر حجمی آن نیز بیشتر شده و خواص مکانیکی آلیاژ بهبود یافته است. همچنین نشان داده شد [۱۶، ۱۷] که افزودن عناصری مانند Ti و Ni علاوه بر افزایش دمای انحلال فاز گاماپرایم، موجب بهبود پایداری آن شد. البته آلیاژسازی با عناصری مانند Mo، Re، Si، Cr موجب تشکیل فازهای ثانویه نامطلوب شده است [۹، ۱۸].

در عمده تحقیقات انجام شده بر روی سوپرآلیاژهای جدید پایه کبالت، آلیاژهایی بر مبنای سه عنصر (Co-Al-W) یا چهار عنصر (Co-Al-W-X) تولید و بررسی شده است و در تحقیقات محدودی به آلیاژهای چند عنصری یا پرعنصر پرداخته شده است [۵، ۱۹-۲۱]. هر چند آلیاژسازی هدف‌مند موجب بهبود عملکرد نهایی آلیاژ خواهد شد اما منجر به مواردی چون پیچیده شدن انجماد، افزایش جدایش عنصری، تشکیل فازهای متنوع و حتی ساختارهای نامطلوب و ترکیبات مخرب می‌شود. در این راستا، پیش‌بینی فازهای تشکیل شده و کنترل آن‌ها در حین مراحل ریخته‌گری، عملیات حرارتی و سرویس‌دهی، لازم و ضروری است.

در سوپرآلیاژهای پایه نیکل از نرم‌افزارهایی مانند CALPHAD، Thermo-Calc، JMatPro، FactSage و PANDAT و MTDATA برای پیش‌بینی فازها، بررسی

^۱ Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)

^۲ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (ESD)

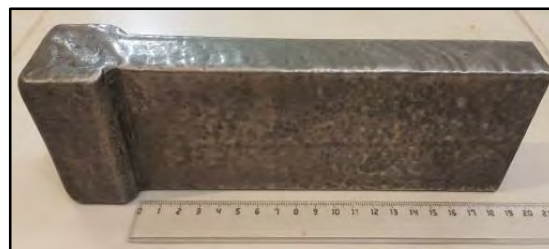
^۳ Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

^۴ X-Ray Diffraction (XRD)

دارد. به علاوه در تحقیق حاضر عناصر Ni و Ti که به منظور افزایش دمای انحلال فاز گاماپرایم و بهبود پایداری آن در دمای بالا، به آلیاژ اضافه شدند به ترتیب برابر با ۲/۷ و ۲۰/۴ درصد اتمی هستند. همچنین افزودن عناصر کربن (C) و بور (B) نیز به منظور استحکام بخشی به مرزخانه‌ها و بهبود استحکام کشش دمای بالای آلیاژ انتخاب شدند [۳۲]. لازم به ذکر است که ماهیت تولید سوپرآلیاژ مورد تحقیق در کوره VIM، شرایط سوختن، تبخیر و یا حذف مواد را به شدت کاهش داده، به نحوی که تفاوت قابل توجهی در ترکیب شیمیایی آلیاژ بار آرایبی شده با آلیاژ تولید شده دیده نشد.

۳-۲- فازهای حاضر در آلیاژ ریختگی

تصاویر ریزساختاری از آلیاژ ریختگی در بزرگنمایی‌های مختلف در شکل (۲) آورده شده است. همان‌طور که در شکل (۲-الف) و (۲-ب) مشاهده می‌شود، دندریت‌ها که محصول انجماد غیر تعادلی‌اند، تمام ریزساختار آلیاژ ریختگی را پوشش داده‌اند. در شکل‌های (۲-ب) و (۲-پ) تعدادی رسوب سفید رنگ در بین بازوهای دندریت مشاهده می‌شود. بر روی یکی از این رسوبات (نقطه ۱)، آنالیز نقطه‌ای EDS انجام شد که نتیجه آن در شکل (۲-ث) ارائه شده است. با توجه به عناصر حاضر در این آنالیز (شکل ۲-ث)، فاز مورد نظر کاربرد غنی از عناصر تیتانیوم و تنگستن تشخیص داده شد. لازم به ذکر است که به علت خطای آنالیز EDS در اندازه‌گیری کمی عناصر سبک، میزان کربن در آنالیز در نظر گرفته نشد. کاربردهای مذکور با اندازه بیش از ۲ میکرومتر در کوچکترین بعد بوده و حدود ۶ درصد کسر حجمی آلیاژ را به خود اختصاص داده‌اند. همچنین رسوبات مذکور که با مرفولوژی خطوط چینی در ریزساختار مشاهده می‌شوند، تنها در بین بعضی از بازوهای دندریت مشاهده می‌شوند. شکل (۲-ت) از داخل بازوی دندریت و در بزرگنمایی بالا تهیه شد که نشان‌دهنده حجم بالایی از رسوبات گاماپرایم با شکل شبه مکعبی است. حضور این فاز در نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس، شکل (۳)، نیز مشخص است. آنالیز تصویر نشان داد که فاز گاماپرایم با اندازه متوسط ۱۲۴ nm و کسر حجمی حدود ۷۵ درصد در ریزساختار ریختگی تشکیل شده است. در تصاویر ارائه شده در شکل‌های (۲-الف)، (۲-ب) و (۲-پ)، تفاوت رنگ در قسمت‌های بین بازوهای دندریت و داخل دندریت مشاهده



شکل ۱- قطعه ریخته‌گری شده.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی سوپرآلیاژ ریختگی با استفاده از روش ICP و بر حسب درصد اتمی

عنصر	Al	W	Ti	Ni	C*	B	Co
آنالیز شده	۹/۸	۷/۴	۲/۷	۲۰/۴	۰/۴	۰/۱	باقیمانده

* عنصر کربن به وسیله آنالیز کربن اندازه‌گیری شد.

است که اطلاعات متعلق به فازهای حاضر در آلیاژ، به جز فازهای گاما و گاماپرایم، از داده‌های نرم‌افزار استفاده شد. همچنین به علت عدم حضور اطلاعات موجود برای فازهای گاما و گاماپرایم در داده‌های نرم افزار، صفحات و زوایای مربوطه با استفاده از روش‌های محاسباتی ارایه شده در منبع [۳۱] محاسبه و مشخص شدند. همچنین آنالیز حرارتی روبشی اختلافی^۱ برای آلیاژ ریختگی با نرخ گرمایش ۱۰ °C/min تحت گاز محافظ نیتروژن انجام شد. در این تحقیق از نرم‌افزار JMatPro، نسخه شماره ۷ استفاده شد. پس از اعمال ترکیب شیمیایی آلیاژ آنالیز شده به صورت درصد اتمی در نرم‌افزار JMatPro^۲ بر مبنای روابط ترمودینامیکی و ریاضی محاسبات انجام شد و داده‌های مورد نیاز استخراج شد.

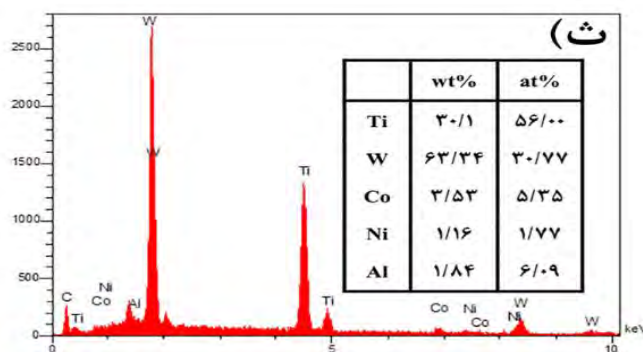
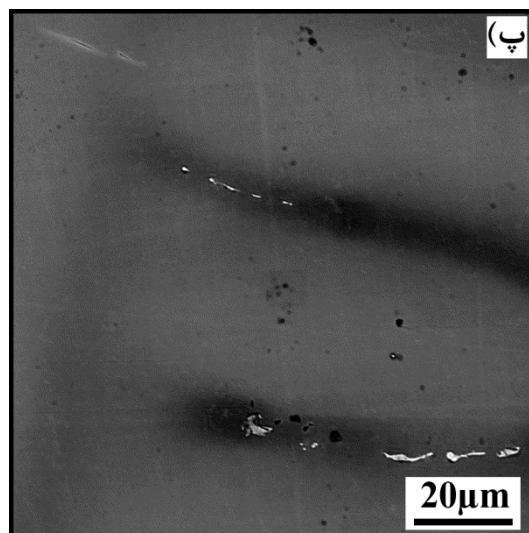
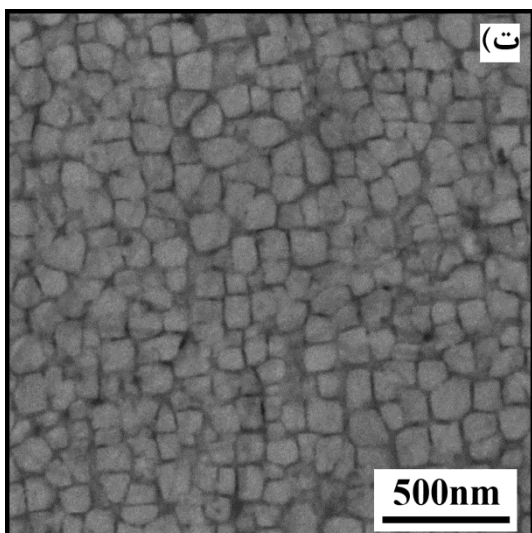
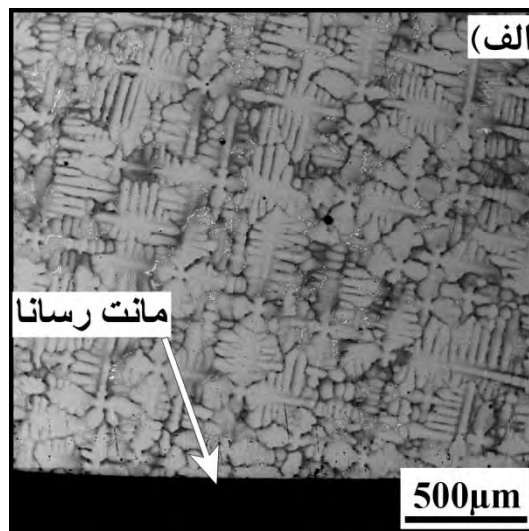
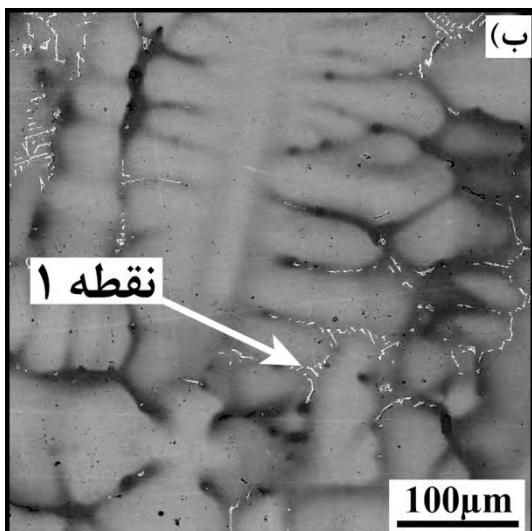
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی نتایج ترکیب شیمیایی آلیاژ ریختگی

ترکیب شیمیایی آنالیز شده از آلیاژ ریختگی در جدول (۱) آورده شده است. میزان آلومینیم و تنگستن در آلیاژ مورد تحقیق به ترتیب برابر ۹/۸ و ۷/۴ درصد اتمی است. هدف از افزودن عناصر Al و W، که عناصر اصلی این دسته از سوپرآلیاژها محسوب می‌شوند، تشکیل فاز بین فلزی و منظم ۷/۱ است. از طرفی گزارش شده است [۳۰] که در مقادیر بالای عنصر آلومینیم و عنصر تنگستن به ترتیب امکان تشکیل فاز CoAl و محلول جامد تنگستن (α) وجود

^۱ Differential scanning calorimetry (DSC)

^۲ Java based Materials Properties

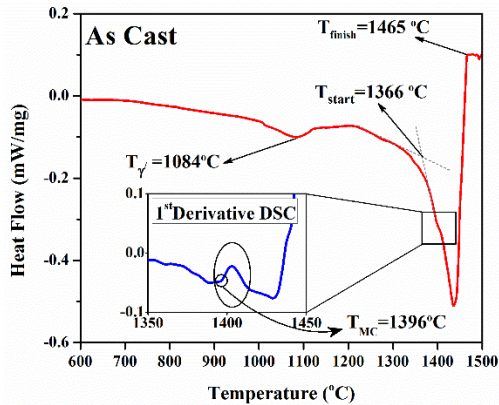


شکل ۲- ریزساختار ریختگی سوپرآلیاژ مورد تحقیق در بزرگنمایی‌های مختلف: الف) ۱۰۰X، ب) ۵۰۰X، پ) ۲kX، ت) ۱۰۰kX و ث) آنالیز EDS از نقطه ۱.

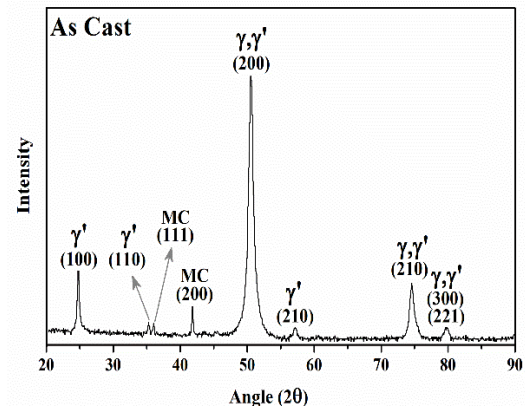
عناصر در این دو منطقه است [۳۷]. این موضوع به جدایش عناصر در حین ریخته‌گری غیرتعدالی آلیاژ مرتبط است. نتیجه XRD از آلیاژ ریختگی در شکل (۳) نمایش داده شده است. در این آنالیز، دو فاز زمینه (۷) و گاماپرایم (۷')

می‌شود. با توجه به اینکه تمام تصاویر با روش الکترون برگشتی^۱ گرفته شده است، بنابراین می‌توان گفت که تفاوت رنگ مذکور ناشی از تفاوت در غلظت شیمیایی

^۱ Back Scatter Electron (BSE)



شکل ۴- آنالیز حرارتی DSC از آلیاژ ریخته‌گی و مشتق اول قسمتی از آنالیز در داخل چهارگوش.



شکل ۳- الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) از آلیاژ ریخته‌گی.

۱۰]. از این رو به نظر می‌رسد دمای انحلال فاز γ' در تحقیق حاضر (1084°C) به اثر افزودن تماماً عناصر Ti و Ni مرتبط باشد. چنین روندی نیز با افزودن عناصر آلیاژی نیکل و تیتانیوم گزارش شده است [۹، ۱۸، ۳۶]. همچنین یک تغییر شیب کوچک در بین بازه انجمادی مشاهده شد، که در مشتق اول آنالیز DSC به صورت یک پیک واضح در شکل (۴) آشکار شده است. این تغییر که در دمای 1396°C رخ داده است به انحلال فاز کاربید MC مرتبط است [۳۹، ۴۳، ۴۴]. در واقع با توجه به دمای انحلال کاربید و دمای آغاز ذوب شدن آلیاژ می‌توان گفت که کاربیدهای MC در آخرین مراحل انجماد تشکیل شده‌اند. این موضوع با مرفولوژی کاربیدها و محل قرارگیری آن‌ها در بین بازوهای دندریتی همخوانی دارد (شکل ۲).

با توجه به ریزساختارهای ریخته‌گی، نتایج آزمایش‌های XRD و DSC می‌توان بیان کرد که تنها فازهای حاضر در زمینه سوپرآلیاژ ریخته‌گی مشتمل بر کاربید MC و فاز γ' است. عدم حضور ساختار یوتکتیکی γ/γ' و فازهای مضر TCP از جمله نکات مهمی است که در آلیاژ ریخته‌گی اتفاق افتاده است. لازم به ذکر است که در سوپرآلیاژهای پایه نیکل وجود این نوع فازها و ساختارها، کاربرد آلیاژ را محدود و خواص نهایی را کاهش می‌دهد [۴۴، ۴۵]. علاوه بر این حذف آن‌ها عملاً بسیار مشکل بوده و با پیچیدگی‌های زیادی همراه است [۴۶].

۳-۳- نتایج شبیه‌سازی فازها با نرم‌افزار JMatPro

با استفاده از نرم‌افزار ترمودینامیکی JMatPro، فازهای حاضر در آلیاژ مورد تحقیق محاسبه و مشخص شدند. در شکل (۵)، فازهای تعادلی موجود در سوپر آلیاژ مورد

نشان داده شده است. دو فاز مذکور در بعضی از صفحات و زوایای یکسان، به صورت هم‌زمان از خود پراش نشان داده‌اند که حاکی از نزدیک بودن پارامتر شبکه دو فاز مذکور است. همچنین شکل (۳)، حضور فاز کاربیدی با فرمول کلی MC را در آلیاژ نشان می‌دهد. با توجه به حضور کاربیدهای غنی از تیتانیوم و تنگستن در ریزساختار ریخته‌گی آلیاژ (شکل ۲)، به نظر می‌رسد که کاربیدهای حاضر در آلیاژ ریخته‌گی از جنس MC باشند. گزارش شده است [۳۸-۴۰] که کاربیدهای MC در زمینه سوپرآلیاژهای ریخته‌گی تشکیل شده است.

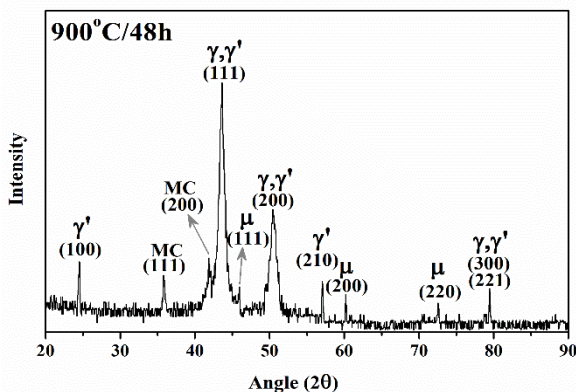
نتیجه آنالیز حرارتی DSC در سیکل گرمایش، برای آلیاژ ریخته‌گی در شکل (۴) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، یک پیک بزرگ در بین دماهای 1366°C الی 1465°C مشاهده می‌شود که به ذوب شدن نمونه مرتبط است. لازم به ذکر است که دو دمای یاد شده به ترتیب به دماهای آغاز و اتمام ذوب شدن آلیاژ مورد تحقیق متعلق است. به عبارت دیگر بازه دمایی ذوب شدن آلیاژ حدود 100°C است. بازه انجماد در سوپرآلیاژهای Co-Al-W حاوی سه عنصر آلیاژی کمتر از 30°C و در سیستم‌های چهار عنصری به ندرت به بیش از 50°C گزارش شده است [۹، ۱۰، ۳۵، ۴۱]. به نظر می‌رسد اختلاف دمای آغاز و اتمام ذوب شدن در آلیاژ مورد تحقیق به حضور تعداد بالاتر عناصر آلیاژی (۶ عنصر آلیاژی) و همچنین میزان بالای درصد عناصر آلیاژی (۴۰/۸ at) در آن مرتبط باشد.

در منحنی DSC یک پیک گرمازا در دمای 1084°C مشاهده می‌شود که به انحلال فاز گاماپرایم مرتبط است [۴۲]. از طرفی در سوپرآلیاژهای سه‌تایی Co-Al-W، دمای انحلال فاز گاماپرایم عموماً زیر 1000°C قرار دارد [۹،

تجهیزات دقیق‌تری جهت مشاهده و آنالیز دارد. در مورد فاز μ ، طبق نمودار شکل (۵)، این فاز به صورت تعادلی و در دمای 1237°C از فاز γ تشکیل می‌شود. اما همان‌طور که در قسمت ۲-۳ نشان داده شد اثری از این فاز در آلیاژ ریختگی وجود ندارد. بررسی عدم تشکیل فاز μ در قسمت بعدی شرح داده خواهد شد.

۳-۴- بررسی تشکیل فاز μ

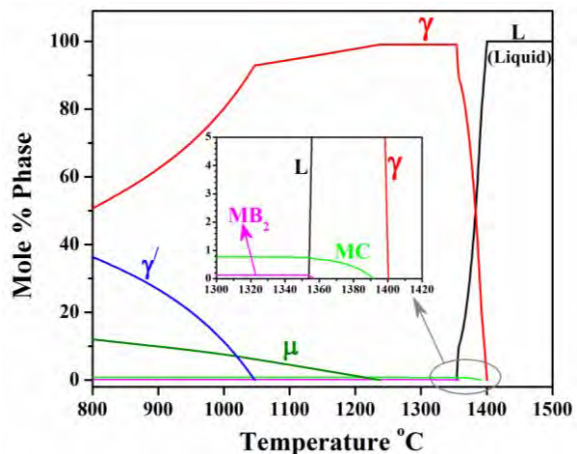
برای بررسی تشکیل فاز μ ، عملیات حرارتی در دمای 900°C و زمان ۴۸ ساعت انجام شد و پس از اتمام عملیات حرارتی، نمونه به سرعت در آب سرد شد. دمای مذکور، پایین‌تر از دمای تشکیل فاز μ (دمای 1273°C طبق شکل (۵) انتخاب شد، همچنین زمان نسبتاً طولانی (۴۸ ساعت) جهت تامین شرایط تعادلی انتخاب شد. در شکل (۶) آنالیز XRD از آلیاژ عملیات حرارتی شده آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود علاوه بر فاز γ' و کاربید MC، فاز μ نیز در زمینه γ ایجاد شده است. بنابراین با حصول شرایط تعادلی (یا نزدیک به تعادل)، فاز μ تشکیل شده است. لازم به ذکر است که در شرایط انجماد آلیاژ ریختگی، که خارج از شرایط تعادلی بوده است، تشکیل فاز μ که نیاز به زمان کافی داشته است به تاخیر افتاده و در آلیاژ ریختگی مشاهده نشده است.



شکل ۶- الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) از نمونه عملیات حرارتی شده.

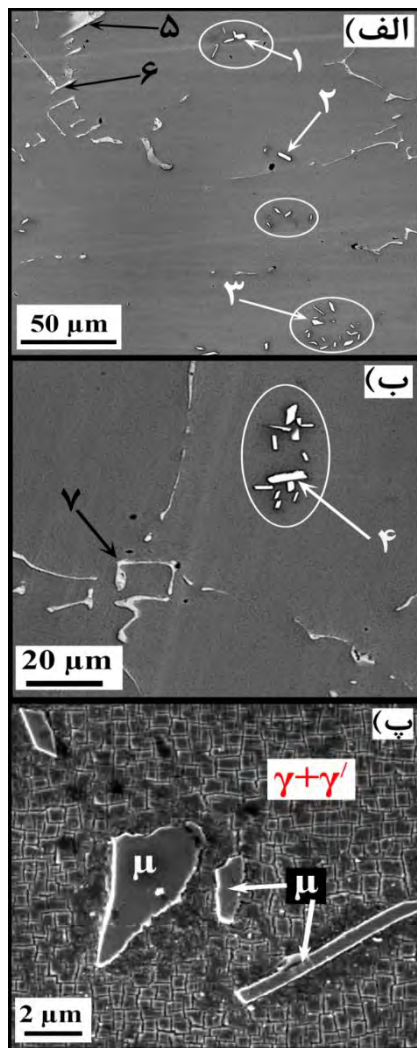
ریزساختار نمونه عملیات حرارتی شده که توسط SEM تهیه شد، در شکل (۷) آورده شده است. با دقت در تصاویر شکل (۷-الف) و (۷-ب)، دو نوع فاز سفید رنگ مشاهده می‌شود. یک سری از فازهای مذکور به صورت متجمع در قسمت‌هایی از زمینه وجود دارند (رسوبات نوع ۱). در

تحقیق بر اساس درصد مولی و در بین دماهای 800°C الی 1500°C نشان داده شده است. نتایج حاصل از شبیه‌سازی، فازهای مذاب (L)، γ' ، γ ، MC، MB_2 و μ را در آلیاژ مورد تحقیق نشان داده است. همان‌طور که از شکل (۵) مشاهده می‌شود، کسر فاز مذاب اولیه بعد از آغاز انجماد به صورت پیوسته کاهش یافته و به صورت معکوس فاز جامد اولیه (γ')، تا حدود ۱۰۰ درصد افزایش پیدا کرده است. همان‌طور که در قسمت چهارگوش شکل (۵) مشاهده می‌شود، کاربید MC و فاز MB_2 که در بازه دمایی انجماد تشکیل شده‌اند. با دقت در نتایج ارایه شده در شکل (۵) مشخص می‌شود که دو فاز γ' و μ بعد از تکمیل انجماد و از فاز زمینه آلیاژ رسوب کرده‌اند. بدیهی است که اطلاعات بدست آمده از این نرم افزار بر مبنای داده‌های ترمودینامیکی بوده و شرایط تعادلی را نشان می‌دهد.



شکل ۵- تغییرات فازهای تعادلی آلیاژ مورد تحقیق با استفاده از نرم‌افزار JMatPro و در محدوده دمایی 800°C الی 1500°C و قسمتی از آن در دماهای بالا در میانه شکل.

از منحنی ارایه شده در شکل (۵)، دماهای خط مایع-جامد 1354°C و همچنین دماهای تشکیل کاربید- 1392°C و فاز گاماپرایم- 1047°C استخراج شد. این دماها با اطلاعات بدست آمده از آنالیز حرارتی DSC به ترتیب اختلافی برابر با ۰/۴، ۰/۹، ۰/۳ و ۳/۴ درصد دارند. در واقع نرم‌افزار علاوه بر پیش بینی حضور فازهای مذکور (L، γ' ، γ و MC) توانست دماهای تشکیل آن‌ها را به صورت مطلوبی محاسبه کند. البته طبق شکل (۵)، فاز MB_2 و فاز μ نیز باید در آلیاژ مورد تحقیق حضور داشته باشند، هر چند این دو فاز در آلیاژ ریختگی مشاهده نشدند. احتمالاً فاز MB_2 به علت حجم مولی کم نیاز به



شکل ۷- ریزساختار آلیاژ مورد تحقیق پس از عملیات حرارتی در بزرگنمایی مختلف: الف) ۱kX، ب) ۱/۵kX، پ) ۱۵kX.

صورتی که رسوبات دیگر به صورت درشت، نامنظم، کشیده و پراکنده‌اند (رسوبات نوع ۲). از فازهای موجود آنالیز EDS گرفته شد و نتایج آن در جدول (۲) ارائه شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در نقاط ۱، ۲، ۳ و ۴ (رسوبات نوع ۱) مقادیر بالایی از عناصر W و Co حضور دارند، به نحوی که نسبت W/Co در آن‌ها در بازه ۰/۹۵ الی ۱/۳۷ است. آنالیز از رسوبات نوع ۲ نشان داد که آن‌ها غنی از عناصر کربن، تیتانیوم و تنگستن هستند، هر چند که میزان کمی عنصر کربن در آنالیز EDS قابل استناد نبوده و در نتایج نیامده است.

با توجه به آنالیزهای EDS از رسوبات نوع ۲ که نشان‌دهنده حضور بالای عناصر Ti و W است، و همچنین آنالیز XRD ارائه شده در شکل (۶)، به نظر می‌رسد که رسوبات نوع ۲ از جنس کاربید MC (غنی از تنگستن و تیتانیوم) هستند. قابل توجه است که نوع، شکل و ترکیب کاربید در شرایط ریختگی (شکل ۲) و شرایط عملیات حرارتی، تغییر قابل توجهی نداشته است. به بیان دیگر، این نوع کاربیدها که محصول انجماد آلیاژ هستند، به صورت پایدار در ریزساختار باقی‌ماندند. عدم تجزیه کاربید MC و یا عدم تبدیل شدن آن به انواع کاربیدهای دیگر، نیاز به تحقیق بیشتر دارد. اما همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، نتایج نرم‌افزار فاز کاربیدی MC را به صورت پایدار و بدون هیچ تجزیه‌ای نشان داده است.

جدول ۲- آنالیز EDS از نقاط مشخص شده در تصاویر شکل (۷-ب) بر حسب درصد اتمی

رسوبات	نقطه آنالیز	Co	W	Ti	Al	Ni	W/Co
نوع ۱	۱	۳۶/۹۰	۵۰/۴۴	۳/۷۵	۸/۹۰	-	۱/۳۷
	۲	۴۶/۱۱	۴۳/۷۴	۴/۲۲	۵/۹۳	-	۰/۹۵
	۳	۴۰/۴۷	۴۶/۶۴	۴/۳۷	۸/۵۲	-	۱/۱۵
	۴	۳۸/۶۱	۴۹/۶۸	۳/۷۳	۷/۹۸	-	۱/۲۹
نوع ۲	۵	۴/۵۶	۳۳/۰۳	۵۵/۰۹	۵/۶۷	۱/۶۲	-
	۶	۲/۶۸	۳۰/۴۵	۶۰/۵۹	۵/۳۱	۰/۹۵	-
	۷	۴/۷۲	۳۳/۲۱	۵۴/۶۱	۵/۸۲	۱/۶۳	-

پایین تشکیل می‌شود. به نظر می‌رسد که در تحقیق حاضر، سرعت سرمایش قطعه پس از تکمیل انجماد بیشتر از حداقل سرعت لازم برای تشکیل فاز μ بوده است. از سوی دیگر باید توجه داشت که ساختار فاز μ رمبوه‌درال است [۴۷]، از این رو جوانه‌زنی این فاز از زمینه آلیاژ (با ساختار FCC)، نیاز به انرژی زیادی داشته و به کندی صورت می‌گیرد [۴۸]. از این رو، عدم تشکیل این فاز در آلیاژ ریختگی به علت زمان سرد شدن کوتاه قطعه تا دمای محیط پس از اتمام انجماد مرتبط است. در نتیجه در آلیاژ ریختگی اثری از این فاز مشاهده نشد.

منحنی TTT آلیاژ، طبق نرم‌افزار JMatPro بدست آمد و در شرایط تشکیل ۱، ۵ و ۱۰ درصد حجمی از فاز μ در شکل (۸-ب) آورده شد. همچنین شرایط عملیات حرارتی در این تحقیق (دمای 900°C و زمان ۴۸ ساعت) در شکل با علامت * آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نتایج نرم‌افزار نشان می‌دهد که در دمای 900°C و زمان نسبتاً طولانی، فاز μ در ریزساختار آلیاژ تشکیل شده که با نتایج تجربی بدست آمده مطابقت دارد.

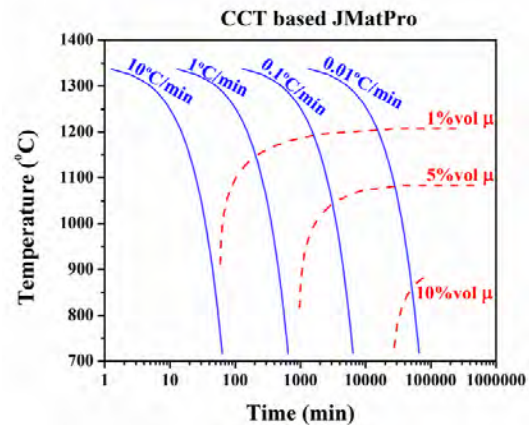
۴- نتیجه‌گیری

۱- نتایج تجربی در آلیاژ ریختگی مورد تحقیق نشان داده است که در زمینه آلیاژ (فاز γ)، تنها کاربرد MC (غنی از تیتانیوم و تنگستن) و فاز استحکام بخش γ' وجود دارد.

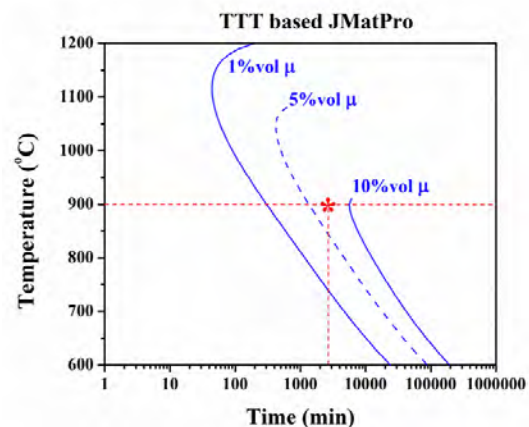
۲- با نرم‌افزار JMatPro، فازهای موجود در سوپرآلیاژ مورد تحقیق و دماهای تشکیل آن‌ها پیش‌بینی شده و با نتایج بدست آمده از آزمایش‌های انجام شده بر آلیاژ ریختگی مطابقت داده شد. مقایسه نتایج نشان داد که نرم‌افزار به خوبی توانسته است فازهای آلیاژ ریختگی را پیش‌بینی کند.

۳- نتایج نرم‌افزار نشان داد که علاوه بر فاز کاربیدی و فاز گاماپرایم، فاز μ نیز که از نظر ترمودینامیکی پایدار است و باید در زمینه آلیاژ وجود داشته باشد. با استفاده از داده‌های نرم‌افزار، عملیات حرارتی در شرایط تشکیل این فاز بر آلیاژ اعمال شد و با استفاده از روش‌های تجربی فاز غنی از تنگستن μ شناسایی شد.

۴- نتایج تحقیق نشان داد که می‌توان به طور مطلوبی از نرم‌افزار JMatPro جهت پیش‌بینی فازها در سوپرآلیاژهای Co-Al-W بهره برد.



الف



ب

شکل ۸- نتایج بدست آمده از نرم‌افزار JMatPro برای:

الف) منحنی CCT آلیاژ از دمای 1360°C و (ب) منحنی TTT آلیاژ به همراه شرایط عملیات حرارتی.

با توجه به نتایج آنالیزهای XRD و EDS از نمونه عملیات حرارتی شده، به نظر می‌رسد که رسوبات نوع ۱ از جنس فاز μ باشند. نتایج تحقیقات [۴] نشان داده است که در سیستم سه‌تایی Co-Al-W، فازهای $\text{DO}_{19}\text{-Co}_3\text{W}$ و Co_7W_6 در دمای 900°C پایدار هستند. همچنین سوپرآلیاژهای Co-Al-W و در مقادیر بالای عناصر دیرگداز مانند V، Ta، Nb و Ti، نیز حضور رسوبات غنی از تنگستن DO_{19} و μ در ریزساختار گزارش شده است [۴۷]. همچنین در شکل (۷-پ)، در کنار رسوب μ ، حجم بالایی از رسوبات مکعبی γ' نمایش داده شده که ناشی از عملیات حرارتی است.

با استفاده از نرم‌افزار JMatPro، منحنی‌های CCT آلیاژ از دمای 1360°C (پایین‌تر از دمای سالیدوس آلیاژ) رسم شد و در شکل (۸-الف) ارائه شد. همان‌طور که در منحنی CCT مشاهده می‌شود، فاز μ در حین سرعت‌های سرمایش

مراجع

- [16] Kobayashi S., Tsukamoto Y., Takasugi T., Phase equilibria in the Co-rich Co-Al-W-Ti quaternary system, *Intermetallics*, 2011, 19(12)1908-1912.
- [17] Shinagawa K., Omori T., Sato J., Oikawa K., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K., Phase equilibria and microstructure on γ' phase in Co-Ni-Al-W system, *Materials Transactions*, 2008, 49(6)1474-1479.
- [18] Yan H.-Y., Vorontsov V., Dye D., Alloying effects in polycrystalline γ' strengthened Co-Al-W base alloys, *Intermetallics*, 2014, 48, 44-53.
- [19] Lopez-Galilea I., Zenk C., Neumeier S., Huth S., Theisen W., Göken M., The thermal stability of intermetallic compounds in an as-cast SX Co-base superalloy, *Advanced Engineering Materials*, 2015, 17(6)741-747.
- [20] Koßmann J., Zenk C. H., Lopez-Galilea I., Neumeier S., Kostka A., Huth S., Theisen W., Göken M., Drautz R., Hammerschmidt T., Microsegregation and precipitates of an as-cast Co-based superalloy-microstructural characterization and phase stability modelling, *Journal of Materials Science*, 2015, 50(19)6329-6338.
- [21] Shi L., Yu J., Cui C., Sun X., Temperature dependence of deformation behavior in a Co-Al-W-base single crystal superalloy, *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 620, 36-43.
- [22] Zhao J.-C., Henry M. F., The thermodynamic prediction of phase stability in multicomponent superalloys, *Journal of Metals*, 2002, 54(1)37-41.
- [23] Dupin N., Sundman B., A thermodynamic database for Ni-base superalloys, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 2001, 30(3)184-192.
- [24] Masoumi F., Jahazi M., Shahriari D., Cormier J., Coarsening and dissolution of γ' precipitates during solution treatment of AD730™ Ni-based superalloy: Mechanisms and kinetics models, *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 658, 981-995.
- [25] Saunders N., Guo U., Li X., Miodownik A., Schillé J.-P., Using JMatPro to model materials properties and behavior, *JOM*, 2003, 55(12)60-65.
- [26] Zschau H. E., Masset P., Schütze M., Oxidation protection of Ni-base superalloys by halogen treatment, *Materials and Corrosion*, 2011, 62(7)687-694.
- [27] Wang B., Zhang F., Chen S., Kou S., Computational simulation of diffusion process in multicomponent and multiphase systems in diffusion bonding, *Science and Technology of Welding and Joining*, 2013, 18(6)451-457.
- [28] Cornish L., Süß R., Watson A., Prins S., Building a thermodynamic database for platinum-based superalloys: part I, *Platinum Metals Review*, 2007, 51(3)104-115.
- [1] Reed R. C., *The superalloys: Fundamentals and applications*, Cambridge University Press, 2008.
- [2] Donachie M. J., Donachie S. J., *Superalloys: A technical guide*, ASM International, 2002.
- [3] Geddes B., Leon H., Huang X., *Superalloys: alloying and performance*, ASM International, 2010.
- [4] Sato J., Omori T., Oikawa K., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K., *Cobalt-base high-temperature alloys*, Science, 2006, 312(5770)90-91.
- [5] Titus M. S., Suzuki A., Pollock T. M., Creep and directional coarsening in single crystals of new γ - γ' cobalt-base alloys, *Scripta Materialia*, 2012, 66(8)574-577.
- [6] Tanaka K., Ooshima M., Tsuno N., Sato A., Inui H., Creep deformation of single crystals of new Co-Al-W-based alloys with FCC/L12 two-phase microstructures, *Philosophical Magazine*, 2012, 92(32)4011-4027.
- [7] Xue F., Zenk C., Freund L., Hoelzel M., Neumeier S., Göken M., Double minimum creep in the rafting regime of a single-crystal Co-base superalloy, *Scripta Materialia*, 2018, 142, 129-132.
- [8] Neumeier S., Freund L., Göken M., Novel wrought γ/γ' cobalt base superalloys with high strength and improved oxidation resistance, *Scripta Materialia*, 2015, 109, 104-107.
- [9] Bauer A., Neumeier S., Pyczak F., Singer R., Göken M., Creep properties of different γ' -strengthened Co-base superalloys, *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 550, 333-341.
- [10] Suzuki A., Pollock T. M., High-temperature strength and deformation of γ/γ' two-phase Co-Al-W-base alloys, *Acta Materialia*, 2008, 56(6)1288-1297.
- [11] Xue F., Zhou H., Chen X., Shi Q., Chang H., Wang M., Ding X., Feng Q., Creep behavior of a novel Co-Al-W-base single crystal alloy containing Ta and Ti at 982 °C, *MATEC Web of Conferences*, 2014.
- [12] Kobayashi S., Tsukamoto Y., Takasugi T., Chinen H., Omori T., Ishida K., Zaefferer S., Determination of phase equilibria in the Co-rich Co-Al-W ternary system with a diffusion-couple technique, *Intermetallics*, 2009, 17(12)1085-1089.
- [13] Lass E. A., Williams M. E., Campbell C. E., Moon K.-W., Kattner U. R., γ' phase stability and phase equilibrium in ternary Co-Al-W at 900° C, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2014, 35(6)711-723.
- [14] Tsukamoto Y., Kobayashi S., Takasugi T., The stability of γ' -Co₃ (Al, W) phase in Co-Al-W ternary system, *Materials Science Forum*, 2010, 654, 448-451.
- [15] Yan H.-Y., Coakley J., Vorontsov V. A., Jones N. G., Stone H. J., Dye D., Alloying and the micromechanics of Co-Al-W-X quaternary alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 613, 201-208.

- superalloys, *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 705, 122-132.
- [43] Sponseller D., Differential thermal analysis of nickel-base superalloys, *Superalloys*, 1996, 1996, 259-70.
- [44] Jahangiri M., Boutorabi S., Arabi H., Study on incipient melting in cast Ni base IN939 superalloy during solution annealing and its effect on hot workability, *Materials Science and Technology*, 2012, 28(12)1402-1413.
- [45] Long F., Yoo Y., Jo C., Seo S., Song Y., Jin T., Hu Z., Formation of η and σ phase in three polycrystalline superalloys and their impact on tensile properties, *Materials Science and Engineering: A*, 2009, 527(1)361-369.
- [46] Hegde S., Kearsey R., Beddoes J., Designing homogenization-solution heat treatments for single crystal superalloys, *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527(21)5528-5538.
- [47] Xue F., Wang M., Feng Q., Alloying Effects on Heat-Treated Microstructure in Co-Al-W-Base Superalloys at 1300° C and 900° C, *Superalloys*, 2012, 813-821.
- [48] Pelton A. D., Müller-Krumbhaar H., Kurz W., Brener E., Murch G. E., Binder K., Wagner R., Kampmann R., Voorhees P. W., Fratzl P., *Phase Transformations in Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
- [29] Watson A., Süß R., Cornish L., Building a thermodynamic database for platinum-based superalloys: Part II, *Platinum Metals Review*, 2007, 51(4)189-198.
- [30] Zhu J., Titus M., Pollock T., Experimental investigation and thermodynamic modeling of the co-rich region in the Co-Al-Ni-W quaternary system, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2014, 35(5)595-611.
- [31] Cullity B., *Elements of XRD*, Prentice Hall, Ohio, 1978.
- [32] Shinagawa K., Omori T., Oikawa K., Kainuma R., Ishida K., Ductility enhancement by boron addition in Co-Al-W high-temperature alloys, *Scripta Materialia*, 2009, 61(6)612-615.
- [33] Sims C. T., Stoloff N.S., Hagel W. C., *Superalloys II*, 1987.
- [34] Zhou Y., Volek A., Effect of carbon additions on hot tearing of a second generation nickel-base superalloy, *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 479(1)324-332.
- [35] Tsunekane M., Suzuki A., Pollock T. M., Single-crystal solidification of new Co-Al-W-base alloys, *Intermetallics*, 2011, 19(5)636-643.
- [36] Shinagawa K., Omori T., Sato J., Oikawa K., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K., Phase Equilibria and Microstructure on γ' Phase in Co-Ni-Al-W System, *Materials Transactions*, 2008, 49(6)1474-1479.
- [37] Goodhew P. J., Humphreys J., Beanland R., *Electron microscopy and analysis*, CRC Press, Liverpool, 2000.
- [38] Wei C.-N., Bor H.-Y., Chang L., The effects of carbon content on the microstructure and elevated temperature tensile strength of a nickel-base superalloy, *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527(16)3741-3747.
- [39] Gong L., Chen B., Du Z., Zhang M., Liu R., Liu K., Investigation of solidification and segregation characteristics of cast Ni-Base superalloy K417G, *Journal of Materials Science & Technology*, 2018, 34(3)541-550.
- [40] Berthod P., Michon S., Aranda L., Mathieu S., Gachon J., Experimental and thermodynamic study of the microstructure evolution in cobalt-base superalloys at high temperature, *Calphad*, 2003, 27(4)353-359.
- [41] Pyczak F., Bauer A., Göken M., Lorenz U., Neumeier S., Oehring M., Paul J., Schell N., Schreyer A., Stark A., Symanzik F., The effect of tungsten content on the properties of L1 2-hardened Co-Al-W alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 632, 110-115.
- [42] Bocchini P. J., Sudbrack C. K., Noebe R. D., Dunand D. C., Seidman D. N., Effects of titanium substitutions for aluminum and tungsten in Co-10Ni-9Al-9W (at%)

