

## تأثیر نرخ سرمایش بر رسوب گذاری $\gamma'$ در آلیاژ Ni-11.6at.%Al

احد صمدی\*، امیر عبدالله زاده\*\*، سید حسین رضوی\* و حمید اسدی\*\*

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند

بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۸۷/۹/۲۵ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۸۹/۱/۱۱)

چکیده -  
Ni-11.6 at.%Al  
°C<sup>-1</sup>  
واژگان کلیدی: Ni-Al

(XRD) X  
(DSC)  
°C<sup>-1</sup>

Ni-Al  
TEM FEG-SEM  
 $\gamma'$   
 $\gamma'$   
 $\gamma'$   
 $\gamma'$

## The effect of cooling rate on the precipitation of $\gamma'$ in Ni-11.6 at.%Al alloy

A. Samadi, A. Abdollah-zadeh, S.H. Razavi and H. Assadi

Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology

Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

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

**Abstract:** The initial stages of the  $\gamma'$  precipitation in a dilute Ni-Al binary alloy, Ni-11.6 at.%Al, were studied using differential

\*\* - استاد

\* - استادیار

scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), electron diffraction and electron microscopy (FEG-SEM and TEM) techniques. Three samples were similarly solution treated and then cooled to room temperature under different cooling rates, 170 °C s<sup>-1</sup>, 25 and 0.03 °C s<sup>-1</sup>. The results indicate a clearly homogenous  $\gamma'$  nucleation during rapid quenching which takes place via simultaneous ordering and phase separation. However, by decreasing the cooling rate to 25 °C s<sup>-1</sup> the nucleation mechanism changes to heterogeneous on the preferred nucleation sites. The capability of the mentioned empirical techniques for studying the initial stages of the  $\gamma'$  is another subject which is studied in this article.

**Keywords:** Ni-Al alloys,  $\gamma'$  precipitation, cooling rate, homogenous nucleation, heterogeneous nucleation, FEG-SEM, DSC.

## ۱- مقدمه

رسوب گذاری  $\gamma'$  یکی از مکانیزمهای اصلی استحکام بخشی دمای بالا در سوپرآلیاژهای پایه نیکل محسوب می شود. سینتیک رشد<sup>۱</sup> رسوبات  $\gamma'$  در سوپرآلیاژهای پایه نیکل و آلیاژهای Ni-Al به طور گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته است [۱-۵]، اما به خود واکنش تجزیه محلول جامد فوق اشباع و یا سینتیک رسوب گذاری  $\gamma'$  در حین سرمایش پیوسته از دمای انحلال کمتر توجه شده است. بدون شک یکی از مهمترین دلایل آن این است که فقط تعداد محدودی از روشهای آزمایشگاهی توانایی تشخیص و ثبت مراحل اولیه رسوب گذاری را دارند [۶].

مباحث نظری در خصوص رسوب گذاری  $\gamma'$  در سوپر آلیاژهای پایه نیکل در آلیاژهای مدل Ni-Al انجام می گیرند و از نتایج آنها برای بهبود کیفی عملیات حرارتی و یا آلیاژسازی سوپرآلیاژهای صنعتی استفاده می شود. در این سیستم، اغلب ثبت اتفاقات حین جوانه زنی<sup>۲</sup> به خصوص در میزان فوق اشباع بالای محلول جامد زمینه خیلی مشکل است [۷] زیرا عدم انطباق<sup>۳</sup> شبکه بین  $\gamma$  و  $\gamma'$  در مراحل اولیه رسوب گذاری، ناچیز (کمتر از ۰٫۰۵ درصد) است و این امر باعث جوانه زنی آسان و هم سیمای<sup>۴</sup>  $\gamma'$  با انرژی فصل مشترک پایین ( $0.05-0.01 \text{ Jm}^{-2}$ ) می شود [۸]. از این رو اغلب جلوگیری از تجزیه محلول جامد با میزان فوق اشباعی بالا، حتی تحت سرمایش خیلی سریع از دمای انحلال هم مشکل است [۹] و همین موضوع در بعضی موارد، باعث اختلاف نظر در خصوص مکانیزمهای رسوب گذاری  $\gamma'$  در آلیاژهای Ni-Al شده است [۱۰-۱۶] که به نظر می رسد یکی از علت های اصلی آن، ناتوانایی روشهای مختلف آزمایش و تحلیل مورد استفاده برای تشخیص و

شناسایی مراحل اولیه رسوب گذاری باشد.

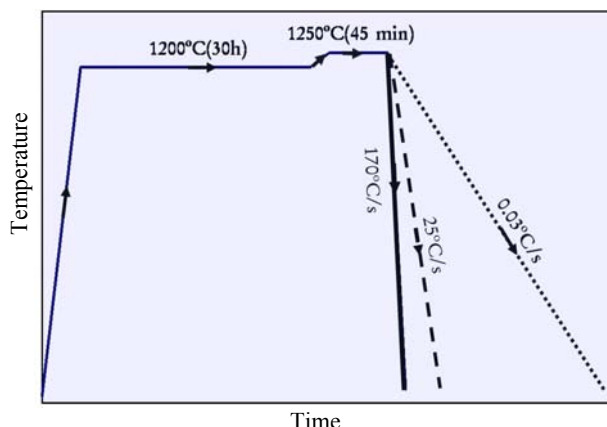
اغلب برای بررسی و ثبت مراحل اولیه رسوب گذاری، روشهای اندازه گیری مبتنی بر تغییرات خواص فیزیکی مورد استفاده قرار گرفته اند [۱۷-۲۱]. اما یکی از معایب روشهای اندازه گیری تغییرات خواص آن است که بر خلاف روشهای مشاهده میکروسکوپی، هیچ گونه اطلاعاتی در خصوص اندازه، مورفولوژی و توزیع رسوبات تشکیل شده در ریزساختار ارائه نمی دهند. مهمترین عیب روشهای میکروسکوپی (البته به استثنای میکروسکوپیهای مجهز به محفظه داغ<sup>۵</sup>) نیز آن است که استحاله های دمای بالا را پس از یک مرحله سرمایش نشان می دهند و غالباً تغییرات احتمالی ایجاد شده در ریزساختار نمونه ها در حین سرمایش بعد از رسوب گذاری ایزوترمال قابل تمایز نیست.

مرور مطالب فوق به خوبی نشان می دهد که انرژی اکتیواسیون برای شروع رسوب گذاری  $\gamma'$  در سیستم دو جزئی Ni-Al بسیار پایین است. ولی در مورد شروع یا عدم شروع رسوب گذاری  $\gamma'$  در حین سرمایش پیوسته از دمای انحلال و قبل از پیرسازی ایزو ترمال تحقیقات سیستماتیکی انجام نگرفته است. لذا برای مطالعه مراحل اولیه رسوب گذاری  $\gamma'$  لازم است که رسوب گذاری آن در حین سرمایش از دمای انحلال و قبل از پیرسازی بعدی بررسی شود. برای این منظور، لازم است که اولاً: یک آلیاژ رقیق از آلومینیم در سیستم دو جزئی Ni-Al انتخاب شود تا پتانسیل رسوب گذاری پایین آن، اجازه رسوب گذاری کامل را در حین سرمایش پیوسته قبل از پیرسازی ندهد و ثانیاً: از روشهای تجربی مناسبی استفاده شود که توان ثبت مراحل اولیه رسوب گذاری  $\gamma'$  را داشته باشند. این دو مورد، در تحقیقات دیگران کمتر مورد توجه قرار گرفته و غالباً با استناد به

چند نقطه پراکنده مورد تحلیل طیف سنجی نشری<sup>۶</sup> (کوانتومتری) قرار گرفت. علاوه بر آن، تک تک نمونه‌های ریزساختاری مورد مطالعه تحت تحلیل طیف‌سنجی توزیع انرژی<sup>۷</sup> (EDS) قرار گرفتند. نتایج به دست آمده، با تقریب بسیار خوبی ترکیب وزنی اولیه Ni-11.6 at%Al را برای آلیاژ ریخته شده تأیید می‌کنند.

## ۲-۲- عملیات حرارتی

نمونه‌های عملیات حرارتی با ابعاد  $10 \times 5 \times 3$  میلی‌متر از دیسک ریختگی بریده شده و داخل کپسولهای کوارتز خلأ شده<sup>۸</sup> قرار داده شدند. نمونه‌ها در یک کوره مقاومتی آزمایشگاهی و مطابق با سیکل نشان داده شده در شکل (۱) تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. همان‌گونه که در شکل (۱) مشاهده می‌شود سیکل عملیات حرارتی نمونه‌ها شامل ۳۰ ساعت همگن‌سازی در  $1200^\circ\text{C}$  و سپس عملیات انحلالی در  $1250^\circ\text{C}$  به مدت ۴۵ دقیقه است. نمونه‌ها بلافاصله در محیطهای مختلف شامل مخلوط آب یخ<sup>۹</sup> و نمک، هوا و کوره به ترتیب با میانگین نرخ سرمایش  $170^\circ\text{C/s}$ ،  $25^\circ\text{C/s}$  و  $0.03^\circ\text{C/s}$  سرد شدند. نمونه سرد شده در کوره، پس از خاموش کردن کوره در داخل کپسول کوارتز و به آرامی تا دمای محیط سرد شد اما دو نمونه دیگر پس از شکستن کپسول محافظ آنها، یکی در هوا و دیگری در آب یخ سرد شدند. برای اندازه‌گیری نرخ سرمایش نمونه‌ها، سوراخی به قطر ۱ میلی‌متر در عمق نمونه‌ای با همان ابعاد ولی بدون محافظ کوارتز ایجاد شده و نوک ترموکوپل ۱ میلی‌متری نوع K متصل به یک نشانگر دیجیتالی در آن قرار داده شد. این وضعیت امکان انتقال سریع و راحت نمونه را با خود سیم ترموکوپل به داخل محیط سرد کننده مورد نظر و اندازه‌گیری دقیقتر نرخ سرمایش فراهم می‌کرد. با ثبت زمان سرمایش نمونه‌ها تا دمای محیط با استفاده از یک کرنومتر، نرخ سرمایش متوسط نمونه‌ها به دست آمد. علاوه بر آنها، یک نمونه سرد شده با نرخ سرمایش  $170^\circ\text{C/s}$  نیز تحت آزمایش گرماسنجی<sup>۱۰</sup> (DSC) با نرخ سرمایش  $10^\circ\text{C/min}$  ( $1^\circ\text{C/s}$ ) قرار گرفت.



شکل ۱- سیکلهای عملیات حرارتی اعمال شده روی نمونه‌ها.

تشکیل سریع رسوبات<sup>۷</sup> و بدون انجام مطالعات سیستماتیک، در مورد مراحل اولیه رسوب گذاری آن، اظهار نظر شده است. بر این اساس، در این تحقیق، با انتخاب یک آلیاژ کم آلومینیم از سیستم دو جزئی Ni-Al سعی شده است که مراحل اولیه رسوب گذاری<sup>۷</sup>، قبل از اینکه به مرحله رشد و درشت شدن برسند مورد مطالعه قرار گیرند و ضمن آن توانایی تعدادی از روشهای تجربی برای مطالعه مراحل اولیه رسوب گذاری مورد بررسی و ارزیابی قرار گیرد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- آلیاژسازی

از نیکل و آلومینیم فلزی خالص با خلوص بیش از ۹۹٫۹۸ درصد برای ساخت آلیاژ Ni-11.6 at.%Al (Ni-5.7wt.%Al) استفاده شد. عملیات ذوب و انجماد آلیاژ در یک کوره قوسی تحت حفاظت گاز آرگن و با استفاده از قالب مسی دیسکی شکل آبرگرد انجام گرفت. برای اطمینان از یکنواختی ترکیب شیمیایی آلیاژ ریخته شده، عملیات ذوب و انجماد، چندین مرتبه تکرار شد. اختلاف وزن دیسک ریخته شده نسبت به شارژ اولیه کمتر از ۰٫۰۲ درصد به دست آمد و لذا ترکیب شیمیایی آلیاژ با تقریب خوبی، همان ترکیب وزنی شارژ اولیه در نظر گرفته شد. با این حال، برای اطمینان از یکنواختی ترکیب شیمیایی آلیاژ، سطوح دیسک ریخته شده پس از سنگ زنی، ساب زنی و تمیزکاری از

## ۲-۳- روشهای تحلیل نمونه‌ها

رسوب‌گذاری  $\gamma'$  در نمونه‌های عملیات حرارتی شده آلیاژ Ni-11.6 at%Al با استفاده از مشاهدات ریزساختاری با میکروسکوپیهای الکترونی روبشی مجهز به تفنگ نشر میدان<sup>۱۱</sup> (FEG-SEM) و عبوری<sup>۱۲</sup> (TEM) و روشهای پراش سنجی<sup>۱۳</sup> اشعه X (XRD) و اشعه الکترونی و DSC مورد مطالعه قرار گرفتند که در ادامه، جزئیات هریک از این روشها توضیح داده می‌شوند.

## ۲-۳-۱- تحلیل ریزساختاری

ریزساختار نمونه‌های عملیات حرارتی شده با استفاده از میکروسکوپیهای الکترونی FEG-SEM مدل JEOL 7000 و TEM مدل PHILIPS-TECNI F20 مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه‌های FEG-SEM با سنباده‌زنی و صیقل‌کاری مکانیکی آماده شدند. در مرحله صیقل‌کاری نهایی از سوسپانسیون سیلیکای کلویدی<sup>۱۴</sup> با دانه‌بندی  $0.4 \mu\text{m}$  میکرون استفاده شد. نمونه‌های صیقل‌کاری شده پس از شستشو و تمیزکاری کامل، به مدت زمان حدود  $120 \text{ min}$  در محلول شامل اسید نیتریک، اسید استیک گلاشیال<sup>۱۵</sup> و آب مقطر با نسبت ۱:۱:۲ حکاکی<sup>۱۶</sup> شده و تحت مطالعه ریزساختاری با میکروسکوپ FEG-SEM در حالت الکترون ثانویه<sup>۱۷</sup> قرار گرفتند. نمونه‌های فویل نازک TEM در محلول محتوی  $90\%$  اتانول و  $10\%$  اسید پرکلریک در دمای حدود  $20^\circ\text{C}$  و تحت ولتاژ حدود  $15 \text{ kV}$  و جریان  $75 \mu\text{A}$  میلی‌آمپر صیقل‌کاری الکتربیکی<sup>۱۸</sup> شده و با ولتاژ شتاب الکترونی  $200 \text{ kV}$  در مد میدان تاریک<sup>۱۹</sup> مورد مطالعه ریزساختاری قرار گرفتند. از نمونه‌های TEM الگوی پراش الکترونی در مد ناحیه منتخب<sup>۲۰</sup> (SAD) نیز تهیه شد و برای شناسایی انعکاسهای خیلی ضعیف نیز مدت زمان ثبت<sup>۲۱</sup> نسبتاً زیادی (حدود ۲ دقیقه) برای پراش سنجی الکترونی در نظر گرفته شد.

## ۲-۳-۲- تحلیل ساختاری با پراش اشعه X

برای پراش سنجی فاز زمینه  $\gamma$  و رسوبات  $\gamma'$  موجود در

ریزساختار نمونه‌ها در دمای محیط از دستگاه اشعه X مدل PHILIPS مجهز به پراش سنج کنترل شونده رایانه‌ای استفاده شد. سطوح مورد بررسی نمونه‌ها قبل از انجام تحلیل، با سنباده زنی و صیقل‌کاری در حد نمونه‌های متالوگرافی صاف و صیقل شدند. اشعه X تولید شده مربوط به  $K_{\alpha}$  مس بوده و تمامی اسکنها با فواصل  $0.2^\circ$  درجه و با حداقل زمان شمارش  $0.5 \text{ s}$  ثانیه در هر فاصله انجام گرفتند. دستگاه XRD مورد استفاده مجهز به نرم افزار X'Pert بود که با استفاده از آن پیکهای تداخل یافته فاز زمینه  $\gamma$  و رسوبات  $\gamma'$  با اعمال ضریب تصحیح راشینگر<sup>[۲۱]</sup> و مطابق روش به‌کار رفته توسط کامارا و همکارانش<sup>[۲۲]</sup> پس از جداسازی مورد تحلیل قرار گرفتند. به این منظور از طول موج اجزاء  $K_{\alpha 1}$  و  $K_{\alpha 2}$  اشعه X گزارش شده برای مس در منبع<sup>[۲۳]</sup> استفاده شد.

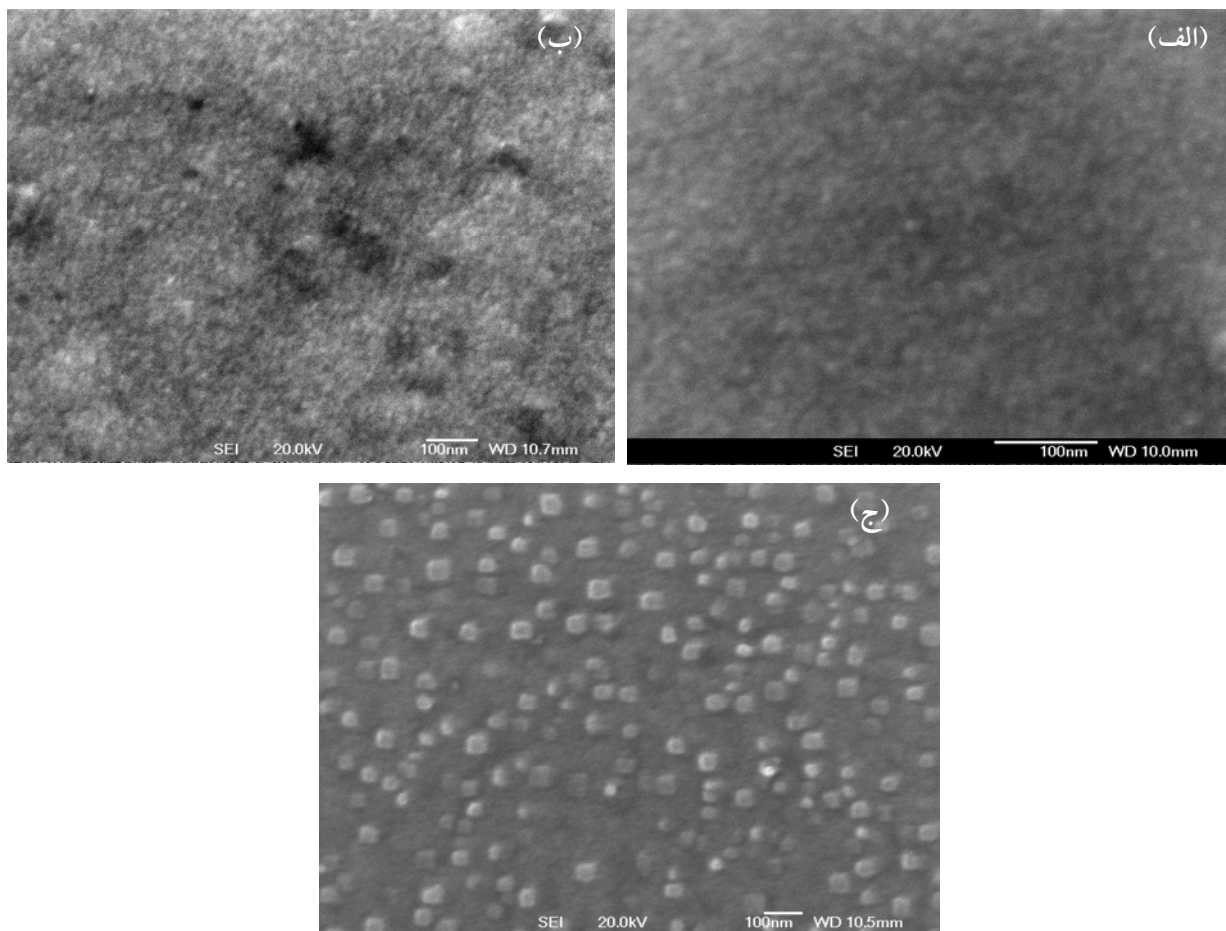
## ۲-۳-۳- تحلیل گرماسنجی

برای تعیین دمای رسوب‌گذاری  $\gamma'$  در آلیاژ Ni-11.6 at%Al همان‌گونه که قبلاً نیز ذکر شد، یکی از نمونه‌های سرد شده با نرخ سرمایش  $1^\circ\text{Cs}^{-1}$  تحت آزمایش DSC با نرخ سرمایش  $1^\circ\text{Cs}^{-1}$  قرار گرفت. به این منظور از دستگاه NETZSCH مدل 404C و بوت‌های آلومینایی استفاده شد. به خاطر انرژی بسیار پایین رسوب-گذاری  $\gamma'$  در این آلیاژها، وزن نمونه نسبت به روند معمول در این آزمایشات، بیشتر و حدود  $120 \text{ mg}$  میلی‌گرم در نظر گرفته شد تا مقدار انرژی آزاد شده در حین رسوب‌گذاری افزایش یافته و دمای رسوب‌گذاری قابل تشخیص و شناسایی باشد. در عین حال ضخامت نمونه، تا حد ممکن کمتر در نظر گرفته شد تا شیب دمایی در آن به حداقل برسد. از بوت‌های آلومینایی خالی به عنوان نمونه استاندارد استفاده شد و آزمایش تحت دمش گاز آرگون با دبی  $1 \text{ mlit/min}$  انجام شد. نمونه تا  $1000^\circ\text{C}$  گرم شده و پس از  $10 \text{ min}$  دقیقه نگهداری در این دما، بانرخ  $1^\circ\text{Cs}^{-1}$  سرد شد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- مشاهدات ریزساختاری

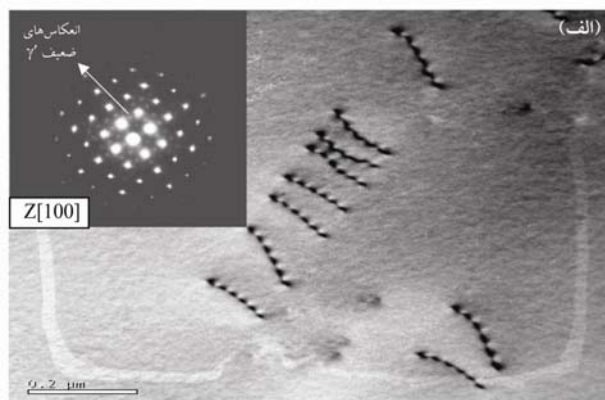
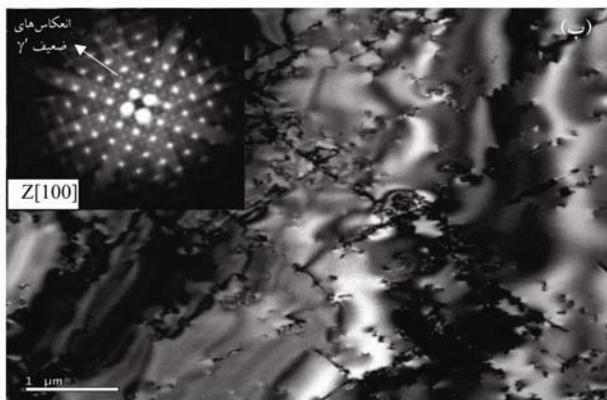
در شکل (۲) ریزساختار FEG-SEM نمونه‌های



شکل ۲- ریزساختارهای FEG-SEM آلیاژ Ni-11.6 at.%Al تحت نرخهای سرمایش:  
 (الف)  $170^{\circ}\text{Cs}^{-1}$ ؛ (ب)  $25^{\circ}\text{Cs}^{-1}$ ؛ (ج)  $300^{\circ}\text{Cs}^{-1}$ .

همگن<sup>۲۵</sup> و یکنواخت  $\gamma'$  در این آلیاژ است. یک نتیجه مهم از الگوی ماهواره‌ای پراش الکترونی آن است که حتی رسوبات بسیار ریز و غیر قابل مشاهده  $\gamma'$  نیز دارای ترکیب تعادلی و استوکیومتری  $\text{Ni}_3\text{Al}$  هستند. بر این اساس، به خوبی معلوم می‌شود که اولاً: جوانه‌زنی و رشد کلاسیک، مکانیزم اصلی رسوب‌گذاری در آلیاژهای Ni-Al است و ثانیاً: سد انرژی<sup>۲۶</sup> در برابر جوانه‌زنی رسوبات  $\gamma'$  آنقدر پایین است که سرمایش سریع منجر به جوانه‌زنی همگن در این آلیاژها می‌شود. در صورت ناچیز بودن سد انرژی جوانه‌زنی در آلیاژها، چنین رفتار عجیبی در جوانه زنی غیر منتظره نیست و قبلاً توسط محققان دیگری نیز گزارش شده است [۱۰-۲۶]. هرچند بعضی از محققان [۱۴-۱۶] با مشاهده این رفتار، تجزیه اسپینودال<sup>۲۷</sup> را مکانیزم

Ni-11.6 at.%Al تحت نرخهای سرمایش مختلف نشان داده شده است. در حالی که شکل (۲-ج) رسوبات  $\gamma'$  با مورفولوژی شبه مکعبی مربوط به نرخ سرمایش تعادلی  $0.7 \times 10^3 \text{Cs}^{-1}$  را به طور واضح و مشخص نشان می‌دهد اما در ریزساختار شکلهای (۲-الف) و (۲-ب) به ترتیب مربوط به نرخهای سرمایش  $170^{\circ}\text{Cs}^{-1}$  و  $25^{\circ}\text{Cs}^{-1}$  فقط تصاویر مات و مبهمی از رسوبات قابل تشخیص است. ریزساختار مخملی<sup>۲۲</sup> یکنواخت در شکل (۲-الف) و عدم مشاهده هرگونه رسوب روی نابه‌جاییها و در عین حال مشاهده نقاط ماهواره‌ای<sup>۲۳</sup> ابرشبه  $\gamma'$  در الگوی پراش الکترونی در شکل (۳-الف)، همگی دلالت دارند بر اینکه رسوب‌گذاری در آلیاژ Ni-11.6 at.%Al به واسطه نوسانات گسترده یکنواخت اما محدود، اتفاق افتاده که بیانگر جوانه‌زنی



شکل ۳- ریزساختار TEM به همراه الگوی پراش الکترونی مربوط به آلیاژ Ni-11.6 at.%Al تحت نرخهای سرمایش: (الف)  $170^{\circ}\text{Cs}^{-1}$  و (ب)  $25^{\circ}\text{Cs}^{-1}$ .

رسوبات مورد بحث قرار گرفته است. با تشکیل خوشه‌های جای خالی<sup>۳۲</sup> در حین کوئنچ سریع از دمای بالا و تقویت نفوذ ذاتی اتمهای محلول، جوانه‌زنی ناهمگن و سینتیک رسوب-گذاری تسریع می‌شوند [۳۲-۳۴]. غلظتهای بالای جای خالی و نابه‌جاییها نه تنها باعث ترغیب تجزیه محلول جامد فوق اشباع آلیاژهای Ni-Al در حین کوئنچ می‌شوند بلکه باعث شروع رسوب‌گذاری در دمای پایین پیرسازی نیز می‌شوند [۱۴]. بر این اساس، نقش جاهای خالی اضافی مربوط به نرخ سرمایش  $170^{\circ}\text{Cs}^{-1}$  را نسبت به نرخ سرمایش  $25^{\circ}\text{Cs}^{-1}$  در تسریع نفوذ اتمی و به تبع آن افزایش جزیی کسر حجمی رسوبات  $\gamma'$  و سختی آلیاژ Ni-11.6 at.%Al [۳۵] نباید نادیده گرفت. با این حال، با استناد به نظریات راسل [۳۶] و هیراتا و همکارش [۱۳] با توجه به اینکه انرژی آزاد تشکیل جوانه‌بحرانی در این آلیاژ بسیار پایین است، جاهای خالی اضافی نقشی در تقویت جوانه‌زنی  $\gamma'$  در شکل (۲-الف) نداشته بلکه فقط باعث تسریع نفوذ اتمی در مراحل رشد ترجیحی و ناهمگن رسوبات  $\gamma'$  مطابق شکل (۲-ب) شده اند.

### ۲-۳- نتایج پراش سنجی

اغلب هم‌سیمایی بالای فصل مشترک  $\gamma/\gamma'$  در اکثر سوپرآلیاژهای پایه نیکل و به خصوص آلیاژهای Ni-Al، باعث روی هم افتادن پیکهای پراش  $\gamma$  و  $\gamma'$  شده و تمایز آنها را از

اصلی برای رسوب‌گذاری  $\gamma'$  ذکر کرده‌اند. به هر حال، هیچ شواهدی از تجزیه اسپینودال در مطالعات میکروسکوپ الکترونی این آلیاژها، در این تحقیق و نتایج دیگران [۱۲ و ۲۴]، [۲۷-۲۹] مشاهده نشده است.

تغییر رفتار رسوب‌گذاری گسترده و همگن مربوط به نرخ سرمایش  $170^{\circ}\text{Cs}^{-1}$ ، شکل (۳-الف)، به رسوب‌گذاری محدود ترجیحی<sup>۲۸</sup> روی نابه‌جاییها در نرخ سرمایش  $25^{\circ}\text{Cs}^{-1}$  مطابق شکل (۳-ب) بیانگر آن است که در میزان فوق اشباعی پایین، تجزیه اولیه محلول جامد  $\gamma$  از طریق جوانه‌زنی، و رشد بعدی از طریق مکانیزمهای رشد اتفاق می‌افتند [۱۲، ۲۷-۲۹]. بر اساس اصول کلاسیک حاکم بر جوانه‌زنی با کاهش نرخ سرمایش، شعاع جوانه بحرانی<sup>۲۹</sup> و نیز سد انرژی برای جوانه‌زنی افزایش یافته و شرایط برای جوانه‌زنی همگن مشکل می‌شود و جوانه‌زنی و رشد ترجیحی  $\gamma'$  به صورت ناهمگن<sup>۳۰</sup> روی نابه‌جاییها و سایر عیوب ریزساختاری انجام می‌شود [۸، ۱۱، ۲۴، ۲۹ و ۳۰]. با وجود این، نتایج این تحقیق در سازگاری کامل با نظریه محققانی است که معتقدند جوانه‌زنی رسوبات  $\gamma'$  به صورت همگن ولی رشد بعدی آنها به صورت ناهمگن و ترجیحی صورت می‌گیرد [۱۲ و ۳۱].

غلظت اضافی جاهای خالی<sup>۳۱</sup> ناشی از سرمایش سریع از دمای انحلال (به خصوص دمای انحلال بالا) عامل دیگری است که همواره تأثیر آن بر سینتیک جوانه‌زنی و رشد

یکدیگر بسیار مشکل می‌سازد [۲۲، ۳۷-۳۹]. در این گونه موارد برای تحلیل کمی ساختاری و فازی از پراش اشعه X سینکروترون پر انرژی<sup>۳۳</sup> استفاده می‌شود که از قابلیت تفکیک زاویه‌ای بالا و فلاکس طولانی مدت‌تری نسبت به XRD معمولی برخوردار است [۳۸-۴۰]. اما روشهای مرسوم پراش سنجی الکترونی و XRD نیز به ترتیب مطابق شکل‌های (۳) و (۴) برای تشخیص تشکیل یا عدم تشکیل رسوبات  $\gamma'$  تا حدود زیادی جوابگو هستند.

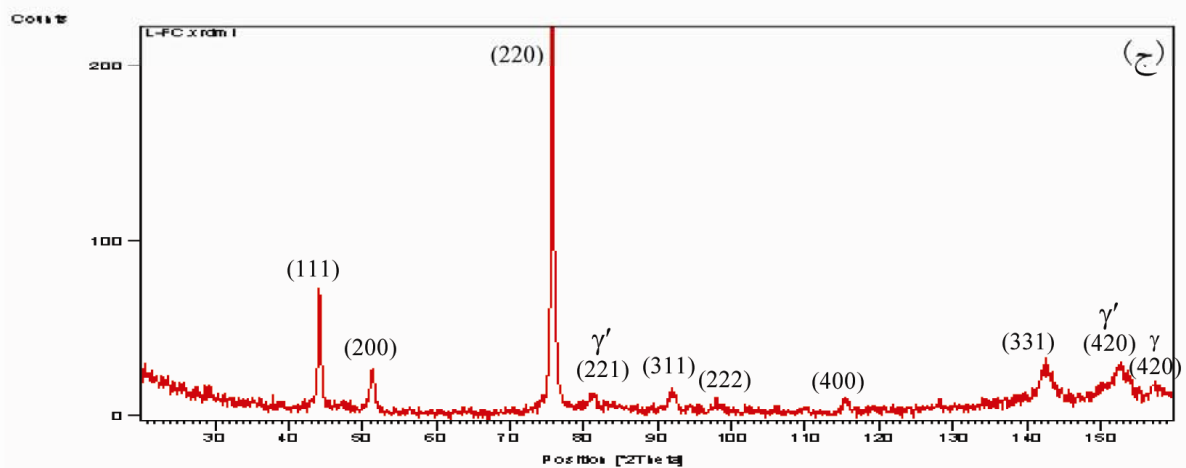
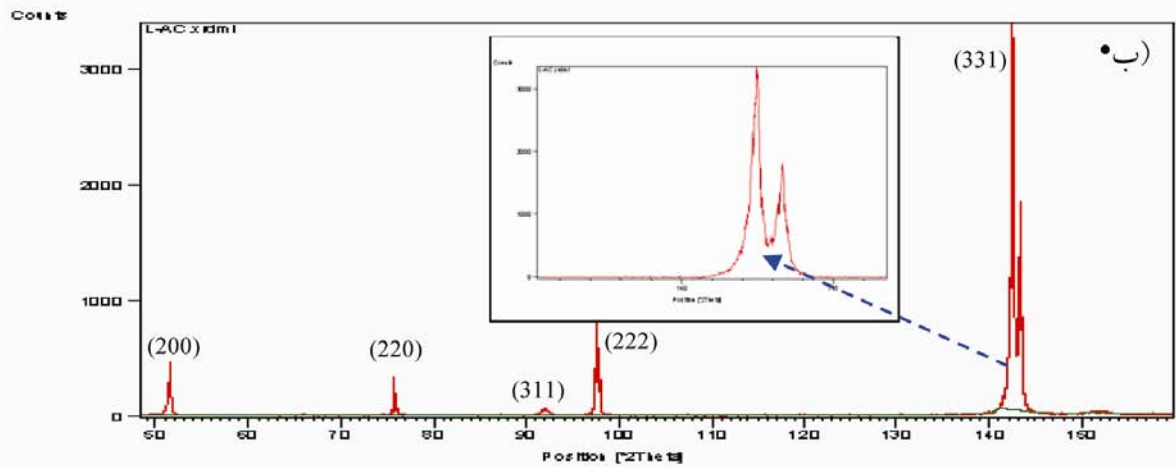
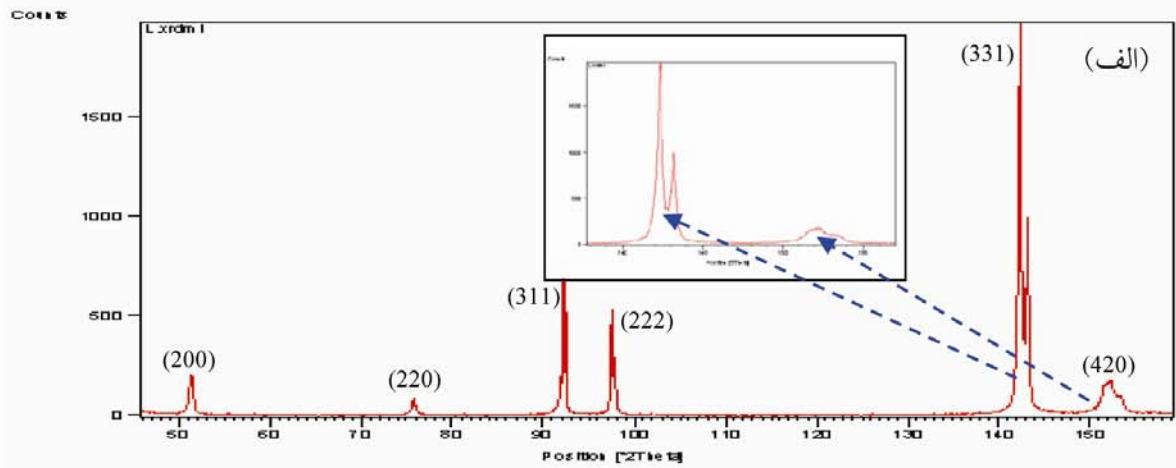
انعکاسهای ضعیف مربوط به ابرشبهه  $\gamma'$  در الگوهای پراش الکترونی SAD مطابق شکل (۳) علی‌رغم مشاهده خود رسوبات در ریزساختار TEM، بیانگر آن است که رسوبات  $\gamma'$  حتی در حین سرمایش خیلی سریع از دمای انحلال نیز شکل می‌گیرند. این امر، ضمن تأیید مباحث قبلی، پایین بودن سد انرژی جوانه زنی  $\gamma'$  در سیستم Ni-Al را مورد تأکید قرار می‌دهد. علت عدم مشاهده رسوب در ریزساختار TEM به وضوح<sup>۳۴</sup> ناکافی  $\gamma/\gamma'$  مربوط می‌شود که ناشی از ترکیب شیمیایی، ساختار و دانسیته مشابه این دو فاز است. هیراتا و همکارش [۱۳] نیز انعکاسهای بسیار ضعیفی از ساختار مربوط به ابرشبهه  $\gamma'$  را در الگوی پراش الکترونی آلیاژ Ni-12.2 at.%Al مشاهده کرده و بدون مشاهده خود رسوبات شعاع آنها را کوچکتر از ۱۲ آنگستروم تخمین زده‌اند.

الگوهای پراش XRD نمونه‌ها در شکل (۴) نشان داده شده‌اند. اندازه فوق‌العاده ریز رسوبات  $\gamma'$  در نمونه‌های مربوط به دو نرخ سرمایش  $17^\circ\text{Cs}^{-1}$  و  $25^\circ\text{Cs}^{-1}$  به ترتیب مطابق شکل‌های (۲-الف) و (۲-ب) و نزدیکی پارامتر شبکه کریستالی رسوبات با فاز زمینه  $\gamma$  باعث تداخل پیکهای پراش  $\gamma/\gamma'$  مطابق شکل‌های (۴-الف) و (۴-ب) شده است که در نگاه اول به نظر می‌رسد که هیچ رسوبی تشکیل نشده است، اما پس از عملیات جداسازی پیکها، با استفاده از نرم افزار X'Pert و اعمال تقریب راشینگر، پیکهای  $\gamma'$  ظاهر شده و بیانگر وجود رسوبات  $\gamma'$  در ریزساختار این دو نمونه است. در الگوی پراش شکل (۴-ج) مربوط به نمونه سرد شده با نرخ سرمایش  $3^\circ\text{Cs}^{-1}$  نیز تعدادی

از پیکهای  $\gamma'$  بدون نیاز به عملیات جداسازی، مشخص و متمایزند. در واقع رشد رسوبات  $\gamma'$  به حدود  $40^\circ$  نانومتر در این نمونه و ایجاد مورفولوژی شبه مکعبی مطابق شکل (۲-ج) منجر به افزایش میزان عدم انطباق  $\gamma/\gamma'$  و در نتیجه جدایش پیکهای دو فاز از یکدیگر شده است.

### ۳-۳- تحلیل گرماسنجی

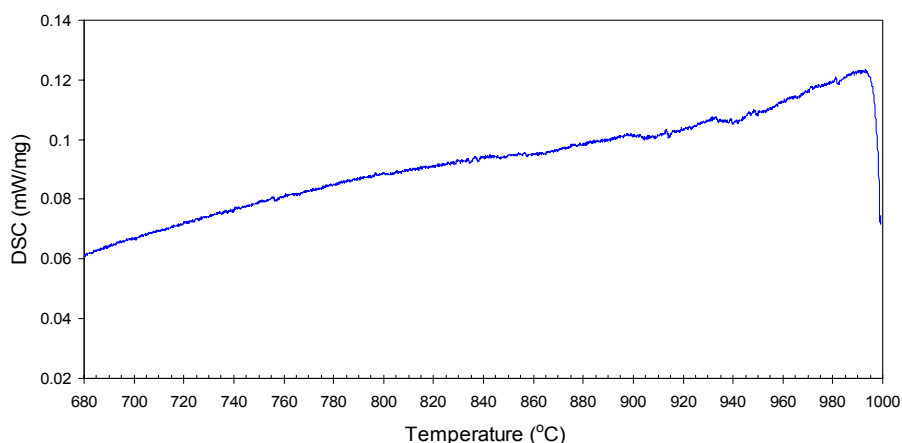
بدون شک یکی از محدودیتهای روش تحلیل گرماسنجی (DSC) محدود بودن حداکثر نرخ اعمال سرمایش یا گرمایش به حدود  $40^\circ\text{K/min}$  است و لذا با این روش، امکان بررسی استحاله رسوب گذاری در نرخهای گرمایش یا سرمایش بالاتر از  $40^\circ\text{K/min}$  وجود ندارد [۳۸-۴۳]. در حالی که نرخ سرمایش محیطهای کوئچ مورد استفاده برای آلیاژهای رسوب سخت برای دستیابی به محلول جامد فوق اشباع، معمولاً خیلی بالاتر از  $40^\circ\text{K/min}$  است. با وجود این، علی‌رغم اعمال نرخ سرمایش پایین حدود  $17^\circ\text{Cs}^{-1}$  روی نمونه و فراهم بودن فرصت کافی برای رسوب گذاری  $\gamma'$ ، هیچ نقطه مشخص قابل بحثی برای رسوب گذاری این فاز در منحنی DSC آلیاژ Ni-11.6 at.%Al مطابق شکل (۵) مشاهده نمی‌شود. هرچند تحت شرایط یکسان آزمایش DSC برای نمونه‌های پرآلومینیم و کسر حجمی بالای  $\gamma'$ ، پیک مربوط به رسوب گذاری  $\gamma'$  به وضوح مشاهده شده است [۳۵]. اما بر اساس مشاهدات ریزساختاری و به خصوص نتایج تحلیل پراش سنجی ملاحظه کردیم که رسوب گذاری  $\gamma'$  حتی تحت نرخ سرمایش خیلی بالاتر از  $17^\circ\text{Cs}^{-1}$  نیز شروع می‌شود. جکسون و همکارانش [۶] منحنی DSC مربوط به آلیاژ Ni-13 at.%Al را فقط برای نرخ سرمایش  $5^\circ\text{C/min}$  ( $0.85^\circ\text{Cs}^{-1}$ ) ارائه کرده‌اند اما در نتایج آنها نیز پیک رسوب گذاری مشخصی برای  $\gamma'$  مشاهده نمی‌شود. آنها نشان داده‌اند که با کاهش درصد آلومینیم آلیاژ تحت تبرید لازم برای رسوب گذاری  $\gamma'$  و به تبع آن انحراف از کسر حجمی تعادلی به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابند. بر این اساس به نظر می‌رسد که پایین بودن گرمای واکنش رسوب گذاری  $\gamma'$  و همچنین



شکل ۴- نمودارهای پراش اشعه X مربوط به آلیاژ Ni-11.6 at.%Al تحت نرخهای سرمایش:

(الف)  $17^{\circ}\text{C s}^{-1}$ ، (ب)  $25^{\circ}\text{C s}^{-1}$  و (ج)  $30^{\circ}\text{C s}^{-1}$ .





شکل ۵- سیکل سرمایش منحنی DSC تحت نرخ سرمایش  $10\text{K/min}$  از دمای  $1000^\circ\text{C}$ .

میکروسکوپی برخوردارند. گرمای آزاد شده در مراحل اولیه رسوب گذاری  $\gamma'$  پایینتر از آن است که بتوان با روش گرماسنجی DSC آن را اندازه گرفت. از سوی دیگر، علی رغم اینکه ریزساختار مات و مبهمی از رسوب گذاری اولیه  $\gamma'$  در FEG-SEM مشاهده می شود، اما با توجه به تشابه ساختار، دانسیته و ترکیب  $\gamma'/\gamma$ ، در ریزساختارهای TEM هیچ گونه آثاری از رسوب گذاری  $\gamma'$  در حین سرمایش سریع از دمای انحلال به چشم نمی خورد.

#### ۵- قدردانی

قسمت اعظم آزمایشات تجربی این تحقیق در گروه میکروسکوپ الکترونی دانشکده مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه بیرمنگهام انگلستان انجام گرفت و لذا نویسندگان این مقاله بر خود لازم می دانند که مراتب تشکر و قدردانی خود را نسبت به حمایت های بی دریغ جناب آقای پروفیسور Ian P. Jones رئیس گروه میکروسکوپ الکترونی این دانشگاه اعلام کنند.

پایین بودن کسر حجمی رسوبات در آلیاژ Ni-11.6 at.%Al منجر به نامشخص بودن نقطه رسوب گذاری در منحنی DSC شکل (۵) شده است.

#### ۴- نتیجه گیری

از بررسی رسوب گذاری  $\gamma'$  در آلیاژ Ni-11.6 at.%Al با استفاده از روشهای تجربی مختلف، نتایج زیر به دست آمدند.

۱- رسوب گذاری  $\gamma'$  با همان مکانیزم جوانه زنی و رشد کلاسیک انجام می پذیرد. سد انرژی ناچیز برای جوانه زنی  $\gamma'$  منجر به جوانه زنی همگن تحت سرمایش سریع با نرخ  $170^\circ\text{Cs}^{-1}$  می شود اما با کاهش نرخ سرمایش به  $25^\circ\text{Cs}^{-1}$  و کاهش نیروی محرکه ترمودینامیکی، رسوب گذاری  $\gamma'$  به صورت ناهمگن و ترجیحی روی عیوب ریزساختاری اتفاق می افتد.

۲- روشهای پراش سنجی به خصوص پراش سنجی الکترونی برای مطالعه کیفی مراحل اولیه رسوب گذاری  $\gamma'$  از توانایی تشخیص بالاتری نسبت به روشهای DSC و مشاهدات

#### واژه نامه

- |                |                                   |   |
|----------------|-----------------------------------|---|
| 1. growth      | 5. hot stage electron microscopy  | 9. ice brine                                |
| 2. nucleation  | 6. optical emission spectrometry  | 10. differential scanning calorimetry (DSC) |
| 3. mismatching | 7. energy dispersive spectrometry |   |
| 4. coherent    | 8. evacuated quartz capsules      |   |

- |   |   |                                  |
|---|---|----------------------------------|
| 11. field emission gun scanning electron microscopy | 19. dark field mode                         | 27. spinodal decomposition       |
| 12. transmission electron microscopy                | 20. selected area diffraction pattern (SAD) | 28. preferred precipitation      |
| 13. diffractometry                                  | 21. exposure time                           | 29. critical nuclei              |
| 14. colloidal silica                                | 22. mottled microstructure                  | 30. heterogeneous nucleation     |
| 15. glacial acetic acid                             | 23. satellite pattern                       | 31. excess vacancy concentration |
| 16. etching   | 24. superlattice                            | 32. vacancy clusters             |
| 17. secondary electron                              | 25. homogenous nucleation                   | 33. High energy synchrotron      |
| 18. electropolishing                                | 26. barrier energy                          | 34. contrast                     |

## مراجع

- Nash, P., *Scripta Metallurgica*. Vol.18, pp. 295-296, 1984.
  - Jayanth, C. S., and Nash, P., *Journal of Materials Science*, Vol. 24, pp. 3041-3052, 1989.
  - Ardell, A. J., *Scripta Metallurgica. et Materialia.*, Vol. 24, pp. 343-346, 1990.
  - Martin, J. W., Doherty, R. D., and Cantor, B., *The Stability of Structure*, Cambridge University Press, pp. 219-366, 1996.
  - Lund, A. C., and Voorhees, P. W., *Acta Materialia.*, Vol. 50, pp. 2085-2098., 2002.
  - Jackson, M. P., Starink, M. J., and Reed, R. C., *Materials Science and Engineering*, Vol. 264A, pp. 26-38, 1999.
  - West, A. W., and Kirkwood, D. H., *Scripta Metallurgica*, Vol. 10, pp. 681-686, 1976.
  - Raghavan, V., *Solid State Phase Transformations*, Prentice-Hall, 1987.
  - Durand-Charre, M., *The Microstructure of Superalloys*, Gordon and Breach Science Publishers, Netherlands, 1998.
  - Haasen, P., "The Early Stages of the Decomposition of Alloys", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 16A, pp. 1173-1184, 1985.
  - Phillips, V. A., *Acta Metallurgica*, Vol. 14, pp. 1533-1547, 1966.
  - Ardell, A. J., Nicholson, R. B., and Eshelby, J. D., *Acta Metallurgica*, Vol. 14, pp. 1295-1309, 1966.
  - Hirata, T., and Kirkwood, D. H., *Acta Metallurgica*, Vol. 25, pp. 1425-1434, 1977.
  - Gentry, W. O., and Fine, M. E., *Acta Metallurgica*, Vol. 20, pp. 181-190, 1972.
  - Hill, S. A., and Ralph, B., *Acta Metallurgica*, Vol. 30, pp. 2219-2225, 1982.
  - Beardmore, P., *Materials Science and Engineering*, Vol. 5, pp. 350-354, 1969/70.
  - Gayraud, N., Moret, F., Baillin, X., and Mosser, P. E., *Journal of Physics*, IV Colloq. C7 (3), pp. 271-276, 1993.
  - Gayraud, N., Moret, F., and Desvalley, Y., *Journal of Physics*, IV Colloq. C3 (5), pp. 225-235, 1995.
  - Kuhn, H. A., Biermann, H., Ungar, T., and Mughrabi, H., *Acta Metallurgica and Materialia*, Vol. 11, pp. 2783-2794, 1991.
  - Lasek, J., Chraska, T., Krecek, P., and Bartuska, P., *Scripta Materialia*, Vol. 37, pp. 897-902, 1997.
  - Rachinger, W. A., *Journal of Science Inst.*, Vol. 25, pp. 254-255, 1948.
  - Kamara, A. B., Ardell, A. J., and Wagner, C. N. J., *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 27A, pp. 2888-2896, 1996.
  - Cullity, B. D., *Elements of X-ray Diffraction*, 2<sup>nd</sup> edition, Addison-Wesley.
  - Grosdidier, T., Hazotte, A., and Simon, A., *Materials Science and Engineering*, Vol. 256A, pp. 183-196, 1998.
  - Kelly, A., and Nicholson, R.B., *Precipitation Hardening, No. 3, Progress in Materials Science*, Macmillan, New York, pp. 151-391, 1963.
  - Porter, D. A., and Easterling, K. E., *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Chapman & Hall, London, 1992.
  - Wendt, H., and Hassen, P., *Acta Metallurgica*, Vol. 31, pp. 1649-1659, 1983.
  - Schmuck, C., Caron, P., Hauet, A., and Blavette, D., *Philosophical Magazine*, Vol. 76A, pp. 527-542, 1997.
  - Ardell, A.J., *Acta Metallurgica*, Vol. 16, pp. 511-516, 1968.
  - Kirkwood, D. H., *Acta Metallurgica*, Vol. 18, pp. 563-570, 1970.
  - Vengrenovitch, R. D., *Acta Metallurgica*, Vol. 30, pp. 1079-1086, 1982.
  - Senenko, R., and Ben-Israel, D. H., *Journal of Metals*, Vol. 20(8), p.120A, An abstract, 1968.
  - Hammond, C. M., and Ansell, G. S., *Transaction Quarterly, American Society of Metals*, Vol. 57, p. 727, 1964.
  - Beeston, B. E. P., and Smallman, R. E., "Electron Microscopy," *Proceeding of Third European Regional Conference on Electron Microscopy*, Publ. Ho of Czech, Acade of Science, Prague, A, p. 165, 1964.
۳۵. صمدی، ا.، "بررسی تأثیر نرخ سرمایش بر سینتیک رسوب‌گذاری γ' در آلیاژهای Ni-Al"، پایان نامه دکتری، دانشگاه تربیت مدرس، بهمن ماه ۱۳۸۶.

36. Russell, K. C., *Nucleation in Solids: to Appear Nucleation III*, edited by: A. C. Zettlemoyer, Marcel Dekker, New York.
37. Nathal, M. V., Mackay, R. A., and Garlick, R. G., *Materials Science and Engineering*, Vol. 75, pp. 195-205, 1985.
38. Jenkins, R., and Snyder, R. L., *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, Vol. 138, John Wiley & Sons Inc., 1996.
39. Hull, D., and Bacon, D. J., *Introduction to Dislocations*, 4<sup>th</sup>ed., Butterworth Heinemann, 2001.
40. Mitchell, R. J., Preuss, M., Hardy, M. C., and Tin, S., *Materials Science and Engineering*, Vol. 423A, pp. 282-291, 2006.
41. Hohne, G., *Differential Scanning Calorimetry: An introduction for Practitioner*, Springer, 1996.
42. Mackenzie, R. C., *Differential Thermal Analysis: Applications*, Vols. 1 and 2, Academic Press, 1970.
43. Pope, M. I., *Differential Thermal Analysis: A guide to Techniques and Its Applications*, Heyne, 1977.