

Oxidation Behavior of GTD-111 Nickel Base Superalloy at 1000 °C

Research Article

Faezeh Akhtari¹, Sadegh Pour-Ali²✉, Reza Tavangar³, Seyedsina Hejazi⁴

DOI: [10.22067/jmme.2023.76898.1052](https://doi.org/10.22067/jmme.2023.76898.1052)

1- Introduction

Ni-based superalloys are good candidate for the high temperature applications such as hot sections of gas turbine engines in which improved creep behavior and high oxidation resistance are required. Presence of protective oxide scales can guarantee the oxidation resistance of these superalloys; however, the oxide scale may spall off during service cycles and bare alloy is exposed to the oxidant atmosphere. So, having a true perception of their oxidation behavior can aid in better performance of these superalloys. Due to the high resistance to creep, corrosion, oxidation and fatigue, GTD-111 Ni superalloy is preferred over many nickel superalloys such as Inconel 738. This superalloy can be efficiently used in constant and moving blades of gas turbines. This alloy may meet temperatures as high as 1000 °C in some service conditions; however, to the best of author's knowledge, there is no study on its oxidation behavior at this temperature. The aim of present work is to provide more detailed analysis of oxide regions in GTD-111 nickel base superalloy at 1000 °C.

2- Materials and Methods

GTD-111 Nickel base super alloy was first solution annealed at 1080 °C and immediately quenched in water. Samples with dimensions of 10×10×5 mm were prepared through electrical discharge machining. These samples were ground, polished, and etched in Marble's reagent. Optical (OM, Olympus PMG3) and scanning electron (SEM, CamScan MV 2300) microscopies were employed to reveal the microstructure. After that, the oxidation performance of polished samples was examined using thermal gravimetric analysis (TGA, SETSYS) at 1000 °C for 100 h in air. The oxidized samples were characterized using grazing incidence X-ray diffraction (GI-XRD), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM, Hitachi FE 4800), and glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES, GD-Profilier 2, Horbia).

3- Results and Discussion

Fig. 1a-b presents the microstructure of GTD-111 Ni superalloy after solution annealing heat treatment. As can be seen, the microstructure consists of γ matrix, γ' precipitates, and small amounts of carbides. GI-XRD pattern of this superalloy, shown in Fig. 1c, confirms the presence of mentioned phases. Considering the detection limit of GI-XRD, no peak regarding the carbides is observed.

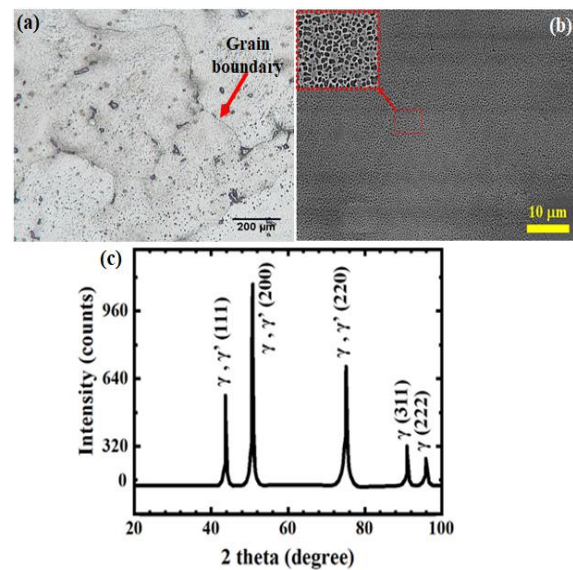


Fig. 1. (a) OM and (b) SEM images of solution annealed GTD-111 Ni superalloy and corresponding (c) GI-XRD pattern.

Fig. 2a shows the results of TGA after 100 h oxidation in air. The overall behavior of oxidation can be divided into two main stages: (1) Transient stage: the free surface of GTD-111 Ni superalloy has been exposed to the air. Since there is no thermodynamic and kinetic barrier, accelerated oxidation proceeds linearly to develop a uniform oxide

*Manuscript received: May 27, 2022, Revised, November 9, 2022, Accepted, February 12, 2023.

¹ MSc. Student, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

² Corresponding Author, Assistant Professor, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

Email: pourali@sut.ac.ir.

³ Assistant Professor, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

⁴ Postdoctoral Researcher, Faculty of Science and Technology, Chemistry and Structure of Novel Materials, University of Siegen, Siegen, Germany.

layer. (2) steady-state stage: this step can be considered in 10-100 h intervals in which the slope of mass gain vs. time significantly decreases. Considering Eq. (1), the oxidation kinetics can also be quantitatively discussed.

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^n = kt \tag{1}$$

where $\Delta W/A$, t , k , and n are specific weight gain, time, constant of oxidation kinetics, and kinetics power, respectively. By plotting the logarithmic graph, shown in Fig. 2b, k and n values can be calculated for the two mentioned stages (subscripts show the corresponding stage): $k_1=2.44 \times 10^{-4}$ g/cm²·s, $n_1=0.91$, $k_2=2.25 \times 10^{-4}$ g/cm²·s and $n_2=2.38$. These values show that nearly linear and semi-parabolic kinetic laws are governing at the first and second stages, respectively.

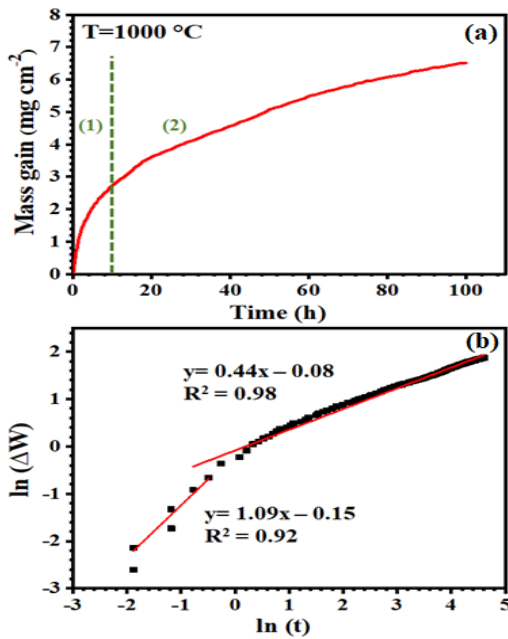


Fig. 2. (a) TGA results of GTD-111 Ni superalloy oxidized at 1000 °C for 100 h and (b) corresponding kinetics evaluation.

Fig. 3 represents the GI-XRD patterns for oxidized samples for 10 and 100 h exposure. For both exposure times, TiO₂, Cr₂O₃, and Al₂O₃ are recognized. Since no NiO was observed, it can be claimed that the oxide did not spall off. According to the cross-sectional SEM and GDOES results (Fig. 4a), the oxide layer with a thickness of 2 μm consists of three portions: an outer Ti-rich, an intermediate Cr-rich, and an inner Al-rich region. Although the oxide layer thickness reach to 10 μm after 100 h exposure, its composition regime remains constant (Fig. 4b).

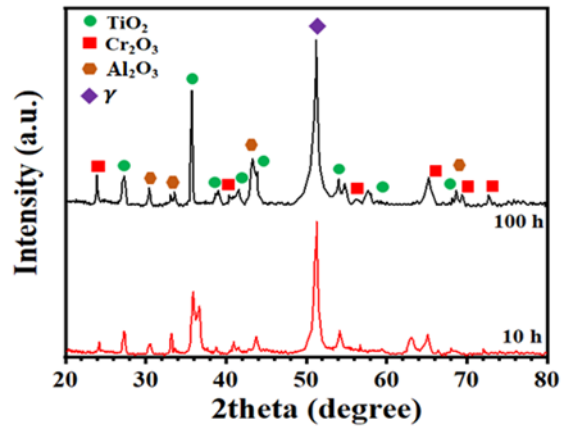


Fig. 3. GI-XRD patterns of GTD-111 samples oxidized for 10 h and 100 h.

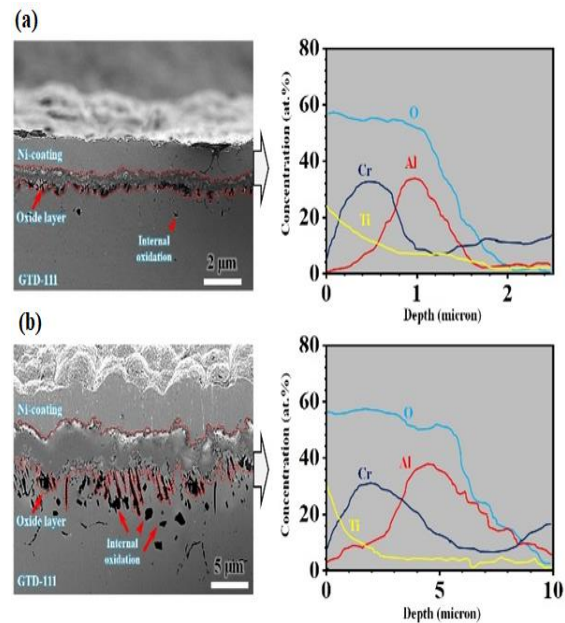


Fig. 4. Cross-sectional SEM images and corresponding GDOES results of oxidized samples for (a) 10 and (b) 100 h exposure.

4- Conclusions

After oxidation of GTD-111 nickel base superalloy at 1000 °C in air atmosphere, the following conclusions were drawn:

- (i) At the early stages of oxidation (< 10 h), a nearly linear kinetic law is observed which is replaced by a semi-parabolic one for longer exposures (10-100 h).
- (ii) The oxide layer mainly consists of TiO₂, Cr₂O₃, and Al₂O₃ phases and no Ni oxides were detected.
- (iii) From a compositional point of view, the oxide layer consists of an outer Ti-rich, an intermediate Cr-rich, and an inner Al-rich region. The oxidation of the latter was followed by internal oxidation.



رفتار اکسیداسیون سوپرآلیاژ پایه نیکل GTD-111 در دمای ۱۰۰۰ °C*

مقاله پژوهشی

فائزه اختری^(۱) صادق پورعلی^(۲) رضا توانگر^(۳) سید سینا حجازی^(۴)

DOI: 10.22067/jmme.2023.76898.1052

چکیده بررسی حاضر به تحلیل رفتار اکسیداسیون سوپرآلیاژ پایه نیکل GTD-111 در دمای ۱۰۰۰ °C و اتمسفر هوا می‌پردازد. برای این منظور، گستره‌ای از روش‌ها شامل آنالیز توزین حرارتی (TGA)، میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، پراش پرتو ایکس سطحی (GI-XRD) و طیف‌سنجی انتشار نوری تخلیه تابشی (GDOES) به کار گرفته شدند. سینتیک اکسیداسیون این آلیاژ در دمای یاد شده پس از ۱۰ ساعت اولیه، رفته رفته از خطی وارد سهمی می‌شود که این موضوع همراه با تشکیل لایه اکسیدی یکنواخت بر سطح است. بر اساس تحلیل مقطعی FE-SEM و GDOES، تیتانیوم را می‌توان اولین گونه‌ای در نظر گرفت که با شروع اکسیداسیون، وارد جبهه واکنش می‌شود. با این حال، با اکسید شدن آن و تخلیه آن در زیر جبهه اکسیداسیون، شرایط برای شکل‌گیری سایر اکسیدها از جمله اکسید کروم (Cr₂O₃) مهیا می‌شود. در ادامه، طی نفوذ به سمت داخل گونه‌های O²⁻، شرایط برای اکسیداسیون داخلی آلومینیوم و تشکیل جزایری از اکسیدهای Al₂O₃ فراهم می‌شود. بدینسان، پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون، ترکیب شیمیایی فیلم اکسیدی مشتمل بر ناحیه درونی غنی از آلومینیوم، ناحیه بیرونی غنی از تیتانیوم و لایه میانی غنی از کروم است. نتایج GI-XRD نیز مویید تشکیل فازهای اکسیدی یاد شده است. در این دما، اثری از جدایش پوسته اکسیدی و تشکیل اکسیدهای نیکل پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون مشاهده نشد.

واژه‌های کلیدی سوپرآلیاژ نیکل GTD-111، اکسیداسیون دما بالا، GI-XRD، TGA، GDOES

Oxidation Behavior of GTD-111 Nickel Base Superalloy at 1000 °C

Faezeh Akhtari

Sadegh Pour-Ali

Reza Tavangar

Seyyedsina Hejazi

Abstract The present study investigates the oxidation behavior of GTD-111 nickel base superalloy at 1000 °C in air. To this aim, several techniques including thermal gravimetric analysis (TGA), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), grazing incidence X-ray diffraction (GI-XRD) and glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES) were employed. The oxidation kinetics of this superalloy alters from linear to parabolic after 10 h exposure which is accompanied by the formation of a uniform surface oxide layer. Based on the cross-sectional analysis of FE-SEM and GDOES, Ti can most probably be considered as the first species which enters the reaction front when oxidation begins. However, as a result of its oxidation, Ti is depleted just beneath the oxide scale, and conditions changes in favor of the formation of other oxides, namely, Cr₂O₃. Subsequently, due to the internal diffusion of O²⁻ species, Al is internally oxidized, and islands of Al₂O₃ form underneath the oxide layer. After 100 h of oxidation, the chemical composition of the oxide film consists of an Al-rich inner region, a Ti-rich outer region, and a Cr-rich intermediate layer. GI-XRD results also confirmed the formation of mentioned oxide phases. No indication of oxide spallation and formation of nickel oxides were observed even after 100 h of oxidation.

Keywords GTD-111 nickel superalloy, High temperature oxidation, GI-XRD, TGA, GDOES

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۳/۶ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۱۱/۲۲ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد و متالورژی، خوردگی و حفاظت از مواد، دانشگاه صنعتی سهند

Email: pourali@sut.ac.ir

(۲) نویسنده مسئول، استادیار، مهندسی مواد و متالورژی، خوردگی و حفاظت از مواد، دانشگاه صنعتی سهند

(۳) استادیار، مهندسی مواد و متالورژی، خواص مکانیکی و فیزیکی مواد، دانشگاه صنعتی سهند

(۴) محقق پسادکتری، سطح و فوتوالکتروشیمی، دانشگاه زیگن، آلمان

مقدمه

عوامل با یکدیگر نیز در ارتباط هستند [10-14]. بررسی‌های محدودی در خصوص رفتار اکسیداسیون دمای بالای سوپرآلیاژ GTD-111 انجام شده است. در یک بررسی توسط برنمانا و همکاران [8] ادعا شد که لایه اکسید موجود در سطح سوپرآلیاژ پایه نیکل در دمای 900°C از حیث ترکیبی به سه ناحیه تقسیم شود: (الف) ناحیه بیرونی متشکل از TiO_2 یا NiO ، (ب) ناحیه درونی به صورت جزایر Al_2O_3 و (ج) لایه میانی شامل Cr_2O_3 . افزون بر لایه اکسید، تشکیل فازهای نیتريدی به صورت جزئی نیز گزارش شدند. با این حال، این سوپرآلیاژ در برخی شرایط کاری، دماهای بالاتر نظیر 1000°C را نیز به صورت کوتاه مدت تجربه می‌کند [6] که تاکنون تحلیل کاملی از ترکیب شیمیایی لایه اکسیدی و سینتیک اکسیداسیون در این دما ارائه نشده است. در بررسی حاضر، آزمون‌های آنالیز توزین حرارتی (TGA)، میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، پراش پرتو ایکس سطحی (GI-XRD) و طیف‌سنجی انتشار نوری تخلیه تابشی (GDOES) جهت تحلیل لایه اکسیدی در سوپرآلیاژ GTD-111 در دمای 1000°C و مکانیزم اکسیداسیون آن استفاده شده است.

مواد و روش تحقیق

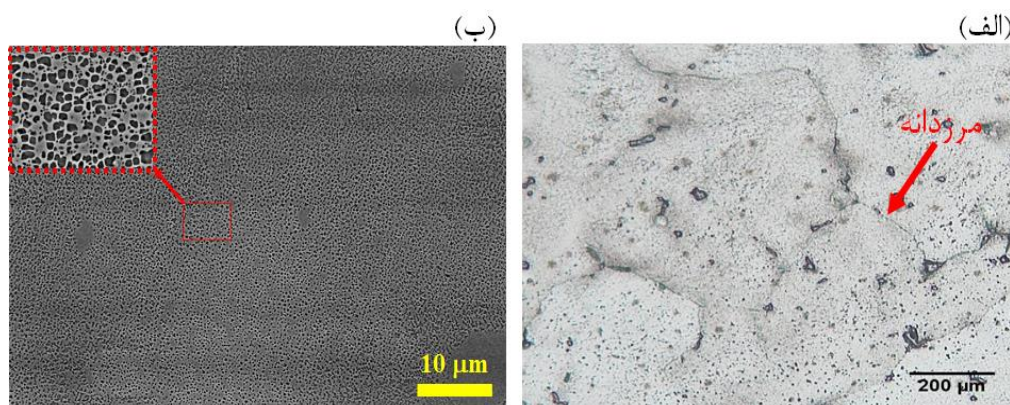
ماده مورد بررسی در مطالعه حاضر، سوپرآلیاژ GTD-111 بوده که ترکیب شیمیایی این آلیاژ توسط آزمون طیف‌سنجی نشر نوری به دست آمد و در جدول (۱) نشان داده شده است. این سوپرآلیاژ در ابتدا به مدت یک ساعت در دمای 1080°C تحت عملیات آنیل انحلالی قرار گرفت و سریعاً از این دما در آب کوئنچ شد. در ادامه با استفاده از روش ماشین‌کاری تخلیه الکتریکی سیمی، نمونه‌های مکعبی در ابعاد $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}$ تهیه شدند. جهت مشاهده و بررسی ریزساختار اولیه توسط میکروسکوپ نوری (OM, Olympus PMG3) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, CamScan MV 2300)، نمونه‌ها پس از مانع، از شماره ۳۲۰ تا ۲۰۰۰ سنباده زنی و پس از آن با به‌کارگیری محلول سوسپانسیون حاوی آلومینای $0.3 \mu\text{m}$ پولیش شدند. در نهایت، این نمونه‌ها با محلول ماربل که حاوی 50 mL آب، 50 mL HCl و 10 g CuSO_4 است، اچ شدند.

سوپرآلیاژهای پایه نیکل به طور گسترده در ساخت اجزای بخش‌های داغ موتور توربین‌های گازی پیشرفته مانند پره‌های آن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [1-3]. انتخاب آلیاژ مناسب برای قطعات مهندسی که در شرایط دمای بالا کار می‌کنند، همواره چالشی اساسی بوده و از میان آلیاژهای مختلفی که برای شرایط کاری دمای بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند، سوپرآلیاژهای پایه نیکل و به‌ویژه سوپرآلیاژ GTD-111 گزینه‌ای قابل اعتماد و مطمئن محسوب می‌شوند [4]. سوپرآلیاژهای پایه نیکل از مهم‌ترین و بزرگ‌ترین گروه‌های سوپرآلیاژها هستند. این سوپرآلیاژها در برابر حرارت بسیار مقاوم بوده و می‌توانند استحکام خود را در محیط‌های دمای بالا به خوبی حفظ کنند. سوپرآلیاژهای پایه نیکل اغلب در شکل ریختگی طراحی و تولید می‌شوند و در دماهای بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند. به‌طور کلی، ریزساختار این سوپرآلیاژها عمدتاً مشتمل بر یک زمینه آستنیتی (γ)، رسوبات همدوس با زمینه و انواع مختلفی از کاربیدها است که در زمینه ریزساختار و در طول مرزخانه‌های آن توزیع شده‌اند. بر اساس مطالعات انجام شده، می‌توان سه ویژگی خواص خزشی بهبودیافته، رفتار اکسیداسیون ایده‌آل و رفتار خوردگی الکتروشیمیایی عالی را سه ملزومی در نظر گرفت که نوعاً سوپرآلیاژهای پایه نیکل در طول عمر خود با آن‌ها درگیر هستند و بسته به شرایط کاری یک یا چند مورد از خواص یاد شده نقش پررنگ‌تری به خود می‌گیرند [5-8].

سوپرآلیاژ GTD-111 که برای اولین بار در اواسط دهه ۱۹۷۰ برای پره‌های توربین مقطع داغ مورد استفاده قرار گرفت، ماده مورد مطالعه در این بررسی است. این سوپرآلیاژ در استحکام خستگی و مقاومت خوردگی داغ نسبت به اینکونل ۷۳۸ برتری دارد [9]. چرخه‌های حرارتی که این سوپرآلیاژ در حین کار تجربه می‌کند، می‌تواند زمینه‌ساز بروز ترک در عرض لایه اکسید سطحی و عملاً کاهش مدت زمان سرویس برای آن شود. در نتیجه، اکسیداسیون دمای بالا یک علت اصلی یا حداقل یک عامل مهم برای شکست پره‌های توربین با مقاطع داغ است. عملکرد و میزان مقاومت در برابر خوردگی و اکسیداسیون فیلم‌های اکسیدی تشکیل شده بر روی یک آلیاژ تحت کنترل ترکیب شیمیایی و ریزساختار آلیاژ پایه، ضخامت اکسید و قابلیت حفاظت فیلم اکسیدی است که هر یک از این

جدول ۱ ترکیب شیمیایی سوپرآلیاژ GTD-111 (برحسب wt.%)

Cr	Co	Al	Ti	W	Mo	Fe	Ta	C	B	Ni
۱۴/۰۵	۹/۵۳	۳/۰۲	۴/۹۲	۳/۸۰	۱/۵۳	۰/۲۵	۲/۸۱	۰/۰۸	۰/۰۲	Bal.



شکل ۱ تصاویر (الف) میکروسکوپی نوری و (ب) SEM از ریزساختار سوپرآلیاژ GTD-111 آنیل انحلالی شده.

تحلیل میکروسکوپی لایه اکسید شکل گرفته بر سطح نمونه‌ها نیز پس از اکسیداسیون، با استفاده از مشاهدات میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) از برند Hitachi FE 4800 انجام گرفت. افزون بر این، پروبیل عنصری از مقطع لایه‌های اکسیدی با استفاده از روش طیف‌سنجی نشری تخلیه نوری (GDOES, Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy) توسط دستگاه (GDOES, GD-Profilier 2) HORIBA با یک آند مسی استاندارد با قطر ۴ mm ثبت شد. پلاسمای گاز آرگون با فشار ۶۵۰ Pa و توان اعمالی ۳۰ W به‌عنوان شرایط منبع برای آنالیز استفاده شد. تخلیه تابشی تحت فرکانس ۱۳/۵۶ MHz تأمین شد.

نتایج و بحث

شکل (۱) نتایج میکروسکوپی ریزساختار سوپرآلیاژ GTD-111، پس از عملیات آنیل انحلالی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که از این شکل برمی‌آید، ریزساختار این سوپرآلیاژ شامل فاز زمینه γ (محلول جامد نیکل) به همراه رسوب‌های γ' و مقادیر جزئی از کاربیدها است. کاربیدها معمولاً به‌صورت مختلف‌الاضلاع در اندازه‌های کمتر از $5 \mu\text{m}$ در درون دانه‌ها و یا مرزخانه‌ها مشخص شده‌اند.

الگوی پراش پرتو ایکس سطحی از نمونه سوپرآلیاژ GTD-111 در شکل (۲) نشان داده شده است. همان‌طور که در

در ادامه، جهت انجام آزمون اکسیداسیون، سطح نمونه‌ها پس از آماده‌سازی اولیه، طی سنباده‌زنی (تا شماره ۲۰۰۰) و پولیش (آلومینای $0.3 \mu\text{m}$) صیقلی شد. آزمون اکسیداسیون برای نمونه‌ها به مدت ۱۰۰ ساعت در دمای 1000°C در اتمسفر هوا انجام شد.

آزمون آنالیز توزین حرارتی (TGA, Thermogravimetry analysis) نیز در دستگاه High-performance modular Thermogravimetric Analyzer (ambient/ 2400°C) از برند SETSYS انجام شد. قبل از شروع آزمون، اتمسفر داخل دستگاه به گاز آرگون تغییر کرده و پس از رسیدن به دمای هدف یعنی 1000°C ، محفظه از گاز آرگون تخلیه شد تا فرآیند اکسیداسیون از دمای 1000°C آغاز شود (اکسیداسیون تک‌دما). تغییرات وزن هر نمونه توسط ترازوی دستگاه با تفکیک‌پذیری $0.02 \mu\text{g}$ تا مدت زمان حداکثر ۱۰۰ ساعت ثبت شد.

در ادامه به‌منظور بررسی فازهای تشکیل شده در سطح و لایه زیر سطح نمونه‌ها پس از اکسیداسیون نیز، آنالیز GI-XRD بر روی نمونه‌ها انجام شد. در آزمون GI-XRD، به‌دلیل زاویه ورودی کوچک پرتوی ایکس ($< 2^\circ$)، پرتوی پراش‌یافته از عمق کمتری به آشکارساز می‌رسد و داده‌های بیشتری از نواحی سطحی به‌دست می‌دهد. برای این منظور از دستگاه X'Pert Pro MDP در گستره زاویه (2θ) 10° – 30° ، زاویه سطحی 2° ، گام رویش 0.02° با تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) استفاده شد.

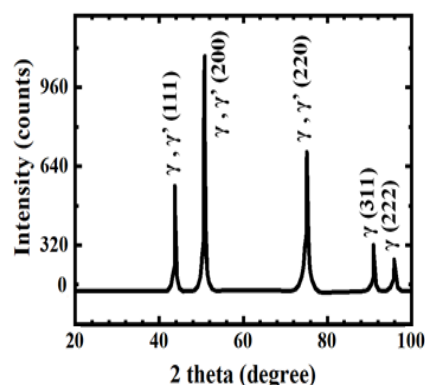
نشان می‌دهند، این موضوع باعث می‌شود که در غیاب سد ترمودینامیکی و سینتیکی، اکسیداسیون به صورت تسریع یافته دنبال شود و اکسیداسیون با نفوذ به سمت بیرون کاتیون‌های فلزی دنبال شود و شرایط برای ایجاد یک لایه اکسید روی سطح آلیاژ فراهم شود. در ادامه اکسیداسیون و با ضخیم شدن سرتاسری فیلم اکسیدی، رفته رفته اکسیداسیون وارد مرحله (۲) می‌شود. در مرحله (۲) که به طور کلی می‌توان آن را در بازه زمانی ۱۰ تا ۱۰۰ ساعت در نظر گرفت، شیب نمودار TGA حاکی از آن است که نمونه شرایط نسبتاً پایداری را تجربه می‌کند. در این شرایط یک لایه اکسیدی روی سطح نمونه شکل می‌گیرد که تمام سطح را پوشش می‌دهد. شایان ذکر است که هیچ پدیده‌ای نظیر جدایش لایه اکسیدی یا ریزش لایه اکسیدی که توأم با تغییرات شدید وزنی در نمودارهای TGA هستند، مشاهده نمی‌شود. این موضوع نیز خود گواه آن است که لایه اکسیدی می‌تواند حفاظت نسبتاً ایده‌آلی را از زیرلایه به ارمغان آورد.

همان گونه که از شکل (۳-ب) برمی‌آید، روند اکسیداسیون را می‌توان با تکیه بر رابطه (۱) - که سینتیک کلی اکسیداسیون را نشان می‌دهد - به صورت کمی نیز تحلیل نمود [17]:

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^n = kt \quad (1)$$

در این رابطه، $(\Delta W/A)$ افزایش وزن در واحد سطح، t زمان، k ثابت سینتیک اکسیداسیون و n نیز توان سینتیکی اکسیداسیون است. با رسم منحنی لگاریتمی موجود در شکل (۳-ب)، به سادگی می‌توان مقادیر n و k را برای مراحل اولیه و پایای اکسیداسیون بیان نمود. این مقادیر به ترتیب برای مراحل ۱ و ۲ برابر با $(n = 0.91, k = 2/44 \times 10^{-10} \text{ gr/cm}^2 \cdot \text{s})$ و $(n = 2/38, k = 2/25 \times 10^{-10} \text{ gr/cm}^2 \cdot \text{s})$ هستند. نزدیک بودن مقدار n به ۱ حاکی از سینتیک خطی (مرحله ۱، اکسیداسیون تسریع‌یافته) و نزدیکی آن به ۲ (مرحله ۲) حاکی از شرایط پایدار و تحت کنترل نفوذ بودن اکسیداسیون است. کاهش مقدار k نیز خود معرف کاهش نرخ اکسیداسیون در مرحله (۲) اکسیداسیون است. این تحلیل با استدلال‌های سایر کارهای تحقیقاتی انجام شده در حوزه کاربرد TGA در سینتیک اکسیداسیون آلیاژهای فلزی در توافق است [18,19].

این الگو مشاهده می‌شود، هم‌سو با نتایج میکروسکوپی ریزساختار، دو فاز اصلی موجود در این سوپرآلیاژ فازهای γ و γ' هستند. فاز زمینه آستنیتی گاما (γ) با شبکه FCC، محلول جامدی از نیکل به‌عنوان حلال بوده که بر اساس جدول (۱)، شامل عناصری هم‌چون تیتانیوم، آلومینیوم، آهن، کروم، کبالت، مولیبدن و تنگستن به‌عنوان عناصر حل‌شونده است. γ' نیز فاز اولیه تقویت‌کننده در سوپرآلیاژهای پایه نیکل، $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ است که یک فاز رسوبی منسجم (صفحات بلوری رسوبات در تماس با زمینه گاما) با ساختار بلوری منظم FCC است. تطابق نزدیک متغیر شبکه زمینه و رسوب، با سازگاری شیمیایی اجازه می‌دهد که γ' به صورت همگن در سراسر زمینه رسوب کند و پایداری بالایی داشته باشد [15,16]. شایان ذکر است که با در نظر گرفتن حد تفکیک این روش و غلظت اندک فازهای کاربیدی، این فازها در الگوی GI-XRD پراش مشخصی از خود نشان ندادند.

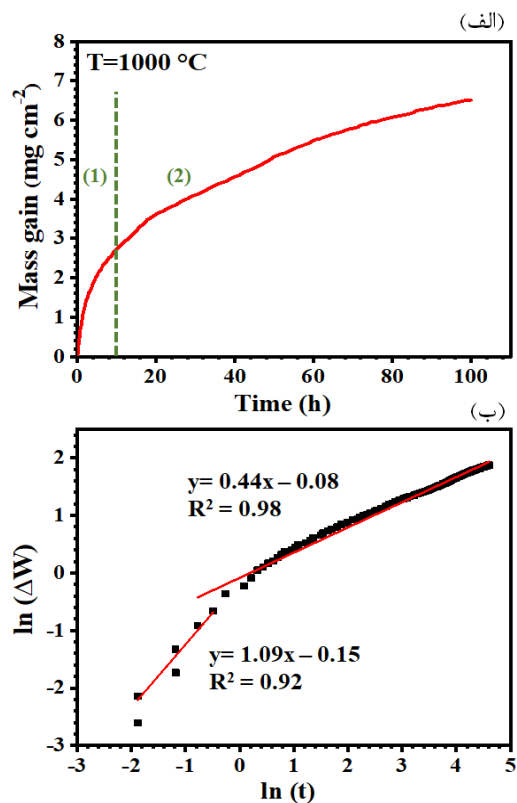


شکل ۲ الگوی پراش پرتوی ایکس سطحی برای نمونه GTD-111 آئیل انحلالی شده.

نتایج آزمون آنالیز حرارتی برای نمونه GTD-111 پس از اکسیداسیون ۱۰۰ ساعته در هوا در شکل (۳) آورده شده است. با توجه به شکل (۳-الف)، رفتار کلی اکسیداسیون در این بازه زمانی را می‌توانیم در دو مرحله کلی ۱ و ۲ در نظر بگیریم. در مرحله (۱) اکسیداسیون، عملاً سطح آزاد و بدون اکسید آلیاژ GTD-111 در معرض محیط اکسیدان دمای بالا قرار می‌گیرد (از فیلم روئین دارای ضخامت نانومتری که در هوا شکل گرفته است و در سطح این آلیاژ حضور دارد، صرف‌نظر می‌کنیم). از آنجا که تمام عناصر موجود در آلیاژ، در دمای اکسیداسیون، دارای $\Delta G < 0$ بوده و تمایل بسیار بالایی برای اکسیداسیون

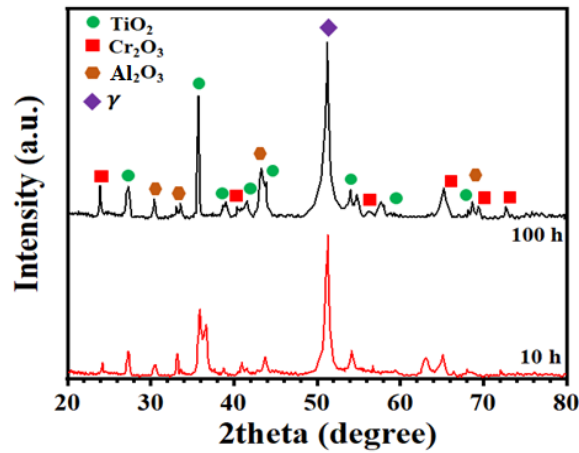
پیشین افزایش یافته است. با توجه به این که هیچ‌گونه جدایش لایه اکسیدی اتفاق نمی‌افتد، عملاً اکسیدهایی مانند NiO که نشان از اکسیداسیون زیرلایه دارند، مشاهده نشده است. بدینسان، می‌توان ادعا نمود که اکسید موجود در سطح سوپرآلیاژ GTD-111 محافظ بوده و هنوز میزان اکسید NiO به قدری نیست که با روش GI-XRD قابل شناسایی باشد.

شکل (۵) بررسی ریزساختار و پروفیل GDOES سطح مقطع نمونه‌های اکسید شده در بازه زمانی ۱۰ و ۱۰۰ ساعت را نشان می‌دهد. برای بازه زمانی ۱۰ و ۱۰۰ ساعت ترکیب شیمیایی لایه اکسید به‌طور عمده متشکل از آلومینیوم، کروم و تیتانیوم است. به این معنا که یک لایه اکسید در مراحل اولیه شکل می‌گیرد و به مرور زمان تقریباً همان ترکیب شیمیایی ضخیم‌تر می‌شود. پروفیل GDOES دو نمونه در بازه زمانی ۱۰ و ۱۰۰ ساعت حاکی از آن است که احتمالاً اولین عنصری که در محیط اکسیدان وارد واکنش شده و اکسید می‌شود، تیتانیوم است. چرایی این ادعا را می‌توان در این واقعیت واکاوی نمود که در سطح صفر، برای بازه زمانی ۱۰ ساعت، غلظت Ti از حدود ۲۰٪ اتمی آغاز می‌شود و رفته رفته افت پیدا می‌کند. این در حالی است که غلظت گونه‌هایی نظیر کروم و آلومینیوم بسیار کمتر است. در ادامه با اکسید شدن تیتانیوم عملاً لایه‌های زیرین جبهه اکسیداسیون از تیتانیوم فقیر و از سویی دیگر از سایر عناصر آلیاژی غنی می‌شوند و زمینه برای تشکیل اکسید پیوسته و غنی از کروم فراهم می‌شود. لایه اکسید تشکیل شده با توجه به نتایج آزمون GI-XRD و GDOES، از لحاظ ترکیب شیمیایی به سه ناحیه اکسید داخلی، میانی و بیرونی تقسیم می‌شود. ناحیه بیرونی غنی از اکسید تیتانیوم بوده، ناحیه میانی شامل اکسید کروم و ناحیه درونی نیز غنی از اکسیدهای آلومینیوم است. با ادامه فرآیند اکسیداسیون نیز میزان اکسیداسیون داخلی که شامل اکسید Al_2O_3 است، افزایش می‌یابد که این ناحیه به‌صورت جزایری در زیر پوسته اکسیدی نمایان می‌شود (شکل ۵). تمایل بالاتر تیتانیوم به اکسیداسیون در حضور عناصر آلیاژی نظیر کروم و آلومینیوم در دیگر سوپرآلیاژهای نیکل نیز مشاهده شده است [20,21].

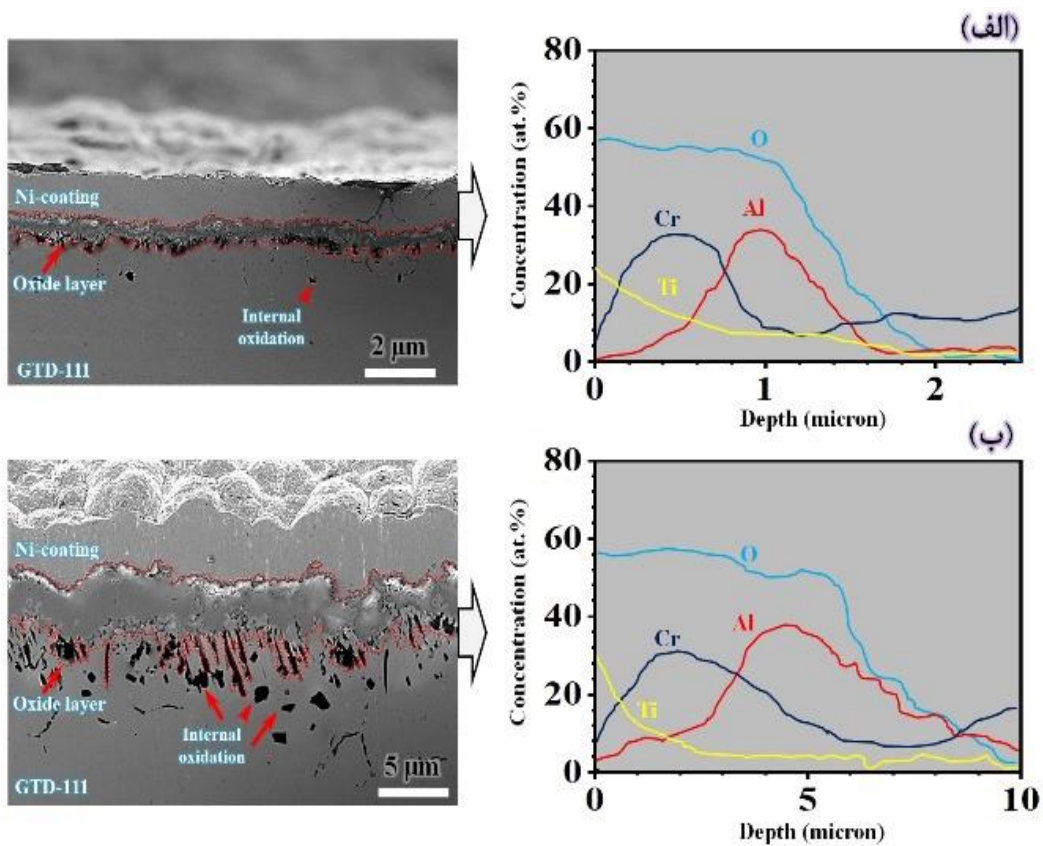


شکل ۳ نتایج آزمون TGA برای ۱۰۰ ساعت آزمون اکسیداسیون: (الف) تغییرات وزنی و (ب) مشخصه‌های سینتیکی اکسیداسیون.

برای درک عمیق‌تر و بهتر نسبت به این که در مراحل اولیه اکسیداسیون و مراحل پایای اکسیداسیون چه فاز و ترکیب شیمیایی مسئول چنین رفتار اکسیداسیونی است، آزمون‌های بعدی (GI-XRD, FE-SEM و GDOES) انجام شده است. شکل (۴) الگوهای GI-XRD مربوط به نمونه‌های اکسید شده برای ۱۰ و ۱۰۰ ساعت را نشان می‌دهد. در هر دو نمونه ترکیب شیمیایی و فازهای یکسان در لایه‌های اکسیدی مشاهده می‌شود. اکسیدهای TiO_2 , Cr_2O_3 و Al_2O_3 توسط آزمون شناسایی شده و بزرگ‌ترین پیک نیز مربوط به فاز زمینه γ است. همان‌طور که در الگوی پراش دو نمونه مشاهده می‌شود، شدت پیک‌ها در نمونه‌ای که به مدت ۱۰۰ ساعت در معرض اکسیداسیون قرار گرفته بود بیشتر است، که حاکی از سینتیک فرایند اکسیداسیون نمونه‌ها در دمای $1000^\circ C$ است. افزون بر این، مشاهده می‌شود که در بین بازه زمانی ۱۰ تا ۱۰۰ ساعت اکسید جدیدی شکل نگرفته است و عملاً غلظت اکسیدهای



شکل ۴ الگوهای GI-XRD برای نمونه های اکسید شده به مدت ۱۰ و ۱۰۰ ساعت.



شکل ۵ ریزساختار سطح مقطع و پروفیل GDOES متناظر، برای لایه اکسیدی پس از اکسیداسیون در دمای ۱۰۰۰ °C برای زمان های (الف) ۱۰ ساعت، (ب) ۱۰۰ ساعت.

نتیجه گیری

(۱) در ابتدای آزمون اکسیداسیون که سطح اکسید نشده آلیاژ GTD-111 در معرض محیط اکسیدان قرار گرفت، لایه اکسیدی در ۱۰ ساعت اول با سرعت بسیار بالایی شکل گرفت. در ادامه نیز به دلیل تشکیل لایه اکسیدی محافظ، سرعت پیشروی لایه اکسیدی کاهش یافت و نمونه شرایط

در این بررسی نمونه های سوپرآلیاژ GTD-111 ابتدا تحت عملیات آنیل انحلالی قرار گرفت و سپس تحت اکسیداسیون دمای بالا در دمای ۱۰۰۰ °C تا زمان بیشینه ۱۰۰ ساعت قرار گرفتند و نتایج زیر استخراج شد:

که به احتمال فراوان اولین عنصری که در محیط اکسیدان وارد واکنش می‌شود، تیتانیوم است.

(۴) فیلم اکسیدی شکل گرفته پس از ۱۰۰ ساعت، از نظر ترکیب شیمیایی مشتمل بر ناحیه درونی غنی از آلومینیوم، لایه میانی کروم و ناحیه بیرونی غنی از تیتانیوم است. آلومینیوم در زیر فیلم اکسیدی به صورت جزیره‌ای درگیر پدیده اکسیداسیون داخلی می‌شود.

پایداری را تجربه کرد.

(۲) لایه اکسیدی متشکل از فازهای اکسیدهای TiO_2 ، Cr_2O_3 و Al_2O_3 بوده و همچنین مشاهده شد که در بین بازه زمانی ۱۰ تا ۱۰۰ ساعت اکسید جدیدی شکل نگرفته است و صرفاً غلظت اکسیدهای پیشین افزایش یافته است (لایه اکسیدی ضخیم شد).

(۳) با استفاده از آزمون GDOES، پس از ۱۰ ساعت اکسیداسیون، در سطح بالایی نمونه‌ها، غلظت تیتانیوم از حدود ۲۰٪ شروع شده و رفته رفته کاهش می‌یابد. با توجه به ناچیز بودن غلظت سایر گونه‌ها در این سطح، ادعا شد

مراجع

- [1] M.Z. Alam, D. Chatterjee, B. Venkataraman, "Effect of cyclic oxidation on the tensile behavior of directionally solidified CM-247LC Ni-based superalloy at 870 °C", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, pp. 6211-6218, 2010.
- [2] R. Pillai, H. Ackermann, H. Hattendorf, S. Richter, "Evolution of carbides and chromium depletion profiles during oxidation of Alloy 602 CA", *Corrosion science*, vol. 75, pp. 28-37, 2013.
- [3] F.H. Latief, K. Kakehi, Y. Tashiro, "Oxidation behavior characteristics of an aluminized Ni-based single crystal superalloy CM186LC between 900 °C and 1100 °C in air", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, pp. 1926-1932, 2013.
- [4] E.A. Basuki, D.H. Prajitno, F. Muhammad, "Alloys developed for high temperature applications", *AIP Proceedings*, vol. 1805, pp. 20003-20010, 2017.
- [5] S. Wee, K. Kim, K. Park, C. Seok, "Study on Creep Damage of Ni-Based Superalloy Caused by Variable Load Conditions at Elevated Temperatures", *Materials*, vol. 14, pp. 6971, 2021.
- [6] L. Tan, X. Ren, K. Sridharan, T.R. Allen, "Corrosion behavior of Ni-base alloys for advanced high temperature water-cooled nuclear plants", *Corrosion science*, vol. 50, pp. 3056-3062, 2008.
- [7] M. Pouranvari, A. Ekrami, A.H. Kokabi, "Microstructure-properties relationship of TLP-bonded GTD-111 nickel-base superalloy", *Materials Science and Engineering:A*, vol. 490, pp. 229-234, 2008.
- [8] J. Breneman, J. Wei, Z. Sun, L. Liu, G. Zou, Y. Zhou, "Oxidation behavior of GTD111 Ni-based superalloy at 900° C in air", *Corrosion science*, vol. 100, pp. 267-274, 2015.
- [9] F. Huang, J. Wang, E.H. Han, W. Ke, W. "Microstructural characteristics of the oxide films formed on Alloy 690 TT in pure and primary water at 325 °C", *Corrosion science*, vol. 76, pp. 52-59, 2013.
- [10] J. Xiao, N. Prud'Homme, N. Li, V. Ji, "Influence of humidity on high temperature oxidation of Inconel 600 alloy: Oxide layers and residual stress study", *Applied Surface Science*, vol. 284, pp. 446-452, 2013.
- [11] L. Zheng, M. Zhang, J. Dong, "Oxidation behavior and mechanism of powder metallurgy Rene95 nickel based superalloy between 800 and 1000 °C", *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 7510-7515, 2010.

- [12] S.J. Park, S.M. Seo, Y.S. Yoo, H.W. Jeong, H. Jang, "Effects of Al and Ta on the high temperature oxidation of Ni-based superalloys", *Corrosion science*, vol. 90, pp. 305-312, 2015.
- [13] Y. Wu, T. Narita, "Oxidation behavior of the single crystal Ni-based superalloy at 900° C in air and water vapor", *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, pp. 140-145, 2007.
- [14] C.T. Liu, J. Ma, X.F. Sun, "Oxidation behavior of a single-crystal Ni-base superalloy between 900 and 1000 °C in air", *Journal of alloys and compounds*, vol. 491, pp. 522-526, 2010.
- [15] P.M. Mignanelli, N.G. Jones, E.J. Pickering, O.M. Messé, C.M.F. Rae, M.C. Hardy, H.J. Stone, "Gamma-gamma prime-gamma double prime dual-superlattice superalloys", *Scripta Materialia*, vol. 136, pp. 136-140, 2017.
- [16] Y.Q. Chen, E. Francis, J. Robson, M. Preuss, S.J. Haigh, "Compositional variations for small-scale gamma prime (γ') precipitates formed at different cooling rates in an advanced Ni-based superalloy", *Acta Materialia*, vol. 85, pp. 199-206, 2015.
- [17] M. Weiser, Y.M. Eggeler, E. Spiecker, S. Virtanen, "Early stages of scale formation during oxidation of γ/γ' strengthened single crystal ternary Co-base superalloy at 900 °C", *Corrosion Science*, vol. 135, pp. 78-86, 2018.
- [18] M. Weiser, M.C. Galetz, H.E. Zschau, C.H. Zenk, S. Neumeier, M. Göken, S. Virtanen, S., "Influence of Co to Ni ratio in γ' -strengthened model alloys on oxidation resistance and the efficacy of the halogen effect at 900 °C", *Corrosion Science*, vol. 156, pp. 84-95, 2019.
- [19] J. Pistor, S.P. Hagen, S. Virtanen, C. Körner, "Influence of the microstructural homogeneity on the high-temperature oxidation behavior of a single crystalline Ni-base superalloy", *Scripta Materialia*, vol. 207, pp. 114301, 2022.
- [20] X. Zhuang, Y. Tan, X. You, P. Li, L. Zhao, C. Cui, H. Cui, "High temperature oxidation behavior and mechanism of a new Ni-Co-based superalloy", *Vacuum*, vol. 189, pp. 110219, 2021.
- [21] Y.X. Zhu, C. Li, Y.C. Liu, Z.Q. Ma, H.Y. Yu, "Effect of Ti addition on high-temperature oxidation behavior of Co-Ni-based superalloy", *Journal of Iron and Steel Research International*, vol. 27, pp. 1179-1189, 2020.