



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ

Fakulta strojní

Ústav materiálového inženýrství

Vliv mikrostruktury na vlastnosti vybraných slitin Ni a Co pro vysokoteplotní aplikace.

Diplomová práce

Autor: Jakub Málek
Vedoucí práce: Ing. Jakub Horník, Ph.D
Rok: 2018

Poděkování

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu panu Ing. Jakubu Horníkovi, Ph.D za cenné rady, pomoc a čas, který mi věnoval při psaní této diplomové práce. Zároveň bych chtěl poděkovat Ing. Marii Rohlové za zprostředkování materiálů a pomoc při jejich zpracování.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze dne 1. 6. 2018

.....

Abstract

In the theoretical part of the present thesis were presented superalloys based on nickel and cobalt, which are used for applications stressed at high temperatures, for example as part of aircraft engines. The elements entering the alloys and their contribution, the different phases, or the precipitates formed in the nickel and cobalt superalloys, and some exceptional properties of these materials - for example creep resistance - have been described.

The practical part deals with description of micro and macrostructure of selected nickel (Inconel 713 LC, MAR-M 247) and cobalt (Stelit, CoCrMo) superalloys. This was done using optical, electron microscopy and EDS analysis. Finally, the structures of these refractory materials were compared with each other and with their heat-treated modifications.

Abstrakt

V teoretické části předložené diplomové práce byly představeny superslitiny na bázi niklu a kobaltu, které jsou používány pro aplikace namáhané za vysokých teplot, například jako součásti leteckých motorů. Byly popsány prvky vstupující do slitin a jejich přínos, různé fáze, nebo precipitáty, které se v niklových a kobaltových superslitinách vyskytují a dodávají těmto materiálům jejich výjimečné vlastnosti-například odolnost proti creepu.

Praktická část práce se zabývá popisem mikro a makrostruktury vybraných niklových (Inconel 713 LC, MAR-M 247) a kobaltových (Stelit, CoCrMo) superslitin. K tomu bylo využito světelné, elektronové mikroskopie a EDS analýzy. Nakonec byly struktury těchto žárovečných materiálů porovnány mezi sebou i se svými tepelně zpracovanými modifikacemi.

Obsah

1	Úvod a cíle práce	1
2	Niklové superslitiny	3
2.1	Vývoj a význam niklových superslitin	3
2.2	Rozdělení niklových superslitin	4
2.2.1	Žáruvzdorné niklové superslitiny	4
2.2.2	Žárupevné niklové superslitiny	4
2.3	Chemické složení niklových superslitin	4
2.3.1	Prvky matrice slitiny	6
2.3.2	Prvky tvořící zpevňující fázi	7
2.3.3	Prvky vstupující do karbidů	8
2.3.4	Prvky stabilizující povrch	8
2.3.5	Příměsi a nečistoty	9
2.4	Mikrostruktura niklových superslitin	10
2.4.1	Matrice	12
2.4.2	Vytvrzující fáze γ'	12
2.4.3	Primární karbidy	15
2.4.4	Sekundární karbidy	16
2.4.5	Boridy	16
2.4.6	Fáze γ''	16
2.4.7	Ostatní fáze	17
2.5	Vliv teploty na strukturu a vlastnosti Ni superslitin	18
2.5.1	Změna struktury vlivem zvýšených teplot	18
2.5.2	Creep	19
3	Kobaltové superslitiny	25
3.1	Vlastnosti kobaltových superslitin	25
3.2	Chemické složení a mikrostruktura Co superslitin	25
4	Experimentální část	29
4.1	Použité materiály	29
4.1.1	Inconel 713 LC	29
4.1.2	MAR-M 247	31
4.1.3	CoCrMo (ASTM F75)	33
4.1.4	Co Stelit	34

4.2	Příprava vzorků	35
4.3	Použité experimentální metody	36
4.3.1	Světelná mikroskopie	36
4.3.2	Elektronová mikroskopie	36
4.3.3	EDS analýza	37
5	3. Výsledky experimentů	39
5.1	Světelná mikroskopie	39
5.2	Elektronová mikroskopie a EDS analýza	47
6	Závěr	59
A	Obsah přiloženého CD	67

Kapitola 1

Úvod a cíle práce

Niklové superslitiny jsou žáruvzdorné i žárupevné materiály schopné odolávat nízkocyklové, vysokocyklové i tepelné únavě, creepu, oxidaci za vysokých teplot, či erozi v agresivních prostředích. Díky vysokému obsahu legur, zajišťujících tyto vlastnosti se jedná o velice drahé materiály, tudíž jejich použití pro teploty nižší, než $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (kdy je lze nahradit levnějšími alternativami) je neekonomické. Jsou proto používány zejména pro extrémně namáhané komponenty vysokoteplotních zařízení.

Cílem předložené diplomové práce je prohloubení znalostí o niklových a kobaltových superslitinách. Hlavním úkolem je vyhodnocení makro a mikrostruktury vybraných kobaltových a niklových superslitin za pomoci optické mikroskopie, následná detailnější analýza mikrostruktury za pomoci rastrovací elektronové mikroskopie a provedení EDS analýzy významných míst. Získané informace budou použity při popisu mikrostruktur vybraných materiálů a porovnání litých struktur se strukturami tepelně zpracovanými.

Kapitola 2

Niklové superslitiny

Superslitiny na bázi niklu jsou charakteristické především svou žáruvzdorností a žárupevností. Jsou proto součástí zařízení vystavovaných vysokým teplotám a také namáhaných napětím (spalovací turbíny energetických jednotek, letecké motory). Tyto materiály tedy musí dosahovat dostatečné pevnosti za zvýšených teplot a zároveň odolávat vysokoteplotní korozi. Významná vlastnost pro aplikaci těchto materiálů například pro lopatky motoru je jejich výborná rozměrová stálost dokonce i za vysokých teplot.

2.1 Vývoj a význam niklových superslitin

Žárupevné niklové superslitiny se uplatňují pro součásti pracující nad oblastí použití austenitických ocelí, tedy přibližně mezi teplotami 600 – 1100 °C. Byly odvozeny od slitin Ni-20Cr, užívaných už od počátku 20. století pro výrobu topných elementů. Nejvýznamnější pro jejich rozvoj však bylo pochopení precipitačního vytvrzení Ni-Cr pomocí Al a Ti. Samotný jev precipitace těchto slitin byl objeven již ve 20. letech, avšak první vytvrditelná žárupevná slitina byla patentována až v roce 1940 Anglickou firmou The Mond Nickel. Tato superslitina na bázi Ni-Fe-Cr byla pojmenována Nimonic 80. Podobný vývoj probíhal v USA, kde byla v roce 1941 patentována obdobná slitina, nazvaná Inconel X. [1]

Další vývoj těchto materiálů postupoval velmi rychle, jelikož se staly nezbytnými pro zvyšování výkonu a účinnosti leteckých palivových turbín. Zejména během druhé světové války a po ní se stal výzkum Ni slitin jednou z nejhluběji sledovaných oblastí kovových materiálů. Původní pracovní teploty kolem 700 °C byly postupně navyšovány až na dnešních 1150 °C. Pracovní teplota při statickém namáhání tedy dosahuje až 80 % teploty tání. Výsledkem tohoto vývoje je pochopení teorie legování, vypracování mnoha progresivních technologií a vývoj celé škály žárupevných slitin s výbornými vlastnostmi. Přesto je však stále snaha posunout teploty použití ještě blíže teplotám tavení. Toho lze dosáhnout zamezením vzniku hranic zrn, tedy monokrystalů. Další nárůst pevnosti za vysokých teplot je umožněn metodou řízené krystalizace, použitím práškové metalurgie, kompozitních materiálů, nebo jejich kombinací. [1,2]

2.2 Rozdělení niklových superslitin

Superslitiny na bázi niklu, které jsou precipitačně zpevněné fází γ' jsou důležité nejen vzhledem ke svým vysokým pevnostním charakteristikám za vysokých teplot a odolnosti vůči creepu – žárupevnosti, ale také díky odolnosti vůči vysokoteplotní korozi a oxidaci – žáruvzdornosti. A právě podle těchto dvou vlastností niklové superslitiny dělíme.

2.2.1 Žáruvzdorné niklové superslitiny

Žáruvzdorné niklové superslitiny jsou na bázi Ni-Cr, nebo Ni-Cr-Fe. Chrom je zásadním přísadovým prvkem, zajišťující superslitinám korozivzdornost. Jeho obsah se pohybuje v rozmezí 10 – 30 %, obsah železa ve slitinách Ni-Cr-Fe zpravidla nepřesahuje 20 %. Další příměsi podporující žáruvzdornost jsou Mo, W, či Co. Obsah uhlíku a dalších prvků, které by mohly tvořit nežádoucí fáze je minimální. [2,3,4]

2.2.2 Žárupevné niklové superslitiny

Žárupevné niklové superslitiny jsou také na bázi Ni-Cr, matrice γ má kubickou, plošně středěnou mřížku a je zpevňována přísadami Mo, W, Nb, Zr. Nejdůležitější pro žáruvzdornost jsou ale prvky Al a Ti, které tvoří vytvrzující fázi $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$, nazývaní se γ' . K žárupevnosti přispívají také karbidy tvořící se zejména podél hranic zrn, bránící pokluzům. Čím více se ve struktuře nachází jemných precipitátů fáze γ' , tím je žárupevnost vyšší. Avšak současně prudce klesá tvaritelnost. Proto slitiny bohatě legované Al a Ti nelze zpracovat jinak než metodami přesného lití. [2,3]

2.3 Chemické složení niklových superslitin

Vysoké požadavky na vlastnosti niklových superslitin jsou zajištěny jejich mikrostrukturou a s tím úzce spojeným chemickým složením. Obsah legujících prvků se pohybuje v rozmezí znázorněném v tabulce 1.

Tabulka 2.1: Rozmezí legujících prvků v superslitinách niklu [1]

Prvky	Obsah (hm %)		Prvky	Obsah (hm %)	
	min.	max.		min.	max.
Cr	1	30	Co	5	20
Ti	0,2	5	Mo	1,5	20
Al	0,15	6	W	0,6	10
Nb	1	5,1	Hf	0,7	1,8
Ta	1	4,5	C	0,02	0,3

Význam jednotlivých legur lze stručně popsat následujícím způsobem. Cr a Al zajišťují korozní odolnost, přičemž Al je spolu s Ti základem pro tvorbu vytvrzující fáze γ'

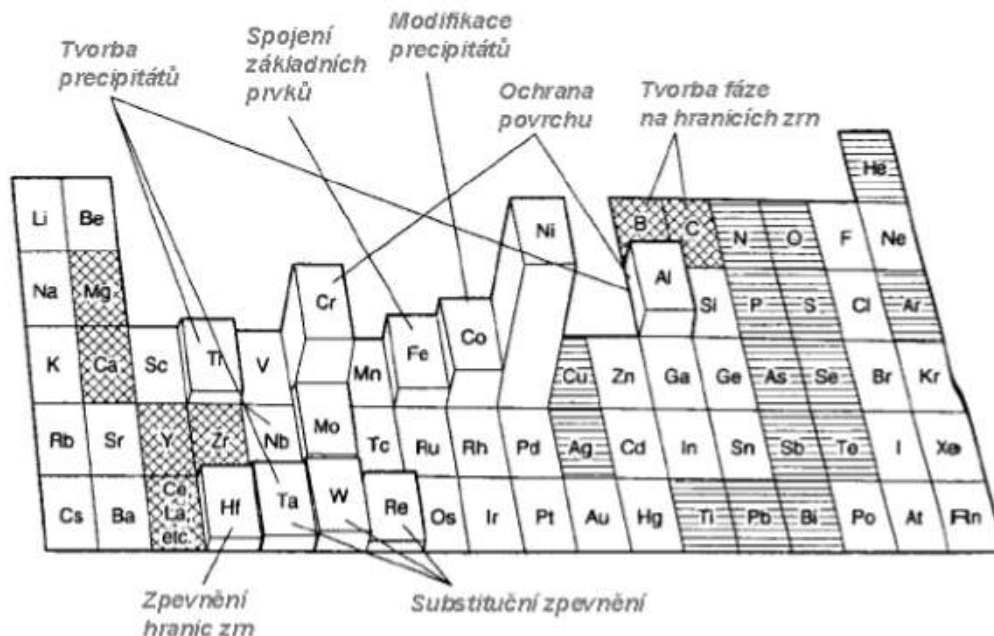
($Ni_3(Al, Ti)$). Titan se také vyskytuje ve fázi zvané η ($Ni_3(Ti)$). Kobalt snižuje rozpustnost Al a Ti a zároveň zamezuje tvorbě karbidů na hranicích zrn. Další prvky, jako Cr, Mo, Ta, W, či Nb zpevňují tuhý roztok γ , nebo vstupují do karbidických fází. Zpevnění hranic je dosaženo pomocí C, B, Hf.

Tabulka 2.2: Vliv přísadových prvků na niklové superslitiny [4]

Struktura	Prvky	
Substituční zpevnění matrice	Co, Cr, Mo, Fe, W, Ta	
Tvorba koherentních precipitátů	Al, Ti, Nb	
Tvorba karbidů	MC	W, Ta, Ti, Mo, Nb
	M_7C_3	Cr
	$M_{23}C_6$	Cr, Mo, W
	M_6C	Mo, W
Tvorba karbonitridů M(CN)	Ti, Zr, Hf, Nb	
Tvorba nežádoucích fází (TCP)	Cr, Mo, W, Fe, Nb, Ni, Co	
Vlastnosti	Prvky	
Korozní odolnost	Al, Ta, Cr	
Zlepšení vysokoteplotní korozní odolnosti	La, Th	
Zpevnění hranic zrn	B, Zr, Hf, C	
Odolnost proti sulfidům	Cr	

Mo, Ta a W nejen zpevňují matici γ , ale také vstupují do karbidů a fáze γ' , čímž je stabilizují za vyšších teplot. Nb spolu s Ta mohou kromě tvorby karbidů tvořit samostatnou fázi zvanou γ'' ($Ni_3(Nb, Ta)$). Tantal s kobaltem zvyšují teplotu rozpustnosti fáze γ' .

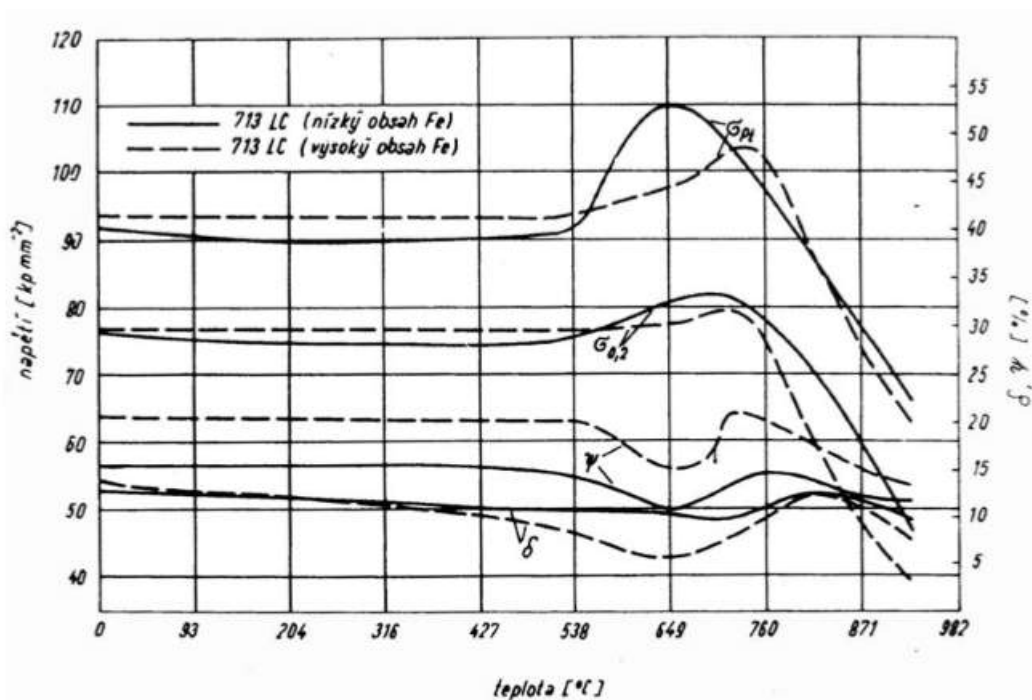
Přísadové prvky objevující se v niklových superslitinách jsou znázorněny na obrázku 1. Požadovaných vlastností však dosáhneme pouze jejich vhodnou kombinací.



Obrázek 2.1: Vliv legur na vlastnosti niklových superslitin [5]

2.3.1 Prvky matrice slitiny

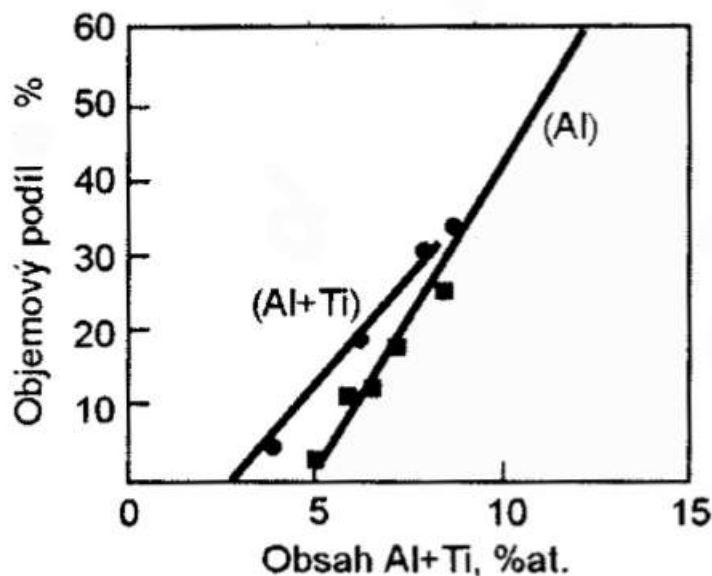
Matrice slitiny, zvaná tuhý roztok γ , je tvořena Ni, Co a Fe a jejich koncentrace ovlivňuje rozpustnost dalších prvků. Fázi γ stabilizují Ta, Ti, nebo Co. Příklad kobaltu zajišťuje zvýšení žárupevnosti a zlepšení technologických vlastností, avšak snižuje rozpustnost Al a Ti. Pro substituční zvýšení pevnosti matrice se používají W, Mo a Cr. W a Mo mají sice větší zpevňující účinek, avšak jejich rozpustnost je menší než u Cr. Pro snížení ceny může být drahý nikl částečně zastoupen železem. Zvyšování obsahu železa má však negativní vliv na žáruvzdornost a klesá také pevnost za zvýšených teplot, kvůli snížení teploty rozpouštění hlavní zpevňující fáze γ' viz obr. 2.2. Se zvyšujícím se obsahem Fe roste také náchylnost k vylučování nežádoucí fáze σ . [6,7]



Obrázek 2.2: Vliv obsahu Fe při krátkodobé zkoušce tahem [6]

2.3.2 Prvky tvořící zpevňující fázi

Niklové superslitiny nejsou zpevňovány pouze substitučně, jak bylo uvedeno výše. Největší význam má totiž precipitační zpevnění, tvořící fázi γ' . Nejdůležitější prvky vstupující do precipitátů jsou Al a Ti, tvořící s niklem fáze typu $\text{Ni}_3(\text{Al})$ a $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$. Tyto fáze jsou stabilní i za velmi vysokých teplot. Další prvky, které mohou částečně nahradit hliník a titan jsou Ta, Nb nebo V. Fáze γ' je koherentní s maticí, což ještě zvyšuje účinnost precipitačního zpevnění. Poměr koncentrací Al a Ti má značný vliv na vlastnosti slitiny i její strukturu, je totiž rozhodující pro výskyt a tvar fáze γ' . Vliv koncentrace Al a Ti na množství vyloučené fáze γ' je znázorněn na obrázku 2.3. [6,7]

Obrázek 2.3: Vliv koncentraci Al+Ti na množství fáze γ' [6]

2.3.3 Prvky vstupující do karbidů

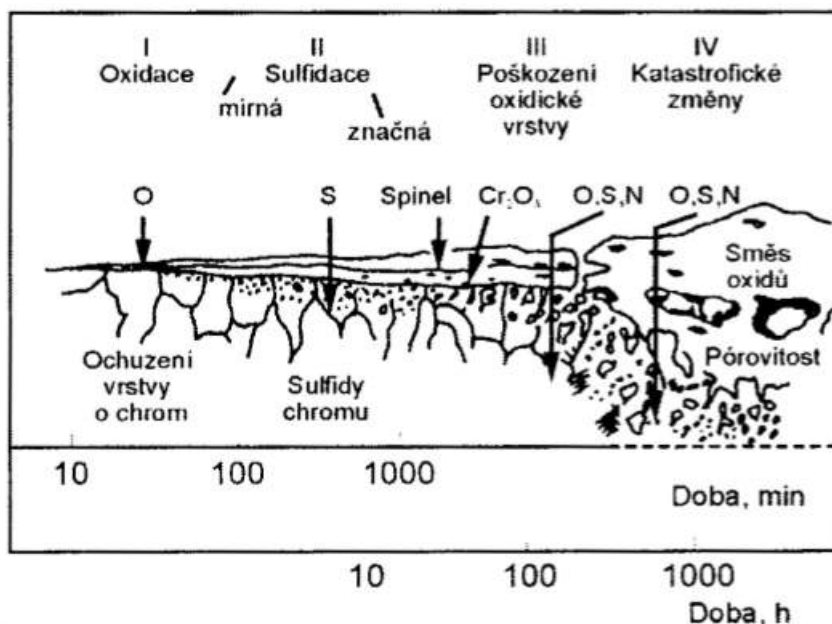
Vliv karbidů na vlastnosti superslitin je daný jejich počtem, rozmístěním a morfologií. Obecně jsou však považovány za nežádoucí a obsah uhlíku je tady snižován na minimum. U odlitků se obsah uhlíku pohybuje v rozmezí 0,12 – 0,18 %, u tvářených součástí klesá až k hranici 0,05 %. [6,7]

Ve struktuře niklových superslitin se vyskytují základní čtyři druhy karbidů: MC, $M_{23}C_6$, M_7C_3 , a M_6C . Primární karbidy (MC) jsou tvořeny prvky W, Ta, Hf, Nb a Ti. Obvykle se vyskytují ve formě větších částic s nepravidelnou kubickou morfologií, vyskytující se jak na uvnitř zrn, tak na hranicích. Jsou stabilní a k jejich rozpuštění dochází obvykle až po překročení teploty 1200 °C. [6,7]

Na tvorbě sekundárních karbidů se podílí nejčastěji Cr, Mo a Nb. Chromový karbid $M_{23}C_6$ je stabilní i za vysokých teplot, avšak ochuzuje matici o chrom podílející se na její žáruvzdornosti a celkové korozní odolnosti. Pro zlepšení creepových vlastností je ideální výskyt těchto karbidů na hranicích zrn, obklopených částicemi γ' . Výskyt ve formě filmů, či desek na hranicích zrn vede ke snížení tažnosti a zvýšení náchylnosti k tvorbě trhlin po hranicích zrn. [6,7]

2.3.4 Prvky stabilizující povrch

Během provozu jsou součásti z niklových superslitin vystavovány silně koroznímu prostředí. Především se jedná o oxidační atmosféry za vysokých teplot. Dalšími kontaminujícími prvky jsou: síra, dusík, vanad a vodík (obr 2.4). Odolnost vůči vysokoteplotní oxidaci povrchových vrstev je dána stabilizací povrchu chromem, hliníkem a titanem. Tyto prvky vytváří na povrchu oxidický film Cr_2O_3 a AlO_3 , který je stabilní i při vysokých teplotách.



Obrázek 2.4: Procesy korozního poškození Ni superslitin [6]

2.3.5 Příměsi a nečistoty

Kromě výše uvedených legujících prvků jsou v niklových superslitinách obsaženy v malých množstvích další příměsi, pocházející buď z výchozích surovin, nebo jsou vnášeny do materiálu během technologického postupu. Některé mají příznivý vliv, jiné jsou naopak škodlivé, a právě podle tohoto kritéria je lze dělit. [6]

- Škodlivé prvky:
 - O, H, N, He, Ar – zbytkové plyny
 - P, S – nemetalické nečistoty
 - Pb, Bi, Sb, Se, Ag, Cu, Te – metalické nečistoty
- Užitečné prvky
 - B, Zr, Hf – zpevnění hranic zrn, ochrana proti difuznímu creepu
 - Mg, Ca, Al, La – rafinační přísady, potlačují účinek S a O

Nejškodlivějšími prvky jsou S, O a N. Účinky síry a kyslíku mohou být potlačeny rafinačními prvky, technologickými opatřeními, nebo mikrolegurami. Dusík, který je původcem defektů při odlévání Ni superslitin je těžko odstranitelný, avšak jeho potlačení je nutné. [6]

Mezi prvky s pozitivním vlivem na superslitiny lze počítat křemík, který při obsahu nad 0,2 % působí příznivě na žáruvzdornost. Bor v obsahu do 0,02 % zvyšuje pevnost při tečení. Cer a další prvky vzácných zemin zvyšují u superslitin stejně, jako u ocelí odolnost proti oxidaci za vysokých teplot. [6]

2.4 Mikrostruktura niklových superslitin

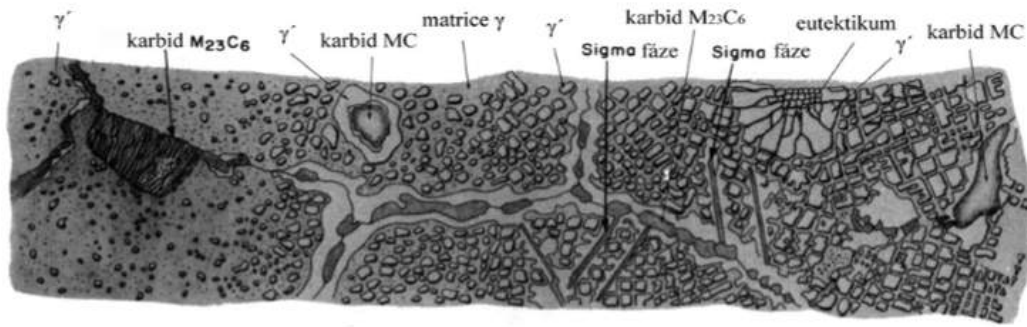
Niklové superslitiny mají mikrostrukturu tvořenou maticí γ s plošně středěnou kubickou mřížkou. S ní jsou koherentně spojeny částice vytvrzující fáze γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$) a v některých případech také fáze γ'' tvořena $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Nb})$. V závislosti na chemickém složení a tepelném zpracování se vylučují primární karbidy (MC), sekundární karbidy (M_{23}C_6 , M_7C_3 , a M_6C), nebo boridy a karbonitridy (M_3B_2 , $\text{M}(\text{C}, \text{N})$, $\text{M}_{23}(\text{C}, \text{N})_6$).

Při dlouhodobém provozu součástí za vysokých teplot může docházet k vylučování nežádoucích fází, způsobujících zkřehnutí materiálu a zhoršení dalších vlastností. Nejlepším způsobem, jak vznik těchto fází eliminovat je volba optimálního chemického složení. Přehled jednotlivých fází, vyskytujících se v niklových superslitinách je znázorněn v tabulce 2.3.

Vzhled jednotlivých fází mikrostruktury je znázorněn na obrázku 2.5. Ten zároveň demonsturuje historický vývoj mikrostruktury niklových superslitin, kdy se vytvrzující fáze γ' (původně ve tvaru kuliček a s obsahem přibližně 20 %) postupně změnila na kubický tvar zastávající až dnešních 70 % celkového objemu struktury. Na obrázku jsou také znázorněny nežádoucí (γ , γ' , karbidy MC a M_{23}C_6) a nežádoucí (eutektikum, fáze σ) fáze. [9]

Tabulka 2.3: Přehled fází vyskytujících se v superslitinách [8]

Fáze	Mřížka	Vzorec	Popis
Základní fáze			
γ	FCC kubická plošně středěná		Substituční tuhý roztok, matrice
γ'	FCC	Ni_3Al , $Ni_3(Al, Ti)$	Základní zpevňující fáze v mnoha niklových superslitinách. Tvar se mění od kulového ke kubickému. Velikost se mění s teplotou a dobou namáhání.
γ''	BCT tetragonální prostorově centrovaná	Ni_3Nb	Základní zpevňující fáze ve speciálních slitinách (Inconel 718). Metastabilní fáze precipituje jako koherentní diskovité částice.
Karbidy			
MC	SCC kubická prostá	TiC , Nb_4C , HfC	Složení je různé, tvoří nepravidelné globule. Muže být Ti, Ta, Nb, Hf, Th nebo Zr.
$M_{23}C_6$	FCC	$Cr_{23}C_6$, $Fe_{23}C_6$, $W_{23}C_6$, $Mo_{23}C_6$	Může být ve tvaru globulí, desek aj., obvykle se vyskytuje na hranicích zrna.
M_6C	FCC	Fe_3Mo_3C , Fe_3W_3C , Fe_4W_2C , Fe_3Nb_3C , Nb_3Co_3C , Ta_3Co_3C	Náhodně distribuované karbidy.
M_7C_3	HCP hexagonální	Cr_7C_3	Vyskytují se pouze v některých slitinách po vystavení teplot nad $1000^\circ C$. Nejčastěji tvoří deskovité částice na hranicích zrn.
Nitridy a boridy			
M_3B_2	SCT tetragonální prostá	Ta_3B_2 , V_3B_2 , Cr_3B_2 , Fe_3B_2 , Mo_3FeB_2 , Nb_3B_2	Vyskytují se v niklových slitinách s obsahem bóru nad 0,03. Vypadají obdobně jako karbidy
MN	SCC kubická prostá	TiN , ZrN , NbN	Nitridy se vyskytují ve slitinách obsahujících Ti, Ni a Zr. Jsou nerozpustné pod teplotou tavení. Mají kruhové nebo obdélníkové tvary.
Nežádoucí fáze			
μ	Romboedrická	Co_7W_6 , Fe_7Cr_6 , Ni_7Mo_6 , Co_7Mo_6	Vyskytují se ve slitinách s vysokým obsahem Mo a W. Tvoří se za vysokých teplot jako hrubozrná Widmanstättenova struktura.
Lavesovy fáze	HCP	Fe_2Nb , Fe_2Ti , Fe_2Mo , Ni_2Nb	Často se vyskytují v superslitinách Co. Nejčastěji vypadají jako nepravidelné protažené globule.
	FCC	Co_2Ta , Co_2Ti	
σ	BCT	$(CrMo)_x(NiCo)_y$	Vyskytují se častěji ve slitinách na bázi Co. Nejčastěji vypadají jako nepravidelné protažené globule.
η	HCP	Ni_3Ti	Vyskytuje se ve slitinách s vysokým obsahem Al a Ti po dlouhodobé namáhání. Tvoří kulaté útvary na hranicích zrn nebo jehlice uvnitř zrn ve Widmanstättenové struktuře



Obrázek 2.5: Historický vývoj mikrostruktury niklových superslitin [9]

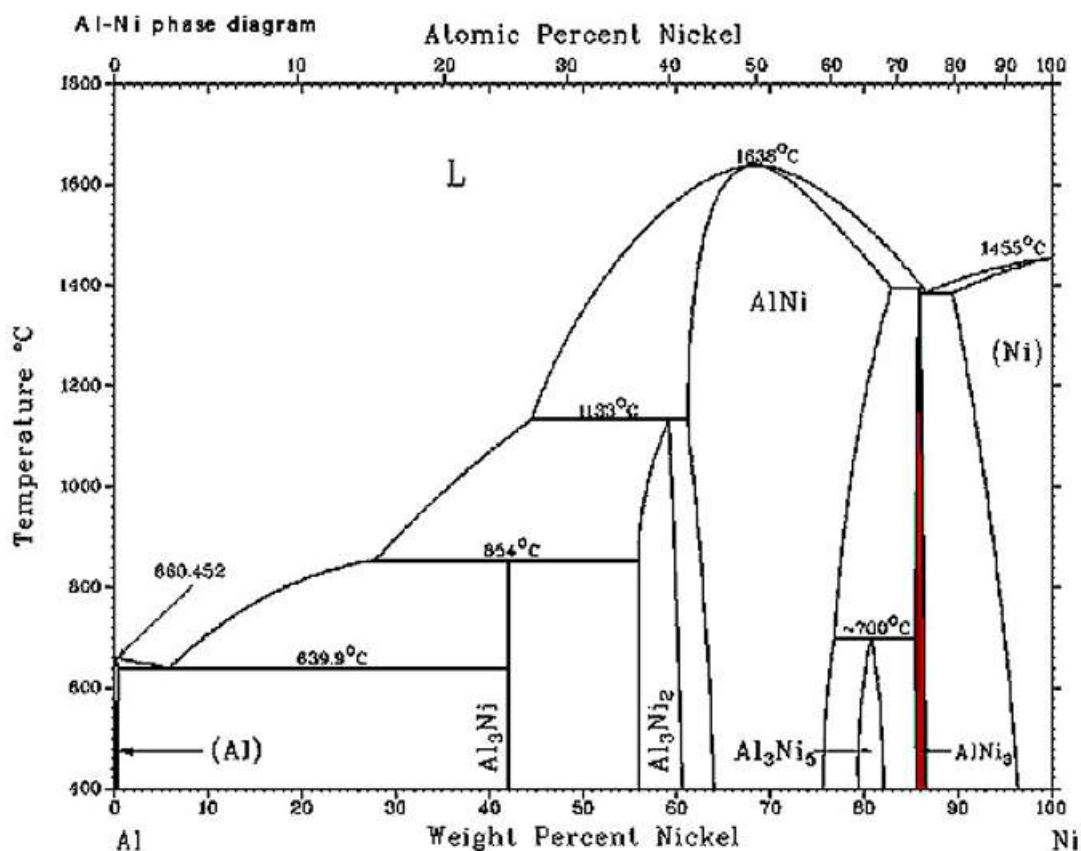
2.4.1 Matrice

Matrice neboli fáze γ je základní strukturní složkou niklových superslitin. Je to substituční tuhý roztok niklu a přísad s plošně centrovanou kubickou mřížkou (FCC). Legující prvky jsou omezeny velikostí a také počtem valenčních elektronů, proto většina z nich patří do skupin V, VI, a VII. periodické soustavy prvků. Nejčastěji se jedná o Co, Fe, W, Cr a Mo, jejichž rozměry se od atomu niklu liší jen o 3–13 %. Z hlediska zpevnění jsou důležité W, Nb, Ta a Mo. Velký vliv na zpevnění mají také Al a Ti, avšak ty opouštějí matici během precipitačních procesů v podobě fáze γ' . Při přesycení fáze γ chromem, molybdenem a wolframem se zvyšuje pravděpodobnost vyloučení stabilních, intermetalických fází σ , η a Lavesových fází, které negativně ovlivňují vlastnosti superslitin. [6,7,8]

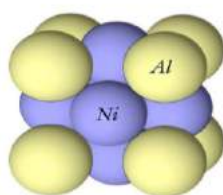
2.4.2 Vytvrzující fáze γ'

Fáze γ' je základní zpevňující fáze používaná u niklových superslitin, která se projevuje po dosažení přibližně 10 % Al v tuhém roztoku. Rovnovážný binární diagram Al-Ni je znázorněn na obrázku 2.6.

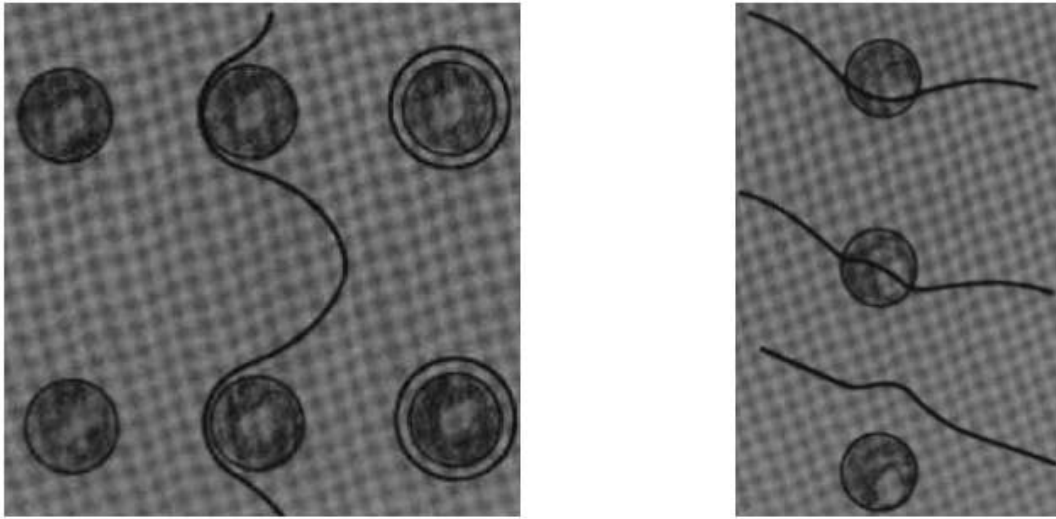
V tuhém roztoku γ při určitém poměru složek přechází neuspořádané rozložení atomů v mřížce s poklesem teploty na uspořádané. Každý atom zaujímá určité místo v mřížce při zachování jejího typu, to vede ke vzniku nadmřížky. Atomy hliníku a titanu zaujímají místa v rozích plošně centrované mřížky a niklové atomy se posouvají do středů stěn. Vytváří se tak uspořádaná struktury typu L12, patrná na obrázku 2.7. Tento proces se označuje jako koherentní vytvrzování – matrice i precipitát mají stejný typ mřížky a rozdíl mřížkových parametrů je minimální. [4]



Obrázek 2.6: Rovnovážný binární diagram Al-Ni [10]

Obrázek 2.7: Struktura uspořádané intermetalické fáze Ni₃Al [10]

Koherentní rozhraní mezi maticí a precipitátem způsobí zpomalení průchodu dislokací, čímž se materiál zpevňuje. Pokud by bylo pohybu dislokací zamezeno úplně, znamenalo by to zkřehnutí materiálu. Dislokace pohybující se směsí $\gamma + \gamma'$ netvoří dislokační smyčky, jako je tomu například u karbidů – viz obrázek 2.8, ale procházejí koherentním rozhraním částice a matrice. Taková dislokace se při průchodu rozštěpí a zpomalí – obr. 2.9.



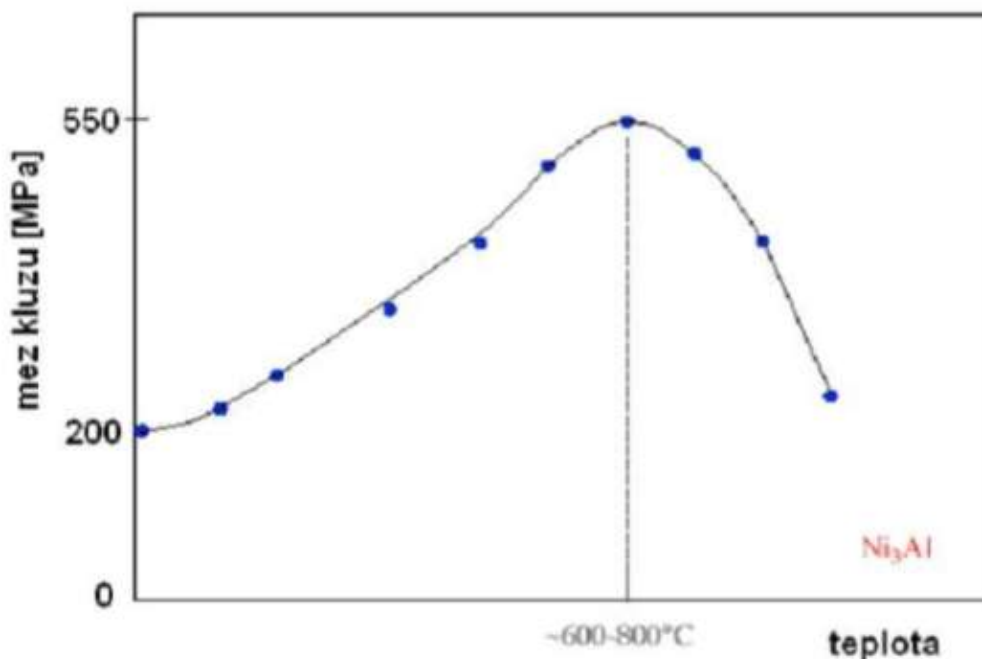
Obrázek 2.8: (vlevo) - průchod dislokace nekoherentní částicí, (vpravo) - průchod dislokace koherentní částicí [10]

Dislokace se nejčastěji vyhýbají překážkám tak, že změni skluzovou rovinu (příčným skluzem) a o několik mřížkových parametrů výše, nebo níže se vrací do původní. Tento proces vyžaduje energii, která je získána tepelnou aktivací. V uspořádaných tuhých roztocích s koherentní mřížkou však nejsou jednoduché dislokace, ale soustav několika dislokací a plošných poruch nazývaných superdislokace. Pokud má superdislokace přejít do jiné skluzové roviny, musí se celá spojit (zabalit) do původní dislokace a po průchodu do jiné roviny zase rozvinout. Je evidentní, že tento postup je energeticky velmi náročný a někdy i nemožný. [7,10]

Běžně u materiálů s rostoucí teplotou roste i aktivace pohybu dislokací, a proto klesá deformační napětí. Ale roste také šířka rozštěpení superdislokace (Obr. 2.9), což může mít za následek, že deformační napětí s teplotou roste, místo aby klesalo. Tento jev se nazývá anomálie teplotní závislosti mechanických vlastností (Obr. 2.10). [10]



Obrázek 2.9: rozštěpená dislokace [11]



Obrázek 2.10: Anomálie teplotní závislosti mechanických vlastností [10]

V intervalu teplot kolem 600–800 °C se tedy tyto slitiny zpevňují, roste jejich mez kluzu i mez pevnosti. Nad teplotou 800 °C, kdy začne intenzivně probíhat difuze se počet koherentních překážek (fáze γ') snižuje, jelikož se spojují a mění se i jejich tvar. Zvětšuje se tak prostor, kterým se mohou dislokace pohybovat a pevnostní charakteristiky klesají. [10]

Fáze γ' vzniká při ochlazování tuhého roztoku, kdy se precipitáty začnou vylučovat ve tvaru kuliček, tyčinek, nebo krychlí. O tvaru rozhoduje součet deformační a povrchové energie. Deformační energii určuje mřížková neshoda – tzv. misfit mřížkového parametru a , velikost precipitátů a jejich orientace. Mřížkovou neshodu lze určit následujícím vzorcem. [10]

$$\text{misfit} = \frac{a(\gamma') - a(\gamma)}{a(\gamma')} \cdot 100[\%] \quad (2.1)$$

- Kulový tvar (-0,2 až +0,4 %)
- Kubický tvar (-0,6 až 0 % a 0,4 až 1 %)
- Tyčinkový tvar (více, než ± 1 %)
- Ztráta koherence (více, než $\pm 1,25$ %)

2.4.3 Primární karbidy

Uhlík tvoří s některými prvky (Ti, Ta, Mo, Hf, W, Nb) primární karbidy typu MC, tedy s poměrem prvků 1:1. Ty ve struktuře vypadají, jako větší částice s kubickou morfologií

rozmístěné náhodně jak uprostřed zrna, tak po hranicích. Za vyšších teplot, kterých je dosahováno při tepelném zpracování, nebo při samotném provozu mají tyto karbidy sklon se měnit na karbidy typu $M_{23}C_6$, nebo M_6C , kde jsou poměry mezi uhlíkem a dalšími prvky 1:4, respektive 1:6. Logicky se tedy zvětší jejich počet i velikost. Primární karbidy jsou stabilizovány Mo a W, to však pomíjí při překročení teploty $815\text{ }^\circ\text{C}$ další stabilizaci primárních karbidů (až do teplot $1200 - 1600\text{ }^\circ\text{C}$) je dosaženo zvýšením obsahu niobu. [7,8,10]

Primární karbidy vyloučené ve struktuře nepravidelně ve tvaru globulí zabraňují prokluzům po hranicích zrn a materiál je tak zpevněn. Avšak ve větším množství se jedná spíše o částice nežádoucí. Iniciují totiž únavové trhliny při tepelném, nebo mechanickém namáhání. Váží na sebe Chrom a připravují tak materiál o korozní odolnost. Množství a velikost primárních karbidů lze ovlivnit vhodným chemickým složením a řízeným ochlazováním. [7,8,10]

2.4.4 Sekundární karbidy

Sekundární karbidy se vylučují během provozu, nebo v průběhu tepelného zpracování. Mají vliv na vlastnosti slitiny, jelikož se mohou vylučovat po hranicích zrn ve formě jednotlivých globulí a zlepšovat tím odolnost proti creepu zabraňováním prokluzů po hranicích zrn. Mohou se ale vylučovat i ve formě souvislého filmu a v tomto případě dochází k degradaci materiálu. Klesá tažnost a zvyšuje se náchylnost vzniku trhlín na hranicích zrn. [6,8]

Karbid M_7C_3 se vyskytuje ve slitinách s nízkým obsahem chromu, bez Mo a W a jiných karbidotvorných prvků. Má hexagonální mřížku a nad $1100\text{ }^\circ\text{C}$ se mění na karbid $M_{23}C_6$. Tento druh sekundárního karbidu se vyznačuje výskytem ve slitinách bohatých na Cr, ten ale může být nahrazen prvky Ni, Fe, W, Mo. Má kubickou plošně centrovanou mřížku a rozpouští se při teplotě $1040\text{ }^\circ\text{C}$. Jejich teplotní existence může být změněna změnou chemického složení. [6,8]

Posledním druhem karbidu vyskytujícím se v niklových superslitinách je karbid M_6C . Bývají nejčastěji tvořeny wolframem a molybdenem ($(Mo, W)_6C$). Tyto prvky mohou být nahrazeny Fe, Ni, Co, Cr. Rozpustnost těchto karbidů je na hranici $1200\text{ }^\circ\text{C}$, jsou tedy za vyšších teplot stabilnější, než výše uvedené $M_{23}C_6$. [6,8]

2.4.5 Boridy

Boridy se nacházejí v niklových superslitinách s obsahem boru nad 0,03 %. Při dosažení obsahu nad desetinu procenta je možné snížit obsah uhlíku až na 0,05 % a karbidy jsou nahrazeny boridy typu M_2B , M_3B_2 , $M_{23}B_6$ a MB_{12} . Boridy M_3B_2 vznikající z karbidů MC vykazují vyšší disperznost a jsou příznivé na změny morfologických znaků při tepelném zpracování. Boridy jsou kromě boru tvořeny především Ni, Cr, Mo, Ti, Nb. [6]

2.4.6 Fáze γ''

Je zpevňující metastabilní fáze s tetragonální prostorově středěnou mřížkou. Má podobný účinek, jako fáze γ' . Nikl tvoří diskovité koherentní částice Ni_3Nb , při obsahu niobu $>4\text{ }%$, nebo Ni_3Ta , při obsahu tantalu $>10\text{ }%$. [6]

2.4.7 Ostatní fáze

Tyto fáze mají podlouhlý, tenký, ostrý tvar a jsou tvrdé a křehké. Vyskytují se na hranicích zrn a tato poloha i morfologie je řadí mezi nežádoucí. Zhoršují mechanické a creepové vlastnosti, vážou na sebe prvky odolávající vysokým teplotám a tím zhoršují žáruvzdornost. Nejčastěji se jedná o následující fáze:

- Fáze η

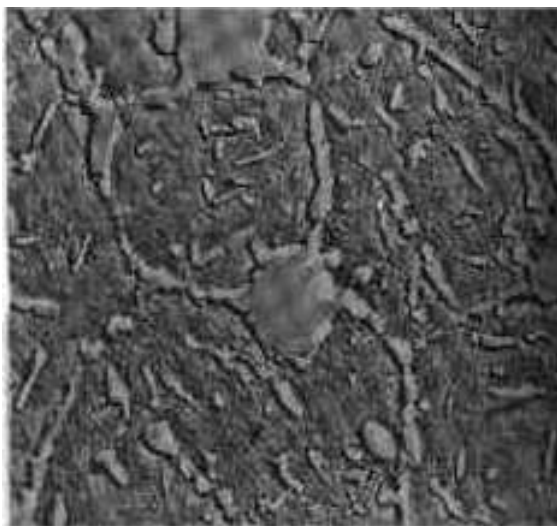
Tato fáze vzniká při teplotách mezi 650 a 930 °C u niklových superslitin a do 800 °C u superslitin na bázi Ni-Fe. Tato intermetalická fáze nese označení A_xB_y , kde A - Mo, nebo Cr a B - Fe, nebo Ni. Precipituje ve formě dlouhých desek nebo jehlic, a tudíž je velmi křehká, ochuzuje také matici o Cr a Al, čímž snižuje korozivzdornost. [6,7]

- Fáze σ

Má podobné vlastnosti, jako výše uvedená fáze η . Tvoří se podle vzorce A_7B_6 , kde A - Co, Fe, Ni a B - Mo, W, Cr. Další křehká fáze, která je ve slitinách nežádoucí. [6,7]

- Lavesovy fáze

Jde o velké substituční sloučeniny, tvořící se podle vzorce A_2B , kde A - Fe, Cr, Mn, Si a B - Mo, Ti, Nb, Ta. Prvek A má přibližně o 20–30 % větší poloměr atomu, než prvek B (nejčastěji je velikostní faktor 1,2247). Tvoří hrubé interkrystalické precipitáty, které vznikají při teplotách 650–1100 °C (obr. 2.11). [12]



Obrázek 2.11: Morfologie Lavesovy fáze [12]

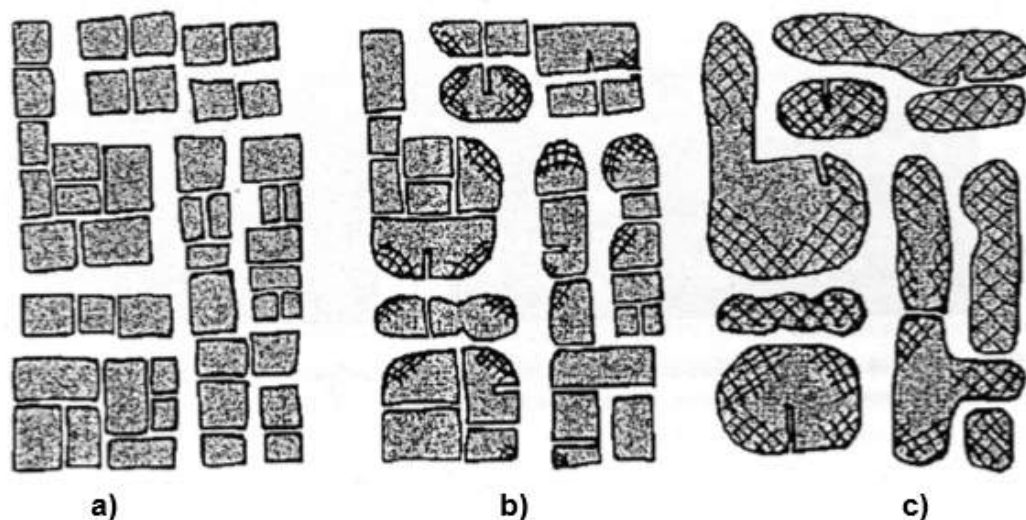
2.5 Vliv teploty na strukturu a vlastnosti Ni superslitin

2.5.1 Změna struktury vlivem zvýšených teplot

Důsledkem zvýšení teploty jsou změny morfologie a zhrubnutí jednotlivých precipitátů fáze γ' . Čím je teplota vyšší, tím je tento jev intenzivnější. Kubická struktura fáze γ' se začne spojovat do krátkých řetízků a boků, přičemž ztratí svou koherenci (Obr 2.13). Na spojování precipitátů mají vliv jak vysoká teplota (raftová morfologie), nebo vysoká teplota spojená s působícím napětím (rafting).

- Raftová morfologie

Dochází k ní za vysokých teplot vlivem povrchové a elastické energie rozhraní. Částice fáze γ' mají snahu se spojovat do křehkých řetízků, či bloků. Místa, kde jsou částice γ' vyloučeny v paralelních rovinách jsou označovány, jako raftová morfologie. Při tomto jevu dochází k usměrněné koalescenci (spojování), způsobené chemickou heterogenitou plynoucí ze segregace v průběhu tuhnutí. [7,10]



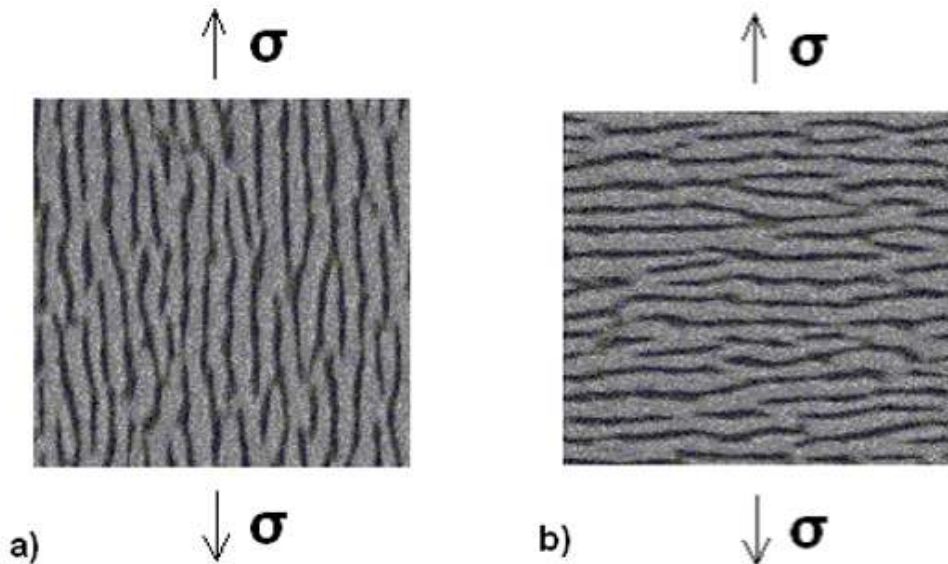
Obrázek 2.12: Spojování částic vytvrzující fáze γ' vlivem působení vysoké teploty [4] a) rozšiřování prostorů v matici umožňující pohyb dislokací b) slučování částic γ' a tvorba mezifázové dislokační sítě c) konečné sloučení částic a ztráta koherence

- Rafting

Tento jev, při kterém vzniká usměrněná raftová morfologie probíhá pouze za vysoké teploty a za působení zatěžujícího napětí. Hlavním mechanismem je difuze atomů tak, aby byla elastická energie co nejnižší. Částice γ' se zaoblují a protahují, což vede ke vzniku výrazné anizotropie ve struktuře. [7]

Jak budou výsledné rafty protaženy určuje hodnota misfitu (mřížkové neshody – kapitola 2.4.2.) fází γ a γ' . Kladný misfit způsobuje protažení raftů ve směru působícího napětí (Obr.

2.13 a), záporný misfit způsobuje protažení raftů kolmo ke směru působícího napětí (Obr. 2.13 b). [7]



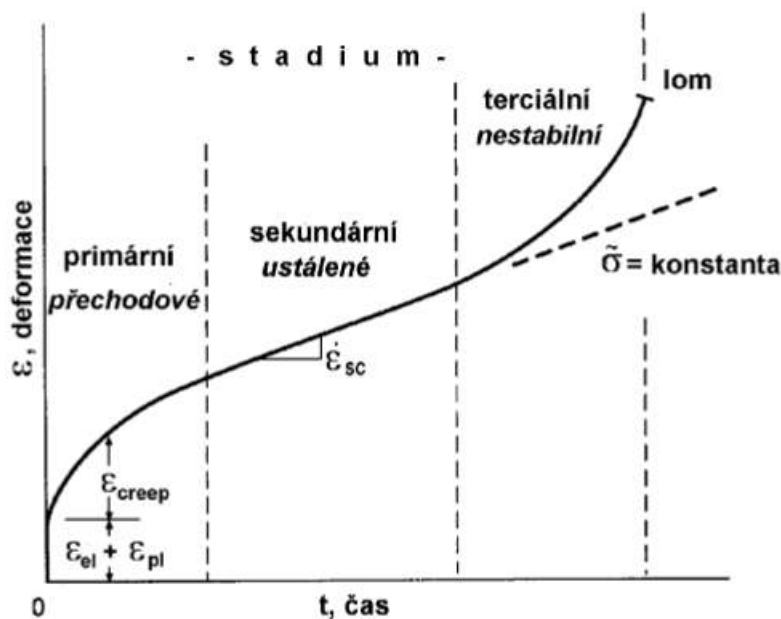
Obrázek 2.13: Protažení raftů v závislosti na působícím napětí [10]

2.5.2 Creep

Niklové superslitiny jsou nejčastěji používány pro výrobu komponent spalovacích turbín, či leteckých motorů. Tyto součásti musí odolávat napětím za vysokých teplot, proto je jednou z jejich nejdůležitějších vlastností odolnost proti creepu.

Creep, neboli tečení je děj, při kterém dochází k plastické deformaci při dlouhodobém teplotním zatížení. Jedná se tedy o funkci času, napětí a teploty, která ovlivňuje mechanické vlastnosti materiálů při teplotách mezi 0,3 – 0,6 Tt (teplota tání). Rozlišujeme dva druhy tečení. První, nízkoteplotní tečení nastává při teplotách do 0,5 Tt a při nízkých napětích. Křivka tečení má pouze jednu oblast a v praxi nastává jen velmi zřídka. Druhým druhem creepu je vysokoteplotní creep. Dochází k němu při namáhání součásti při teplotách vyšších, než 0,5 Tt. Křivka tečení (Obr. 2.14) má obvykle 3 stádia, přičemž třetí stádium končí lomem, a to i při nižších napětích, než zaručují krátkodobé zkoušky při dané teplotě. [6,7,8]

Creepová křivka součásti namáhané vysokým napětím za vysokých teplot má na začátku prudkou přechodovou oblast a následně dojde k ustálení. Nastává druhá fáze rovnoměrné (lineární) tečení následované terciálním, rychlým a nestabilním tečením zakončeným lomem. [6,7,8]



Obrázek 2.14: Křivka tečení a její stádia při konstantní teplotě[8]

Křivka tečení, která je výsledkem creepové zkoušky se sestává ze tří stádií. Nejprve však dochází k elastické deformaci, teprve poté nastupuje plastická deformace, která s časem roste. [6,7,8]

V prvním stádiu rychlost tečení s časem klesá, jelikož převládají pochody vedoucí k deformačnímu zpevnění. Při nízkých teplotách se uskutečňuje pouze toto stádium, s časem rychlost tečení natolik klesá, že jí prakticky nelze změřit. [6,7,8]

Ve druhém stádiu, také zvaném jako stacionární, se rychlost tečení s časem nemění, deformace je tedy konstantní. Dochází k rovnováze mezi zpevňovacími a odpevňujícími procesy. Je tedy nutné, aby dislokace mohly unikat ze shluků, nebo nakupení dislokací. U hranové dislokace představuje překonání překážek, jako například precipitátů, nebo ukotvených dislokací, šplh. Ten potřebuje vyšší aktivační energii než skluz. V tomto stádiu se objevuje také vzájemný skluzový pohyb zrn, což znamená, že rychlost tečení stoupá se zmenšujícím se zrnem. Dalším mechanismem, který se ve stacionárním stádiu tečení objevuje, difúzní creep. Hranice zrn tu fungují jako zdroj vakancí i past pro vakance. Je závislý na pohybu vakancí i intersticiálů napříč zrnem. [6,7,8]

Ve třetím stádiu rychlost tečení s časem roste tak dlouho, dokud nedojde k lomu. V materiálu vznikají mikrotrhlínky, které se s postupem času spojitě zvětšují až překročí kritickou mez a dojde k porušení materiálu. Při určitých podmínkách může terciální stádium plynule navázat na primární, a tudíž stacionární creep vymizí. [6,7,8]

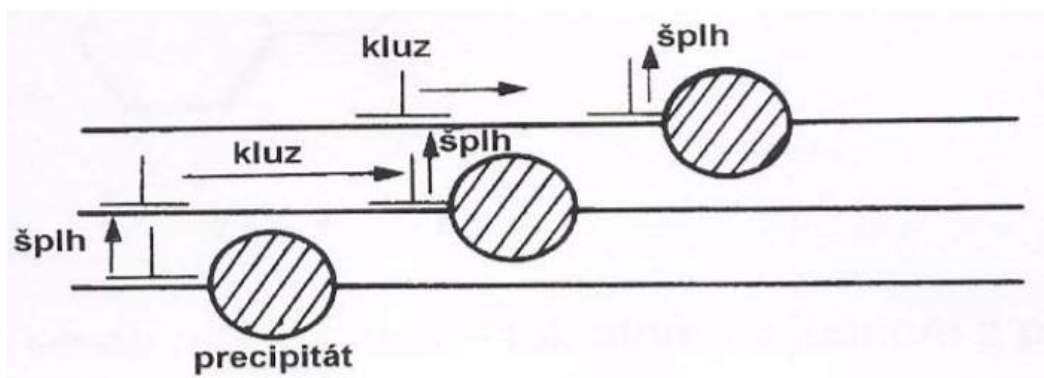
Existují dva základní mechanismy creepu: dislokační a difúzní creep.

- Dislokační creep

V niklových superslitinách mohou být částice sekundární fáze, tedy fáze γ' překážkami v pohybu dislokací. Platí to i při vysokých teplotách, částice však musí splňovat následující 3 podmínky [13]:

- Jsou dostatečně stabilní vzhledem ke koalescenci, takže střední vzdálenost mezi nimi vzrůstá v průběhu creepu jen velmi zvolna. Ideální případ představují částice prakticky inertní k matici.
- Jsou tvořeny fází vyznačující se v uvažovaném intervalu teplot výrazně vyšším smykovým modulem pružnosti nežli matriční fáze. Jinými slovy, částice minoritní fáze jsou za podmínek creepu v podstatě plasticky nedeformovatelné.
- Jsou v matici vhodně dispergovány vzhledem k vnějším podmínkám, za nichž creep probíhá. Tak ze podmínek, za nichž se uskutečňuje difúzní creep, jsou částice situované mimo hranice zrn v podstatě neefektivní. Naopak v případě dislokačního creepu hrají jen druhořadou úlohu částice situované na hranicích zrn.

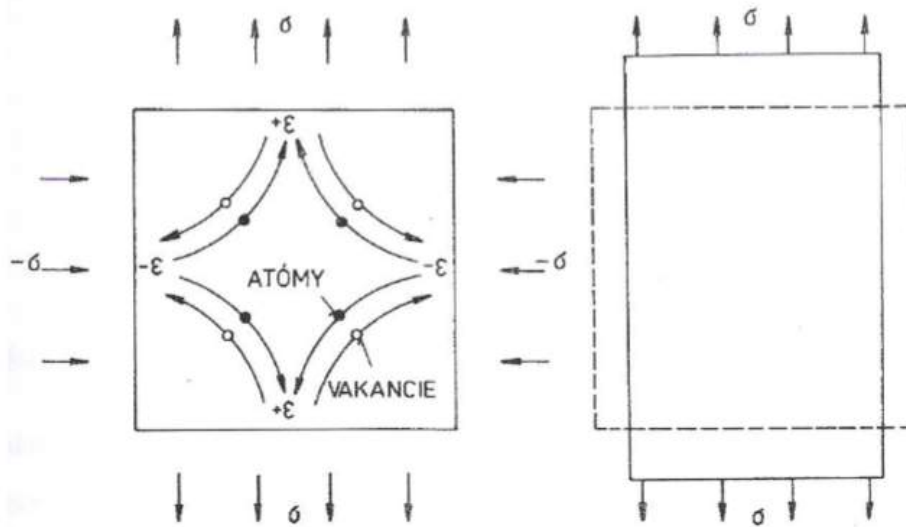
Vhodné rozložení částic γ' je zajištěno vhodným tepelným zpracováním v rámci precipitačního vytvrzování. Rychlost tečení slitin obsahujících precipitáty je závislá na difúzních pochodech. Při nízkých napětích, která nestačí k protlačení dislokace mezi částicemi, překonávají dislokace překážky šplhem (Obr. 2.15). Při větších napětích prostupují dislokace překážky Orowanovým mechanismem. Za určitých podmínek mohou dominovat prokluzu po hranicích zrn, nebo difúzní creep. [13]



Obrázek 2.15: Šplh dislokací [11]

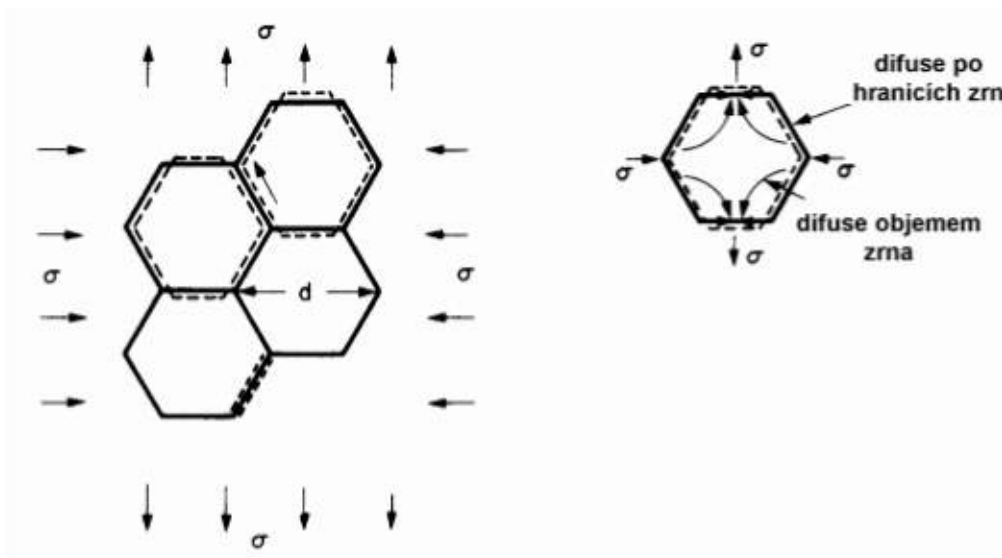
- Difúzní creep

Creep se může uskutečňovat i bez části dislokací a to mechanismem, který se nazývá difúze vakancí. Difúze vakancí je usměrněná působícím napětím a probíhá také po hranicích zrn, nejen uvnitř. Rychlost difúzního creepu závisí lineárně na napětí a na rozdíl od dislokačního creepu je také úměrná druhé, respektive třetí mocnině velikosti středního průměru zrna. [13]



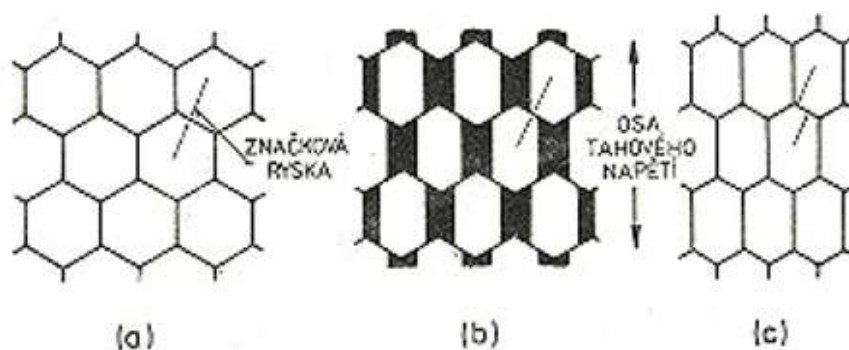
Obrázek 2.16: Pohyb vakancí a intersticiálů monokrystalem při difúzním creepu [14]

Jak lze vyvodit z obrázku 2.16, jsou atomy vlivem difúzního creepu přenášeny z hranic, na které působí tlakové napětí do hranic, na něž působí napětí tahové. To vede ke změně tvaru zrn, jak je naznačeno v obrázku 2.17. [13]



Obrázek 2.17: Difúzní creep polykrystalu-tok atomů v polyedrickém zrně [14]

Původní rovnoosá zrna se protahují ve směru napětí a zároveň dochází ke ztrátě kompatibility na podélných hranicích. K jejímu udržení je zapotřebí, aby se současně s difúzním creepem uskutečňovaly prokluzy po hranicích zrn. Efekt prokluzů při dislokačním creepu je znázorněn na obrázku 2.18 a jejich velikost je ilustrována přesazením rysky v částic. [13]



Obrázek 2.18: Akomodace (přizpůsobení) difúzního creepu pokluzy po hranicích zrn [13]

Zatímco v difúzním creepu jsou pokluzy po hranicích zrní nevyhnutelným jevem, při dislokačním creepu k nim vůbec nemusí docházet, pokud je funkční dostatečný počet kystalografických skluzových systémů. [13]

Kapitola 3

Kobaltové superslitiny

Kobalt je feromagnetický, stříbrolesklý kov objeven švédským chemikem G. Brantem v roce 1735. V periodické tabulce prvků zaujímá místo mezi železem a niklem, což vypovídá o jejich podobných vlastnostech. V přírodě se vyskytuje ve dvou modifikacích. Za běžných teplot je stabilní hexagonální modifikace α , avšak při překročení teploty $417\text{ }^{\circ}\text{C}$ dochází k překrytí a na modifikaci β s mřížkou kubickou, plošně středěnou. Hustota i teplota tání je téměř shodná, jako u niklu ($\rho = 8,85\text{ g/cm}^3$; $T_t = 1493\text{ }^{\circ}\text{C}$). Co se týče mechanických vlastností předčí kobalt svou tvrdostí a pevností železo.

3.1 Vlastnosti kobaltových superslitin

Kobaltové superslitiny vykazují výbornou korozní odolnost za vysokých teplot a pevnost až do teplot $980\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Často bývají používány i za nižších teplot jako náhrada z niklové slitiny, které jsou kvůli složité přípravě dražší. I když nejsou tyto materiály za vysokých teplot tak hojně používány, jako niklové superslitiny, nacházejí uplatnění díky své vynikající odolnosti proti vysokoteplotní korozi a především nasíření.

Zachovávají vysokou pevnost za teplot, které jsou vyšší než teploty, kdy dochází k rozpouštění fází γ' a γ'' u niklových slitin. Tyto fáze se však u slitin kobaltu nevyskytují, tudíž je žárovevnost za středních teplot (do $800\text{ }^{\circ}\text{C}$) nižší, než u Ni slitin. [15]

Obrábění kobaltových slitin je náročné a díky dobrým slévárenským vlastnostem se proto většina produkce zpracovává metodami přesného lití. Značnou výhodou oproti niklovým superslitinám je možnost odlévání na vzduchu, nebo v argonové atmosféře. Výroba, u které nejsou potřeba vakuové pece, je levnější. Při tváření Co slitin je nutné mezioperační žíhání. [15]

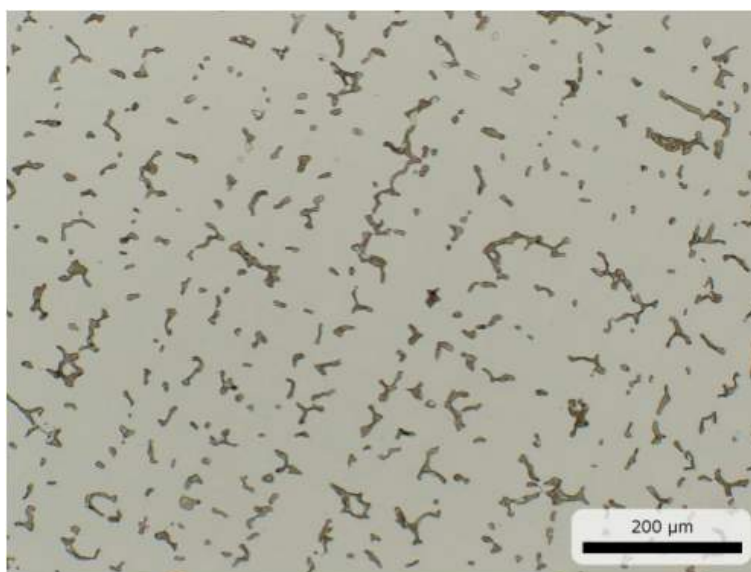
3.2 Chemické složení a mikrostruktura Co superslitin

Základ kobaltových superslitin je tvořen tuhým roztokem Co-Cr-Mo-Ni. Typické složení kobaltových superslitin je uvedeno v tabulce 3.1.

Tabulka 3.1: Chemické složení kobaltových superslitin [16]

Prvek	Co	Ni	Ti	Al	Mo	Fe	Cr	Nb	W	C
hm. %	do 62	0-35	0-3	0-0,2	0-10	0-21	19-30	0-4	0-15	0-1

Na rozdíl od výše uvedených superslitin na bázi niklu nejsou slitiny kobaltu precipitačně vytvrzovány - mikrostruktura je zobrazena na obrázku 3.1. Dochází pouze ke zpevnění tuhého roztoku vhodnými legujícími prvky, kterými jsou nejčastěji W, Mo, Ta, Cr, Ni a Nb. Nejúčinnějšího zpevnění matrice je dosaženo přidávkem wolframu, kterým jde například nahradit tantal a dosáhnout tak zvýšení oxidační odolnosti, za současného zachování pevnosti. Další formou zpevnění těchto slitin je disperze karbidů typu MC, M_7C_3 , $M_{23}C_7$ a M_6C . Jejich charakter lze ovlivnit poměrem C – Cr. [15]



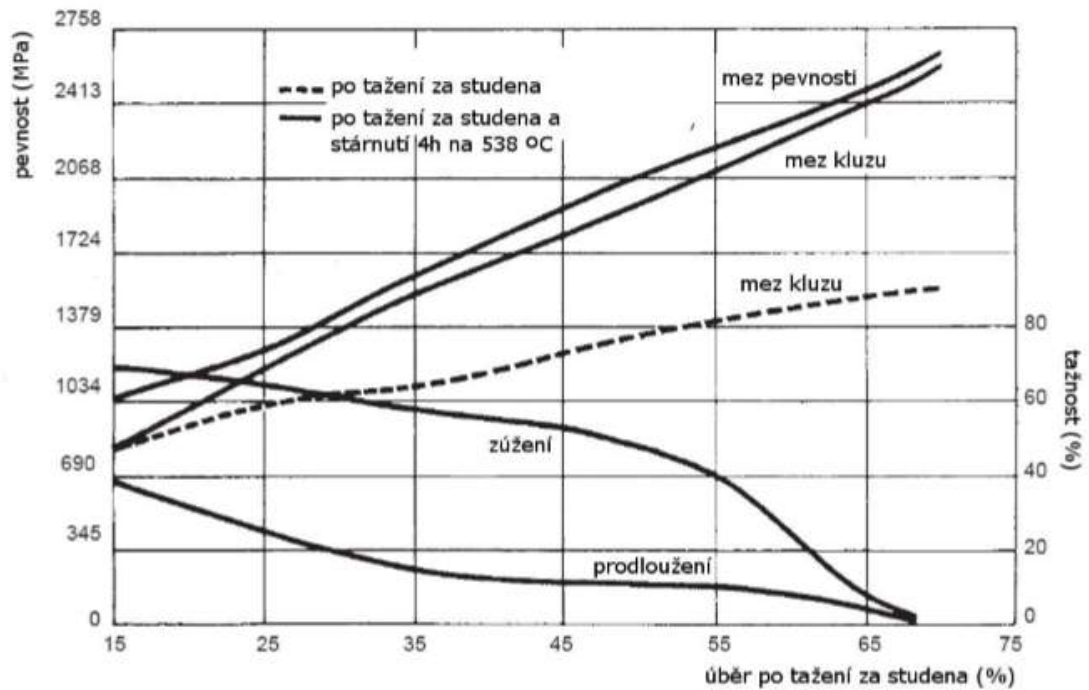
Obrázek 3.1: Ukázka mikrostruktury kobaltové slitiny ASTM 75 [17]

Korozní a oxidační odolnost těchto slitin je dána obsahem chromu, který je mnohem vyšší než u niklových superslitin. Legování prvky, jako jsou například La, Ta, nebo Th je zvýšena soudržnost povrchového ochranného povlaku a tím korozní a oxidační odolnost ještě zvýšena. Rozpustnost prvků je obecně nižší, než u niklových superslitin proto je optimální podíl legujících prvků, který zamezí tvorbě nežádoucích intermetalických fází, ještě důležitější. [15]

Pro aplikace používané za vysokých teplot je nutné zajistit dostatečnou fázovou stabilitu KPC mřížky a zvýšit tak vysokoteplotní pevnost a odolnost proti korozi. To se provádí přísadami Mn, Fe, Ni, C, B, Zr, Cu, nebo Ti. Kobaltové superslitiny vykazující vysokoteplotní pevnost obsahují více, než 10 % niklu. [16]

Některé z kobaltových slitin se řadí mezi vícefázové. Jsou tepelně zpracovány a obsahují zvýšené obsahy niklu a železa stabilizujících kubickou plošně středěnou mřížku. Zpevnění přichází díky tepelnému zpracování a následnému tváření za studena, kdy se část stabilizované kubické mřížky mění na hexagonální. Právě tato dvoufázová struktura brání průchodu

dislokací, což způsobuje zvýšení meze kluzu i pevnosti – znázorněno na obrázku 3.2. Tyto materiály nacházejí uplatnění jako spojovací prvky v leteckém a raketovém průmyslu díky své vysoké pevnosti, houževnatosti při zachování odolnosti proti korozi i koroznímu praskání pod napětím. [16]



Obrázek 3.2: Mechanické vlastnosti v tahu superslitiny MP35N po tažení za studena a po následném stárnutí [16]

Kapitola 4

Experimentální část

Ke splnění vytyčených cílů této práce byly použity experimentální metody a vzorky materiálů, popsané v následujících kapitolách.

4.1 Použité materiály

4.1.1 Inconel 713 LC

Moderní slitiny na bázi Ni-Al vykazují vysokou pevnost a odolnost proti korozi za vysokých teplot. Obvykle jsou tvořeny několika různými fázemi s různě uspořádanými krystalovými mřížkami. Typickým představitelem jsou superslitiny s kuboidní uspořádanou fází γ' (Ni_3Al) obklopenou kanálky tuhého roztoku γ (Ni – Al). Ve skutečnosti se však tyto materiály skládají z mnoha prvků, z nichž některé jsou pro dosažení požadovaných vlastností zastoupeny pouze v malém množství.

Slitina Inconel 713 LC (low carbon) je modifikace původní slitiny Inconel 713 C se sníženým obsahem uhlíku. Chemické složení je uvedeno v tabulce 4.1. Byla vyvinuta především pro použití na rotorových kolech plynových turbín, kde je potřeba vysoká pevnost za zvýšených teplot. Původně byla vyráběna s obsahem železa nad 1,2 %, avšak později bylo zjištěno, že s poklesem obsahu Fe pod 0,5% lze pevnostní vlastnosti zlepšit.

Důvodem sníženého obsahu uhlíku je zamezení tvorby karbidů. Ty mohou sice v omezené míře zabraňovat pokluzům po hranicích zrn a působit příznivě na creepové vlastnosti. Avšak vlivem působící teploty se malé množství karbidů typu MC (s vysokým obsahem uhlíku) mění na nízkouhlíkové karbidy typu M_{23}C_6 které se po hranicích zrn mohou spojovat v jednolitý film, kvůli kterému hodnoty creepových vlastností prudce klesají. Pro zlepšení vlastností hranic zrn se v tomto materiálu použito malé množství boru a hlavní zpevnění je způsobeno koherentními precipitáty fáze γ' . [7]

Nevýhodou slitiny Inconel 713 a vůbec všech niklových superslitin je jejich vysoká cena. Tu lze snížit zvýšením obsahu železa. Vlivem Fe ve struktuře však klesá pevnost za zvýšených teplot v důsledku snižování teploty rozpouštění vytvrzování fáze γ' a také žáruvzdornost vlivem méně stabilních oxidů železa.

Tabulka 4.1: Chemické složení superslitiny Inconel 713 LC [7]

Chemické složení superslitiny Inconel 713 LC		
Prvek	Střední obsah prvku [hm. %]	Přípustné rozmezí obsahu prvků [hm. %]
C	0,05	0,03 – 0,07
Cr	12	11,00 – 13,00
Mo	4,50	3,80 – 5,20
Nb	2,00	1,50 – 2,50
Ta	2,00	1,50 – 2,50
Al	5,90	5,50 – 6,50
Ti	0,60	0,04 – 1,00
B	0,01	0,005 – 0,015
Zr	0,10	0,05 * 0,15
Si	co nejnižší	max. 0,50
Mn	co nejnižší	max. 0,25
Fe	co nejnižší	max. 0,50
Cu	co nejnižší	max. 0,50
S	co nejnižší	max. 0,015
Ni	základ	základ

Fyzikální vlastnosti

Měrná hmotnost slitiny Inconel 713 LC je $8,01\text{g/cm}^3$. Rozmezí tavicích teplot se pohybuje mezi 1288°C (solidus) a 1321°C (likvidus).

Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti je v případě této žárovevné slitiny vhodné vztáhnout na teplotu. Z tabulky 4.2 je patrné, že do teploty 540°C se vlastnosti udržují téměř neměnné, poté dochází ke zpevnění (největší kolem 700°C) spolu s poklesem plasticity. Po překročení 800°C začínají pevnostní charakteristiky klesat.

Tabulka 4.2: Závislost mechanických vlastností na teplotě [7]

Teplota [°C]	R_m [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	A [%]
21	895	750	15
540	895	760	11
650	1085	785	11
760	950	760	12
850	750	580	12
980	470	305	22

Technologické vlastnosti

Slitina Inconel 713 LC je obtížně obrobitelná, a proto se součásti z tohoto materiálu nejčastěji odlévají s minimálními přídávky na obrábění. Nejčastěji se jedná o technologii přesného lití metodou vytavitelného modelu. Vzhledem k přítomnosti reaktivních prvků je nezbytná technologie vakuového lití. [7]

Tepelné zpracování

Už tak výborné vlastnosti slitiny Inconel 713 LC lze ještě vylepšit tepelným, nebo tepelně-mechanickým zpracováním. Jednou z možností je izostatické lisování za tepla (HIP). Výsledkem tohoto zpracování je kromě zlepšení mechanických vlastností odstranění vnitřní porozity v odlitcích. Tento proces probíhá při teplotách kolem 1200 °C, při tlaku 100 MPa po dobu několika hodin. HIP lze kombinovat i s následným tepelným zpracováním.

4.1.2 MAR-M 247

Tato slitina je dalším představitelem litých polykrystalických slitin na bázi niklu. Oproti Inconelu 713 LC se jedná o superslitinu vývojově pokročilejší a náročnější na výrobu. Je využívána od 70. let minulého století a díky svým dobrým mechanickým vlastnostem cenové dostupnosti dané nižším obsahem vzácných prvků, než většina ostatních superslitin s podobnými vlastnostmi, je stále atraktivní materiál. Chemické složení je uvedeno v tabulce 4.3.

Superslitina MAR-M 247 poskytuje výbornou kombinaci mechanických a creepových vlastností. Lze jí používat pro aplikace pracující při teplotě nad 871 °C, kde už značná část superslitin na bázi niklu dobré mechanické vlastnosti ztrácí. MAR-M 247 vykazuje vysokou pevnost až do teplot přes 1030 °C, a to díky vytvrzující fázi tuhého roztoku γ' , jejíž podíl je oproti Inconelu 713 LC vyšší (63%). Mechanické vlastnosti se optimalizují především přidáním Hafnia, které vstupuje do fáze γ' a zvyšuje její možné provozní teploty. Proto se tato slitina používá především pro výrobu lopatek, disků a radiálních integrálních turbín. [18]

Tabulka 4.3: Chemické složení superslitiny MAR-M 247 [19]

Chemické složení superslitiny MAR-M 247		
Prvek	Střední obsah prvku [hm. %]	Přípustné rozmezí obsahu prvků [hm. %]
Ni	základ	základ
Co	9,90	9,00 – 11,00
Cr	8,30	8,00 – 8,80
W	9,99	9,50 – 10,50
Al	5,50	5,30 – 5,70
Hf	1,37	1,20 – 1,60
Ti	0,97	0,90 – 1,20
Ta	2,92	2,90 – 3,30
Mo	0,69	0,50 – 0,80
C	0,15	0,13 – 0,17
Zr	0,09	0,05 – 0,15
B	0,015	0,005 – 0,015

Mechanické vlastnosti

Mez pevnosti a $R_{P0,2}$ se mezi teplotami 20 a 800 °C prakticky nemění. Nejvyšší hodnotu $R_{P0,2}$ dosahuje slitina MAR-M 247 při teplotě 800 °C (890 MPa) a nejvyšší hodnotu R_m při teplotě 750 °C (1043 MPa). Nad teplotou 800 °C pevnost klesá, avšak při teplotě 1000 °C se drží na hodnotách $R_{p0,2}$ (1000 °C) = 375 MPa a R_m (1000 °C) = 475 MPa. Samozřejmě závisí také na tepelném zpracování. Tažnost roste se zvyšující se teplotou z 4-6% na hodnoty 8-12%. [19]

Technologické vlastnosti

Technologické vlastnosti slitiny MAR-M 247 jsou podobné slitině Inconel 713 LC. Tento špatně obrobitelný materiál je vhodné přesně odlévat (nejlépe pouze s přidávkou na broušení) a kvůli výskytu reaktivních prvků použít metodu vakuového lití.

Tepelné zpracování

Mechanické vlastnosti lze výrazně ovlivnit použitím tepelného zpracování, a to například izostatickým lisováním za tepla (HIP), nebo metodou Grainex, která spočívá v kmitání formy během odlévání a tuhnutí slitiny. Tímto je dosaženo jemné homogenní struktury, jelikož dendritická struktura se během tohoto procesu roztříští. [20]

4.1.3 CoCrMo (ASTM F75)

Slitina CoCrMo je nemagnetický materiál vykazující se vysokou tvrdostí, pevností a tuhostí v kombinaci s odolností proti korozi a vysokoteplotnímu namáhání. Ačkoliv aplikacím, které se v letectví používají za vysokých teplot dominují vakuově lité niklové superslitiny, nachází CoCrMo slitiny uplatnění například pro výrobu palivových trysek, nebo lopatek plynových turbín. Chemické složení je uvedeno v tabulce 4.4.

Výše uvedené vlastnosti doplněné o dobrou biokompatibilitu, odolnost proti opotřebení a schopnost povrchu být vyleštěn až do zrcadlového lesku činí ze slitiny CoCrMo ideální materiál pro výrobu vysoce namáhaných kloubních, nebo dentálních náhrad.

Tabulka 4.4: Chemické složení slitiny CoCrMo (ASTM F75) [21]

Chemické složení slitiny <u>CoCrMo</u> (ASTM F75)		
Prvek	Střední obsah prvku [hm. %]	Přípustné rozmezí obsahu prvků [hm. %]
<u>Cr</u>	27,50	28,00-30,00
<u>Mo</u>	6,00	5,00-7,00
Ni	0,25	max. 0,50
<u>Fe</u>	0,20	max. 0,75
C	0,22	max. 0,35
Si	0,70	max. 1,00
<u>Mn</u>	0,50	max. 1,00
W	0,01	max. 0,20
P	0,01	max. 0,02
S	0,005	max. 0,01
N	0,15	max. 0,25
Al	0,05	max. 0,10
Ti	0,01	max. 0,10
B	0,006	max. 0,01
Co	základ	základ

Mechanické vlastnosti

Jak je již uvedeno výše, vyznačují se slitiny kobaltu, chromu a molybdenu výbornými mechanickými vlastnostmi. V litém stavu dosahují hodnoty $R_{P0,2} = 550$ MPa a $R_m = 960$ MPa. Mez únavy činí 275 MPa a tažnost se pohybuje kolem 10 %. Hodnoty těchto vlastností mohou být ještě zvýšeny tepelným zpracováním. [21]

Tepelné zpracování

Obdobně, jako je tomu u niklových superslitin, je nejběžnější formou tepelného zpracování izostatické lisování za tepla (HIP) při teplotách kolem 1200 °C, tlaku 100 MPa a výdrži 4 hodin a následné homogenizační žhání.

4.1.4 Co Stelit

Stelity jsou slitiny s kobaltovo-chromovou maticí, ve které jsou dispergovány tvrdé karbidy. Ty zajišťují vysokou tvrdost i za vysokých teplot, nebo v korozním prostředí. Díky těmto vlastnostem nalézají Stelity uplatnění v komponentech leteckých motorů.

Přídavkem molybdenu je zajištěno zjemnění zrna a zpevnění matrice, nikl podporuje slévatelnost, stejně tak uhlík, který již v množství 0,2-0,3 % snižuje tavící teplotu cca o 100 °C. Po přidání wolframu je omezeno riziko vzniku segregace na hranicích zrn, pórovitosti, nebo tvorbě staženin. Chemické složení je uvedeno v tabulce 4.5.

Tabulka 4.5: Chemické složení slitiny Stelit [22]

Chemické složení slitiny Stelit	
Prvek	Přípustné rozmezí obsahu prvků [hm. %]
Co	základ
Cr	27,00-32,00
W	max. 6,00
C	max. 1,50
Ni	max. 3,00
Fe	max. 3,00
Si	max. 1,50
Mn	max. 3,00
Mo	max. 6,00

Fyzikální vlastnosti

Slitiny typu Stelit mají hustotu přibližně 8,44g/mm³ a taví se při teplotách v rozmezí 1280 a 1410 °C.

Mechanické vlastnosti

Stejně, jako ostatní kobaltové superslitiny se Stelity vyznačují vynikajícími mechanickými vlastnostmi, které přetrvávají i za vysokých teplot. Mez pevnosti v litém stavu činí 850 MPa, ale tepelně zpracovaný materiál dosahuje až přes 1250 MPa. $R_{P0,2} = 700$ MPa (po TZ až 750 MPa), tažnost však dosahuje jen méně, než jednoho procenta (po TZ 3-5 %) a tvrdost při teplotě 20 °C = 380-490 HV. Tvrdost s rostoucí teplotou stejně jako ostatní vlastnosti klesá a při teplotě 700 °C dosahuje jen 155 HV a při 900 °C už jen 95 HV. [22]

Tepelné zpracování

Kobaltové slitiny typu Stelit jsou tepelně zpracovávány stejným způsobem, jako ostatní kobaltové a niklové superslitiny. Nejprve probíhá izostatické lisování za tepla (HIP) a následně homogenizační žíhání.

4.2 Příprava vzorků

Z výše uvedených materiálů byly připraveny metalografické výbrusy obvyklým způsobem. Nejprve byly nařezány na pile Streuers Secotom 50 pomocí brusného kotouče určeného pro tvrdé materiály s označením 50A20 s rozměry 203 x 0,8 mm.

Dalším krokem bylo zalití připravených vzorků do směsí od značky Streuers s označením DuroFast, MultiFast a ClaroFast. Zalití probíhalo při teplotě 180 °C po dobu 6ti minut při přítlačné síle 30 kN. Proces končil šestiminutovým chlazením vzorků o průměru 40 mm v přístroji LaboPress – 3.

Příprava zalitých vzorků pro zkoumání na mikroskopu pokračovala broušením a leštěním na stroji Streuers TegraPol – 21 s přídržovačem TegraForce – 5. Pro niklové i kobaltové superslitiny probíhala příprava způsobem uvedeným v Tab. 4.6.

Tabulka 4.6: Příprava vzorků

Příprava vzorků (Ni i Co)						
Operace	Broušení			Leštění		
Krok	1	2	3	1	2	3
Povrch	SiC fólie #180	SiC fólie #320	SiC fólie #550	MD-Largo	MD-DAC	MD- Chem
Lubrikant	Voda	Voda	Voda	-	-	-
Abrázivo	-	-	-	DiaPro Largo 9 μ m	DiaPro Dac 3 μ m	PO-S 0,04 μ m
Rychlost [ot./min]	300	300	300	150	150	150
Přítlačná síla [N]	70	70	70	55	55	25
Orientace rotace přidržovače	>>	>>	>>	>>	>>	>>
Čas [min]	1:00	1:00	1:00	3:30	3:30	2:30

Mezi jednotlivými operacemi probíhal oplach vodou a izopropyl alkoholem + sušení. Leptání bylo provedeno elektrolyticky v kys. šřavelové.

4.3 Použité experimentální metody

4.3.1 Světelná mikroskopie

Dodané vzorky upravené do metalografických výbrusů výše uvedeným způsobem byly zdokumentovány na světelném mikroskopu. Struktura těchto vzorů byla pozorována na mikroskopu značky Neophot 32 a výsledky zpracovány v programu NC Elements.

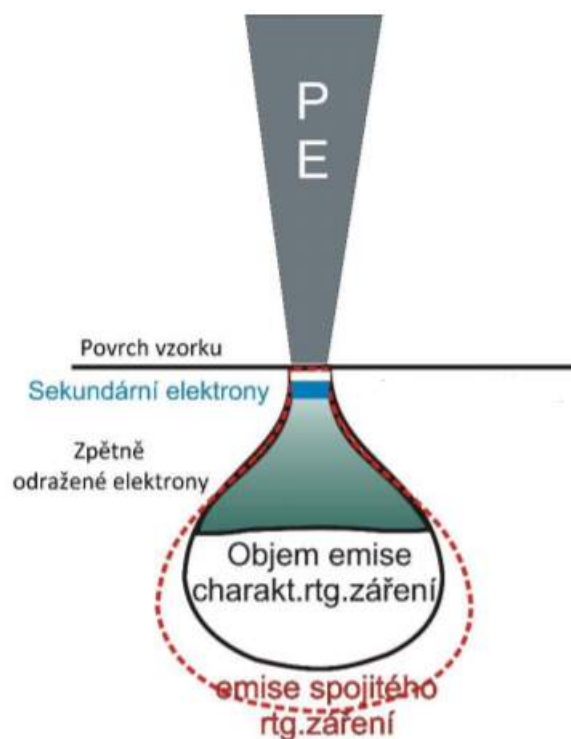
4.3.2 Elektronová mikroskopie

Principem pozorování v elektronovém mikroskopu je interakce primárních elektronů s povrchem vzorku za uvolnění sekundárních elektronů, které jsou snímány detektory. Detekovány jsou sekundární elektrony (SE), což jsou primárním svazkem excitované elektrony z vnějších slupek atomu a odražené elektrony (BSE), které jsou ovlivněny atomovým jádrem. Detekce sekundárních elektronů (SE) přináší informaci o reliéfu vzorku s velkým rozlišením a hloubkou ostrosti nedosažitelnou světelnými mikroskopy. Ke zkoumání byl použit elektronový mikroskop JEOL JSM – 7600 F, který má rozlišovací schopnost (nejmenší vzdálenost dvou bodů pozorovaného objektu, které od sebe ještě lze zřetelně rozlišit) 1 nm a zvětšení až 1 000 000x. [23]

4.3.3 EDS analýza

Rastrovací elektronový mikroskop byl dále vybaven energiově disperzní mikroanalýzou (EDS), která slouží pro určování lokálního chemického složení jednotlivých fází a byla využita k fázové analýze struktury vzorků. Pomocí EDS analýzy lze získat jak kvantitativní analýzu, která slouží pro hodnocení chemického složení (přítomnost jednotlivých prvků), tak kvalitativní analýzu, pomocí které se hodnotí množství přítomných prvků v atomových nebo hmotnostních procentech.

Informace o vzorku jsou získány ze signálů, vznikajících při interakci primárních elektronů se vzorkem. Energie primárních atomů ovlivňuje tvar oblasti pod povrchem vzorku, ze které se jednotlivé signály uvolňují – excitační objem. Na hloubku vniku primárních elektronů do vzorku má kromě urychlovaného napětí vliv také hustota (protonové číslo) analyzovaného materiálu. [24]



Obrázek 4.1: Rozptyl svazku primárních elektronů a excitační objem [24]

Z obrázku 4.1 je patrné, že pokud EDS analýzou zkoumáme drobný objekt na povrchu vzorku, musíme počítat se značnou nepřesností, jelikož výsledná data obsahují chemické složení celého excitačního objemu a pokud zkoumaná částice tento prostor zcela nevyplňuje zahrnujeme do analýzy i okolní materiál.

Kapitola 5

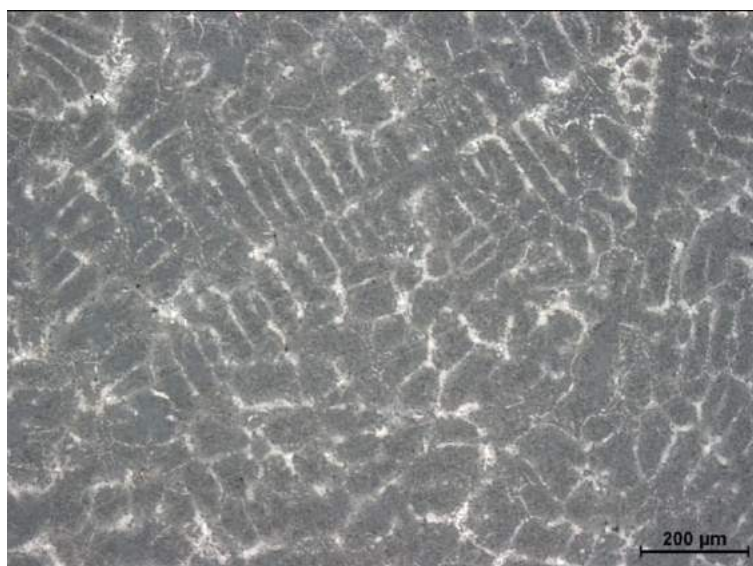
3. Výsledky experimentů

5.1 Světelná mikroskopie

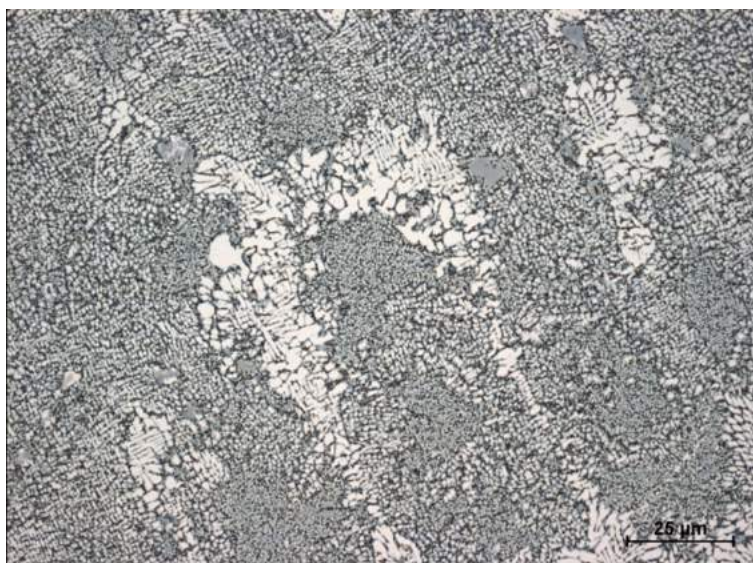
Vzorky z výše uvedených materiálů byly podrobeny pozorování pod optickým mikroskopem. Dokumentována byla lící (dendritická) struktura, rozložení karbidů a jejich typy, případně velikost a tvar částic zpevňující fáze γ' .

Slitina Inconel 713 LC

U slitiny Inconel 713 LC bez tepelného zpracování je patrná výrazná lící struktura s dendritickým odměšením (obr 5.1). Vzdálenosti sekundárních ramen dendritů se pohybují v rozmezí 30-60 μm . V mezidendritických prostorech jsou nepravidelně rozmístěny primární karbidy MC. Při větším zvětšení (obrázek 5.2) lze pozorovat fázi γ' vyloučenou v kubické podobě.



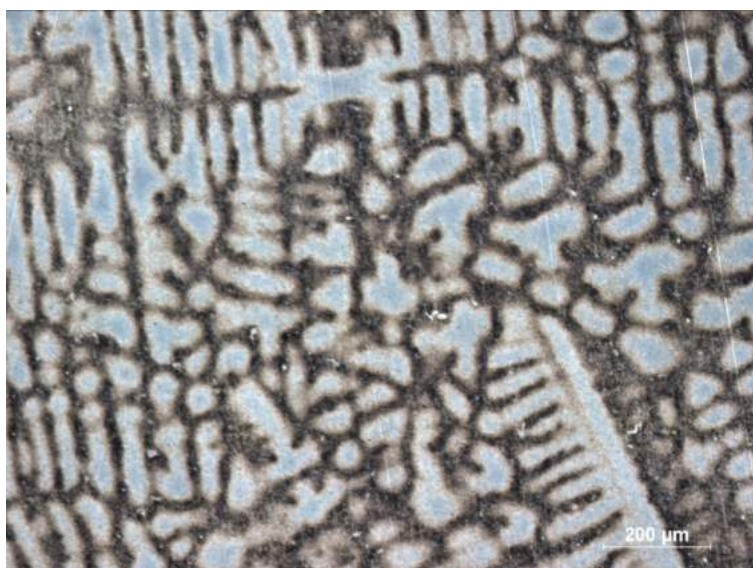
Obrázek 5.1: Slitina Inconel 713 LC, zvětšení 50x



Obrázek 5.2: Slitina Inconel 713 LC, zvětšení 400x

Slitina Inconel 713 LC TZ

Tepelně zpracovaná slitina Inconel 713 LC má opět dendritickou lici strukturu s odmíšením, avšak jednotlivé dendrity nejsou tak výrazné. Dendrity se částečně rohpustily a struktura je mírně homogenizovaná (obr. 5.3). Vzdálenost jejich sekundárních ramen vzrostla na rozmezí 50-100 μm . Při čtyřsetnásobném zvětšení (obrázek 5.4) můžeme sledovat nepravidelně rozmístěné karbidy v mezidendritických prostorech a fázi γ' , která se vyskytuje v podobě jemné disperze částic.



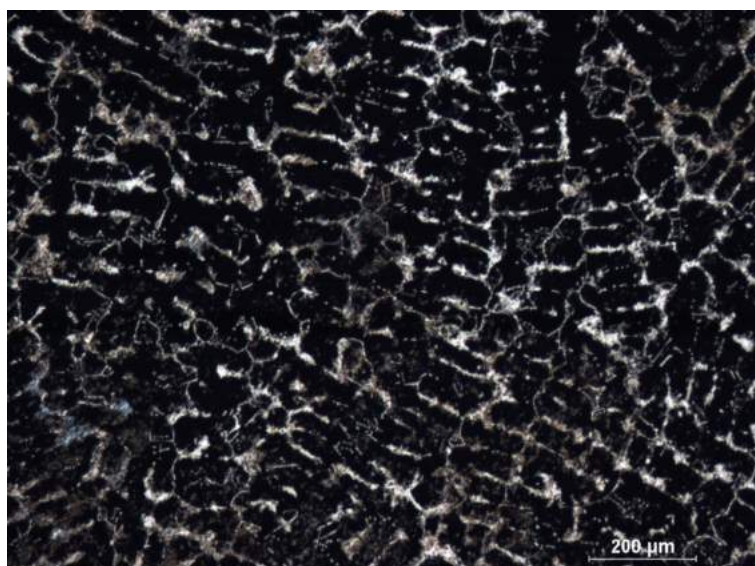
Obrázek 5.3: Slitina Inconel 713 LC tepelně zpracovaná, zvětšení 50x



Obrázek 5.4: Slitina Inconel 713 LC tepelně zpracovaná, zvětšení 400x

Slitina MAR-M 247

Také u další niklové superslitiny MAR-M 247 sledujeme pod optickým mikroskopem dendritickou lící strukturu s výrazným odmišením (obr 5.5). Vzdálenost sekundárních ramen dendritů se pohybuje v rozmezí 40-60 μm . Opět jsou patrné nepravidelně vyloučené karbidy a fázi γ' v kubické formě, ačkoliv ne tak pravidelně, jako tomu bylo u slitiny Inconel 713 LC (obr 5.6).



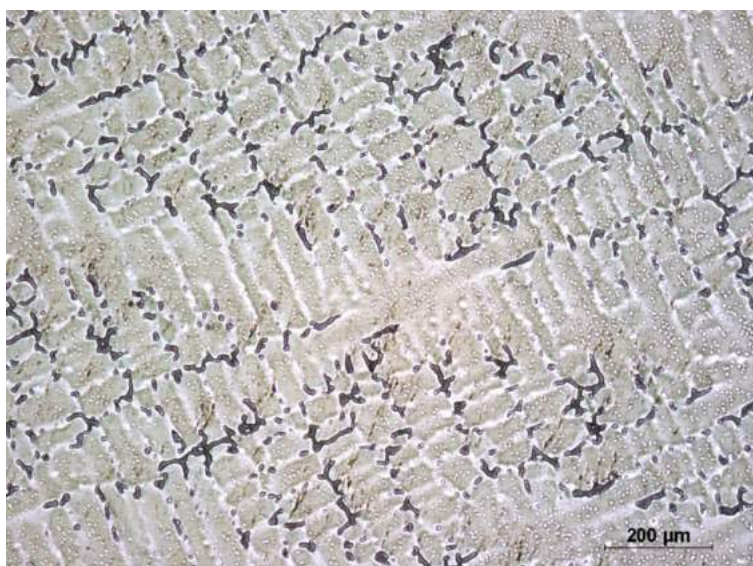
Obrázek 5.5: MAR-M 247, zvětšení 50x



Obrázek 5.6: MAR-M 247, zvětšení 400x

Slitina CoCrMo

Počínaje obrázkem 5.7 se dostáváme do skupiny kobaltových superslitin. Makrostruktura slitiny CoCrMo se příliš neliší od niklových slitin; je tvořena dendrity, jejichž sekundární ramena jsou od sebe vzdálena přibližně 50-80 mikronů. V mezidendritických prostorech můžeme již při malém zvětšení pozorovat výskyt karbidů. Jejich tvar a velikost jsou náhodné. Při větším zvětšení (obr 5.8) a pohledu na mikrostrukturu je však patrný největší rozdíl oproti niklovým superslitinám a to absence vytvrzující fáze γ' . Karbidy jsou rozptřeny přímo v matici.



Obrázek 5.7: CoCrMo, zvětšení 50x



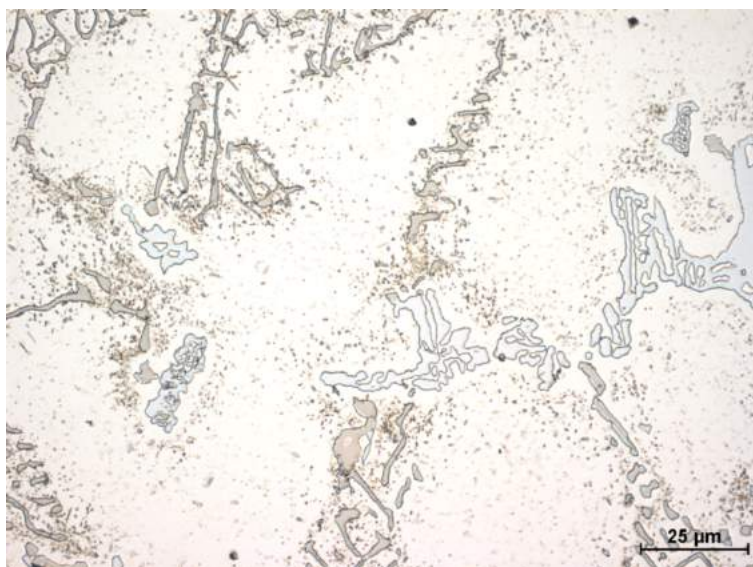
Obrázek 5.8: CoCrMo, zvětšení 400x

Co Stelit

Stelity tvoří důležitou součást kobaltových superslitin. Při malém zvětšení (obr 5.9) je znatelná lící struktura, avšak dendrity nejsou tak výrazné, jako u předešlého vzorku. Pokud přiblížíme na čtyřsetnásobné zvětšení (obr 5.10), pozorujeme nahodilý výskyt karbidických částic v mezidendritických prostorech.



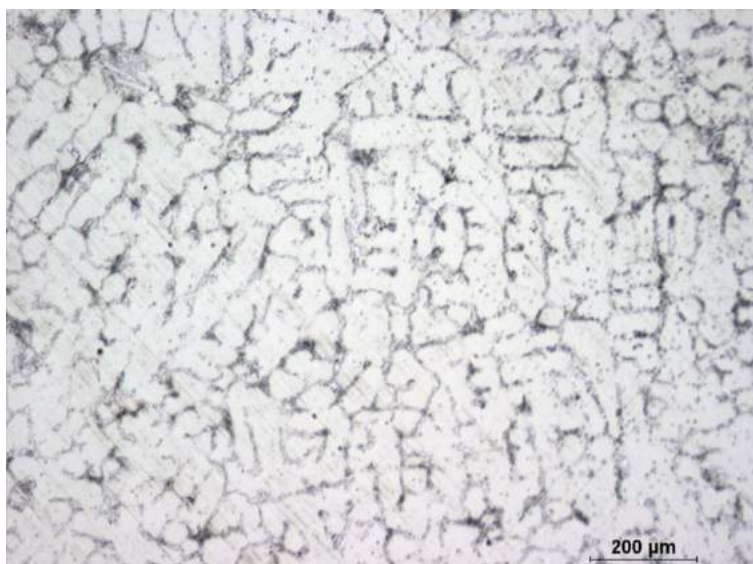
Obrázek 5.9: Co Stelit, zvětšení 50x



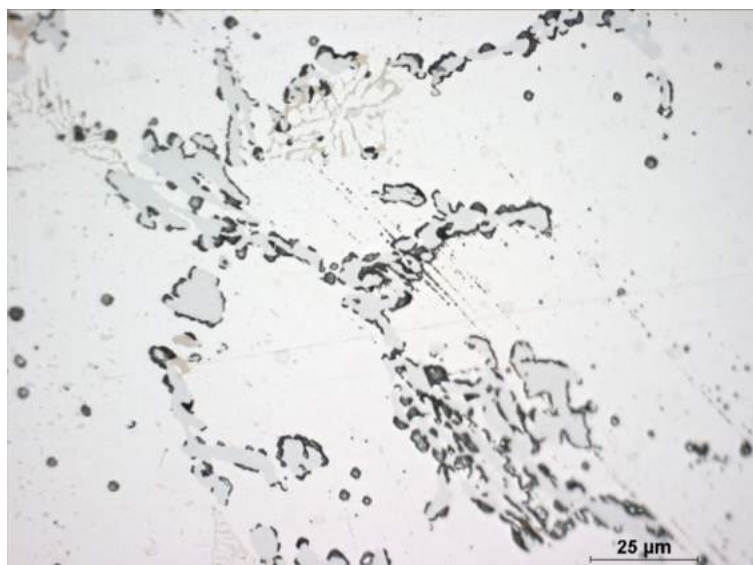
Obrázek 5.10: Co Stelit, zvětšení 400x

Co Stelit URSA

Struktura Stelitu s označením URSA se při pozorování na optickém mikroskopu nijak výrazně neliší od předešlého vzorku kobaltového Stelitu (obr 5:11 a 5.12), tudíž pro ně platí stejný popis, jako u výše uvedeného vzorku. Pro přesnější analýzu a popis částic bude použita elektronová mikroskopie.



Obrázek 5.11: Co Stelit URSA, zvětšení 50x



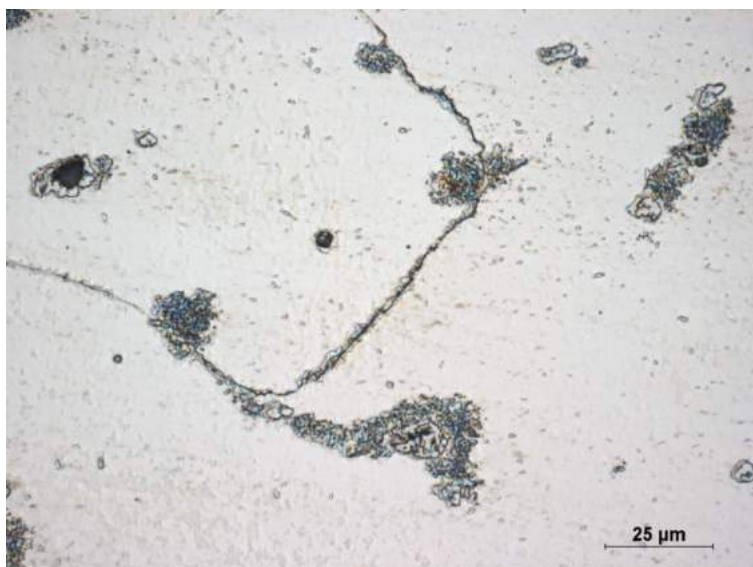
Obrázek 5.12: Co Stelit URSA, zvětšení 400x

Slitina Co-Cr (kloubní náhrada)

Posledním vzorkem, analyzovaným na optickém mikroskopu byla slitina na bázi kobaltu a chromu, použitá pro výrobu kloubní náhrady. Makrostruktura vykazuje stopy po lici (dendritické) struktury a v mezidendritických prostorech výskyt karbidů na hranicích i uvnitř zrn (obr 5.13 a 5.14).



Obrázek 5.13: Slitina CoCr (kloubní náhrada), zvětšení 50x

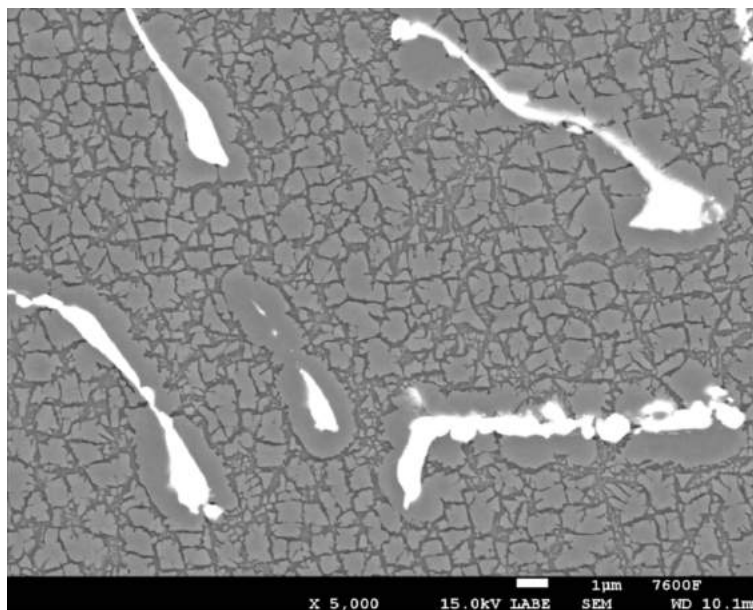


Obrázek 5.14: Slitina CoCr (kloubní náhrada), zvětšení 400x

5.2 Elektronová mikroskopie a EDS analýza

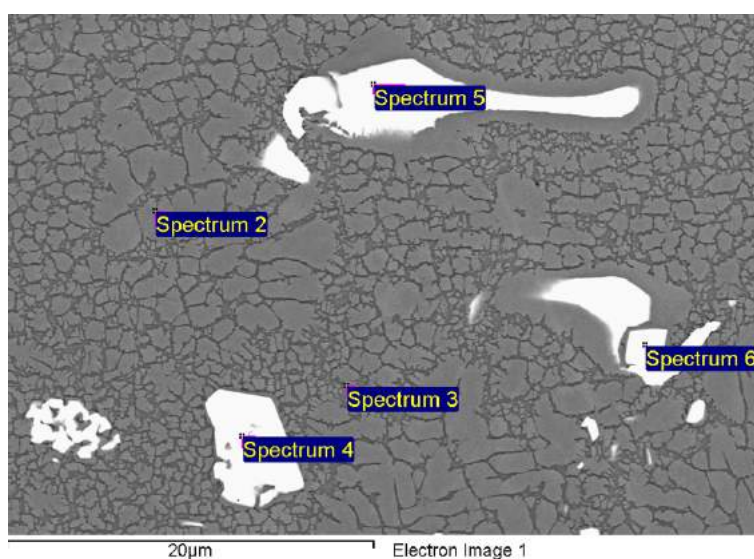
Pro přesnější popis mikrostruktury byly vybrané vzorky podrobeny analýze na elektronovém rastrovacím mikroskopu. V zajímavých místech byly vzorky podrobeny chemické mikroanalýze pomocí energiově disperzního spektrometru (EDS).

Inconel 713 LC



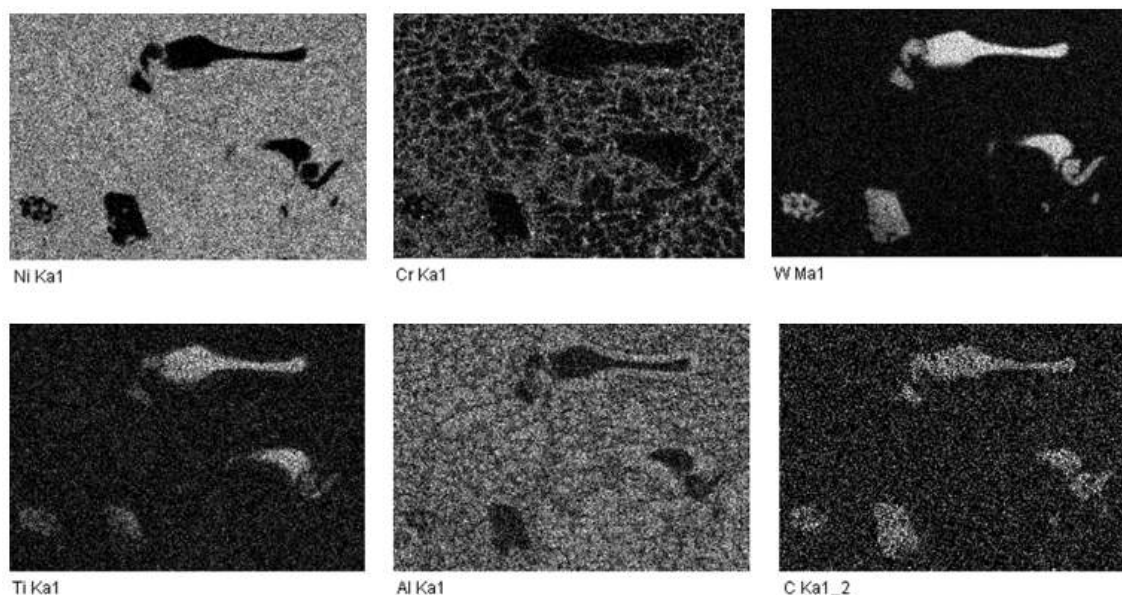
Obrázek 5.15: Mikrostruktura slitiny Inconel 713 LC, zvětšení 5000x

Na obrázku 5.15 z elektronového mikroskopu se potvrzují závěry ze sledování vzorku na optickém mikroskopu. Ve fázi γ' , vyskytující se nejčastěji v podobě ostrohranných, poměrně pravidelných útvarů různé velikosti jsou náhodně rozmístěny karbidy. Pro jejich přesnější analýzu bude provedena EDS analýza.



Obrázek 5.16: Slitina Inconel 713 LC-oblast, vybraná pro EDS analýzu, zvětšení 3000x

Na obrázku 5.16 je zobrazena oblast, která byla vybrána k analýze chemického složení. Nejprve byla provedena plošná analýza napříč celou oblastí a v programu INCA vygenerovány mapy obsahů jednotlivých vybraných prvků (Obr. 5.17). Oblasti zbarvené bíle zobrazují výskyt daného prvku, v černých oblastech vybraný prvek chybí. Následně proběhla analýza složení v jednotlivých bodech, vyznačených na obrázku 5.16 (Spectrum 2-6). Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 5.1.



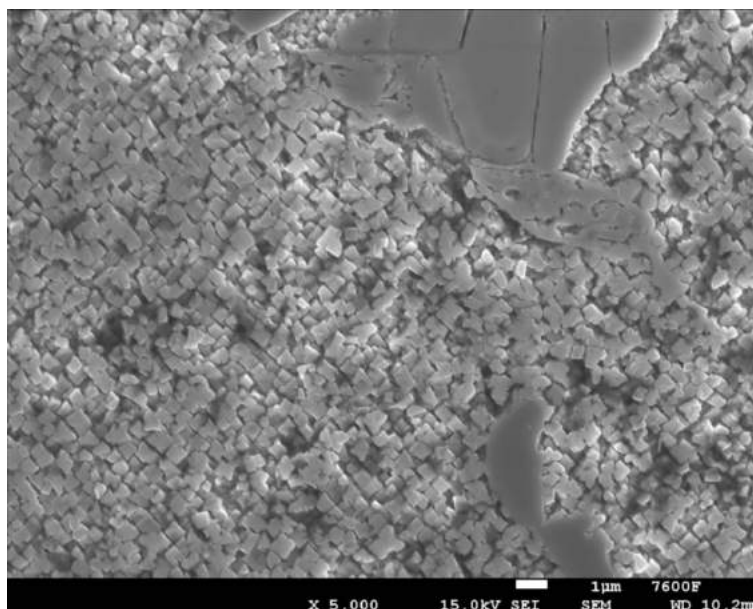
Obrázek 5.17: Slitina Inconel 713 LC-mapy obsahů vybraných prvků

Spectrum	C	O	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Zr	Mo	Hf	Ta	W	Total
Sum Spectrum	8.73	10.09	4.45	1.24	2.41	6.11	51.29	0.14	0.40	3.54	4.45	7.14	100.00
Spectrum 2	8.29		5.67	1.09	2.49	7.21	61.48	0.23	0.48	0.71	1.75	10.62	100.00
Spectrum 3	9.11		5.96	1.10	2.46	7.60	61.15	0.29	0.38		1.97	9.97	100.00
Spectrum 4	8.39	9.23	5.26	1.18	2.18	6.60	55.64		0.29	1.18	2.89	7.16	100.00
Spectrum 5	8.13	7.60	5.48	1.31	3.09	6.63	56.88		0.33	1.69	2.85	6.02	100.00
Spectrum 6	3.66		6.88	1.62	2.59	6.42	64.33	0.15	0.41	1.83	4.28	7.85	100.00
Spectrum 7	9.97			9.01	0.78	0.57	3.56		1.29	14.66	45.00	15.17	100.00
Spectrum 8	9.37			2.09	0.61	1.04	5.28	0.99	0.15	55.54	22.71	2.22	100.00

Tabulka 5.1: Chemické složení vybraných míst slitiny Inconel 713 LC

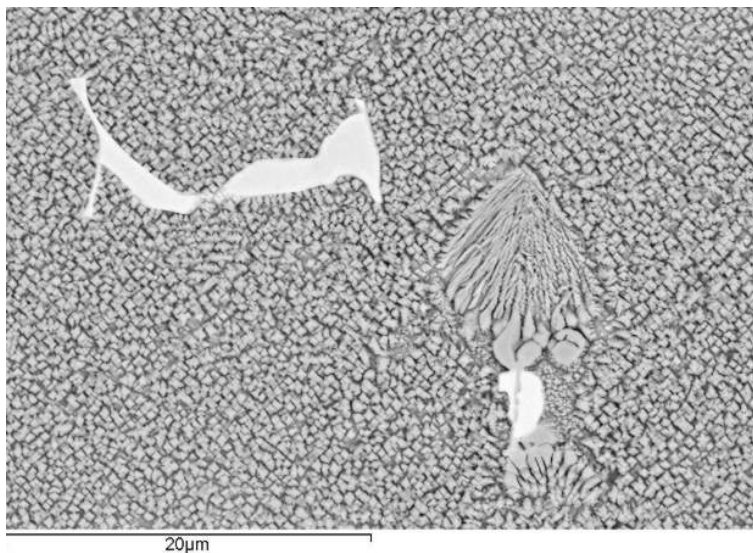
Mapy chemického složení na obrázku 5.1 ukazují, že základní materiál je podle předpokladu Nikl, vyskytující se v matrici spolu s Chromem a ve vytvrzující fázi γ' s hliníkem. Karbidy jsou tvořeny spolu s uhlíkem hlavně wolframem a také titanem. Dle tabulky 5.1 převládá v místech, kde jsou předpokládány fáze γ a γ' (spektrum 2 a 3) Nikl a malém množství hliník, chrom a wolfram. V karbidech není nikl přítomen téměř vůbec a je nahrazen z velké části Hafniem, případně tantalem s dalšími prvky (C, W, Ti). Měření hmotnostních podílů jednotlivých prvků jsou však ovlivněny nepřesností měření EDS analýzou na malých plochách, či bodech.

Inconel 713 LC-TZ



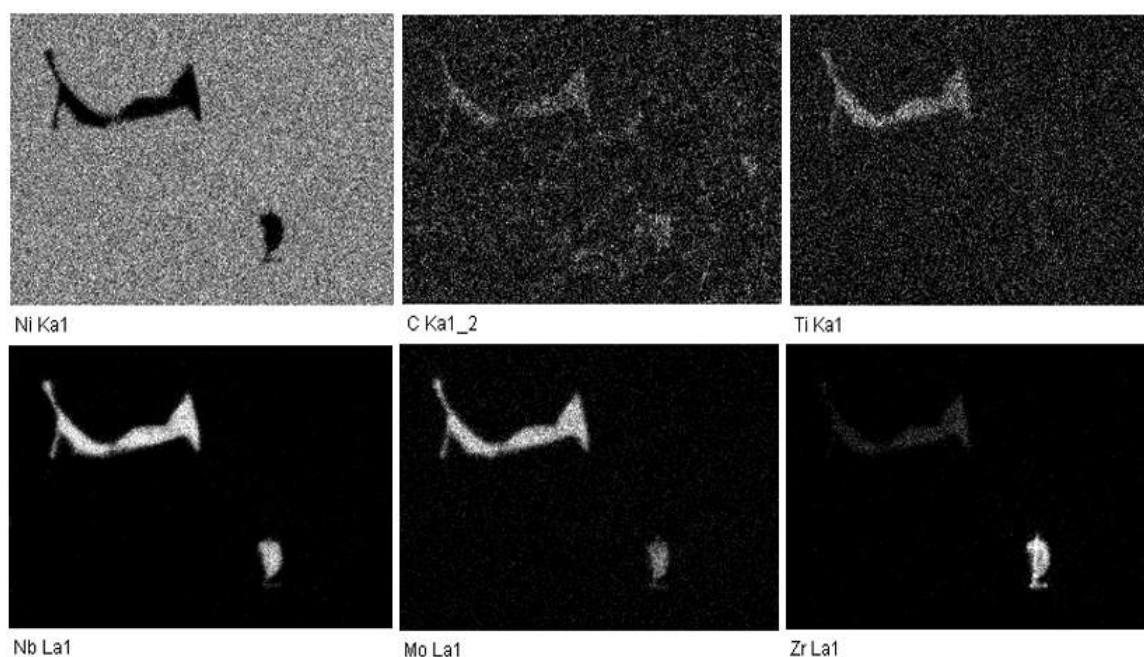
Obrázek 5.18: Mikrostruktura slitiny Inconel 713 LC-TZ, zvětšení 5000x

Obrázek 5.18 ukazuje mikrostrukturu tepelně zpracované slitiny Inconel 713 LC. Ta vykazuje opět především vytvrzující fázi γ' vyloučenou v kubických útvech, které mají menší rozměry než v litém stavu. Touto fází jsou obklopeny karbidy, jejichž složení bude zjištěno pomocí EDS analýzy.



Obrázek 5.19: Slitina Inconel 713 LC-TZ-oblast, vybraná pro EDS analýzu, zvětšení 3000x

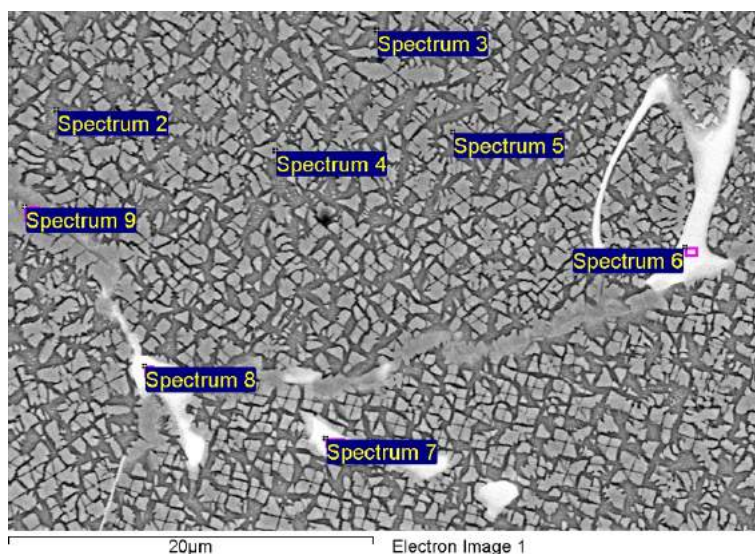
Na oblasti zobrazené na snímku 5.19 bude provedena analýza chemického složení pomocí map chemického složení pro vybrané prvky (5.20).



Obrázek 5.20: Slitina Inconel 713 LC-TZ-oblast, vybraná pro EDS analýzu, zvětšení 3000x

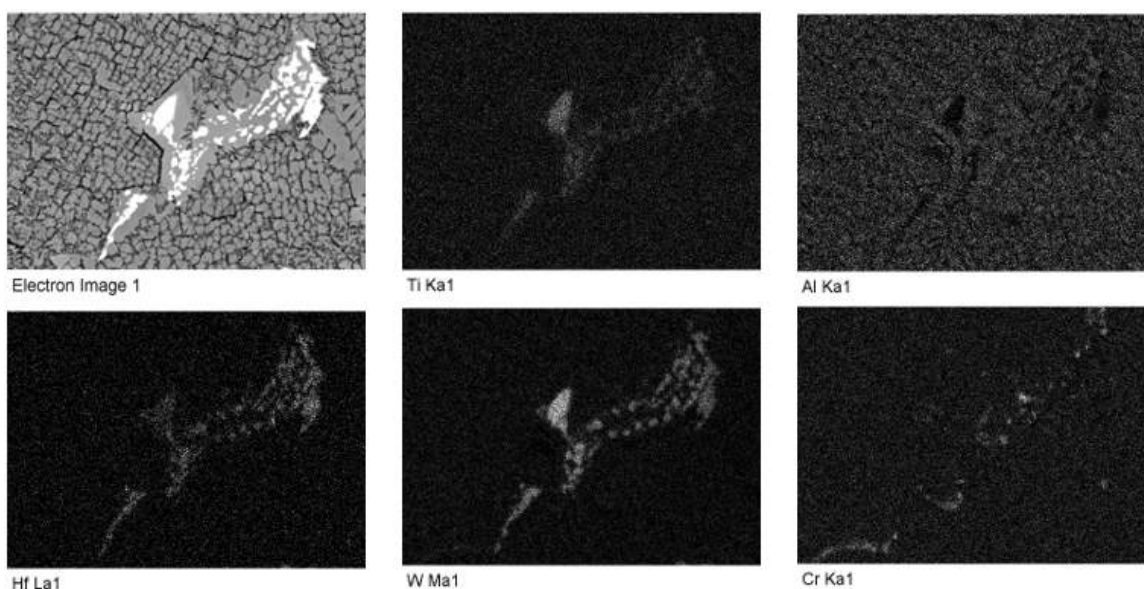
Analýza chemického složení vzorku slitiny Inconel 713 LC-TZ ukázala, že šedý útvar ve střední části sledované oblasti je pouze nepravidelně vyloučená vytvrzující fáze. Matrice γ i vytvrzující fáze γ' je dle předpokladů tvořena niklem, hliníkem a chromem. Zajímavější však je stavba karbidů, proto se jim budu věnovat podrobněji. Na obrázku 5.19 se oba karbidy (1 – vlevo nahoře; 2 – vpravo dole) jeví stejně. Oba jsou pochopitelně tvořeny uhlíkem, v obou jsou obsaženy atomy niobu a molybdenu. Rozdílné jsou ale v obsahu dalších prvků: zatímco v karbidu 1 je ujištěn obsah titanu, v karbidu 2 úplně chybí. Opačně je tomu s obsahem zirkonu, který tvoří výhradně karbid 2 a v prvním se téměř nevyskytuje.

Slitina MAR-M 247



Obrázek 5.21: Slitina MAR-M 247 - oblast, vybraná pro EDS analýzu, zvětšení 3000x

Na obrázku 5.21 je zobrazena mikrostruktura další niklové superslitiny – MAR-M 247. Stejně, jako u předešlých zkoumaných materiálů jsou patrné karbidy obklopené matricí a vytvrzující fáze vyloučené v kubické formě. Ve znázorněné oblasti bude provedena plošná EDS analýza a chemické složení bude zjištěno také ve vybraných bodech (Spectrum 2–8).



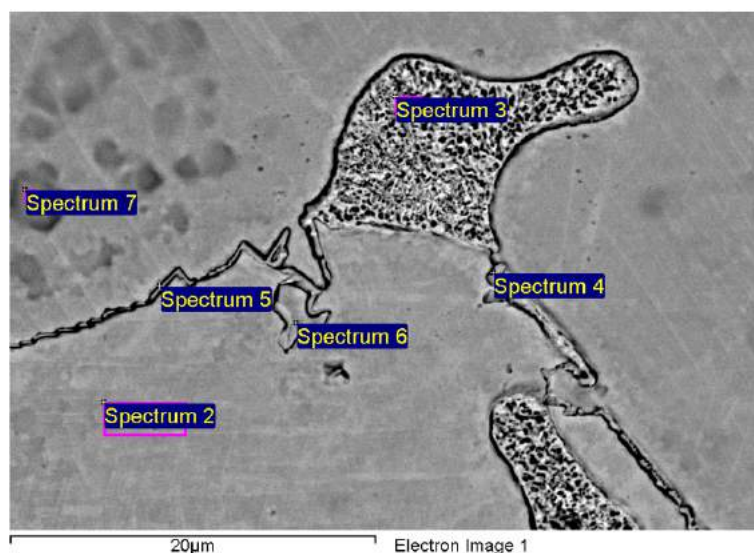
Obrázek 5.22: Slitina MAR-M 247 - mapy obsahů vybraných prvků

Tabulka 5.2: Chemické složení vybraných míst slitiny MAR-M 247

Spectrum	C	O	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Zr	Mo	Hf	Ta	W	Total
Sum Spectrum	8.73	10.09	4.45	1.24	2.41	6.11	51.29	0.14	0.40	3.54	4.45	7.14	100.00
Spectrum 2	8.29		5.67	1.09	2.49	7.21	61.48	0.23	0.48	0.71	1.75	10.62	100.00
Spectrum 3	9.11		5.96	1.10	2.46	7.60	61.15	0.29	0.38		1.97	9.97	100.00
Spectrum 4	8.39	9.23	5.26	1.18	2.18	6.60	55.64		0.29	1.18	2.89	7.16	100.00
Spectrum 5	8.13	7.60	5.48	1.31	3.09	6.63	56.88		0.33	1.69	2.85	6.02	100.00
Spectrum 6	3.66		6.88	1.62	2.59	6.42	64.33	0.15	0.41	1.83	4.28	7.85	100.00
Spectrum 7	9.97			9.01	0.78	0.57	3.56		1.29	14.66	45.00	15.17	100.00
Spectrum 8	9.37			2.09	0.61	1.04	5.28	0.99	0.15	55.54	22.71	2.22	100.00

Struktura je tvořena především niklem (ve fázích γ a γ' přítomny také další prvky, jako je chrom a hliník). Mapy chemického složení na obrázku 5.22 ukazují, že karbidy krom uhlíku obsahují wolfram, hafnium a titan. Z tabulky obsahů jednotlivých prvků pro zkoumaná spektra (tabulka 5.2) je patrné, že karbidy jsou převážně tvořeny tantalem a hafniem, v menší míře jsou obsaženy wolfram a titan.

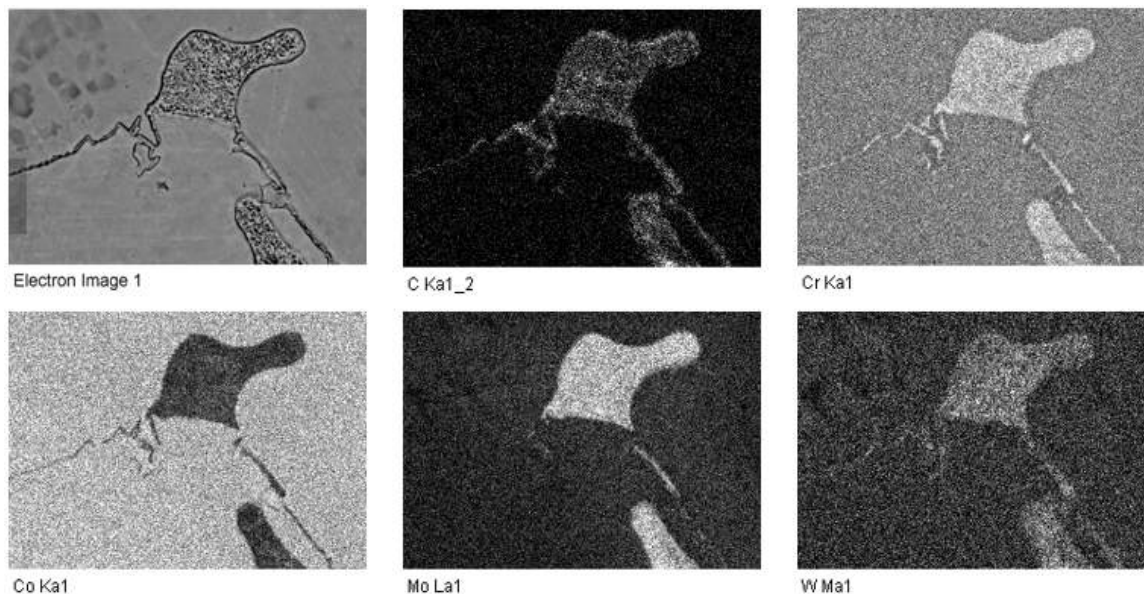
Slitina CoCrMo



Obrázek 5.23: Slitina CoCrMo-oblast, vybraná pro EDS analýzu, zvětšení 3000x

S obrázkem 5.23 přecházíme k superslitinám na bázi kobaltu. Na první pohled je patrný značný rozdíl. Zatímco u niklových superslitin byly karbidické částice rozprostřeny mezi fázemi γ a γ' , vytvrzující fáze u kobaltových superslitin úplně chybí a karbidy jsou nepravidelně

rozmístěny přímo v matici. Oblast znázorněná na obrázku 5.23 bude podrobena plošné EDS analýze a chemické složení bude zjištěno také v zajímavých bodech, například hranice zrn, karbid, nebo tmavé skvrny v levém horním okraji snímku (Spectrum 2-7).



Obrázek 5.24: Slitina CoCrMo-mapy obsahů vybraných prvků

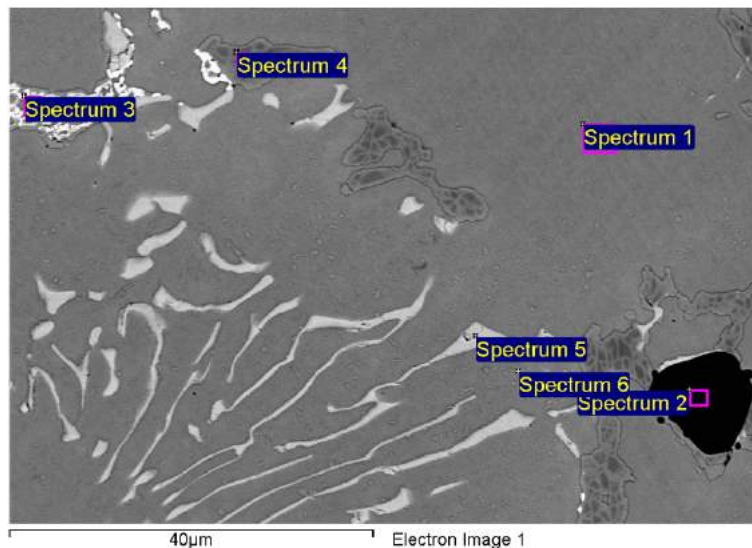
Tabulka 5.3: Chemické složení vybraných míst slitiny CoCrMo

Spectrum	C	Ti	Cr	Fe	Co	Y	Mo	Ta	W	Total
Sum Spectrum	3.37	0.06	29.13	0.22	53.58	0.59	7.99	2.89	1.84	100.00
Spectrum 2	1.98		28.18	0.22	60.20	0.37	5.35	2.23	1.47	100.00
Spectrum 3	9.68	0.15	37.64	0.11	25.37	0.78	19.27	4.34	2.65	100.00
Spectrum 4	4.73	0.05	39.45	0.16	43.09	0.54	7.67	2.60	1.72	100.00
Spectrum 5	7.13		27.40	0.25	54.11	0.60	5.56	3.03	1.92	100.00
Spectrum 6	2.30		25.04	0.27	62.53	0.46	5.28	2.41	1.69	100.00
Spectrum 7			28.65	0.28	60.89	0.54	5.23	2.65	1.76	100.00

Jak mapy chemického složení (obrázek 5.24), tak tabulka 5.3 (spectrum 2) ukazují, že matrice je tvořena především kobaltem a ve značném množství je zastoupen i chrom, který však vstupuje i do karbidů. Dále je v matici zastoupen přibližně pěti procenty molybden a v malém množství i wolfram, uhlík, tantal, železo, nebo yttrium. Tmavé skvrny v levém

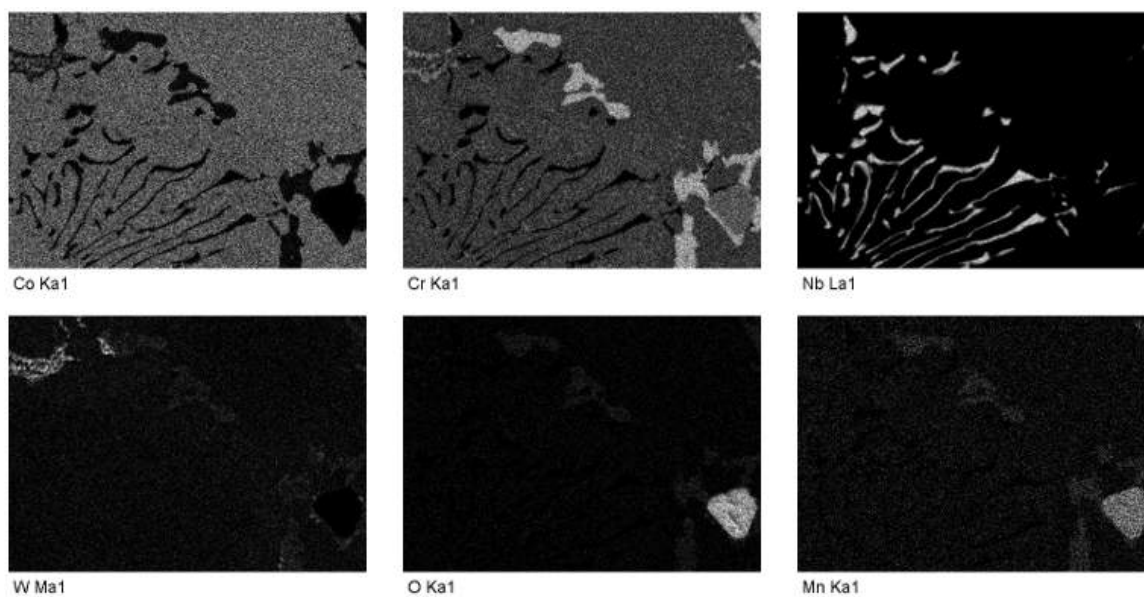
horním rohu mají shodné chemické složení s matricí, pouze v nich chybí uhlík, jde tedy pravděpodobně pouze o jiné zabarvení. Do karbidů krom již zmíněného chromu a samozřejmě uhlíku vstupuje hlavně molybden a v menším zastoupení také wolfram, tantal yttrium a titan.

Co Stelit



Obrázek 5.25: Slitina Stelit-oblast, vybraná pro EDS analýzu, zvětšení 1500x

Mikrostruktura kobaltového stelitu na první pohled zaujme svou různorodostí (obr 5.25). Abychom byli schopni identifikovat jednotlivé částice dispergované v matrici, je nutné provést zkoumání chemického složení pomocí EDS analýzy. Opět tedy bude oblast na obrázku 5.25 zkoumána jak plošně, tak i podíly prvků v zajímavých místech, jakými jsou například dlouhé, úzké útvary na levé spodní straně snímku, velká tmavá skvrna vpravo dole a další, na první pohled různorodě vypadající, částice. Analýza chemického složení (obr 5.26) může ukázat, že na snímku různě zbarvené částice mohou mít stejné chemické složení, jak již ukázaly výše zkoumané vzorky.



Obrázek 5.26: Slitina Stelit-mapy obsahů vybraných prvků

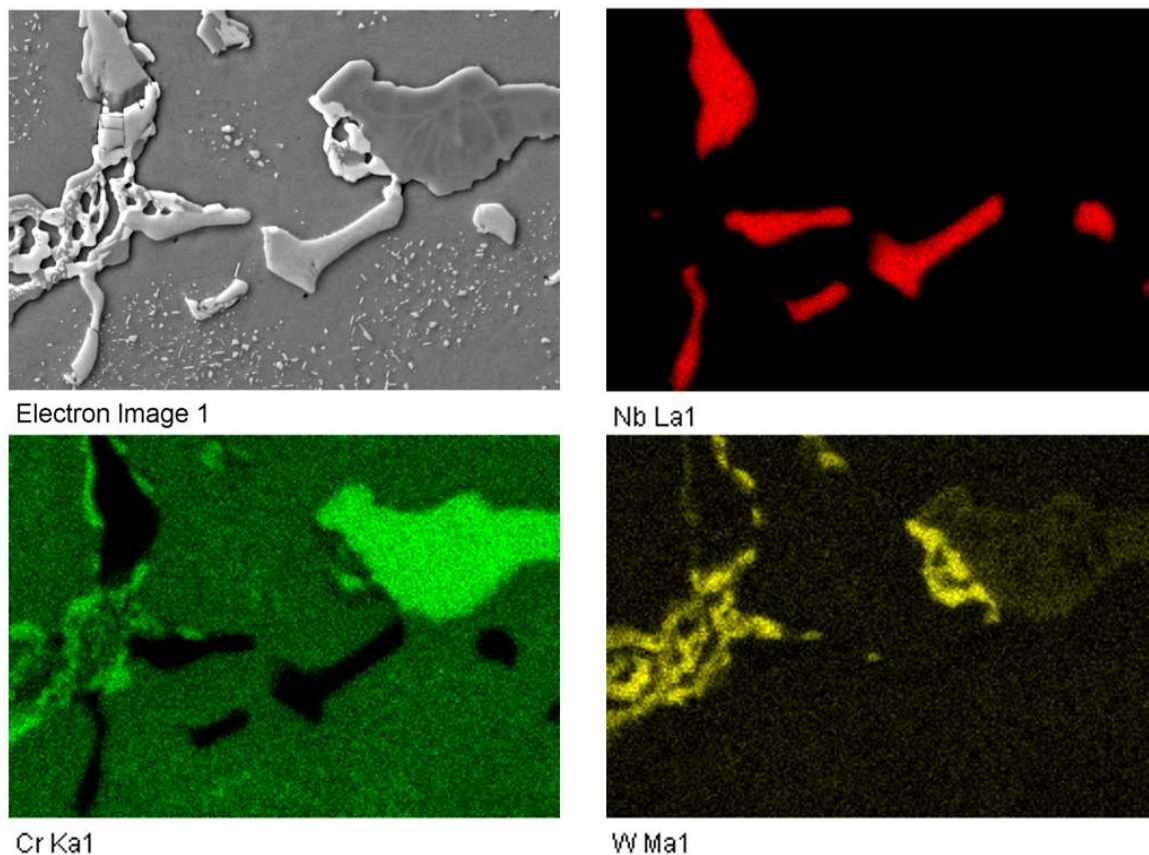
Tabulka 5.4: Chemické složení vybraných míst slitiny Stelit

Spectrum	C	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	O	Nb	Mo	Ta	W	Total
Sum Spectrum	4,02	29,02		0,43	39,20	9,38		7,26	0,05	0,62	10,02	100,00
Spectrum 1	1,65	27,63		0,55	47,82	11,86		0,68		0,76	8,87	100,00
Spectrum 2		40,64	19,25		0,57	0,18	37,53	0,10		0,54	0,49	100,00
Spectrum 3	4,39	25,70			31,18	6,96		2,14	0,28	0,22	28,66	100,00
Spectrum 4	8,24	65,05	0,56	0,16	9,94	1,68			0,12		13,97	100,00
Spectrum 5	15,95	1,72			1,45	0,33	0,54	76,65		0,81	2,55	100,00
Spectrum 6	2,35	28,23		0,46	46,10	10,99		0,45	0,12	0,77	10,54	100,00

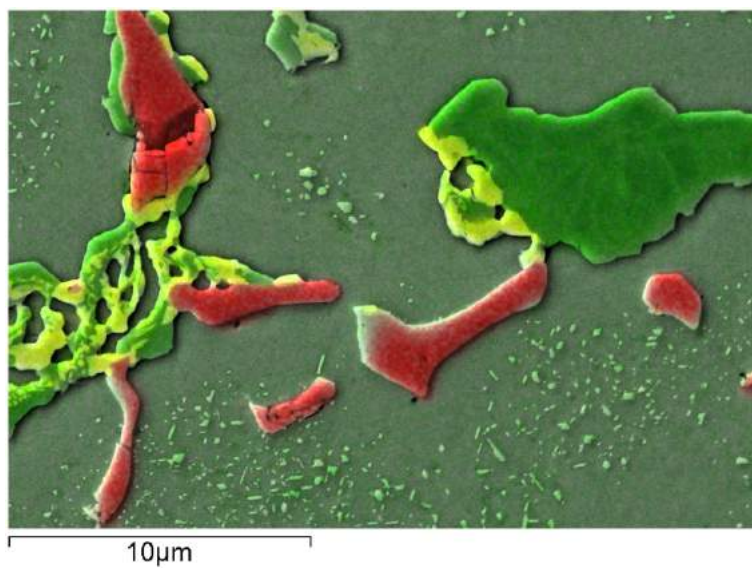
Matrice tohoto vzorku je tvořena kobaltem, chromem, niklem a wolframem, jak je vidět v řádku spectrum 1 v tabulce 5.4. Mnohem zajímavější je ale složení částic náhodně rozmístěných v matrici. Dlouhé karbidy, nacházející se v levé dolní čtvrtině zkoumané oblasti jsou dle mapy tvořeny niobem; v tabulce 5.4 představují spectrum 5. Černa skvrna v pravém dolním rohu (spectrum 2) je dle chemického složení oxid s největší pravděpodobností chromu a manganu. Velmi světlé karbidy v levém horním rohu zkoumané oblasti (spectrum 3) jsou tvořeny wolframem, a do tmavých, skvrnitých karbidů v pravé a horní části snímku (spectrum 4) vstupuje chrom.

Pro přehlednější zobrazení různých typů karbidů byla EDS analýze podrobena ještě jedna oblast (obr. 5.27 vlevo nahoře). Mapy chemického složení byly v programu INCA upraveny a

barevně odlišeny (niob – červený; wolfram – žlutý, chrom – zelený) . Poté byly barevné mapy jednotlivých prvků sloučeny do původního snímku a z výsledku lze velmi snadno rozeznat rozložení různých typů karbidů v mikrostruktuře (obr. 5.28).



Obrázek 5.27: Slitina Stelit-barevně odlišené jednotlivé prvky ve zkoumané oblasti, zvětšení 5000x



Obrázek 5.28: Slitina Stelit-barevně odlišené jednotlivé prvky ve zkoumané oblasti, zvětšení 5000x

Kapitola 6

Závěr

Superslitiny na bázi niklu, či kobaltu jsou používány pro extrémně namáhané součásti za vysokých teplot, jakými jsou například části leteckých motorů, nebo turbín spalovacích jednotek. Výjimečné vlastnosti těchto materiálů jsou skryty v jejich mikrostruktuře a právě zkoumání mikrostruktury a porovnání jednotlivých materiálů bylo předmětem této diplomové práce.

Nejprve byla vyhodnocena struktura rozšířenějších a používanějších z těchto materiálů, tedy niklových superslitin. Jako základní materiál byla zvolena slitina Inconel 713 LC se kterou byla následně porovnána její modifikace zpracována izostatickým lisováním za tepla (HIP) a následným tepelným zpracováním. Další niklová superslitina podrobená zkoumání byla slitina s názvem MAR-M 247. Všechny tyto materiály prošly sledováním na světelném mikroskopu, kde byla porovnávána makrostruktura a následně byly přesunuty ke sledování na rastrovacím elektronovém mikroskopu, na kterém proběhlo také zkoumání chemického složení pomocí EDS analýzy. Ke zkoumaným slitinám na bázi niklu byly následně pro porovnání přidány i vzorky z materiálů používaných pro podobné účely – kobaltových superslitin.

Zkoumání na optickém mikroskopu ukázalo, že niklové superslitiny si ve větším, či menším množství zachovávají lící (dendritickou) strukturu tvořenou především vytvrzující fází γ' v níž jsou nepravidelně rozmístěny různé typy karbidů. Naproti tomu u kobaltových slitin, jejichž makrostruktura je také tvořena výraznými dendrity, vytvrzující fáze chybí, což je největší rozdíl mezi těmito materiály.

Pozorování vzorků na elektronovém mikroskopu ukázalo, že největším rozdílem mezi litou mikrostrukturou slitiny Inconel 713 LC a její tepelně a mechanicky zpracovanou modifikací je velikost částic vytvrzující fáze, které se po zpracování zmenšily přibližně na polovinu při vzniku pravidelnější kubické morfologie. Dalším rozdílem jsou prvky, které vstupují do karbidů. V tepelně nezpracovaném stavu jsou spolu s uhlíkem karbidy tvořeny tantalem a hafniem, v menší míře potom wolframem a titanem. Karbidy tepelně a mechanicky zpracované slitiny Inconel 713 LC tvoří především niob, nebo zirkon.

V případě Co slitin již optická mikroskopie ukázala na absenci vytvrzující fáze γ' , při sledování mikrostruktury na elektronovém mikroskopu je oproti niklovým slitinám u Stelitu i CoCrMo zřetelný výskyt daleko většího množství různých typů karbidů. Značná část z nich je tvořena niobem, často ve formě úzkých podlouhlých útvarů. Snadno od nich jdou odlišit karbidy chromu různého tvaru, typické svojí šedou barvou s tmavšími skvrnami na povrchu.

Třetím typem karbidů vyskytujících se ve vzorcích kobaltových slitin je karbid wolframu, který je ze všech nejsvětlejší a vyznačuje se strukturou eutektického charakteru.

Vhodný tvar, velikost a rozmístění karbidických útvarů v matici, která je zpevněna vytvrzující fází (Ni slitiny), nebo vhodnými legurami a v některých případech také tepelným, či tepelně-mechanickým zpracováním, dává niklovým a kobaltovým superslitinám jejich výborné vlastnosti.

Literatura

- [1] HAKL, J., VLASÁK, T.: *Vývoj žárovevné Ni slitiny pro lopatky plynových turbín se zvýšenými požadavky na životnost a provozní spolehlivost*. Zpráva č. 031 0011a. Praha: SVÚM a.s., 2000.
- [2] USTOHAL, V. *Letecké materiály*. Brno, 1988. 130 s. Skripta na Fakultě strojního inženýrství VUT Brno na Ústavu materiálového inženýrství.
- [3] DUDAND-CHARRE, M. *The Microstructure of Superalloys*. Amsterdam: Gordon & Breach Science Publishers, 1997. 121 s.
- [4] BROOKS, CH. R. *Heat treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys*. ASM Ohio, USA, 1995. 419 s. ISBN 0-87170-138-3.
- [4] Belan, J. *Vplyv pracovných podmienok motora DV-2 na štruktúru turbínových lopatiek*. Žilina, 2002. 87 s. KMI, ŽU Žilina. Vedoucí dizertační práce J. Skočovský.
- [5] ŠVEJCAR, J.: *Přednášky z předmětu Funkční a nanostrukturní materiály 2008 - 2009*
- [6] HERNAS, A., JONŠTA, Z.: *Žárupevné oceli a slitiny*. ZUSI, Žilina, 2002.
- [7] NĚMEC, K.: *Vliv podmínek zatěťování na strukturu a vlastnosti litých niklových superslitin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2005.
- [8] DONACHIE, M.J., DONACHIE, S.J.: *Superalloys - A Technical Guide*, second edition. ASM International, 2002.
- [9] BRADLEY, E. F.: *Superalloys - Technical Guide*, ASM International, 1998.
- [10] PODRÁBSKÝ, T., *Přednášky z předmětu Struktura a vlastnosti inženýrských materiálů 2008 - 2009*.
- [11] KRUML, T.: *Přednášky z předmětu Dislokace a plastická deformace*, 2008 - 2009.

- [12] SIMS, Ch. T., HAGEL, W. C. *The superalloys, Vital High Temperature Gas Turbine Materials For Aerospace And Industrial Power*. General Electric Company, 1972. 376 s.
- [13] ČADEK, J.: *Creep kovových materiálů*. Praha: ACADEMIA, 1984.
- [14] VLACH, B.: *Přednášky z předmětu Metody zkoušení materiálů*, 2006 – 2007.
- [15] PTÁČEK, L a kol. *Nauka o materiálu II*. Brno: Nakladatelství Cern, 1999. 350s.
- [16] LOSERTO VÁ, Monika. *Progresivní materiály: učební text*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2012. ISBN 978-80-248-2575-5.
- [17] *Příprava a hodnocení metalografických vzorků*
<http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/PHMV/index.html>
- [18] KATTUS, J. R. *Aerospace Structural Metals Handbook*. Indiana: West Lafayette, 1999, Code 4218, p.
- [19] ALLOY DIGEST. *ASM International: Nickel Collection 1952-2010*. 2002, p.8.
- [20] MACLNTYRE, Cal A. and P. Neil AGARWAL. *Development of Fine Grain cast MAR-M 247 Axial and Radial Turbine Wheels*. 1984.
- [21] *CO-Alloy MP35N tubing for surgical implants* [online]. Dostupné z: <http://www.euroflex-gmbh.de/pdfs/2009_07/CO_Alloy_MP35N.pdf>.
- [22] *Stellite 6 alloy Datasheet* [online]. Dostupné z: <<http://exocor.com/downloads/product-datasheets/Stellite-6-Datasheet.pdf>>.
- [23] *Vidět znamená vědět* [online]. 2011. Dostupné z: <<http://www.chempoint.cz/videt-znamena-vedet,Rok2011>>.
- [24] KUBÍNEK, E., ŠAFAŘOVÁ, K., VŮJTEK, M., *Elektronová mikroskopie*, (přednáška, pdf, 57 MB) [online]. [cit. 2015-10-03] Dostupné z: <http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/granty/elmikro.pdf>

Seznam obrázků

2.1	Vliv legur na vlastnosti niklových superslitin [5]	6
2.2	Vliv obsahu Fe při krátkodobé zkoušce tahem [6]	7
2.3	Vliv koncentrací Al+Ti na množství fáze γ' [6]	8
2.4	Procesy korozního poškození Ni superslitin [6]	9
2.5	Historický vývoj mikrostruktury niklových superslitin [9]	12
2.6	Rovnovážný binární diagram Al-Ni [10]	13
2.7	Struktura uspořádané intermetalické fáze Ni ₃ Al [10]	13
2.8	(vlevo) - průchod dislokace nekoherentní částic, (vpravo) - průchod dislokace koherentní částic [10]	14
2.9	rozštěpená dislokace [11]	14
2.10	Anomálie teplotní závislosti mechanických vlastností [10]	15
2.11	Morfologie Lavesovy fáze [12]	17
2.12	Spojování částic vytvrzující fáze γ' vlivem působení vysoké teploty [4] a) rozšiřování prostorů v matici umožňující pohyb dislokací b) slučování částic γ' a tvorba mezifázové dislokační sítě c) konečné sloučení částic a ztráta koherence	18
2.13	Protážení raftů v závislosti na působícím napětí [10]	19
2.14	Křivka tečení a její stádia při konstantní teplotě [8]	20
2.15	Šplh dislokací [11]	21
2.16	Pohyb vakancí a interciálů monokrystalem při difúzním creepu [14]	22
2.17	Difúzní creep polykrystalu-tok atomů v polyedrickém zrně [14]	22
2.18	Akomodace (přizpůsobení) difúzního creepu pokluzy po hranicích zrn [13]	23
3.1	Ukázka mikrostruktury kobaltové slitiny ASTM 75 [17]	26
3.2	Mechanické vlastnosti v tahu superslitiny MP35N po tažení za studena a po následném stárnutí [16]	27
4.1	Rozptyl svazku primárních elektronů a excitační objem [24]	38
5.1	Slitina Inconel 713 LC, zvětšení 50x	39
5.2	Slitina Inconel 713 LC, zvětšení 400x	40
5.3	Slitina Inconel 713 LC tepelně zpracovaná, zvětšení 50x	40

5.4	Slitina Inconel 713 LC tepelně zpracovaná, zvětšení 400x	41
5.5	MAR-M 247, zvětšení 50x	41
5.6	MAR-M 247, zvětšení 400x	42
5.7	CoCrMo, zvětšení 50x	42
5.8	CoCrMo, zvětšení 400x	43
5.9	Co Stelit, zvětšení 50x	43
5.10	Co Stelit, zvětšení 400x	44
5.11	Co Stelit URSA, zvětšení 50x	44
5.12	Co Stelit URSA, zvětšení 400x	45
5.13	Slitina CoCr (kloubní náhrada), zvětšení 50x	45
5.14	Slitina CoCr (kloubní náhrada), zvětšení 400x	46
5.15	Mikrostruktura slitiny Inconel 713 LC, zvětšení 5000x	47
5.16	Slitina Inconel 713 LC-oblast, vybraná pro EDS analýzu, zvětšení 3000x . . .	48
5.17	Slitina Inconel 713 LC-mapy obsahů vybraných prvků	48
5.18	Mikrostruktura slitiny Inconel 713 LC-TZ, zvětšení 5000x	49
5.19	Slitina Inconel 713 LC-TZ-oblast, vybraná pro EDS analýzu, zvětšení 3000x .	50
5.20	Slitina Inconel 713 LC-TZ-oblast, vybraná pro EDS analýzu, zvětšení 3000x .	51
5.21	Slitina MAR-M 247 - oblast, vybraná pro EDS analýzu, zvětšení 3000x	52
5.22	Slitina MAR-M 247 - mapy obsahů vybraných prvků	52
5.23	Slitina CoCrMo-oblast, vybraná pro EDS analýzu, zvětšení 3000x	53
5.24	Slitina CoCrMo-mapy obsahů vybraných prvků	54
5.25	Slitina Stelit-oblast, vybraná pro EDS analýzu, zvětšení 1500x	55
5.26	Slitina Stelit-mapy obsahů vybraných prvků	56
5.27	Slitina Stelit-barevně odlišené jednotlivé prvky ve zkoumané oblasti, zvětšení 5000x	57
5.28	Slitina Stelit-barevně odlišené jednotlivé prvky ve zkoumané oblasti, zvětšení 5000x	58

Seznam tabulek

2.1	Rozmezí legujících prvků v superslitinách niklu [1]	4
2.2	Vliv přísadových prvků na niklové superslitiny [4]	5
2.3	Přehled fází vyskytujících se v superslitinách [8]	11
3.1	Chemické složení kobaltových superslitin [16]	26
4.1	Chemické složení superslitiny Inconel 713 LC [7]	30
4.2	Závislost mechanických vlastností na teplotě [7]	31
4.3	Chemické složení superslitiny MAR-M 247 [19]	32
4.4	Chemické složení slitiny CoCrMo (ASTM F75) [21]	33
4.5	Chemické složení slitiny Stelit [22]	34
4.6	Příprava vzorků	36
5.1	Chemické složení vybraných míst slitiny Inconel 713 LC	49
5.2	Chemické složení vybraných míst slitiny MAR-M 247	53
5.3	Chemické složení vybraných míst slitiny CoCrMo	54
5.4	Chemické složení vybraných míst slitiny Stelit	56

Příloha A

Obsah přiloženého CD

- Přiložené CD obsahuje adresář, text s elektronickou verzí a zdrojovým kódem této práce, tabulky naměřených hodnot a snímky z mikroskopu, které nebyly použity v této práci.