

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

STRUKTURNÍ CHARAKTERISTIKY SLÉVÁRENSKÝCH SLITIN NI A CO
STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF CAST NI AND CO BASED ALLOYS

AUTOR: David Příbyl

STUDIJNÍ PROGRAM: Výroba a ekonomika ve strojírenství

VEDOUCÍ PRÁCE: Ing. Jakub Horník, Ph.D.

PRAHA 2018



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Příbyl** Jméno: **David** Osobní číslo: **438614**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**
Studijní program: **Výroba a ekonomika ve strojírenství**
Studijní obor: **Technologie, materiály a ekonomika strojírenství**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Strukturální charakteristiky slévarenských slitin Ni a Co

Název bakalářské práce anglicky:

Structural characteristics of cast Ni and Co based alloys

Pokyny pro vypracování:

Literární rešerše v oblasti Ni a Co slitin.
Přehled slévarenských slitin Ni a Co a jejich strukturálních charakteristik.
Strukturální analýza majoritních fází vybraných Ni a Co slitin, vyhodnocení.
Diskuse výsledků a závěry.

Seznam doporučené literatury:

- [1] Chester T. Sims, William C. Hagel. The superalloys, John Wiley 1972 ISBN 0-471-79207-1
- [2] Technické zprávy ÚJP Zbraslav
- [3] Macek, J., Janovec, J., Jurčí, P., Zuna, P.: Kovové materiály, Nakladatelství ČVUT, Praha 2006

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

Ing. Jakub Horník, Ph.D., ústav materiálového inženýrství FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **03.04.2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **30.07.2018**

Platnost zadání bakalářské práce: _____

Ing. Jakub Horník, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací.
Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

18.4. 2018
Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma strukturní charakteristiky slévárenských slitin Ni a Co vypracoval samostatně a s použitím uvedené literatury a pramenů.

V Praze dne:

.....

Podpis

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zaměřuje na hodnocení mikrostruktury niklových a kobaltových superslitin. V teoretické části je zpracována jejich rešerše – vlastnosti, chemické složení, mikrostruktura, způsob přípravy a tepelné zpracování.

Experimentální část se zabývá popisem mikrostruktury vzorků vybraných niklových slitin (Inconel 713 LC, Inconel 713 LC TZ, Mar – M 247) a slitin kobaltu (Co-Cr-Mo, Stelit). Hodnocena je matrice, přítomnost a morfologie intermetalických fází, karbidů a jejich rozložení v mikrostruktuře za pomoci světelné a rastrovací elektronové mikroskopie. V diskusi jsou prezentované výsledky hodnocení vzorků porovnány mezi sebou a s údaji v použité literatuře.

Klíčová slova

Tečení, niklové superslitiny, kobaltové superslitiny, mikrostruktura, mikroskopie, zpevňující fáze

Abstract

This bachelor thesis focuses on study of microstructure of nickel and cobalt superalloys. In the theoretical part is processed compiled, describe their review – properties, chemical composition, microstructure, preparation method and heat treatment.

The experimental part deals with the description of microstructure of samples selected nickel alloys (Inconel 713 LC, Inconel 713 LC TZ, MAR - M 247) and cobalt alloys (Co-Cr-Mo, Stelit). The matrix, presence and morphology of intermetallic phases, carbides and their distribution in the microstructure by means of optical and scanning electron microscope is evaluated. In the discussion are presented the results of evaluation of samples are compared with each other and with the data in the literature.

Keywords

Creep, nickel superalloys, cobalt superalloys, microstructure, microscopy, strengthening phases

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat panu Ing. Jakobovi Horníkovi, Ph.D. za vedení práce a odborné rady. Mé díky patří i Ing. Marii Rohlové za pomoc při zpracování experimentu a cenné připomínky.

Obsah

1. Úvod.....	8
2. Superslitiny.....	9
2.1 Charakteristika	9
2.2 Žárupevné a žáruvzdorné slitiny.....	9
2.3 Tečení (creep).....	9
2.3.1 Charakteristika	9
2.3.2 Křivka tečení.....	10
2.3.3 Mechanismy tečení.....	10
2.3.4 Proces lomu.....	11
2.4 Podstata žárupevnosti Ni a Co slitin	12
2.4.1 Zpevnění tuhého roztoku substituční a intersticiální	12
2.4.2 Zpevnění karbidy	12
2.4.3 Zpevnění intermetalickou fází	13
3. Niklové superslitiny	14
3.1 charakteristika	14
3.2 Niklové superslitiny použité v experimentální části	15
3.2.1 Inconel 713 LC	15
3.2.2 MAR-M 247.....	15
3.3 Legující prvky niklových superslitin	16
3.4 Mikrostruktura	16
3.4.1 Fáze γ	17
3.4.2 Fáze γ'	17
3.4.3 Boridy.....	18
3.4.4 Karbidy	18
3.4.5 Nežádoucí TCP fáze.....	19
4. Kobaltové superslitiny	20
4.1 charakteristika	20
4.2 Kobaltové superslitiny použité v experimentální části	20
4.2.1 CoCrMo (AFTM F75).....	20
4.2.2 Co stelit	21
4.3 Legující prvky kobaltových superslitin	21
4.4 Mikrostruktura	22
4.4.1 Fáze γ	23
4.4.2 Karbidy	23
4.4.3 TPC fáze.....	23
5. Příprava slitin na bázi niklu akobaltu.....	24
5.1 Odlévání superslitin	24
5.2 Metoda přesného lití na vytavitelný model.....	24
5.3 Příprava v monokrystalickém stavu.....	25

5.4 Tepelné zpracování	25
5.4.1 Rozpouštěcí žíhání	25
5.4.2 Vytvrzování.....	26
5.4.3 Izostatické lisování za tepla (HIP)	26
6. Příprava vzorků a experimentální metody	28
6.1 Příprava vzorků	28
6.2 Světelná mikroskopie	28
6.2.1 Metody pozorování vzorků	28
6.3 Elektronová mikroskopie	28
7. Experimentální část	30
Inconel 713 LC.....	30
Inconel 713 LC TZ	32
MAR-M 247	34
CoCrMo	37
Stelit	39
8. Diskuse a závěr	42
9. Seznam použité literatury	43

1. Úvod

Mezi slitiny niklu a kobaltu, někdy nazývané také jako superslitiny, se řadí velké množství materiálů. Primárně se používají jako konstrukční slitiny s dobrou odolností proti korozi, žárupevné a žáruvzdorné slitiny.

Hlavní požadavky kladené na žárupevné a žáruvzdorné slitiny jsou odolnost proti oxidaci za vysokých teplot a u žárupevných slitin ještě navíc schopnost snášet mechanické zatížení za vysokých teplot, tedy odolnost proti tečení. Tyto vlastnosti z nich činí vhodné materiály pro použití v prostředí, kde by ostatní materiály nevydržely. To zahrnuje výrobu parních a plynových turbín, k výrobě kotlů a ve velkém množství také v leteckém průmyslu.

Cílem bakalářské práce je studium mikrostruktury niklových a kobaltových slitin a provedení rešerše. V praktické části je vyhodnocena mikrostruktura vybraných niklových a kobaltových slitin. Zkoumaná je především dendritická struktura, rozložení karbidů, matrice a u niklových slitin ještě Intermetalické fáze γ' . Použité metody pozorování jsou světelná mikroskopie a rastrovací elektronová mikroskopie.

2. Superslitiny

2.1 Charakteristika

Superslitiny jsou materiály, které si zachovávají své mechanické vlastnosti a odolnost vůči oxidaci při použití za teplot nad 600 °C. Při těchto teplotách také odolávají creepu a jsou korozivzdorné. Rozdělují se podle hlavního prvku na slitiny na bázi Fe-Ni, Co, Ni. [1]

Superslitiny na bázi Fe-Ni jsou vývojově nejstarší superslitiny. Jsou zpevněny maticí a fází γ' . Obsahují velké množství železa (18 – 55 %), které je levnější než nikl s množstvím 9 – 44 %. To je limituje pro použití za nižších teplot (650 – 815 °C). Při vysokém množství Fe se slitiny někdy označují jako austenitické oceli s legujícími prvky podporující vznik fáze γ' . [1]

Na bázi Ni jsou zpevněné především tuhým roztokem, intermetalickou fází γ' a karbidy, které dovolují použití slitin při teplotách 600 – 1050 °C. [1]

Superslitiny na bázi Co jsou zpevněny především tuhým roztokem a karbidy. Z toho důvodu se používají při teplotách 980 – 1100 °C. Při těchto teplotách už většinu niklových slitin nelze použít z důvodu rozpuštění fáze γ' (815 – 1050 °C). Mohou se používat i místo Ni slitin jako levnější náhrada, protože při výrobě nemusí být použita vakuová technologie, ale z důvodu absence intermetalických fází γ' mají při těchto teplotách nižší mechanické vlastnosti. [1]

Superslitiny na bázi Ni a Co budou podrobně rozebrány v dalších kapitolách.

2.2 Žárupevné a žáruvzdorné slitiny

Žárupevné a žáruvzdorné slitiny, jsou materiály s vysokou korozní odolností a žárupevné materiály ještě navíc se schopností dlouhodobě snášet mechanické namáhání a tedy s odolností proti tečení.

Mezi nejčastěji používané žárupevné materiály můžeme zařadit žárupevné oceli, niklové slitiny, kobaltové slitiny a žárupevné kompozity.

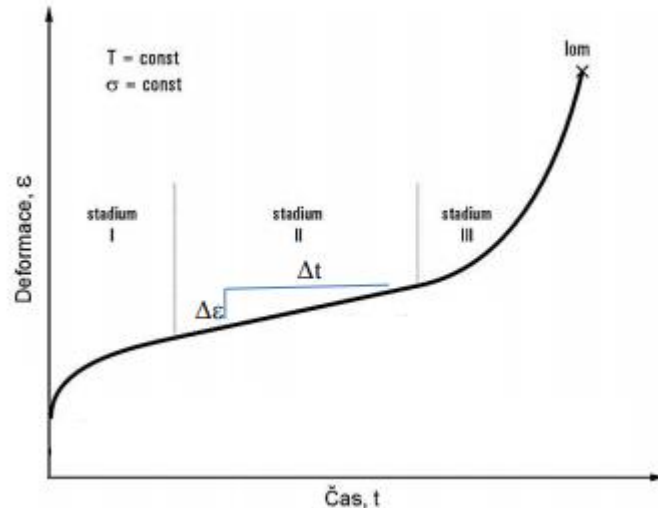
2.3 Tečení (creep)

2.3.1 Charakteristika

Materiály jsou v provozu často vystaveny zvýšeným teplotám a mechanickému napětí (např. turbínové rotory v tryskových motorech a parních generátorech, tlakové nádoby). Za těchto okolností dochází k tzv. tečení materiálu (creep). Který je definován jak časově závislá a trvalá deformace materiálu při vystavení konstantnímu zatížení, nebo namáhání při zvýšené teplotě. Tečení je nežádoucím jevem a často omezujícím faktorem v životnosti součásti. [2]

2.3.2 Křivka tečení

Závislost mezi deformací a časem lze jednoduše popsat pomocí tzv. křivky tečení. Její tvar bývá různý v závislosti na zmíněných faktorech. Nejčastěji má křivka tvar uvedený na obr. 2.1, který znázorňuje změnu poměrného prodloužení v čase při konstantní teplotě a napětí. Křivku lze rozdělit do 3 stádií.



Obr. 2.1: Křivka tečení. [3]

V prvním stádiu, které se označuje jako primární, dochází k neustále se snižující rychlosti tečení v závislosti na čase. To naznačuje, že v materiálu dochází k nárůstu odolnosti proti tečení (zpevňování).

Druhé stádium, neboli sekundární, je charakteristický konstantním růstem deformace v závislosti na čase. Je to část creepu, která má nejdelší trvání.

K popisu lze použít Nortonův vztah:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = A \cdot \sigma^n$$

kde A , n jsou materiálové parametry. [4]

Třetí stadium, taky označované jako terciální creep. Dochází zde k zrychlení rychlosti deformace a konečnému selhání součásti.

2.3.3 Mechanismy tečení

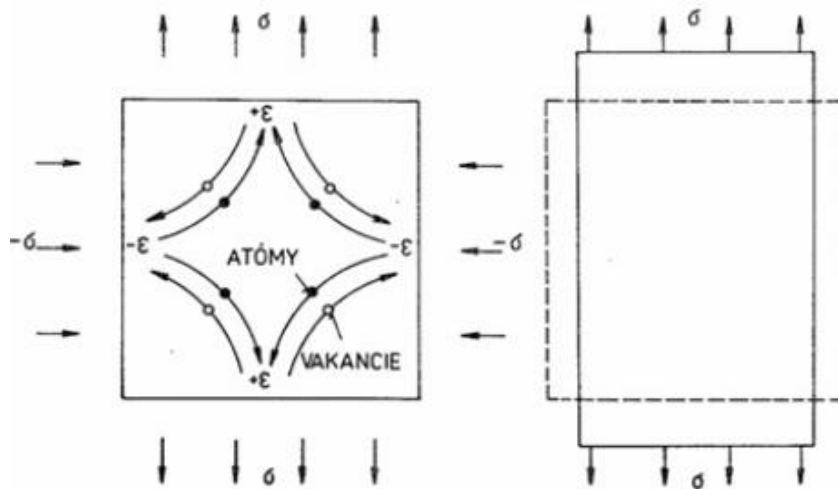
Mechanismy tečení za vyšších teplot jsou důsledkem následujících procesů:

- 1) Difuzní tečení
- 2) Dislokační tečení

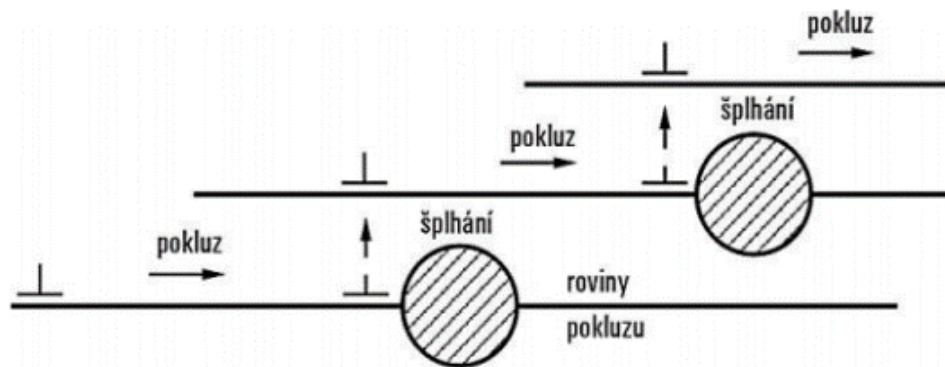
Mechanismus difuzního creepu je znázorněn na obr. 2.2, může probíhat buď objemem zrn, nebo na jeho hranicích. Při mechanickém zatížení jsou atomy donuceny k pohybu ve směru tahového napětí a vakance opačným směrem. To má za následek prodloužení zrna ve směru tahového napětí. [3,5]

Dislokační creep je následkem difuze atomů. Uvolněná dislokace prochází přes krystalovou mřížku a musí překonávat její odpor a také překážky, mezi které

patří precipitáty a atomy. Děje se tak pomocí skluzu a šplhání. Mechanismus je znázorněn na obr. 2.3. [3,5]



Obr. 2.2: Difuzní creep. [3]



Obr. 2.3: Dislokační creep. [3]

2.3.4 Proces lomu

Při tečení rozeznáváme dva typy lomů:

Transkrystalický lom – Vzniká při nižších teplotách, kratší době do lomu a vyšších napětích. Probíhá uvnitř zrna z důvodu spojování mikro dutin v precipitátech. [3]

Interkrystalický lom – Vzniká při vyšších teplotách, delší době do lomu a nižších napětích. Probíhá po hranicích zrn. Nastává z důvodu vytvoření klínových trhlin (Na rozhraní tří zrn z důvodu vnějšího působení tahového napětí dochází ke smykovému napětí na hranicích zrn vyvolávající pokluzu na hranicích zrn. To vede ke vzniku trhliny ve tvaru klínu.) a kavit, to jsou mikro dutiny, které jsou obvykle tvaru oválného, nebo protáhlého. Vznikají na hranici zrn nahromaděním vakancí. [3]

2.4 Podstata žárupevnosti Ni a Co slitin

Pro vytvoření vhodné struktury žárupevných slitin musíme použít zpevňovací mechanismy, které zvýší creepovou odolnost a odolnost proti mechanické únavě.

Rozeznáváme 3 základní mechanismy zpevnění: [6]

1. Zpevnění tuhého roztoku substituční a intersticiální
2. Zpevnění karbidy
3. Zpevnění intermetalickou fází

Niklové slitiny jsou zpevněny především intermetalickou fází, zatímco Kobaltové slitiny spíše karbidy a boridy

2.4.1 Zpevnění tuhého roztoku substituční a intersticiální

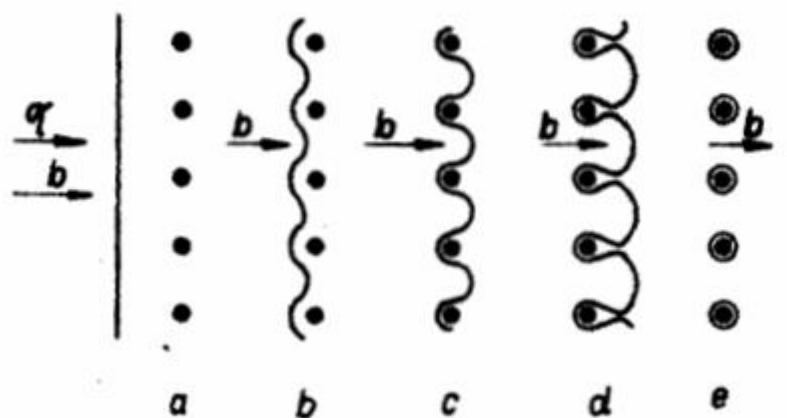
Při substitučním zpevnění tuhého roztoku dochází k výměně atomu stávajícího za atom legujícího prvku. To vyvolá deformace uvnitř atomové mřížky, které poté fungují jako překážky pro dislokace. Jako legury se používají především wolfram a molybden. [1]

Při zpevnění intersticiálním jsou legující prvky výrazně menší, nedojde tedy k nahrazení atomu, ale legující prvky se umísťují do krystalografické mřížky mezi atomy. U niklových superslitin se jedná především o bór. [1]

2.4.2 Zpevnění karbidy

Karbidy jsou tvořeny uhlíkem a legujícím prvkem. V niklových a kobaltových slitinách se vytvářejí karbidy např. MC , $M_{23}C_6$, M_6C a Cr_7C_3 .

Ty fungují jako překážka pro pohyb dislokací a mají hlavní vliv na žárupevnost slitiny. Princip zpevnění bude vysvětlen pomocí obr. 2.4. [5,7,8]



Obr. 2.4: Pohyb dislokací přes překážky. [7]

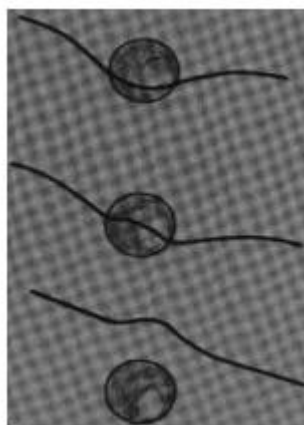
Dislokace se pohybuje vlivem mechanického napětí působící na materiál. Při cestě naráží do překážek (karbidů). Dislokace se začíná prohýbat, obejde překážky,

které obejme a zůstanou tak kolem nich dislokační smyčky. Při překonávání překážet mohou vzniknout nové dislokace, ty pokračují dál, dokud nenarazí na překážku, o kterou se zastaví.

2.4.3 Zpevnění intermetalickou fází

Intermetalická fáze, také značená γ' je tvořena niklem s hliníkem nebo titanem a nebo jejich kombinací $Ni_3(Al, Ti)$. Na žárupevnost má vliv především tato fáze, jelikož Ni a γ' má podobné mřížkové parametry. [6,9]

Při průchodu dislokace přes překážku se kolem ní nemusí vytvořit dislokační smyčka jako na obr.4, ale může pokračovat spojitým rozhraním částice a matrice. Dislokace se poté rozštěpí a to má za následek její zpomalení obr. 2.5. [6,9]



obr. 2.5: Rozštěpení dislokace. [9]

3. Niklové superslitiny

3.1 charakteristika

V současné době existuje velké množství niklových slitin, rozdělují se na slitiny žáruvzdorné, a žárupevné. Nejpoužívanější jsou shrnuty v tab. 3.1

Žáruvzdorné niklové superslitiny jsou na bázi tuhého roztoku Ni-Cr či Ni-Cr-Fe, značené jako fáze γ . Hlavní legující prvek je zde chrom, kterého bývá i více než 25 %. Ten potlačuje vznik intermetalických fází a z toho důvodu není možné dostatečné vytvrzení fází γ' . Absence této fáze má za následek ztrátu odolnosti vůči tečení. Hlavní složkou pro vytvrzení jsou pak karbidy stabilní za vysokých teplot. Slitiny byly vyvinuty z důvodu zvýšení odolnosti proti vysokoteplotní korozi. Příklady žáruvzdorných slitin a jejich chemické složení je v tabulce 3.2. [29]

Žárupevné superslitiny niklu jsou také založeny na bázi tuhého roztoku Ni-Cr, jen je zde chromu menší množství. Tyto slitiny mají kubickou mřížku plošně středěnou (FCC). Sekundární fázi tvoří intermetalická fáze Ni_3Al a Ni_3Ti nebo jejich kombinace, zodpovědná za žárupevnost slitin. Obvykle se značí γ' . Dále slitiny obsahují primární a sekundární karbidy. Minoritními fázemi jsou obvykle boridy. Při špatném chemickém složení a nesprávném tepelném zpracování se mohou objevit i nežádoucí TPC (topologicky těsně uspořádané) fáze. [11,12]

Slitina	Cr	Co	Mo	W	Ta	Nb	Al	Ti	C	B	Zr	Jiné
Hasteloy X	22	1,5	9	0,6	-	-	-	-	0,1	-	-	Fe18,5
IN 625	21,5	-	9	-	-	3,6	0,2	0,2	0,05	-	-	Fe2,5
Haynes 230	22	-	2	14	-	-	0,3	-	0,1	-	-	La0,02
Waspaloy	19,5	13,5	4,3	-	-	-	1,3	3	0,08	0,006	-	-
Udimet 500	18	18,5	4	-	-	-	2,9	2,9	0,08	0,006	-	Zr0,05
N 115	14,3	13,2	-	-	-	-	4,9	3,7	0,15	0,16	0,04	
IN 713C	12,5		4,2			2	6,1	0,8	0,12	0,012	0,1	
IN 738LC	16	8,5	1,7	2,6	1,7	0,9	3,4	3,4	0,11	0,01	0,05	
Rene 77	0,015	15	4,3				4,3	14,6	0,07	0,016	0,05	
Rene 80	14	9,5	4	4			3	5	0,17	0,015	0,05	
Rene 95	14	8	3,5	3,5		3,5	3,5	2,5	0,15	0,01	0,05	
IN-792	12,4	9	1,9	3,8	3,9		3,1	4,5	0,12	0,02	0,1	
IN-100	10	15	3				5,5	4,7	0,18	0,014	0,06	V1
M-M200	9	10	12,5			1	5	2	0,15	0,015	0,06	
M-M200+Hf	9	10	12,5		1	5	2		0,14	0,015	0,05	Hf1,8
M-M247	8,3	10	0,7	10	3		5,5	1	0,14	0,015	0,05	Hf1,5
phaB-1900	8	10	6		4		6	1	0,1	0,015	0,1	
GTD 111	14	9,5	1,5	3,8	2,8		3	4,9	0,1	0,01		
IN 939	22,5	19		2	1,4	1	1,9	3,7	0,15	0,009	0,09	

Tab. 3.1: Nejpoužívanější slitiny niklu. [12]

slitina	Koncentrace prvků v %hm											
	C	Cr	Fe	Mn	W	Nb	Ta	Zr	Cu	Co	Ni	Si
141	0,31	23,5	14,94	0,89	5,13	-	-	-	0,05	-	Zb.	1,10
141I	0,34	26,9	7,97	0,58	4,94	0,99	0,93	-	0,05	4,47	Zb.	0,55
141H	0,27	27,8	8,72	0,22	4,02	1,84	-	-	0,05	3,07	Zb.	0,36
145	0,30	32,0	0,10	0,15	7,43	-	0,95	1,04	-	-	Zb.	1,00
2.4879	0,41	29,6	13,3	0,77	4,58	-	-	-	-	-	Zb.	1,20

Tab. 3.2 Žáruvzdorné niklové superslitiny. [29]

3.2 Niklové superslitiny použité v experimentální části

3.2.1 Inconel 713 LC

První zkoumanou slitinou v experimentální části je niklová superslitina Inconel 713 LC (low carbon). Tato slitina byla vytvořena modifikací slitiny Inconel 713 C, přípustné chemické složení je v tab. 3.3. Hlavním důvodem pro snížení obsahu uhlíku je navýšení teploty likvidu a solidu a zabránění tvorbě karbidů. Ty sice působí na hranicích zrn příznivě proti creepu, ale po tepelném namáhání dochází k rozpadu vysoce uhlíkatého MC karbidu na velké množství nízkouhlíkových karbidů typu $M_{23}C_6$, které mohou vytvářet souvislý film na hranicích zrn a snižovat creepové vlastnosti. Místo uhlíku se pro lepší vlastnosti hranic zrn používá bór. Hlavním mechanismem zpevnění je pomocí intermetlické fáze γ' . [13]

Slitina/chemické složení v [%]	Ni	Cr	Al	Mo	Nb+ Ta	Ti	C	Zr	Si	S	B
Inconel 713 LC	Základ	11	5,5	3,8	1,5	0,4	0,04	0,05	Max.	max.	0,005
		13	6,5	5,2	2,5	1	0,07	10,15	0,05	0,015	0,015

Tab. 3.3: Přípustné chemické složení slitiny Inconel 713 LC. [13]

Mechanické vlastnosti slitiny se mění v závislosti na teplotě. Do teploty přibližně 700 °C dochází k nárůstu pevnosti a ke snížení deformačních charakteristik. Po jejím překročení naopak pevnost klesá. [13]

Licí teploty se pohybují obvykle kolem 1420 °C. Tato teplota je dostatečná k zajištění zabíhavosti a mechanickým vlastnostem. Inconel 713 LC se připravuje nejčastěji metodou přesného lití na vytavitelný model. Odlévání probíhá ve vakuu, kvůli vysoké afinitě ke kyslíku reaktivních prvků a s minimálním přesahem z důvodu náročného obrábění slitiny. [13]

3.2.2 MAR-M 247

Niklová superslitina Mar-M 247 je stejně jako slitina Inconel 713 LC tvořena tuhým roztokem γ a vytvrzující fází na základě Ni_3Al a Ni_3AlTi . Jedná se o dražší a novější modifikaci Inconelu 713 LC. Přípustné chemické složení je v tab. 3.4. Z důvodu zvýšení podílu fáze γ' se slitina tepelně zpracovává, obvykle se skládá z rozpouštěcího žíhání a následného vytvrzování (precipitačním žíháním) a chladnutím na vzduchu. Mar – M 247 se připravuje přesným litím ve vakuu z důvodu náročného obrábění nebo izostatickým stlačováním za tepla (HIP). [14,15]

Slitina/chemické složení v [%]	Ni	W	Co	Cr	Al	Ta	Hf	Ti	Mo	C	Zr	B
MAR-M 247	Základ	9,8	9,7	8,2	5,4	2,9	1,2	0,8	0,6	0,14	0,03	Max
		10,3	10,3	8,6	5,6	3,1	1,6	1,2	0,8	0,16	0,06	0,02

Tab. 3.4: Přípustné chemické složení slitiny MAR-M 247. [14]

Slitina má dobré pevnostní vlastnosti až do 1000 °C. Do teploty 800 °C se její pevnostní charakteristiky prakticky nemění, poté výrazně klesají. [14,15]

3.3 Legující prvky niklových superslitin

Legury niklových superslitin zahrnují velkou škálu prvků. Jak už bylo zmíněno výše, niklové superslitiny se používají v různých prostředích pro různé aplikace a pouze při správné kombinaci legujících prvků a jejich množství můžeme dosáhnout požadované struktury s potřebnými vlastnostmi. [1]

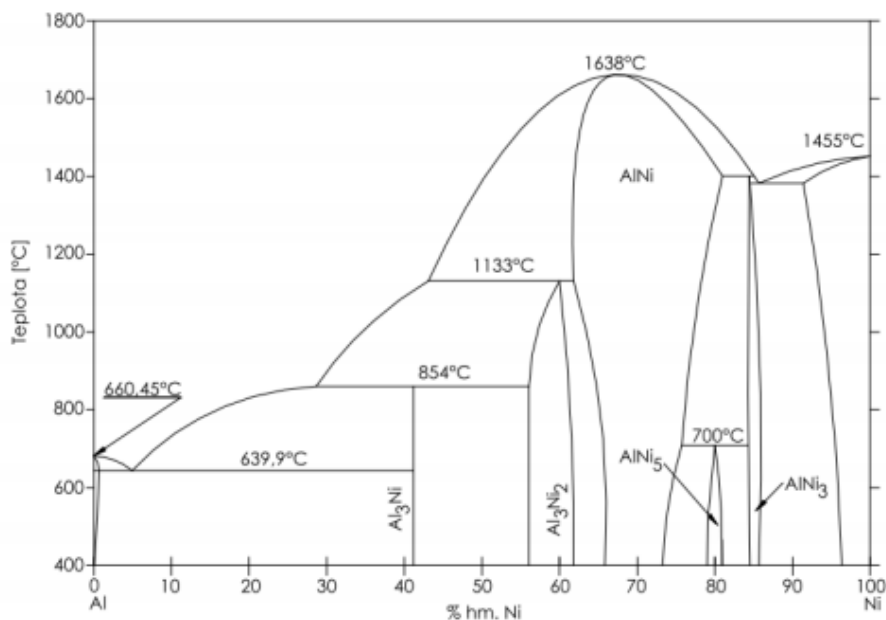
	Na bázi Ni
Účinek	
Zpevnění tuhého roztoku	Co, Cr, Fe, Mo, W, Ta, Re
Tvorba karbidů	
MC	W, Ta, Ti, Mo, Nb, Hf
M ₇ C ₃	Cr
M ₂₃ C ₆	Cr, Mo, W
M ₆ C	Mo, W, Nb
Karbonitridy M(CN)	C, N
Podporují vznik γ' -Ni₃(Al, Ti)	Al, Ti
Zvyšuje teplotu rozpustnosti γ'	Co
Precipitační vytvrzení	Al, Ti, Nb
Odolnost proti oxidaci	Al, Cr, Y, La, Ce
Zlepšují odolnost proti vysokoteplotní korozi	La, Th
Odolnost proti nasívení	Cr, Co, Si
Zlepšují creepové vlastnosti	B, Ta
Zvyšují napětí do lomu	B
Zjemňují zrno	B, C, Zr, Hf

Tab. 3.5: Legující prvky niklových superslitin a jejich účinek. [1]

Z tabulky 3.5 je patrné, že pro vznik intermetalické fáze γ', která je podstatou žárupevnosti niklových slitin se neobejdeme bez Al a Ti. Prvky tvořící matici (Co, Cr, Fe, Mo, W, Ta, Re). Také je zde mnoho prvků pro tvorbu karbidů (W, Ta, Ti, Mo, Nb, Hf, Cr, C, N), prvky pro práci v náročných podmínkách (Al, Cr, Y, La, Ce, Co, Si) a samozřejmě prvky přispívající k větší creepové odolnosti (B, Ta) a zjemňující zrno, tím dále zlepšují mechanických vlastností (B, C, Zr, Hf).

3.4 Mikrostruktura

Fázové složení žárupevných slitin niklu lze popsat na základně binárního rovnovážného diagramu Al-Ni obr. 3.1. Základním požadavkem pro vysokou žárupevnost je rovnoměrné rozložení fáze γ' a její množství. Při stoupajícím množství γ' roste žárupevnost, ale klesá tvárnost, proto se většina slitin s množstvím fáze γ' větším než 45 % musí odlévat. [11]



Obr. 3.1: Binární rovnovážný diagram Al-Ni. [11]

3.4.1 Fáze γ

Základní fáze, také značená jako matrice. Je to substituční tuhý roztok legujících prvků a niklu v FCC mřížce. Mezi legující prvky se řadí Co, Cr, Fe, Mo a W. Jejich funkcí je zpevnění fáze a zvýšení korozní odolnosti. Jejich atomové rozměry jsou větší asi o 3-13 % a jsou tedy vhodné jako překážky pro dislokace. [11,12]

3.4.2 Fáze γ'

Fáze γ' je nejdůležitější fází odpovědnou za vysokou tepelnou odolnost. Jedná se o intermetalickou sloučeninu Ni_3 (Al, Ti) se stejnou strukturní mřížkou jako matrice, která zajišťuje soudržnost mezi oběma fázemi. Fáze vzniká během výroby (při chladnutí odlitku z vysoké teploty), nebo díky tepelnému zpracování, které se skládá z rozpouštěcího žíhání, rychlého ochlazení a vytvrzování.

Tvar precipitátu je vyloučen ve tvaru kuliček, tyčinek a krychlí. Jeho tvar určuje deformační a povrchová energie. Velikost deformační energie lze určit mřížkovou neshodou δ (misfitem). [8,11]

Lze vyjádřit vztahem:

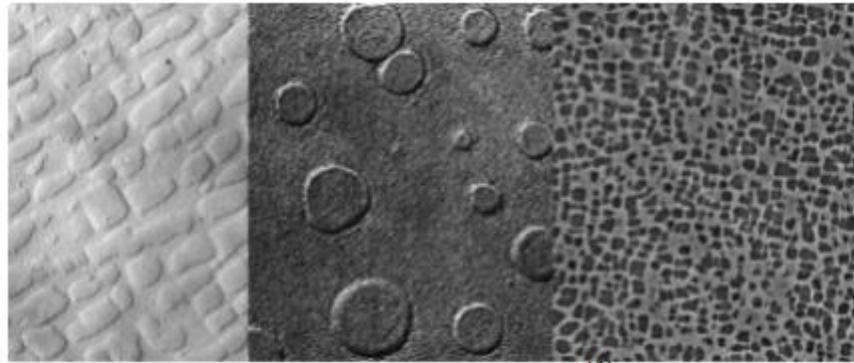
$$\delta = \frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{a_{\gamma}} \cdot 100$$

Kde $a_{\gamma'}$ je mřížkový parameter precipitátů a a_{γ} mřížkový parametr fáze γ . Výsledek misfitu určuje tvar precipitátu následovně:

$\delta \leq 0,4 \%$ → Kulovitý tvar precipitátu (obr. 3.2 – uprostřed).

$\delta \in (0,5 - 1) \%$ → Kubický tvar precipitátu (obr. 3.2 – vpravo).

$\delta \geq 1,25 \%$ → Tyčinkový tvar precipitátu (obr. 3.2 – vlevo).



Obr. 3.2: Tvar precipitátů. [11]

3.4.3 Boridy

Bor se vyskytuje v malém množství, obvykle v koncentraci 50-500 ppm. Tvoří boridy s legujícími prvky, jako jsou Ti, Cr, Ni, Co, Mo. Jsou to tvrdé, žáruvzdorné částice vyskytující se pouze na hranicích zrn. Tvarově jsou velmi různorodé, od bloků k půlměsícům. Boridy slouží především ke zpevnění hranice zrn. [16]

3.4.4 Karbidy

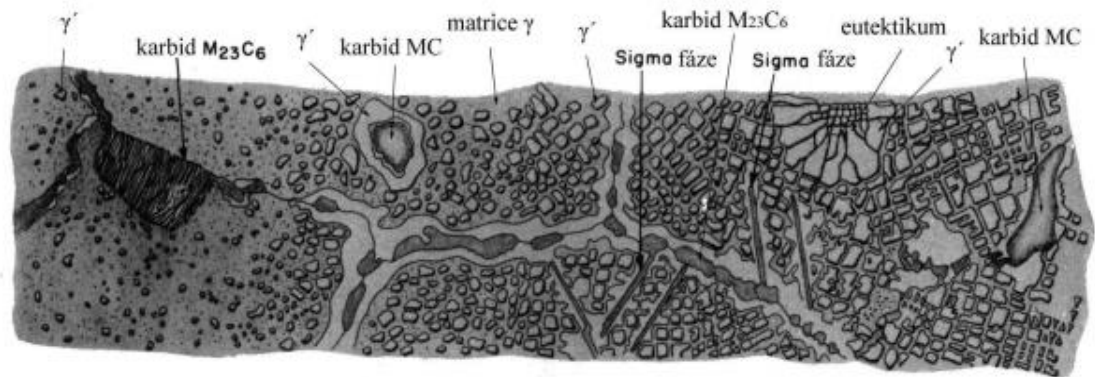
Karbidy hrají v superslitinách důležitou roli. Ovlivňují mechanické vlastnosti na základě jejich morfologie a rozmístění. Nachází se uvnitř i na hranici zrn. V nízkém množství na hranicích zrn mají posilující vliv tím, že tyto hranice zpevňují, to vede ke zlepšení žárupevnosti. Na druhou stranu, jestliže jsou zde přítomny v nepřerušované cloně, mají negativní účinky na tažnost. Ukázky karbidů jsou na obr. 3.3. [17]

Běžné karbidy nacházející se v superslitinách na bázi Ni jsou MC , $M_{23}C_6$, M_6C a Cr_7C_3 obr. 8.

MC karbidy jsou tvořeny uhlíkem v množství 0,02 – 0,3 % a prvky, jako jsou Ti, Ta, Mo, W a Nb. Nazývají se také jako tzv. primární karbidy a ve struktuře se jeví jako větší částice s kubickou morfologií. Jsou velmi stabilní při nízkých teplotách, ale při vyšších teplotách mají sklon k přeměně do sekundárních karbidů $M_{23}C_6$, nebo M_6C . Přeměně lze účinně zabránit zvýšením množství Nb ve slitině, čímž dojde ke stabilizaci do teplot 1200-1260 °C. [9,17]

$M_{23}C_6$ karbidy také zabraňují v pohybu dislokací. Obvykle se vyskytují na hranicích zrna v slitinách bohatých na Cr jako nepravidelné a nespojitě částice při teplotách 760-980°C. Dlouhé vystavení vysokým teplotám vede až k tvorbě kontinuálního síťoví po hranicích zrn, které má negativní vliv na životnost materiálu. Ve struktuře se vyskytují tvaru globulárním, buňkovitým, nebo tvoří desky či lamely. Tvar je ovlivněn množstvím uhlíku a teplotou stárnutí. [9,17]

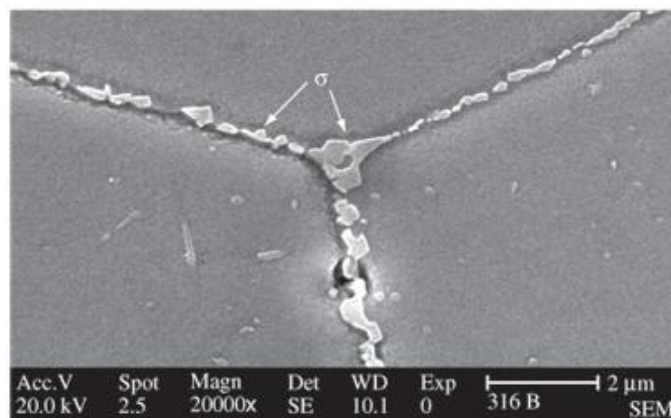
M_6C je více termodynamicky stabilní než $M_{23}C_6$. Je tvořen především Mo a W při obsahu 6 - 8 %, ale je možno je nahradit prvky Cr a Fe. Tyto karbidy jsou přítomny jak v zrnech, tak na hranicích zrn. [9,17]



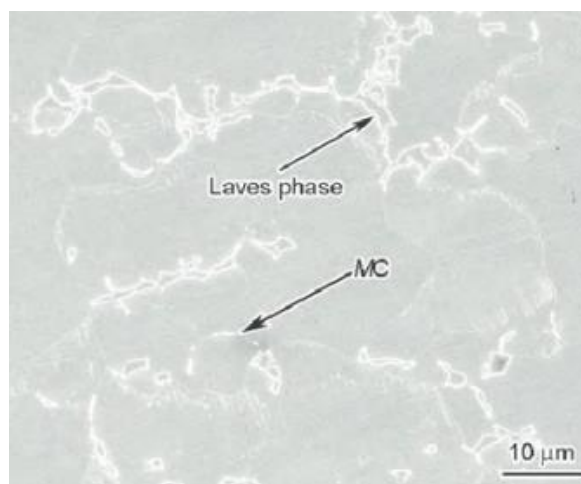
Obr. 3.3: Ukázky karbidů s historickým podtextem vývoje jejich morfologie. [9]

3.4.5 Nežádoucí TCP fáze

V některých slitinách, u kterých nebylo pečlivě kontrolováno složení, mohou vznikat nežádoucí fáze buď během tepelného zpracování, nebo během provozu. Fáze TCP jsou složeny z těsně uspořádaných vrstev atomů tvořící sítě. Tyto obecně škodlivé fáze se v mikrostruktuře jeví jako tenké a dlouhé desky, které jsou často vylučované na hranicích zrn. Obvykle se jedná o fáze σ , μ a Lavesovy fáze. Některé příklady jsou představeny na obr. 3.4 a 3.5. [9,16]



Obr. 3.4: σ fáze [18]



Obr. 3.5: Morfologie Lavesovy fáze. [19]

4. Kobaltové superslitiny

4.1 charakteristika

Kobaltové superslitiny vykazují vysokou odolnost proti vysoko teplotní korozi při teplotě až 1100°C. Někdy se používají při teplotách nižších (750 °C) místo superslitin Ni, které jsou dražší, neboť se připravují vakuovou metalurgií, zatímco slitiny Co mohou být odlity na vzduchu, nebo pod argonem. Slitiny Co mají vyšší odolnost proti koroznímu působení síry a proti působení Na v mořské soli než Ni slitiny. [20,27]

Kobalt má mřížku HCP (šesterečná těsně uspořádaná), při teplotě do 417 °C, nad touto teplotou se mřížka mění na FCC. Kobaltové slitiny jsou zpevněny substitučním zpevněním tuhého roztoku a disperzním vytvrzením malým množstvím karbidických částic. Legující prvky, které tvoří s Co slitiny jsou: W, Mo, Ta, Nb, Ni a Cr. Složení a charakteristiky vybraných slitin Co jsou v tab. 4.1 [20]

slitina	složení, %	charakteristika
Conicro 5010 W Haynes 25	Co; Cr 20; Ni 10; W 15; Mn 1,5; C 0,1; max Fe 3;	Mechanické vlastnosti, odolnost proti oxidaci do 1000 °C
Conicro 4023 W Haynes 188	Co; Ni 22; Cr 22; W 15; C 0,1; La 0,1; max Fe 3; max Mn 1,2	odolnost proti oxidaci do 1150°C, plynové turbíny, výměníky

Tab. 4.1: složení a charakteristika vybraných slitin Co. [27]

4.2 Kobaltové superslitiny použité v experimentální části

4.2.1 CoCrMo (AFTM F75)

Kobaltová superslitina CoCrMo se používá především jako biokompatibilní materiál pro výrobu kloubních náhrad nebo zubních protéz. Její aplikace je možná i v leteckém průmyslu či u lopatek plynových turbín. [21]

Při přípravě slitiny metodou vytavitelného modelu vznikají relativně veliká zrna, která snižují mez kluzu a může docházet k licím vadám, které dále nepříznivě ovlivňují mechanické vlastnosti (mechanické vlastnosti dosahují až $R_{p0,2} = 517 \text{ MPa}$ a $R_m = 890 \text{ MPa}$). Z těchto důvodů se u této slitiny uplatňuje tepelné zpracování izostatickým lisováním za tepla při teplotě 1100 °C a tlaku až 100 MPa po dobu jedné hodiny (mechanické vlastnosti se zvýší až na $R_{p0,2} = 841 \text{ MPa}$ a $R_m = 1277 \text{ MPa}$). [21]

Mikrostruktura se obvykle skládá z matrice bohaté na kobalt a mezidendrických karbidů, především $M_{23}C_6$, kde M představuje Co, Cr nebo Mo. Správný relativní poměr fází pro dosažení nejlepších možných vlastností by měl být 85 % matrice a 15 % karbidů. Předpis chemického složení slitiny je uveden v tab. 4.2. [21]

Slitina/chemické složení v [%]	Co	Cr	Mo	Ni	Fe	Mn	Si	C
ASTM F75	61 69	27 30	4.5 7	Max 2	Max 1.5	Max 1	Max 1	Max 0,35

Tab. 4.2: Chemické složení slitiny ASTM F75. [21]

4.2.2 Stelit

Poslední zkoumanou slitinou je superslitina Stelit. Tato nemagnetická slitina se skládá stejně jako předchozí kobaltová slitina z komplexních karbidů v kobaltové matici. Nejčastěji vyskytující se karbidy ve stelitových slitinách na bázi Co-Cr-W jsou typu M_7C_3 bohaté na chrom. Aplikace slitiny je pro vysokoteplotní použití, pro součásti s vysokým opotřebením a proti korozi. Chemické složení je v tabulce 4.3. [22]

Slitina se nejčastěji odlévá metodou vytavitelného modelu kvůli minimálním přesahům a zpracovává izostatickým lisováním za tepla. Mechanické vlastnosti dosahují až $R_{p0,2} = 1050 \text{ MPa}$ a $R_m = 1795 \text{ MPa}$. Tvrdostí dle Rockwella 50-58 HRC a tažnosti méně než 1 %. [22]

Slitina/chemické složení v [%]	Co	Cr	W	C	Si	Fe	Ni	Ostatní
Co stelit	Základ	28 32	Max 13	Max 3	Max 1,2	Max 1	Max 1	Max 1,5

Tab. 4.3: Chemické složení slitiny Co stelit. [22]

4.3 Legující prvky kobaltových superslitin

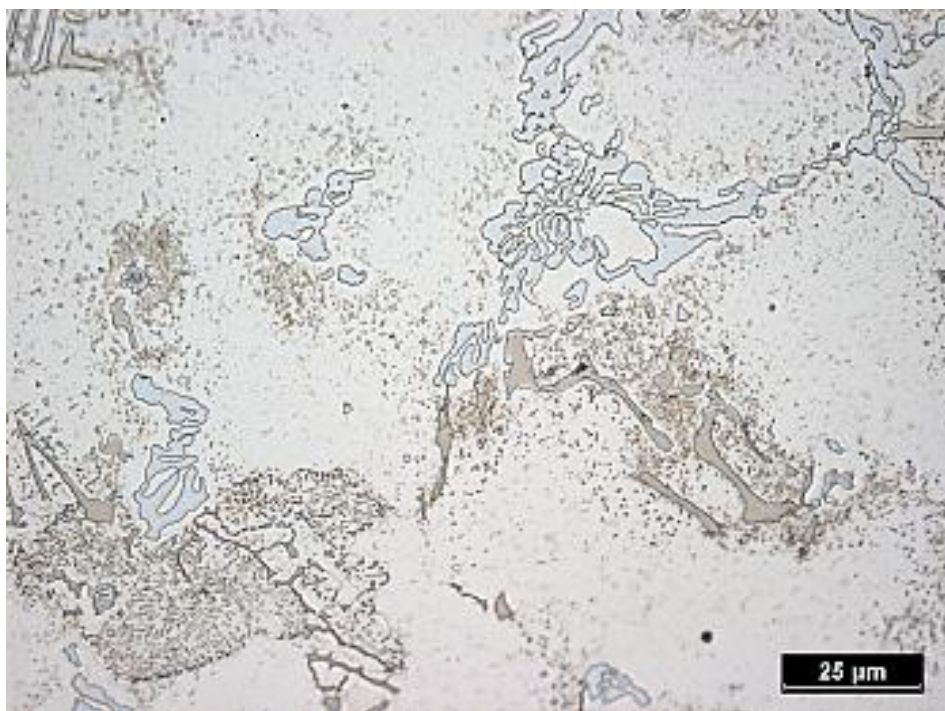
Stejně jako niklové superslitiny i kobaltové superslitiny obsahují celou řadu chemických prvků. Jejich přehled je v tab. 4.4. Fáze γ' se zde nevyskytuje a proto prvky Ti a Al zde plní jinou funkci než u slitin niklu. Zpevnění je dosahováno prostřednictvím rozpuštění legujících prvků v tuhém roztoku a karbidy.

	Na bázi Co
Účinek	Prvek
Zpevnění tuhého roztoku	Nb, Cr, Mo, Ni, W, Ta
Stabilizace KPC matrice	Ni
Tvorba karbidů	
MC	Ti
M ₇ C ₃	Cr
M ₂₃ C ₆	Cr
M ₆ C	Mo, W
Karbonitridy M(CN)	C, N
Precipitační vytvrzení	Al, Mo, Ti, W, Ta
Odolnost proti oxidaci	Al, Cr
Zlepšují odolnost proti vysokoteplotní korozi	La, Y, Th
Odolnost proti nasíření	Cr
Zvyšují napětí do lomu	B, Zr
Usnadňují zpracování	Ni ₃ Ti

Tab. 4.4: Legující prvky kobaltových superslitin a jejich účinek. [1]

4.4 Mikrostruktura

Slitiny kobaltu jsou méně chemicky složitější než slitiny Ni. Mikrostrukturu tvoří matrice s mřížkou FCC, také značenou jako austenit nebo γ a karbidy (Obr. 4.1). Může se také objevit škodlivá fáze TCP. Slitiny kobaltu jsou zpevněny především díky přítomnosti karbidů. Z toho důvodu se ve slitině vyskytuje i více uhlíku než v niklových slitinách a to 0,25 – 1 %. A také občasná precipitace struktury HCP nazývaná ϵ . [16]



Obr. 4.1: Mikrostruktura slitiny Stelit.

4.4.1 Fáze γ

Základní fáze zvaná matrice. S legujícími prvky Co, Cr, Ni a především W, tvoří substituční tuhý roztok v mřížce FCC. [16,27]

4.4.2 Karbidy

Množství karbidů ve struktuře závisí především na množství karbidotvorných prvků. Složení karbidů je v kobaltových slitinách podobné, jako u Niklových slitin, ale kromě $M_{23}C_6$, M_6C a MC se zde vyskytují ve větším množství i karbidy M_3C_2 a M_7C_3 .

M_3C_2 a M_7C_3 se vyskytují v relativně nízkém poměru Cr : C. M je v principu chrom. Tyto karbidy se brzy rozpadají. [16]

4.4.3 TPC fáze

Nejčastější nežádoucí fáze, které se v žárovečných slitinách kobaltu objevují, jsou σ , μ a Lavesovy fáze. Fáze σ se v kobaltu tvoří, jestliže poměr železa + chromu a kobaltu + niklu v austenitické matici přesahuje určité množství. Austenit je přesycený a nastanou tak podmínky pro vylučování např. fáze σ (obr. 4.2). [16]



Obr. 4.2: Bloky a desky fáze σ (černé části). [16]

5. Příprava slitin na bázi niklu a kobaltu

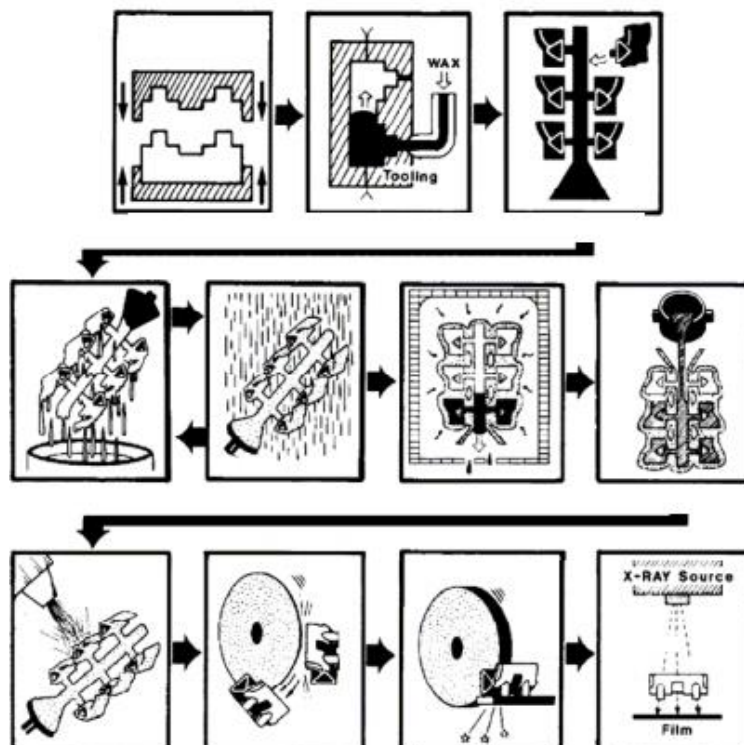
5.1 Odlévání superslitin

Odlévání je nejčastějším druhem zpracování superslitin z důvodu zajištění optimální mikrostruktury a potřebných mechanických vlastností. Při odlévání je potřeba dodržet technologický postup a dbát zvýšené pozornosti na lící teplotu, teplotu formy a také na rychlost ochlazování tekutého kovu. Ni slitiny navíc vyžadují vakuovou technologii, jinak by hrozila oxidace reaktivních prvků. [23]

V současné době se pro odlévání superslitin na bázi Ni a Co používají především technologie přesného lití na vytavitelný model.

5.2 Metoda přesného lití na vytavitelný model

Metoda vytavitelného modelu spočívá ve výrobě formy a vstříknutím roztaveného vosku do ní, tím nám vznikne model. Následně jsou jednotlivé modely lepeny na vtokovou soustavu a tím nám vznikne tzv. „stromeček“. Dále se „stromeček“ namáčí v keramické břečce a posypává žáruvzdorným materiálem. Tento postup se několikrát opakuje, až vznikne keramická skořepina (Jestliže bude odlitek připravován s monokrystalickou strukturou, je potřeba upravit formu pro růst požadované mikrostruktury). Vosk se poté vytaví a odlije se tavenina do přehřáté skořepiny. Po ztuhnutí kovu se skořepina odstraní (vodou, ocelovými kuličkami) a oddělí se odlitky od vtokové soustavy a následně vybrousí. Schematicky je postup zobrazen na obr. 5.1. [23]

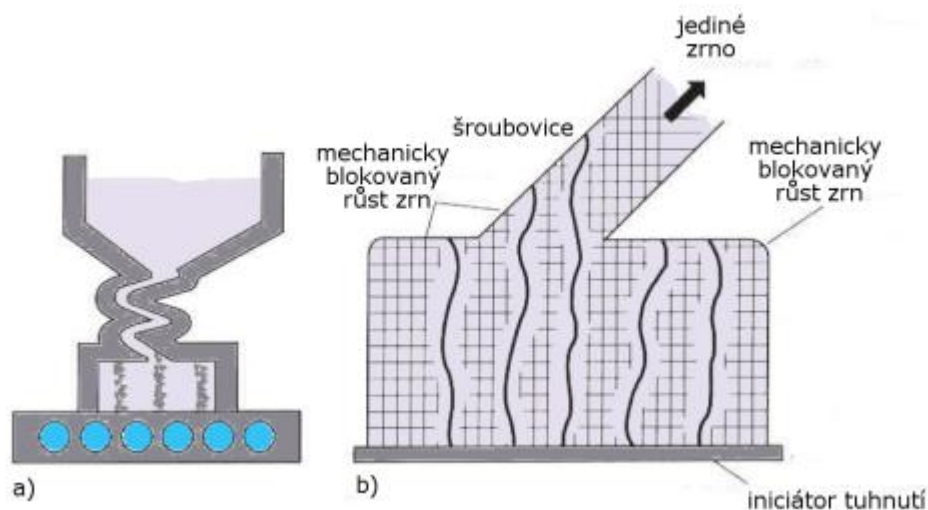


Obr. 5.1: Princip metody přesného lití na vytavitelný model. [23]

5.3 Příprava v monokrystalickém stavu

Při tuhnutí odlitku dochází přirozeně ke vzniku polykrystalické struktury. Usměrněním krystalizace lze však dosáhnout struktury monokrystalické. Ta je z hlediska pevnostních a creepových vlastností přívětivější, neboť dochází k eliminaci příčných hranic zrn. U niklových superslitin se tato metoda již využívá, u kobaltových superslitin výroba ještě nebyla provedena. [23,24]

Princip přípravy monokrystalické struktury spočívá v několikačetném zaškrcení za pomoci šroubovice obr. 5.2. Zrna se po vstupu do šroubovice zredukují a v růstu může pokračovat pouze jedno zrn, které vyplní celou formu. Po ztuhnutí pak získáme monokrystalickou strukturu. [23,24]



Obr. 5.2: Schématické znázornění růstu monokrystalu ve šroubovici (a) a blokování růstu zrna (b). [23,24]

Pro zvýšení creepové pevnosti a únavové odolnosti se do taveniny přidává asi 6 % rhénia, to se následně rozpustí v tuhém roztoku γ . Rhénium však zvyšuje množství nežádoucích TPC fází, jako jsou např. σ nebo μ . Je tedy potřeba snížit množství Cr, Co, W nebo Mo, aby došlo k potlačení precipitace těchto fází. [23,24]

5.4 Tepelné zpracování

Typicky se tepelné zpracování skládá z rozpouštěcího žíhání a následného vytvrzování (precipitačního žíhání, stárnutí). Další možností tepelného zpracování je tzv. hipování (Hot Isostatic Pressing).

5.4.1 Rozpouštěcí žíhání

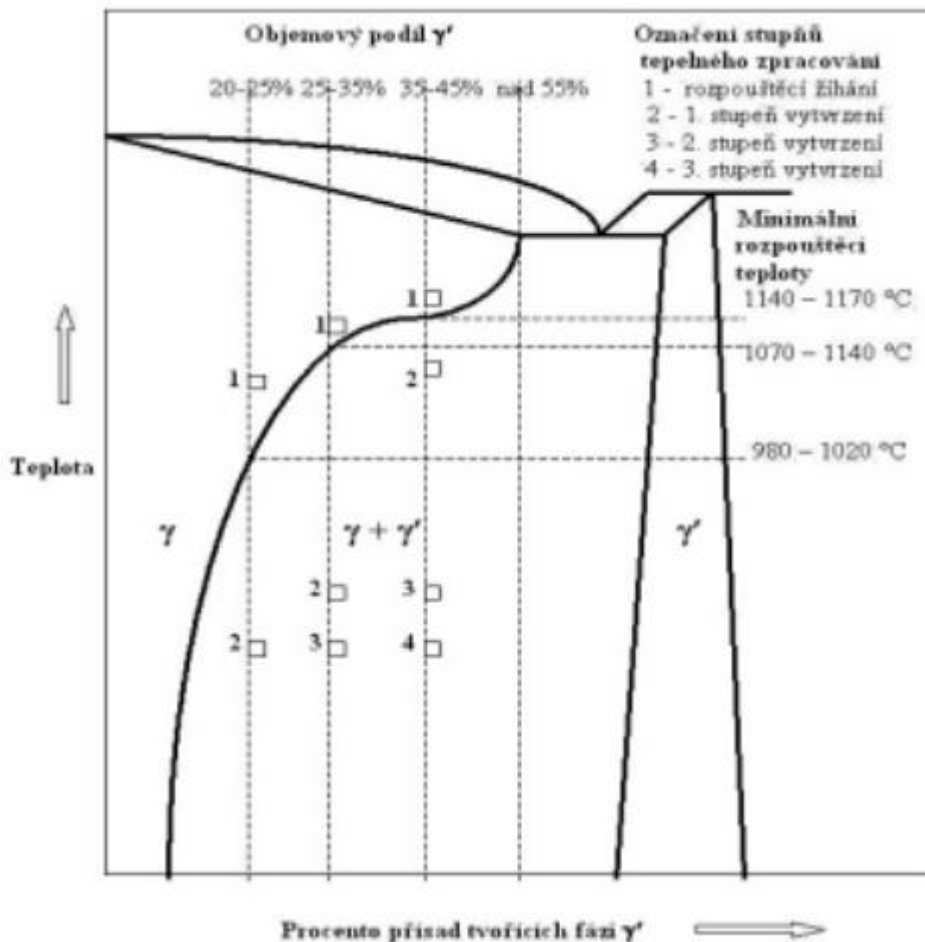
Rozpouštěcí žíhání probíhá ve vakuových pecích obvykle při teplotách 1080 až 1200 °C v závislosti na jejich chemickém složení a předchozí přípravě. V principu jde především o rozpuštění fáze γ' , karbidů a homogenizaci slitiny, tedy vyrovnání jejího chemického složení. Při zvyšování procentuálního podílu fáze γ' a tedy rostoucímu množství legujících prvků se nejdříve karbidy a poté i fáze γ' přestávají rozpouštět. U slitin s vysokým obsahem fáze γ' se proto tepelné zpracování neuplatňuje (např. Inconel 713 LC), nebo pouze kvůli homogenizaci struktury. [6,23]

Výdrž na teplotě je v rozmezí 2 až 4 hodin. Poté následuje ochlazení, které probíhá především na vzduchu a v peci. Při ochlazování do jiného média by hrozilo popraskání součásti. [6,23]

5.4.2 Vytvrzování

Cílem vytvrzení je vyloučení karbidů a fáze γ' v požadované velikosti a disperzitě. Především u karbidů je důležité zabránit vzniku souvislého filmu na hranicích zrn. Teplota vytvrzování se pohybuje v rozmezí 700°C až 1100°C při výdrži na teplotě od 4 ho 24 hodin pro jednotlivé stupně vytvrzování a ochlazení na vzduchu. [6,23]

Postup vytvrzovacího žíhání (stárnutí) je spojen s chemickým složením. Při rostoucím obsahu legujících prvků a tedy množství fáze γ' se uplatňuje víceúrovňové vytvrzování (obr. 5.3). Důvodem jsou různé teploty precipitace fáze γ' a jednotlivých karbidů. [6,23]

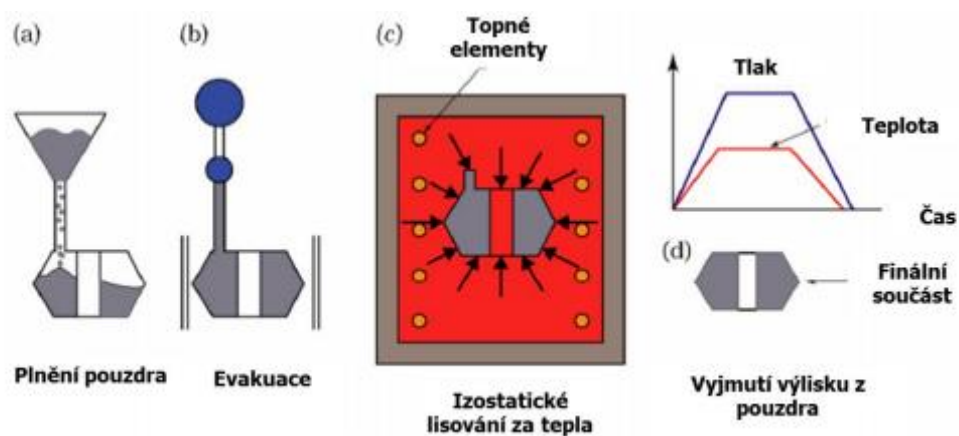


Obr. 5.3: Vliv množství fáze γ' na počet stupňů vytvrzování. [6]

5.4.3 Izostatické lisování za tepla (HIP)

Izostatické lisování za tepla se používá pro dodatečné zhutnění odlitků pro dosažení homogenní struktury bez pórů a přiblížení se na rozměry blízké konečným rozměrům součásti a tedy sníženému potřebě následného obrábění. [25]

Izostatické lisování pracuje se zvýšenou teplotou a tlakem. Princip je znázorněn na obr 5.4.



Obr. 5.4: Princip metody Izostatického lisování za tepla. [25]

Nejdříve se práškem naplní pouzdro, odplyní a následně hermeticky uzavře. Poté se pouzdro vloží do lisu. V lisu je zahříváno až na teplotu 2000 °C a přes inertní plyn je na pouzdro přenášen tlak až 200 MPa. Výlisek se z pouzdra vyjme pomocí obrábění nebo loužením kyselinou. [25]

6. Příprava vzorků a experimentální metody

6.1 Příprava vzorků

U hodnocených vzorků bylo nejprve vybráno vhodné místo pro odběr a jejich následné řezání pilou Streuers Secotom 50. Poté se vzorek zalisoval za tepla při teplotě 180 °C a přítlačné síle 30 MPa po dobu 6 minut. Následovalo broušení brusnou fólií SiC se zrnitostí 180, 320, 550 při chlazení vodou. Broušení probíhalo rychlostí 300 ot./min. a přítlačné síle 70 MPa po dobu 1 minuty pro každý brusný kotouč. Leštění probíhalo postupně s kotouči MD – largo, MD-DAC a MD-Chem s abrazivní pastou DiaPro (9 μm, 3 μm a 0,04 μm) rychlostí 150 ot./min. a přítlačnou silou 55 N po dobu 3:30 minut pro každý brusný kotouč. Mezi každou operací byl vzorek opláchnut vodou a lihem. Nakonec byl vzorek naleptán kyselinou šťavelovou.

6.2 Světelná mikroskopie

Světelná mikroskopie je nejčastější metodou používanou pro hodnocení mikrostruktury. S její pomocí je možné pozorovat základní strukturní parametry, např. velikost zrn, mikrostrukturu a mikročistotu. [26]

Hlavními součástmi každého optického mikroskopu jsou soustavy čoček nazývané objektiv, který převrací obraz zkoumaného objektu a okulár, kterým tento obraz pozorujeme. Konečné zvětšení je dáno součinem zvětšení objektivu a okuláru. Dále se mikroskop skládá ze světelného zdroje, který vyzařuje viditelné světlo (tedy světlo s vlnovou délkou 380 nm až 780 nm). [26]

Rozlišovací schopnost je definována jako nejmenší možná vzdálenost mezi dvěma body, které se od sebe dají ještě rozlišit. Při dodržení všech požadavků na maximální rozlišení lze teoreticky dosáhnout zvětšení až 2000x. [26]

6.2.1 Metody pozorování vzorků

Mezi základní pozorovací metody patří pozorování ve světlém poli. Princip metody spočívá na základě rozdílné odrazivosti povrchu. Kolmo dopadající světlo na vzorek je při dopadu na vybroušenou plochu odraženo zpět do objektivu, takové plochy se jeví jako světlé, při dopadu na nerovnou plochu např. hranici zrn se světlo odráží mimo objektiv a jeví se jako tmavé. Tímto způsobem lze zkoumat detaily mikrostruktury. Při pozorování v tmavém poli je kontrast opačný. [26]

Další způsob pozorování spočívá v polarizaci světla. To se děje pomocí usměrnění paprsků do jedné roviny. Tímto způsobem se dají rozlišit izotropní a anizotropní materiály na základě odlišného odstínu jednotlivých zrn. [26]

6.3 Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie stojí na podobných základech jako mikroskopie světelná. Hlavní rozdíl spočívá v použitém záření. U elektronové mikroskopie, jak už název napovídá, je použit proud elektronů emitovaných z tzv. elektronové trysky. Ty

mají velmi krátkou vlnovou délku, která nám zajišťuje vysoké rozlišovací schopnosti a teoretické zvětšení až 1 000 000x. [26]

Elektronová mikroskopie se dělí na prozařovací elektronový mikroskop používaný u tenkých vzorků, které dovolují průchod elektronů skrz a přes soustavu čoček následně vytvoří obraz a rastrovací elektronový mikroskop používaný u vzorků, které nedovolují průchod elektronů skrz. Funguje na principu detekce tzv. sekundárních elektronů, které jsou vyraženy z elektronového obalu pomocí svazku primárních elektronů a tzv. elektronů odražených, to jsou elektrony původně primární, ale po nárazu do atomu změni směr. [26]

7. Experimentální část

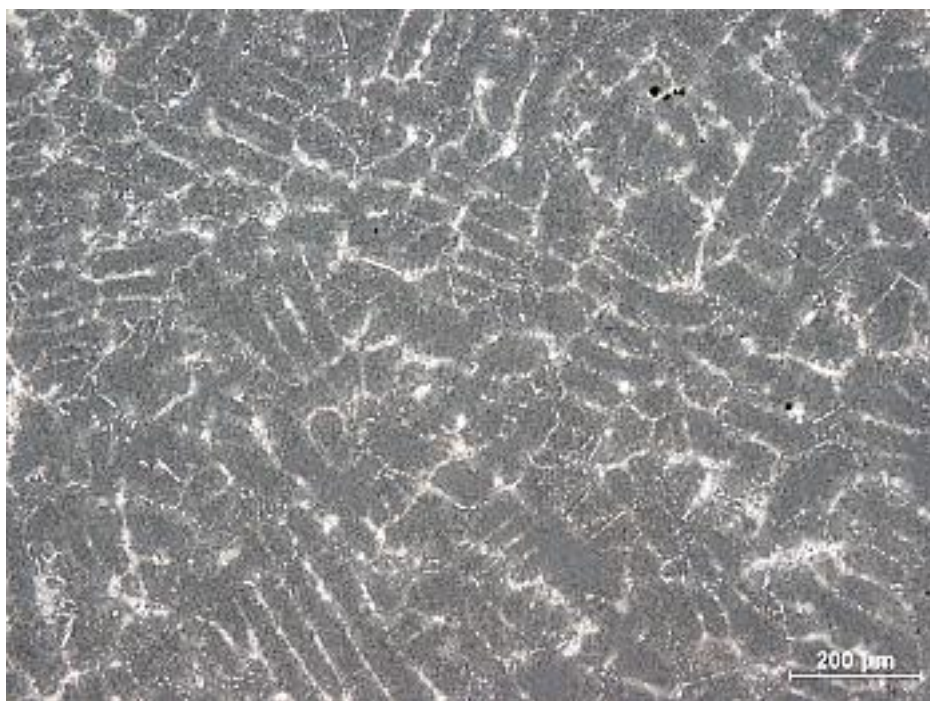
Pro experimentální část byl použit světelný metalografický mikroskop Neophot 32 (Carl Zeiss). A elektronový řádkovací mikroskop JEOL JSM – 7600 F. Jeho rozlišovací schopnost dosahuje až 1nm a teoretické zvětšení až 1 000 000x.

K popisu každého vzorku byly vždy vybrány 2 snímky ze světelného mikroskopu a 2 z rastrovacího elektronového mikroskopu.

Inconel 713 LC

Prvním hodnoceným vzorkem je niklová superslitina Inconel 713 LC (low carbon). Pomocí světelného mikroskopu můžeme při 50x násobném zvětšení (obr. 7.1) pozorovat nestejnorodé složení dendritické struktury. Jednotlivé sekundární dendrity lze od sebe snadno rozeznat a určit přibližnou vzdálenost sekundárních dendritických ramen. Ta se pohybují nejčastěji v rozmezí 40 – 60 μm .

Při zvětšení 200x (obr. 7.2) už vidíme karbidy jednotlivě vyloučené především v mezidendritických prostorech. Jestliže se vylučují jednotlivě, přispívají ke zlepšení creepových charakteristik. Pokud by na hranicích vznikl souvislý film karbidů, creepové charakteristiky by se naopak zhoršily.



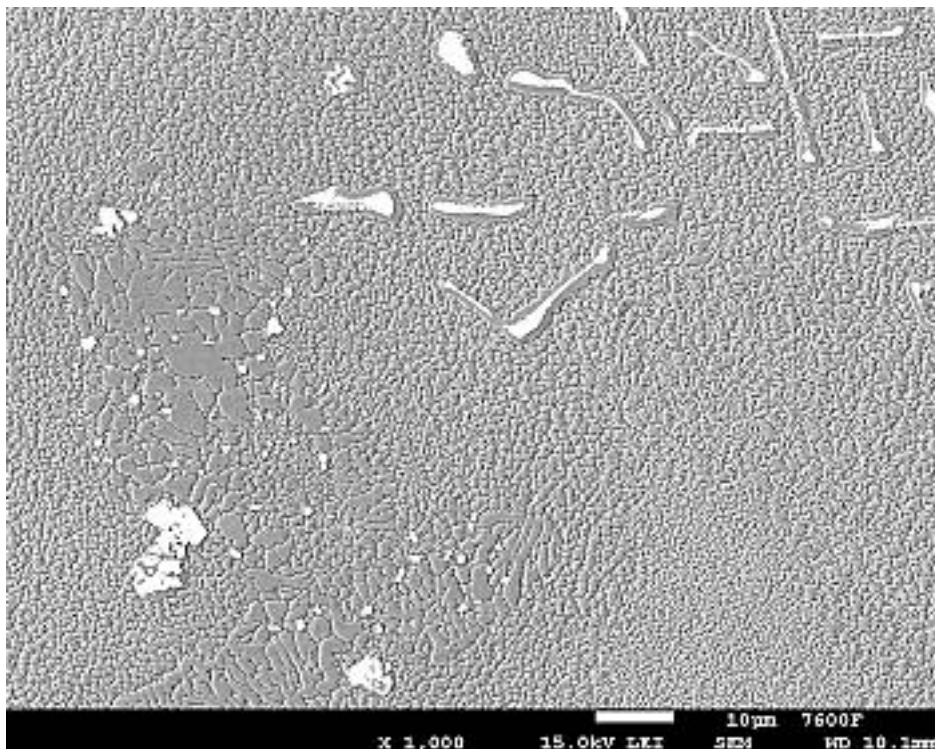
Obr. 7.1: Inconel 713 LC, světelná mikroskopie, zvětšení 50x



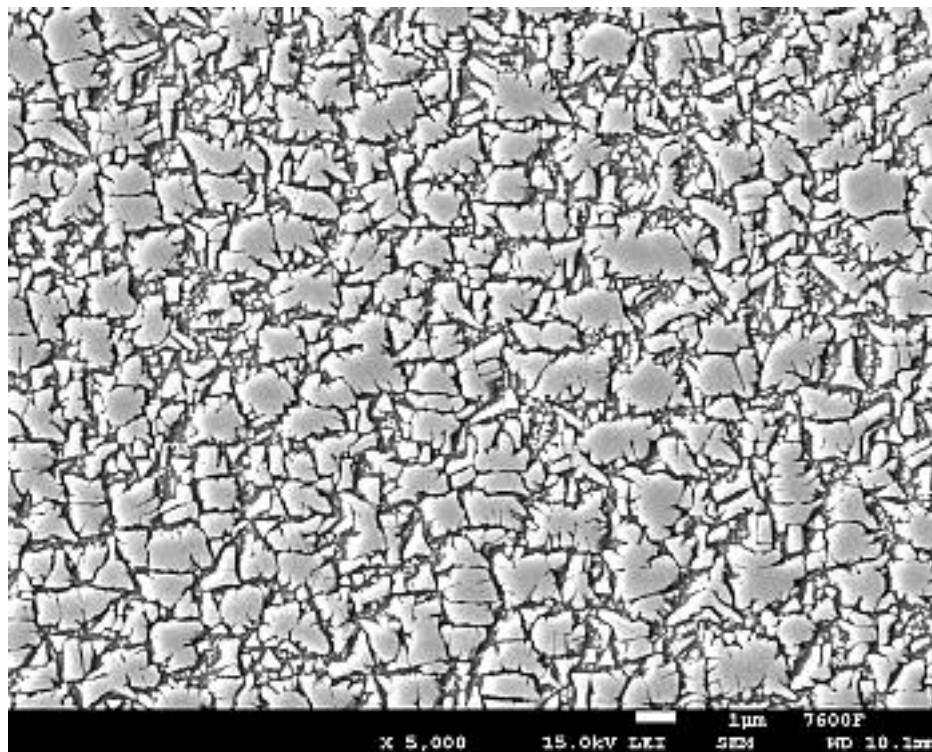
Obr. 7.2: Inconel 713 LC, světelná mikroskopie, zvětšení 200x

Při pozorování pod elektronovým mikroskopem vzorek zvětšený 1000x (obr. 7.3) lze rozeznat jednotlivé primární a sekundární karbidy obklopující fázi γ a γ' (světlé útvary).

Zvětšení 5000x (obr. 7.4) v detailu zobrazuje matici γ ve které se nachází základní zpevňující fáze γ' o různé velikosti a tvarem v převažující kubické podobě.



Obr. 7.3: Inconel 713 LC, elektronová mikroskopie, zvětšení 1000x

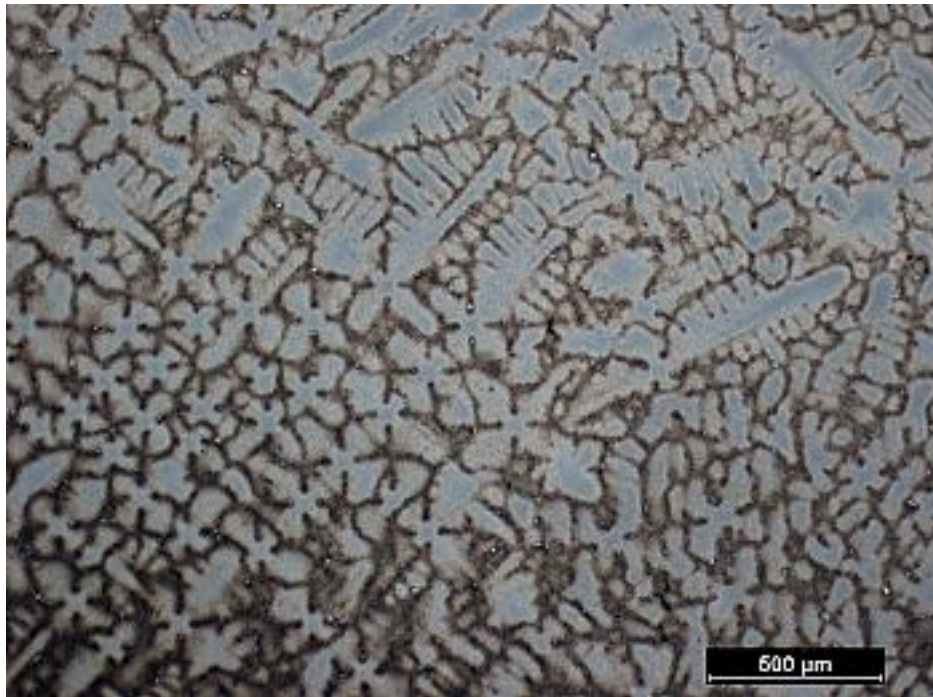


Obr. 7.4: Inconel 713 LC, elektronová mikroskopie, zvětšení 5000x

Inconel 713 LC TZ

Tepelně zpracovaná slitina Inconel 713 LC TZ má mikrostrukturu podobnou slitině Inconel 713 LC. Při 25x zvětšení (obr. 7.5) je jako u předchozí slitiny zřejmá dendritická struktura složená z primárních a sekundárních ramen. Hlavní rozdíl je nárůst velikosti dendritů a tedy vzdálenosti dvou sekundárních ramen, jejichž vzdálenost narostla přibližně na 50 - 80 μm , také došlo k její částečné homogenizaci.

Na obr. 7.6 zvětšeném 200x jsou vidět náhodně rozmístěné karbidy podél hranic zrn.



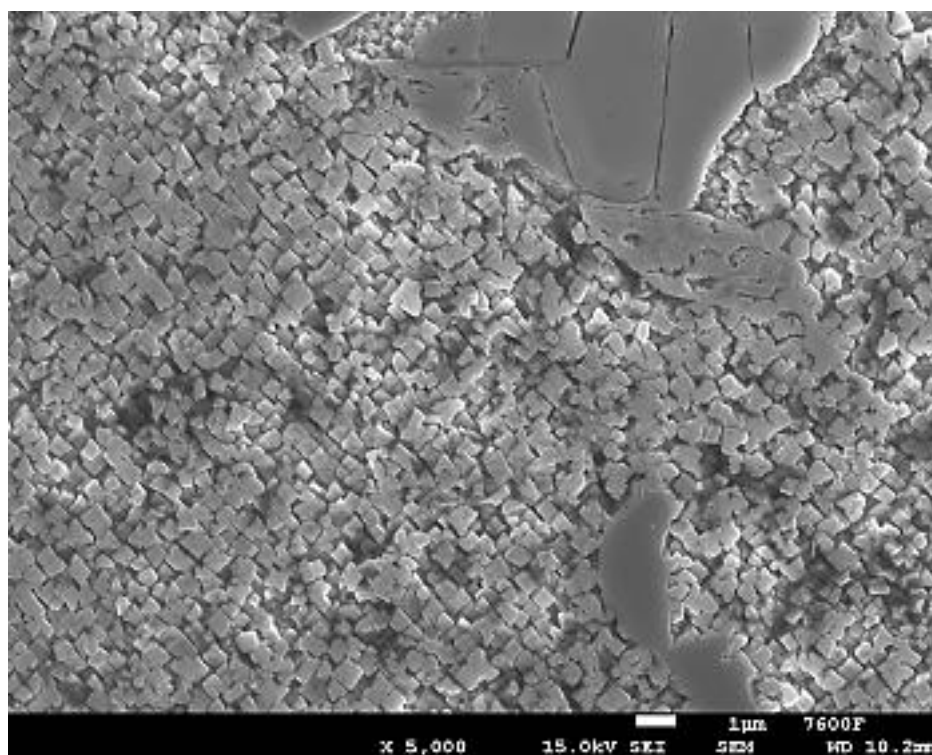
Obr. 7.5: Inconel 713 LC TZ, světelná mikroskopie, zvětšení 25x



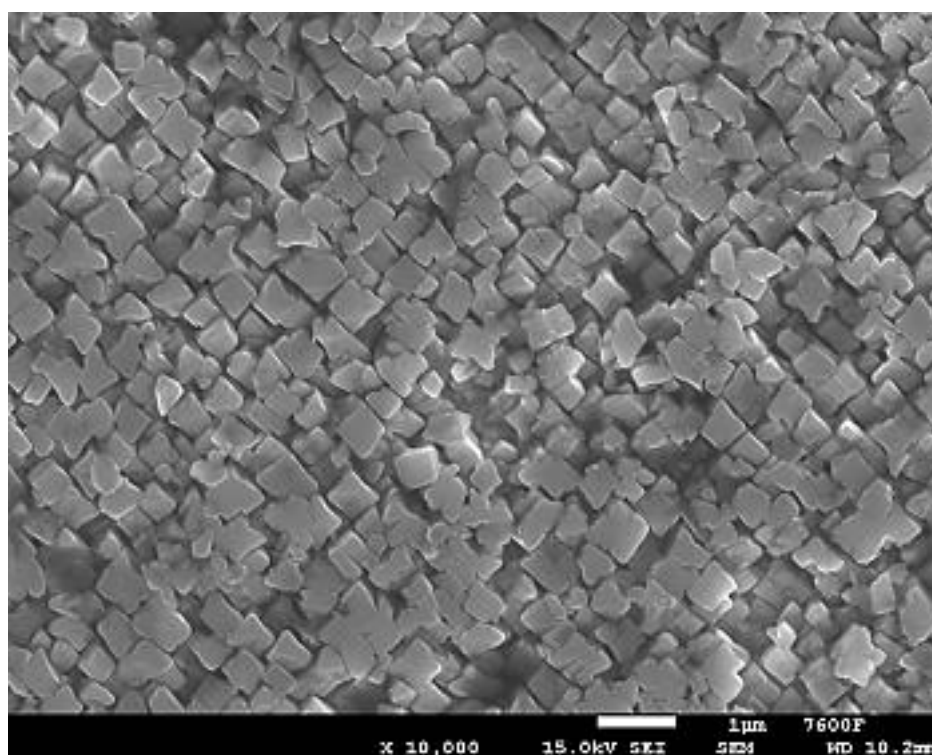
Obr. 7.6: Inconel 713 LC TZ, světelná mikroskopie, zvětšení 200x

Při zkoumání vzorku pod elektronovým mikroskopem při zvětšení 5000x (obr. 7.7) jsou vidět jednotlivé částice fáze γ' i přítomné karbidy.

Na zvětšení 10000x (obr. 7.8) je dobře patrný tvar fáze γ' . Jednotlivé precipitáty mají podobnou velikost na rozdíl od slitiny Inconel 713 LC a kubický tvar.



Obr. 7.7: Inconel 713 LC TZ, elektronová mikroskopie, zvětšení 5000x



Obr. 7.8: Inconel 713 LC TZ, elektronová mikroskopie, zvětšení 10 000x

MAR-M 247

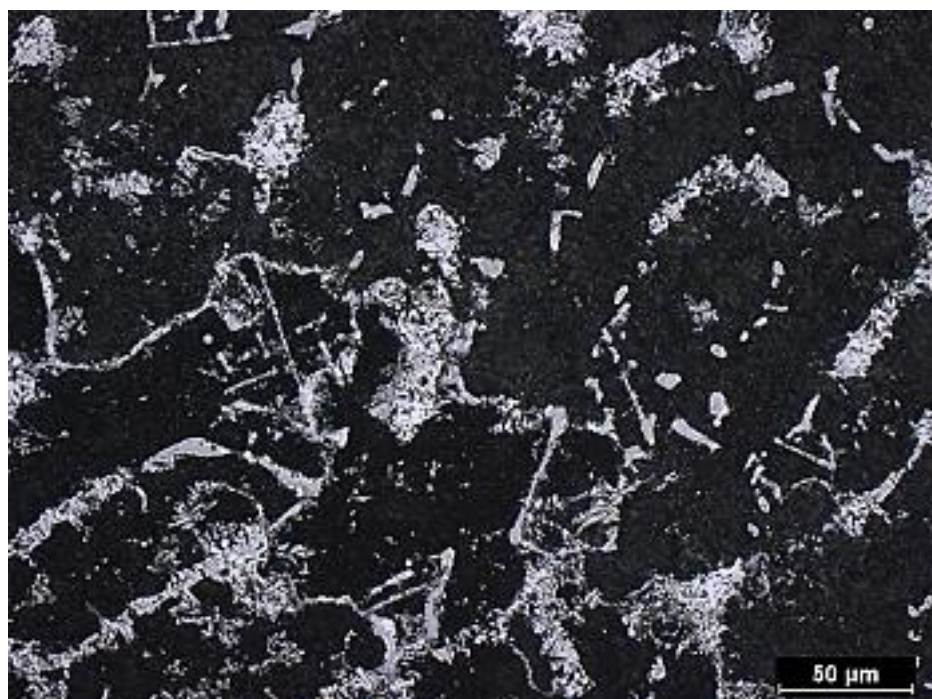
MAR – M 247 je novější modifikace slitiny Inconel 713 LC. Při zvětšení 50x (obr. 7.9) je při hodnocení na světelném mikroskopu možno pozorovat dendritickou

strukturu rovnoměrně rozmístěnou, podobnou slitině Inconel 713 LC, kde sekundární ramena jsou od sebe vzdálená 40-60 μm .

Na (obr. 7.10) zvětšeném 200x je velké množství karbidů rozmístěných jak na hranici dendritické struktury, tak i v jednotlivých zrnech. Dle samotné morfologie se nedá určit, o jaký typ karbidů se jedná, pro jejich určení by byla potřeba ještě EDS analýza, která by umožnila určit jejich chemické složení.



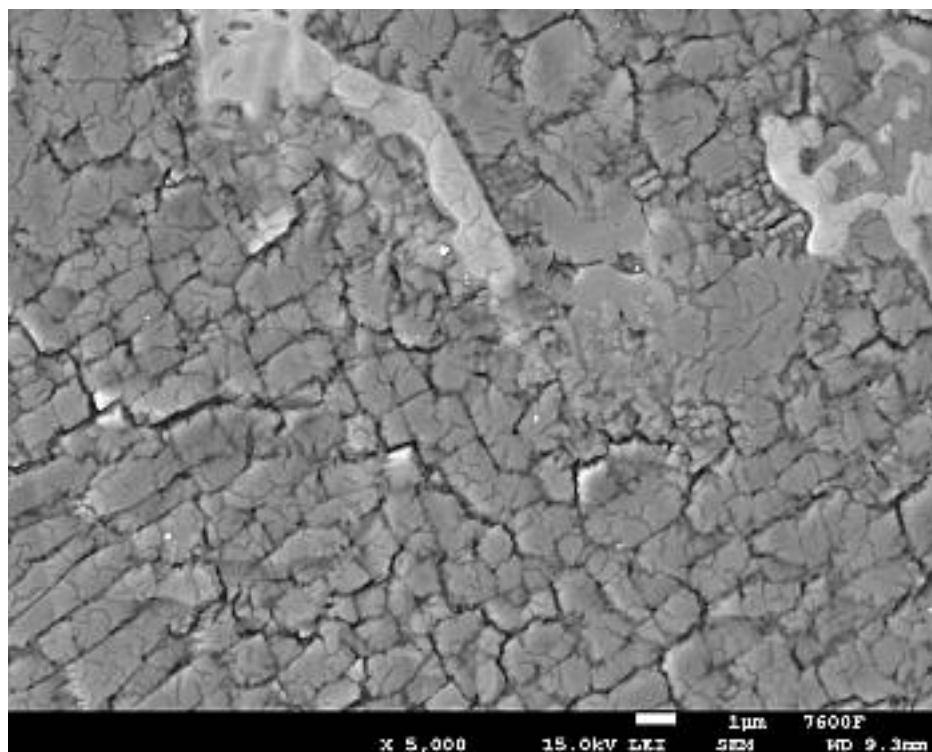
Obr. 7.9: MAR – M 247, světelná mikroskopie, zvětšení 50x



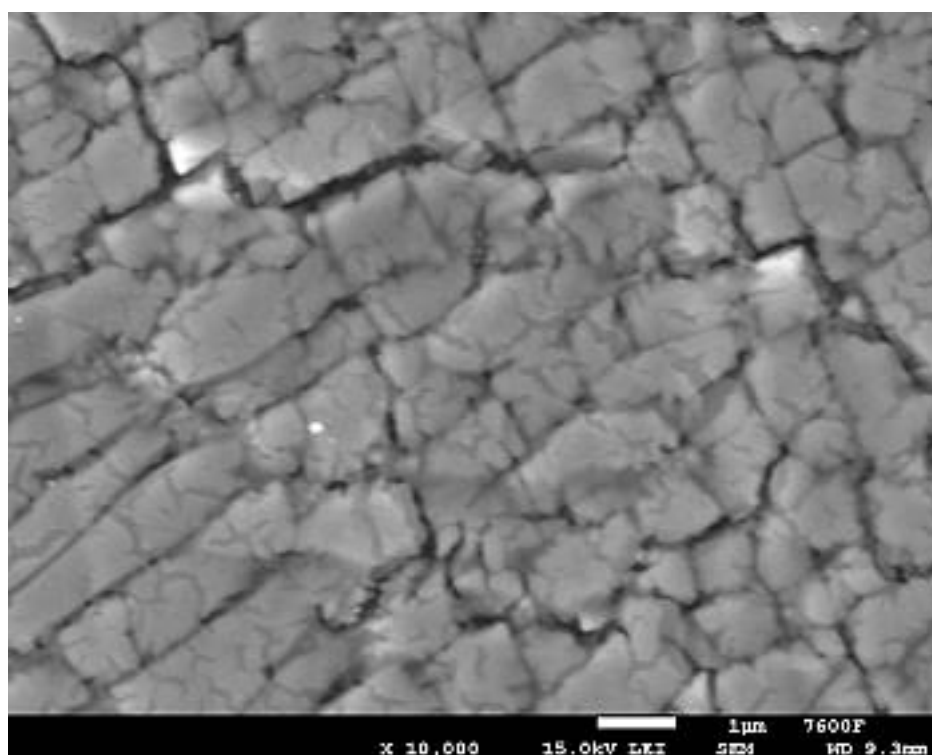
Obr. 7.10: MAR – M 247, světelná mikroskopie, zvětšení 200x

Pomocí rastrovací elektronové mikroskopie lze při zvětšení 5000x (obr. 7.11) pozorovat fáze γ a γ' obklopující karbidy.

V detailu (obr. 7.12) je možné pozorovat rovnoměrné rozmístění fáze γ' především ve tvaru tyčinek.



Obr. 7.11: MAR – M 247, elektronová mikroskopie, zvětšení 5000x

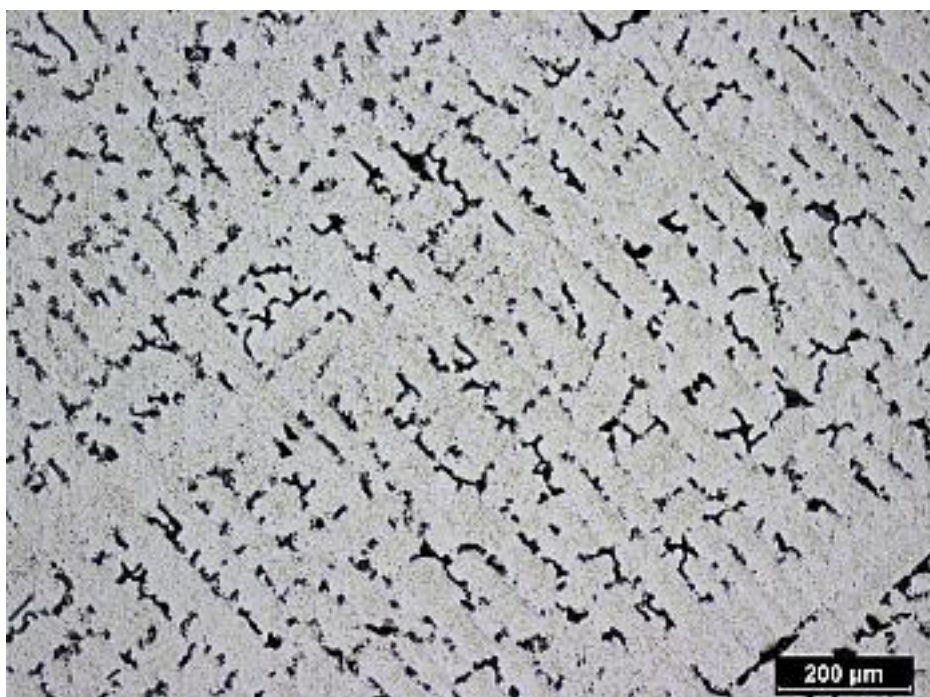


Obr. 7.12: MAR – M 247, elektronová mikroskopie, zvětšení 10 000x

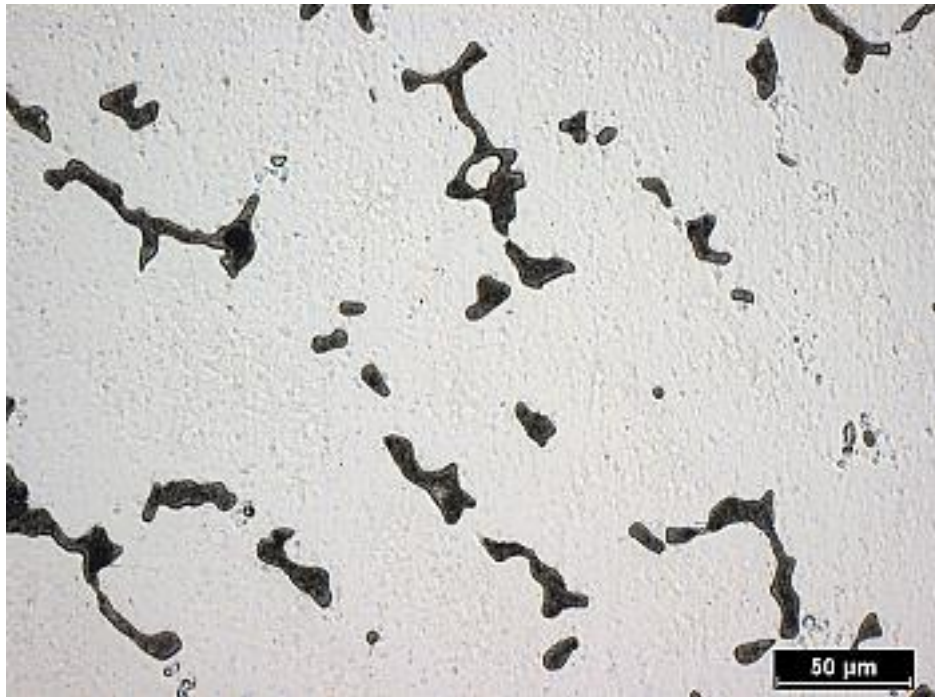
CoCrMo

První zkoumaná kobaltová slitina je CoCrMo. Při 50x násobném zvětšení (obr. 7.13) lze pozorovat stejně jako u niklových superslitin dendritickou strukturu. Jejich sekundární ramena jsou ve vzdálenosti 60-80 μm .

Obr. 7.14 dokumentuje slitinu pod světelným mikroskopem při zvětšení 200x. Je zřejmé rovnoměrné rozmístění karbidů v matrici γ . Hlavní rozdíl hodnocených superslitin na bázi kobaltu oproti superslitinám na bázi niklu je absence intermetalických fází γ' , o tom svědčí i detail struktury pořízený elektronovým mikroskopem (obr. 7.16), kde se v okolí karbidu vyskytuje jen matrice γ , neboť tyto slitiny jsou vytvrzeny primárně pomocí karbidů legujících prvků na hranici a uvnitř dendritické struktury.

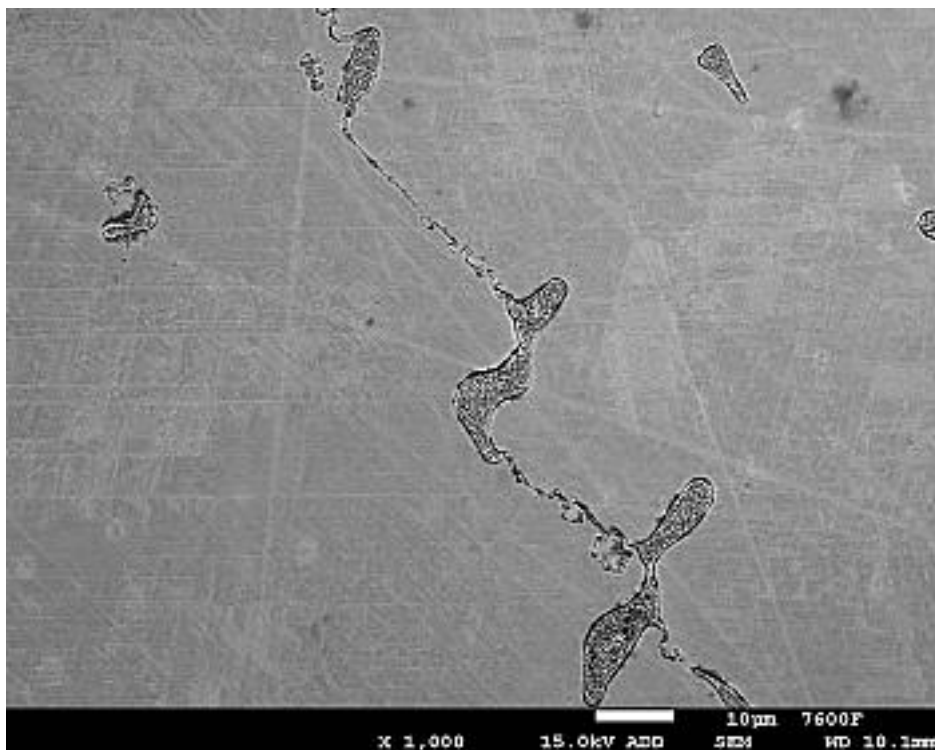


Obr. 7.13: CoCrMo, světelná mikroskopie, zvětšení 50x

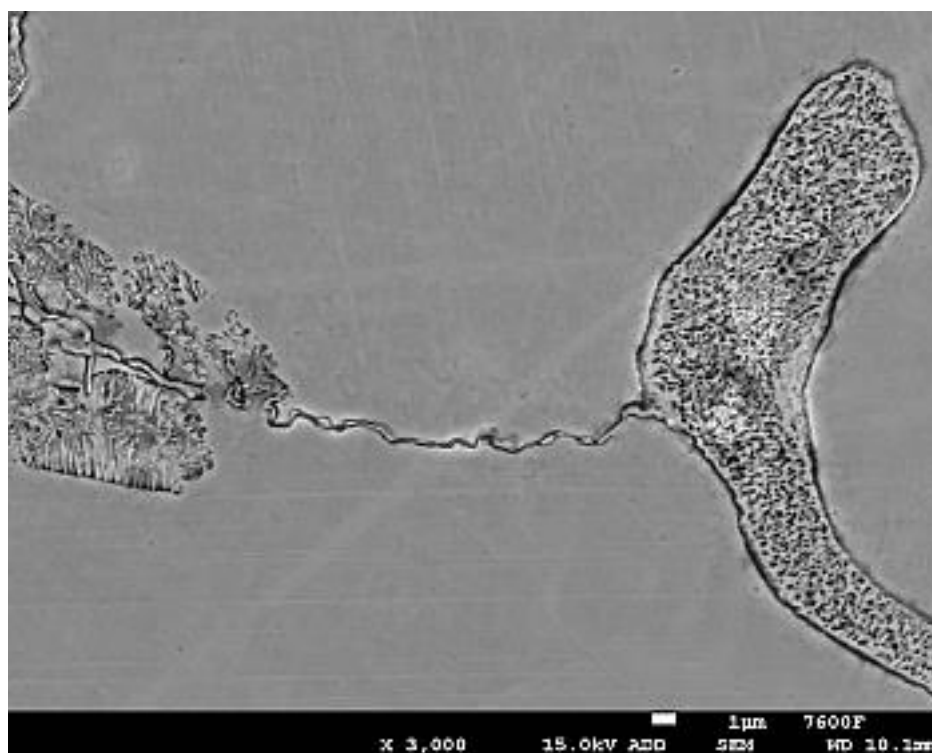


Obr. 7.14: CoCrMo, světelná mikroskopie, zvětšení 200x

Obr. 7.15 je pořízen elektronovým mikroskopem při podobném zvětšení jako Obr. 7.14. I zde se vyskytují rovnoměrně rozmístěné karbidy v matici γ . Dražší a na přípravu vzorku náročnější elektronový mikroskop při takovém to zvětšení neprozradí o mikrostruktuře více než mikroskop světelný, jeho použití je tedy vhodnější při větším přiblížení.



Obr. 7.15 CoCrMo, elektronová mikroskopie, zvětšení 1000x

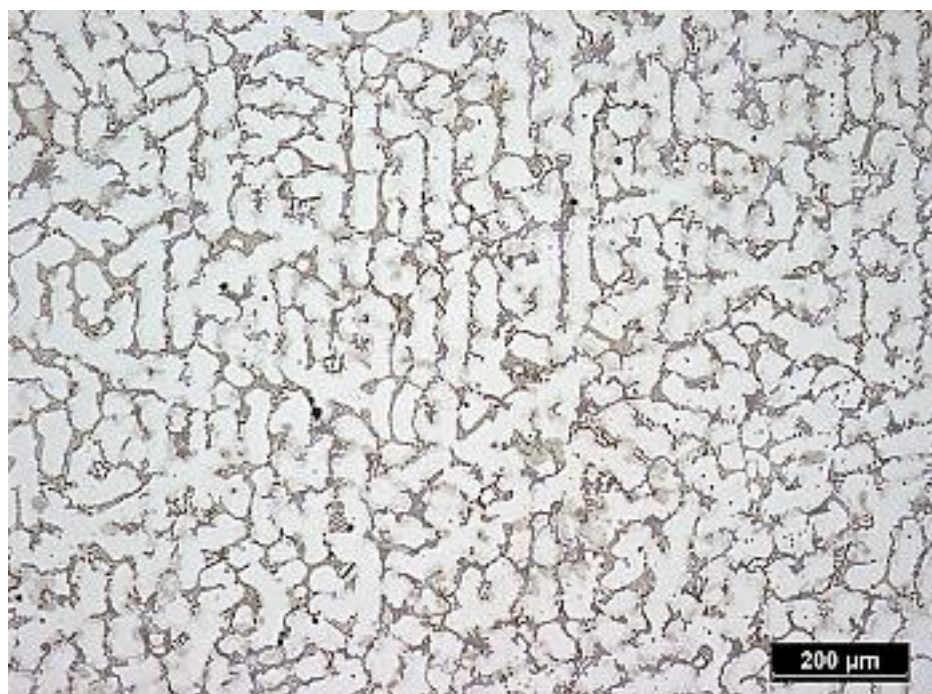


Obr. 7.16: CoCrMo, elektronová mikroskopie, zvětšení 3000x

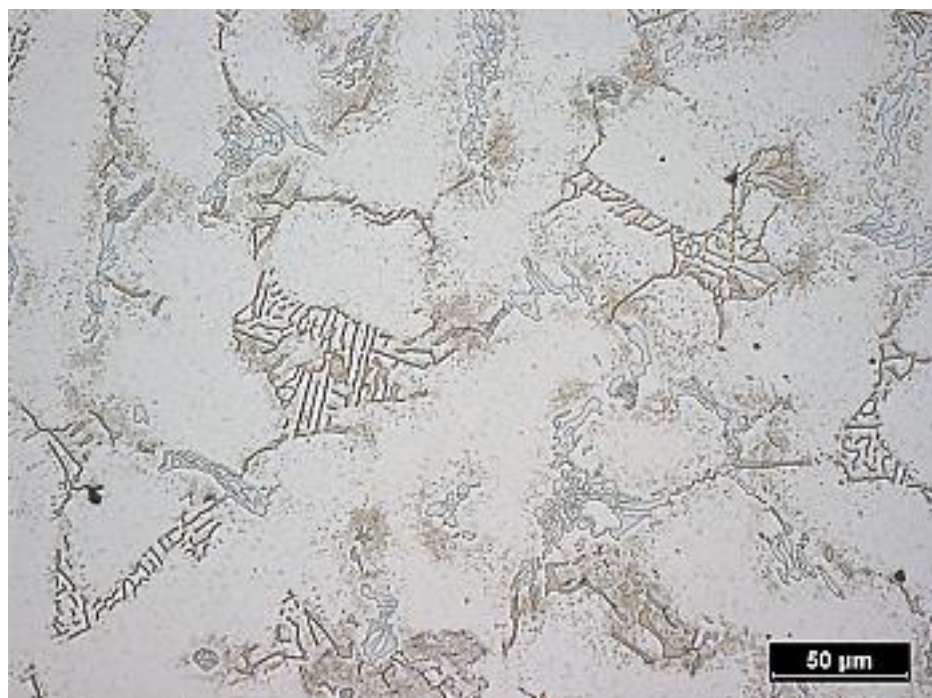
Stelit

Posledním hodnoceným vzorkem je kobaltová superslitina Stelit. Na obr. 7.17 při 50x zvětšení je opět patrná licí dendritická struktura. Vzdálenost sekundárních ramen se pohybuje v rozmezí 50 – 70 μm .

Při zvětšení slitiny 200x (obr. 7.18) lze rozeznat jednotlivé karbidy rozmístěné především na hranicích licí struktury.

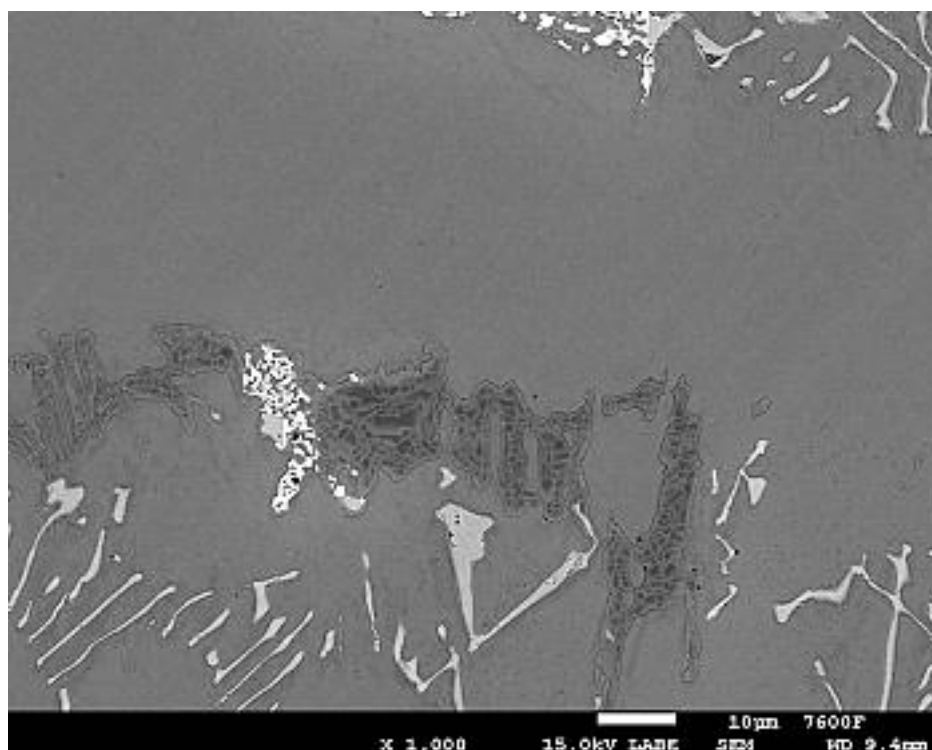


Obr. 7.17: Stelit, světelná mikroskopie, zvětšení 50x

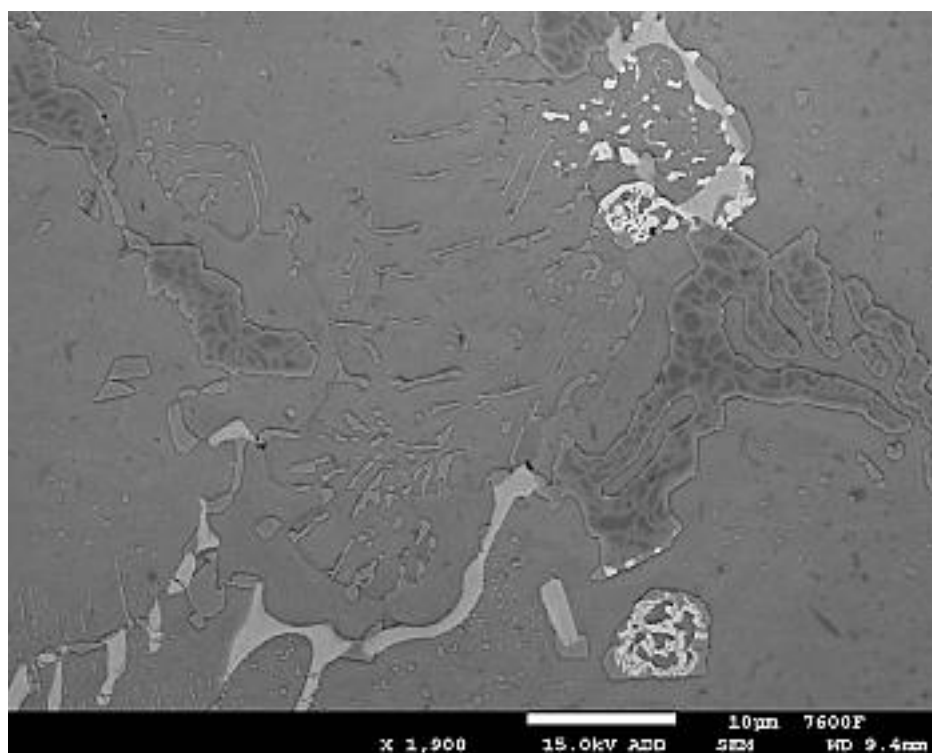


Obr. 7.18: Stelit, světelná mikroskopie, zvětšení 200x

Při zkoumání vzorku pod elektronovým mikroskopem (obr. 7.19 a jeho detail obr. 7.20) je patrné nahodilé rozmístění karbidů o různé velikosti a složení. Jako u předešlé kobaltové slitiny zde není vytvrzující fáze γ' .



Obr. 7.19: Stelit, elektronová mikroskopie, zvětšení 1000x



Obr. 7.20: Stelit, elektronová mikroskopie, zvětšení 1900x

8. Diskuse a závěr

U niklových superslitin Inconel 713 LC, Inconel 713 LC TZ a Mar – M 247, byla pomocí světelné mikroskopie pozorována podobná licí dendritická struktura. Ta se liší především ve vzdálenosti primárních a sekundárních ramen dendridů a homogenizací po tepelném zpracování. Dle literatury [12,16] dochází při tepelném zpracování k homogenizaci struktury. To bylo potvrzeno v praktické části při porovnání slitin Inconel 713 LC a Inconel 713 LC TZ. Tvar intermetalických fází γ' Inconelu 713 LC pozorované rastrovacím elektronovým mikroskopem má převažující kubickou podobu o různé velikosti. Po tepelném zpracování se její struktura homogenizovala a tvarem připomíná geometricky velice přesné kubické tvary o podobné velikosti. Karbidy se u slitin Inconel 713 LC a Inconel 713 LC TZ nacházejí především na hranicích zrn, oproti tomu u slitiny Mar – M 247 je velké množství karbidů jak na hranicích, tak uvnitř zrn.

U kobaltových slitin CoCrMo a Stelit pozorujeme podobnou licí dendritickou strukturu jako u slitin niklu. Hlavním a na první pohled patrným rozdílem je absence intermetalické fáze γ' . Slitiny jsou zde zpevněny především pomocí karbidů. Pouze z jejich morfologie nelze určit přesné typy, ale při jejich vzájemném porovnání pozorujeme velké množství rozdílů ve stavbě a velikosti.

Porovnání slitin niklu a kobaltu je v tomto případě náročné. Společnou mají pouze velikostně a tvarem podobnou dendritickou strukturu. Obě typy slitin jsou postavené na jiné podstatě zpevnění a tím je určena jejich velmi rozdílná morfologie. Lepší by bylo porovnávat žáruvzdorné niklové a kobaltové superslitiny z důvodu stejné podstaty zpevnění, pomocí karbidů.

Cíle praktické části vytyčené v úvodu byly splněny. Byla vyhodnocena mikrostruktura z pohledu jednotlivých fází, jako jsou dendritická struktura, rozložení karbidů, matrice a jestliže se vyskytovala, tak i intermetalických fází γ' . Popis mikrostruktury v teoretické části za pomoci odborné literatury se shoduje se zjištěnými výsledky v části praktické. Při dalším výzkumu by mohla být použita analýza EDS z důvodu zjištění chemického složení pro určení jednotlivých fází a karbidů. Zajímavé by také bylo porovnat jednotlivé niklové a kobaltové slitiny mezi sebou při tepelném, případně tepelném a mechanickém namáhání.

9. Seznam použité literatury

- [1] LOSERTOVÁ, Monika. *Progresivní materiály: učební text*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2012 [cit. 2018-07-25]. ISBN 978-80-248-2575-5.
- [2] CALLISTER, William D. *Materials science and engineering: an introduction*. 5th ed. New York: Wiley, c2000. ISBN 04-713-2013-7.
- [3] LASEK, Stanislav. *Základy degradačních procesů*. Ostrava, 2013 [cit. 2018-07-25]. ISBN 978-80-248-3373-6.
- [4] Vlastnosti a zkoušení materiálů [online]. [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: https://www.fs.vsb.cz/export/sites/fs/330/.content/files/VZM9_creep.pdf
- [5] VOJTĚCH, Dalibor. *Kovové materiály*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006 [cit. 2018-07-25]. ISBN 80-708-0600-1.
- [6] PODHORNÁ, Božena, Jiří KUDRMAN a Karel HRBÁČEK. Tepelné zpracování niklových superslitin [online]. Hradec nad Moravicí, 2003 [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: <http://konference.tanger.cz/data/metal2003/sbornik/papers/52.pdf>
- [7] SKÝBA, Pavel. STRUKTURA ŽÁRUPEVNÝCH OCELÍ [online]. Brno, 2008 [cit. 2018-01-04]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz>. Bakalářská práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ.
- [8] ŠMÍD, Miroslav. SOUČASNÉ PŮSOBENÍ ÚNAVY A CREEPU U Ni SUPERSLITIN A SLITINY TIAL [online]. Brno, 2013 [cit. 2018-01-04]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz>. Dizertační práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ.
- [9] FUKÁTKOVÁ, Pavla. STRUKTURA A VLASTNOSTI LITÝCH NIKLOVÝCH SUPERSLITIN [online]. Brno, 2008 [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz>. Bakalářská práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ.
- [10] PODHORNÁ, Božena, Jiří ZÝKA, Karel HRBÁČEK, Antonín JOCH a Adam HOTAŘ. *MECHANICKÉ VLASTNOSTI A VYSOKOTEPLTNÍ STABILITA LITÝCH Ni-Cr-W-C SLITIN POUŽÍVANÝCH VE SKLÁŘSKÝCH TECHNOLOGIÍCH*
- [11] KEJHA, Richard. VÝROBA, POUŽITÍ A VLASTNOSTI NIKLOVÝCH SLITIN [online]. BRNO, 2017 [cit. 2018-01-04]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz>. Bakalářská práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ.
- [12] SINGH, Simarpreet. Superalloys Report [online]. Rajasthan, 2016 [cit. 2018-01-04]. Dostupné z: <https://www.researchgate.net>. AMITY University.
- [13] PODRÁBSKÝ, Tomáš. *Vliv podmínek zatěžování na strukturu a porušování lité niklové superslitiny: Influence of the loading factors' conditions on the structure and failure of the cast nickel superalloy : teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení v oboru Materiálové vědy a inženýrství*. Brno: VUTIUM, 2005 [cit. 2018-07-25]. ISBN 80-214-3018-4.
- [14] *Slévárenství* [online]. 2018, **2016**(11 - 12/2016) [cit. 2018-07-25]. Dostupné z: https://issuu.com/inasport/docs/slevarenstvi_rocnik_lxiv_2016_11_12_febf47dc556023/13

- [15] Příprava a hodnocení materiálografických vzorků. *ÚMVI FSI VUT v Brně* [online]. [cit. 2018-07-25]. Dostupné z: http://imse.fme.vutbr.cz/images/umvi/opory/phmv/ni_m247.php
- [16] SIMS, Chester Thomas a William C. HAGEL. *The superalloys*. New York: Wiley-Interscience, [1972] [cit. 2018-07-25]. ISBN 04-717-9207-1.
- [17] Sukhdeep Singh Handa. *Precipitation of Carbides in a Ni-based Superalloy* [online]. Trollhättan, SWEDEN, 2014 [cit. 2018-07-25]. Dostupné z: <http://citeseerx.ist.psu.edu/index>. UNIVERSITY WEST.
- [18] *A short review on wrought austenitic stainless steels at high temperatures: processing, microstructure, properties and performance*. **2007** [cit. 2018-07-25]. ISSN 1980-5373.
- [19] *Microstructure evolution of partially melted zone of tig welding joint of Ni-based inconel-718 superalloy* [online]. In:2014 [cit. 2018-07-25]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/286655125_Microstructure_evolution_of_partially_melted_zone_of_tig_welding_joint_of_Ni-based_inconel-718_superalloy
- [20] LOSERTOVÁ, Monika. *ADVANCED MATERIALS*. Ostrava, 2014 [cit. 2018-07-25]. Dostupné z: <http://katedry.fmmi.vsb.cz>
- [21] RATNER, B. D. *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*. 2nd ed. Boston: Elsevier Academic Press, c2004 [cit. 2018-07-25]. ISBN 01-258-2463-7.
- [22] GILBERT, Nick. *Stellite Alloys - Chemical Composition, Mechanical Properties and Common Applications*. *AZO MATERIALS* [online]. 2013 [cit. 2018-07-25]. Dostupné z: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9857>
- [23] LOSERTOVÁ, Monika. *TECHNOLOGIE SPECIÁLNÍCH SLITIN*. Ostrava, 2013 [cit. 2018-07-25]. ISBN 978-80-248-3379-8.
- [24] MACHALA, Jan. *NÍZKOCYKLOVÁ ÚNAVA NIKLOVÉ SUPERSLITINY IN713LC S TBC VRSTVOU ZA VYSOKÝCH TEPLŮT* [online]. Brno, 2013 [cit. 2018-07-25]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz>. DIPLOMOVÁ PRÁCE. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ.
- [25] SKOTNICOVÁ, Kateřina. *Prášková metalurgie: studijní opory : učební text, scénáře, testy*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3378-1.
- [26] VODÁREK, Vlastimil. *Metody studia struktury: učební text*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2012. ISBN 978-80-248-2559-5.
- [27] *Vysokoteplotní slitiny*. SlidePlayer [online]. [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: <http://slideplayer.cz/slide/3667097/>