

NIKLOVÉ ŽIARUPEVNÉ ZLIATINY: ŠTRUKTÚRA MONOKRYŠTÁLOVÉHO ODLIATKU ZO ŽIARUPEVNEJ ZLIATINY CMSX-3

Ni - BASE SUPERALLOYS: MICROSTRUCTURE OF SUPERALLOY CMSX-3 SINGLE CRYSTAL CAST

Maroš MARTINKOVIČ, Peter PINKE

Autori: Ing. Maroš Martinkovič, PhD., host. doc. Peter Pinke, CSc.

Pracovisko: Katedra materiálového inžinierstva, Materiálovotechnologická fakulta STU

Adresa: J. Bottu 24, 917 24 Trnava, Slovensko

Tel.: +421 (0)33 5521 119, Fax: +421 (0)33 5521 119

E-mail: martinko@mtf.stuba.sk

Abstract

The structure of directional solidified Ni based superalloy can be characterised as heterogeneous. The heterogeneity could be decreased by heat treatment. Structure of superalloys and results of microstructure quantitative analysis of Ni based superalloy CMSX-3 single crystal cast are described in the paper as well. The importance results can be seen especially in heat treatment effects evaluation of material microstructure.

Štruktúra monokryštálového odliatku z niklovej žiarupevnej zliatiny pripraveného procesom riadenej kryštalizácie je výrazne heterogénna, čo možno odstrániť následným tepelným spracovaním. V príspevku je uvedený popis štruktúru niklových žiarupevných zliatin a výsledky kvantitatívnej analýzy mikroštruktúry monokryštálového odliatku z niklovej žiarupevnej zliatiny CMSX-3, ktoré sú potrebné pre posúdenie efektu tepelného spracovania na mikroštruktúru materiálu.

Key words

superalloys, nickel alloys, CMSX-3, superalloys castings, directional solidification, heat treatment, single-crystal, quantitative analysis

zliatiny žiarupevné, zliatiny niklové, CMSX-3, odliatky žiarupevné, kryštalizácia riadená, spracovanie tepelné, monokryštál, analýza kvantitatívna

Úvod

Použitie niklových žiarupevných zliatin (NiŽPZ) ako dominantného materiálu pre lopatky plynových turbín (LPT) v leteckých spaľovacích turbínach nasledovalo po dlhoročnom intenzívnom bádání. Predchádzalo im použitie austenitických nehrdzavejúcich ocelí (40-te

roky), ktoré boli postupne čoraz viac legované, až železo stratilo svoju primárnu úlohu a do popredia sa dostali zliatiny niklu respektíve kobaltu (50 –te roky), pričom kvôli väčšej húževnatosti boli uprednostnené práve zliatiny Ni. Všeobecne prijatá definícia [1] charakterizuje takéto zliatiny ako zliatiny vyvinuté pre vysokoteplotnú prevádzku zvyčajne na báze prvkov VIIIb skupiny periodickej sústavy prvkov, ktoré sú vystavené pomerne intenzívnemu mechanickému namáhaniu v prostrediach, kde sa často vyžaduje aj ich vysoká povrchová odolnosť a stabilita. Zliatiny sa nazývajú žiarupevné zliatiny (ŽPZ) alebo niekedy tiež (tak ako v zahraničí) superzliatiny podľa ich zloženia.

Štruktúra a zloženie NiŽPZ

Základným prvkom niklovej ŽPZ (NiŽPZ) Ni má teplotu tavenia 1445°C a vysokú rozpustnosť rozličných prvkov, ktoré vytvárajú substitučný tuhý roztok. Tým dochádza k tzv. roztokovému spevneniu zliatiny. Takéto NiŽPZ sú použiteľné iba pre menšie zaťaženia. Okrem toho však niektoré legujúce prvky vytvárajú v ŽPZ spevňujúce precipitáty. Takéto ŽPZ majú lepšie vlastnosti. Už prvé výsledky skúmania mikroštruktúry NiŽPZ ukázali, že v substitučnom tuhom roztoku niklu s kubickou plošne centrovanou mriežkou γ sa nachádzajú dve vytvrdzujúce fázy: γ' - $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$ s kubickou mriežkou a η - Ni_3Ti s hexagonálnou mriežkou. V snahe zlepšovať vlastnosti zliatin takéhoto typu sa postupne zväčšoval počet legujúcich prvkov, čo viedlo k problémom pri dodržiavaní tvárniacich teplôt. Vývoj preto postupuje od tvárnených žiarupevných zliatin k liatym. Výrazné zlepšenie vlastností NiŽPZ zaznamenalo vákuové tavenie a vákuová rafinácia. To spôsobilo okrem celkového zníženia nečistôt, že v dôsledku zníženia obsahu kyslíka, dusíka a vodíka sa zabránilo ich reakcii s hliníkom a titanom a vzniku oxidických blán a vtrúsenín nitridov. Spojenie vákuovej metalurgie a presného liatia umožnilo vyrábať LPT pre čoraz vyššie teploty. Liate NiŽPZ, majú zvýšený obsah Ti a Al, čo spôsobilo zväčšenie podielu spevňujúcej fázy γ' .

Liate NiŽPZ je komplexne legovaná zliatina Ni prvkami Cr, Co, W, Mo, Ti, Al, Nb, Ta, Zr, B, C, Hf, Re a niektorými ďalšími. Jej štruktúru tvorí základný substitučný tuhý roztok γ a spevňujúce precipitáty γ' , ďalej karbidy, boridy, nitridy a tzv. topologicky tesne usporiadané fázy (TCP). Na základe toho možno legujúce prvky rozdeliť ako [2]:

γ -vytvárajúce – prvky tvoriace s Ni substitučný tuhý roztok. Sem patria prvky skupiny V, VI a VII, ako napr. Co, Cr, Mo, W, Fe. Priemer ich atómov sa líši od priemeru atómu Ni iba o 3 až 13 %.

γ' - vytvárajúce – prvky vytvárajúce s Ni precipitáty γ' . Sem patria prvky skupiny III, IV a V – Al, Ti, Nb, Ta, Hf. Priemer ich atómov sa líši od priemeru atómu Ni o 6 až 18 %.

karbidy tvoriace – najdôležitejšie sú Cr, Mo, W, Nb, Ta, Ti.

segregované na hraniciach zrn – sem patria B, C a Zr. Priemer ich atómov sa líši od priemeru atómu Ni o 21 až 27 %.

Výberom legujúcich prvkov tuhého roztoku γ sa sleduje predovšetkým zvýšenie jeho pevnosti a zabezpečenie vysokej teplotnej stability. Z tohoto hľadiska sú najvýznamnejšími prvkami W, Ta, Nb, Mo a Re. Cr a Al zvyšujú žiaruvzdornosť vytváraním stabilných oxidických vrstiev, ktorých príľnavosť zvyšuje Y. Al a Ti tiež výrazne spevňujú tuhý roztok γ , ale ich príspevok sa znižuje tým, že sa vylučujú z tuhého roztoku vo forme precipitátov $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$.

Spevňujúce precipitáty γ' sú najvýznamnejšou vytvrdzujúcou fázou v NiŽPZ. Je to intermetalická zlúčenina typu A_3B , kde prvok A je elektropozitívnejší než prvok B. Jedná sa

najčastejšie o zlúčeninu $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$ prípadne $(\text{Ni},\text{Co})_3(\text{Al},\text{Ti},\text{Nb})$ Táto intermetalická zlúčenina má usporiadanú štruktúru L12 s kubickou mriežkou koherentnou s mriežkou tuhého roztoku γ . Pri zliatinách, ktoré majú väčší pomer prvkov Ti/Al môže fáza $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$ transformovať na fázu η Ni_3Ti , čím vznikne nekoherentný precipitát s hexagonálnou mriežkou. Objemový podiel, veľkosť, tvar a rozloženie γ' výrazne ovplyvňuje mechanické vlastnosti NiŽPZ pri vysokých teplotách, pričom dôležitú úlohu zohráva veľkosť mriežkovej nezhody medzi γ a γ' . Malý rozdiel mriežkových parametrov (do 1%) a chemická kompatibilita spôsobujú homogénne vylučovanie precipitátov v matrici a ich dlhodobú stabilitu. Častice γ' sú pomerne tvárne, čo spôsobuje spevnenie bez poklesu húževnatosti. Napriek tomu, že guľa má 1,24 krát menší povrch než kocka toho istého objemu, od určitej veľkosti častíc závisiacej od veľkosti mriežkovej nezhody (čím väčšia nezhoda tým menšia veľkosť) má systém minimum energie v prípade, že koherentné častice sú kuboidné. Precipitáty γ' tvoria prekážku pohybu dislokácií. Dislokácie prekonávajú tieto prekážky buď Orowanovým mechanizmom [3] alebo mechanizmom pretínania precipitátov. Na prechod dislokácií cez precipitát sú potrebná dvojice dislokácií tzv. superdislokácie, pretože sklz jednej dislokácie naruší usporiadosť štruktúry – vytvorí sa antifázové rozhranie [4]. To v konečnom dôsledku zvyšuje odolnosť takéhoto materiálu voči tečeniu.

Karbidy vznikajú interakciou niektorých legujúcich prvkov s uhlíkom. Karbidy typu MC vznikajú pri primárnej kryštalizácii a zabraňujú hrubnutiu štruktúry počas ohrevu. Vyskytujú sa v blokoch alebo v tvare tzv. čínskeho písma v zrnách alebo po hraniciach zrn. Počas tepelného spracovania sa čiastočne rozpadajú na karbidy typu M_6C a M_{23}C_6 . V prípade, že zliatina obsahuje viac bóru než 0,01% vytvárajú sa boridy predovšetkým na hraniciach zrn. Počas tepelného spracovania ale i počas prevádzky sa vylučujú v určitých rovinách mriežky základného tuhého roztoku tvrdé a krehké doštičky, tzv. topologicky tesne usporiadané fázy. Prítomnosť týchto fáz spôsobuje krehnutie materiálu. Tvoria ich Lavesove fázy, σ a μ fázy. Vhodným chemickým zložením sa dá predchádzať ich vzniku [5].

Štruktúra odlievaných zliatin sa líši od tvárnených podstatne väčšou chemickou heterogenitou štruktúry. Je charakteristická výraznou dendritickou segregáciou. V dôsledku rozdielneho rozdeľovacieho koeficientu dochádza k rozdielnej koncentrácii prvkov v osiach dendritov a v medzidendritických priestoroch. Zvýšenie koncentrácie prvkov býva až tak veľké, že dochádza k vylučovaniu eutektických útvarov γ/γ' na hraniciach zrn a v medzidendritických priestoroch. Okrem karbidov vo vnútri a na hraniciach zrna sa môžu vyskytovať i karbidy na hraniciach eutektických útvarov. Kritickým miestom porušenia liatych ŽPZ sú karbidy, eutektické útvary, mikropóry a hranice zrn [6]. Tepelným spracovaním je možno homogenizovať štruktúru - rozpustiť eutektikum, odstrániť dendritickú segregáciu a ovplyvniť precipitáciu častíc γ' . Hranice zrn možno odstrániť iba použitím technologického procesu riadenej kryštalizácie (RK) (viď. článok v čísle 1/2002).

Zloženie NiŽPZ pre proces riadenej kryštalizácie

Zo začiatku boli na výrobu LPT so stĺpkovou štruktúrou používané NiŽPZ určené pre klasické odlievanie dolegované hafniom (2%) [7] na zvýšenie húževnatosti v smere kolmom na hranice kolumárnych kryštálov. Neskôr bolo zloženie NiŽPZ pre proces RK ďalej optimalizované znížením až odstránením obsahu C a Zr [8]. Výroba monokryštálových odliatkov procesom RK bola ďalším krokom pri vývoji NiŽPZ s lepšími úžitkovými vlastnosťami. Spočiatku (na prelome 60-tych a 70-tych rokov) neprinesla výroba monokryštálových odliatkov zlepšenie vlastností v porovnaní so stĺpkovými odliatkami. Následný vývoj nových ŽPZ, ktoré v plnej miere využívali výhody technológie RK, a taktiež plné využitie možností tepelného spracovania (TS) na úpravu štruktúry odliatku sa prejavila

výrazným prínosom k úžitkovým vlastnostiam odliatku. Tým, že boli odstránené hranice zŕn, bolo možné úplne vylúčiť zo zliatiny tzv. spevňovače hraníc zŕn - B, C, Zr, Hf. Na zlepšenie mechanických vlastností, najmä odolnosti proti tečeniu, boli monokryštalové (MK) NiŽPZ legované väčším podielom spevňujúcich prvkov, ako W, Ta, Mo. Hlavnými legujúcimi prvkami MKŽPZ sa tak stali Cr, Co, Mo, W, Al, Ti, Ta a niekedy i Nb a V. Takáto NiŽPZ obsahuje vysoký podiel kuboidných precipitátov γ' tvorených usporiadanou fázou základného zloženia Ni₃Al. Prvky Ti, Ta, Nb a V spevňujú precipitáty γ' nahrádzaním časti atómov Al. Al taktiež vytvára na povrchu stabilnú vrstvu Al₂O₃ zabraňujúcu ďalšej oxidácii. Výsledkom bolo zvýšenie žiarupevnosti vyjadrené v ekvivalentnom náraste teploty o 58°C [9]. Ďalšie zlepšenie mechanických vlastností sa dosiahlo zvýšením stability štruktúry. Legujúce prvky ako W, Mo a Ta znižujú sklon k hrubnutiu častíc γ' v dôsledku znižovania rýchlosti difúzie. Ďalší vývoj MKNiŽPZ ovplyvnilo zistenie, že významné zvýšenie žiarupevnosti možno dosiahnuť pridaním Re namiesto časti podielu Mo alebo W [10]. Takáto NiŽPZ s obsahom Re do 3% sú tzv. MKNiŽPZ druhej generácie na rozdiel od prechádzajúcich – prvej generácie. Výsledkom bolo zníženie náchylnosti γ' k hrubnutiu a zväčšenie mriežkovej nezhody γ - γ' . Atómy Re vytvárajú v matici γ klastre, ktorých príspevok k spevneniu tuhého roztoku je väčší než konvenčné roztokové spevnenie [11, 12]. Pridanie 3% Re sa prejavilo zvýšením teploty pre dané zaťaženie o 30°C [13]. Re však zvyšuje náchylnosť ŽPZ k tvorbe TCP fáz, čo sa prejavuje i v zliatinách bohatých na W a Mo. Výskyt týchto nežiadúcich fáz zhoršuje vlastnosti, ako už bolo skôr uvedené. Z toho dôvodu obohacovanie Re musí prebiehať súčasne so znižovaním iných tzv. γ vytvárajúcich prvkov (Cr, Co, Mo, W) aby nedošlo k ich presýteniu v tuhom roztoku, čo vedie k precipitácii Re obohatených TCP fáz. Zvyšovanie podielu tzv. γ' vytvárajúcich prvkov (Al, Ti, Ta, Nb) zvyšuje podiel γ' až do 70%, čo však opäť zvyšuje náchylnosť ŽPZ k precipitácii TCP fáz v dôsledku vysokej koncentrácie prvkov vytvárajúcich TCP. Výsledkom je „lavírovanie“ so zložením ŽPZ tak, aby napriek zvyšovaniu obsahu vyššie uvedených legúr nedochádzalo k vylučovaniu TCP.

Použitie vyššieho obsahu Re však viedlo k zvýšeniu hustoty zliatiny. Napriek tomu posledný vývoj NiŽPZ sa uberať cestou ďalšieho zvyšovania obsahu Re až do 6% - tzv. MKŽPZ tretej generácie. V tabuľke 1 je uvedený prehľad chemického zloženia reprezentatívnych monokryštalových NiŽPZ [14].

CHEMICKÉ ZLOŽENIE MONOKRYŠTÁLOVÝCH ŽIARUPEVNÝCH ZLIATIN V hm.% [14]

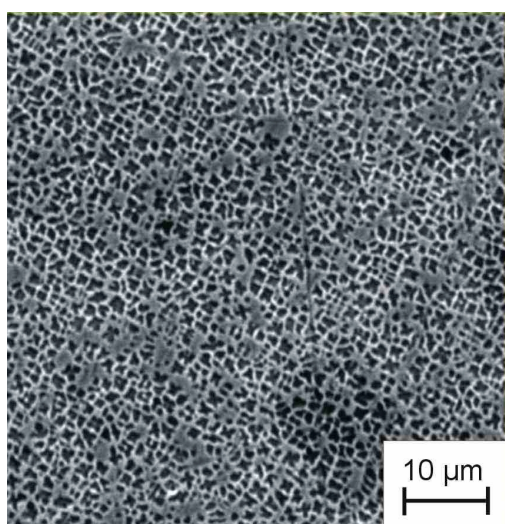
Tabuľka 1

	Ni	Co	Cr	Mo	Re	W	Al	Ti	Ta	Iné
CMSX-3	Zv.	5	8	0,6	-	8	5,6	1	6	0,1Hf
PWA 1480	Zv.	5	10	-	-	4	5	1,5	12	
René N4	Zv.	7,5	9,75	1,5	-	6	4,2	3,5	4,8	0,15Hf 0,5Nb 0,004B 0,05C
CMSX-4	Zv.	9	6,5	0,6	3	6	5,6	1	6,5	0,1Hf
PWA 1484	Zv.	10	5	2	3	6	5,6	-	9	0,1Hf
René N5	Zv.	8	7	2	3	5	6,2	-	7	0,2Hf
René N6	Zv.	12,5	4,2	1,4	5,4	6	5,75	-	7,2	0,15Hf 0,05C 0,004B 0,01Y
CMSX-10	Zv.	3	2	0,4	6	5	5,7	0,2	8	0,03Hf 0,1Nb

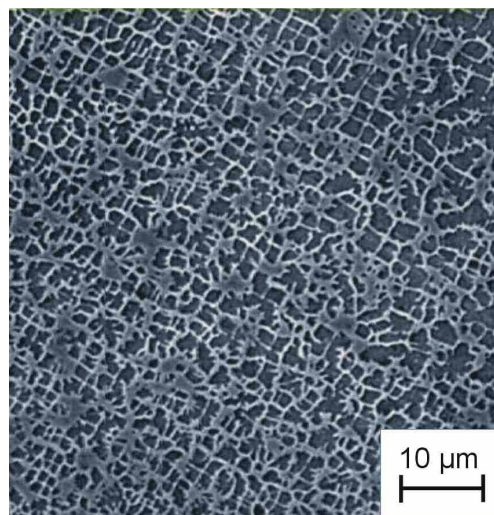
Analyza štruktúry MK odliatku zo ŽPZ CMSX-3

Z monokryštálovej NiŽPZ CMSX-3 boli pripravené procesom RK monokryštálové tyčky. Parametre použitého procesu RK, zloženie ŽPZ a obrázok štruktúry priečného rezu odliatku sú podrobne uvedené v predchádzajúcom článku v čísle 1/2002. Pre exaktný popis mikroštruktúry boli použité metódy kvantitatívnej analýzy. Objemový podiel štruktúrnych zložiek bol meraný bodovou metódou, merný povrch mikročastíc lineárnou metódou. Chyba merania bola počítaná so spoľahlivosťou 90%. Tieto merania boli robené manuálne. Stredný rozmer častice, stanovený ako minimálny Feretov priemer jej rezu a tvar častice stanovený ako tvar jej rezu, boli merané na obrazovom analyzátore MINI BVS. Tvar častice bol kvantitatívne vyjadrený tzv. faktorom tvaru – pomerom plochy častice k druhej mocnine jej obvodu, pričom tento pomer bol normovaný tak, aby pre kruh bol rovný 100 (napr. pre štvorec je rovný 89).

Štruktúra MK odliatku po aplikácii procesu RK vykazuje vysokú heterogenitu štruktúry. Tá je tvorená okrem stĺpcovitých dendritov eutektickými útvarmi γ/γ' . Tie sa vytvorili v procese tuhnutia v medzidendritických priestoroch v dôsledku rozdielnych rozdeľovacích koeficientov jednotlivých prvkov. Objemový podiel eutektika bol $(5\pm 1,2)\%$, merný povrch eutektických útvarov $11\text{mm}^{-1} \pm 10\%$. Nehomogenita štruktúry sa prejavila i rozdielnym objemovým podielom, veľkosťou i tvarom precipitátov γ' v dendritickej bunke a v medzidendritickom priestore. Tento rozdiel v štruktúre je zrejмый už z kvalitatívneho porovnania mikroštruktúry týchto oblastí – mikroštruktúra zobrazená rastrovacou elektrónovou mikroskopiou (REM) v osi dendritu je na obr. 1, v medzidendritickom priestore na obr. 2, čo potvrdzujú i nasledovné kvantitatívne parametre štruktúry. Objemový podiel precipitátov γ' v dendritickej bunke je $(42,7\pm 2,8)\%$, stredný priemer častíc $0,85\mu\text{m}$. Tvar častíc je pomerne rôznych, faktor tvaru sa pohybuje v rozmedzí 35 až 95 s nevýrazným maximom okolo 70. Merný povrch častíc s horeuvedenými parametrami bol $2160\text{mm}^{-1} \pm 10\%$. Objemový podiel precipitátov γ' v medzidendritickom priestore je $(46,5\pm 2,9)\%$, stredný priemer častíc $1,1\mu\text{m}$. Tvar častíc je pomerne rôznych, faktor tvaru sa pohybuje v rozmedzí 20 až 90 s dvoma maximami okolo hodnôt 50 a 80. Merný povrch častíc s horeuvedenými parametrami bol $1780\text{mm}^{-1} \pm 10\%$.



Obr. 1 Mikroštruktúra MKNiŽPZ CMSX-3 v stave po v stave po odliatí v osi dendritu, REM



Obr. 2 Mikroštruktúra MKNiŽPZ CMSX-3 odliatí v medzidendritickom priestore, REM

Záver

Niklové žiarupevné zliatiny sú komplexne legovanými zliatinami. Táto komplexnosť legovania je charakteristická aj pre monokryštalové zliatiny. Štruktúra monokryštalových odliatkov je dôsledkom parametrov a podmienok kryštalizačného procesu. Výrazná dendritická štruktúra a prítomnosť eutektických útvarov, ale i výrazné rozdiely vo všetkých kvantitatívnych parametroch štruktúry typu tuhý roztok γ - spevňujúce precipitáty γ' svedčia o heterogenite takejto sústavy. Napriek tomu takáto štruktúra zodpovedá štandardu dosahovanému pri použití technologického procesu riadenej kryštalizácie. Vhodným tepelným spracovaním odliatku je možné výraznou mierou znížiť heterogenitu dendritickej segregácie, rozpustiť nežiaduce štruktúrne zložky – eutektikum γ/γ' a dosiahnuť vhodný objemový podiel, tvar, veľkosť a rozloženie spevňujúcich precipitátov γ' v matici. Pre posúdenie efektu tepelného spracovania na mikroštruktúrne charakteristiky zliatiny sú veľmi potrebné práve namerané kvantitatívne parametre štruktúry.

Literatúra:

- [1] SIMS, C.T., HAGEL, W.C. *The Superalloys*. New York: John Wiley and Sons, 1972.
- [2] BOWMAN, R. Superalloys: A primer and history. In *9th International Symposium on Superalloys*. Chamion: TMS, 2000.
- [3] TAYLOR, A., FLOYD, R., W. In *Journal of the Institute of Metals*, 81, 1952-53, s. 451.
- [4] BHADRESHIA, H.K.D.H. *Metals and alloys*. University of Cambridge Course, 2001.
- [5] SIMS, C.T., STOLOFF, N.J., HAGEL, W.C. *Superalloys II*. New York: John Wiley and Sons, 1987.
- [6] NATHAL, M.V., MAIER, R.D., EBERT, L.J. The influence of Co on the tensile and stress rupture properties of the Ni-based superalloy. In *Metallurgical Transaction 13A*, 1982, s. 1775.
- [7] DUHL, D.N., SULLIVAN, C.P. Alloy phase stability requirements in single crystal superalloys. In *Journal of Metals*, 23, 1971, s. 38.
- [8] HARRIS, K., ERICKSON, G.L., SCHWER, R.E. Mar M 247 derivations. In *Superalloys 1984*. Warrendale: TMS 1984, s. 221.
- [9] STRANGMAN, T.E., HOPPIN III, G.S., PHIPS, C.M., HARRIS, K., SCHVER, R., E. Development of exothermically cast single crystal Mar- M 247 and derivative alloys. In *Tien J., K. et al., Superalloys 1980*. Metals Park: ASM, 1980, s. 255.
- [10] CARON, P., KHAN, T. Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade application. In *Aero Science Technology*, 1999, 3, s. 513.
- [11] BLAVETTE, D., CARON, P., KHAN, T. An atom probe investigation of the role of Re additions in improving creep resistance of Ni-base superalloy. In *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1986, 20, s. 1395.
- [12] LAVETTE, D., CARON, P., KHAN, T. An atom probe study of some fine scale microstructural features in Ni-based single crystal superalloys. In *Reichman, S. et al.: Superalloy 1988*. Warrendale: The Metallurgical Society, 1988, s. 305.
- [13] ERICSON, G., L. A new 3-rd generation single crystal casting superalloy. In *Journal of Metals*, 1995, 47, 4, s. 36.
- [14] FUCHS, G.E., BOUTWELL, B.A. Calculating solidification and transformation in as-cast CMSX-10. In *Journal of Metals*, 2002, 54, 1, s. 45.