

NIKLOVÉ ŽIARUPEVNÉ ZLIATINY: TEPELNÉ SPRACOVANIE MONOKRYŠTÁLOVÉHO ODLIATKU ZO ŽIARUPEVNEJ ZLIATINY CMSX-3

Ni - BASE SUPERALLOYS: HEAT TREATMENT 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 is heterogeneous. It is possible to decrease heterogeneity by heat treatment. In the paper the results of heat treatment of Ni based superalloy CMSX-3 single crystal cast is described.

Štruktúra monokryštálového odliatku z niklovej žiarupevnej zliatiny pripraveného procesom riadenej kryštalizácie je výrazne heterogénna, čo možno odstrániť následným tepelným spracovaním. V príspevku sú uvedené výsledky tepelného spracovania monokryštálového odliatku z niklovej žiarupevnej zliatiny CMSX-3.

Key words

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

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

Úvod

Štruktúra odlievajúcich niklových žiarupevných zliatin (NiŽPZ) je charakteristická výraznou chemickou heterogenitou s typickou 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 (pri monokryštálových odliatkoch iba v medzidendritických priestoroch). Tepelným spracovaním je možno homogenizovať štruktúru - rozpustiť eutektikum, odstrániť dendritickú segregáciu, ale tiež ovplyvniť precipitáciu častíc γ' , a tak dosiahnuť ich požadované množstvo, veľkosť i tvar.

Tepelné spracovanie niklovej žiarupevnej zliatiny

Cieľom tepelného spracovania (TS) je:

1. Odstrániť dendritickú segregáciu, rozpustiť eutektické útvary γ/γ' prípadne i karbidy - homogenizovať štruktúru
2. Rozpustením precipitátov γ' v tuhom roztoku a jeho následným riadeným rozpadom dosiahnuť maximálny efekt precipitačného spevnenia

To je možno realizovať tepelným spracovaním pozostávajúcim z dvoch na seba nadväzujúcich procesov: rozpúšťacieho žihania a precipitačného vytvrdzovania.

Rozpúšťacie žihanie

Hlavným cieľom rozpúšťacieho žihania je:

- a) homogenizácia štruktúry – odstránenie dendritickej segregácie a rozpustenie eutektických útvarov γ/γ' ,
- b) rozpustenie precipitácieschopných fáz, najmä γ' , ale tiež karbidov,
- c) rýchlym ochladením získať presýtený tuhý roztok γ , prípadne riadením ochladzovaním kontrolovať rozpad tuhého roztoku a precipitácie γ' .

Žihanie spočíva v ohreve do oblasti homogénneho tuhého roztoku γ , v dostatočnej výdrži na tejto teplote a následnom ochladiení. Nutné je, aby teplotný interval medzi teplotou náhleho natavenia (teplota nižšia maximálne rovná teplote solidu) a solvusom γ' bol dostatočne veľký. Veľkosť tohoto tzv. rozpúšťacieho okna sa ovplyvňuje zložením zliatiny, prípadne čiastočným odstránením segregácie legujúcich prvkov prehomogenizáciou. Zvyšovanie obsahu legúr zapríčiňuje zvýšenie obsahu precipitátov v matrici, ale tiež sa zvýši i teplota solvu, ako to dokumentuje obr.1 [1]. Z toho vyplýva veľká dôležitosť voľby teploty. Pri teplotách nad 1150°C dôjde i k rozpusteniu prípadných karbidov, ktorých rozpúšťacie teploty sú 1100 až 1150°C podľa použitých legujúcich prvkov. Vyššie teploty nad solvusom γ' urýchľujú homogenizáciu, avšak pri dosiahnutí teploty natavenia sa zvyšuje pórovitosť v dôsledku zmrštenia natavených oblastí po tuhnutí.

Dostatočne dlhá výdrž (zvyčajne 1 až 4 hodiny) na tejto teplote zabezpečí okrem odstránenia heterogenity i morfológickú a tvarovú rovnorodosť precipitátov γ' v matrici γ .

Ďalším dôležitým faktorom rozpúšťacieho žihania je rýchlosť ochladzovania zo žihacej teploty. Precipitácia γ' sa uskutočňuje už počas ochladzovania z rozpúšťacej teploty, čomu nie je možné zabrániť ani veľmi vysokými rýchlosťami ochladzovania rovnajúcimi sa niekoľko 100 K/s [2]. S vyššou rýchlosťou ochladzovania sa znižuje rozmer častíc a mení sa i ich tvar, na ten však výrazne spolupôsobí veľkosť mriežkovej nezhody (viď. predchádzajúci článok v č. 2/2002).

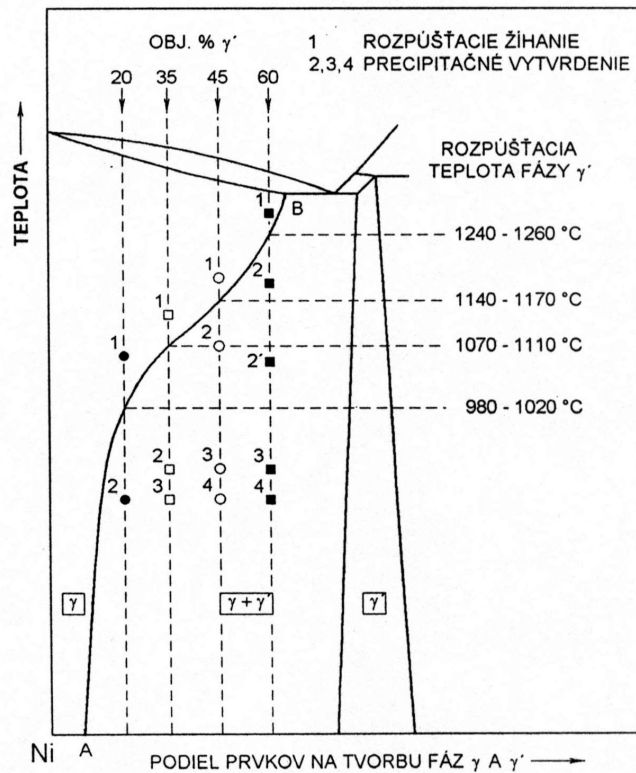
Precipitačné vytvrdzovanie

Cieľom precipitačného vytvrdzovania je riadené vylučovanie precipitátov γ' z presýteného tuhého roztoku, prípadne tiež úprava vzniknutej štruktúrnej stavby zliatiny ak k čiastočnému vylučovaniu častíc γ' došlo už pri ochladzovaní z teploty rozpúšťacieho žihania. Precipitačné vytvrdzovanie sa uskutočňuje následným ohrevom žihanej zliatiny v dvojfázovej oblasti $\gamma+\gamma'$ pod solvus γ' fázy, realizuje sa za dlhší čas, niekedy až 48 hod. Pri vyšších teplotách nukleuje relatívne málo zárodkov γ' , ktorých rast prebieha rýchlo, kým nižšie teploty vedú k precipitácii viacej častíc γ' , ktoré rastú pomalšie.

Procesom precipitačného vytvrdzovania sa mení veľkosť, morfológia, distribúcia a objemový podiel γ' častíc. Parametre tohto spracovania (výška teploty, výdrž na teplote, ochladzovacia rýchlosť, charakter presýtenia tuhého roztoku) majú zabezpečiť optimálnu štruktúru NiŽPZ.

Princíp úplného tepelného spracovania je uvedený obr.1. Podľa objemového podielu γ' v NiŽPZ sa volí spôsob precipitačného vytvrdzovania – od jednostupňového až po 4-stupňové pre zliatiny s vyšším objemom γ' .

Pri zliatinách s objemom γ' okolo 30% je obvyklé dvojstupňové spracovanie. Prvý stupeň slúži jednak k vylučovaniu fázy γ' , tak aj k vzniku jemnej globulárnej štruktúry karbidov. V druhom stupni je dokončená homogénne precipitácia γ' , a tak sa dosiahne požadovaných vlastností žiarupevnej zliatiny. Teplota prvého stupňa sa pohybuje medzi 900 - 1000°C, druhého stupňa medzi 700 - 850°C.



Obr. 1 Schematický rovnovážny fázový diagram na ilustráciu tepelného spracovania NiŽPZ [1]

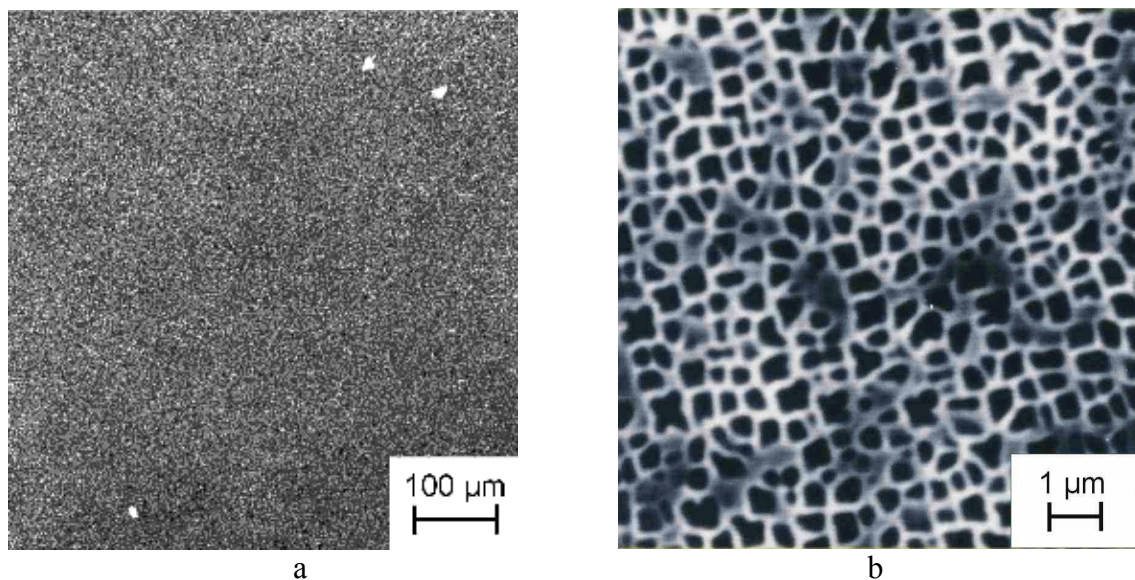
Pre zliatiny s objemom γ' okolo 40% sa doporučuje trojstupňové spracovanie. Teplota jednotlivých stupňov žihania sa znižuje. Pri prvom stupni sa pohybuje okolo 1080°C, druhý a tretí stupeň sú adekvátne druhému a tretiemu stupňu pri dvojstupňovom spracovaní. Prvý stupeň sa zaraďuje kvôli riadeniu precipitácie karbidov. Súčasne pri ňom začína precipitácia γ' . Pri druhom stupni sa dokončí precipitácia karbidov a vylúči sa väčšie množstvo γ' . Pri treťom stupni sa vylúči konečné množstvo γ' vo forme jemných častíc medzi skôr vzniknutými precipitátmi. Toto dodatočné vylúčenie γ' znižuje presýtenie tuhého roztoku pri prevádzkových podmienkach a vedie k väčšej štruktúrnej stabilite zliatiny pri prevádzke. Výsledkom správneho tepelného spracovania odliatkov z NiŽPZ je homogénna štruktúra tuhého roztoku γ , v ktorej sú vyprecipitované častice γ' v požadovanom množstve, veľkosti a tvare.

Tepelné spracovanie monokryštálového odliatku z NiŽPZ CMSX-3

Bolo realizované TS monokryštálového (MK) odliatku z Ni ŽPZ CMSX-3 pri rozličných technologických parametroch za účelom nájdenia optimálnych parametrov procesu. Zloženie zliatiny, technologické parametre riadenej kryštalizácie prípravy odliatku, jeho štruktúra a použité metódy kvantitatívnej analýzy štruktúry sú uvedené v predchádzajúcich článkoch (viď. články v číslach 1/2002 a 2/2002). Ako najvhodnejšie sa pre danú zliatinu ukázalo trojstupňové TS:

1. stupeň – rozpúšťacie žihanie 1310°C/6h,
2. stupeň – 1. stupeň precipitačného vytvrdzovania 1100°C/4h (resp. 1000°C/4h),
3. stupeň – 2. stupeň precipitačného vytvrdzovania 870°C/18h.

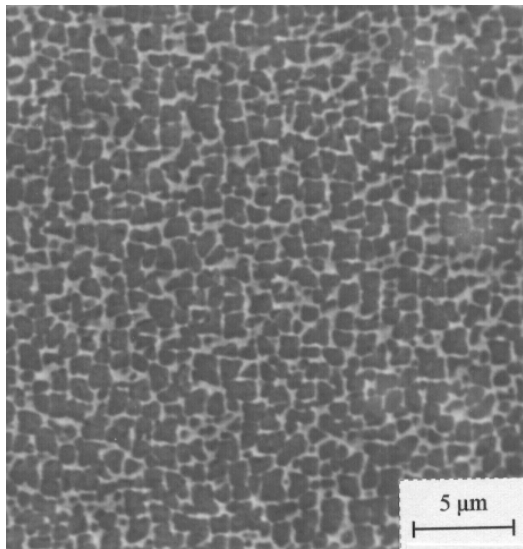
Po rozpúšťacom žihaní došlo k odstráneniu dendritickej segregácie, výrazne sa znížilo množstvo eutektika v štruktúre. Objemový podiel eutektických útvarov je $(0,35 \pm 0,3)\%$, ich merný povrch $1,1 \text{ mm}^{-1} \pm 30\%$, čo svedčí o prítomnosti iba ojedinelých malých eutektických útvarov. Taktiež došlo k homogenizácii precipitátov γ' . Objemový podiel precipitátov γ' je $(49,6 \pm 2,9)\%$, stredný priemer častíc $0,35 \mu\text{m}$. Tvar častíc je pomerne rovnomerný, faktor tvaru sa pohybuje v rozmedzí 80 až 95 s výraznejším príklonom k hodnote 95 (kvázi globulárne častice). Merný povrch častíc s horeuvedenými parametrami bol $7140 \text{ mm}^{-1} \pm 10\%$. Mikroštruktúra MK odliatku po prvom stupni TS zobrazená optickou mikroskopiou (OM) a rastrovacou elektrónovou mikroskopiou (REM) je na obr. 2.



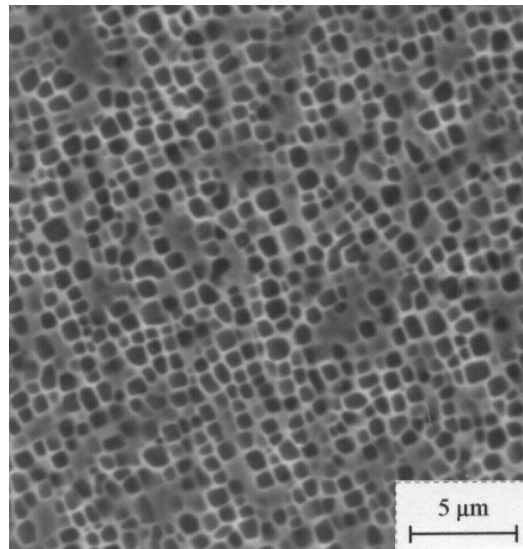
Obr. 2 Mikroštruktúra MK odliatku po prvom stupni TS 1310°C/6h, a – OM, b – REM

Po prvom stupni precipitačného vytvrdzovania pri 1000°C/4h po rozpúšťacom žihaní 1310°C/6h je objemový podiel častíc γ' v štruktúre $(51,5 \pm 2,9)\%$, stredný priemer častíc $0,45 \mu\text{m}$. Tvar častíc sa pohybuje v rozmedzí 55 až 95 s maximom okolo hodnoty 85. Merný povrch častíc s horeuvedenými parametrami bol $4250 \text{ mm}^{-1} \pm 10\%$. Mikroštruktúra MK odliatku po druhom stupni TS je na obr. 3. Po prvom stupni precipitačného vytvrdzovania pri 1100°C/4h po rozpúšťacom žihaní 1310°C/6h je objemový podiel častíc γ' v štruktúre $(53,5 \pm 2,9)\%$, stredný priemer častíc $0,55 \mu\text{m}$. Tvar častíc sa pohybuje v rozmedzí 75 až 95

s príklonom k hodnotám nad 90 (bližšie ku kváziglobulárnemu tvaru). Merný povrch častíc s horeuvedenými parametrami bol $3948 \text{ mm}^{-1} \pm 10\%$. Mikroštruktúra MK odliatku po druhom stupni TS pri 1100°C je na obr. 4.

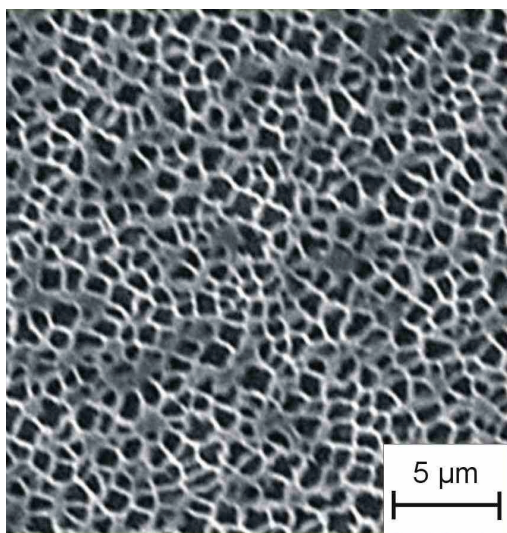


Obr. 3 Mikroštruktúra MK odliatku po druhom stupni TS $1310^\circ\text{C}/6\text{h}$, $1000^\circ\text{C}/4\text{h}$, REM

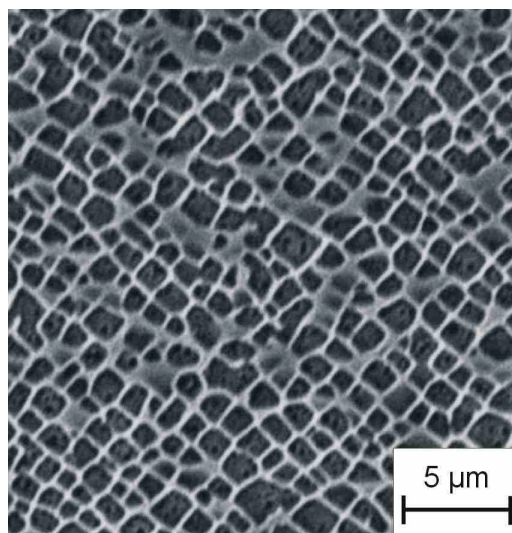


Obr. 4 Mikroštruktúra MK odliatku po druhom stupni TS $1310^\circ\text{C}/6\text{h}$, $1100^\circ\text{C}/4\text{h}$, REM

Po trojstupňovom TS ($1310^\circ\text{C}/6\text{h}$, $1000^\circ\text{C}/4\text{h}$, $870^\circ\text{C}/18\text{h}$) je objemový podiel častíc γ v štruktúre ($53,3 \pm 2,9\%$), stredný priemer častíc $0,5 \mu\text{m}$. Tvar častíc sa pohybuje v rozmedzí 50 až 95 s maximom okolo hodnoty 80. Merný povrch častíc s horeuvedenými parametrami bol $3604 \text{ mm}^{-1} \pm 10\%$. Mikroštruktúra MK odliatku po trojstupňovom TS ($1310^\circ\text{C}/6\text{h}$, $1000^\circ\text{C}/4\text{h}$, $870^\circ\text{C}/18\text{h}$) je na obr. 5.



Obr. 5 Mikroštruktúra MK odliatku po trojstupňovom TS $1310^\circ\text{C}/6\text{h}$, $1000^\circ\text{C}/4\text{h}$, $870^\circ\text{C}/18\text{h}$, REM



Obr. 6 Mikroštruktúra MK odliatku po trojstupňovom TS $1310^\circ\text{C}/6\text{h}$, $1100^\circ\text{C}/4\text{h}$, $870^\circ\text{C}/18\text{h}$, REM

Po trojstupňovom TS (1310°C/6h, 1100°C/4h, 870°C/18h) je objemový podiel častíc γ' v štruktúre (55,4±2,9)%, stredný priemer častíc 0,7 μ m. Tvar častíc sa pohybuje v rozmedzí 65 až 95 s výrazným maximom okolo hodnoty 90 (kvázikuboidálne častice). Merný povrch častíc s horeuvedenými parametrami bol 2856 mm⁻¹ ±10%. Mikroštruktúra MK odliatku po trojstupňovom TS (1310°C/6h, 1100°C/4h, 870°C/18h) je na obr. 6.

Záver

Z uvedených výsledkov vyplýva, že štruktúru monokryštálového odliatku, ktorý bol pripravený za daných technologických podmienok riadenej kryštalizácie z NiŽPZ CMSX-3 možno TS výrazne ovplyvniť, pričom vhodnou voľbou parametrov TS možno dosiahnuť požadovanú štruktúru – množstvo, veľkosť, tvar a rozloženie častíc γ' . Objemový podiel, veľkosť, tvar a rozloženie γ' výrazne ovplyvňuje mechanické vlastnosti NiŽPZ pri vysokých teplotách, pričom dôležitú pri formovaní štruktúry v priebehu precipitačného vytvrdzovania zohráva veľkosť mriežkovej nezhody medzi γ a γ' , ktorou vyvolané elastické koherenčné napätie je považované za hybnú silu tohoto procesu. Malý rozdiel mriežkových parametrov (do 1%) a chemická kompatibilita spôsobujú homogénne vylučovanie precipitátov v matici a ich dlhodobú stabilitu [3]. Naproti tomu veľký záporný koeficient mriežkovej nezhody spomaľuje morfológické zmeny γ' a dlhodobé žihanie môže spôsobiť až stratu koherencie medzi mriežkami γ a γ' . Z toho dôvodu je v ďalšom potrebné sledovanie mriežkovej nezhody ako po odliatí, tak i v procese tepelného spracovania.

Literatúra:

- [1] PODHORNÁ, B., KUDRMAN, J., HRBÁČEK, K. Problematika optimalizace vlastností niklových žiarupevných slitin tepelným spracovaním. In *18. dny tepelného spracování s mezinárodní účastí*. Brno: Asociace pro tepelné zpracování kovů, 2000, s. 341.
- [2] HAZOTTE, A., SIMON, A. Analysis of the structural changes during aging of single crystal Ni-based superalloy. In *Symposium on Advanced Materials and Processing Technology for Structure Application*. Paris: Université de Metz, 1987.
- [3] BOWMAN, R. *Superalloys: A primer and history. 9th International Symposium on Superalloys*. Chamion: TMS, 2000.