

**NIKLOVÉ ŽIARUPEVNÉ ZLIATINY:
MRIEŽKOVÁ NEZHODA V MONOKRYŠTÁLOVOM ODLIATKU
ZO ŽIARUPEVNEJ ZLIATINY CMSX-3**

**Ni - BASE SUPERALLOYS:
LATTICE MISFIT IN SUPERALLOY CMSX-3
SINGLE CRYSTAL CAST**

Maroš MARTINKOVIČ - Ľubomír ČAPLOVIČ

*Autori: Doc. Ing. Maroš Martinkovič, PhD., Doc. Ing. Ľubomír Čaplovič, PhD.
Pracovisko: Katedra materiálového inžinierstva, Materiálovotechnologická fakulta STU
Adresa: J. Bottu 24, 917 24 Trnava, Slovensko
Tel.: 00421 33 5521 119, Fax: 00421 33 5521 119
E-mail: martinko@mtf.stuba.sk, caplovic@mtf.stuba.sk*

Abstract

The value of γ / γ' lattice misfit activates elastic coherence stress, which is motive force of γ' particle structural modification and predestines system stability. In the paper the measurement and results of lattice misfit of Ni based superalloy CMSX-3 single crystal cast as cast state and after heat treatment is described.

Veľkosť mriežkovej nezhody medzi γ a γ' vyvoláva elastické koherenčné napätie, ktoré je hybnou silou morfológických zmien γ' a predurčuje stabilitu sústavy. V príspevku je uvedený spôsob a výsledky merania mriežkovej nezhody monokryštálového odliatku z niklovej žiarupevnej zliatiny CMSX-3 ako po odliatí, tak i po tepelnom spracovaní.

Key words

superalloys, nickel alloys, single-crystal castings, discord grating, diffraction RTG, CMSX-3

zliatiny žiarupevné, zliatiny niklové, odliatky monokryštálové, nezhoda mriežková, difrakcia RTG, CMSX-3

Úvod

Mikroštruktúra materiálu podmieňuje jeho výsledné vlastnosti. Každá zmena štruktúry sa prejaví zmenou vlastností – v negatívnom prípade ich zhoršením. Z toho dôvodu je potrebné, aby v priebehu exploatácie nedochádzalo k výraznejšej zmene štruktúry – štruktúra bola dostatočne stabilná, čo platí v plnom dôsledku i pre žiarupevné zliatiny (ŽPZ).

Na príkladoch mikroštruktúry monokryštálových (MK) odliatkov z niklovej žiarupeznej zliatiny (NiŽPZ) CMSX-3 po rozličnom stupni tepelného spracovania (TS) (viď. predchádzajúci článok v č. 1/2003) vidieť výraznú zmenu tvaru i veľkosti častíc, pričom hybnou silou zmeny tvaru častíc je vlastnosť rozhrania γ - γ' . Kubická mriežka precipitátov γ' je koherentná s kubickou mriežkou tuhého roztoku γ , pričom existujúci rozdiel v mriežkových parametroch vyjadruje tzv. mriežková nezhoda. Mriežková nezhoda δ je definovaná vzťahom

$$\delta = 2.(a\gamma' - a\gamma) / (a\gamma' + a\gamma), \quad (1)$$

kde $a\gamma'$ je mriežkový parameter fázy γ'

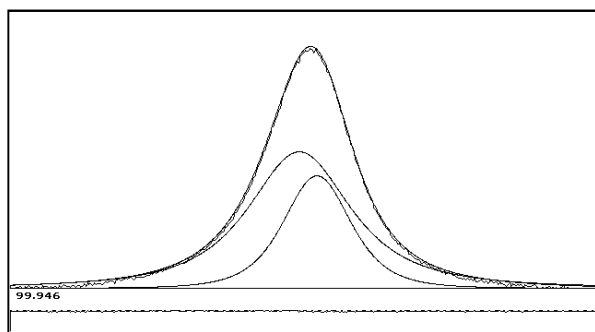
$a\gamma$ je mriežkový parameter fázy γ

a zvyčajne sa vyjadruje v percentách.

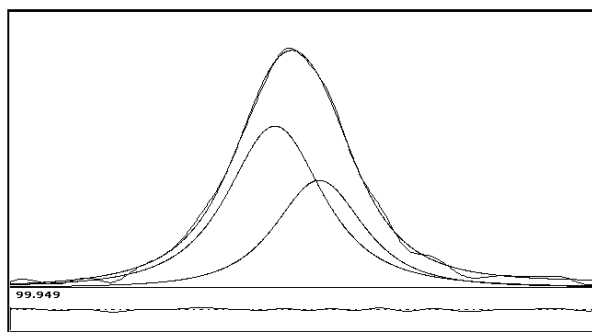
Mriežková nezhoda γ/γ' je dôležitým štruktúrnym parametrom, ktorého hodnoty namerané v nedeformovanom stave sú vo vzťahu k účinnosti precipitačného spevnenia a predurčujú štruktúrnú stabilitu sústavy pri prevádzkových podmienkach [1]. Publikované hodnoty δ merané na nedeformovaných NiŽPZ sa pohybujú približne v rozmedzí intervalu (+0,1%; -0,8%), pričom v prípade prítomnosti dendritickej štruktúry hodnoty závisia od miesta merania [2, 3, 4]. Rozdielne hodnoty sa taktiež dosahujú pri rôznych metódach merania na tej istej vzorke, resp. z reflexií rovín s rozličnými Millerovými indexmi [5]. Obecne nie je udávaná presná hodnota, akú by mala mať mriežková nezhoda, hoci napr. pri numerickej simulácii bola pre zliatinu TMS-77 ako najlepšia určená hodnota -0,2% [6]. Preferuje sa záporná hodnota mriežkovej nezhody, pričom v prípade jej príliš veľkej hodnoty dochádza k strate koherencie mriežok, preto jej hodnota sa má pohybovať v rozmedzí 0 až 1% [7]. Ustálenie jej veľkosti v priebehu procesu tepelného spracovania na určitej hodnote dáva predpoklady vyhovujúcej stability sústavy. Najčastejšími spôsobmi merania mriežkovej nezhody je röntgenová, neutrónová a elektrónová difrakcia.

Meranie mriežkovej nezhody

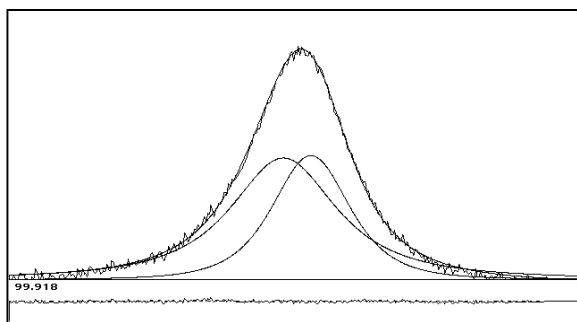
Meranie mriežkovej nezhody na MK odliatku z NiŽPZ CMSX-3 bolo vykonané na vzorkách v stave po odliatí a po rôznych stupňoch TS. Meranie bolo vykonané na rtg. difraktometri PHILIPS PW 1710. Bolo použité žiarenie $\text{CoK}\alpha$ so sekundárnym monochromátorom. Parametre snímania boli nasledovné: $U=40$ kV, $I=30$ mA, výstupná clona 1 mm, vstupná clona 0,25 mm, krokový režim $0,02^\circ 2\Theta$, čas načítania impulzov 20 s/krok. Na hodnotenie mriežkovej nezhody sa vybrala reflexia (2 0 0), ktorá vo všetkých hodnotených vzorkách dosahovala najvyššie intenzity. Rtg. difrakčné reflexie koherentných izomorfných fáz γ a γ' s blízkymi hodnotami mriežkového parametra sa prekrývajú. Separácia reflexie je založená na poznatku, že difrakčná reflexia usporiadanej intermetallickej fázy je ostrejšia v porovnaní s reflexiou neusporiadaného tuhého roztoku, čím možno rozlíšiť separované reflexie prislúchajúce jednotlivým fázam [8]. Na vyhodnotenie nameraných reflexií bol použitý programový balík ZDS, pre matematický popis profilu reflexie bola použitá funkcia Pearson VII, ktorá je pre uvedené použitie (zmena profilu z dôvodu prekrývania reflexií) najvhodnejšia [9]. Z takto zistených polôh reflexií boli určené mriežkové parametre fáz a z nich veľkosti mriežkovej nezhody. Pre ilustráciu sú uvedené namerané reflexie so separáciou na reflexie prítomných fáz γ a γ' na obr. 1, 2, 3 a 4. Výsledky merania sú uvedené v tabuľke 1.



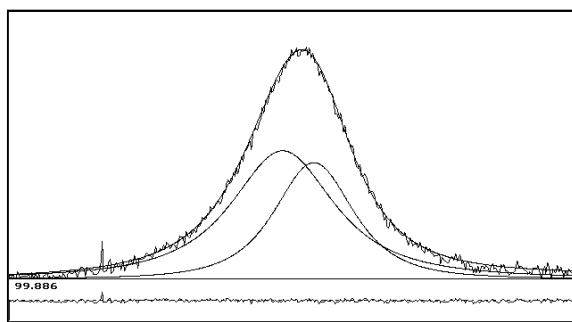
Obr. 1 Reflexia (2 0 0) MK odliatku z CMSX-3 po odliatí a jej rozseparovanie na reflexie fáz γ a γ'



Obr. 2 Reflexia (2 0 0) MK odliatku z CMSX-3 po TS 1310°C/6h a jej rozseparovanie na reflexie fáz γ a γ'



Obr. 3 Reflexia (2 0 0) MK odliatku z CMSX-3 po TS 1310°C/6h, 1100°C/4h a jej rozseparovanie na reflexie fáz γ a γ'



Obr. 4 Reflexia (2 0 0) MK odliatku z CMSX-3 po TS 1310°C/6h, 1100°C/4h, 870°C/18h a jej rozseparovanie na reflexie fáz γ a γ'

MRIEŽKOVÉ PARAMETRE FÁZ γ A γ' A VEĽKOSŤ MRIEŽKOVEJ NEZHODY MK ODLIATKU Z NIŽPZ CMSX-3 V STAVE PO ODLIATÍ A S RÔZNYM STUPŇOM TS

Tabuľka 1

Vzorka	Liaty stav	TS	TS	TS	TS	TS
		1310°C/6h	1310°C/6h 1100°C/4h	1310°C/6h 1100°C/4h 870°C/18h	1310°C/6h 1000°C/4h	1310°C/6h 1000°C/4h 870°C/18h
$a\gamma$ [nm]	0,3608	0,3625	0,3612	0,3612	0,3625	0,3614
$a\gamma'$ [nm]	0,3596	0,3594	0,3593	0,3591	0,3592	0,3588
δ [%]	-0,33	-0,85	-0,53	-0,58	-0,91	-0,72

Namerané hodnoty mriežkových parametrov sú však zaťažené systematickou chybou merania, nakoľko nebolo robené upresnenie ich hodnôt a stanovená presnosť merania, preto ich absolútne hodnoty treba brať s určitou rezervou. Kvalitatívny priebeh zmeny tejto veličiny by však napriek tomu mal byť správny, čo sa týka i vypočítaných hodnôt mriežkovej nezhody. Možno tiež predpokladať, že v stave po odliatí v dôsledku dendritickej segregácie sa

bude meniť mriežková nezhoda v závislosti od miesta merania (dendritická bunka, medzidendritický priestor), čo potvrdzujú i publikované výsledky meraní napr. v [3], kedy boli zaznamenané pomerne veľké rozdiely hodnoty δ v závislosti od miesta merania ($\delta = -0,5$ % v osi dendritu, $\delta = +0,1$ % v medzidendritickom priestore). Pri našom meraní však bola ožarovaná pomerne veľká plocha, takže výsledok merania vzorky v stave po odliatí predstavuje určitú strednú hodnotu mriežkového parametra predovšetkým tuhého roztoku, nakoľko z publikovaných údajov vidieť [2, 3], že zmena mriežkového parametra γ' je menšia.

Diskusia výsledkov a záver

Z porovnania zmien nameraných hodnôt mriežkových parametrov vidieť (Tab.1), že po prvom stupni TS (rozpúšťacom žíhaní) je zmena hodnoty $a\gamma'$ malá (mierny pokles), avšak zmena hodnoty $a\gamma$ je väčšia, čo jednoznačne súvisí s homogenizáciou matrice. Druhý stupeň TS (prvý stupeň precipitačného vytvrdzovania) pri 1100°C spôsobil zníženie hodnoty $a\gamma$, hodnota $a\gamma'$ opäť mierne poklesla. Záverečná etapa TS (druhý stupeň precipitačného vytvrdzovania) nepreukázal zmeny $a\gamma$, hodnota $a\gamma'$ opäť mierne klesla. Výsledkom toho je, že mriežková nezhoda po väčších zmenách v dôsledku prvých dvoch stupňov TS sa ustálila. Inak je to pri režime TS s druhým stupňom (prvým stupňom precipitačného vytvrdzovania) pri 1000°C. To nespôsobilo výraznejšiu zmenu hodnoty $a\gamma$, čím nedošlo k zníženiu hodnoty δ . Záverečná etapa TS (druhý stupeň precipitačného vytvrdzovania) túto hodnotu o niečo znížila. Z uvedeného vidieť, že vhodným TS (v tomto prípade s druhým stupňom pri 1100°C) sa dá pri NiŽPZ CMSX-3 dosiahnuť taký stav sústavy, od ktorého možno očakávať i z titulu stability sústavy vlastnosti na požadovanej úrovni.

Uvedené výsledky (pozri tiež prechádzajúce články v č. 1/2002, 2/2002 a 1/2003) naznačujú, že výrazný kvalitatívny posun vlastností NiŽPZ CMSX-3 zmenou parametrov procesu RK, respektíve optimalizáciou TS zrejme už nie je možný. Preto je vhodné obrátiť záujem na niektoré iné perspektívne technológie a materiály, ako napríklad príprava zloženého materiálu s maticou s NiŽPZ spevnenou kontinuálnym volfrámovým vláknom.

Literatúra:

- [1] CARTER, P., COX, D., C., GANDIN, C., A., REED, R., C. Process modelling of grain selection during the solidification of single crystal superalloy casting. In *Materials Science and Engineering*, 2000, A 280, s. 233.
- [2] BRUCKNER, U., EPISHIN, A., LINK, T., DRESSEL, K. The influence of the dendritic structure on the γ/γ' - lattice misfit in the single – crystal nickel - base superalloy CMSX-4. In *Materials Science and Engineering*, 1998, A 247, s. 23.
- [3] VOLKL, R., GLATZEL, U., FELLER-KNIEPMEIER, M. Measurement of the lattice misfit in the single crystal nickel based superalloys CMSX-4, SRR99 and SC16 by convergent beam electron diffraction. In *Acta Materialia*, 1998, 46, 12, s. 439.
- [4] SCHULTZE, C., FELLER-KNIEPMEIER, M. Phase compositions and lattice misfit in CMSX-11B partition coefficients in single crystal nickelbase superalloys. In *Scripta Materialia*, 2001, 44, s. 731.
- [5] GILLES, R., MURKHERJI, D., STRUNZ, P. *Investigation of misfit in Re-rich polycrystalline Ni-base superalloy. Experimental report.* Darmstadt: TU, 2001.
- [6] MURAKAMI, H. *Design and development of Ni-base single-crystal superalloys on atomic basis.* Tsukuba: NIMS, 2002.
- [7] BOWMAN, R. *Superalloys: A primer and history. 9th International Symposium on Superalloys.* Chamion: TMS, 2000.
- [8] STEPANOVA, N., N., AZONOVA, V., A., RODIONOV, D., P. Influence of solidification conditions on γ' - phase thermal stability in $\langle 001 \rangle$ single crystals of Ni-based superalloys. In *Scripta Materialia*, 1999, 40, s. 581.
- [9] ČAPLOVIČ, E. *Štúdium reverznej transformácie alfa-gama v martenzitických vytvrdzovateľných oceliach.* DDP. Trnava: MfF STU, 1999.