

# NIKLOVÉ ŽIARUPEVNÉ ZLIATINY: ŽIARUPEVNÉ ZLIATINY SPEVNENÉ VLÁKNAMI

## Ni - BASE SUPERALLOYS: FIBRE REINFORCED SUPERALLOY

Maroš MARTINKOVIČ

*Autori: Doc. Ing. Maroš Martinkovič, PhD.*

*Pracovisko: Katedra materiálového inžinierstva, Materiálovotechnologická fakulta STU*

*Adresa: J. Bottu 23, 917 24 Trnava, Slovensko*

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

*E-mail: [martinko@mtf.stuba.sk](mailto:martinko@mtf.stuba.sk)*

### Abstract

*Utilization of tungsten fibre reinforced superalloy composites can increased operating temperature in according with superalloy alone. In this paper are described structure of tungsten fibre reinforced superalloy CMSX-3 prepared by liquid infiltration in Ar protected atmosphere fabrication process.*

*Použitie zloženého materiálu s kovovou matricou z niklovej žiarupevnej zliatiny spevnenej kontinuálnym volfrámovým vláknom by mohlo umožniť zvýšenie teploty jeho použitia v porovnaní so samotnou zliatinou. V príspevku je popísaná štruktúra takéhoto zloženého materiálu s matricou z niklovej žiarupevnej zliatiny CMSX-3 pripravenej metódou infiltrácie kvapalnej fázy v ochrannej atmosfére Ar.*

### Key words

*superalloys, nickel alloys, harden fibre, composites, tungsten fibre*

*zliatiny žiarupevné, zliatiny niklové, vlákna spevnené, materiály zložené, vlákna volfrámové*

### Úvod

Snaha získať žiarupevný materiál s čoraz lepšími mechanickými vlastnosťami pri požadovaných teplotách stimulovalo výskum v mnohých oblastiach súvisiacich s vývojom vláknami vystužených zložených materiálov (ZM) s matricou zo žiarupevnej zliatiny (ŽPZ). Vo svete sa vykonalo množstvo výskumnej práce za účelom použitia rôznych typov vlákien, ako keramických whiskerov, kontinuálnych keramických vlákien, bórových vlákien, uhlíkových vlákien a vlákien zo žiarupevných zliatin kovov s vysokou teplotou tavenia. Dosiahnutie vysokej žiarupevnosti ZM s matricou zo žiarupevnej zliatiny bolo úspešné použitím vlákien z vysokotavitelných kovových zliatin, zatiaľ čo použitie keramických whiskerov, kontinuálnych keramických vlákien, bórových vlákien alebo uhlíkových vlákien neprineslo želaný efekt [1]. Teoretická špecifická pevnosť takéhoto ZM s kovovými

vláknami je menšia než ZM s keramickými vláknami, ale väčšia ťažnosť kovových vlákien sa prejavuje priaznivejším správaním systému matrica - vlákno pri zložitom tepelno-napät'ovom zaťažení. Žiarupevné kovové vlákno je od degradujúcich účinkov prostredia chránené žiaruvzdornou matricou. Výsledky laboratórnych skúšok vykonané na takýchto ZM vykazovali v porovnaní s najpevnejšími ŽPZ významné zvýšenie medze pevnosti pri tečení. Z tohoto dôvodu zložený materiál W vlákno - ŽPZ matrica sa javí ako veľmi nádejny pre použitie pri vysokých teplotách v rozsahu (1000°C až 1200°C).

### **Vlastnosti a použitie spevňujúcich vlákien**

Vlákná zo zliatin žiarupevných kovov, ktoré sú vhodné pre výrobu žiarupevných kovových kompozitov majú vo všeobecnosti slabú odolnosť voči korózii a vysokú hustotu. Pri použití tvárnej a voči korózii odolnej matrice sú vlákna v ZM chránené proti korózii, a aj napriek ich vysokej hustote môže byť špecifická pevnosť ZM podstatne vyššia než najpevnejších ŽPZ pri prevádzkovej teplote. Medzi takéto vlákna patria vlákna zo zliatin na báze W, Mo, Ta a Nb, pričom hlavne volfrám, kov s najvyššou pevnosťou pri zvýšených teplotách sa javí najperspektívnejšie.

Americká agentúra NASA preto v jednom zo svojich výskumných programov vyvinula celý rad žiarupevných vlákien zo zliatin na báze volfrámu, tantalu, molybdénu a niobu [2]. Z publikovaných údajov vyplýva, že najvyššie pevnosti dosahujú vlákna na báze volfrámu. Najpevnejšie vlákno má pri vysokých teplotách (1100 až 1200°C) hodnotu pevnosti až 6x vyššiu než NiŽPZ. Volfrám má ale najvyššiu hustotu, preto merná pevnosť (pevnosť vzťahnutá na hustotu vlákien) volfrámového vlákna v porovnaní s ostatnými nie je preto až tak výrazne väčšia, no i tak najpevnejšie volfrámové vlákna i z tohoto pohľadu naďalej prekonávajú ostatné.

Vzhľadom na predpokladaný spôsob využitia vlákien dôležitejším parametrom pre určovanie ich kvality je medza pevnosti pri tečení, respektívne merná medza pevnosti pri tečení (medza pevnosti pri tečení vzťahnutá na hustotu). I z tohoto porovnania ako najvhodnejšie sa javí použitie vlákien na báze volfrámu.

### **Vlastnosti a použitie matrice**

Matrica ZM určeného na vysokoteplotné použitie je vystavená vysokej teplote a koróznemu účinku prostredia, ktorý môže viesť k úplnej degradácii uvedeného materiálu. Jej úlohou je viazať vlákna do požadovaného tvaru a chrániť ich pred koróziou. O materiáli matrice všeobecne platí, že má nižší bod tavenia ako je bod tavenia vlákien, ktoré ju spevňujú. Musí mať väčšiu ťažnosť, menší modul pružnosti a väčšiu deformáciu do porušenia v porovnaní so spevňujúcim vláknom. Zabezpečuje prenos vonkajšieho zaťaženia na spevňujúcu zložku, rozloženie lokálnych napät'ových stavov, odolnosť voči abrazívnemu poškodeniu a rázom. Matrica a spevňujúce vlákna musia navzájom koexistovať bez takých vzájomných chemických reakcií, ktoré by spôsobili degradáciu vlastností vlákna alebo matrice. Žiarupevné zliatiny na báze Ni alebo Co sa vyznačujú dobrou odolnosťou voči korózii a žiaruvzdornosťou, majú dostatočnú pevnosť a vyhovujúcu ťažnosť, preto sú veľmi vhodné pre výrobu ZM. Žiaruvzdornosť sa dá tiež zabezpečiť povlakovaním. Pri použití kovových vlákien na spevňovanie kovových matric treba venovať veľkú pozornosť možnej vzájomnej reakcii spevňujúcej zložky a matrice [16]. Na modelových systémoch tvorených W vláknom a zliatinami medi sa zistili sa tri typy reakcií medzi matricou a vláknom:

1. difúzna penetrácia sprevádzaná rekryštalizáciou okrajových častí vlákna;
2. precipitácia novej fázy;

### 3. vzájomná rozpustnosť medzi maticou a vláknom.

Rekryštalizáciu vlákna po obvode spôsobuje difúzia kobaltu, hliníka alebo niklu zo zliatiny medi do W vlákna. Titán a zirkón vytvárajú nové fázy, chróm a niób vytvorili s W tuhé roztoky. Na základe týchto údajov bolo možné optimalizovať zloženie matrice zo ŽPZ tak, aby sa znížila reakcia matrice s vláknom a minimalizovala sa degradácia vlastností vlákna [4]. Takáto ŽPZ obsahuje zvýšené množstvo základného kovu spevňujúceho vlákna na zníženie difúznej penetrácie Ni do W. Pridanie Ti a Al do matrice má ten istý účinok, pretože viažu na seba Ni v intermetalidoch [3]. Typická maticová zliatina s takto optimalizovaným zložením je zliatina so zložením 56% Ni, 25% W, 15% Cr, 2% Al a 2% Ti [1] (údaje sú v hmotnostných percentách). Stohodinová medza pevnosti pri tečení pri 1100°C vláken v takejto matici v dôsledku reakcie matrice - vlákno klesla iba o 10% v porovnaní so samotným vláknom skúšaným vo vákuu.

Výsledky i z ďalších výskumov [5] ukázali, že v kompozitných materiáloch v ktorých matrice a vlákno vytvárajú tuhý roztok bez tvorby intermetalidov je možné rozpúšťanie vlákna minimalizovať legovaním matrice základným kovom vlákna až do koncentrácie rovnajúcej sa maximálnej rozpustnosti. Ak matrice a vlákno vzájomnou reakciou vytvárajú intermetalid, saturácia matrice nezabráni rozpúšťaniu vlákna.

### **Príprava ZM spevnených vláknami**

Zložené materiály možno pripraviť dvoma základnými spôsobmi. Prvý je charakteristický tým, že matrice je počas prípravy v tuhom stave, pri druhom spôsobe je v kvapalnom stave.

Výroba ZM za prítomnosti kvapalnej fázy zahŕňa odlievanie tekutej matrice využitím presného liatia, pričom matrice je infiltrovaná zväzkom alebo osnovou spevňujúcich vláken. Alternatívnym spôsobom je preťahovanie vláken cez roztavený kovový kúpeľ, kedy jednotlivé vlákna sú zmáčané kvapalným kovom, ktorý na nich vytvorí vrstvu, a tak vznikne kompozitné vlákno. Zväzok takýchto vláken je kompaktný, čím vznikne zložený materiál [6]. Pomerne jednoducho sa dá pripraviť ZM s kovovou maticou jednoduchou infiltráciou kvapalného kovu medzi spevňujúce vlákna. Problémy sa však vyskytujú pri zmáčavosti vláken roztaveným kovom. Pri úspešnom zmáčaní a vytváraní chemickej väzby treba dbať na to, aby nedošlo k výraznej degradácii vlastností vlákna rozpúšťaním, reakciou alebo rekryštalizáciou. Odlievanie pod tlakom alebo tlaková infiltrácia zahŕňa vtláčanie roztaveného kovu medzi vlákna [7]. ZM pripravené takýmto spôsobom nemajú obvyklé chyby vyskytujúce sa pri odlievaní, ako sú pórovitosť a sťažieniny. Inou možnosťou je infiltrácia roztaveného kovu osnovou vláken tlakom inertného plynu. Touto metódou je možno vytvoriť súčiastky zložitých tvarov s vysokým objemovým podielom spevňujúcich vláken [9].

Výroba ZM bez kvapalnej fázy zahŕňa difúzne spájanie, práškovú metalurgiu a nanášanie (depozíciu) matrice.

Všetky horeuvedené metódy možno použiť na prípravu ZM s maticou zo ŽPZ spevnenou žiarupevným kovovým vláknom. Vhodnosť tej ktorej metódy je limitovaná najmä spôsobom použitia materiálu a druhom spevňujúceho vlákna a matrice kvôli nežiadúcim reakciám na rozhraní. Tie je možné potlačiť vhodnou úpravou technologických parametrov príslušnej metódy. Príkladom môže byť zliatina na báze Ni spevnená W vláknom pripravená rýchlou infiltráciou roztavenej matrice zväzkom vláken s nasledujúcim rýchlym ochladením. Tým sa zabránilo rozpúšťaniu vlákna v matici [10].

## Vlastnosti zložených materiálov

Cieľom prác zaoberajúcich sa vývojom ZM s matricou zo ŽPZ vystuženou žiarupevnými kovovými vláknami je vyrobenie materiálu alebo výrobkov, ktoré sú schopné pracovať pri pôsobení mechanického napätia pri teplote 1100 °C až 1200°C prípadne i vyššej. Sem patria i lopatky plynových turbín (LPT) ako leteckých, tak i priemyselných. ZM LPT sa musí vyznačovať najmä vlastnosťami ako odolnosť voči tečeniu, vysoká pevnosť pri tečení, odolnosť voči nízkocyklovej a tepelnej únave, odolnosť voči rázovému porušeniu a oxidácii [1]. Vo všetkých týchto oblastiach, ako ukazujú mnohé publikované údaje, ZM predšia, alebo sa aspoň vyrovnajú nespevneným zliatinám.

Ako príklad možno uviesť vlastnosti pri tečení ŽPZ vystuženej W vláknom v porovnaní s materiálom bez spevňujúcich vlákien zliatinu Nimocast 713C [11] a ZM s matricou Nimocast 713 C spevnenou 20% objemovým podielom W vlákna s priemerom 1,27 mm. Pri napätí 140 MPa a teplote 1100°C sa výrazne predĺžil čas po lom - pre ZM je 196 hodín, pre materiál bez vlákien je 35,4 hodiny. Tiež výrazne klesla rýchlosť stacionárneho tečenia - 1,9 h<sup>-1</sup> pre ZM voči 4,5 h<sup>-1</sup> pre materiál bez vlákien. Obdobné výsledky sa zistili i pre zliatinu Hastelloy X spevnenú W + 1%ThO<sub>2</sub> vláknom [12], FeCrAlY spevnenú W + 1% ThO<sub>2</sub> vláknom [13] a Ni spevnený W vláknom [14]. Volfrám však zvyšuje hustotu ZM v porovnaní s hustotou matrice bez spevňujúcich vlákien. Porovnanie mernej medze pevnosti pri tečení pre ŽPZ Nimocast 713 C voči ZM s matricou z uvedenej zliatiny spevnenej 20% podielom W vlákna [13] vychádza v prospech ZM.

### Príprava zloženého materiálu z NiŽPZ CMSX-3 vystuženej kontinuálnym wolfrámovým vláknom

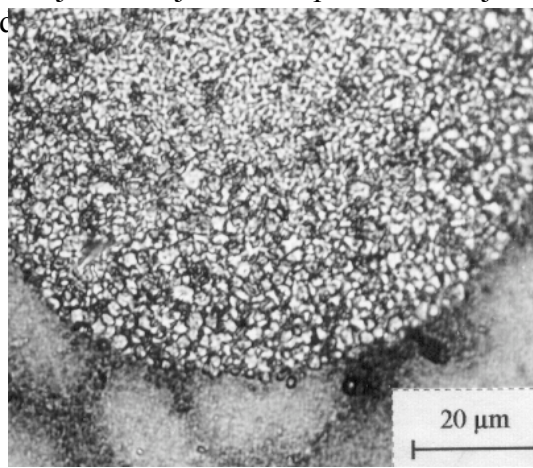
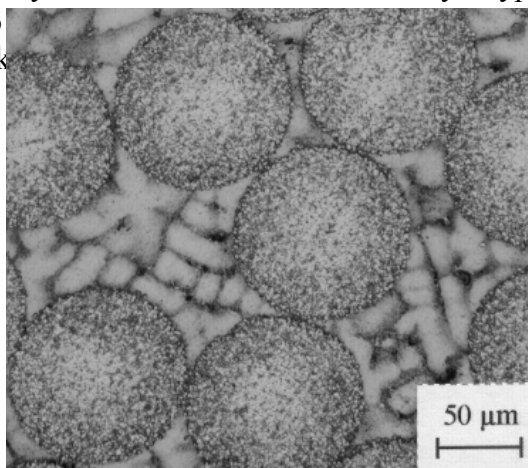
Za účelom skúmania štruktúry ZM boli pripravené modelové vzorky NiŽPZ CMSX-3 spevnené kontinuálnym wolfrámovým vláknom. Vzorky boli pripravené infiltráciou tekutého kovu matrice roztaveného indukčným ohrevom zväzkom W vlákien v ochrannej atmosfére Ar ponorením zväzku do taveniny. Zväzok spevňujúcich vlákien obsahoval 1100 W vlákien WA-5 538 s priemerom 0,1 mm a dĺžkou 35 mm. Keramická rúrka s roztaveným kovom matrice umiestnená v indukčnej cievke mala vnútorný priemer 6 mm. Výsledkom boli vzorky ZM v tvare valca s priemerom 6 mm a dĺžkou 35 mm s matricou z NiŽPZ CMSX-3 spevnenou 30% objemovým podielom kontinuálnych wolfrámových vlákien. Štruktúra vzorky ZM v stave po odliatí v priečnom reze zobrazená optickou mikroskopiou (OM) je na obr. 1.

### Dosiahnuté výsledky a záver

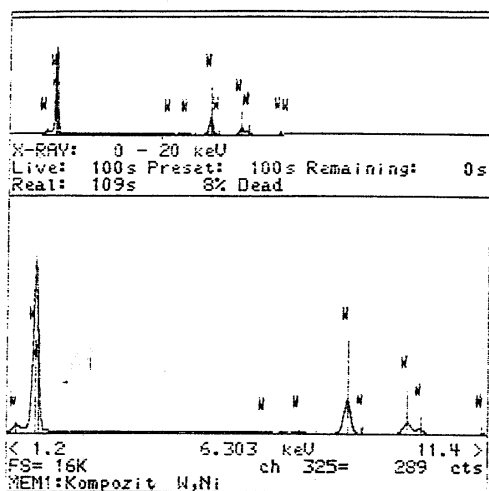
Štruktúru matrice ZM po odliatí tvoria dendrity orientované rôznymi smermi. V priebehu prípravy ZM došlo k reakcii medzi vláknom a taveninou. Systém W-Ni patrí podľa základného typu reakcie systému vlákno - kovová matrica ZM podľa [15] k tretiemu typu, kde vlákno a matrica navzájom nereagujú, sú však navzájom rozpustné (napr. W-Ni, W-Cu(Cr), W-Co). V zliatine CMSX-3 je 66,3% Ni. Snahu vytvárať nové fázy na rozhraní s W má Ti, jeho obsah v zliatine je 0,7% a je viazaný v intermetalidoch Ni<sub>3</sub>(Al,Ti). Zliatina CMSX-3 obsahuje 9% W, čo znižuje rozpustnosť W vlákna v matrici.

Dôsledkom väčšej povrchovej energie W vlákna (2650 mJ/m<sup>2</sup>) voči roztavenému kovu matrice (1000 mJ/m<sup>2</sup>) došlo k dobrému zmáčaniu vlákien pri procese prípravy a vytvoreniu pevnej väzby medzi zložkami ZM. Na priečnom reze sa nepozoroval vznik novej fázy na rozhraní matrica vlákno. Došlo k čiastočnému rozpúšťaniu povrchu W vlákna. V jeho dôsledku dochádzalo k zaobľovaniu ostrých výčnelkov a rozpúšťaniu predovšetkým po

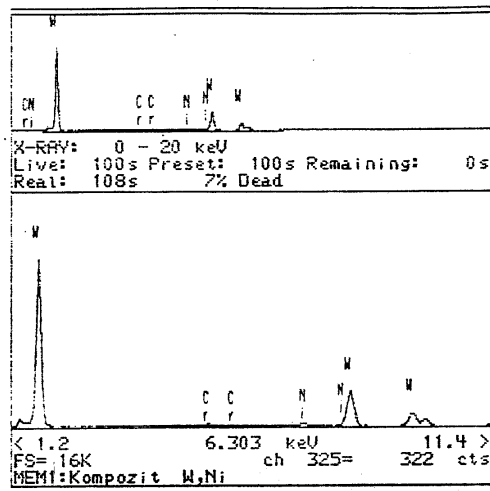
hraniciach zrn. Prejavila sa i dezintegrácia povrchových vrstiev vlákna. Tým sa narušil povrch vlákna. Došlo tak k výraznému zväčšeniu povrchu rozhrania, avšak bez ostrých hrán a výčnelkov. Dochádzalo až k izolovaniu drobných mikročastíc W rozrušením okrajových zrn. Dá sa predpokladať, že zväčšenie členitosti povrchu rozhrania má pozitívny vplyv na pevnosť väzby medzi vláknom a matricou. Iným typom možnej reakcie je difúzna penetrácia najmä Ni do



**Obr. 1** Štruktúra vzorky ZM v stave po odliatí, OM



**Obr. 2** EDX spektrum W vlákna v ZM  
20 μm od okraja v priečnom reze



**Obr. 3** EDX spektrum W vlákna v ZM  
3 μm od okraja v priečnom reze

Záznam z energiovodisperznej analýzy (EDX) vlákna 20 μm od jeho okraja v ZM je na obr.2. Analýza bola robená na rastrovom elektrónovom mikroskope TESLA BS 340 s analyzátorom LINK QX 2000. Energetické spektrum bolo rovnaké pre celý prierez vlákna, okrem okrajových oblastí do hĺbky asi 10 μm, kedy sa zmenilo v dôsledku prítomnosti Cr a Ni nadifundovaných z matrice. EDX spektrum 3 μm od okraja vlákna v ZM je na obr.3. To bolo rovnaké pre celú okrajovú oblasť vlákna včítane jeho izolovaných častíc.

Uvedené výsledky naznačujú, že kritickým miestom takéhoto ZM pripraveného horeuvedeným technologickým procesom je rozhranie vlákno – matrica, kde v dôsledku

difúznej penetrácie Cr a predovšetkým Ni hrozí rekryštalizácia okrajových častí vlákna. Preto v ďalšom je nevyhnutné venovať patričnú pozornosť tomuto miestu, predovšetkým z hľadiska stability štruktúry pri zvýšenej teplote, nakoľko sa od tohoto materiálu očakáva prioritne jeho vysokoteplotná aplikácia.

#### Literatúra:

- [1] PETRASEK, D.W., SIGNORELLI, R.A., CAUFFIELD, T., TIEN, J.K. Fibre reinforced superalloy. In Tien, J., K. *Superalloys Supercomposites and Superceramics*. Boston: Academic Press, 1989, s. 625.
- [2] PETRASEK, D.W. *High temperature strength of refractory metal wires and consideration for composite applications*. NAS: TN D-6881.
- [3] NASA Marshall Space Flight Center: Superalloy matrices compatible with tungsten wires. NASA Tech Brief, 1996, 20, 8, s. 66.
- [4] CHEN, P., S., PANDA, B., LEE, J., A., BHAT, B., N. *Chemical compatibility of cast waspaloy composites reinforced with tungsten wires*. NASA: MFS-26302.
- [5] KLYPIN, B., A., MASLOV, A., M., MASLENKOV, S., B. Effects of alloying of the structural stability of Ni-W Co-W composite materials. In *Met. Sci. Heat Treatment*, 19, 1977, s.343.
- [6] CHAWLA, K., K. Metal matrix composites. In Chou, T.W. *Structure and Properties of Composites*. Wienheim-New York: VCH, 1993, s. 121.
- [7] KANG, C.G., KU, G.S. Investigation of fibre reinforced metal matrix composites by squeeze casting. In *Journal of Composite Materials*, 29, 1995, s. 451.
- [9] COOK, A.J., WARNER, P.S. Net-shaped components produced by control environment of a pressure vessel. In *Material Science and Engineering*, A144, 1991, s.189.
- [10] TÁBORSKÝ, L., ŠEBO, P. *Konštrukčné materiály spevnené vláknami*. Bratislava: Alfa, 1982.
- [11] MORRIS, A.W.H., BURWOOD-SMITH, A. In *Fibre Science and Technology*, 3, 1970, s. 53.
- [12] BASKEY, R.H. *Fiber-Reinforced Metallic Composite Materials*. Dayton: Wright Patterson AFB, 1977.
- [13] BRETNALL, W.D. *Metal Matrix Composites for High Temperature Turbine Blades*. Cleveland: Naval Air Development Center, 1976. NADC-76225.
- [14] KANNAPPAN, A., FISCHMEISTER, H.F. In Tilli, M. *High Temperature Materials Phenomena*, Vol II, Helsinki: University of Technology Esbo, 1975, s.85.
- [15] KIM, J., K., MAI, Y., W. Interfaces in composites. In Chou, T.W. *Structure and properties of composites*. Wienheim-New York: VCH, 1993, s. 247.
- [16] MITAL, S.D., MARTHY, P.L.N., CHAMIS, C.C. Interfacial microfracture in high temperature metal matrix composites. In *Journal of Composite Materials*, 27, 1993, s.1678.