

# NIKLOVÉ ŽIARUPEVNÉ ZLIATINY: TEPELNÁ EXPOZÍCIA ŽIARUPEVNÝCH ZLIATIN SPEVNENÝCH VLÁKNAMI

## Ni - BASE SUPERALLOYS: THERMAL EXPOSURE OF FIBRE RENIFORCED 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

*The utilization of tungsten fibre reinforced superalloy CMSX required great thermal stability of matrix-wire system. Annealing at 1100°C for 10 hours affected no structure changes, annealing at 1300 °C for 3 hours in vacuum decreased heterogeneity of matrix dendritic segregation. During this processing recrystallization of the fibre was observed. Thermal cycling (1100°C air / 25°C H<sub>2</sub>O) of the composite induced fracture of the fibre and matrix too (after 25 cycles).*

*Použitie zloženého materiálu s kovovou matricou z niklovej žiarupevnej zliatiny spevnenej kontinuálnym volfrámovým vláknom vyžaduje vysokú teplotnú stabilitu systému vlákno-matrica. Žihanie pri teplote 1100°C 10 hodín neprinieslo výrazné zmeny v štruktúre, žiháním pri 1300°C 3 hod vo vákuu sa dosiahlo výrazné zvýšenie homogenity štruktúry matrice. Došlo však k zhrubnutiu zrna volfrámového vlákna. Tepelné cyklovanie zloženého materiálu (1100°C vzduch / 25°C H<sub>2</sub>O) sa po 25 cykloch prejavil vznikom trhlín vo vlákne a tiež v matrici.*

### Key words

*superalloys, nickel alloys, heat exposition, harden fibre, heat treatment, tungsten fibre, composites*

*zliatiny žiarupevné, zliatiny niklové, expozícia tepelná, vlákna spevnené, spracovanie tepelné, vlákna volfrámové, materiály zložené*

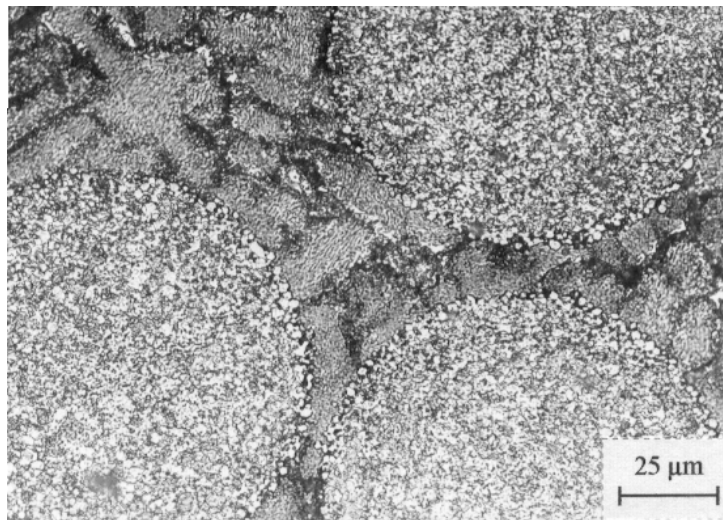
### Úvod

Použitie zloženého materiálu (ZM) spevneného W vláknom s matricou zo žiarupevnej zliatiny (ŽPZ) sa javí ako veľmi nádejny pre použitie pri vysokých teplotách, pričom sa predpokladá prevádzková teplota asi o 150°C vyššia, než pri použití nespevnej ŽPZ [1]. Za

takýchto podmienok pri takomto type materiálu je veľmi dôležitým faktorom vplývajúcim výrazne na vlastnosti ZM stabilita systému vlákno-matrica, pričom netreba zabúdať i na vlastnosti samostatných zložiek ZM. Heterogénne sústavy v dôsledku rozdielnych vlastností svojich zložiek sú za podmienok tepelnej expozície vystavené oveľa väčšiemu namáhaniu v porovnaní s homogénnymi sústavami. Už i rozdielny koeficient teplotnej rozťažnosti (KTR) tuhého roztoku  $\gamma$  a precipitátov  $\gamma'$  NiŽPZ pri zmene teploty generuje určité vnútorné napätie, v sústave ZM s matricou z NiŽPZ spevnenou kontinuálnym W vláknom bude tento jav veľmi výrazný, nakoľko koeficient teplotnej rozťažnosti má NiŽPZ CMSX-3 asi 3-krát väčší v porovnaní s W vláknom.

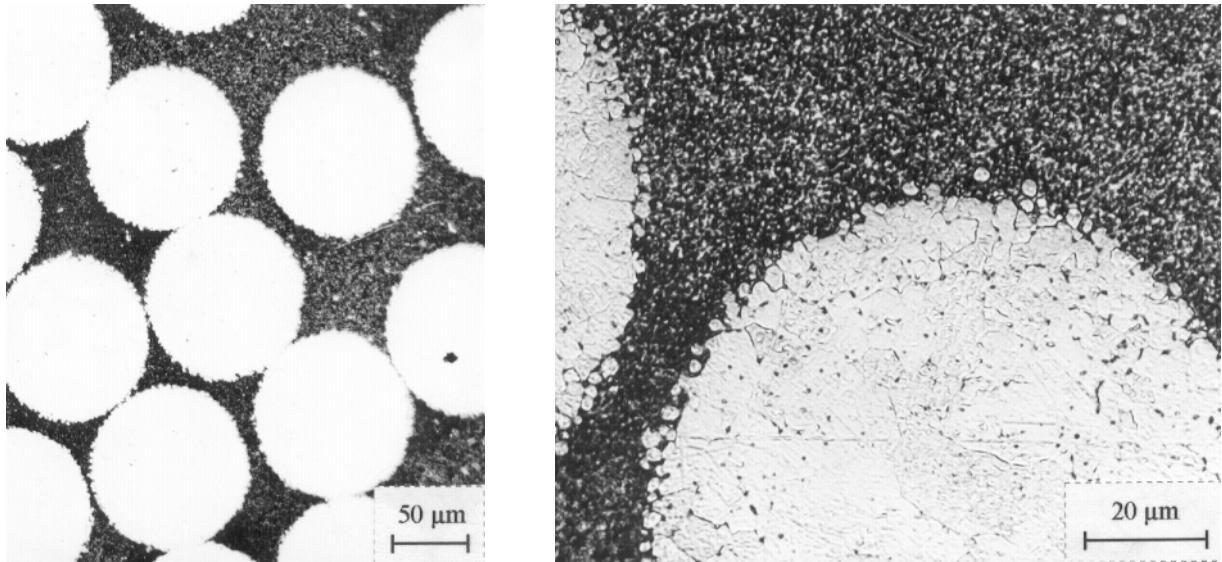
### Žihanie zloženého materiálu

Vzorky ZM z NiŽPZ spevnené kontinuálnym W vláknom (charakteristika materiálu a spôsob výroby je uvedený v predchádzajúcom článku v č. 2/2004) v tvare valca s priemerom 6 mm a výškou 10 mm sa žihali pri teplote 1100°C na vzduchu. V pozdĺžnom smere sú vlákna dokonale pokryté matricou, v priečných rezoch na koncoch vzorky sú okraje vlákien v styku s atmosférou. Pri žihaní nastala výrazná oxidácia a rozpadnutie okrajov W vlákien. Po 10 h žihania sa na priečnom reze v strede vzorky nepozorovala žiadna reakcia medzi vláknom a atmosférou. Na rozhraní vlákno-matrica neboli zaznamenané žiadne výrazné zmeny, bez zmien zostala i matrica a vlákno. Priečny rez vzorky žihanej 10 h pri 1100°C je na obr. 1. Dalo sa však očakávať, že pri vyššej teplote nastanú výrazné zmeny.

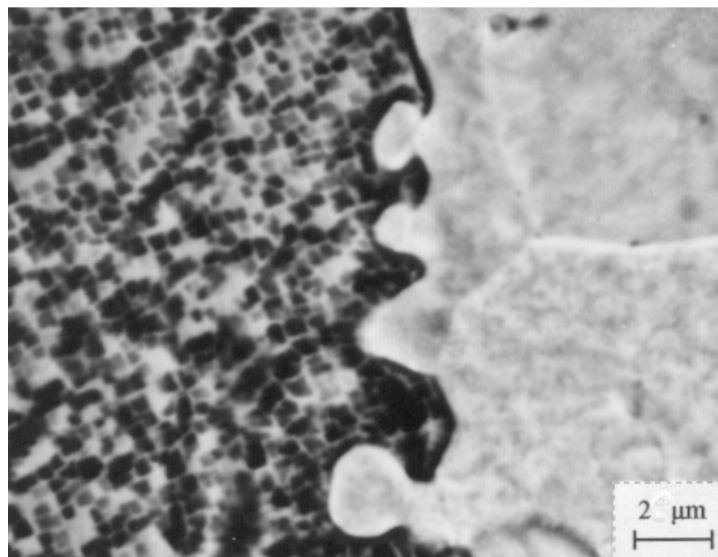


**Obr. 1** Priečny rez vzorky žihanej 10 h pri 1100°C, OM

To sa potvrdilo po žihaní pri 1300°C vo vákuu, čas žihania bol 3 hodiny. Účelom žihania bola snaha homogenizovať štruktúru matrice - odstrániť dendritickú segregáciu a rozpustiť v čo najväčšej miere prítomné eutektické útvary  $\gamma/\gamma'$ . Rozpustili sa dendrity a eutektické útvary, matrica sa homogenizovala. Na rozhraní vlákno matrica sa nepozorovali žiadne výrazné zmeny voči štruktúre v stave po odliatí - vznik novej fázy, výraznejšie rozpúšťanie W vlákna v matrici. Nastalo však výrazné zhrubnutie zrna W vlákna. Štruktúra ZM po tepelnom spracovaní (TS) je na obr. 2, detail rozhrania vlákno-matrica na obr. 3 (OM – optická mikroskopia, REM – rastrovacía elektrónová mikroskopia).



*Obr. 2 Štruktúra vzorky ZM po žihani 3h 1300°C vo vákuu, OM*



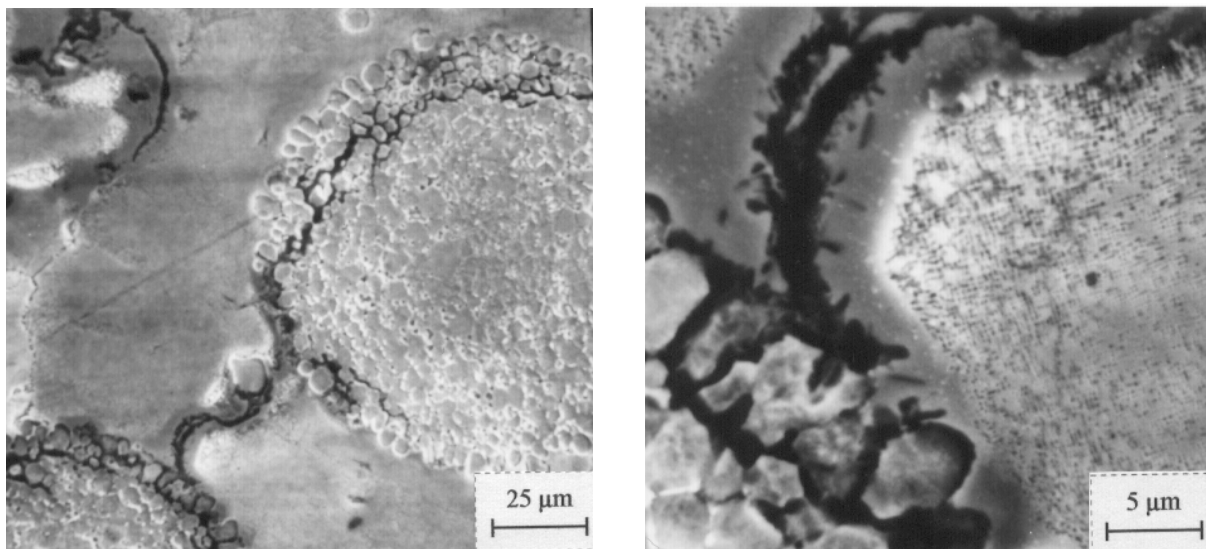
*Obr. 3 Detail rozhrania vlákno-matrica v ZM, REM*

Pri tomto type materiálu je prínos homogenizácie matrice k vlastnostiam ZM menej výrazný, nakoľko dôležitejšiu úlohu zohráva spevňujúca fáza. A práve v dôsledku zhrubnutia zrna pri TS nastane degradácia vlastností spevňujúcich vlákien, čo sa zrejme prejaví negatívne na vlastnostiach ZM napriek zlepšeniu štruktúry matrice. Preto v ďalšom bola pozornosť venovaná ZM bez TS – v stave po odliatí.

### **Tepelná únava zloženého materiálu**

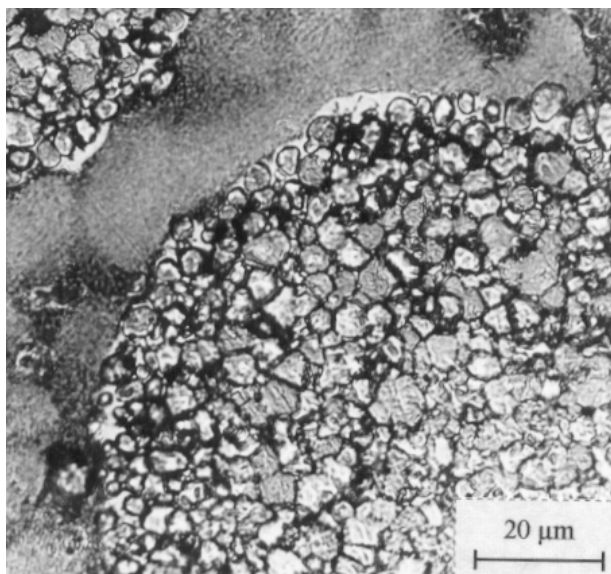
Napätia generované teplotným gradientom v ZM sú zapríčinené rozdielnym koeficientom teplotnej rozťažnosti vlákna a matrice [2]. Pri opakujúcej sa zmene teploty sústavy dochádza k jej namáhaniu tepelnou únavou. Pre odolnosť ZM voči tepelnej únave je dôležité, aby matrica mala dostatočnú ťažnosť a tepelné pnutia sa odstránili jej plastickou deformáciou [1]. Koeficient teplotnej rozťažnosti v rozmedzí teplôt 20 °C až 1100 °C ŽPZ má hodnoty od

$15,8 \cdot 10^{-6}$  do  $19,3 \cdot 10^{-6}$  1/K, W má túto hodnotu asi  $5 \cdot 10^{-6}$  1/K. Z toho dôvodu je pri ohreve matrica namáhaná tlakovým napätím, pri ochladzovaní ťahovým napätím. Vlákno je namáhané opačne. Opakované teplotné zmeny môžu preto spôsobiť poškodenie tepelnou únavou. Z toho dôvodu sa vykonali skúšky odolnosti ZM W-CMSX3 voči tepelnej únave. Vzorky ZM s priemerom 6 mm a dĺžkou 15 mm sa zohrievali v elektrickej odporovej peci na vzduchu vyhriatej na teplotu 1100°C 2,5 minúty a následne ochladzovali do vody s teplotou 20°C. Účinok tepelnej únavy sa sledoval na priečnom reze v strede vzorky. Po 25 cykloch sa na priečnom reze vzorky na rozhraniach vlákno-matrica objavili na niektorých miestach praskliny, ktoré prebiehali povrchovou vrstvou vlákna a matricou. Prasklina prebiehajúca povrchovou vrstvou vlákna a matricou ZM je na obr.4. V okolí prasklín sa v matrici objavila svetlá vrstva (viď. obr. 4, 5, 6 a 7), o ktorej by sa mohlo usudzovať, že sa jedná o oxidickú vrstvu, ktorá vznikla reakciou matrice s kyslíkom, ktorý sa dostal prasklinou do inak uzavretého priestoru v miesta porušenia.

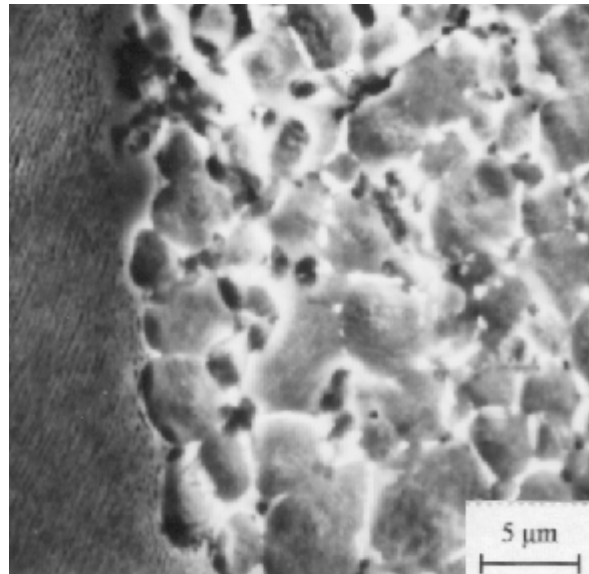


**Obr. 4** Prasklina v ZM po 25 cykloch skúšky tepelnej únavy, REM

Po 50 cykloch nastalo porušenie a vznikla predpokladaná oxidická vrstva po celom obvode vlákna, čo dokumentuje priečny rez vzorkou ZM na obr. 7. Podľa publikovaných údajov [3] o podobných materiáloch porušenie na rozhraní W-ŽPZ v ZM nastalo pri podobných podmienkach po 25 až 35 cykloch, vo viacerých prípadoch až oveľa neskôr (po 100 cykloch a viac). Lineárna EDX analýza na REM (celkom 3 merania analyzátorom OXFORD LINK INSTRUMENT 3.1 na mikroskope JEOL 5800) preukázala prítomnosť kyslíka v oblasti porušenia, taktiež ale i zvýšený obsah Cr, a najmä Ni v povrchovej vrstve W vlákna, čím sa v podstate potvrdili výsledky z bodového EDX spektra vlákna v tepelne neexponovanom ZM (pozri predchádzajúci článok v č. 2/2004).

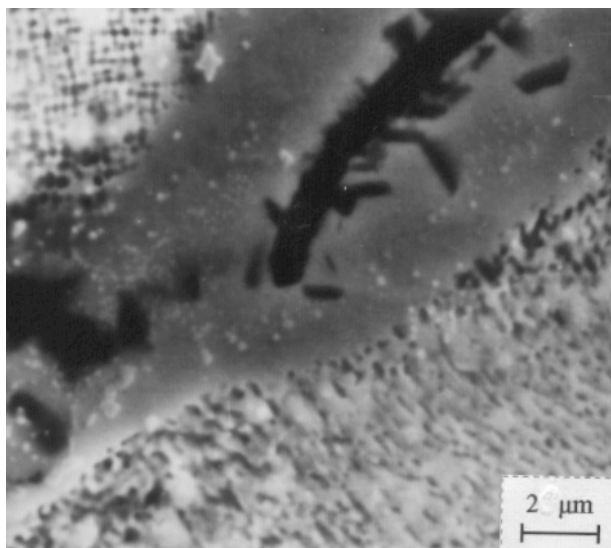


*a*

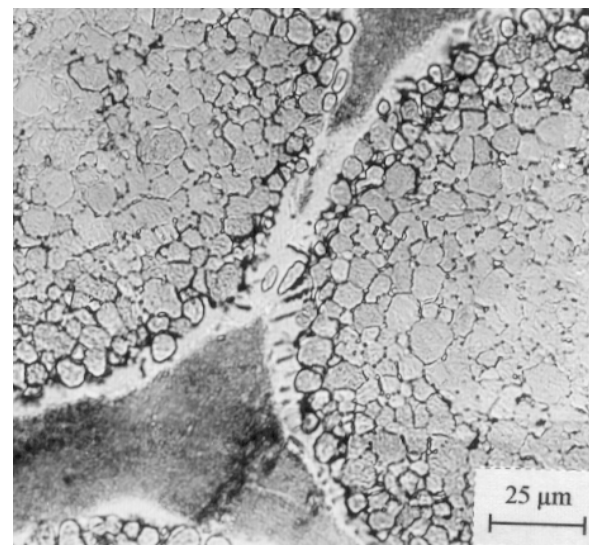


*b*

**Obr. 5** Štruktúra ZM po 25 cykloch skúšky tepelnej únavy, *a* - OM, *b* - REM



**Obr. 6** Detail praskliny z obr. 4, REM



**Obr. 7** Štruktúra ZM po 50 cykloch skúšky tepelnej únavy, OM

### Diskusia dosiahnutých výsledkov a záver

ZM s matricou s NiŽPZ CMSX 3 spevnenou kontinuálnym volfrámovým vláknom v stave po odliatí má matricu z výrazne heterogénnou štruktúrou. Je tvorená dendritmi orientovanými rôznymi smermi, na niektorých miestach v medzidendritických priestoroch sú vylúčené eutektické útvary. Žihanie pri teplotách do 1100°C ani po 10 hodinách neprineslo výrazné zmeny v štruktúre ZM. Niekoľkonásobne kratšie žihanie (3 hod.) pri 1300°C spôsobilo výrazné zvýšenie homogenity štruktúry matrice. Odstránila sa dendritická segregácia matrice, rozpustili sa eutektické útvary. Štruktúra matrice je tvorená tuhým roztokom  $\gamma$ , v ktorom sa nachádza veľké množstvo precipitátov  $\gamma'$  kuboidálneho tvaru s maximálnym rozmerom

približne 0,3  $\mu\text{m}$  (obr. 3). Pri TS však v dôsledku rekryštalizácie nastalo zhrubnutie zrna volfrámového vlákna.

Pri TS odlievaných (konvenčne alebo riadenou kryštalizáciou) NiŽPZ bez spevňujúcich vlákien sa používa trojstupňové TS (pozri predchádzajúci článok v č. 1/2003), ktorého cieľom je dosiahnuť odstránenie dendritickej segregácie a eutektických útvarov v dôsledku solidifikačného procesu a zabezpečiť vylúčenie precipitátov  $\gamma'$  požadovaných parametrov, pričom dôležitú úlohu zohráva rýchlosť ochladzovania v objeme zliatiny [4]. Pri tomto ZM bola dosiahnutá homogénna štruktúra matrice bez dendritickej segregácie a bez prítomnosti eutektických útvarov a vylúčenie kuboidálnych precipitátov  $\gamma'$  v tuhom roztoku matrice jednodstupňovým procesom TS, čo by sa dalo zdôvodniť vyššou tepelnou vodivosťou ZM [3] oproti takému istému materiálu bez spevňujúcich vlákien. Výrazné zhrubnutie štruktúry volfrámového vlákna v priebehu TS by sa zrejme dalo obmedziť použitím kvalitnejšieho materiálu, napr. volfrámového vlákna legovaného 3% rhénia, pri ktorom výrobca prezentuje vyššie rekryštalizačné teploty [5].

Veľký rozdiel KTR vlákna a matrice sa prejavil vznikom trhlín po 25 cykloch ohrevu a ochladzovania (1100°C vzduch / 25°C H<sub>2</sub>O). Trhlina bola lokalizovaná v podpovrchovej vrstve W vlákna, trhliny v susedných vláknach boli spojené naprieč materiálom matrice. Lokalizácia trhliny môže byť ovplyvnená prítomnosťou ďalších napätí v štruktúre materiálu, pretože okrem tepelnej únavy zapríčiňuje rozdielnosť koeficientov teplotnej rozťažnosti i vznik zvyškových napätí. Ich prítomnosť môže výraznou mierou ovplyvniť vlastnosti ZM, čomu treba venovať patričnú pozornosť.

#### Literatúra:

- [1] CHAWLA, K., K. Metal matrix composites. In *Chou, T.W. Structure and Properties of Composites*. Wienheim-New York: VCH, 1993, s. 172.
- [2] ANANTH, C.R., CHANDRA, N. Numerical modeling of fibre push-out. In *Journal of Composite Materials*, 29, 1995, s. 1489.
- [3] 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.
- [4] PINKE, P. *Štúdium účinku riadenej kryštalizácie, tepelného spracovania a tepelnonapätovej expozície žiarupevnú niklovú zliatinu CMSX 3*. Trnava: KDP, Mf STU, 1995.
- [5] *The Wire of Brilance*. Lumametall, Kalmar, Sweden, 1998.
- [6] Battezzati, Livio – Kusý, Martin, Rizzi, Paola – Ronto, Viktora: Devitrification of Al-Ni Rare earth amorphous alloys. In: *Journal of Materials Science*. – ISSN 0022-2461, 1573-4803. – Vol. 39, No 12 (2004), s. 3927-3934.
- [7] Kusý, Martin: Vplyv rozstrekovania taveniny a termickej expozície na mikroštruktúru a fázové zloženie rýchlo stuhnutých častíc prášku zliatiny Ch3F12 : Dizertačná práca. Trnava: MTF STU v Bratislave, 2002. – 182 s.
- [8] Kusý, Martin – Battezzati, Livio - Riello, Pietro: Partial substitution of Ni or La with Zr or Ti in ternary amorphous Al87Ni7La6 [2004-02-12]. In: *PROSIZE: Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors [on-line]*. – 2004 (<https://www.arw.sav.ak>)