

3.2. Zliatiny niklu a kobaltu

Najdôležitejšie zliatiny Ni a Co zaradujeme medzi superzliatiny. Výraz „superzliatina“ bol prvý krát použitý krátko po druhej svetovej vojne na označenie skupiny zliatin vyvinutých pre tepelné turbíny a turbíny leteckých motorov. Vývoj týchto zliatin bol motivovaný predovšetkým potrebou pracovať so stále vyššími vstupnými teplotami spalín (obežné lopatky leteckých turbín a iné), a tým aj vyššími výkonmi. Po vyčerpaní možností ocelí sa pozornosť obrátila k zliatinám niklu (V. Británia) a zliatinám kobaltu (USA). Rozsah aplikácií, kde sa používajú superzliatiny sa v posledných rokoch prudko rozšíril. V súčasnej dobe sa superzliatiny používajú v leteckých a pozemných plynových turbínach, raketových motoroch, chemických a petrolejárskych závodoch, lebo majú schopnosť uchovať si vysoké pevnosti, dokonca aj po dlhodobej tepelnej expozícii nad teplotou 650 °C, ktorá je hraničnou teplotou použitia žiarupevných ocelí. Ich široké uplatnenie pramení zo skutočnosti, že kombinujú vysokú pevnosť s dobrou ťažnosťou pri nízkych teplotách a vynikajúcou povrchovou stabilitou.

Superzliatiny sú tvorené hlavne prvkami VIII B skupiny Mendelejevovej sústavy prvkov a zvyčajne obsahujú rôznu kombináciu prvkov ako Fe, Ni, Co, Cr a taktiež menšieho množstva W, Mo, Ta, Nb, Ti a Al.

3.2.1. Štruktúra a vlastnosti niklových superzliatin

Superzliatiny niklu sú polykomponentné, vytvrditeľné, žiarupevné a žiaruvzdorné konštrukčné materiály s vysokou pevnosťou (až 1800 MPa), zvýšenou odolnosťou proti korózii pri normálnych a zvýšených teplotách. Základnými charakteristikami niklových superzliatin sú vysoká fázová stabilita niklovej matrice, schopnosť spevňovania matrice v širokom rozsahu uplatnenia rôznych spevňovacích mechanizmov a povrchová stabilita pri vysokých teplotách. Funkcia zliatinových prísad v niklových superzliatinách je podmienená optimalizáciou vlastností zliatin používaných pri rôznych podmienkach.

Tab. 1

Vplyv prísadových prvkov na superzliatiny niklu

Vplyv	Prvok
Stabilizácia FCC matrice	Co
Substitučné spevnenie	Co, Cr, Mo, Fe, W, Ta
Karbidické formy typu: MC M ₇ C ₃ M ₂₃ C ₆ M ₆ C	W, Ta, Ti, Mo, Nb Cr Cr, Mo, W Mo, W
Karbonitridy typu M(CN)	C, N
γ' Ni ₃ (Al, Ti)	Al, Ti
Tvorba precipitátov alebo intermetalidov	Al, Ti, Nb
Oxidačná odolnosť	Al, Cr, Ta
Zlepšenie vysokoteplotnej koróznej odolnosti	La, Th
Odolnosť proti sulfidom	Cr
Zlepšenie vlastností hraníc zŕn	B, Zr
Zlepšenie tváriteľnosti	Hf

Chemické zloženie niklových superzliatin. Niklové superzliatiny predstavujú z hľadiska chemického zloženia pomerne rozsiahlu skupinu komplexne legovaných zliatin. Zložitosť legovania základnej niklovej matrice veľkým počtom prvkov (z nich viaceré vo veľmi malých množstvách) nie je výsledkom presne zistených vplyvov jednotlivých prvkov na štruktúru a vlastnosti konkrétnej zliatiny, ale vychádza predovšetkým z empirických poznatkov. Napriek tomu je možné vymedziť aspoň základné charakteristiky týchto zliatin z hľadiska chemického zloženia a vplyvu jednotlivých legujúcich prvkov. Hlavné prísady v niklových superzliatinách možno rozdeliť do 4 skupín:

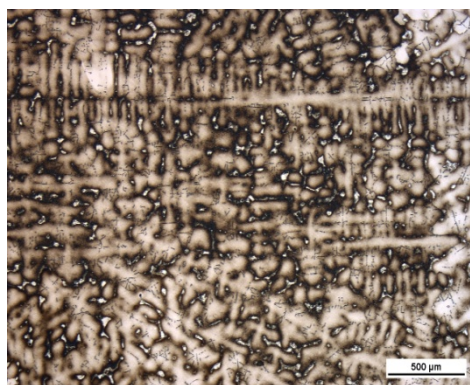
- **chróm** sa sčasti rozpúšťa v matrici, sčasti sa zúčastňuje na tvorbe komplexných karbidov. Cr rozpustený v γ-fáze je základným prvkom, ktorý zvyšuje žiaruvzdornosť niklových superzliatin;

- **kobalt** sa rozpúšťa substitučne v nikli a jeho základný význam spočíva v tom, že zvyšuje žiarupevnosť niklových superzliatin (zvyšuje rekryštalizačnú teplotu), stabilizuje MC karbidy a zlepšuje tvárnosť za tepla;
- **hliník a titán** umožňujú vytvrditeľnosť niklových superzliatin - intermetalický precipitát $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$;
- **molybdén a volfrám** substitučne spevňujú matricu a tvoria karbidy, ktoré zvyšujú žiarupevnosť.

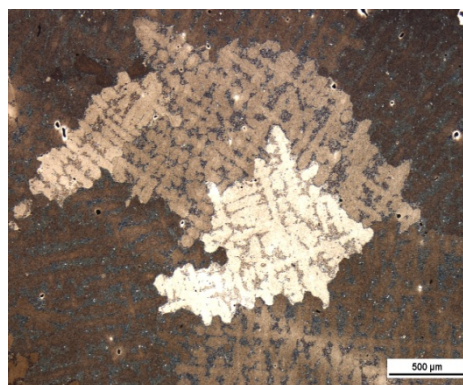
Podobne ako Co sa chová aj Fe, má však negatívny vplyv na žiaruvzdornosť a náchylnosť ku krehnutiu (vznik σ -fázy). Podobný účinok ako Al a Ti má Nb, ku skupine obsahujúcej Mo a W je možné priradiť Ta.

Okrem uvedených legúr obsahujú niklové superzliatiny aj malé množstvo ďalších prísad, tab. 1. Ide o prvky, ktoré brzdia difúziu ostatných prvkov v oblasti hraníc zŕn a bránia tým vzniku karbidických filmov a ochudobneniu priľahlých oblastí o spevňujúce prísady (B, Zr, Hf). Tým sa znižuje nebezpečenstvo vzniku trhliniek a predčasných krehkých lomov. Ďalšie používané mikropřísady (La, Ce, Y) zvyšujú žiaruvzdornosť.

Mikroštruktúra niklových superzliatin. S ohľadom na veľký počet legujúcich prvkov je východisková štruktúra liatych niklových superzliatin výrazne chemicky heterogénna, čo sa prejavuje výraznou dendritickou segregáciou, (obr. 28).



a) ŽS6U

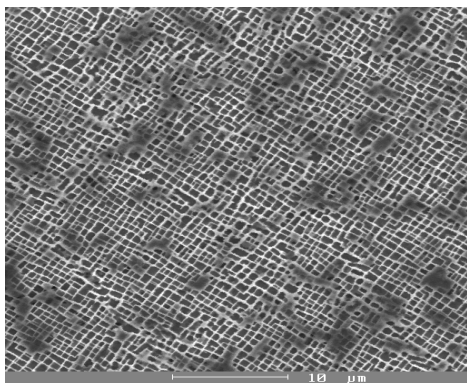


b) ŽS6K

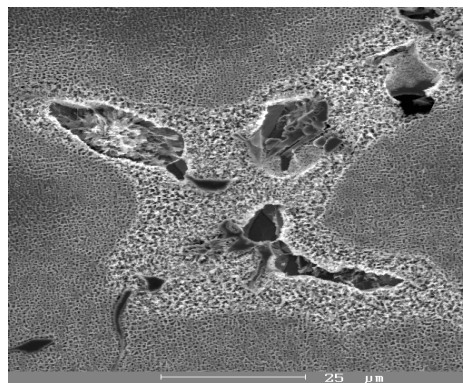
Obr. 28. Dendritická segregácia v niklových superzliatinách, lept. Marble

Základnou štruktúrnou zložkou (matricou) superzliatin v liatom stave je **γ -fáza**, t. j. tuhý roztok prísad v nikli. Tento tuhý roztok má kubickú plošne centrovanú mriežku K12. Na spevňovaní matrice sa podieľa fáza γ' , karbidy a u niektorých zliatin aj ďalšie spevňujúce fázy ako boridy a pod.

γ' -fáza - je obvykle popisovaná ako intermetalická zlúčenina $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ s kubickou plošne centrovanou mriežkou L1₂ a je považovaná za primárnu spevňujúcu zložku (obr. 29). Vzniká pri ochladzovaní tuhého roztoku γ . Vysoký stupeň podobnosti mriežky fázy γ' s mriežkou tuhého roztoku γ (približne 0 ÷ 1 %) vedie k dlhotrvajúcemu koherentnému vytvrdeniu (t. j. kryštálové roviny precipitátu γ' sú spojené s matricou γ). Okrem Ti a Al môže obsahovať prvky, ktoré nahrádzajú Ni, a to: Mo, Co, Cr a Fe. Morfológia γ' fázy (globulitická, kubická, bunkovitá), ktorá výrazne ovplyvňuje výsledné vlastnosti superzliatiny, je daná chemickým zložením a tepelným spracovaním.



a) monokryštalická supezliatina CMSX - 4



b) polykryštalická niklová supezliatina ŽS6K

Obr. 29. Príklady mikroštruktúry niklových supezliatin, lept. Marble

Karbidy. Karbidy sa v mikroštruktúre niklových supezliatin vylučujú vo viacerých alternatívach. S istým zjednodušením možno hovoriť o základných skupinách: MC, M_6C - primárne karbidy a $M_{23}C_6$ - sekundárne karbidy.

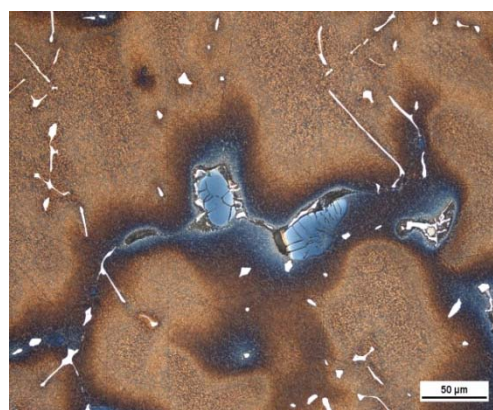
Karbid MC sa vyskytuje v blokoch alebo v tvare „čínskeho písma“, väčšinou vo vnútri ale aj na hraniciach zŕn. Vytvára ho predovšetkým Ti, čiastočne sa v ňom rozpúšťajú Mo a W. Karbidy M_6C vznikajú v zliatinách obsahujúcich vyšší podiel Mo a W. Sú typickým komplexným karbidom - $(Mo,W)_6C$. Atómy Mo a W môžu byť sčasti nahradené atómami Fe, príp. Cr, Co, Ni. Vyskytujú sa vo forme blokov alebo majú Widmanstättenovu morfológiu.

Karbid $M_{23}C_6$ sa vylučuje na hraniciach zŕn a spevňuje ich. Je typickým komplexným karbidom. Základným prvkom je Cr, ktorý môže nahrádzať Mo, W, Fe, Ni, Co. Karbidy $M_{23}C_6$ sa pri žíhaní ľahko rozpúšťajú a opäť pri starnutí precipitujú.

Karbidom MC a $M_{23}C_6$ sa pripisuje účasť na karbidických reakciách pri vysokých teplotách, pri ktorých sa tvoria nové objemy fázy γ' podľa schémy: $MC + \gamma \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma'$.



a) primárny karbid MC v ŽS6K, lept. Marble,



b) dendritické odmiešanie, eutektikum γ/γ' a sekundárne karbidy $M_{23}C_6$ v ŽS6U, lept. Beraha III

Obr. 30. Príklad mikroštruktúry niklových supezliatin

Tieto karbidické reakcie porušujú prípadnú rovnováhu medzi fázami γ a γ' . Podľa základných predstáv o mikroštruktúre sa nachádzajú častice MC vo vnútri zŕn, zatiaľ čo $M_{23}C_6$ na ich hraniciach v retiazkovitom usporiadaní.

Tab. 2

Prehľad fáz vyskytujúcich sa v niklových superzliatinách

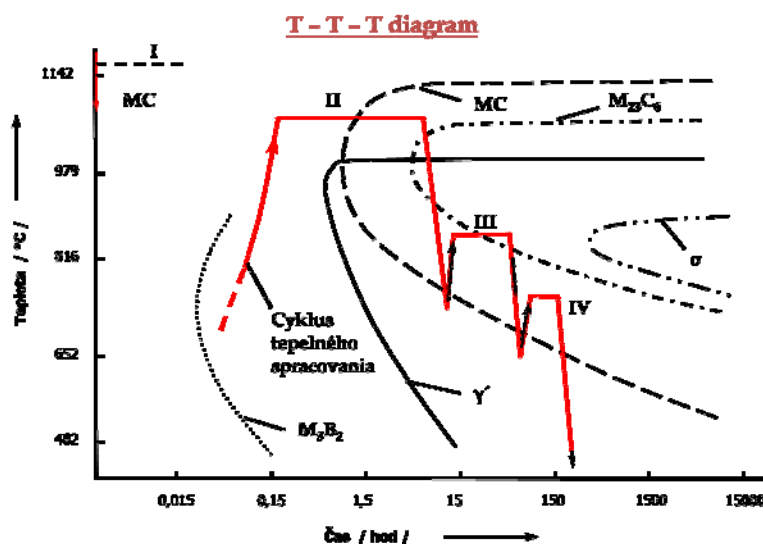
Fáza	Mriežka	Vzorec	Popis
γ'	Fcc	Ni_3Al $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$	Základná spevňujúca fáza v mnohých niklových superzliatinách; tvar sa mení od guľového ku kubickému; veľkosť sa mení s teplotou a dobou namáhania; rozdiel veľkosti kryštálovej mriežky od matrice 0 - 0,5 %.
η	Hcp	Ni_3Ti	Vyskytuje sa v kobaltových i niklových superzliatinách s vysokým obsahom hliníka a titánu po dlhodobom namáhaní; môže tvoriť bunkovité útvary na hraniciach zrna alebo ihlice vo vnútri zrn vo Widmanstättenovej štruktúre.
γ''	Bct	Ni_3Nb	Základná spevňujúca fáza v zliatine Inconel 718; metastabilná fáza; γ'' precipituje ako koherentné diskovité častice.
δ	ortorombická	Ni_3Nb	Vyskytuje sa v prestarnutej zliatine Inconel 718; má ihlicovitý tvar, keď sa utvára medzi teplotami 815-980 °C a tvorí precipitáty vnútri zrn pri vysokoteplotnom starnutí.
MC	kubická	TiC NbC HfC	Karbid titánu je čiastočne rozpustný v dusíku, zirkóne a molybdéne; zloženie je rôzne; tvorí nepravidelné globule; M môže byť Ti, Ta, Nb, Hf, Th alebo Zr.
M_{23}C_6	Fcc	Cr_{23}C_6 , Fe_{23}C_6 , W_{23}C_6 , Mo_{23}C_6	Dôležitá je forma precipitácie; môže precipitovať ako film, globule, dosky, lamely a bunky; obvykle precipituje na hraniciach zrna.
M_6C	Fcc	$\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}-\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$ $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{C}$ $\text{Nb}_3\text{Co}_3\text{C}$ $\text{Ta}_3\text{Co}_3\text{C}$	Náhodne distribuované karbidy.
M_7C_3	hexagonálna	Cr_7C_3	Vyskytujú sa iba v zliatinách typu Nimonic 80A po vystavení teplotám nad 1000 °C a v niektorých kobaltových zliatinách; najčastejšie tvorí doskovité častice na hraniciach zrn.
M_3B_2	tetragonálna	Ta_3B_2 , V_3B_2 Nb_3B_2 $(\text{Mo},\text{Ti},\text{Cr})_3\text{B}_2$ $(\text{Ni},\text{Fe})_3\text{B}_2$ Mo_2FeB_2	Vyskytuje sa v niklových zliatinách s obsahom bóru nad 0,03 %; vyzerajú rovnako ako karbidy, ale nereagujú s karbidickými leptadlami.
MN	kubická	TiN, ZrN, NbN	Nitridy sa vyskytujú v zliatinách obsahujúcich titán, niób a zirkón; sú nerozpustné pod teplotou tavenia; majú kruhové alebo obdĺžnikové tvary.
μ	romboedrická	Co_7W_6 $(\text{Fe},\text{Co})_7(\text{Mo},\text{W})_6$	Vyskytujú sa v zliatinách s vysokým obsahom Mo a W; tvoria sa pri vysokých teplotách; hrubozrnná Widmanstättenova štruktúra.
Laves	hexagonálna	Fe_2Nb , Fe_2Ti Fe_2Mo , Co_2Ta Co_2Ti	Často sa vyskytujú v superzliatinách kobaltu; najčastejšie vypadajú ako nepravidelné pretiahnuté globule.
σ	tetragonálna	FeCr, FeCrMo CrFeMoNi, CrCo CrNiMo	Vyskytujú sa častejšie v zliatinách kobaltu než v zliatinách niklu; najčastejšie vyzerajú ako nepravidelné pretiahnuté globule.

Bloková (nesúvislá) štruktúra týchto karbidov sa považuje za dôležitú pre húževnatosť zliatiny. Retiazkovito vylúčené karbidy na hraniciach zŕn zvyšujú odolnosť proti tečeniu, pretože brzdia sklzy na hraniciach zŕn (obr. 30).

Komplexný prehľad fáz a zlúčenín, ktoré sa vyskytujú v niklových superzliatinách zobrazuje tab. 2.

Tepelné spracovanie (vytvrdzovanie) niklových superzliatin. Požadovaná finálna štruktúra sa dosahuje vytvrdzovaním. Po tomto tepelnom spracovaní sú vlastnosti zliatin výsledkom kombinácie spevnenia legovaním (substitučne rozpustené atómy), precipitačného a disperzného vytvrdenia. Princíp vytvrdzovania je pomerne jednoduchý, (obr. 31).

Prvou operáciou je rozpúšťacie žihanie. Pomerne vysokú teplotu ohrevu umožňujú karbidy typu M_6C a M_7C_3 , primárne uložené väčšinou na hraniciach zŕn, zabráňujúce zhrubnutiu štruktúry počas ohrevu. Rozpúšťacím ohrevom (po určitom zotrvaní na teplote) sa získa presýtený roztok γ , ktorý sa v ďalších tepelných operáciách rozpadá precipitáciou (starnutím).



Obr. 31. Príklad T - T - T diagramu pre niklovú superzliatinu UDIMET 700

Starnutím predovšetkým vzniká precipitát γ' , ktorý býva obvykle koherentný s mriežkou matrice γ . Súčasne sa vylučujú karbidy. Prevládajúcou reakciou u väčšiny zliatin je vznik karbidov $M_{23}C_6$ na hraniciach zŕn. K vylučovaniu fázy γ' dochádza bežne už pri ochladzovaní z teploty rozpúšťacieho žiňania. Konkrétna voľba technologických parametrov závisí od chemického zloženia superzliatiny. Voľba teploty rozpúšťacieho žiňania (a zotrvania na teplote) závisí predovšetkým od teploty rozpustnosti fáz (prítomných v liatom stave) v tuhom roztoku γ . Pohybuje sa v rozmedzí 1040 a 1200 °C; zotrvanie na teplote okolo 4 h. Teploty starnutia sa pri rozličných zliatinách pohybujú v intervale 600 až 1000 °C. Starnutie býva v rade prípadov dvojstupňové, 1. stupeň vždy pri vyššej teplote (napr. 950 °C) a 2. stupeň pri nižšej teplote (napr. 750 °C). Zotrvanie na teplote starnutia obvykle prevyšuje 15 h.

Vplyv štruktúrnych faktorov na mechanické vlastnosti a životnosť. Na základe štúdia literárnych podkladov môžeme skonštatovať, že medzi hlavné štruktúrne faktory, ktoré ovplyvňujú mechanické vlastnosti, a tým aj životnosť súčiastok vyrobených z niklovej superzliatiny, sú:

- precipitát γ' a jeho morfológia;
- karbidy a pórovitosť;

- vylúčenie nežiadúcich fáz.

Za najzávažnejší faktor, ovplyvňujúci mechanické vlastnosti a životnosť, je považovaná morfológia a veľkosť precipitátu γ' , ktorého veľkosť po odlievaní je $0,4 \div 1,0 \text{ }\mu\text{m}$ a má nepravidelne kuboidálny tvar. Optimálna veľkosť γ' -fázy pre získanie maximálnej medze pevnosti pri tečení sa dosahuje v rozmedzí teplôt $760 \text{ }^{\circ}\text{C} \div 1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Pre zliatinu CMSX-2 je optimálna veľkosť γ' -fázy $0,35 \div 0,6 \text{ }\mu\text{m}$. K zväčšovaniu, resp. zhrubnutiu precipitátu γ' dochádza vplyvom teploty a aplikovaného zaťaženia.