

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

VYUŽITÍ OBRAZOVÉ ANALÝZY PŘI HODNOCENÍ DEGRADACE NIKLOVÝCH SUPERSLITIN

THE IMAGE ANALYSES UTILIZATION AT NICKEL-BASE SUPERALLOY DEGRADATION
CLASSIFICATION

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

VERONIKA ŘIČÁNKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

ING. KAREL NĚMEC, PH.D.

BRNO 2008

ABSTRAKT

V provozních podmínkách spalovacích turbín proudových motorů jsou lopatky oběžných kol namáhány časově, teplotně a napětově proměnnými cykly zatěžování. Během provozu jsou lopatky vystaveny řadě degračních vlivů, zejména vysokoteplotní korozi, únavovým procesům a creepu.

Předložená práce se zabývá studiem struktury lité superslitiny INCONEL 713 LC, podrobené creepovým zkouškám. Strukturní změny (degradace) byly hodnoceny s pomocí obrazové analýzy. Creepovými zkouškami niklové superslitiny Inconel 713 LC při konstantním zatížení v rozsahu teplot 750 až 950°C byly modelovány provozní podmínky žárových částí, používaných v plynových turbínách a turbokompresorech. Po lomu zkušebních tyčí byly metodami světelné a elektronové mikroskopie a obrazové analýzy analyzovány změny ve struktuře v závislosti na době, teplotě a aplikovaném napětí.

ABSTRACT

During operational conditions of internal combustion turbines of turbojet engines, the impeller blades are stressed by load cycles which vary in time, temperature and stress. In the course of operation, the blades are exposed to a considerable number of degradation effects, particularly high-temperature corrosion, fatigue processes and creep.

The presented work is aimed at the study of the structure cast nickel-base superalloy INCONEL 713 LC, creep tests exposed. The structural changes (degradation) was classification by the help of image analyses. Operational conditions of heat parts, used in gas turbines and turbo-compressors, were simulated by creep tests of Inconel 713 LC nickel superalloy during a constant load of temperatures ranging from 750 up to 950°C. Changes in the structure dependent upon time, temperature and stress applied were analysed by means of light and electron microscopy methods and image analyses after the fracture of test bars.

KLÍČOVÁ SLOVA

Lité niklové superslitiny, Inconel 713 LC, vysokoteplotní creep, světelná a elektronová mikroskopie, obrazová analýza.

KEY WORDS

Cast nickel superalloys, Inconel 713 LC, high temperature creep, light and electron microscopy, image analyses.

ŘIČÁNKOVÁ, V. *Využití obrazové analýzy při hodnocení degradace niklových superslitin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 65 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Karel Němec, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FSI VUT v Brně.

V Brně dne: 23.5. 2008

.....

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala touto cestou svému školiteli Ing. Karlu Němcovi Ph.D. za odborné vedení a cenné rady při řešení diplomové práce.

Děkuji také všem pracovníkům Ústavu materiálových věd a inženýrství, kteří mi pomohli při experimentální práci, zejména paní Marii Šťastné a Ing. Drahomíře Janové.

Dále děkuji prof. Ing. Karlu Stránskému, DrSc. za odborné konzultace a všem, kteří se mnou diskutovali, zapůjčili a poskytli mi nepostradatelné zdroje informací.

Zvláštní poděkování patří rodině a přátelům za trpělivost a podporu v průběhu studia.

OBSAH

1.	ÚVOD.....	3
2.	NIKLOVÉ SUPERSLITINY.....	4
2.1	Význam a vývoj niklových superslitin.....	4
2.2	Chemické složení a působení jednotlivých prvků přítomných v niklových superslitinách.....	4
2.2.1	Působení jednotlivých přísadových prvků na vlastnosti niklových superslitin.....	5
2.3	Struktura niklových superslitin.....	10
2.3.1	Jednotlivé strukturní složky niklových superslitin.....	10
2.3.2	Struktura litých niklových superslitin.....	17
2.3.3	Technologie výroby litých niklových superslitin.....	25
2.4	Mechanismus zpevnění niklových superslitin.....	27
2.4.1	Funkce dislokací ve zpevnění.....	27
2.4.2	Mechanismus zpevnění koherentními precipitáty.....	30
2.4.3	Vytvrzování niklových superslitin.....	31
2.5	Vliv teploty a napětí na strukturu niklových superslitin.....	32
2.6	Creep.....	33
2.6.1	Možné mechanismy creepu niklových superslitin.....	35
2.6.2	Vliv metalurgických nestabilit na creep superslitin.....	37
2.7	Stručná definice superslitiny Inconel 713 LC.....	37
3.	CÍLE PRÁCE.....	40
4.	METODIKA EXPERIMENTŮ.....	41
4.1	Experimentální materiál a vzorky.....	41
4.2	Příprava experimentálních vzorků.....	42
4.3	Použité experimentální metody.....	43
4.3.1	Světelná mikroskopie.....	43
4.3.2	Rastrovací elektronová mikroskopie (REM) a mikroanalýza fází (EDS).....	43
4.3.3	Obrazová analýza.....	43
4.3.4	Hodnocení heterogenity chemického složení.....	45
5.	VÝSLEDKY EXPERIMENTŮ A JEJICH DISKUSE.....	46
5.1	Hodnocení struktury pomocí světelné mikroskopie.....	46
5.1.1	Výchozí stav.....	46
5.1.2	Struktura vzorků po creepových zkouškách.....	46
5.2	Hodnocení struktury pomocí elektronové rastrovací mikroskopie (REM) a mikroanalýza fází (EDS).....	48
5.2.1	Hodnocení mikrostruktury pomocí REM.....	48
5.2.2	Mikroanalýza fází pomocí EDS.....	50
5.3	Hodnocení struktury pomocí obrazové analýzy.....	54
5.4	Hodnocení heterogenity chemického složení.....	56
5.4.1	Výsledky analýz.....	57
6.	DISKUSE VÝSLEDKŮ.....	61

7.	ZÁVĚR.....	63
8.	POUŽITÉ ZDROJE.....	64
9.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	65

1. ÚVOD

V provozních podmínkách, např. spalovacích turbín proudových motorů, jsou superslitiny resp. součásti z nich vyrobené namáhány časově, teplotně a napěťově proměnnými cykly. Během provozu jsou vystaveny řadě degradačních vlivů, zejména vysokoteplotní korozi, únavovým procesům a creepu. V důsledku současného působení vysokých teplot a provozního napětí dochází k nevratným změnám mikrostruktury superslitin i jejich vlastností. Práce je zaměřena na studium a vyhodnocení změn mikrostruktury vlivem provozu za pomoci obrazové analýzy. Základním záměrem práce je srovnání struktur vzorků vystavených tepelné a napěťové expozice se strukturami vzorků ve výchozím stavu pomocí obrazové analýzy a posoudit tak vliv teploty a napěťového zatížení na stupeň deformace.

2. NIKLOVÉ SUPERSLITINY

2.1 VÝZNAM A VÝVOJ NIKLOVÝCH SUPERSLITIN

Žárupevné Ni slitiny jsou určeny pro výrobu namáhaných částí, provozovaných v rozsahu teplot asi 600 -1100°C, tedy nad oblastí aplikace austenitických ocelí. Byly odvozeny od žáruvzdorných slitin typu Ni-20Cr, používaných již od počátku našeho století pro výrobu topných elementů. Hlavním stimulem jejich rozvoje bylo pochopení významu precipitačního vytvrzení Ni-Cr slitin pomocí přísad Al a Ti pro zvýšení mechanických vlastností. Jev byl sice objeven již koncem 20. let, ale až v roce 1940 byla v Anglii u firmy The Mond Nickel patentována první Ni žárupevná vytvrditelná slitina. Slitina byla později označena Nimonic 80 a od ní byla v dalších letech odvozena celá řada materiálů s tímto obchodním názvem. Obdobný vývoj probíhal v USA u firmy International Nickel, kde v roce 1941 byla patentována vytvrditelná žárupevná slitina na bázi Ni-Fe-Cr, nazvaná Inconel X [1].

Dále se vývoj Ni žárupevných slitin ubíral rychlým tempem. Vzhledem k strategickému významu těchto materiálů pro zvyšování výkonu a účinnosti leteckých plynových turbin se výzkum Ni slitin stal jednou z nejhluběji sledovaných oblastí kovových materiálů. Výsledkem úsilí bylo propracování řady progresivních technologií, pochopení teorie legování a zavedení široké škály žárupevných slitin s vysokými užitnými vlastnostmi. Pokrok se přímo odrážel v zvyšování rozhodujících parametrů plynových turbin. Při hodnocení historického vývoje superslitin na bázi niklu lze konstatovat, že s růstem užitných vlastností, především žárupevnosti, se zhoršovaly vlastnosti technologické, zejména tváritelnost, obrobitelnost, slévateľnost a svařitelnost [1,2].

Základními charakteristikami Ni superslitin jsou vysoká fázová stabilita niklové matrice, schopnost zpevnění matrice v širokém rozsahu vlivem různých mechanismů zpevnění a povrchová stabilita při vysokých teplotách [2].

2.2 CHEMICKÉ SLOŽENÍ A PŮSOBENÍ JEDNOTLIVÝCH PRVKŮ PŘÍTOMNÝCH V NIKLOVÝCH SUPERSLITINÁCH

Žárupevné slitiny na bázi Ni obsahují obvykle větší množství legujících prvků a řadu doprovodných příměsí, které je nutno udržovat v přípustných mezích. Obsahy legur se mohou pohybovat v následujících rozmezích (hm%): 3 - 30% Cr, 0.5 - 5% Ti, 1 - 6% Al, 1 - 2% Nb, 1 - 4.5% Ta, 5 - 20% Co, 2 - 10% Mo, 2 - 10% W, 0.7 - 1.8% Hf, 0.05 - 0.2% C a dále menší množství B, Zr, Ce. U konkrétních typů slitin některé z těchto legur nejsou obsaženy a obsahy prvků jsou v podstatně užších intervalech. Některé úsporné slitiny obsahují i Fe, nahrazují tak část Ni, ovšem u vysoce žárupevných slitin je Fe pouze doprovodným prvkem a jeho obsah je omezen pouze několika desetinami procenta.

Základní význam jednotlivých legur lze velmi stručně charakterizovat následujícím způsobem. Cr a Al poskytuje slitině odolnost proti korozi; Al a Ti vstupují do vytvrzující fáze $Ni_3(Al,Ti)$ zvané γ' ; případně Ti samotný do fáze Ni_3Ti známé jako η ; těžké prvky jako Cr, Mo, W, Ta, Nb zpevňují tuhý roztok γ , jelikož jako karbidotvorné prvky vstupují do karbidických fází; zpevnění hranic je dosahováno pomocí B, C a Hf. Jednotlivé legury mají samozřejmě mnohem komplexnější účinky, jak je uvedeno v tab. 1.

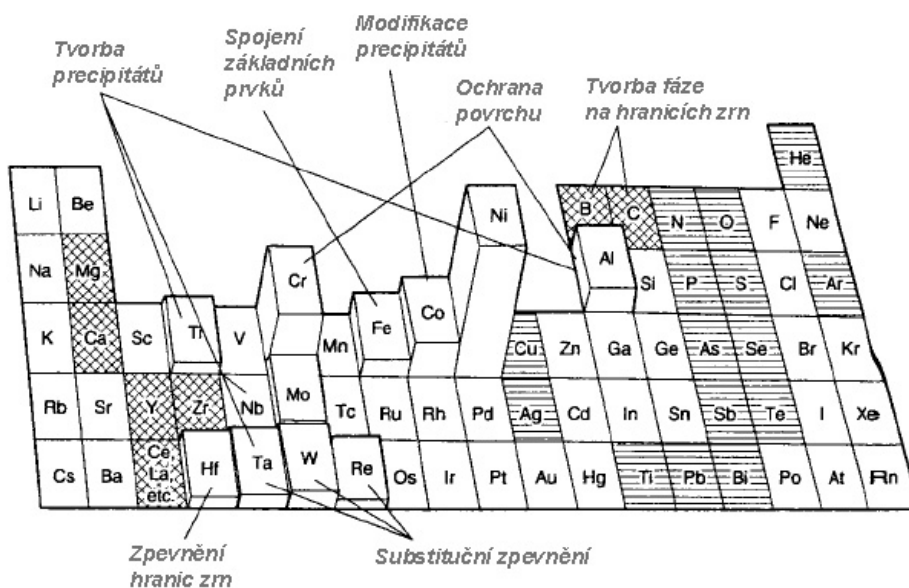
Tab.1: Komplexní vliv přísadových prvků[3]

Vliv prvků	Cr	Al	Co	Fe	Mo	W	Ti	Ta	Nb	Hf	C	B	Zr	Mg
Substituční zpevnění matrice	x		x	x	x	x		x						
Tvoří γ' - fázi		x					x							
Karbidy MC (M_7C_3 , $M_{23}C_6$, M_6C)	x				x	x	x	x	x	x				
Odolnost proti oxidaci	x	x					x							
Zpevňuje hranice zrn										x	x	x	x	x
Karbonitridy typu M(CM)							x			x			x	
Tvorba koherentních precipitátů		x					x		x					
Odolnost v sirném prostředí	x		x											

Mo, Ta, W se nejen rozpouští v tuhém roztoku, ale vstupují i do karbidů a do fáze γ' a činí je tak stabilnějšími při vysokých teplotách. Co a Ta zvyšují teplotu rozpustnosti fáze γ' . Nb společně s Ta může kromě tvorby karbidů i vytvářet samostatnou fázi $Ni_3(Nb,Ta)$ zvanou γ'' [1]. Podrobnější popis působení legujících prvků je uveden v následující kapitole.

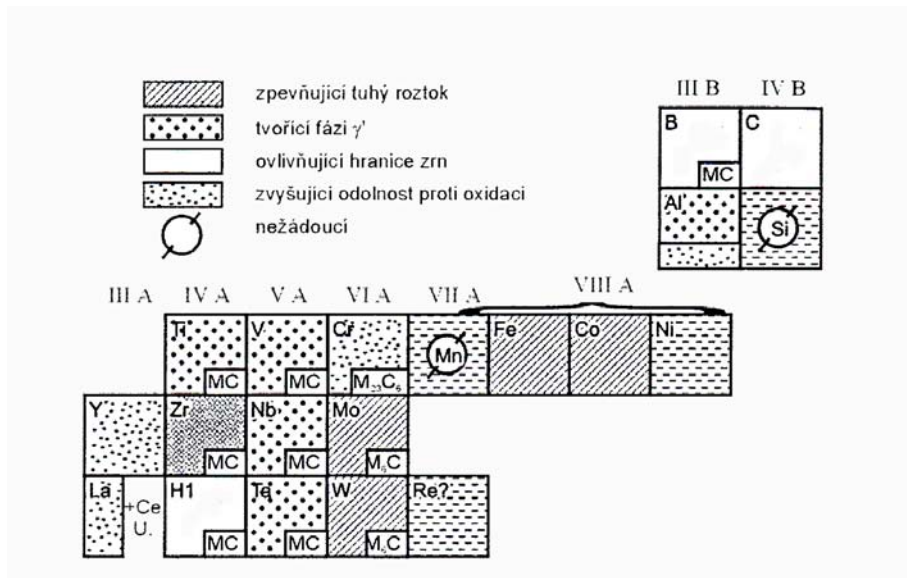
2.2.1 Působení jednotlivých přísadových prvků na vlastnosti niklových superslitin

Vliv základních přísadových prvků je schématicky znázorněn na obr. 1. Ovšem jak už bylo uvedeno superslitiny jsou mnohem komplexnější systém, jehož výsledné vlastnosti jsou dány vhodnou kombinací přísadových prvků.



Obr.1: Vliv přísadových prvků na vlastnosti niklových superslitin [3]

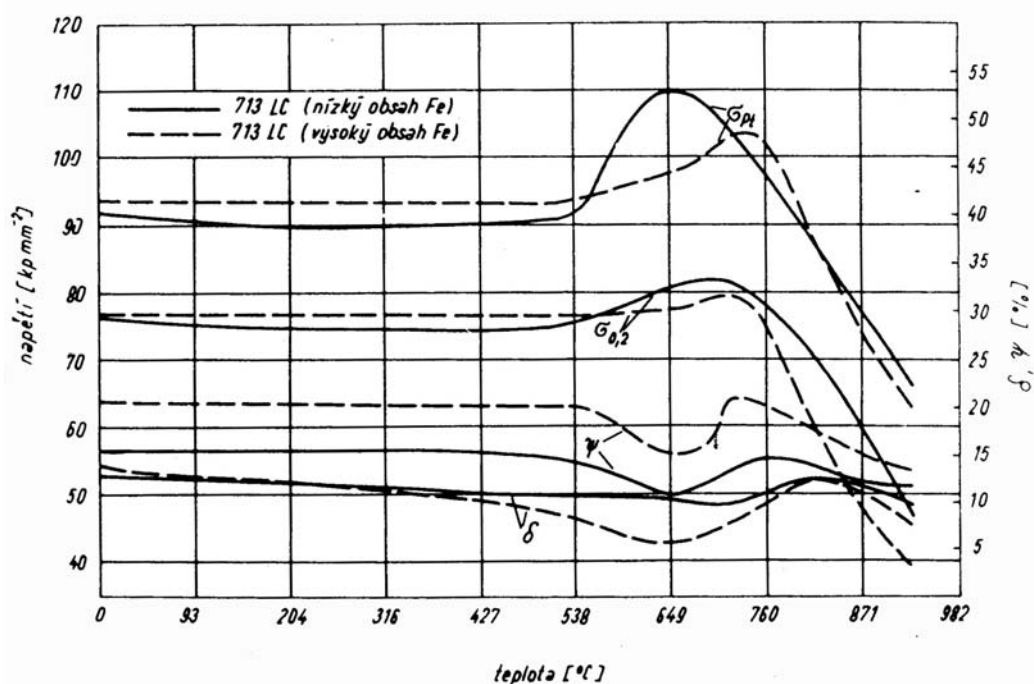
Legující prvky vyskytující se v superslitinách je možné zařadit do pěti hlavních skupin, jak je uvedeno na obr. 2, v závislosti na jejich působení na strukturu a s ní spjaté vlastnosti:



Obr. 2 : Působení legujících prvků v žárupevných slitinách Ni [4]

Prvky tvořící matici slitiny

Železo, nikl a kobalt tvoří tuhý roztok γ a jejich koncentrace má vliv na rozmezí rozpustností ostatních legujících prvků. Titan a tantal stabilizují fázi γ . Železo může částečně zastoupit nikl, čímž se snižuje cena slitiny. Zvýšení obsahu železa má však nežádoucí vliv na žáruvzdornost, protože oxidy obsahující ve své struktuře železo vykazují sníženou přilnavost k základu. Dále klesá pevnost za vysokých teplot, což je způsobeno snižováním teploty rozpuštění hlavní zpevňující fáze γ' vlivem Fe, jak můžeme vidět na obr. 3.



Obr. 3 : Vliv obsahu Fe při krátkodobé zkoušce tahem [5]

Se zvyšujícím se obsahem Fe stoupá rovněž náchylnost slitin niklu k vylučování nežádoucí intermetalické fáze σ [4,5].

Přídavek kobaltu má stabilizující vliv především na tuhý roztok γ . Zvýšení obsahu tohoto prvku snižuje rozpustnost jiných prvků v matici, hlavně hliníku a titanu. Kobalt se přidává především s cílem zvýšení žáropevnosti, snížení energie vrstevné chyby a zajištění dobrých technologických vlastností superslitiny [2,4].

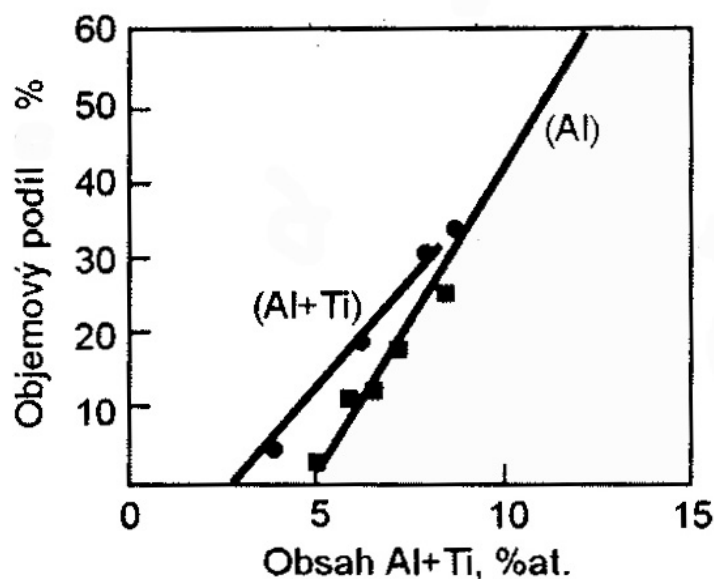
Prvky vstupující do tuhého roztoku matrice

Hlavní úlohou těchto prvků je zvýšení pevnosti matrice superslitiny γ , jedná se o substituční zpevnění. Těžké kovy jako W a Mo značně přispívají ke zpevnění tuhého roztoku. Při legování superslitin jsou proto tyto prvky preferované, přestože jejich rozpustnost v niklu není vysoká. Velmi důležitým prvkem, který má podstatně vyšší rozpustnost v Ni, je chróm. Zpevňující účinek Cr v tuhém roztoku sice není příliš vysoký, ale vzhledem k vysoké rozpustnosti Cr v matici superslitiny je příspěvek chrómu ke zpevnění matrice výrazný [2].

Prvky tvořící zpevňující fázi

Superslitiny Ni jsou, jak už bylo uvedeno výše, substitučně zpevněny, ale jsou také zpevněny precipitačně fází γ' . Mezi nejvýznamnější prvky, které vstupují do precipitátů, patří Al a Ti. Ty tvoří s niklem fáze typu Ni_3Al a $Ni_3(Al,Ti)$, které jsou stabilní při relativně vysokých teplotách. Fáze γ' precipituje koherentně a zpevňuje niklovou matici, koherentní rozhraní mezi precipitátem a maticí zvyšuje účinnost precipitátů při zpevnění slitiny. Poměr koncentrace Ti:Al má značný vliv na strukturu a vlastnosti superslitiny, protože tento parametr určuje podmínky a rozmezí výskytu i tvar fáze γ' jak ukazuje obr. 4.

Titan, niob, tantal a vanad mohou nahrazovat hliník ve fázi γ' [2,4].



Obr. 4 : Vliv koncentrace Al+Ti na množství fáze γ' [4]

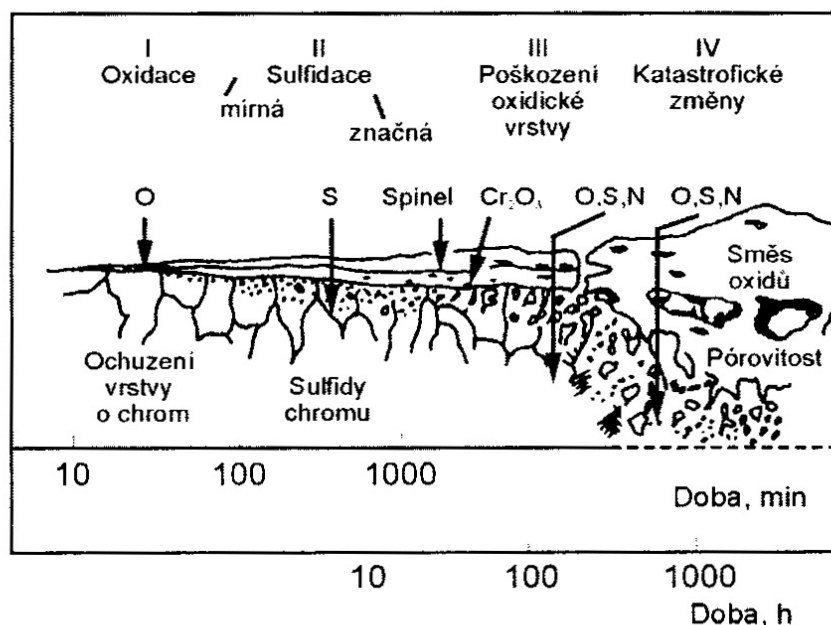
Prvky vstupující do karbidů

Výskyt karbidů v těchto slitinách není příliš žádoucí, jejich vliv na vlastnosti superslitin závisí na jejich struktuře a morfologii. Z tohoto důvodu je obsah uhlíku omezován na co nejnižší úroveň, ve tvářených slitinách se jeho obsah pohybuje kolem 0,05%, a u slitin na odlitky kolem 0,12-0,18%.

Ve struktuře niklových superslitin se vyskytují čtyři základní typy karbidů: MC, $M_{23}C_6$, M_7C_3 , M_6C . Primární karbidy typu MC tvoří prvky jako W, Ta, Ti, Hf a Nb. Ostatní typy karbidů tvoří převážně Cr, Mo, příp. Nb. Chrom vytváří karbid $M_{23}C_6$, který vykazuje velkou stabilitu, a tím i odolnost proti tečení a plastické vlastnosti, karbid se vylučuje především na hranicích a defektech struktury. Karbidy Ta, Nb, Ti a V nevykazují stabilitu během delší doby a ve středním rozmezí teplot a procházejí reakcí rozpuštění. Ve struktuře superslitin se mohou vyskytovat i karbonitridy, které tvoří Ti, Zr, Nb, příp. Hf [2,4].

Prvky stabilizující povrch

Během provozu jsou Ni superslitiny vystaveny silně koroznímu prostředí, a jejich životnost je závislá na odolnosti jejich povrchu vůči tomuto prostředí. Proto je velice důležitá stabilita povrchů superslitin v chemicky reaktivních prostředích, která vedou k degradaci materiálu. Nejčastěji je degradace způsobena oxidací za vysokých teplot v oxidačních atmosférách. Vysokoteplotní koroze, která postihuje tyto slitiny, je vyvolána nejen přítomností kyslíku v pracovním prostředí, ale také sírou, vodíkem, dusíkem, vanadem a jinými kontaminujícími prvky. Procesy korozního poškození Ni superslitin jsou demonstrovány na obr. 5.



Obr. 5 : Schéma korozního poškození slitin niklu v závislosti na době exploatace [4]

Odolnost vůči oxidaci povrchových vrstev je u Ni superslitin zlepšována především pomocí hliníku, titanu a zvláště chromu. Nejvyšší odolnost proti oxidaci vykazují slitiny s obsahem 15-30% Cr. Tyto prvky vytváří na povrchu kompaktní oxidický film, a tím je redukována další oxidace. Na povrchu vznikají ochranné vrstvy Cr_2O_3 a Al_2O_3 odolné do relativně vysokých teplot.

Příměsi

Kromě uvedených legujících prvků ovlivňuje užité vlastnosti niklových superslitin mnoho dalších příměsí, které jsou obsaženy již ve výchozích surovinách nebo vstupují do materiálu během technologického procesu. Jejich přítomnost je buď prospěšná nebo naopak nežádoucí. Účinek těchto příměsí je možné klasifikovat následovně:

- a) Škodlivé prvky: zbytkové plyny (O, H, N, Ar, He)
nekovové nečistoty (P, S)
kovové a metaloidní nečistoty (Pb, Bi, Sb, Se, Ag, Cu, Tl, Te)
- b) Užitečné prvky: rafinační přísady (Ca, Mg, Ce, La)
minoritní legury (B, Zr, Hf, C)

Přestože význam příměsí je znám již dlouhou dobu, je tato problematika nadále aktuální. Důvodem je, že možnosti zlepšování vlastností, cestou nacházení optimálních kombinací legujících prvků, jsou u niklových superslitin do značné míry vyčerpány a jistou rezervu představuje právě kontrola čistoty a mikrolegování materiálu.

K nejkomplikovanějším nečistotám patří O, N a S. Zatímco účinek kyslíku a síry je možné potlačit rafinačními přísadami, mikrolegováním a technologickými opatřeními. Odstranění dusíku je velmi obtížné, nicméně důležité, protože přítomnost dusíku je důvodem výskytu různých defektů v odlitcích superslitin, a také dosavadní pokusy o zpevnění roztoku γ zvýšením obsahu dusíku nepřinesly požadované výsledky z důvodu křehkosti vyvolané precipitací nitridů chromu [1,4].

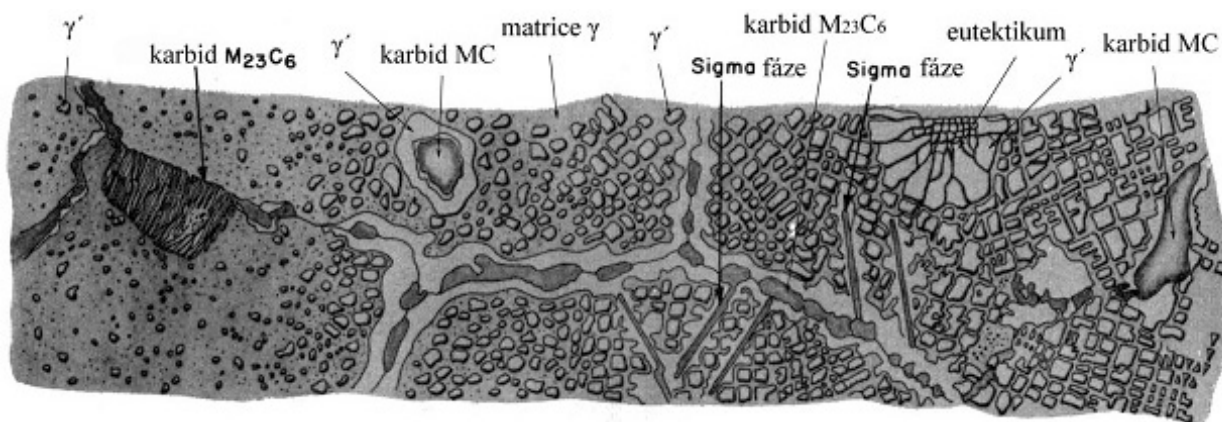
Mezi užitečné příměsi lze počítat křemík, který při obsahu více jak 0,2% působí pozitivně na žáruvzdornost. Cer a jiné prvky vzácných zemin přidávané do superslitin v malých množstvích zvyšují, podobně jako v ocelích, odolnost proti vysoko-teplotní oxidaci. Bor přidávaný v množství do 0,02% zvyšuje pevnost při tečení, což se vysvětluje jeho vlivem na morfologii hranic zrn. Rovněž přídavky zirkonia v množství do 0,05% hafnia do 2% působí na morfologii precipitátů po hranicích zrn a zvyšuje odolnost proti tečení. Existuje názor, že bor má vliv na rovnoměrnost rozmístění atomů uhlíku v zrnech, a tím působí proti nadměrně intenzivnímu vylučování karbidů po hranicích zrn[4].

2.3 STRUKTURA NIKLOVÝCH SUPERSLITIN

Z výše uvedeného přehledu legujících prvků lze vyvodit, že struktura Ni slitin je tvořena základním tuhým roztokem γ (Ni, Cr, Mo...), ve kterém jsou vyloučeny primární MC a sekundární komplexní karbidy ($M_{23}C_6$, M_7C_3 , M_6C), vytvrzující fáze (γ' , γ'' , η), ale i další fáze (M_3B_2 , M(C,N), $M_{23}(C,N)_6$, atd.).

U komplexně legovaných Ni slitin je nebezpečí vzniku topologicky těsně uspořádaných fází (σ , μ , ...), které mají z hlediska dlouhodobé provozní aplikace nepříznivé důsledky. Složení slitin musí být proto vyváжено tak, aby existence těchto fází byla vyloučena [1].

Během historického vývoje niklových superslitin došlo, společně s chemickým složením, ke zdokonalování struktury. Tento proces znázorňuje obr. 6. A dále přehled jednotlivých fází vyskytujících se v superslitinách je uveden v tab. 2.



Obr. 6 : Schématické znázornění vývoje struktury Ni superslitin [6]

2.3.1 Jednotlivé strukturní složky niklových superslitin

Tuhý roztok γ

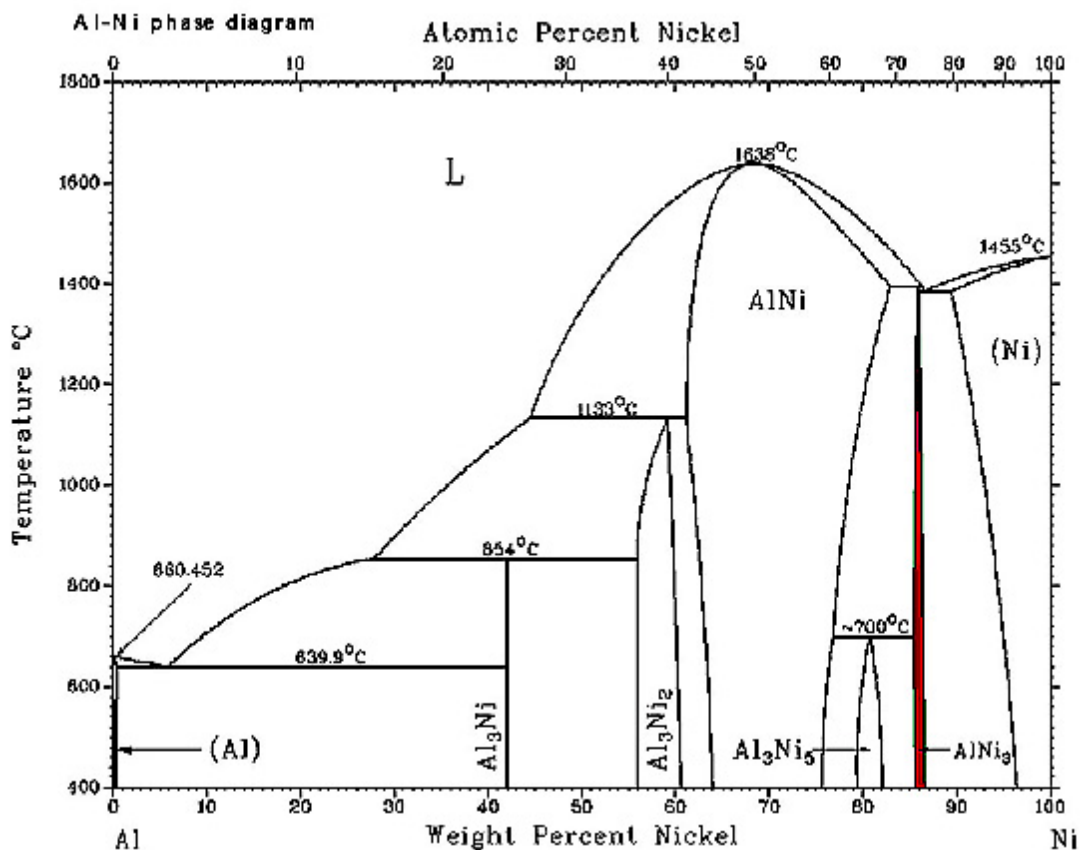
Fáze γ je substituční tuhý roztok přísadových prvků v niklu, s fcc mřížkou. Tvoří matici a je základní strukturní složkou Ni superslitin v litém stavu. Výběr legujících prvků je ovlivněn velikostním faktorem atomů a s ohledem na požadovanou strukturní stabilitu za vysokých teplot rovněž počtem valenčních elektronů. Přísady jsou proto obvykle z V., VI. a VII. skupiny periodické soustavy prvků (Co, Cr, Mo, W, Fe), jejichž rozměry jsou o 3-13% odlišné od rozměru atomu Ni. V žárupevných slitinách niklu tuhý roztok γ obohacují především Co, Fe, Cr, Mo, W ale také Ti a Al. Z hlediska zpevnění jsou nejdůležitější W, Ta, Mo a Nb. Velký vliv na zpevnění mají také Al a Ti, ale tyto prvky při precipitaci matici opouštějí v podobě fáze γ' . Při značném přesycení matrice γ o Cr, Mo a W se zvyšuje pravděpodobnost vylučování stabilních intermetalických fází σ , μ a Lavesových fází ovlivňujících negativně vlastnosti slitiny [2,3,4].

Tab. 2: Přehled fází vyskytujících se ve slitinách niklu [3]

Žádoucí fáze	Typ mřížky fáze	Vzorec fáze	Stručný popis fáze
γ	fcc (kubická plošně centrovaná)		Substituční tuhý roztok, matrice
γ'	Fcc	Ni_3Al $Ni_3(Al, Ti)$	Základní zpevňující fáze u velké části Ni superslitin; změna tvaru od kulového ke kubickému; velikost se mění s rostoucí teplotou a dobou namáhání.
γ''	bct (tetragonální prostorově centrovaná)	Ni_3Nb	Zpevňující fáze; metastabilní; vylučuje se jako diskovité koherentní částice.
MC	SCC (kubická prostá)	TiC NbC HfC	Různé složení, M může být Ti, Ta, Nb, Hf, Th a Zr; tvoří nepravidelné globule.
$M_{23}C_6$	Fcc	$Cr_{23}C_6$, $Mo_{23}C_6$ $W_{23}C_6$, $Fe_{23}C_6$	Precipituje ve formě globulí, desek, lamel, filmu nebo buňky; obvykle precipituje po hranicích zrn.
M_6C	Fcc	Fe_3Mo_3C $Fe_3W_3C - Fe_4W_2C$ Fe_3Nb_3C , Nb_3Co_3C Ta_3Co_3C	Náhodně distribuované karbidy.
M_7C_3	hexagonální	Cr_7C_3	Nejčastěji tvoří deskovité částice na hranicích zrn.
M_3B_2	tetragonální	Ta_3B_2 , V_3B_2 , Nb_3B_2 $(Mo, Ti, Cr)_3B_2$ $(Ni, Fe)_3B_2$, Mo_2FeB_2	Výskyt v niklových superslitinách s obsahem bóru nad 0,03%.
MN	Kubická	TiN, ZrN NbN	Nerozpustné pod teplotou tavení; mají kruhové nebo obdelníkové tvary.
Nežádoucí fáze			
η	hcp (šesterečná těsně uspořádaná)	Ni_3Ti	Výskyt u slitin s vysokým obsahem Al a Ti po dlouhodobém namáhání; tvoří buňkové útvary na hranicích zrn, nebo jehlice uvnitř zrn.
δ	ortorombická	Ni_3Nb	Tvoří precipitáty ve formě jehlic, uvnitř zrn, při vysokoteplotním stárnutí; výskyt ve slitině Inkonel 718.
μ	romboedrická	Co_7W_6 $(Fe, Co)_7(Mo, W)_6$	Výskyt ve slitinách s vysokým obsahem Mo a W; tvoří se za vysokých teplot; hrubozrnná Widmanstättenova struktura.
Lavesova	hexagonální	Fe_3Nb , Fe_3Ti Fe_3Mo , Co_3Ta , Co_3Ti	Nejčastěji se vyskytují ve superslitinách Co; tvoří nepravidelné protažené globule.
σ	tetragonální	FeCr, FeCrMo CrFeMoNi, CrCo CrNiMo	Častěji se vyskytují ve slitinách na bázi Co; tvoří nepravidelné protažené globule.

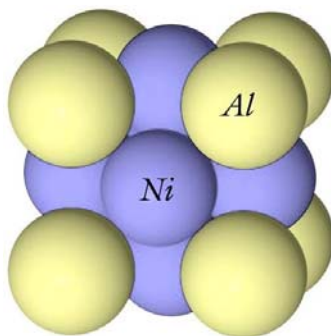
Fáze γ'

Struktura niklových superslitin, včetně už zmíněného tuhého roztoku γ , je také složena z fáze γ' , která se objevuje po dosažení okolo 10% Al v tuhém roztoku. Z binárního rovnovážného diagramu na obr. 7 je jasně patrné, že se jedná o intermetalickou fázi, s chemickým vzorcem $Ni_3(Al, Ti)$.



Obr. 7 : Binární rovnovážný diagram soustavy Al-Ni [6]

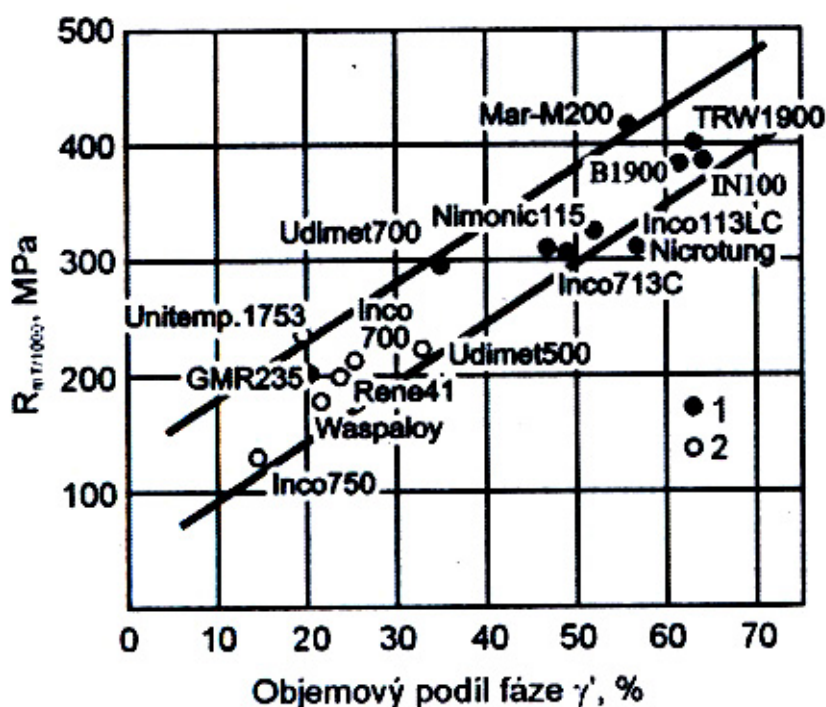
Fáze γ' je výsledkem uspořádání tuhého roztoku γ . V tomto roztoku při určitém poměru složek neuspořádané rozložení atomů v mřížce s poklesem teploty přechází na uspořádané. Každý atom obsazuje určité místo v mřížce při zachování jejího typu. Vede to ke vzniku nadmřížky. Při utváření nadstruktury-fáze γ' atomy hliníku a titanu obsazují rohy základní buňky FCC mřížky a atomy niklu obsazují místa ve středu stěn, a tím vytvářejí uspořádanou strukturu $L1_2$, jak je patrné na obr. 8.



Obr. 8: Model struktury uspořádané intermetalické fáze Ni_3Al [6]

Fáze γ' je tedy nadstrukturou typu intermetalické sloučeniny A_3B s mřížkou kubickou plošně centrovanou, geometricky těsně vyplněnou. Složkou A je prvek více elektropozitivní (Al, Ti, Mo, Nb, Ta, V). Fázi γ' se nejčastěji přiřazuje vzorec $Ni_3(Al, Ti)$ [4].

S ohledem na žírupevnost je nejvýznamnějším faktorem morfologie, objemový podíl a stabilita za vysokých teplot. U prvních Ni slitin byla tato fáze γ' dispergována ve tvaru globulí a objemový podíl činil cca 20%. Současné vrcholné slitiny obsahují až okolo 70% této fáze vyloučené zejména v kuboidních útvarech, případně primárně ve formě eutektika. Vliv objemového množství fáze γ' na pevnostní vlastnosti ilustruje obr. 9.



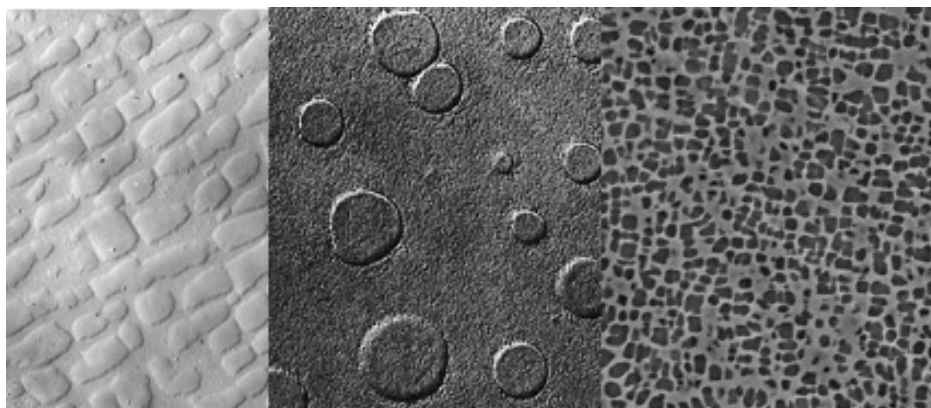
Obr. 9: Vzájemná závislost podílu fáze γ' na pevnost při tečení $R_{mT}/1000$ při teplotě 815°C slitin niklu(1-slitiny lité, 2-zpracované tvářením) [4]

Vysoký stupeň podobnosti mřížky fáze γ' s mřížkou matrice γ (neshoda v parametru mřížky, tzv. mřížková neshoda, se většinou pohybuje v rozmezích 0-1%) vede ke vzniku koherentního rozhraní, což má za následek značné a trvalé zpevnění za vysokých teplot. Naproti tomu slitiny se zvýšeným rozdílem mřížek od 0,16 do 0,80% ve slitinách s obsahem Nb a Ta stoupá tvrdost a pevnost v tahu při vyšších teplotách. Obecně lze říci, že legující prvky, nahrazující Al ve fázi γ' , jako Ti, Ta, Nb, Hf a Mo, zvyšují meziatomové síly této fáze [2,4].

Fáze γ' vzniká při ochlazování tuhého roztoku γ (při výrobě i při tepelném zpracování) a vylučuje se ve tvaru globulí, krychlí nebo tyčinek. Tvar závisí na deformační energii, která je určena mřížkovou neshodou (misfit), orientací a velikostí precipitátu. Mřížkovou neshodu lze vypočítat podle jednoduchého vzorce (1).

$$misfit = \frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{a_{\gamma}} \times 100 = [\%] \quad (1)$$

Precipitáty kulového tvaru se pohybují v hodnotách $-0,2$ až $+0,4\%$; precipitáty kubického tvaru $-0,6$ až 0% a $0,4$ až 1% ; tyčinkového tvaru nad $\pm 1\%$; ke ztrátě koherence dochází při hodnotách nad $\pm 1,25\%$. Na obr. 10 jsou tyto možné tvary fáze γ' znázorněny [2,6].



Obr. 10: Příklady možné morfologie fáze γ' [6]

Zvýšení množství precipitátů fáze γ' lze docílit větší přísadou titanu a hliníku. Obecně lze říci, že se zvyšujícím se obsahem těchto prvků vzrůstá pevnost slitin. Vlastnosti niklových superslitin však nelze posuzovat pouze dle množství fáze γ' . Pevnost zrn matrice γ zpevněných γ' musí být u polykrystalických slitin vyvážena s pevností hranic zrn. Pokud by byla výrazně vyšší, mohlo by docházet k předčasným lomům, protože relaxace napětí by v tom případě byla velmi obtížnou.

Charakter fáze γ' je v litých slitinách velmi závislá na segregaci a způsobu ochlazování. Během tuhnutí se může vyskytnout i menší obsah hrubozrnného γ' a eutektika γ - γ' . Pokud se tyto nežádoucí struktury vyskytují ve slitině ve větším množství, je vhodné je modifikovat následným tepelným zpracováním, většinou rozpouštěcím žíháním a s následným rozpouštěním hrubozrnného γ' a eutektika γ - γ' . Při ochlazování dojde k precipitaci těchto fází na stálou velmi jemnou fázi γ' , což znatelně zvýší creepovou odolnost.

Primární karbidy

Uhlík, jehož množství se v superslitinách na bázi niklu pohybuje v rozmezí $0,02 - 0,2 \%$ v kombinaci s prvky jako jsou W, Mo, Ta, Ti, Hf a Nb, vytváří primární karbidy MC, které se ve struktuře obvykle vyskytují ve formě částic s nepravidelnou kubickou morfologií. Vznikají během tuhnutí slitiny jako výsledek eutektické reakce, případně dalších mechanismů. Tyto částice jsou rozmístěny heterogenně v objemu slitiny vyloučené jak uvnitř zrn tak i po hranicích zrn, velmi často v mezosových oblastech dendritů [2].

MC karbidy jsou rozmístěny vcelku nerovnoměrně v matici γ , se kterou nevykazují určitou krystalografickou orientaci, nebo tvoří seskupení na hranici zrn. Jejich přítomnost ve struktuře znamená vazbu určitého množství uhlíku a zpomalování vlivu na růst zrn při procesech vysokoteplotního tepelného zpracování. Karbid MC tvoří hlavně kovy: Ti, Ta, Nb a V. Stabilita karbidů MC stoupá podle následujícího pořadí: VC, NbC, TaC, TiC. V přítomnosti fáze γ' ve struktuře, což je

vždy ve jmenovaných slitinách, podléhá stabilita karbidu TiC výraznému snížení. Jelikož titan přechází do fáze $Ni_3(Al, Ti)$ [4].

Prvky Cr, Mo a W se rozpouštějí v karbidu MC a oslabují síly jeho meziatomových vazeb. Vede to k rozpadu karbidu typu MC na karbidy $M_{23}C_6$ a M_6C . Tento jev se vyskytuje v karbidech TiC a $(Ti, Nb)C$ při teplotě vyšší 815°C, pod touto teplotou Mo a W mají stabilizující vliv na karbidy MC, které podléhají rozpouštění při procesech tepelného zpracování, prováděných v rozmezí teplot 1200–1260°C. Karbidy s poměrem kov : uhlík = 1:1 se mění na karbidy s poměrem 4:1 až 6 : 1 což má za následek, že budou mnohem větší a bude jich (při stejném obsahu uhlíku) více. Tomuto jevu je možné zabránit zvýšením obsahu Nb ve slitině, čímž se karbidy MC stabilizují až do teplot 1200 – 1600°C jak už bylo uvedeno výše [2,4].

Primární karbidické částice jsou ve většině niklových superslitin spíše nežádoucí. Při únavovém procesu mohou karbidy vlivem mechanického nebo tepelného namáhání iniciovat únavovou trhlinu, což následně vede k předčasným lomům. Důležitá je proto velikost a množství karbidů, což můžeme ovlivnit hlavně chemickým složením a rychlostí ochlazování slitin [2].

Sekundární karbidy a boridy

Tyto karbidy se vyskytují převážně na hranicích zrn. Mají výrazný vliv na vlastnosti (polykrystalických) superslitin, hlavně na vlastnosti hranic zrn. Ve většině superslitin se tvoří po tepelném zpracování. Řetězce diskretních globulí těchto karbidů mohou mírně zlepšit creepovou životnost tím, že brání pokluzům po hranicích zrn. Pokud však karbidy precipitují na hranicích zrn ve formě souvislého filmu, dochází k degradaci vlastností materiálu, hlavně k poklesu tažnosti a výraznému zvýšení náchylnosti k vytvoření trhlin po hranicích zrn. Je-li slitina navržena tak, aby rozptýlená karbidická fáze na hranicích zrn působila proti pokluzům po těchto hranicích, pak je dalším extrémem případ, že na hranicích zrn nevznikají žádné karbidy. To by mohlo mít za následek předčasné lomy z důvodu neomezeného pohybu hranic zrn, který vede ke vzniku trhliny na styku tří zrn [3].

Karbid M_7C_3 se vyskytuje ve slitinách s nízkou koncentrací Cr, neobsahujících Mo a W i další silně karbidotvorné prvky. Tento karbid se nevyskytuje obecně ve slitinách vícesložkových. Struktura těchto karbidů je hexagonální. Nad 1100°C podléhá přeměně na karbid $M_{23}C_6$ [4].

Karbid $M_{23}C_6$ se nejčastěji tvoří ve slitinách se středním a vysokým obsahem chromu. Při obsahu Mo a W ve slitině je možno uvažovat vzorec $Cr_{21}(Mo, W)_2C_6$. Dále tyto karbidy mohou zahrnovat ve svém složení také Ni, Co a Fe. Ve struktuře mohou vzniknout během nízkoteplotního zpracování (precipitační žíhání při 700 – 980 °C) precipitací přímo z tuhého roztoku γ , nebo cestou degradace MC karbidu. Karbidy typu $M_{23}C_6$ mají složitou kubickou strukturu.

Přítomnost žáruvzdorných těžkovitelných kovů jako např. W, Mo ve slitinách na bázi Ni při obsahu nad 8% vede k vytváření karbidů M_6C . Nejčastěji se tvoří v rozmezí teplot 800 – 1000 °C a výše. Jejich chemické složení odpovídá nejčastěji vzorcům: $(Ni, Co)_3Mo_3C$ nebo $(Ni, Co)_2W_4C$. Karbid M_6C má rovněž složitou kubickou strukturu a vykazuje také podobné morfologické znaky jako $M_{23}C_6$ a

soustředí se hlavně na hranicích zrn. M_6C karbidy jsou při vyšších teplotách stabilnější než karbidy $M_{23}C_6$ [2,4].

V žárovevných slitinách niklu je mnoho složitých přeměn karbidických fází, předcházejících často vzniku intermetalických fází ve struktuře. Základní přeměna karbidických fází ve vícesložkových slitinách niklu probíhá podle reakce:



V současnosti do žárovevných slévárenských slitin je často přidáván bor v množství od 0,005 do 0,20 % hm. Ve slitinách, obsahujících kolem 0,10% B, se snižuje koncentrace uhlíku pod 0,05%, což vede k nahrazení karbidů MC, $M_{23}C_6$ a M_6C boridy, nejčastěji typu M_3B_2 , $M_{23}B_6$, M_2B a MB_{12} . Boridy M_3B_2 vylučující se během krystalizace slitin namísto karbidů MC, vykazují vyšší disperznost a jsou příznivé na změny morfologických znaků v procesech tepelného zpracování. Slitiny obsahující výše jak 0,2% B, jsou náchylné během krystalizace k vylučování velkých částic boridů M_3B_2 , připomínajících často podobu "čínského písma", podobně jako karbidy MC. Často sloučeniny boru vyrůstají od hranic zrn do jejich okolí jako precipitáty ve tvaru bloků a pŕlměsíců [4].

Fáze γ''

Ve slitinách niklu obsahujících více jak 4% hm. Nb nebo 10% Ta se může objevit metastabilní fáze Ni_3Nb nebo Ni_3Ta s mřížkou tetragonální prostorově centrovanou, koherentní s bází γ , označovaná jako fáze γ'' . Tato fáze tvoří nejčastěji jemné destičkovité precipitáty a její působení je podobné k fázi γ' . Ve všech slitinách, kde se vyskytuje fáze γ'' , se vyskytuje i fáze γ' , ale dominantní vliv na zpevnění má v těchto slitinách γ'' . Za určitých podmínek (dlouhodobé vystavení teplotám nad 650°C) fáze γ'' prochází přeměnou v její stabilní variantu δ (Ni_3Nb nebo Ni_3Ta) s mřížkou ortorombickou, nebo může dojít k přeměně na fázi γ' . Fáze δ nevykazuje koherenci s matricí γ , má podobu velkých deskovitých precipitátů a negativně ovlivňuje vlastnosti slitiny [3,4].

Intermetalické fáze topologicky těsně uspořádané

Vícesložkové žárovevné slitiny obsahují často ve své struktuře metastabilní fáze, což vede během dlouhodobého žíhání, buď během tepelného zpracování nebo za provozních podmínek, k vylučování intermetalických fází topologicky těsně uspořádaných (Topologically Close – Packed), mezi které se zařazuje fáze σ , μ , η a Lavesovy fáze. Tyto precipitační procesy snižují žárovzdornost v důsledku snížení koncentrace v Mo a W v matrici slitiny a zhoršují tvárné vlastnosti slitiny v důsledku nežádoucí morfologie precipitátů. Ve slitinách niklu obsahujících Cr, Co, Mo a W se vyskytují obecně fáze σ a μ , zatím co ve slitinách obsahujících navíc železo se vyskytuje často Lavesova fáze s komplikovaným chemickým složením. Lavesova fáze je hlavní sekundární fází, vylučující se dodatečně během stárnutí při teplotě od 800 do 950°C. I když se zjišťuje, že v některých slitinách efekt zpevnění Lavesovými fázemi a fází σ a μ může být srovnatelný s působením fáze γ' a karbidu, a globulární podoba precipitátů fází TCP může působit proti jevům křehkosti jimi vyvolanými, tak obecně výskyt těchto fází ve struktuře superslitin se nepovažuje za příznivý jev.

Struktura těchto fází je buňková, přičemž atomy jsou těsně uspořádány ve vrstvách (atomy jsou v těchto vrstvách hustě uspořádány, vzdálenost mezi vrstvami je výrazně vyšší) oddělených relativně velkými atomovými vzdálenostmi. Vrstvy těsně uspořádaných atomů jsou posunuté o vloženou vrstvu větších atomů, vytvářejících charakteristickou topologii. TCP fáze jsou nežádoucí hlavně pro svou nevhodnou morfologii a křehkost způsobenou anisotropií krystalické struktury. Zpravidla dlouhé, tenké a křehké částice, často vyloučené po hranicích zrn, zhoršují mechanické a creepové vlastnosti superslitin a bývají místem iniciace trhlin[2,4].

2.3.2 Struktura litých niklových superslitin

Jedním z faktorů, který významně ovlivňuje vlastnosti kovových slitin, je jejich struktura. Tvorba struktury těsně souvisí s technologií výroby, odléváním (licí teplota, rychlost ochlazování tekutého kovu) a krystalizací těchto slitin. Pro optimalizaci mikrostruktury je tedy třeba důležitá znalost všech parametrů a dějů, které mají významný vliv na strukturní charakteristiky, jako je velikost a orientace zrn, velikost mezidendritických prostor, tvar a rozložení precipitátů γ' atd. [2,7].

Mikrosegregace při usměrněném tuhnutí

K mikrosegregaci přísad dochází v průběhu krystalizace. Ta je přechodem z kapalného do pevného stavu, tj. přechodem z neuspořádaného do uspořádaného stavu elementárních částic: tavenina představuje seskupení atomů, z nichž každý je obklopen stále se měnícími sousedy a má určitou průměrnou volnou dráhu pohybu; v tuhé fázi jsou atomy těsně uspořádány v krystalografické mřížce, kmitají kolem uzlových poloh, avšak zřídka se od nich odpoutají, a mají tedy určitý počet stálých sousedů. V tavenině je o čtyři až pět řádů vyšší hustota vakancí než v krystalech. Tato okolnost je příčinou rozdílných vlastností obou fází, z nichž pro krystalizaci má největší význam podstatně větší rozpustnost cizích prvků a o několik řádů vyšší rychlost difúze v tavenině ve srovnání s tuhou fází.

Krystalizace je zahájena za určitých termodynamických podmínek a uskutečňuje se nukleací a růstem, podobně jako jiné fázové přeměny. Začíná po dosažení určitého přechlazení taveniny, které má přímý vliv na rychlost nukleace, rychlost růstu a tím i na celkovou rychlost krystalizace [8].

Rozdělení přísady mezi taveninou a tuhou fází rychlostí jednosměrné krystalizace $V > 0$ a při rovinném mezi fázovým rozhraní

V reálných podmínkách probíhá krystalizace rychlostí vyšší než nulovou. Za těchto okolností se nedosáhne rovnovážného rozdělení přísady mezi taveninu a tuhou fází podle rovnovážného rozdělovacího koeficientu k_0 . Rovnovážný rozdělovací koeficient k_0 přísadového prvku Y je obecně definován izotermickým poměrem např. (2)

$$k_0 = \frac{c_s}{c_L} \quad (2)$$

kde je

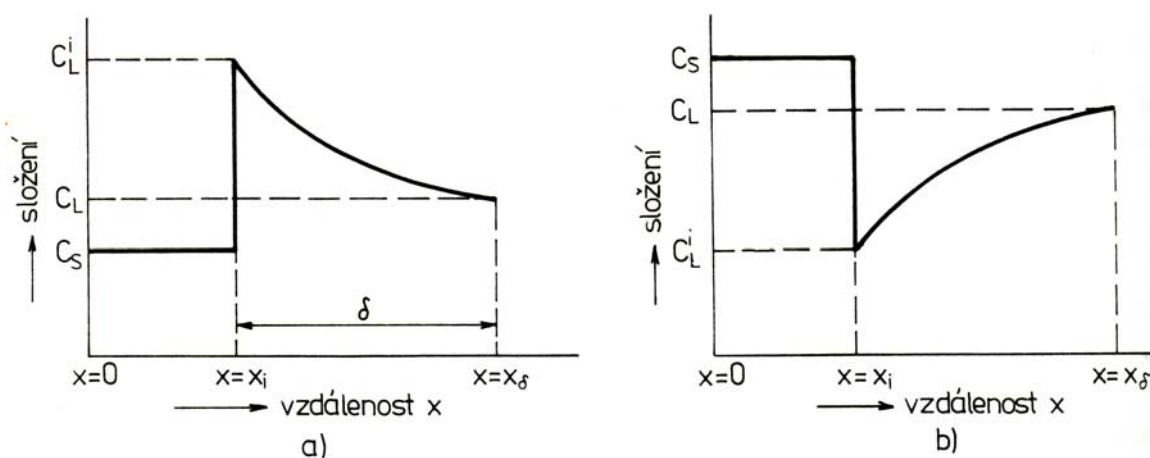
c_s ... rovnovážná koncentrace přísady Y v tuhé fázi

c_L ... rovnovážná koncentrace přísady Y v tavenině

V případě, kdy $c_s < c_L$ a $k_o < 1$, má první zkrystalizovaná část koncentraci příměsi (3)

$$c_s = k_o c_o \quad (3)$$

a tudíž koncentrace zbývajících taveniny je $c_L > c_o$. Proto dochází k vypuzování přísady z rostoucího krystalu do okolní taveniny, odkud se přenáší do vzdálenějších míst taveniny převážně difúzí. Tento pochod je časově náročný a proto se v tavenině před mezifázovým rozhraním vytvoří vrstva se zvýšenou koncentrací přísady, což ilustruje obr. 11a. V soustavách, kde $c_s > c_L$ a tedy $k_o > 1$ se přísadou obohacuje naopak tuhá fáze a koncentrační poměry odpovídají obr. 11b. Vrstva o hloubce δ před krystalizační frontou, v níž je koncentrace přísady zvýšená popř. snižena ve srovnání s hodnotou c_L , se nazývá difúzní vrstva [8].



Obr. 11a,b: Nerovnovážné rozdělení přísady mezi taveninu a tuhý roztok [8]

Efektivní rozdělovací koeficient

Pro reálné podmínky, kdy probíhá krystalizace rychlostí vyšší jak nulovou, byl zaveden pojem efektivní rozdělovací koeficient k_e , daný vztahem (4)

$$k_e = \frac{c_s^{(i)}}{c_L^{(\infty)}} \quad (4)$$

kde je

$c_s^{(i)}$... koncentrace příměsi na mezifázovém rozhraní v tavenině

$c_L^{(\infty)}$... koncentrace příměsi ve vzdálenosti $x = \infty$ v tavenině

Dále byl odvozen vztah mezi efektivním a rovnovážným rozdělovacím koeficientem (5) :

$$k_e = \frac{k_o}{k_o + (1 - k_o) \exp\left(-\frac{v}{D} \delta\right)} \quad (5)$$

kde je

k_o ... rovnovážný rozdělovací koeficient

v ... krystalizační rychlost

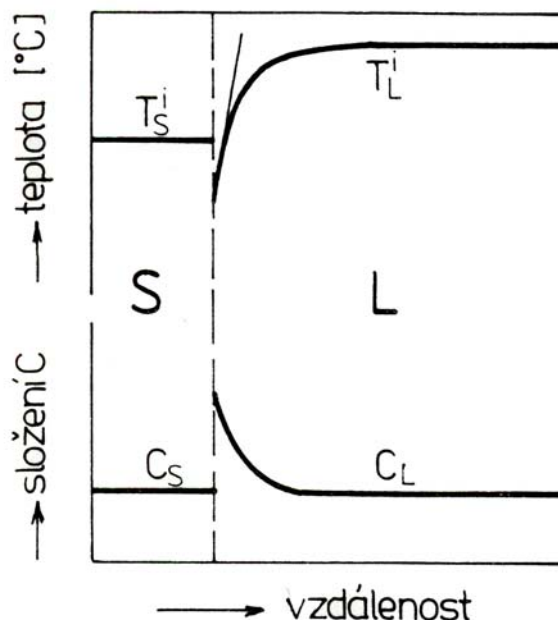
D ... difúzní koeficient

δ ... velikost difúzní vrstvy

Koncentrační přechlazení

Budeme uvažovat binární slitinu s $k_o < 1$. Difúzní vrstvě taveniny před krystalizační frontou, kde je zvýšená koncentrace přísady, přísluší v souladu s rovnovážným diagramem a podle místní hodnoty c_L snížená rovnovážná teplota likvidu.

Rozložení přísady a průběh rovnovážné teploty likvidu (po vyrovnání koncentrace v tavenině pouhou difúzí) ukazuje obr. 12.



Obr. 12: Rozložení přísady a průběh rovnovážné teploty likvidu[8]

Tavenina bude přechlazená v těch místech difúzní vrstvy, kde její skutečná teplota T bude nižší než je příslušná rovnovážná teplota likvidu. Rozdíl teplot na rozhraní (6) je přechlazení, které je zdrojem hnací síly pro růst krystalu.

$$T_L^{(i)} - T_i = \Delta T_i \quad (6)$$

kde je

$T_L^{(i)}$... rovnovážná teplota likvidu v místě rozhraní

T_i ... skutečná teplota v místě rozhraní

Pokud je tedy v některém místě taveniny skutečná teplota T menší než rovnovážná teplota T_L , je v tom místě tavenina přechlazená. Podmínkou pro vznik tohoto přechlazení je, aby (7), kde G_L značí teplotní gradient v tavenině těsně před rozhraním.

$$\left| \frac{dT_L}{dx} \right|_{x=x_i} > G_L \quad (7)$$

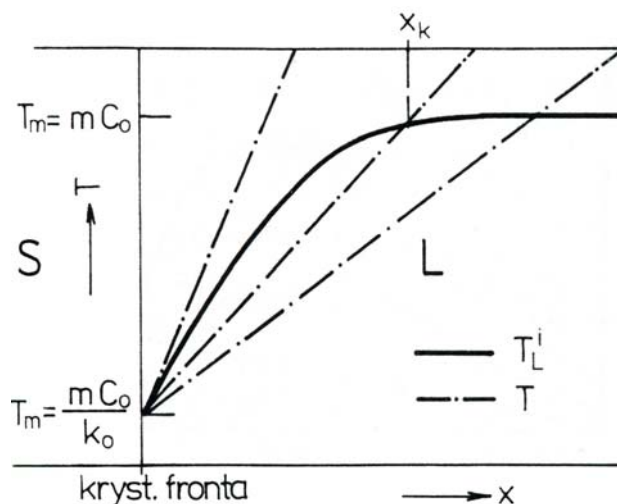
Podmínku vzniku koncentračního přechlazení je možné formulovat také jako (8) a je znázorněna na obr. 13 [8].

$$T_L - T > 0 \quad (8)$$

kde je

T_L ... teplota likvidu

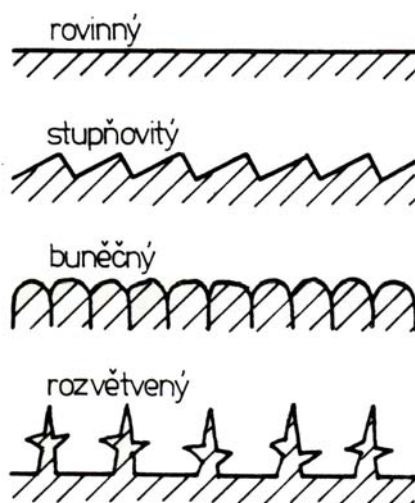
T ... skutečná teplota taveniny před rozhraním



Obr. 13: Podmínka pro vznik koncentračního přechlazení [8]

Morfologie mezifázového rozhraní

Až dosud bylo uvažováno, že mezifázová hranice krystal-tavenina je rovina. V průběhu růstu tuhé fáze však může dojít ke změně tvaru rozhraní. Tuto změnu způsobují různé faktory, jsou to zejména rozložení příměsi a teplota. Mohou vzniknout čtyři základní tvary rozhraní, jak ukazuje obr. 14. Jsou to rozhraní rovinné, stupňovité, buněčné a rozvětvené [8].

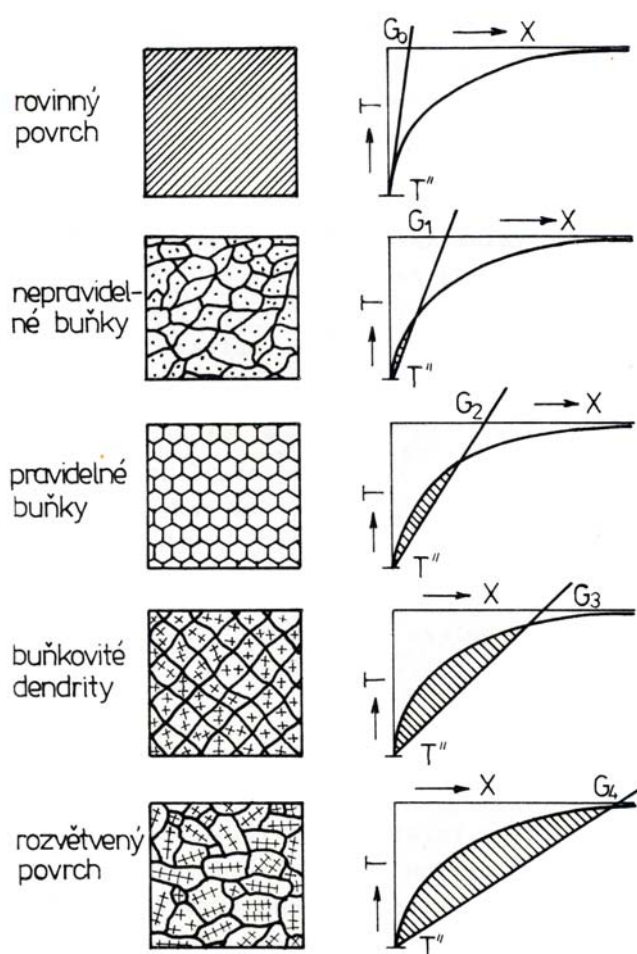


Obr. 14: Základní druhy morfologie mezifázového rozhraní [8]

Rovinné mezifázové rozhraní může vzniknout jen při velkém teplotním gradientu, při menší rychlosti růstu, při vysoké čistotě kovu a při izotropní atomární kinetice růstu.

Stupňovité rozhraní vyžaduje (při srovnatelné rychlosti pohybu krystalizační fronty) menší přechlazení ve srovnání s rovinným rozhraním. Vyskytuje se při anizotropní kinetice růstu, ke které dochází u kovů s rozdílnou hustotou atomů v různých krystalografických směrech.

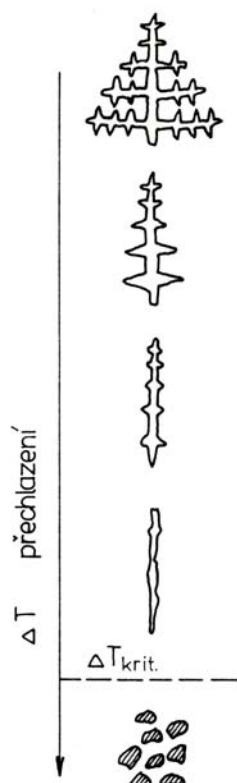
Buněčné rozhraní vzniká již při malém množství přísad a při malém koncentračním přechlazení. Rovinné rozhraní se za těchto podmínek stává nestabilním, neboť růst každého jeho bodu, který se jen poněkud předsune do taveniny, začne být podporován koncentračním přechlazením. Při malém koncentračním přechlazení vznikají na mezifázovém povrchu ojediněle nepravidelné výstupky. Poněkud větší přechlazení vede ke vzniku buněk nepravidelného tvaru. Při dalším zvětšení koncentračního přechlazení se na krystalizační frontě tvoří buňky hexagonálního tvaru. Toto vše je schématicky znázorněno na obr. 15.



Obr. 15: Vliv koncentračního přechlazení na morfologii mezifázového rozhraní [8]

Rozvětvené (dendritické) rozhraní vzniká při dostatečně vysoké koncentraci přísady a při výrazném koncentračním přechlazení. Za těchto podmínek se na krystalizační frontě tvoří výstupky s velmi malým poloměrem zakřivení čela, což umožňuje jejich rychlé pronikání do taveniny. Na bocích těchto výstupků vzniká rovněž koncentrační přechlazení, a to je příčinou tvorby výstupků na bocích krystalu neboli bočního větvení. Rychlost čelního růstu dendritů je však zpravidla několikanásobně vyšší než rychlost bočního růstu. Poměr těchto dvou rychlostí

závisí především na přechlazení. Vliv tohoto přechlazení na morfologii dendritů ukazuje obr. 16 [8].



Obr. 15: Vliv přechlazení na tvar dendritu [8]

Dendritická segregace

Pro dendritickou segregaci, která je nerovnovážná, je charakteristické nerovnovážné dendritické rozložení legujících prvků a nečistot v rámci dendritů, tzv. dendritická segregace. Ta po dosažení určité úrovně může vést ke vzniku fází, které jsou pro danou slitinu nerovnovážné. Dendritická segregace podstatně ovlivňuje vlastnosti litých slitin, a proto jí musí být věnována značná pozornost.

Velikost dendritické segregace se nejčastěji vyjadřuje indexem segregace (9),

$$I = \frac{(c_{\max} - c_{\min})}{c} \quad (9)$$

kde je

$c_{\max}$... maximální koncentrace přísady

$c_{\min}$... minimální koncentrace přísady

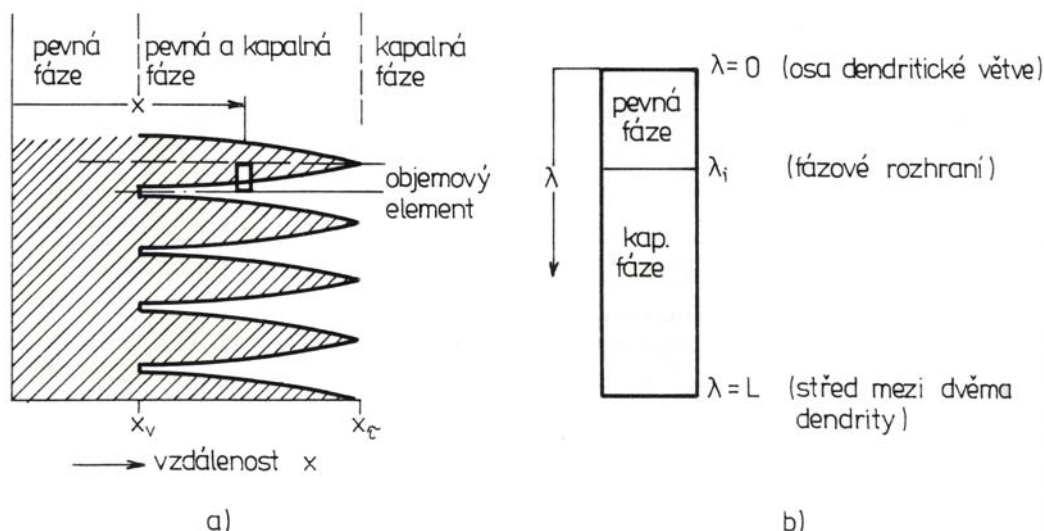
c ... průměrná koncentrace přísady v tuhém roztoku

nebo funkční závislostí $c_s = f(g)$, kde c_s je složení krystalu a g je množství tuhé fáze, nebo množství vzniklých nerovnovážných fází.

Soudí se, že velikost dendritické segregace ovlivňují u dané slitiny především faktory jako jsou hodnoty termodynamických veličin pevné a kapalné fáze, velikost rozdělovacího koeficientu, velikost difúzních koeficientů v pevné a kapalné fázi, kinetické faktory, teplotní pole odlitku a jeho časové změny, intenzita promíchávání taveniny, tvar tuhnoucí fáze a jeho změny, hrubnutí dendritů.

Uvedený přehled naznačuje složitost problémů spojených a kvantifikací dendritické segregace v odlitcích. Přesto však v současné době existuje poměrně dobře propracovaná teorie dendritické segregace, která v mnohém vychází z poznatků, získaných při jednorozměrné krystalizaci s makroskopicky rovinným rozhraním.

Experimenty ukázaly, že v tuhoucím odlitku existuje přechodová dvoufázová zóna, jak ukazuje obr. 16. Tato zóna je tvořena směsí taveniny a dendritických krystalů. Studium této zóny má velký význam, neboť procesy v ní probíhající určují strukturu, velikost segregace, množství pórů a dalších nehomogenit a defektů struktury [8].



Obr. 16: Schématické znázornění dvoufázové vrstvy a objemového elementu [8]

Faktory ovlivňující vzdálenost dendritických os

Dříve se předpokládalo, že směrodatnou veličinou pro tvar dendritu je krystalizační rychlost. Avšak při srovnání větvení dendritů u různě litých bloků, v místech vyznačujících se stejnou rychlostí krystalizace, bylo zjištěno, že se zřejmě uplatňují i jiné faktory. Nyní se proto uznává, že rozhodující veličinou je tzv. místní doba tuhnutí. To je doba setrvání daného místa v dvoufázové oblasti.

Uvažuje se, že místní doba tuhnutí τ_f závisí na šířce intervalu tuhnutí ΔT_{LS} , na teplotním gradientu v tavenině G_L a na lineární rychlosti tuhnutí V , tj. na rychlosti posuvu krystalizační fronty. Pro τ_f se udává vztah (10).

$$\tau_f = \frac{\Delta T_{LS}}{G_L \cdot V} \quad (10)$$

kde je

$\Delta T_{LS} = T_L - T_S$... konstanta pro daný materiál

$G_L \cdot V = v$... rychlost ochlazování

T_L ... teplota likvidu

T_S ... teplota solidu

Závislost vzdálenosti mezi dvěma sousedními osami dendritů na místní době tuhnutí ukazuje obr. 17 [8].

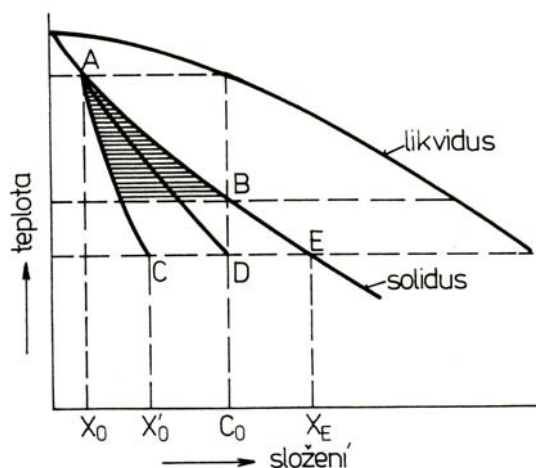


Obr. 17: Závislost vzdálenosti mezi dvěma sousedními osami dendritů na místní době tuhnutí [8]

Vliv rychlosti ochlazování na velikost dendritického odmíšení

Je známo, že velikost dendritického odmíšení závisí na druhu a množství přísad ve slitině a na podmínkách tuhnutí. Jestliže tuhnutí probíhá nekonečně pomalu, stačí v každém okamžiku dospět pomocí difúze ke stavu vyrovnání chemického složení a k dendritické segregaci nedochází. Při extrémně vysoké krystalizační rychlosti proběhne bezdifúzní přeměna a opět vzniká materiál bez segregací. Tyto extrémy jsou však v technických podmínkách uskutečnitelné pouze zcela výjimečně.

Při obvyklých rychlostech ochlazování nestačí proběhnout difúzní procesy tak, aby se během ochlazování měnilo složení tuhé fáze podle rovnovážného solidu. Může např. dojít ke koncentračním změnám, které jsou znázorněny na obr. 18.



Obr. 18: Změna koncentrace přísady v tuhé fázi při technické rychlosti ochlazování[8]

Krystaly, které se jako první vytvoří z taveniny o složení c_0 , se vyznačují koncentrací x_0 . Při poklesu teploty by měly mít všechny krystaly trvale koncentraci udávanou částí rovnovážného solidu A – B. Z důvodu neúplného difúzního vyrovnání však chemické složení vnitřních částí krystalů odpovídá pouze křivce A – C. Naposled tuhnoucí vrstvy krystalu nemají rovnovážné složení odpovídající bodu B,

nýbrž složení určené bodem E. V průměru odpovídá potom složení tuhnoucí slitiny křivce A – D. Tak je krystalizace ukončena teprve v bodě, kde křivka středního složení krystalů A – D protne svislou čáru, udávající celkové složení uvažované slitiny c_0 . Teplota skutečného konce tuhnutí je tedy vždy nižší než rovnovážná teplota solidu a vždy vzniká menší či větší odmíšení [8].

Chemická mikroheterogenita niklových superslitin

Slitiny na bázi niklu jsou během krystalizace, obdobně jako uhlíkové i slitinové oceli, charakterizovány intenzivním dendritickým odmíšením konstitutivních i doprovodných prvků a příměsí. Pochod dendritického odměšování i jeho konečný stav, který určuje dendritickou heterogenitu těchto slitin, lze přitom z fyzikálně-metalurgického hlediska popsat podobnými modely jako u ocelí.

Výzkum chování niklových superslitin z hlediska odměšování prvků při krystalizaci a tuhnutí je velmi důležitý, zejména kvůli jejich výsledným mechanickým vlastnostem. Během krystalizace slitin nastává primární chemická segregace: dendrity rostou s koncentračními gradienty a výsledné mezidendritické složení je velmi odlišné od nominálního složení slitiny. Tyto oblasti mají nízký bod tání, což může způsobit např. vznik trhlin za tepla během kování nebo svařování. Primární litá struktura slitin, určená zejména chemickým složením, má také vliv na pevnostní a creepové vlastnosti, které jsou závislé na následném tepelném zpracování těchto odlitků slitin [7].

2.3.3 Technologie výroby litých niklových superslitin

Niklové superslitiny byly zpočátku taveny na vzduchu a rozhodující technologií pro výrobu lopatek a dalších žárových částí plynových turbin, bylo tváření. S růstem žárupevnosti nových slitin vznikaly stále větší obtíže při tváření a obrábění a zhruba od 50. let se lopatky začaly vyrábět přesným litím metodou vytavitelného modelu. Dnes je tato technologie nejrozšířenější.

Tavení a odlévání Ni slitin na vzduchu je provázeno výskytem defektů, označovaných oxidické blány. Jedná se o oxidy reaktivních prvků (zejména Al, Ti, Cr), vznikající při styku taveniny se vzdušní atmosférou a vytvářející na hladině taveniny kompaktní vrstvy. Blány se pak strhávají s proudem taveniny do dutin kokily či formy a ve výrobku představují kovově nespojená místa, tedy mikrovruby, se všemi negativními důsledky na užité vlastnosti. Tento problém byl řešen použitím různých speciálních strusek, odléváním v proudu argonu, sklopným či spodním litím. Jednoznačně schůdnou cestou se však ukázala až aplikace vakuové metalurgie.

Výhody vakuového tavení a lití jsou značné a v současné době je tato technologie již zcela běžná. Kromě zamezení oxidace je možno do značné míry snížit obsah různých škodlivých příměsí, zejména plynů a nízkotavných prvků. Obvyklý postup je ten, že základní slitina se vyrábí v 1 - 3 tunových indukčních, nebo obloukových pecích, kde proběhne dokonalá homogenizace a rafinace slitiny. Tavenina se odlévá do kokil a vzniklé ingoty pak slouží jako vsázka do malých indukčních vakuových pecí pro výrobu odlitků. Tyto pece jsou nejčastěji dvoukomorové, jako na obr. 19, a jsou uzpůsobeny pro průběžný provoz bez přerušování vakuu.

Vyšší čistoty primární slitiny je možno dosáhnout postupně vakuovým obloukovým přetavením, vakuovým přetavením s použitím reaktivní strusky a konečně přetavením elektronovým paprskem. Rafinace probíhá ve vysokém vakuu a jsou při ní odstraňovány zejména plyny a nežádoucí prvky [1].

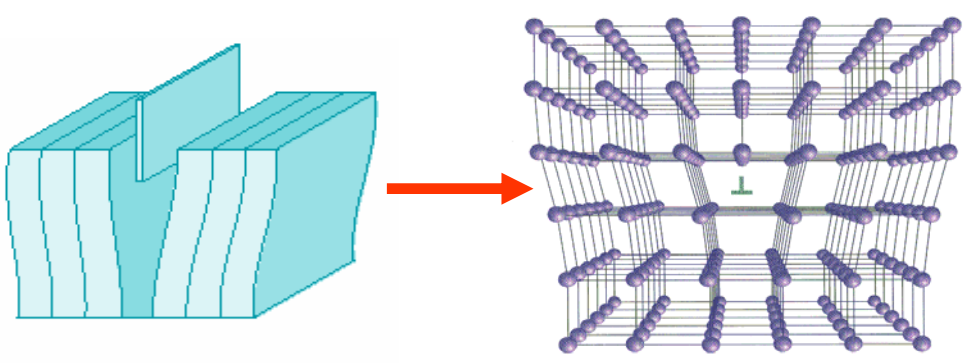
Výrazného pokroku bylo dosaženo i při výrobě odlitků. Konvenčně lité části s ekvixiální strukturou mají při namáhání v podmínkách tečení slabá místa zrn, kolmých k aplikovanému napětí. Proto byly vyvinuty technologie umožňující vyrobit lopatky bez těchto hranic, tedy lopatky s kolumnárními krystaly přes celou lopatku. Zrna jsou orientována paralelně se směrem namáhání. Pro tento proces byla vyvinuta různá speciální zařízení. Jde v podstatě o modifikaci vakuových přetavovacích pecí, uzpůsobených pro řízené tuhnutí odlitků. Technologie usměrněné krystalizace přináší oproti konvenčnímu lití u slitin stejného složení výrazné zvýšení žárupevnosti.

Průvodním jevem při výrobě odlitků je segregace se všemi nepříznivými důsledky na mechanické vlastnosti a jejich rozptýl. Z těchto důvodů byly vyvinuty speciální technologie práškové metalurgie, kterými lze kromě rovnoměrného a jemného zrna připravit součást s velmi homogenní distribucí chemického složení [1].

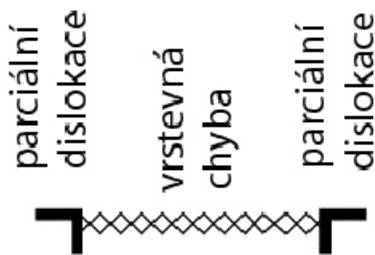
2.4 MECHANIZMUS ZPEVNĚNÍ NIKLOVÝCH SUPERSLITIN

2.4.1 Funkce dislokací ve zpevnění

Deformační chování kovů a slitin souvisí s dislokační strukturou a vlastnostmi dislokací a jejich chováním. Dislokaci si můžeme představit jako vsunutou polorovinu (v případě hranové dislokace), základní hranová dislokace s Burgersovým vektorem $a/2 \langle 110 \rangle$ je na obr. 21. Komplikovaná situace nastává, když jsou dislokace rozštěpené, k tomu může dojít z důvodu, že slitina má nízkou energii vrstevné chyby nebo je tuhý roztok uspořádaný. V tomto případě se dislokace rozštěpí na dva nebo více útvarů – dvě parciální dislokace, jak je vidět na obr. 22.



Obr. 21: Úplná hranová dislokace [11]



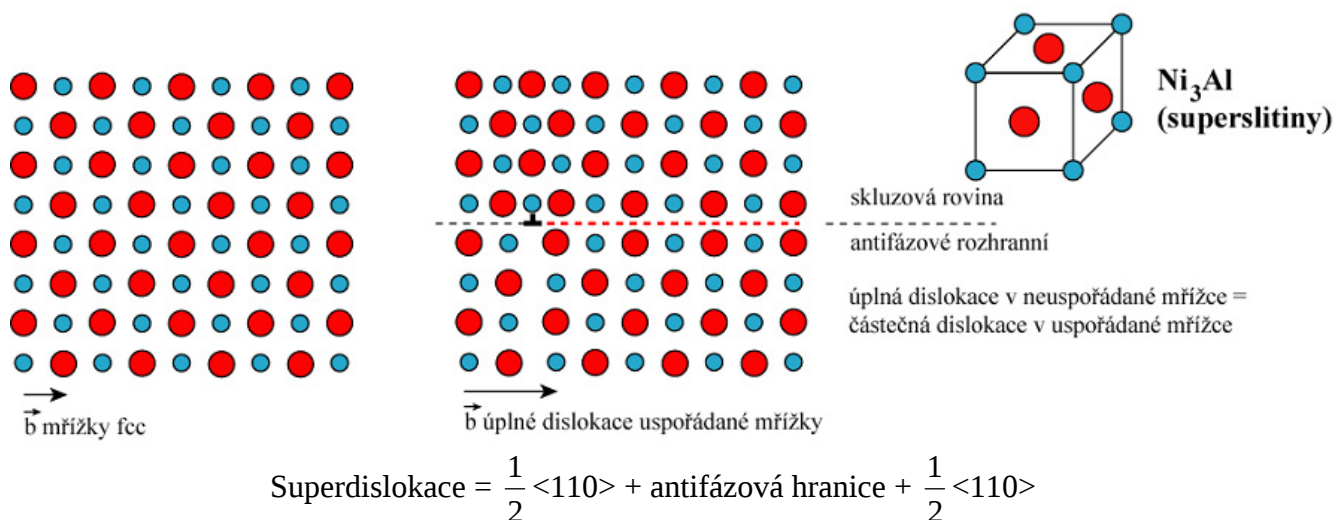
Obr. 22: Rozštěpená dislokace [11]

V případě uspořádaného tuhého roztoku je situace složitější, úplná dislokace v této mřížce se štěpí na více parciálních dislokací a páry plošných poruch (vrstevné chyby a antifázové hranice). Při pohybu dislokace ve skluzové rovině {111} musí zůstat sled krystalografických rovin zachován, přesněji řečeno porušené uspořádání se musí po přechodu všech součástí útvaru vzniklého z původně jedné dislokace vrátit do původního stavu [9,10].

Neúplné dislokace, vzniklé rozštěpením úplné dislokace $a/2 \langle 110 \rangle$, jsou téhož znaménka a tudíž se odpuzují. To vede k jejich oddalování a k rozšiřování pásu vrstevné chyby mezi nimi. Šířka pásu vrstevné chyby nedosahuje rovnovážné hodnoty, která vyplývá z minimalizace vlastní a interakční energie vrstevné chyby a neúplných dislokací. Platí, že energie dvou parciálních dislokací je menší než energie původní úplné dislokace. Šířka pásu vrstevné chyby mezi parciálními dislokacemi pak závisí na energetickém "zisku" při rozštěpení úplné dislokace na dvě parciální. Takto vzniklá plošná porucha (vrstevná chyba s určitou energií), tento "zisk" spotřebovává dokud celý útvar nedosáhne stejné energie, jako měla původní úplná dislokace [2].

Dislokace v uspořádaném roztoku

V uspořádaném tuhém roztoku je situace ještě komplikovanější. V této variantě FCC mřížky je každý atom prvku A obklopen 8 stejnými atomy a 4 atomy prvku B. Pokud do takto uspořádané struktury vstoupí dislokace $a/2 \langle 110 \rangle$ (úplná v neuspořádané struktuře, obr. 23), je toto uspořádání narušeno.

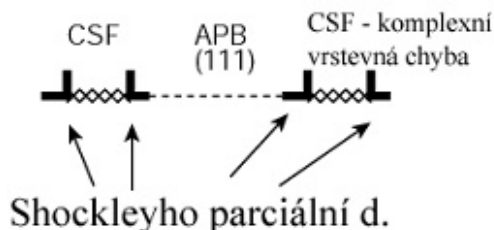


Obr. 23: Dislokace v uspořádaném roztoku Ni_3Al [11]

Takže když z úplné dislokace $a \langle 100 \rangle$, v uspořádaném tuhém roztoku superdislokace, vzniknou dvě dislokace typu $a/2 \langle 110 \rangle$, musí se mezi nimi vytvořit plošné rozhraní – antifázová hranice. Při jejich pohybu (kluzu) první dislokace mění uspořádání, následuje antifázová hranice a druhá neúplná dislokace musí uspořádání zase uvést do pořádku. Dislokace potom tvoří začátek a konec této hranice [2,10].

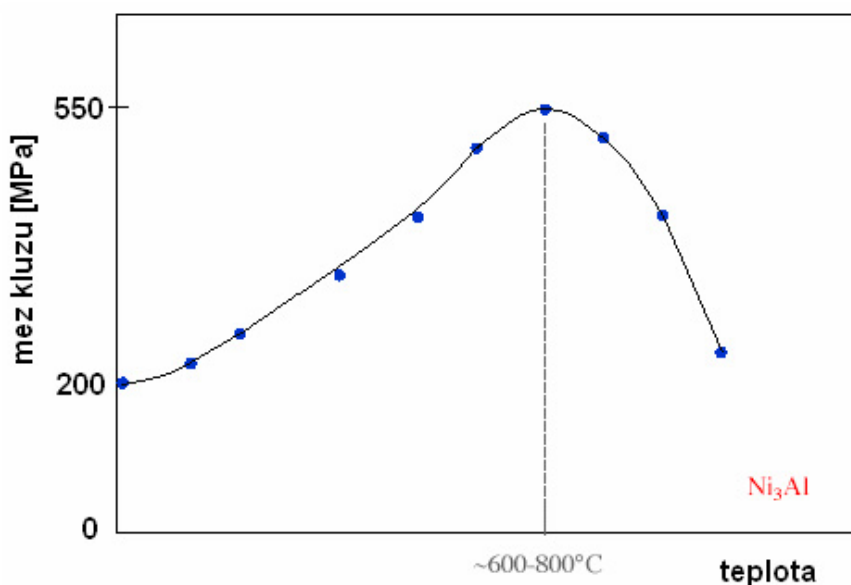
Anomálie teplotní závislosti mechanických vlastností

Superdislokace a $\langle 100 \rangle$ prochází rovinami $\{111\}$ a jsou rozštěpené do dvou jednotkových dislokací s běžnými Burgersovými vektory neuspořádané FCC struktury $a/2 \langle 110 \rangle$. Mezi dislokačními čarami těchto dislokací se v rovině skluzu vytvoří antifázová hranice. Dvě jednotkové dislokace $a/2 \langle 110 \rangle$ jsou dále rozštěpené na dvě parciální dislokace ($a/6 \langle 112 \rangle$ a $a/6 \langle 121 \rangle$) a vytvářejí běžné vrstevné chyby, jak je patrné z obr. 24 [2].



Obr. 24: Dislokace v uspořádané struktuře [11]

V průběhu plastické deformace musí mít dislokace možnost změnit skluzovou rovinu, aby se vyhnula překážkám. Nejčastěji se tak děje příčným skluzem, tzn. přechodem do jiné kluzové roviny a pak návratem do původní o několik mřížkových parametrů výše nebo níže, tento proces je tepelně aktivován. V uspořádaných tuhých roztocích ovšem nemáme jednoduchou dislokaci, ale soustavu několika dislokací a plošných poruch. Při přechodu do jiné kluzové roviny by se celý tento útvar musel spojit v původní dislokaci, přesunout se do jiné kluzové roviny a pak se zase rozvinout. Je zřejmé že je to proces energeticky náročný a při určitých podmínkách nemožný. Jelikož některá ze zúčastněných dislokací se nemůže v dané kluzové rovině pohybovat. Vzhledem k tomu, že s teplotou roste tepelná aktivace pohybu dislokací (a tudíž klesá deformační napětí), může také růst šířka rozštěpení superdislokace, výsledkem pak může být deformační napětí, které s teplotou roste, místo aby klesalo. Tento mechanismus vysvětluje anomálii teplotní závislosti mechanických vlastností superslitin na bázi Ni zpevněných fází, což ukazuje obr. 25 [2].

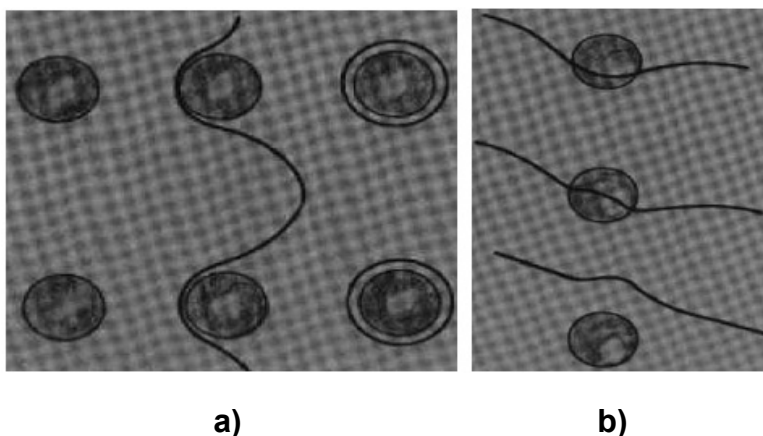


Obr. 25: Anomálie teplotní závislosti mechanických vlastností Ni_3Al [6]

2.4.2 Mechanismus zpevnění koherentními precipitáty

Přidáním vhodného prvku do materiálu může mít za následek podstatné zvýšení skluzového napětí následkem tvorby precipitátů při uspořádání tuhého roztoku. V případě slitin na bázi niklu má takovýto účinek hliník, který tvoří precipitáty γ' s uspořádanou mřížkou, koherentní s matricí γ , popisované v předchozím textu.

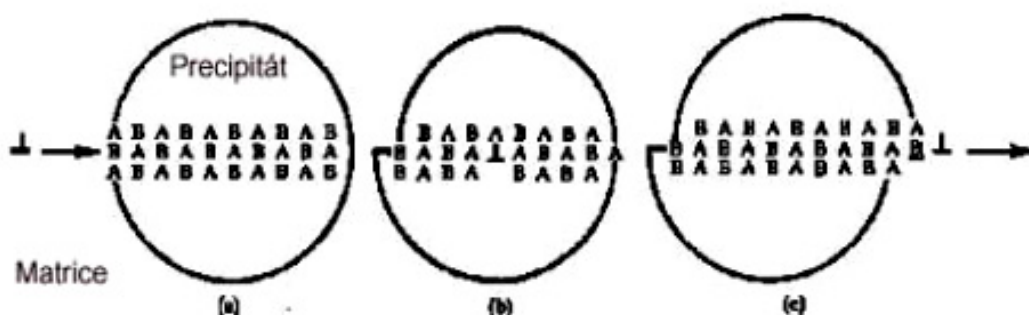
Dislokace pohybující se v Ni slitině s částicemi γ' (Ni_3Al), prochází těmito částicemi, jak je ukázáno na obr. 26b. Na rozdíl od nekoherentních precipitátů nebo cizorodých částic, které jsou dislokacemi obcházeny, což ilustruje obr. 26a [2].



Obr. 26a,b: Schéma průchodu dislokací nekoherentními a koherentními precipitáty [6]

Zpevnění koherentními precipitáty, tedy zvýšení skluzového napětí, je v tomto případě dáno:

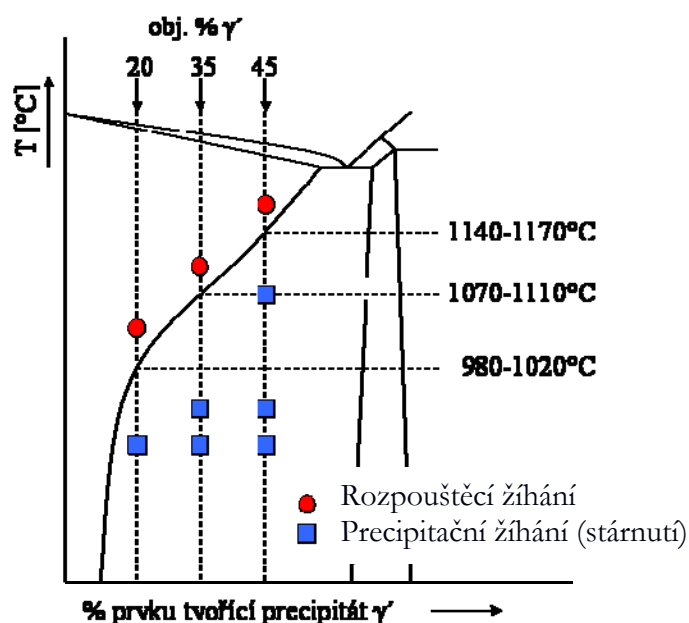
1. Interakcí způsobenou rozdílem mřížkových konstant v částici a základní mřížce.
2. Vlivem vzniku antifázového rozhraní (plošné poruchy zvané antifázová hranice) v koherentních částicích s uspořádanou strukturou (obráz. 27)
3. Rozdílem měrných energií plošných poruch v precipitátech γ' a matrici γ [2].



Obr. 27: Vznik antifázového rozhraní v precipitátu po průchodu dislokace [6]

2.4.3 Vytvrzování niklových superslitin

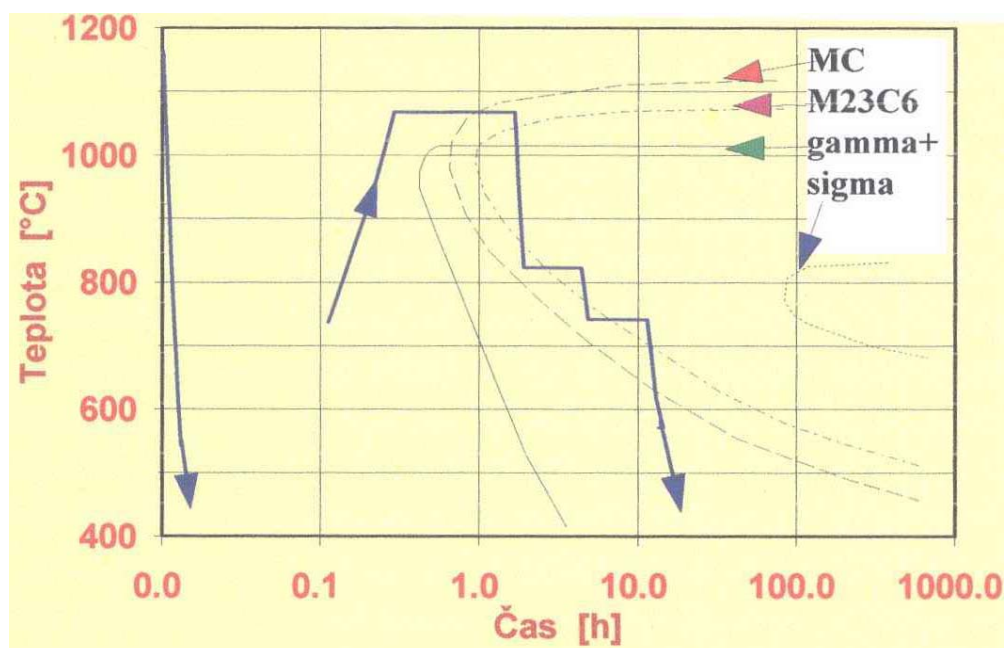
Ni superslitiny se tepelně zpracovávají vytvrzováním, které je vyvolané vyloučením disperzních částic γ' v objemu zrn a zpevněním hranic díky vyloučení řetězkových karbidů $M_{23}C_6$. Vytvrzování žárovečných slitin je jejich nejnáročnějším tepelným zpracováním. Optimální kombinace množství, tvaru, velikosti a způsobu vyloučení zpevňující fáze v objemu slitiny je dosahováno tepelným zpracováním sestávajícím z rozpouštěcího ohřevu, chlazení a následujícího umělého stárnutí. Teplota rozpouštěcího ohřevu musí být dostatečně vysoká pro co neúplnější rozpuštění fáze γ' . V závislosti na chemickém složení slitiny bývá v rozmezí 1080°C až 1220°C jak ukazují obr. 28. Ohřev 2 h až 12 h je prováděn ve vakuových pecích nebo v pecích s ochrannou atmosférou, aby se zamezilo ochuzování povrchu součástí legujícími prvky. Ochlazování z teploty rozpouštěcího ohřevu se obvykle provádí na vzduchu [12].



Obr. 28: Kvazirovnovážný fázový diagram pro tepelné zpracování [6]

Stárnutí slitin probíhá při ohřevu na teplotu vyšší než je teplota funkce součásti, v krajním případě na teplotu stejnou. Teploty stárnutí jsou 700 až 950°C. Při stárnutí se z přesyceného tuhého roztoku vylučují precipitáty fáze γ' a karbidy. Některé slitiny Ni jsou podrobovány stupňovitému stárnutí, kdy se dosahuje co nejúplnější vyloučení fáze γ' provázené vyšší žárovečností [12].

Je nezbytné nalézt pro každou superslitinu Ni vhodnou kombinaci teploty a doby žíhání, která zaručí požadované vlastnosti. To je možné pouze na základě poznatků kinetiky precipitačních reakcí γ' - fáze a karbidů. Pro zaručení požadované struktury a vlastností cestou TZ se využívají T-T-T diagramy (time-temperature-transformation). Příklad T-T-T diagramu pro čtyřstupňové zpracování slitiny Udimet 700 je na obr. 29.

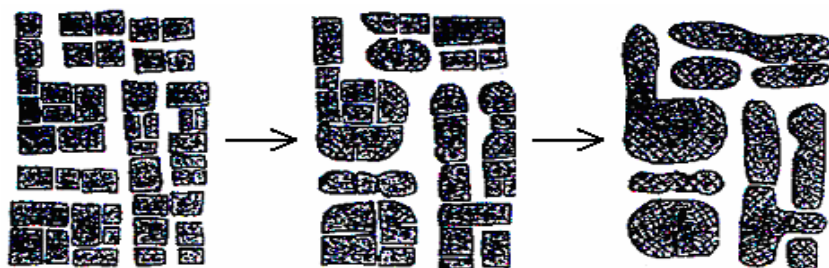


Obr. 29: T-T-T diagram pro čtyřstupňové zpracování slitiny Udimet 700 [6]

2.5 VLIV TEPLoty A NAPĚTÍ NA STRUKTURU NIKLOVÝCH SUPERSLITIN

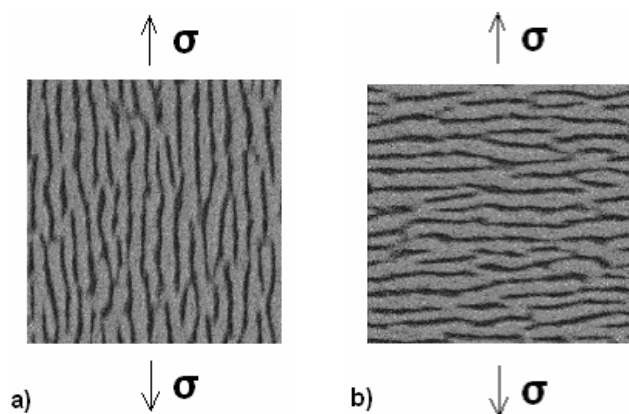
Superslitiny na bázi Ni, zpevněné disperzí fáze γ' , patří mezi typické precipitačně zpevněné slitiny. V podmínkách creepu mohou být částice sekundární fáze efektivními překážkami pohybu dislokací i při velmi vysokých teplotách, pokud splňují některé předpoklady. Jedním z těchto předpokladů je, že jsou dostatečně stabilní vzhledem ke koalescenci (spojování), takže střední vzdálenost mezi nimi vzrůstá v průběhu creepu jen velmi zvolna. Ideální případ představují částice prakticky inertní vzhledem k matici.

Avšak pokud jsou precipitačně zpevněné superslitiny na bázi niklu vystaveny působení vysokých teplot, dochází ke zhrubnutí a částečné sferoidizaci precipitátu γ' , přičemž intenzita tohoto procesu závisí na výši teploty exploatace. Precipitáty ve tvaru krychlí mají tendenci spojovat se do skupinek a vytvářet řetězkovité nebo blokové útvary, jak ukazuje obr. 30. Tento proces probíhá náhodně, ale dochází k usměrněné koalescenci, což je způsobeno mimo jiné chemickou heterogenitou, vyplývající ze segregace v průběhu tuhnutí [2,13]



Obr. 30: Spojování precipitátů vlivem vysoké teploty [6]

V místech, kde jsou částice precipitátu γ' vyloučené v paralelních rovinách vzniká tzv. raftová morfologie. Vlastní jev, nazývaný rafting, se vyskytuje pouze při současném působení vysokých teplot a zatěžujícího napětí. Při zatěžování v průběhu tepelné expozice nabývá otázka raftingu na důležitosti. Tento jev způsobuje že struktura je plně anizotropická. Je podstatným faktorem ovlivňujícím creepové vlastnosti za vysokých teplot. Orientace raftů závisí na orientaci zrn vzhledem k ose zatěžování a na mřížkové neshodě mezi fázemi γ a γ' [7]. Rafty podle konkrétních podmínek mohou ležet rovnoběžně nebo kolmo ke směru osy tahového zatížení, jak je vidět na obr. 31 [2,13].



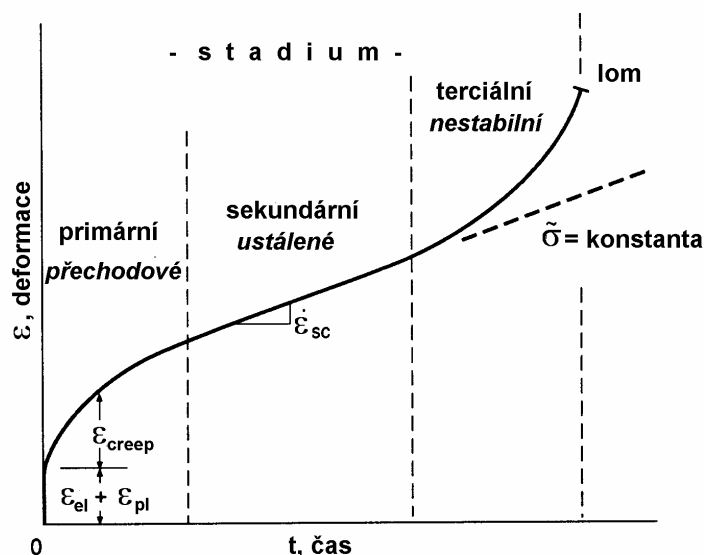
Obr. 31: Rafting precipitátů γ' [6]

Po hranicích zrna dochází k vyčištění matrice od precipitátů γ' . Rafting je nejvýraznější morfologická změna, kterou precipitáty γ' prodělávají. Jejich pravidelný kuboidní tvar se mění na nepravidelný protáhlý. Tento jev, jak je již uvedeno výše, se označuje jako rafting. Rozsah deformace těchto částic je závislý na krystalografické orientaci jednotlivých zrn matrice vůči aplikovanému vnějšímu napětí a na vzdálenosti od kritické oblasti průběhu nerovnoměrné deformace (těsné okolí lomu). Dále je možné pozorovat zvýšenou hustotu dislokací v kanálech mezi precipitáty. Lze předpokládat, že hustota dislokací bude větší v kanálech orientovaných shodně s osou zatěžování [13].

2.6 CREEP

Niklové superslitiny jsou z velké části využívány jako materiál pro výrobu součástí spalovacích turbín a zvláště leteckých motorů. A ty jsou během životnosti vystaveny působení různých vnějších vlivů. Mezi nejvýznamnější patří vliv sil působících na lopatky za provozu a z toho důvodu je nutné se zabývat jevem zvaným tečení za vysokých teplot neboli creep.

Creep je plastická deformace, uskutečňující se při konstantní teplotě a konstantním napětí (anebo konstantním zatížení) v závislosti na čase. Graficky znázorněná závislost deformace (poměrného prodloužení) na čase se nazývá creepová křivka. Tato křivka charakterizuje (v závislosti na teplotě a napětí) jedno, dvě, případně tři stádia creepu. Jestli že se realizují všechna tři stádia creepu, má creepová křivka tvar znázorněný na obr. 32 [14].



Obr. 32: Creepová křivka při stálém zatížení a teplotě [15]

První stádium, v němž po eventuálním okamžitým prodloužení rychlost creepu s časem klesá, se nazývá stádium primárního, nebo také tranzitního creepu. Při nízkých teplotách ($T \leq 0,3 T_L$, u superslitin až $T \leq 0,5 T_L$) se uskutečňuje pouze toto stádium. V prvním stádiu rychlost creepu s časem klesá, až konečně dosahuje prakticky neměřitelné hodnoty. Převládají zde pochody vedoucí k deformačnímu zpevnění.

Ve druhém stádiu, stádiu stacionárního či sekundárního creepu, se rychlost creepu s časem nemění. Stacionární creep se uskutečňuje jen při dostatečně vysokých teplotách, při nichž je zotavení schopno kompenzovat účinky deformačního zpevnění. K tomu, aby nedocházelo ke zpevňování, musí být jak šroubové, tak i hranové složky skluzových dislokačních smyček schopny unikat z oblastí shluků nebo nakupení dislokací. Vzhledem k tomu, že hranové dislokace budou unikat šplháním, přičemž tento děj vyžaduje vyšší aktivační energii než příčný skluz, bude tento jen řídicím procesem. Šplhání pomáhá dislokacím překonávat některé překážky skluzu jako zakotvené dislokace, precipitáty, a také jim umožňuje pohybovat se podél hranic zrn. Dále zde hraje významnou roli také energie vrstevné chyby, čím je energie vrstevné chyby vyšší, tím bude energie vzniku skoku nižší, a proto bude i rychlost creepu vysoká. Opakem jsou materiály s nízkou energií vrstevné chyby, což je i případ některých niklových superslitin. Během sekundárního stádia tečení existuje mimo šplhání dislokací také vzájemný skluzový pohyb zrn po jejich hranicích. Tečení je pak tím rychlejší čím menší jsou zrna materiálu. Dalším možným mechanismem tečení, při kterém se rovněž uplatňují hranice zrn, je difúzní tečení. Při tomto ději působí hranice zrn jako zdroj vakancí a také jako past pro vakance, a je závislý na pohybu vakancí resp. intersticiálů napříč zrn.

Konečně ve třetím stádiu, stádiu terciálního creepu, rychlost creepu s časem vzrůstá. Vzrůst rychlosti creepu vyplývá buď ze vzrůstu napětí, anebo z fyzikálně metalurgických změn struktury, uskutečňujících se v průběhu creepu. Třetí stádium creepu končí lomem. Často zvýšená rychlost tečení ve třetím stádiu ukazuje na vznik mikrotrhlinek, které pomalu, ale spojitě rostou až překročí kritickou mez a dojde k lomu. Za určitých podmínek může druhé stádium vymizet, takže po primárním stádiu nastupuje přímo terciální creep [2,14,16].

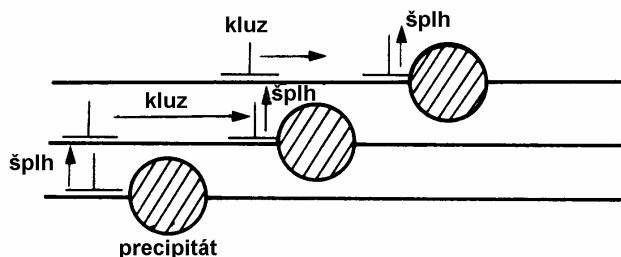
2.6.1 Možné mechanismy creepu niklových superslitin

Dislokační creep

V podmínkách creepu mohou být částice sekundární fáze, v případě Ni superslitin fáze γ' , efektivními překážkami pohybu dislokací i při velmi vysokých teplotách, splňují-li přinejmenším tyto předpoklady [14]:

- Jsou dostatečně stabilní vzhledem ke koalescenci, takže střední vzdálenost mezi nimi vzrůstá v průběhu creepu jen velmi zvolna. Ideální případ představují částice prakticky inertní k matici.
- Jsou tvořeny fází vyznačující se v uvažovaném intervalu teplot výrazně vyšším smykovým modulem pružnosti nežli matriční fáze. Jinými slovy, částice minoritní fáze jsou za podmínek creepu v podstatě plasticky nedeformovatelné.
- Jsou v matici vhodně dispergovány vzhledem k vnějším podmínkám, za nichž creep probíhá. Tak ze podmínek, za nichž se uskutečňuje difúzní creep, jsou částice situované mimo hranice zrn v podstatě neefektivní. Naopak v případě dislokačního creepu hrají jen druhořadou úlohu částice situované na hranicích zrn.

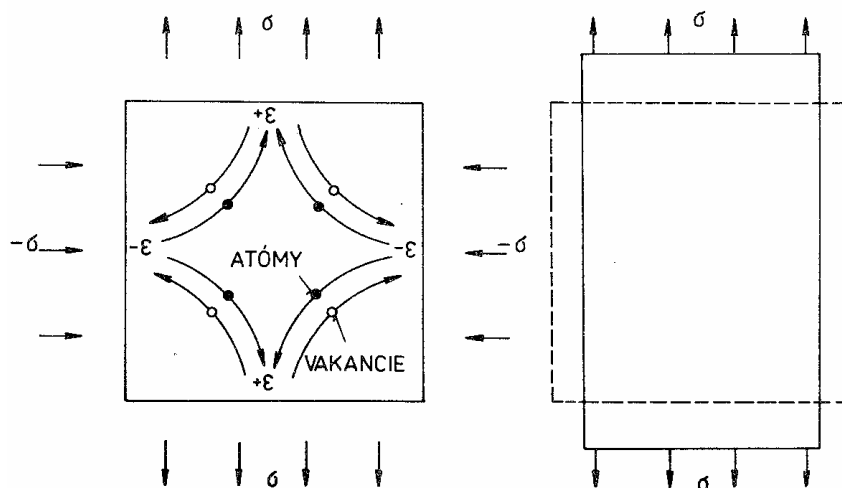
Vhodná disperze částic γ' je při vhodně zvoleném chemickém složení slitiny vytvořena tepelným zpracováním, zahrnujícím jako konečnou fázi rozpad tuhého roztoku (precipitační zpevnění). Rychlost creepu precipitačně zpevněných slitin je řízena procesy závislými na difúzi. Při nízkých napětích, nepostačujících k protlačení dislokací mezerami mezi částicemi, překonávají dislokace dispergované částice šplháním (obr. 33), zatímco při dostatečně vysokých napětích jsou částice překonávány Orowanovým mechanismem (protlačování dislokací mezerami mezi částicemi). Za určitých podmínek mohou dominovat pokluzy po hranicích zrn nebo difúzní creep. Protínáním mohou dislokace překonávat částice za podmínek, že jsou částice nejen koherentní s maticí, ale mají také jen nepatrně odlišný parametr mřížky od mřížky matrice [14].



Obr. 33: Překonávání precipitátů dislokacemi šplhem [15]

Difúzní creep

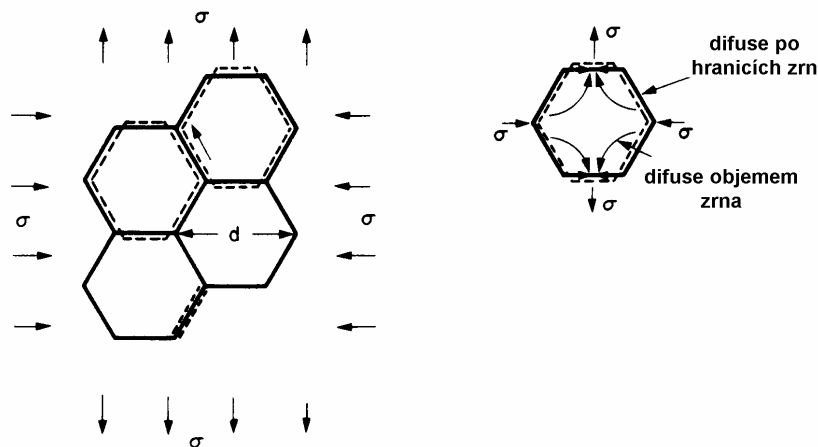
Creep se může uskutečňovat i bez části mřížkových dislokací, a to napětím usměrněnou difúzí vakancí, jak ukazuje obr. 34. Difúze vakancí se nemusí uskutečňovat pouze mřížkou, nýbrž může probíhat hranicemi zrn. Pro difúzní creep je charakteristická lineární závislost rychlosti na napětí. Rychlost dislokačního creepu na středním průměru zrna prakticky nezávisí, zatímco rychlost difúzního creepu je nepřímo úměrná druhé resp. třetí mocnině středního průměru zrna [14].



Obr. 34: Tok vakancí a intersticií při deformaci monokrystalu difúzním creepem [15]

Pokluzy po hranicích zrn

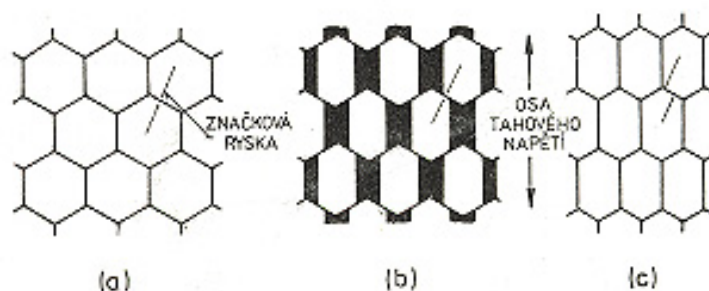
Při difúzním creepu polykrystalů jsou atomy transportovány od hranic, na které působí tlaková síla k hranicím, na které působí tahová napětí, jak je vidět na obr. 35. to přirozeně vede ke změně tvaru zrn. Akomodace (přizpůsobení) změny tvaru jednotlivých zrn se musí uskutečňovat pokluzy po hranicích zrn. Kdyby pokluzy po hranicích zrn neprobíhaly, vznikaly by na hranicích, na které působí tlaková napětí, dutiny [14].



Obr. 35: Difúzní creep polykrystalu – tok atomů v jednom z polyedrických zrn [15]

To vyplývá z jednoduchých geometrických představ. Původní konfiguraci rovnoosých zrn představuje obr. 36a, zatím co obr. 36b znázorňuje výsledek difúzního creepu bez účasti pokluzů. Jednotlivá zrna nabyla protáhlého tvaru, současně však došlo k porušení kompatibility na podélných hranicích. K tomu, aby nebyla kompatibilita porušena, musí se současně s difúzním creepem uskutečňovat pokluzy, jejichž velikost je ilustrována „přesazením“ značkové rysky, obr. 36c.

Úloha pokluzů po hranicích zrn při difúzním creepu se zásadně liší od úlohy pokluzů při dislokačním creepu. V prvním případě jsou pokluzy nevyhnutelným důsledkem procesu difúze. Naproti tomu ve druhém případě, při dislokačním creepu, se pokluzy nemusí případně vůbec uskutečňovat, jestliže funguje dostatečný počet nezávislých krystalografických skluzových systémů [14].



Obr. 36: Akomodace difúzního creepu pokluzu po hranicích zrn [14]

Emise a absorpce vakancí hranicemi zrn

K tomu, aby se zrno polykrystalu deformovalo difúzí, je zapotřebí dvou procesů. Především musí fungovat zdroje a nory vakancí na hranicích a dále se musí uskutečňovat difúzní tok mezi zdroji a norami. Tyto dva procesy fungují v sérii, a proto je rychlost creepu řízena pomalejším z nich.

Ve slitinách zpevněných disperzí částic minoritní fáze je zpravidla určitý podíl částic situován na hranicích zrn. Částice situované na hranicích zrn tvoří překážky proti pohybu hraničních dislokací, a lze proto očekávat, že v soustavách obsahujících dispergovanou minoritní fázi bude difúzní creep řízen pohybem hraničních dislokací, resp. emisí a absorpcí vakancí hranicemi zrn.

2.6.2 Vliv metalurgických nestabilit na creep superslitin

Další charakteristikou vysokoteplotního chování jsou metalurgické nestability. Tyto změny struktury mají velký vliv na creepové porušení. Typickým problémem nestability v niklových superslitinách je precipitace nežádoucích intermetalických fází, mezi které patří σ , μ a Lavesovy fáze. Metalurgické nestability zahrnují i karbidické reakce. V superslitinách se vyskytuje mnoho druhů karbidů, nejzajímavější z hlediska creepové životnosti jsou karbidy na hranicích zrn. Pro optimální creepové vlastnosti je nutné podporovat tvorbu žádoucích nespojitých blokových karbidů na hranicích zrn, a to již při výrobě slitin nebo vhodným tepelným zpracováním. Zlepšení creepového chování zpevněním hranic zrn lze u superslitin niklu přidáním malého množství bóru a zirkonia. Výskyt některých prvků může významně snížit creepové vlastnosti. Patří sem prvky jako olovo, antimon, bizmut, selen, arsen a stříbro [2].

2.7 STRUČNÁ DEFINICE SUPERSLITINY INCONEL 713 LC

Moderní slitiny na bázi Ni-Al s přísadou dalších prvků vykazují vysokou pevnost a odolnost proti korozi za vysokých teplot. Jsou obvykle tvořeny několika fázemi různého složení a stupni uspořádání atomů do krystalové mřížky. Klasickým případem jsou superslitiny s kuboidní uspořádanou fází γ' (Ni_3Al) oddělenou kanálky tuhého roztoku γ (Ni-Al). Průmyslově používané superslitiny jsou ve skutečnosti slitinami více než deseti prvků, příměsi některých z nich jsou velice malé a vhodné složení bylo určeno empiricky metodou pokusů a omylů.

Slitina Inconel 713LC (low carbon) je nízkouhlíkovou modifikací slitiny Inconel 713C. Chemické složení této slitiny je uvedeno v tab. 3. Byla vyvinuta C. G. Bieberem v Bayonne Research Laboratory společnosti The International Nickel Company Inc. Především pro integrálně litá rotorová kola plynových turbín. Původně

byla tato slitina vyráběna s obsahem železa nad 1,2 %, později však bylo zjištěno, že snížením obsahu železa pod 0,5 % lze pevnostní vlastnosti slitiny zlepšit.

Obsah uhlíku je u této slitiny snížen proto, aby nedocházelo k tvorbě karbidů. Ty sice mohou na hranicích zrn v omezené míře působit příznivě proti creepu, ale vlivem působení vysoké teploty se typ karbidů mění a namísto malého množství karbidů typu MC s vysokým obsahem uhlíku se vytváří velké množství nízkouhlíkových karbidů typu $M_{23}C_6$, které mohou tvořit na hranicích zrn spojitý film a tím dochází k výrazné degradaci creepových vlastností. U tohoto typu slitin tedy není žádoucí vyšší obsah uhlíku, ke zlepšení vlastností hranic zrn je používán bór a jako hlavní zpevňující mechanismus je zde využito zpevnění koherentními precipitáty fáze γ' [2].

Tab. 3: Chemické složení superslitiny Inconel 713 LC [2].

Prvek	Střední obsah prvků [hm. %]	Přípustné rozmezí obsahu prvků [hm. %]
C	0,05	0,03 - 0,07
Cr	12,00	11,00 - 13,00
Mo	4,50	3,80 - 5,20
Nb	2,00	1,50 - 2,50
Ta	2,00	1,50 - 2,50
Al	5,90	5,50 - 6,50
Ti	0,60	0,04 - 1,00
B	0,01	0,005 - 0,015
Zr	0,10	0,05 - 0,15
Si	co nejnižší	max. 0,50
Mn	co nejnižší	max. 0,25
Fe	co nejnižší	max. 0,50
Cu	co nejnižší	max. 0,50
S	co nejnižší	max. 0,015
Ni	základ	Základ

Vliv obsahu železa

Železo může částečně zastoupit nikl, čímž se snižuje cena slitiny. Zvýšení obsahu železa ve slitině Inconel 713LC má však nežádoucí vliv na žáruvzdornost, protože oxidy, obsahující ve své struktuře železo vykazují sníženou přilnavost k základu. Dále klesá pevnost za vysokých teplot, což je způsobeno snižováním teploty rozpuštění hlavní zpevňující fáze γ' vlivem Fe, jak můžeme vidět na obr. 3 [5].

Fyzikální vlastnosti slitiny Inconel 713LC

Měrná hmotnost slitiny Inconel 713LC je $8,01 \text{ g/cm}^3$. Předpokládané rozmezí tavicích teplot této slitiny je 1288°C (solidus) až 1321°C (likvidus) [5].

Základní mechanické vlastnosti

Základní mechanické vlastnosti slitiny Inconel 713LC, v závislosti na teplotě, jsou uvedeny v tab. 4. Z hodnot v tabulce je zřejmé, že pevnostní charakteristiky se v intervalu teplot od 21°C do 540°C udržují na přibližně stejné úrovni. Pak dochází ke zpevnění, které dosahuje maxima kolem 700°C a je doprovázeno poklesem

plasticity. Od teplot kolem 800 °C pevnostní charakteristiky prudce klesají. Kromě charakteristik v tabulce je také důležitá znalost creepových charakteristik [17].

Tab. 4: Závislost mechanických vlastností na teplotě

Teplota [°C]	R _m [MPa]	R _{p0,2} [MPa]	A [%]
21	895	750	15
540	895	760	11
650	1085	785	11
760	950	760	11
850	750	580	12
980	470	305	22

Technologické vlastnosti

Vzhledem k obtížné obrobiteľnosti se dílce ze slitiny Inconel 713LC odlévají s minimálními přídávky na opracování (nejčastěji broušením). Typickou technologií pro výrobu odlitků je přesné lití metodou vytavitelného modelu. Vzhledem k vysokému obsahu reaktivních prvků je nezbytná aplikace vakuová technologie [2].

3. CÍLE PRÁCE

Cílem předložené diplomové práce je prohloubení znalostí o lité niklové superslitině Inconel 713 LC, která se používá k výrobě lopatek a odlévaných kol plynových turbín leteckých motorů. Hlavním úkolem je vyhodnocení změn mikrostruktury následkem tepelné a napěťové expozice pomocí obrazové analýzy. Soubor získaných informací lze následně využít při hodnocení stupně degradace součástí ze slitiny Inconel 713 LC v provozních podmínkách a k predikci jejich zbytkové životnosti.

Dílčí cíle diplomové práce jsou tyto:

1. Zjištění chemického složení dodaného materiálu
2. Příprava vzorků pro světelnou a elektronovou mikroskopii
3. Pozorování makrostruktury a mikrostruktury vzorků za pomoci světelné mikroskopie
4. Pozorování mikrostruktury pomocí rastrovací elektronové mikroskopie
5. EDS analýza významných míst u vybraného vzorku
6. Vyhodnocení změn mikrostruktury následkem tepelné a napěťové expozice pomocí obrazové analýzy
7. Porovnání změn mikroheterogenity u vybraných vzorků ve výchozím stavu a po tepelné a napěťové expozici

4. METODIKA EXPERIMENTŮ

V následující kapitole jsou popsány experimentální metody a zkoumané vzorky, které byly použity ke splnění cílů této práce.

4.1 EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁL A VZORKY

Mateřská tavba superslitiny INCONEL 713LC byla provedena vakuovou metalurgií v tzv. kvalitě „master“ (50% slévárenského vratu, 50% čistých komponent) ve společnosti Ross & Catherall se sídlem v Sheffieldu ve Velké Británii, a dodána ve tvaru ingotů o průměru 100 mm. Chemické složení této tavby je uvedeno v tab. 5.

Vlastní materiál, pro výrobu zkušebních vzorků pro creepovou zkoušku, byl dodán společností PBS Turbo s.r.o Velká Bíteš. Materiál byl dodán ve tvaru kónických polotovarů, které byly odlity standardní technologií přesného lití. Bylo zde také ověřeno chemické složení těchto polotovarů a je rovněž uvedeno v tab. 5.

Tab. 5: Průměrné chemické složení zkoumaných vzorků

Prvek	Atest výrobce [hm%]	Analýza PBS [hm%]
C	0,045	0,04
Cr	11,63	11,52
Mo	4,24	4,43
Nb,Ta	1,90	2,13
Al	6,04	5,88
Ti	0,75	0,83
B	0,01	0,012
Zr	0,081	0,09
Si	0,10	<0,05
Mn	0,05	<0,05
Fe	0,12	0,10
Co	<0,05	<0,05
Cu	<0,02	<0,05
S	0,003	0,005
N [ppm]	8,00	7,00
O [ppm]	4,00	9,00
Ni	základ	základ

Z polotovarů byly vyrobeny vzorky pro creepové zkoušky. Což je zkušební těleso (zkušební tyč) o průměru $d_0 = 5$ mm a délce $l_0 = 25$ mm, opatřeno závitovou hlavou M12x15 mm. Na zkušebních tyčích byly provedeny dlouhodobé creepové zkoušky ve Státním výzkumném ústavu materiálů (SVÚM) v Praze v rozsahu teplot 750 – 950 °C a napětí $\sigma = 130 - 480$ MPa. Zkouška byla provedena na vzduchu a za stálého zatížení. Při creepových zkouškách byla stanovena doba do lomu pro jednotlivé zatěžující podmínky, výsledky creepových zkoušek jsou uvedeny v tab. 6. Z tab. 6 je patrné, že s rostoucím zatížením dochází ke zkracování doby do lomu pro všechny hladiny teplot. Je také zřejmé, že se zvyšující se teplotou klesá možné aplikované zatížení při zachování stejné životnosti.

Tab. 6: Výsledky creepových zkoušek

Vzorek	T [°C]	t [hod]	σ [MPa]
výchozí stav	-	-	-
11	750	1048,50	480
17	750	1398,00	460
07	800	196,25	430
13	800	675,00	380
20	800	880,50	360
15	800	1216,50	340
02	850	63,25	370
10	850	300,00	330
03	850	576,25	270
08	850	693,25	255
19	850	1220,25	235
01	870	60,50	353
04	900	58,00	280
14	900	87,50	260
05	900	430,00	195
09	900	697,25	180
06	950	43,75	205
12	950	78,00	180
18	950	435,50	140
16	950	535,75	130

Na základě těchto zkoušek byly vybrány reprezentativní zkušební vzorky pro stanovení strukturních změn probíhajících v materiálu vlivem creepového zatěžování. Z vybraných zkušebních těles, které jsou v tab. 6 označeny žlutou barvou, byly odebrány určité části pro přípravu vzorků. Vzorky byly odebrány příčným řezem ze závitových hlav, kde byl materiál vystaven pouze působení teploty a nesou značení **xxHT**. A dále byly vzorky odebrány podélným řezem, k ose zatěžování, z dříků zkušebních tyčí, kde byl materiál vystaven vlivu teploty a napětí působících při creepových zkouškách. Tyto vzorky byly označeny **xxDL**.

4.2 PŘÍPRAVA EXPERIMENTÁLNÍCH VZORKŮ

Z výše uvedených zkušebních tyčí po creepových zkouškách a ze zkušebního tělesa v základním stavu byly připraveny metalografické výbrusy. Nejprve proběhl odběr vzorku, pro dělení vzorku se použila kotoučová rozbrušovací pila ACCUTOM od firmy STRUERS při intenzivním chlazení, aby byla vyloučena možnost tepelného ovlivnění struktury vzorku. Preparace vzorků byla provedena na automatickém přístroji LABOPRESS-2 od firmy STRUERS. Po zalisování byly metalografické vzorky zpracovány na přístroji PEDEMIN-2 firmy STRUERS: broušení za mokra na brusných papírech 200, 400, 600 a 1200; následné mechanické leštění diamantovou pastou 3 μ m a chemickým leštěním OP-CHEM. Dále byly metalografické vzorky naleptány roztokem leptadla skládajícího se z HCl, H₂O₂ a etylalkoholu. Roztok byl použit v poměru: 65 ml etylalkoholu + 35 ml HCl + 10 kapek H₂O₂.

4.3 POUŽITÉ EXPERIMENTÁLNÍ METODY

4.3.1 Světelná mikroskopie

Výše popsané vzorky, získané ze zkušebních tyčí po creepové zkoušce, byly po preparaci, broušení, leštění a leptání podrobeny metalografickému rozboru na světelném mikroskopu. Struktura těchto vzorků byla pozorována pomocí světelného mikroskopu Olympus GX71, při zvětšení 50x, 100x a 500x. Fotografie struktur byly získány pomocí digitálních fotokamer Olympus DP11 a DP 50. Následné zpracování fotografií probíhalo s pomocí programu Adobe Photoshop 5.0 CZ.

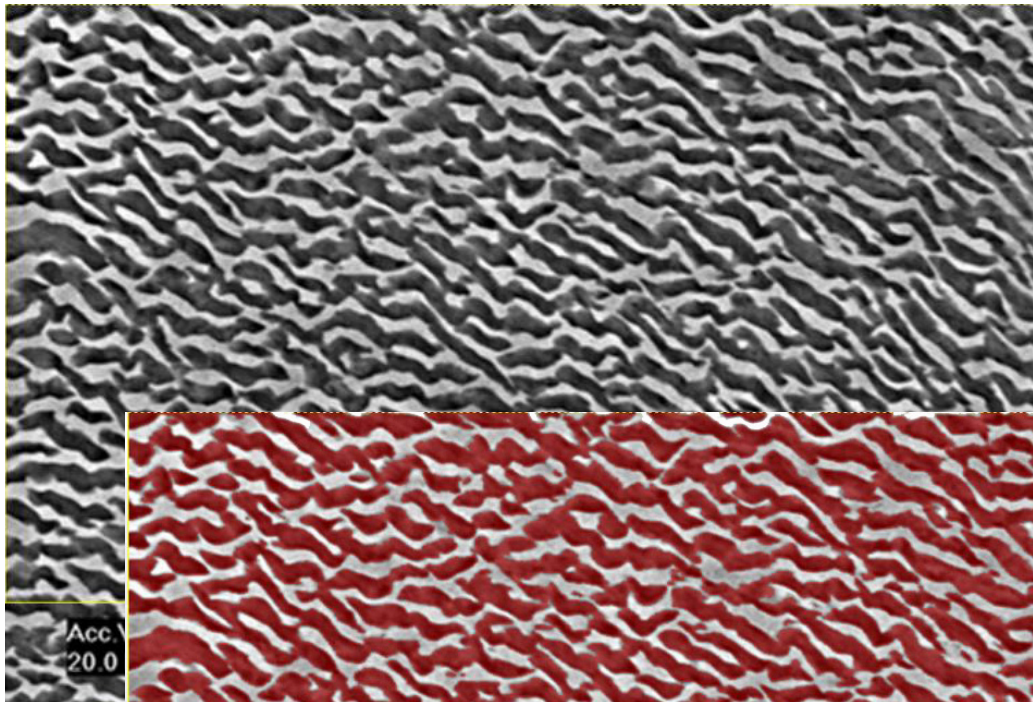
4.3.2 Rastrovací elektronová mikroskopie (REM) a mikroanalýza fází (EDS)

Dále byl pro pozorování struktury vzorků využit elektronový rastrovací mikroskop PHILIPS XL30 EDAX s digitálním obrazem i ovládáním. Pro získání obrazu byly použity zpětně odražené sekundární elektrony (BSE), ty se používají pro rozlišení chemického složení, tím pro rozlišení fází (různé chemické složení), a dále také pro zobrazení reliéfu. Při pozorování bylo použito urychlovací napětí 20 kV a zvětšení 2500x. Rastrovací elektronový mikroskop byl dále vybaven energiově disperzní mikroanalýzou (EDS), která slouží pro určování lokálního chemického složení jednotlivých fází a bylo využito pro k fázové analýze struktury vzorků. Pomocí EDS analýzy lze získat jak kvantitativní analýzu, která slouží pro hodnocení chemického složení (přítomnost jednotlivých prvků), tak kvalitativní analýzu, pomocí které se hodnotí množství přítomných prvků v atomových nebo hmotnostních procentech.

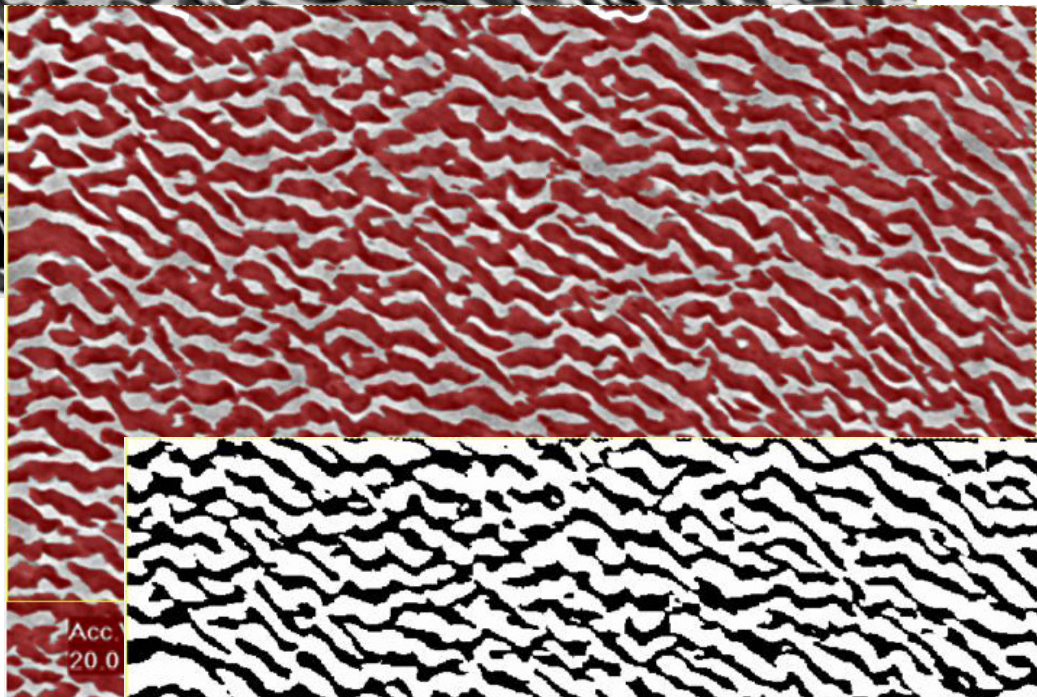
4.3.3 Obrazová analýza

Stupeň vytvrzení tuhého roztoku částicemi fáze Ni_3Al (γ') je dán jejich množstvím, tvarem a velikostí. Změny, ke kterým dochází vlivem dlouhodobého působení vysokých teplot a napětí (změny tvaru, velikosti, počtu apod.), které mají vliv na vlastnosti superslitiny a jsou průvodním jevem degradace jejich vlastností, byly zaznamenány pomocí obrazové analýzy. V této práci byl pro hodnocení změn v objemovém podílu a morfologii uspořádané fáze Ni_3Al (γ') v niklové superslitině Inconel 713 LC použit software NIS-Elements AR od firmy Laboratory Imaging. Vyhodnocování probíhalo na snímcích z rastrovacího elektronového mikroskopu získaných v režimu zpětně odražených elektronů při zvětšení 2500x.

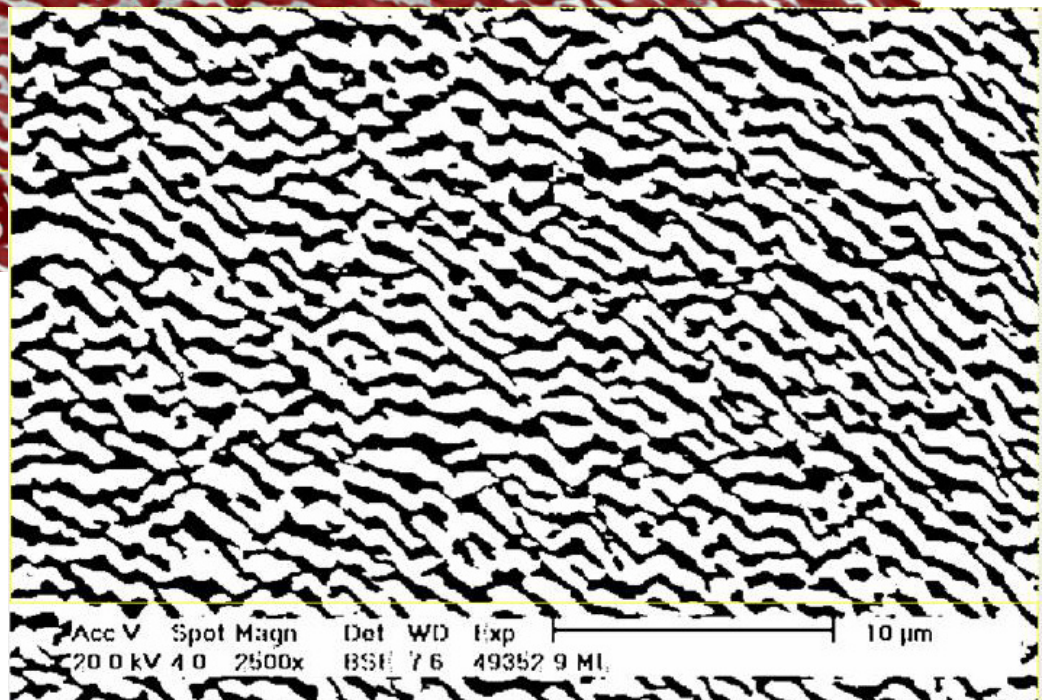
Prvním krokem při vyhodnocování obrazu z rastrovacího elektronového mikroskopu pomocí obrazové analýzy byla kalibrace velikosti (definované sejmutí měřítka spolu se vzorkem). Dalším krokem bylo vyvážení obrazu (změna kontrastu, vyhlazení, zостření, apod.), to mělo usnadnit následnou práci s obrazem (obr. 37a). Následným krokem byla definice prahování (obr. 37b), což vede k získání binárního obrazu (obr. 37c). Spočívá v rozdělení hodnot pixelů, šedé stupnice (0 – 255), do dvou skupin a jejich transformace na černou a bílou barvu (pixely nabývají pouze hodnot 1 a 0 (255 a 0; bílá a černá). Jinak řečeno je třeba „říci“ programu co je ještě precipitát fáze Ni_3Al (γ') a co je už matriční fáze γ , podle odstínu šedi který mají na obrazu z rastrovacího elektronového mikroskopu. Počítač pak stanoví objemový podíl fáze γ' a matriční fáze γ jako poměr počtu černých a bílých bodů.



Obr. 37a



Obr. 37b



Obr. 37c

Díky takto získanému binárnímu obrazu je již mnohem snadnější provádět měření velikosti, plochy, orientace a počtu daných objektů (částice γ'), protože jsou přesně definovány jejich hranice. Velikost částic získáme pomocí dvou rozměrů (ve dvou na sebe kolmých směrech), šířce a délce. Tvar je pak vyhodnocen jako ovalita, což je poměr „délka“ částic uspořádané fáze k jejich šířkám. Při měření byl pro odstranění spodní části obrázku s údaji z rastrovacího elektronového mikroskopu využíván tzv. měřicí rámeček. Částice, které se dotýkaly levého nebo spodního okraje tohoto rámečku, byly vyloučeny ze statistiky, zatím co částice, které se dotýkaly horního a pravého okraje do statistiky zahrnuty. Pro každý vzorek bylo analyzováno pět snímků (z pěti různých míst každého vzorku), aby byl získán větší počet dat a měření bylo přesnější.

4.3.4 Hodnocení heterogenity chemického složení

Část výše popsaných vzorků byla dále podrobena hodnocení dendritické heterogenity. Ve světelném mikroskopu EPITYP byly na vzorcích vybrány a kroužkem označeny oblasti vhodné k analýze a pro každou označenou oblast byla mikrotvrdoměrem Haneman na světelném mikroskopu NEOPHOT 32 řadou mikrovpiců vyznačena orientace úsečky na níž budou získány pro každý vzorek příslušné koncentrační soubory pro posouzení dendritické segregace vybraných prvků, a to Al, Ti, Cr, Ni, Zr, Nb a Mo. Poté byly vzorky podrobeny EDS mikroanalýze na komplexu JEOL JXA-8600/KEVEX Delta V a rentgenové spektrální mikroanalýze. Toto měření bylo provedeno na každém z vybraných vzorků ve 101 bodech ležících na úsečce dlouhé $L = 500\mu\text{m}$. Podmínky analýz byly pro každý vzorek stejné, a to: urychlovací napětí primárního elektronového svazku $U = 15\text{kV}$, proud primárního elektronového svazku $I = 1\text{nA}$, doba sběru (měření) jednoho rentgenového spektra $t = 50\text{s}$, software Quantex IV fy KEVEX, kvantitativní způsob vyhodnocení koncentrací. Oblasti vzorků na kterých byla prováděna analýza byly dokumentovány pomocí světelného mikroskopu opatřeného digitálním fotoaparátem OLYMPUS C-3030 Z.

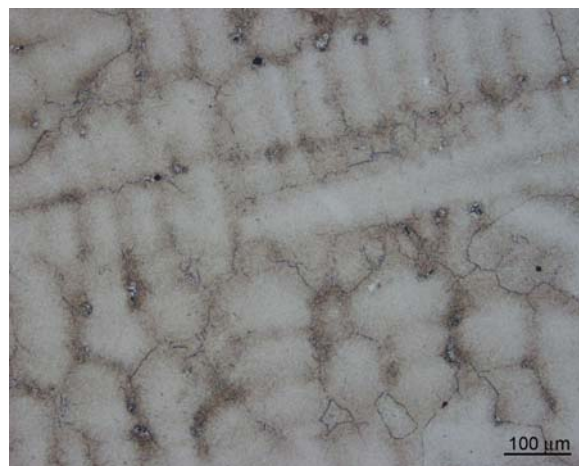
5. VÝSLEDKY EXPERIMENTŮ

5.1 HODNOCENÍ STRUKTURY POMOCÍ SVĚTELNÉ MIKROSKOPIE

Struktura byla hodnocena jak na vzorku v základním stavu tak na vzorcích po působení creepového zatěžování.

5.1.1 Výchozí stav

Struktura vzorku je dendritická s výrazným dendritickým odmíšením. Ve struktuře byly zjištěny vady (řediny a mikrostaženiny), jak ukazuje obr. 38a. Ten je ukázkou makrostruktury výchozího stavu. Dále byly ve struktuře pozorovány nepravidelně vyloučené primární, případně sekundární karbidy ve tvaru „čínského písma“. Příklad karbidů nepravidelně rozmístěných uvnitř zrn i po jejich hranicích je na obr. 38b.

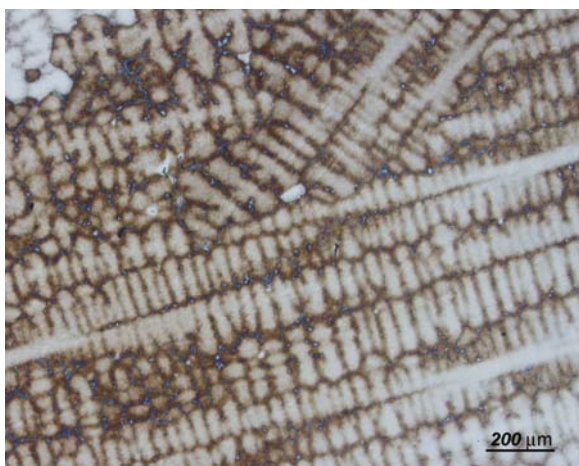


Obr. 38 a, b: Struktura ve výchozím stavu

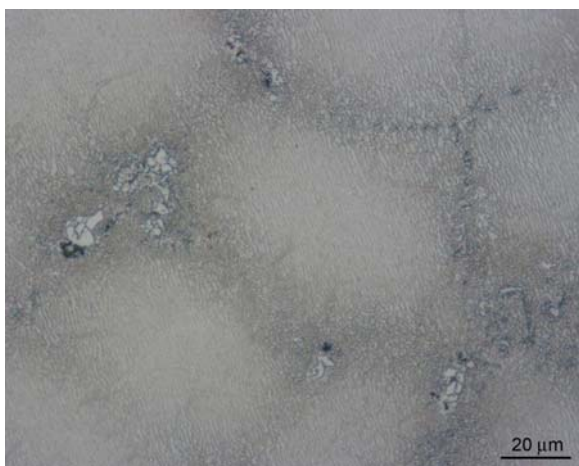
5.1.2 Struktura vzorků po creepových zkouškách

Změna struktury materiálu vlivem teploty (hlavy zkušebních tyčí)

Ukázka makrostruktury vzorku z hlavy zkušební tyče je na obr. 39a. Z provedených pozorování mikrostruktury jednotlivých vzorků bylo zřetelně vidět, že se zvyšující se teplotou působící na materiál postupně dochází ke změně morfologie fáze γ' . Původně jemné precipitáty γ' (obr. 39b) se shlukují a vytvářejí větší útvary. Tento jev je tím intenzivnější, čím vyšší je teplota zkoušky. Působením vysoké teploty rovněž dochází, zejména na hranicích zrn k vyloučení velkého množství sekundárních karbidů. Ty pokud by byly vyloučeny nepravidelně ve tvaru globulí by teoreticky mohly zlepšit creepovou životnost, ovšem nesouvislé nebo dokonce souvislé síťové na hranicích zrn (obr. 39d) má za následek výraznou degradaci vlastností slitiny.



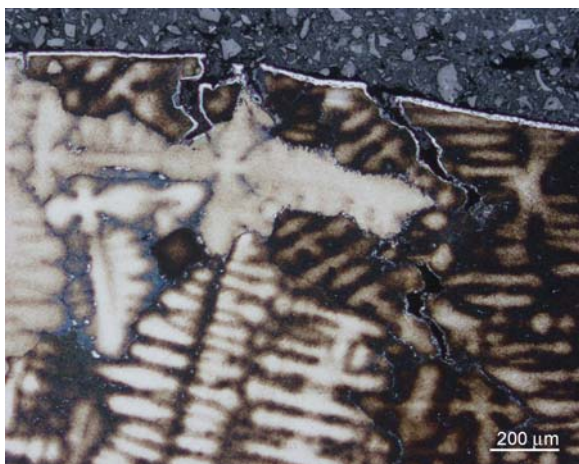
Obr. 39a: Vzorek č. 09HT (900°C/180 MPa) **Obr. 39b:** Vzorek č. 03HT (850°C/270 MPa)



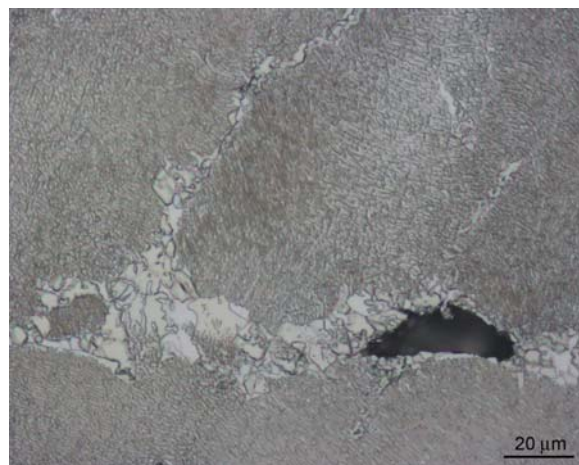
Obr. 39c: Vzorek č. 09HT (900°C/180 MPa) **Obr. 39d:** Vzorek č. 12HT (900°C/180 MPa)

Změna struktury materiálu vlivem teploty a napětí (dříky zkušebních tyčí)

Na obr. 40a je zachycen makroskopický pohled na oblast v blízkosti lomu, jsou zde patrné četné kavity a trhliny (snímek vzorku podélného řezu k ose zkušebních tělesa). U vzorků po creepových zkouškách je ještě mnohem více pozorovatelný proces spojování precipitátů do větších bloků a navíc jejich deformace (ve smyslu změny tvaru vlivem difúze pod napětím), tzv. rafting. Čím vyšší je teplota a zatížení tím je rafting výraznější. Je faktorem výrazně ovlivňující creepové vlastnosti za vysokých teplot, a tím také degradaci vlastností. Rozsah deformace precipitátů je závislí na krystalografické orientaci jednotlivých zrn matrice vůči působícímu napětí a na mřížkové neshodě mezi fázemi γ' a γ . Dochází dále k vyloučení velkého množství sekundárních karbidů ve formě síťoví po hranicích zrn, což má za následek degradaci vlastností zkoumaného materiálu (obr. 40b). Na obr. 40c,d je znázorněna mikrostruktura dříků po creepových zkouškách v blízkosti lomu (podélný řezu k ose zkušebních tělesa). Je zde jasně patrný rafting precipitátů γ' a mohutné útvary fáze γ' po hranicích zrn, které jsou velmi křehké a jsou pravděpodobně místy iniciace porušení materiálu. V místech masivního výskytu zhrublé a nekoherentní fáze γ' na hranicích zrn vznikají kavity.



Obr. 40a: Vzorek č. 19DL (850°C/235 MPa) **Obr. 40b:** Vzorek č. 19HL (850°C/235 MPa)



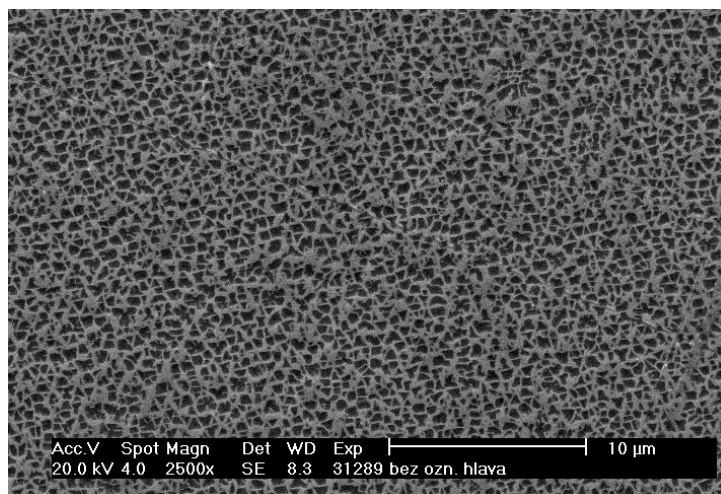
Obr. 40c: Vzorek č. 19HL (850°C/235 MPa) **Obr. 40d:** Vzorek č. 19HL (850°C/235 MPa)

5.2 HODNOCENÍ STRUKTURY POMOCÍ RASTROVACÍ ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE (REM) A MIKROANALÝZA FÁZÍ (EDS)

V předchozí kapitole 5.1 byla struktura vzorků hodnocena pomocí světelného mikroskopu, který ovšem neposkytuje dostatečné zvětšení pro detailní pohled na strukturu narozdíl od elektronového rastrovacího mikroskopu. Ten také oproti světelnému mikroskopu umožňuje mikroanalýzu fází pomocí energiově disperzní spektrometrie.

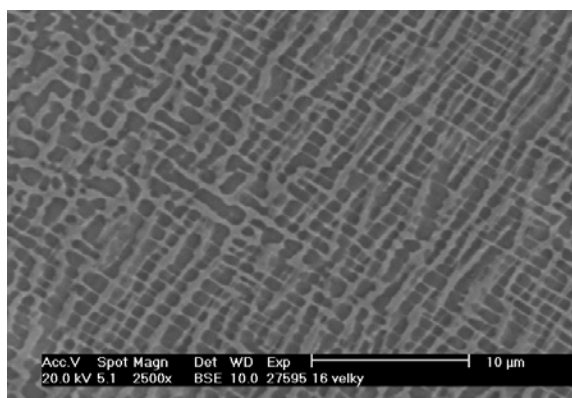
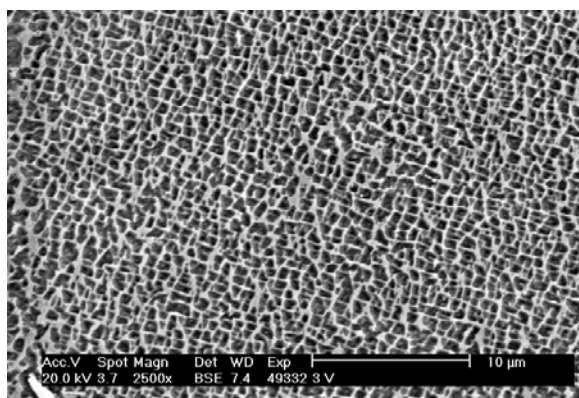
5.2.1 HODNOCENÍ MIKROSTRUKTURY POMOCÍ REM

Na obr. 41 je zdokumentován výchozí stav materiálu, v zrnech tvořících matici γ jsou zcela zřetelně vidět precipitáty γ' . Na tomto snímku z rastrovacího elektronového mikroskopu je zřetelná kuboidní morfologie precipitátů γ' .

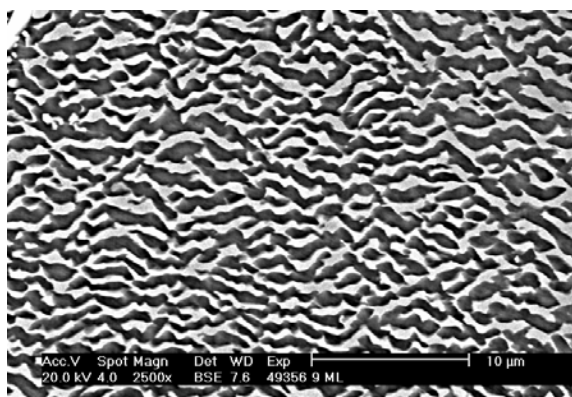
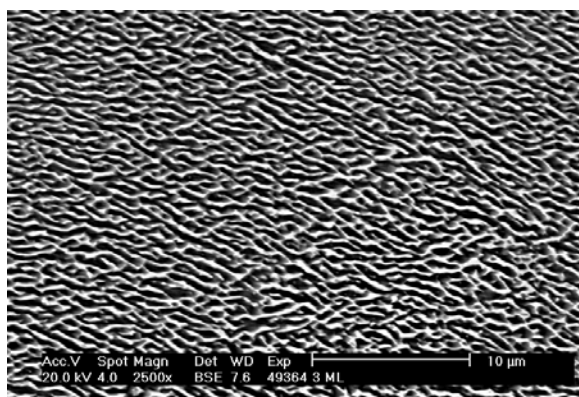


Obr. 41: Struktura ve výchozím stavu

Jak už bylo patrné na snímcích ze světelného mikroskopu je i na snímcích obr. 42a,b zřetelně vidět, že se zvyšující se teplotou působící na materiál postupně dochází ke změně morfologie fáze γ' . Původně jemné precipitáty (obr. 41) se shlukují a vytvářejí větší útvary. Hrubnutí (spojování do bloků) je nejvýraznější změna morfologie, kterou precipitáty prodělávají vlivem vysoké teploty. Tento jev je tím intenzivnější, čím vyšší je teplota zkoušky, jak dokumentují obr. 42a,b.



Obr. 42 a,b: Mikrostruktura vybraných hlav vzorků po creepových zkouškách (a – vzorek č. 03HT (850°C) , b – vzorek č. 16HT (950°C))



Obr. 43 a,b: Mikrostruktura vybraných dřívků vzorků po creepových zkouškách (a – vzorek č. 03HT (850°C/330MPa) , b – vzorek č. 09DL (900°C/180 MPa))

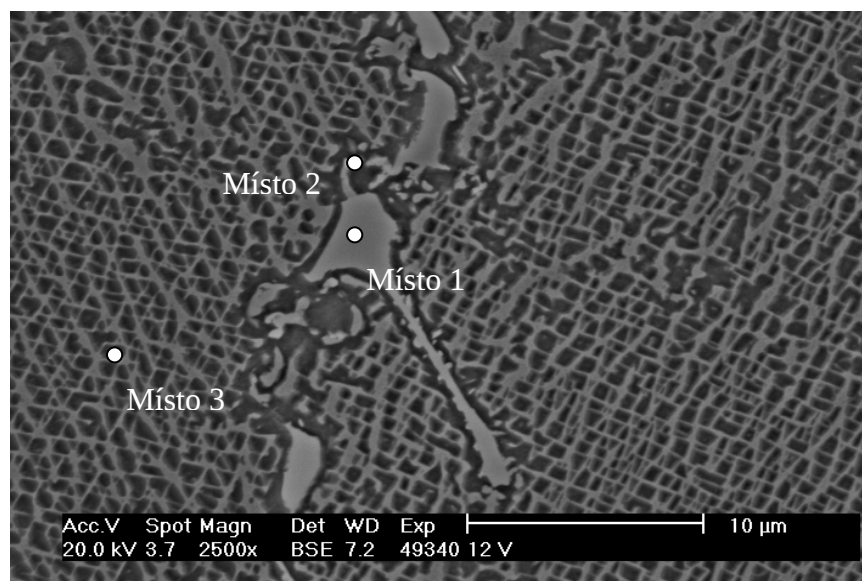
Na snímcích (obr. 43a,b), pořízených na dřících vzorků podrobených creepovému zatížení, znázorňují vliv současného působení teploty a napětí. Je zde opět pozorováno spojování precipitátů do větších útvarů, ale v mnohem větší míře, navíc se precipitáty nejen spojují, ale rovněž mění tvar vlivem difúze pod napětím za vysokých teplot (rafting). Jak je patrné z obr. 43a,b je jev raftingu výraznější s rostoucí teplotou i napětím.

5.2.2 Mikroanalýza fází pomocí EDS

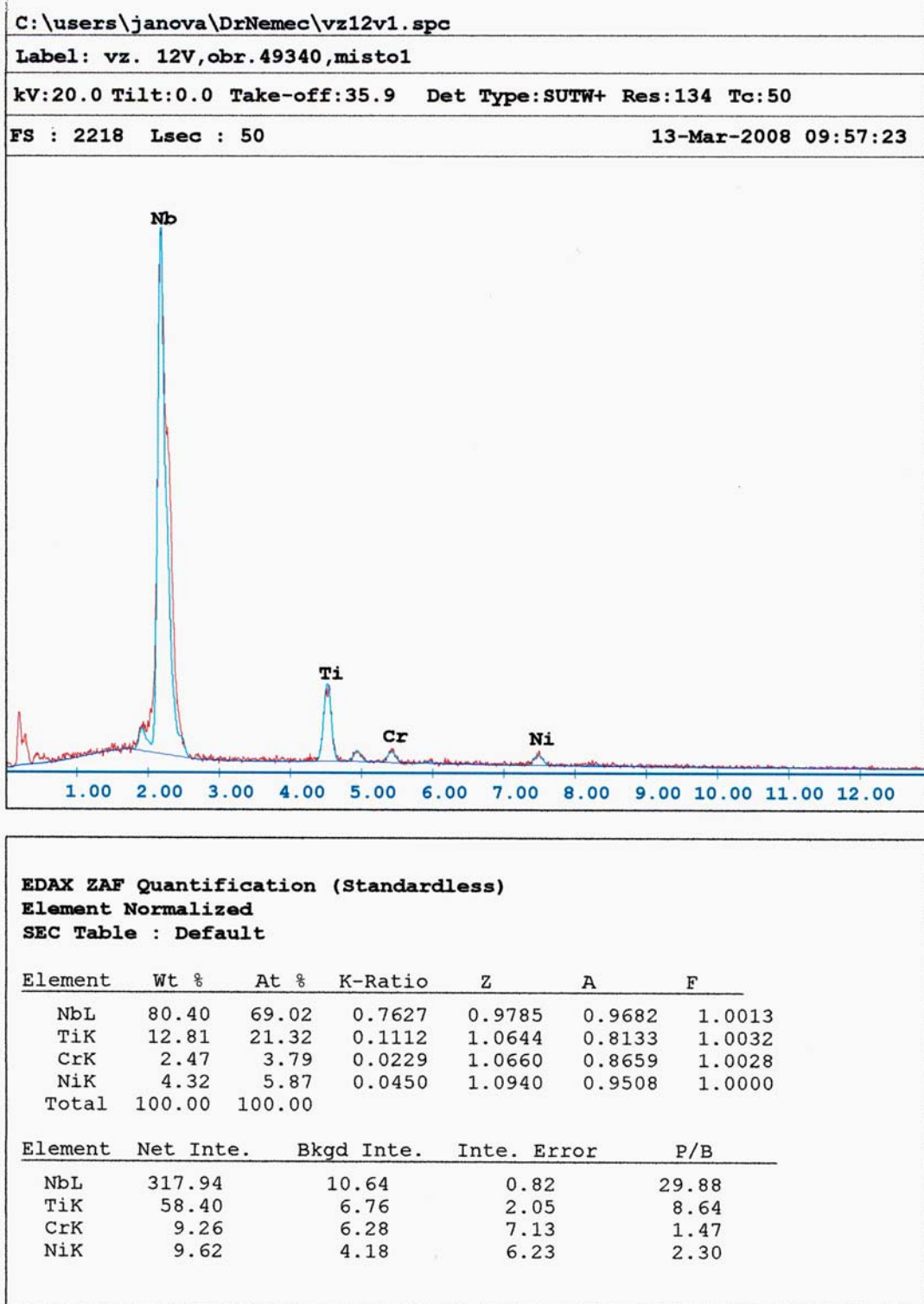
Na vybraném vzorku č. 12HT (950°C/180 MPa) (obr. 44), který byl pozorován na elektronovém rastrovacím mikroskopu, byla současně provedena chemická mikroanalýza, k níž byl použit energiově disperzní spektrometr (EDS). Analyzován byl karbid a okolní matrice γ . Na základě chemických analýz bylo zjištěno, že v matrici kromě Ni, menšího obsahu Al, Mo a Nb rozpuštěno i větší množství Cr. Dále bylo zjištěno, že karbidy jsou komplexní, převážně tvořeny Nb, Mo a Cr.

Na následujících stranách jsou tyto zjištěné skutečnosti zdokumentovány. Na obr. 44 jsou označena místa provedených mikroanalýz. Jak už bylo uvedeno výše jedná se o rozbor komplexního karbidu v matrici, místa 1 a 2 jsou dvě různá místa jednoho karbidu a místo 3 je náhodně vybrané místo v matrici. Chemické složení v místě 1 je uvedeno v grafu (obr. 45), je z něj jasně patrné, že střední část karbidu je tvořena karbidem na bázi Nb s menší příměsí Ti. Zatím co výčnělek karbidu, místo 2, je tvořen komplexním karbidem na bázi Mo, Ni a Cr. Výsledky mikroanalýzy místa 2 jsou uvedeny také v grafu (obr. 46), kromě už uvedených prvků (Mo, Ni a Cr) byly dále zjištěny prvky Ni a Al, které ale nejspíš pocházejí z okolní matrice. V grafu na obr. 47 jsou uvedeny výsledky analýzy místa 3, tedy matrice.

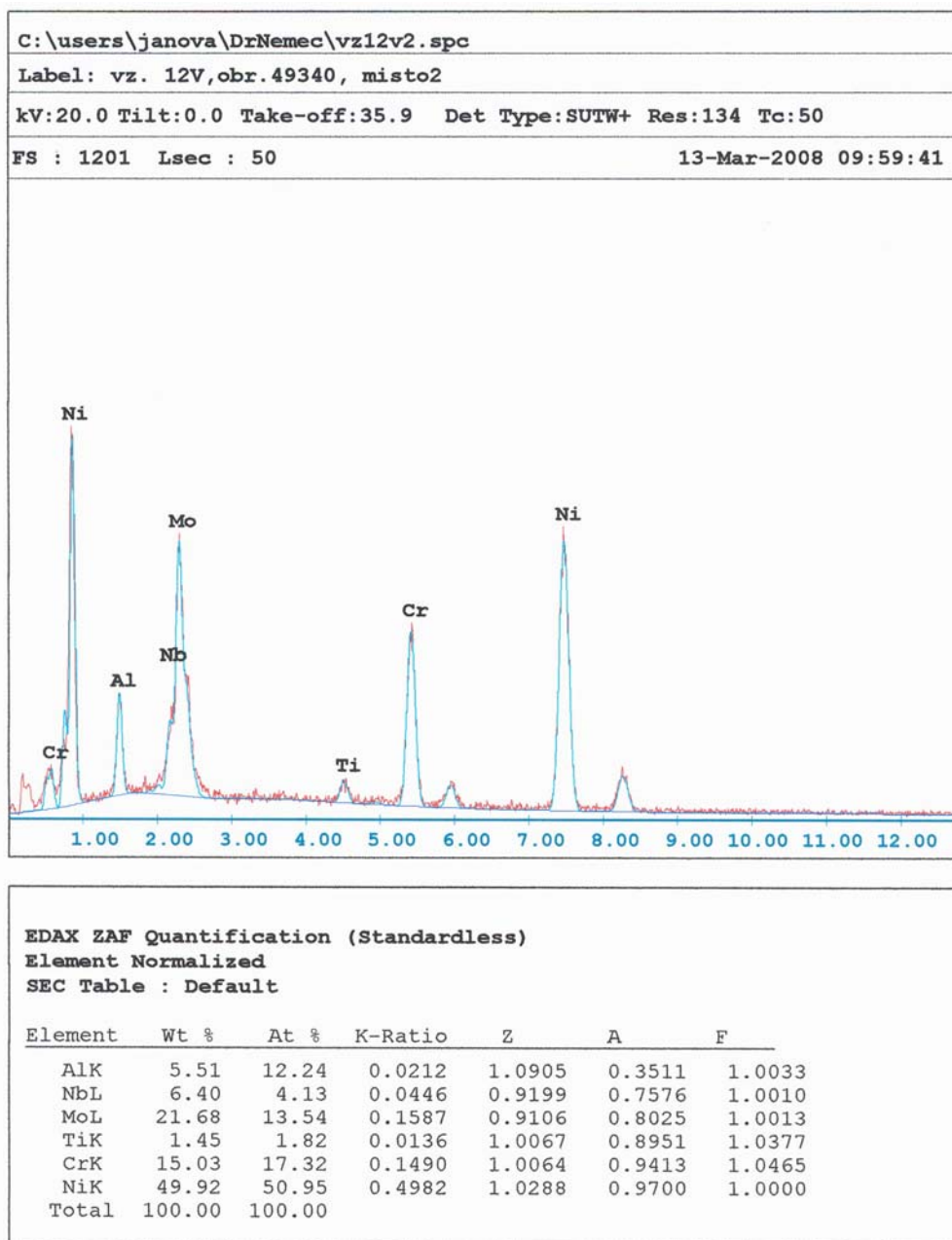
Výsledky všech mikroanalýz je třeba brát pouze jako informativní, jelikož musíme brát v úvahu následující faktory. V rastrovacím elektronovém mikroskopu má analyzovaný objem tvar „hrušky“, její přesné rozměry a tvar závisí na řadě faktorů, jako průměr svazku elektronů, urychlovací napětí, členitost reliéfu povrchu vzorku... Proto může dojít k analýze nejen chtěného objektu, ale i okolí analyzovaného objektu, což samozřejmě není žádoucí a skresluje výsledek. Dále mohou analýzu ovlivnit i přítomné povrchové oxidy.



Obr. 44: vzorek č. 12HT (950°C/180 MPa) s označením míst pro chemickou mikroanalýzu

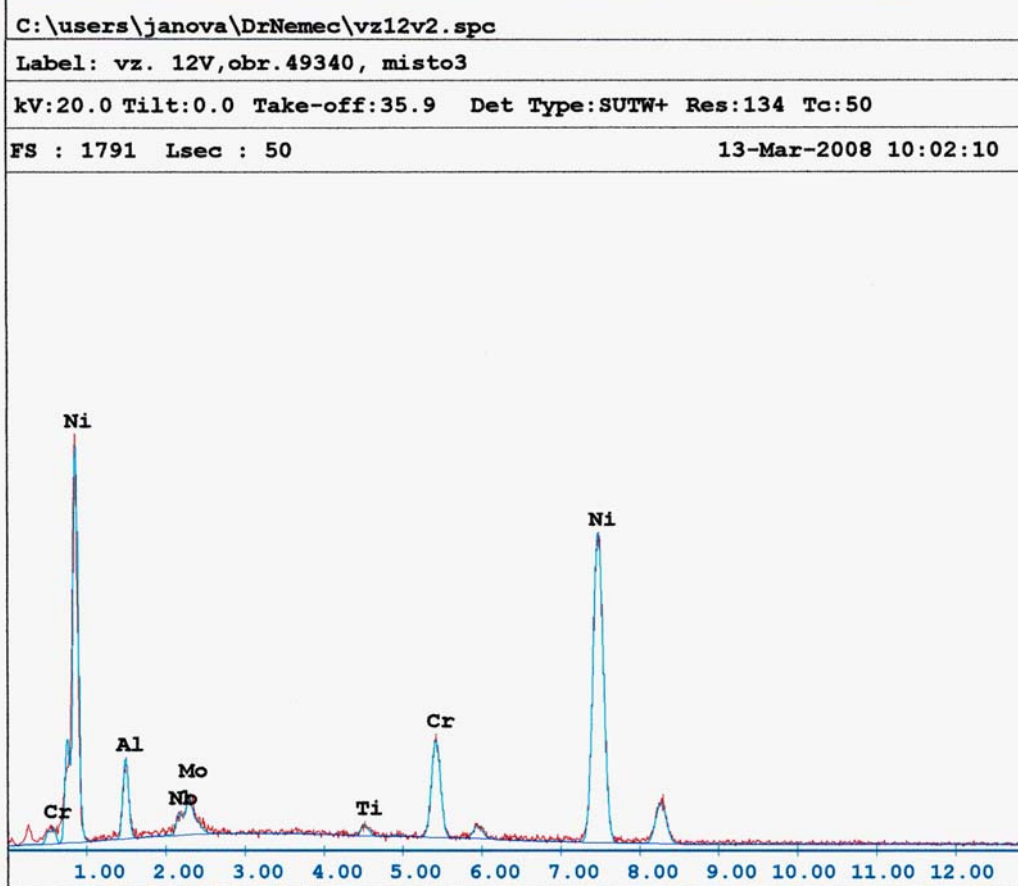


Obr. 45: Výsledky chemické mikroanalýzy místa 1



Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
AlK	29.14	7.50	3.22	3.89
NbL	22.66	7.62	3.84	2.97
MoL	77.74	8.06	1.76	9.65
TiK	8.68	6.10	7.44	1.42
CrK	73.54	4.78	1.75	15.38
NiK	129.80	2.88	1.27	45.07

Obr. 46: Výsledky chemické mikroanalýzy místa 2



EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
AlK	6.66	13.58	0.0215	1.0676	0.3020	1.0008
NbL	2.91	1.73	0.0180	0.8973	0.6893	1.0007
MoL	4.22	2.42	0.0276	0.8883	0.7377	1.0010
TiK	0.89	1.03	0.0087	0.9841	0.9343	1.0545
CrK	10.37	10.98	0.1078	0.9832	0.9677	1.0927
NiK	74.95	70.27	0.7412	1.0035	0.9855	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
AlK	32.04	3.72	2.77	8.61
NbL	9.92	5.56	6.54	1.78
MoL	14.68	6.44	5.06	2.28
TiK	6.00	6.96	10.52	0.86
CrK	57.64	6.16	2.05	9.36
NiK	209.28	2.74	0.99	76.38

Obr. 47: Výsledky chemické mikroanalýzy místa 3

5.3 HODNOCENÍ STRUKTURY POMOCÍ OBRAZOVÉ ANALÝZY

Obrazová analýza byla použita v této práci jako hlavní nástroj vyhodnocení změn struktury, konkrétně částic vytvrzující fáze γ' následkem tepelné expozice (hlavy zkušebních tyčí) a creepového zatěžování (dřívky zkušebních tyčí). Vzorky, na kterých byla provedena obrazová analýza a jejich bližší popis jsou uvedeny v tab. 7.

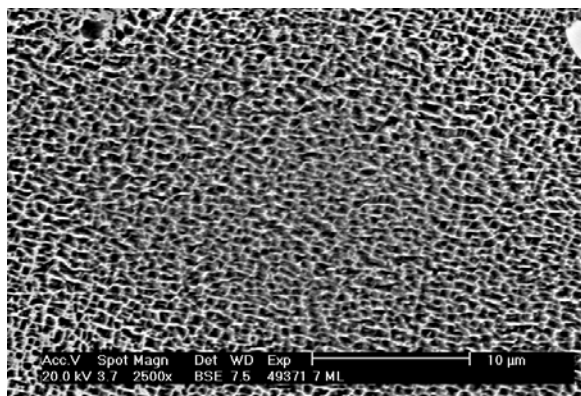
Tab. 7: Přehled analyzovaných vzorků

Vzorek	Stav vzorku
VST	výchozí stav, vzorek po odlití
7HT	hlava (příčný řez), vystaveno teplotě $T = 800^{\circ}\text{C}$ po dobu 196 h
3HT	hlava (příčný řez), vystaveno teplotě $T = 850^{\circ}\text{C}$ po dobu 576 h
19HT	hlava (příčný řez), vystaveno teplotě $T = 850^{\circ}\text{C}$ po dobu 1220 h
9HT	hlava (příčný řez), vystaveno teplotě $T = 900^{\circ}\text{C}$ po dobu 697 h
12HT	hlava (příčný řez), vystaveno teplotě $T = 950^{\circ}\text{C}$ po dobu 78 h
16HT	hlava (příčný řez), vystaveno teplotě $T = 950^{\circ}\text{C}$ po dobu 536 h
7DL	dřík (podélný řez), vystaveno creepu, $T = 800^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 430\text{ MPa}$, doba do lomu 196 h
3DL	dřík (podélný řez), vystaveno creepu, $T = 850^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 270\text{ MPa}$, doba do lomu 576 h
19DL	dřík (podélný řez), vystaveno creepu, $T = 850^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 235\text{ MPa}$, doba do lomu 1220 h
9DL	dřík (podélný řez), vystaveno creepu, $T = 900^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 180\text{ MPa}$, doba do lomu 697 h
12DL	dřík (podélný řez), vystaveno creepu, $T = 950^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 180\text{ MPa}$, doba do lomu 78 h
16DL	dřík (podélný řez), vystaveno creepu, $T = 950^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 130\text{ MPa}$, doba do lomu 536 h

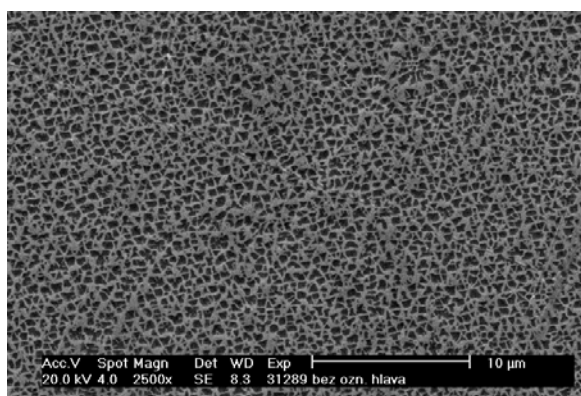
V tab. 8 jsou názorně uvedeny výsledky obrazové analýzy, ukazují vliv tepelné expozice (vzorky s označením HT) a creepu, tedy tepelně-napěťové expozice (vzorky s označením DL) na fázi γ' . Hodnoty délky a šířky částic jsou z důvodu jejich velmi malých rozměrů uváděny v počtu pixelů (obrazových bodů), 200 pixelů odpovídá přibližně $10\text{ }\mu\text{m}$. Z výsledků vyplývá, že se příliš nemění objemový podíl částic γ' , ale že se zvyšující se teplotou creepové zkoušky dochází ke snížení počtu těchto částic v hodnocené jednotkové ploše. Tedy že dochází k jejich spojování a hrubnutí.

Tab. 8: Výsledky obrazové analýzy

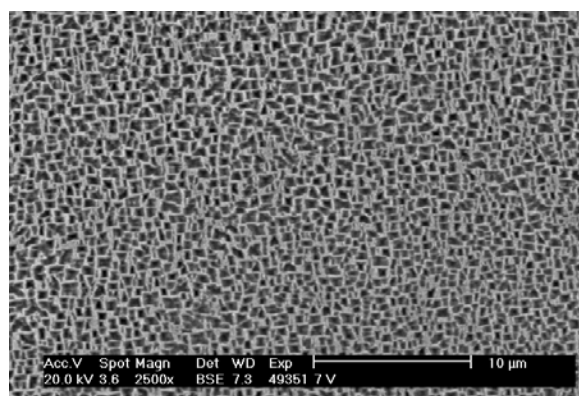
Vzorek	Plošný podíl částic γ' na měřené ploše [%]	Počet částic γ' na měřenou plochu	Průměrná cirkularita částic γ'	Průměrná délka částic γ'	Průměrná šířka částic γ'
VST	42,1	1741	0,69	14,4	4,1
7HT	51,4	998	0,65	23,3	5,3
3HT	53	1025	0,66	22,9	5,8
19HT	49,2	871	0,67	24,4	4,5
9HT	52,6	774	0,59	32,2	5,1
12HT	49,3	1387	0,79	15,3	5,9
16HT	47,6	535	0,67	28,7	6,7
7DL	47,7	731	0,58	36,8	4,4
3DL	51,7	328	0,42	72,8	4,9
19DL	47,2	199	0,57	65	5,3
9DL	55	94	0,53	48,7	6,4
12DL	51,1	234	0,39	82	6,2
16DL	44,6	143	0,42	67,9	5,4



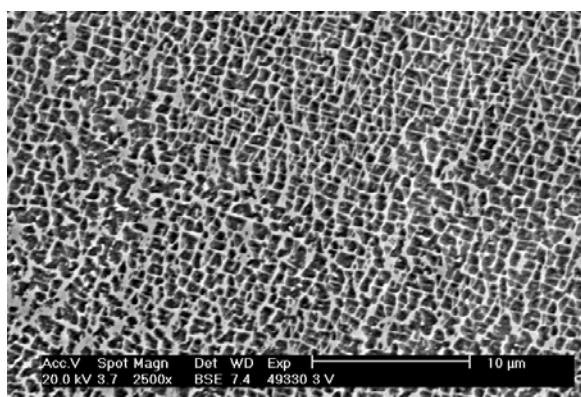
a) výchozí stav, vzorek po odlití



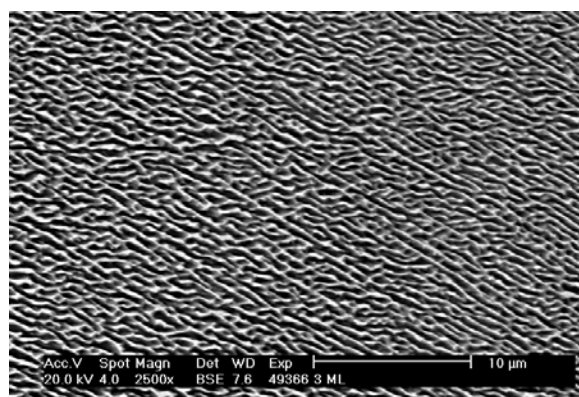
b) vzorek č. 07HT



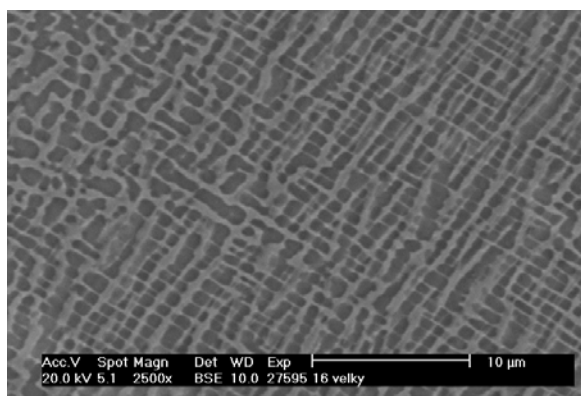
c) vzorek č. 07DL



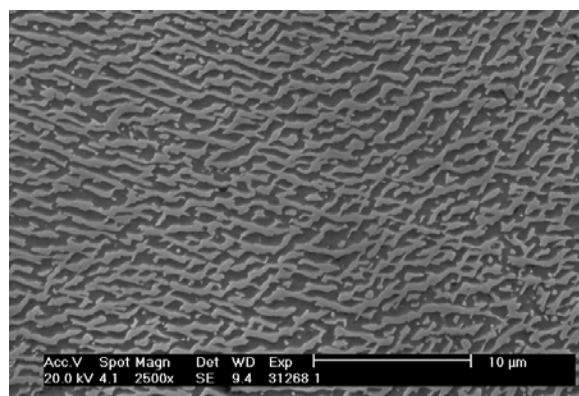
d) vzorek č. 03HT



e) vzorek č. 03DL



f) vzorek č. 16HT



g) vzorek č. 16DL

Obr. 48: Vybrané snímky míst kde byla prováděna obrazová analýza

Také se ukázalo, že vliv spolupůsobícího napětí je výrazně vyšší než působení teploty samotné. Rovněž byl hodnocen vliv samotné teploty a současného spolupůsobení teploty a napětí na tvar částic. I zde se ukázalo, že rostoucí teplota creepové zkoušky měla větší vliv na tvar částic, tedy že částice byly protáhlejší čím byla teplota zkoušky vyšší. Opět se ukázalo, že vliv spolupůsobícího napětí je výrazně vyšší než působení teploty samotné. Stejný trend můžeme pozorovat i na ilustračních snímcích (obr. 48).

Shrneme-li výsledky získané pomocí obrazové analýzy, dojdeme k závěru, že se zvyšující se teplotou působící na materiál, postupně dochází ke změně morfologie fáze γ' , tím kvantitativně potvrzují předešlá pozorování.

5.4 HODNOCENÍ HETEROGENITY CHEMICKÉHO SLOŽENÍ

Heterogenita chemického složení byla hodnocena za účelem zjistit změny chemického složení na dendritické úrovni následkem tepelné expozice (hlavy zkušebních tyčí) a creepového zatěžování (dřívky zkušebních tyčí). K tomuto účelu byly změřeny koncentrační soubory vybraných prvků u vzorku ve výchozím stavu a u dvou vzorků po creepových zkouškách včetně metalografické dokumentace měřených míst přes dendritické buňky. Analýzy byly provedeny na metalografických výbrusech následujících vzorků (tab. 9):

Tab. 9: Přehled analyzovaných vzorků

Vzorek	Stav vzorku
VST	výchozí stav, vzorek po odlití
19HT	hlava (příčný řez), vystaveno teplotě $T = 850^{\circ}\text{C}$ po dobu 1220 h
16HT	hlava (příčný řez), vystaveno teplotě $T = 950^{\circ}\text{C}$ po dobu 536 h
19DL	dřík (podélný řez), vystaveno creepu, $T = 850^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 235 \text{ MPa}$, doba do lomu 1220 h
16DL	dřík (podélný řez), vystaveno creepu, $T = 950^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 130 \text{ MPa}$, doba do lomu 536 h

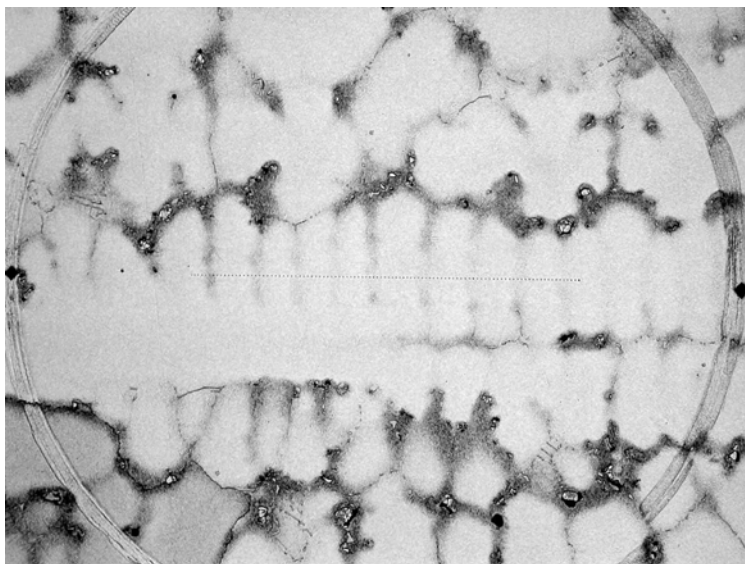
K posouzení dendritické heterogenity a stanovení efektivních rozdělovacích koeficientů byly naměřeny koncentrační soubory sledovaných prvků (Al, Ti, Cr, Ni, Zr, Nb, Mo) ED mikroanalýzou u každého vzorku, a to podél úsečky orientované tak, že u každého z analyzovaných vzorků protínala přibližně srovnatelný počet (cca 8 až 9) strukturně podobných dendritických buněk a jejich hranic. Pouze u vzorku 11-19V byl počet protnutých hranic vyšší (11), viz. tab. 10.

Tab. 10: Počet proťatých mezidendritických prostorů

Poř. Čís.	Označení vzorku	Počet proťatých žeber n	Střední délka $\frac{l}{2n}$
1	VS	8	31,2500
2	19HT	8	31,2500
3	19DL	9	27,7778
4	16HT	11	22,7237
5	16DL	9	27,7778
Aritmetický průměr		$9,0000 \pm 1,2247$	$28,1559 \pm 3,4979$

V tab. 10 střední délka $l/2n$, kde l je celková délka měřeného úseku a n je počet žebér s výrazným odmíšením které tato měřená délka protne, představuje veličina $l/2n = L$ ideální polovinu dendritické větve, to znamená vzdálenost od osy dendritu s minimálním odmíšením do prostoru mezi dvěma větvemi dendritu, což je oblast s maximálním odmíšením. Střední délku L lze brát v prvním přiblížení jako střední hodnotu parametru $l/2n$ změřeného na jednotlivých vzorcích, což činí podle předchozí tabulky $L = 28,16 \pm 3,50 \mu\text{m}$.

Po provedených analýzách byly jednotlivé vzorky opět naleptány ke zviditelnění mikrostruktury. Analyzované oblasti vzorku se stopami jednotlivých bodů, v nichž byly uvedené koncentrační soubory změřeny, pak byly fotograficky dokumentovány světelným mikroskopem NEOPHOT 32 v kombinaci s digitálním fotoaparátem OLYMPUS C-3030 Z. Příklad takového snímku je na obr. 49. Počáteční bod koncentračních souborů je na těchto obrázcích na levé straně a poslední bod na pravé straně obrázku, na horizontálně orientované úsečce uprostřed obrázku.



Obr. 49: Snímek z oblasti měření dendritické heterogenity (vzorek 19DL)

5.4.1 Výsledky analýz

Změřené a vypočtené hodnoty jsou souhrnně uvedeny v tab.14 a 15. V tab.14 jsou obsažena základní statistická data chemické mikroheterogenity analyzovaných vzorků. Základní symboly uvedené v této tabulce mají následující význam: $\bar{X}$ – aritmetický průměr koncentrace příslušného prvku v úseku $500 \mu\text{m}$ (celkem 101 bodů), S – směrodatná odchylka koncentrace příslušného prvku stanovená za předpokladu normálního (Gaussova) statistického rozdělení, Min – změřená minimální koncentrace prvku v uvedeném úseku, Max – změřená maximální koncentrace příslušného prvku v uvedeném úseku, I_{Het} – index heterogenity definovaný poměrem směrodatné odchylky S k aritmetickému průměru koncentrace $I_{\text{Het}} = S/\bar{X}$ a I_s – index segregace definovaný pro každý analyzovaný prvek poměrem maximální koncentrace Max k aritmetickému průměru koncentrace v daném úseku $I_s = \text{Max}/\bar{X}$. Kromě těchto základních veličin je v tabulce 14 uvedena poloviční vzdálenost dendritických větví L v měřeném úseku vzorku.

Tab. 11: Základní statistika chemické heterogenity analyzovaných vzorků**1 Vzorek VS: hlava (příčný řez), výchozí (litý) stav**

	Al	Ti	Cr	Ni	Zr	Nb	Mo
XS	5.954	0.585	11.737	76.648	0.000	1.194	3.883
SX	0.649	0.146	1.609	1.243	0.000	0.442	0.418
Min	4.380	0.270	8.940	73.160	0.000	0.400	3.130
Max	7.130	0.970	16.170	79.430	0.000	2.280	5.160
IHet	0.109	0.249	0.137	0.016	0.000	0.370	0.108
Is	1.197	1.659	1.378	1.036	0.000	1.910	1.329

Poloviční změřená vzdálenost měřených dendritických větví $L = 31,25 \mu\text{m}$

2 Vzorek 11-19V: hlava (příčný řez), dlouhodobý creep 850 °C, doba do lomu 1220 hodin

	Al	Ti	Cr	Ni	Zr	Nb	Mo
XS	6.159	0.576	11.309	77.060	0.000	1.146	3.750
SX	1.250	0.204	3.284	2.038	0.000	0.448	0.523
Min	2.890	0.180	4.470	72.680	0.000	0.320	2.660
Max	8.590	1.100	18.650	81.120	0.000	2.440	5.180
IHet	0.203	0.354	0.290	0.026	0.000	0.391	0.139
Is	1.395	1.910	1.649	1.053	0.000	2.129	1.381

Poloviční změřená vzdálenost měřených dendritických větví $L = 31,25 \mu\text{m}$

3 Vzorek 11-19M: dřík (příčný řez), dlouhodobý creep 850 °C, doba do lomu 1220 hodin

	Al	Ti	Cr	Ni	Zr	Nb	Mo
XS	6.102	0.513	11.821	76.553	0.002	1.055	3.954
SX	1.844	0.229	4.211	2.438	0.025	0.479	0.680
Min	2.720	0.000	4.830	72.070	0.000	0.000	2.860
Max	9.130	1.020	19.650	80.780	0.250	2.040	5.530
IHet	0.302	0.446	0.356	0.032	10.000	0.454	0.172
Is	1.496	1.989	1.662	1.055	101.000	1.933	1.399

Poloviční změřená vzdálenost měřených dendritických větví $L = 27,78 \mu\text{m}$

4 Vzorek 20-16V: hlava (příčný řez), dlouhodobý creep 950 °C, doba do lomu 535 hodin

	Al	Ti	Cr	Ni	Zr	Nb	Mo
XS	5.981	0.547	11.754	76.868	0.000	1.032	3.817
SX	0.676	0.142	1.824	1.151	0.000	0.389	0.216
Min	3.970	0.270	7.080	73.840	0.000	0.240	3.440
Max	7.510	0.940	16.550	79.380	0.000	2.110	4.520
IHet	0.113	0.260	0.155	0.015	0.000	0.376	0.057
Is	1.256	1.719	1.408	1.033	0.000	2.044	1.184

Poloviční změřená vzdálenost měřených dendritických větví $L = 22,72 \mu\text{m}$

5 Vzorek 20-16M: dřík (příčný řez), dlouhodobý creep 950 °C, doba do lomu 535 hodin

	Al	Ti	Cr	Ni	Zr	Nb	Mo
XS	6.025	0.538	11.468	77.085	0.000	1.037	3.847
SX	1.416	0.182	3.391	1.948	0.000	0.430	0.381
Min	2.750	0.200	5.450	72.620	0.000	0.000	3.050
Max	8.380	1.030	19.190	80.750	0.000	2.060	4.970
IHet	0.235	0.338	0.296	0.025	0.000	0.415	0.099
Is	1.391	1.914	1.673	1.048	0.000	1.987	1.292

Poloviční změřená vzdálenost měřených dendritických větví $L = 27,78 \mu\text{m}$

Tab. 12: Maximální heterogenita vzorků daná indexem segregace $I_s = \text{Max}/X$ [–]

Vzorky	Al	Ti	Cr	Ni	Zr	Nb	Mo
1 výchozí stav	1.197	1.659	1.378	1.036	0,000	1.910	1.329
2 850°C/1220h (hlava)	1.395	1.910	1.649	1.053	0,000	2.129	1.381
3 850°C/1220 h (dřík)	1.496	1.989	1.662	1.055	101.00	1.933	.399
850°C průměr $\bar{x}$	1,446	1,950	1,656	1,054	-	2,031	1,390
odchyl. s_x	0,071	0,056	0,009	0,001		0,139	0,013
4 950°C/535h (hlava)	1,256	1,719	1,408	1,033	0,000	2,044	1,184
5 950°C/535h (dřík)	1,391	1,914	1,673	1,048	0,000	1,987	1,292
950°C průměr $\bar{x}$	1,324	1,817	1,541	1,041	-	2,016	1,238
odchyl. s_x	0,095	0,138	0,187	0,011		0,040	0,076
850°C, 950°C $\bar{x}$	1,385	1,876	1,598	1,047	-	2,035	1,314
s_x	0,098	0,107	0,127	0,010		0,098	0,098
Zvýšení indexu segregace (vých.stav/creep) %	15,71	13,08	15,97	1,06	-	6,54	-1,13

Tuto poloviční střední vzdálenost skutečně měřených větví L lze brát v prvním přiblížení jako střední hodnotu parametru $l/2n$ změřeného na jednotlivých vzorcích, což činí podle tab.13 $L = 28,16 \pm 3,50 \mu\text{m}$. Základní změřená data i způsob měření jsou uvedeny v tabulce 13.

Z výsledků analýz plyne, že střední vzdálenost dendritických větví se pro změřenou sérii vzorků niklové slitiny měnila jen velmi málo, v podstatě v relativním rozmezí daném variačním koeficientem pro L v předchozím odstavci 12,43%.

V následující souhrnné tab.16 je uvedena průměrná koncentrace XS – měřených prvků, směrodatná odchylka – SX, a index heterogenity (variační koeficient) $I_{\text{Het}} = \text{SX}/\text{XS}$ – obsahu měřených prvků v analyzovaných oblastech pěti vzorků niklové slitiny INCONEL 713 LC. Dále je v této tabulce uvedeno chemické složení této slitiny:

Tab. 13: Souhrn výsledků měření a analýz (hm.%)

Poř. č.	Vzorek	Al	Ti	Cr	Ni	Zr	Nb	Mo
1	VS	5.954	0.585	11.737	76.648	0.000	1.194	3.750
2	19V	6.159	0.576	11.309	77.060	0.000	1.146	3.750
3	19M	6.102	0.513	11.821	76.553	0.002	1.055	3.954
4	16V	5.981	0.547	11.754	76.868	0.000	1.032	3.817
5	16M	6.025	0.538	11.468	77.085	0.000	1.037	3.847
	XS (hm.%)	6,044	0,552	11,618	76,843	0,0004	1,200	3,824
	SX (hm.%)	0,0852	0,0292	0,2190	0,2390	0,0009	0,2187	0,0843
	$I_{\text{Het}} = \text{SX}/\text{XS}$ (-)	0,0114	0,0529	0,0069	0,0028	2,2500	0,1823	0,0220
	Udané (hm.%)	5,90	0,78	11,94	-	0,11	2,24	4,59

Z porovnání průměrného obsahu prvků zjištěného mikroanalýzou v pěti vzorcích dle tab.16 s předepsaným chemickým složením materiálu INCONEL 713 LC je zřejmé, že kromě zirkonia (Zr) a niobu (Nb) se všechny zbývající analyzované prvky, tj. hliník (Al), titan (Ti), chróm (Cr) a molybden (Mo), nacházejí v rámci předepsaného složení. Zirkonium a niob mají nižší koncentrace, než je uvedená spodní mez směrného chemického složení. Je to dáno tím, že tyto prvky se účastní převážně na tvorbě karbidů a ty nebyly předmětem analýzy.

Změny chemického složení mezi jednotlivými vzorky niklové superslitiny byly v prvním přiblížení věnovány pochodům, které probíhají při přerozdělování jednotlivých konstitutivních prvků a charakterizovány prostřednictvím indexu heterogenity, který je definován jako poměr maximální koncentrace uvažovaného prvku v měřeném úseku o délce 500 μm k jeho průměrné koncentraci v totéž úseku. Hodnoty indexu segregace měřených prvků jsou odděleně pro každý proměřovaný vzorek uspořádány v tab.15. Z jejich vzájemného porovnání plynou následující dílčí závěry:

Pro výchozí stav (vzorek 1) jsou indexy segregace všech měřených konstitutivních prvků (Al, Ti, Cr, Ni, a Nb) s výjimkou molybdenu nižší než indexy segregace změřené pro creepované vzorky, a to jak pro teplotu creepu 850 °C, tak pro teplotu creepu 950 °C, přičemž u dílku se ve srovnání s hlavou jeví za jinak stejných podmínek tendence k jistému růstu indexu segregace.

Při creepu probíhajícím při teplotě 850 °C po dobu 1220 hodin (do lomu) je zvýšení indexu segregace měřených prvků hliníku, titanu, chrómu, niklu a niobu poněkud vyšší než zvýšení indexu segregace těchže prvků měřených při creepu 950 °C po dobu 535 hodin (do lomu).

Změny indexu segregace molybdenu jsou ve srovnání s indexy segregace zbývajících měřených prvků odlišné. Při creepu 850 °C po dobu 1220 hodin (do lomu) index segregace molybdenu vzhledem k hodnotám srovnávacího vzorku číslo 1 (výchozí stav) roste, při creepu 950 °C po dobu 535 hodin (do lomu) index segregace molybdenu vzhledem ke vzorku číslo 1 klesá. Avšak průměrná hodnota indexu segregace creepovaných vzorků, v níž jsou pro každý prvek vždy zvažovány všechny čtyři změřené hodnoty indexu segregace, se hodnota této veličiny snižuje vzhledem ke srovnávacímu vzorku číslo 1 snižuje.

Relativní zvýšení indexu segregace creepovaných vzorků je nejvyšší u chrómu (15,97 %), hliníku (15,71 %) a titanu (13,08 %), relativně nízké je u niobu (6,54 %) a niklu který tvoří matici (1,06 %) a záporná hodnota, značící snížení je charakteristická pro molybden (-1,13 %).

6. DISKUSE VÝSLEDKŮ

Na základě studia mikrostruktury pomocí světelné a elektronové rastrovací mikroskopie, dále výsledků obrazové analýzy a analýzy heterogenity chemického složení, bylo možné posoudit změny, k nimž dochází ve slitině Inconel 713LC v průběhu tepelné a tepelně napěťové expozice. To bylo možné proto, že byly studiu mikrostruktury a výše uvedeným analýzám podrobeny vzorky jak v základním stavu, tak vzorky podrobené prosté tepelné expozici (probíhala v rozsahu teplot 750 – 950°C) a vzorky podrobené tepelně-napěťové expozici (teploty v rozsahu 750 – 950°C a napětí 480 – 130 MPa)

V první řadě dochází k výrazným změnám morfologie částic γ' vlivem samotné tepelné expozice bez působení napětí (hlava zkušební tyče). Původně jemné precipitáty γ' se shlukují a vytvářejí větší útvary. Hrubnutí (spojování do bloků) je nejvýraznější změna morfologie, kterou precipitáty prodělávají vlivem vysoké teploty. Tento jev je tím intenzivnější, čím vyšší je teplota zkoušky. Dále bylo zjištěno, že je tento proces usměrněn chemickou mikroheterogenitou prvků dané slitiny a původní krystalografickou orientací vytvrzující fáze.

U vzorků vystavených tepelně-napěťové expozici (díky zkušebním tyčím) je ještě mnohem zřetelněji pozorovatelný proces spojování precipitátů do větších bloků. Navíc v tomto případě dochází k jejich deformaci následkem elastického napětí (ve smyslu změny tvaru vlivem difúze pod napětím), tzv. raftingu. Čím vyšší je teplota a zatížení tím je rafting výraznější. Je faktorem výrazně ovlivňující creepové vlastnosti za vysokých teplot, a tím také degradaci vlastností. Rozsah deformace precipitátů je závislý na krystalografické orientaci jednotlivých zrn matrice vůči působícímu napětí a na mřížkové neshodě mezi fázemi γ' a γ .

Působením vysoké teploty rovněž dochází, zejména na hranicích zrn, k vyloučení velkého množství sekundárních karbidů. Ty pokud by byly vyloučeny nepravidelně ve tvaru globulí by teoreticky mohly zlepšit creepovou životnost, ovšem nesouvislé nebo dokonce souvislé síťové na hranicích zrn má za následek výraznou degradaci vlastností slitiny.

Výše uvedené změny struktury v podstatě kvantitativně potvrdila obrazová analýza. Z výsledků vyplývá, že se příliš nemění objemový podíl částic γ' , ale že se zvyšující se teplotou creepové zkoušky dochází ke snížení počtu těchto částic v hodnocené jednotkové ploše. Tedy že dochází k jejich spojování a hrubnutí. Kvantitativně byla vyjádřena i změna tvaru částic. Rostoucí teplota creepové zkoušky měla větší vliv na tvar částic, tedy že částice byly protáhlejší čím byla teplota zkoušky vyšší. Opět se potvrdil předpoklad, že vliv spolupůsobícího napětí je výrazně vyšší než působení teploty samotné.

Z výsledků analýz chemické heterogenity plyne, že střední vzdálenost dendritických větví se pro změřenou sérii vzorků niklové slitiny prakticky nemění, a to bez ohledu na místo odebrání vzorku a na podmínky exploatace vzorku. Z vzájemného porovnání indexů segregace jednotlivých prvků u každého vzorku (tab. 12) vyplynuly následující závěry. Indexy segregace všech měřených konstitutivních prvků (Al, Ti, Cr, Ni, a Nb) s výjimkou molybdenu jsou pro výchozí stav nižší než indexy segregace změřené pro creepované vzorky, a to jak pro teplotu creepu 850 °C, tak pro teplotu creepu 950 °C. Přičemž u dřívku se ve srovnání s hlavou jeví za jinak stejných podmínek tendence k jistému růstu indexu segregace, ovšem u Nb je tomu naopak. Dále při creepu probíhajícím při teplotě 850 °C po dobu 1220 hodin (do lomu) roste index segregace hliníku, titanu, chromu, niklu a niobu poněkud více než při creepu 950 °C po dobu 535 hodin (do lomu). Změny indexu segregace molybdenu jsou ve srovnání s indexy segregace zbývajících měřených prvků odlišné. Při creepu

850 °C po dobu 1220 hodin (do lomu) index segregace molybdenu vzhledem k hodnotám vzorku ve výchozím stavu roste, při creepu 950 °C po dobu 535 hodin (do lomu) index segregace molybdenu vzhledem ke vzorku ve výchozím stavu klesá. Relativní zvýšení indexu segregace vzorků podrobených creepu je nejvyšší u chrómu, hliníku a titanu, relativně nízké je u niobu a niklu který tvoří matici a záporná hodnota, značící snížení je charakteristická pro molybden. Tyto výsledky nasvědčují tomu, že během creepu probíhají jak precipitační tak i homogenizační pochody. Precipitační pochody mikroheterogenitu systému zvyšují a homogenizační ji naopak snižují. Dále výsledky ukazují, že intenzitu precipitačních pochodů zvyšuje napětí v dříku, které je mnohem vyšší než v hlavě zkušebního tělesa. Rozdíly v distribuci prvků u krátkodobého a dlouhodobého creepu, jsou pravděpodobně způsobeny tím že za nižších teplot dominují precipitační pochody a za vyšších homogenizační pochody.

7. ZÁVĚR

Hlavním úkolem úkolem předložené práce bylo vyhodnocení změn mikrostruktury následkem tepelné a napěťové expozice pomocí obrazové analýzy. Soubor získaných informací lze následně využít při hodnocení stupně degradace součástí ze slitiny na bázi Ni v provozních podmínkách a k predikci jejich zbytkové životnosti.

Z analýz struktury vyplývá, že vlivem samotné tepelné expozice bez působení napětí (hlava zkušební tyče) dochází k výrazným změnám morfologie částic γ' . Původně jemné precipitáty γ' se shlukují a vytvářejí větší útvary. Hrubnutí (spojování do bloků) je nejvýraznější změna morfologie, kterou precipitáty prodělávají vlivem vysoké teploty. Tento jev je tím intenzivnější, čím vyšší je teplota zkoušky.

U vzorků vystavených tepelně-napěťové expozici je ještě mnohem zřetelněji pozorovatelný proces spojování precipitátů do větších bloků. Dále dochází k jejich deformaci následkem elastického napětí a změně orientace vzhledem k lokálnímu směru maximálního napětí (tzv. rafting).

Při vysokých teplotách dochází také k další precipitaci sekundárních karbidů na hranicích zrn a postupnému vytváření karbidického síťoví. To má za následek výraznou degradaci vlastností slitiny.

Z výsledků obrazové analýzy vyplývá, že se příliš nemění objemový podíl částic γ' , ale že se zvyšující se teplotou creepové zkoušky dochází ke snížení počtu těchto částic v hodnocené jednotkové ploše. Tedy dochází k jejich spojování a hrubnutí. Dále částice s rostoucí teplotou creepu mění tvar, jsou protáhlejší. Potvrdil se i předpoklad, že vliv spolupůsobícího napětí je výrazně vyšší než působení teploty samotné.

Výsledky analýzy heterogenity chemického složení nasvědčují tomu, že během creepu probíhají jak precipitační tak i homogenizační pochody. Precipitační pochody mikroheterogenitu systému zvyšují a homogenizační ji naopak snižují. Dále výsledky ukazují, že intenzitu precipitačních pochodů zvyšuje napětí v dřívku, které je mnohem vyšší než v hlavě zkušebního tělesa. Rozdíly v distribuci prvků u krátkodobého a dlouhodobého creepu, jsou pravděpodobně způsobeny tím že za nižších teplot dominují precipitační pochody a za vyšších homogenizační pochody.

8. Použité zdroje

- [1] HAKL, J., VLASÁK, T.: *Vývoj žárovevné Ni slitiny pro lopatky plynových turbín se zvýšenými požadavky na životnost a provozní spolehlivost*. Zpráva č. 031 0011a. Praha: SVÚM a.s., 2000.
- [2] NĚMEC, K.: *Vliv podmínek zatěžování na strukturu a vlastnosti litých niklových superslitin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2005.
- [3] DONACHIE, M.J., DONACHIE, S.J.: *Superalloys – A Technical Guide, second edition*. ASM International, 2002.
- [4] HERNAS, A., JONŠTA, Z.: *Žárupevné oceli a slitiny*. ZUSI, Žilina, 2002.
- [5] USTOHAL, V.: *Studie struktury a vlastností žárupevných niklových slitin 713LC a LVN – 10*. Brno: Vojenská akademie Antonína Zápotockého, 1971.
- [6] PODRÁBSKÝ, T.: *Přednášky z předmětu Strojírenské materiály I.*, 2006 – 2007.
- [7] DOBROVSKÁ, J.: *Chemická heterogenita kovových slitin*. Ostrava: Montanex a.s., 2005.
- [8] DORAZIL, E., MÜNSTEROVÁ, E.: *Speciální technologie I*. skriptu VUT Brno, 1990.
- [9] PLUHAŘ, J., PUŠKÁR, A.: *Fyzikální metalurgie a mezní stavy materiálu*. Praha: SNTL/ALFA, 1989.
- [10] POKLUDA, J., KROUPA, F.: *Mechanické vlastnosti a struktura pevných látek*. Brno: PC-DIR s.r.o., 1994.
- [11] KRUML, T.: *Přednášky z předmětu Dislokace a plastická deformace*, 2006 – 2007.
- [12] PTÁČEK, L.: *Nauka o materiálu II*. Brno: CERM s.r.o., 2002.
- [13] PODRÁBSKÝ, T., HRBÁČEK, K.: *Vliv podmínek zatěžování na substrukturu lité slitiny Inconel 713 LC*. In: 10-th International Metallurgical and Materials conference METAL 2003, Hradec nad Moravicí, May 2003.
- [14] ČADEK, J.: *Creep kovových materiálů*. Praha: ACADEMIA, 1984.
- [15] VLACH, B.: *Přednášky z předmětu Metody zkoušení materiálů*, 2006 – 2007.
- [16] PECH, R.: *Vlastnosti lité žárupevné Ni slitiny LVN-10*. Strojírenství, 1986, roč. 36, č. 8, s. 449-456.

9. Seznam použitých zkratk a symbolů

A	tažnost	[-]
c_s	rovnovážná koncentrace přísady Y v tuhé fázi	[%]
$c_s^{(i)}$	koncentrace příměsi na mezifázovém rozhraní v tavenině	[%]
c_L	rovnovážná koncentrace přísady Y v tavenině	[%]
$c_L^{(\infty)}$	koncentrace příměsi ve vzdálenosti $x = \infty$ v tavenině	[%]
D	difuzní koeficient	$[m^2.s^{-1}]$
I	index segregace	[-]
G_L	volná entalpie taveniny	[J]
k_O	rovnovážný rozdělovací koeficient	[-]
k_e	efektivní rozdělovací koeficient	[-]
L	měřená délka	$[\mu m]$
m	hmotnost	[kg]
R_m	mez pevnosti	[MPa]
$R_{p0,2}$	mez kluzu	[MPa]
t	čas	[h]
T	teplota	[K]
T_L	teplota likvidu	[K]
$T_L^{(i)}$	rovnovážná teplota likvidu v místě rozhraní	[K]
T_i	skutečná teplota v místě rozhraní	[K]
T_m	teplota tavení čistého kovu	[K]
ΔT_{LS}	interval teplot tuhnutí (likvidus-solidus)	[K]
v	krystalizační rychlost	$[m^3.s^{-1}]$
V	objem	$[m^3]$
δ	velikost difuzní vrstvy	[m]
ρ	měrná hmotnost	$[kg.m^3]$
τ_f	místní doba tuhnutí	[s]