ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

P. 3353/77

HUTNICTWO

Z. 12 GLIWICE 1977 POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 521

P. 3353/77

JERZY GIEREK

ODDZIAŁYWANIE PIERWIASTKÓW WĘGLIKOTWÓRCZYCH I CZYNNIKÓW TECHNOLOGICZNYCH NA JEDNORODNOŚĆ Struktury i składu cnemicznego faz Żarowytrzymałych stopów Na osnowie niklu

OPINIODAWCA Prof. dr hab. inż. Adolf Maciejny

REDAKTOR NACZELNY WYDAWNICTW UCZELNIANYCH POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Jan Bandrowski

REDAKTOR DZIAŁU Maciej Michałowski

SEKRETARZ REDAKCJI Jan Znamirowski

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Śląskiej

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej Gliwice, ul. Kujawska 2

Nakl. 80+118 Ark wyd. 5,84 Ark. druk. 7,7 Papier offsetowy ki. III 70x100, 70 g Oddano do druku 21 5.1977 Podpis. do druku 16.1977 Druk ukończ. w czerwcu 1977 Zam. 748/77 P-24 Cena zł 14,---

Skład, fotokopie, druk i oprawę wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

PJ-316/77

SPIS TREŚCI

1.	WSTĘP	5
2	AKTILALNY STAN ZAGADNTENTA	7
	2.1. Uwagi ogólne	7
	2.2. Charakterystyka składu chemicznego	8
	2.3. Skład fazowy i przemiany strukturalne	11
	2.4. Oddziaływanie czynników technologicznych na strukturę	21
	2.5. Oddziaływanie składu chemicznego i struktury na umocnienie.	23
-		
5.	ZAŁUŻENIA I TEŻA PRACY	32
4	PADANTA INLACHE	
4.	DADANIA WŁAŚNE	35
	4.1. Cel i program badań	35
	4.2. Materiał do badań	36
	4.3. Metody badawcze	39
5.	WYNIKI BADAŃ	43
	5.1. Badania makrostruktury	43
	5.2. Badania metalograficzne na mikroskopie świetlnym	44
	5.3. Badania strukturalne na mikroskopie elektronowym	45
	5.4. Mikroanaliza rentgenowska	47
	5.5. Badania fraktograficzne	49
	5.6. Pomiary twardości i mikrotwardości	50
	5.7. Pomiary tłumienia drgań i ocena własności sprężystych w pod-	
	wyzszonych temperaturach	52
6	ANALTZA WANTKAW	
0.	ANALIZA WINIKOW	54
	6.1. Uwagi wstępne	54
	6.2. Morfologia faz	55
	6.3. Rozdział pierwiastków stopowych pomiędzy fazy	57
	6.4. Oddziaływanie struktury na mechanizm dekohezji i umocnienia.	59
7.	WNIOSKI	62
		02
LIT	ERATURA	64
ATL	AS RYSUNKÓW	73

Str.

station of a property of the second s
and a second sec

1. WSTĘP

Wśród tworzyw metalicznych współczesnej techniki żerowytrzymałe stopy niklu, określane również jako nadstopy na osnowie niklu typu "Nimonic", zajmują miejsce szczególne. Wprowadzone do produkcji z początkiem bieżącego stulecia, w latach po II wojnie światowej weszły w okres intensywnego rozwoju. I chociaż obecnie pod względem żarowytrzymałości ustępują niektórym stopom metali trudnotopliwych – molibdenu, wolframu, niobu i tantalu, to jednak nadal stanowią unikalne tworzywo metaliczne na łopatki i kierownice turbin gazowych, pracujące w temperaturach od 850 do 1050°C. Decyduje o tym nieosiągalne w innych stopach korzystne zespolenie żarowytrzymałości i żaroodporności z odporneścią na zmęczenie cieplne i kruche pękanie w podwyższonych temperaturach jak również inne, korzystne własności fizykochemiczne.

W kilkudziesięcioletnim okresie rozwoju żarowytrzymałe stopy niklu przeszły kilka faz ewolucji w zakresie składu chemicznego oraz technologii wytwarzania i przetwarzania, w wyniku czego można obecnie wyodrębnić niejako trzy generacje tych tworzyw.

Do pierwszej generacji należą stopy przerabialne plastycznie, nadające się do pracy w temperaturach dochodzących do 900°C; do drugiej – stopy odlewnicze o temperaturze pracy od 900 do 1000°C; do trzeciej generacji można zaliczyć równocześnie stopy rozpylane (np. metodą REM^{X)}), a następnie formowane w spieki o odpowiednim kształcie, jak i stopy eutektyczne, odlewane w warunkach umożliwiających zorientowanę krystalizację i otrzymanie tzw. kompozytów "in situ". Elementy turbin gazowych wytwarzane na bazie stopów Ni trzeciej generacji mogę pracować w temperaturach od 950 do 1050°C.

Żarowytrzymałe odlewnicze stopy niklu z chromem uzupełnione pierwiastkami, które powoduję wzrost wytrzymałości na pełzanie, mogę stanowić tworzywo na elementy turbin gazowych, pracujęce w temperaturach o ok. 100--150°C wyższych, niż podobne stopy przerabiane plastycznie, co zgodnie z prawami termodynamiki pozwala znacznie zwiększyć moc i sprawność samych turbin. Zapotrzebowanie na tę grupę stopów, wynikające głównie z rozwoju lotnictwa turbo-odrzutowego, jest podyktowane także postępem w zakresie konstruowania maszyn i urzędzeń technologicznych, zwłaszcza zaś dla potrzeb chemii i energetyki. Dzieje się tak dlatego, gdyż w miarę unowocześ-

^{×)}Metoda wirującej elektrody.

niania maszyn i urządzeń technologicznych obserwuje się wzrost ich parametrów roboczych – temperatury, ciśnienia i prędkości. Wzrost an wysuwa nowe, zwiększone potrzeby jakościowe w zakresie materiałów pracujących w podwyższonych temperaturach.

Krajowy przemysł nie wytwarza żarowytrzymałych stopów niklu ani do przeróbki plastycznej, ani też dla celów odlewniczych, opierając się z konieczności na imporcie półfabrykatów hutniczych. Opanowanie więc w Polsce produkcji własnych odlewniczych stopów typu "NIMONIC" staje się zatem pilną koniecznością zarówno z uwagi na potrzebę pełniejszego dostosowania własności tych tworzyw do potrzeb naszego przemysłu, jak i ze względu na ich strategiczne znaczenie. Ponadto wytwarzanie żarowytrzymałych stopów niklu może stać się nośnikiem postępu technicznego i technologicznego dla szeregu innych działów inżynierii materiałowej.

- 6 -

Appropriately presidently statement."

2. AKTUALNY STAN ZAGADNIENIA

2.1. Uwagi ogólne

Przydatność tworzyw metalicznych do pracy w podwyższonych temperaturach określona jest ich żarotrwałością, tj. zespoleniem własności chemicznych – żaroodporność oraz mechanicznych – żarowytrzymałość. O ile jednak żaroodporność stopów pozostaje w prostej zależności od zawartości dodatków stopowych, o tyle własności żarowytrzymałe zależą głównie od czynników fizycznych i strukturalnych determinujących mechanizmy umocnienia w podwyższonych temperaturach, co warunkowane jest zarówno składem chemicznym jak i technologią.

Pod pojęciem żarowytrzymałości kryje się obecnie szeroka gama mechanicznych własności i cech materiałów, w tym przede wszystkim wytrzymałość na pełzanie oraz na zmęczenie cieplne i cieplno-mechaniczne jak również własności cięgliwe, określające odporność materiału na kruche pękanie w podwyższonych temperaturach.

Zarówno procesy pełzania jak i dekohezji w podwyższonych temperaturach zależą od występujących w materiale mechanizmów dyslokacyjnych warunkowanych czynnikami mechanicznymi – stanem naprężeń oraz od zjawisk aktywowanych cieplnie, tj. dyfuzji. W warunkach obróbki cieplnej lub pracy stopów żarowytrzymałych może zaistnieć sytuacja, gdy struktura zmienia się korzystnie z punktu widzenia mechanizmu dyslokacyjnego, a niekorzystnie w odniesieniu do mechanizmu dyfuzyjnego lub na odwrót.

Jak już wspomniano, żarowytrzymałość tworzywa metalicznego określona jest całym zespołem czynników fizykochemicznych i strukturalnych [1]. Do cech i charakterystyk fizykochemicznych wpływających w istotny sposób na żarowytrzymałość zalicza się [2, 3]:

- Stan energetyczny sieci krystalicznej roztworu stałego i faz tworzących wydzielenia.
- Współczynnik samodyfuzji podstawowego składnika stopów oraz dyfuzji dodatków stopowych w jego sieci.

Jak z tego wynika, żarowytrzymałość stopów pozostaje w ścisłym związku z ich parametrami termodynamicznymi, określającymi wzajemne oddziaływania między atomami stopów zarówno w stanie ciekłym jak i stałym.

Spośród wielu czynników strukturalnych, wpływających na żarowytrzymałość stopów, jako najważniejsze można wymienić [1]:

 Stabilność roztworu stałego (osnowy) oraz prędkość zarodkowania i wzrostu faz będących produktami jego rozpadu.

- Ilość i rodzaj defektów strukturalnych oraz ich wzajemne oddziaływanie, a także ich oddziaływanie z atomami pierwiastków stopowych.
- Wielkość ziarn roztworu stałego oraz fizykochemiczny stan i rozwinięcie powierzchni ich granic (tj. "długość" granic).
- 4. Rodzaj, ilość i morfologia wydzieleń faz dodatkowych oraz ich oddziaływanie z osnowę w podwyższonych temperaturach.

Wymienione czynniki zależą zarówno od składu chemicznego jak i od parametrów procesów technologicznych, w tym głównie warunków krystalizacji i obróbki cieplnej. Zmieniając te parametry można zatem wpływać zarówno na strukturę jak i związane z nią fizykochemiczne charakterystyki stopów.

W badaniach żarowytrzymałości szczególne znaczenie posiada określenie roli granic ziarn w procesach pełzania i dekohezji w podwyższonych temperaturach. Analizując wpływ na żarowytrzymałość zabiegów modyfikacji stopów o strukturze jednorodnej (jednofazowej) i niejednorodnej (wielofazowej), badacze radzieccy doszli do następujących konkluzji [2,3]:

Ze wzrostem temperatury rośnie ilość przemieszczających się dyslokacji i zwiększa się prędkość tego procesu w ziarnach roztworu stałego, w wyniku czego żarowytrzymałość stopów spada. Im bardziej jednorodna struktura, tj. im mniej w sieci roztworu stałego atomów obcych, tym łatwiej przemieszczają się dyslokacje. Stabilność jednorodnych stopów zależna iest od tzw. "równowagowej" średniej wielkości ziarna, która została ustalona w najwyższej temperaturze, przy stosunkowo powolnej krystalizacji odlewu.Ponieważ średnia wielkość ziarna w mirkostrukturach stopów modyfikowanych jest znacznie mniejsza od "równowagowej", dlatego przy podgrzewaniu tych stopów bardziej jest zauważalny wzrost ziarn roztworu stałego. Stwierdzono, że okoliczność ta jest jedną z przyczyn obniżonej żarowytrzymałości stopów modyfikowanych [2]. Ma to miejsce oczywiście w stopach jednorodnych o niewielkiej zawartości dodatków stopowych. Natomiast w stopach złożonych, nie zawierających niskotopliwych pierwiastków o dużym współczynniku dyfuzji w sieci osnowy, w miarę wzrostu niejednorodności struktury rola granic ziarn maleje, a głównym czynnikiem decydującym o wzroście żarowytrzymałości jest umocnienie granic międzyziarnowych rozgałęzionymi cząstkami trwałych wydzieleń.

2.2. Charakterystyka składu chemicznego

Stosowane obecnie żarowytrzymałe stopy niklu, określane jako nadstopy, odbiegają znacznie swoim składem chemicznym od ich pierwowzoru,którym był stop NIMONIC 80, zawierający 80% Ni i 20% Cr [4]. Stopy te znane pod różnymi nazwami firmowymi, tworzące trzy duże grupy gatunków – Nimonic, Inconel i Nimocast, zawierają w swym składzie chemicznym od 10 do 18 głównych dodatków stopowych w ilościach i proporcjech zmieniających się w bardzo szerokich granicach. Maksymalne zawartości poszczególnych dodatków

- 8 -

określone w przybliżeniu,są następujące [4, 5, 6]: 0,20% C; 1,5% Si; 1,0% Mn; 0,5% Cu; 20% Fe; 40% Cr; 5% Ti; 6,5% Al; 29% Co; 10,5% Mo; 11% W; 7% Nb; 5,25% Ta; 1,5% Hf; 1,2% V; 0,2% B; 0,6% Zr oraz 0,05% Mg. Na ogóż stosowane obecnie żarowytrzymałe stopy niklu zawierają: 0,1-0,15% C; 10--20% Cr; ok. 8% (Al + Ti), do kilku procent Mo, W, Nb i Ta, a ponadto mikrododatki boru i cyrkonu [4].

Wszystkie pierwiastki wchodzące w skład nadstopów na osnowie niklu można podzielić na 3 zasadnicze grupy [6].

Pierwszą grupę stanowią pierwiastki tworzące osnowę stopu, którą jest faza γ o sieci regularnej płasko-centrycznej A1. Są to pierwiastki przynależne do grup V, VI i VII układu okresowego, w tym głównie: Co, Fe, Cr, Mo, W i V. Grupa II obejmuje pierwiastki tworzące z niklem fazę γ' na bazie związku międzymetalicznego Ni₃Al. Oprócz aluminium do grupy tej przynależą jego substytuty w fazie γ' , w tym głównie Ti, Nb i Ta. Pierwiastki III grupy to przede wszystkim C, B, W i Mg.

Ze względu na różnorodność oddziaływania poszczególnych dodatków stopowych w nadstopach niklu nakładanie się zjawisk fizykochemicznych istrukturalnych oraz wzajemne relacje i oddziaływania pomiędzy poszczególnymi pierwiastkami – przytoczony podział posiada jedynie znaczenie orientacyjne. Można dokonywać dalszych podziałów, wyodrębniając np. dodatki węglikotwórcze – Cr, Mo, W, V, Nb, Ta i Ti oraz dodatki zapewniające żaroodporność – Cr i Al.

Jakkolwiek nikiel stanowiący podstawowy składnik omawianych stopów determinuje ich strukturę, stabilność faz i zachowanie w procesach technologicznych, to jednak wpływ pozostałych dodatków stopowych jest bardzo silny. W wyniku tego własności stosowanych obecnie nadstopów na osnowie niklu odbiegają od wyjściowego stopu NIMONIC 80.





Dodatek chromu omawianych stopach zapewnia przede wszystkim odporność osnowy na utlenianie w podwyższonych temperaturach.Jak wynika z rys. 1, najwyższą odporność na utlenianie wykazują stopy niklu o zawartości 15-30% Cr wag. 7]. Przez tworzenie weglików M₂₃C₆ o dużej trwałości chrom oddziaływuje również na wytrzymałość na pełzanie i własności plastyczne nadstopów.

Aluminium, tytan i niob dodawane są celem umocnienia nadstopu poprzez wydzielanie fazy &'- Ni₃ (Ti, Al, Nb). Stosunek zawartości Ti/Al posiada znaczny wpływ na strukturę i własności tych stopów. Aluminium oddziaływuje ponadto na żaroodporność, co ma szczególne znaczenie w przypadku konieczności obniżenia zawartości chromu w celu podwyższenia stabilności struktury stopu oraz podwyższenia żarowytrzymałości, w tym głównie odporności na kruche pękanie w podwyższonych temperaturach.

Żelazo może częściowo zastępować nikiel w osnowie γ , co wpływa na potanienie stopu, jednakże ze wzrostem zawartości tego pierwiastka zmniejsza się żaroodporność ze względu na mniejszą przyczepność utlenianych warstw zawierających tlenki żelaza. Ze wzrostem zawartości żelaza zwiękeza się również podatność stopów niklu do wydz elania niekorzystnej fazy σ .

Kobalt, mogący stanowić także osnowę nadrtopów, dodawany do nadstopów niklowych zmniejsza znacznie rozpuszczalność w osnowie 🐐 takich pierwiastków jak Al i Ti. Wpływa to jednak znacznie na ilość i zakres stabilności fazy 🦿. Kobalt dodaje się celem znacznego podwyższenia żarowytrzymałości i własności technologicznych nadstopów na osnowie niklu [8].

Molibden, wolfram i tantal są wprowadzane do omawianych stopów głównie w celu umocnienia roztworu stałego w podwyższonych temperaturach.Pierwiastki te tworzą również węgliki, głównie złożone, zawierające często dodatkowo chrom i żelazo. Rozpuszczając się w pewnych, niedużych ilościach w fazie %' Mo, W i Ta zwiększają jej własności umacniające.Dzieje się tak w związku ze wzrostem temperatury rozpuszczania wydzieleń %' oraz utrzymywania się wysokich temperatur koherencji granicy międzyfazowej: - * Jak podaje Mowczan [3], stosunkowo wysoka zawartość Mo i W jest charakterystyczną cechą współczesnych żarowytrzymałych stopów niklu, przeznaczonych do eksploatacji w stanie lanym.

Bor i cyrkon dodawane są do stopów niklu w celu podwyższenia ich wytrzymałości na pełzanie i odporność na kruche pękanie w wysokich temperaturach. Mechanizm tego oddziaływania nie został dotąd w pełni wyjaśniony, jakkolwiek zjawisko segregacji B i Zr do granic ziarn nie budzi wątpliwości [6]. Badania prowadzone na stopie 55% Ni, 20% Cr i 15% Co wykazały m.in. [9], że pod wpływem dodatków B i Zr materiał ten w warunkach długotrwałej pracy wykazywał opóźnione wydzielanie i koagulację węglików chromu po granicach ziarn. Opóźniało to z kolei tworzenie się wzdłuż granic stref ogołoconych z wydzieleń γ' , co zwiększało skutecznie odporność stopu na dekohezję. Istnieje sugestia, że bor wpływa na równomierność rozmieszczenia atomów węgla w obrębie ziarn, a tym samym przeciwdziała nadmiernej intensyfikacji procesów wydzielania węglików po ich granicach [10, 11, 12, 13].

Przyjmuje się [14], że mechanizm oddziaływania w niklowych nadstopach pierwiastków o małych średnicach atomowych polega głównie na wypełnianiu wakansów i na utrudnieniu dyfuzji po granicach ziarn. Dotyczy to przypuszczalnie nie tylko granicy ziarn osnowy &, lecz również granic międzyfazowych: * - węgliki oraz * - węgliki.

- 10 -

W nadstopach zawierających dodatek magnezu w ilościach 0,01 - 0,05% stwierdzono poprawę własności mechanicznych w stanie obrobionym plastycznie [15]. Brak natomiast dotąd danych odnośnie oddziaływania magnezu na stopy odlewnicze. Istnieją jednak przesłanki do przypuszczeń [6],że w stopach Ni-Cr - Ti-Al magnez wpływa na wydzielanie i wzrost równomierności rozmieszczenia węglików MC w osnowie %.

2.3. Skład fazowy i przemiany strukturalne

Wieloskładnikowe, żarowytrzymałe stopy niklu posiadają strukturę wielofazową, złożoną na ogół z faz metastabilnych. Mikrostrukturę tych stopów tworzę głównie: roztwór stały z na osnowie niklu, faza międzymetaliczna z'oraz węgliki. Ponadto spotyka się dalsze fazy międzymetaliczne, azotki, węglikoazotki, borki, siarczki, krzemki, węglikosiarczki, węglikorzemki i węglikofosforki [16]. Ujmuje to poglądowo tabl. 1.

Fazy występujące w nadstopach niklu wykazują szeroką skalę zmienności cech fizykochemicznych i strukturalnych – tabl. 2, co wynika głównie ze zróżnicowania ich składu chemicznego i postaci tych faz oraz z wzajemnych relacji i oddziaływań zachodzących pomiędzy nimi.

Na podstawie dotychczasowych danych można przedstawić następującą charakterystykę rodzaju morfologii i przemian faz występujących w nadstopach niklu [4, 5, 6, 16]:

Roztwór stały 🛪

Mimo że czysty nikiel nie wyróżnia się spośród innych pierwiastków przejściowych szczególnie wysoką wartością modułu sprężystości w podwyższenych temperaturach oraz wykazuje stosunkowo duży współczynnik samodyfuzji – co decyduje o żarowytrzymałości, to jednak roztwór stały na osnowie niklu cechuje wysoka żarowytrzymałość, co umożliwia stosowanie odpowiednich nadstopów niklu do temperatur rzędu 0,8 T_{top}. Ten znaczny przyrost żarowytrzymałości roztworów stałych niklu w porównaniu do własności czystego pierwiastka wywołany jest następującymi czynnikami [15]:

- znaczną podatnością niklu do tworzenia roztworów stałych o dużej stabilności, co wiąże się z dużym stopniem wypełnienia podpowłoki elektronowej 3d;
- tworzeniem na powierzchni tlenkowych powłok ochronnych bogatych w Cr2⁰3
 małym stężeniu wakansów kationowych, co stanowi skuteczną zaporę dla dyfuzji pierwiastków metalicznych na powierzchnię oraz wnikania szkodliwych składników O2, N2, S do wewnątrz stopu.

Jak już wspomniano w rozdziale 2.2, roztwór stały & zawiera przede wszystkim Ni, Co, Fe, Cr, Mo i W oraz w mniejszym stopniu Al, V i Ti. Wydzielanie fazy %' prowadzi do wzbogacenia roztworu w Cr, Mo i W. Przy znacz-

Tablica 1

Zestawienie faz występujących w wieloskładnikowych żarowytrzymałych stopach niklu

Rodzaj faz	Struktura i skład chemiczny Sieć regularna Al (Ni, Cr, Co)					
Osnewa						
Fazy międzymeta- liczne o sieci geometrycznie zwarcie wypełnio- nej	η' - sieć regularna płaskocentryczna, upo- rządkowana typu Cu ₃ Au (Ni, Co, Fe, Cr) ₃ (Al Ti) η'' lub η'' - sieć tetragonalna przestrzennie centryczna Ni ₃ Nb η - sieć heksagonalna zwarcia wypełniona Ni ₃ Ti δ - sieć ortorombowa Ni ₃ Nb					
Fazy międzymeta- liczne o sieciach topologicznie zwarcie wypełnio- nych	Faza sigma (G) o sieci tetragonalnej przestrzen- nie centrycznej typu Ax By (Cr, Mo) (Fe, Ni) Faza Lavesa o sieci heksagonalnej zwarcie wypeł- nionej typu A_2B (Fe, Cr, Mn, Si) ₂ (Mo, Ti, Nb) Feza mu (μ) romboedryczna typu A_{B_7} i składzie (Me, W) ₆ (Ni, Fe, Co) ₇ Faza G o sieci regularnej płaskocentrycznej typu A_6B_{23} Hf ₆ N ₈ Al ₁₅					
Węgliki	Typ MC o sieci regularnej płaskocentrycznej (Ti, Mo, Nb, Ta, W) C Typ M_7C_3 o sieci trygenalnej Cr_7C_3 Typ $M_{23}C$ o sieci regularnej płaskocentrycznej (Cr, Mo, Co, W, Nb) ₂₃ C ₆ Typ M_5C (Ni, CO) ₄ (Me, W) ₂ C					
Borki	Typ M ₃ B ₂ o sieci tetragonalnej (Mo,Ti,Cr,Ni) ₃ B ₂ Typ M ₂₃ (C, B) ₆ o sieci regularnej płasko- centrycznej					
Azotki i węgliko- azotki	Typ MX o sieci regularnej płaskocentrycznej TiN (C, N) Typ M ₂₃ (C, N) ₆					
Inne fazy	$\begin{array}{c} Ni_{x} (Mo \ Cr)_{y} (C, Si) \\ Ti_{u} C_{2} S_{2} \\ Zr \ Sx \end{array}$					

- 13 -

Tablica 2

Oddziaływanie dedatków stopowych w nadstopach

Internet and a second	Cecha i własności podlegające zmianom					
I had an or the state of the	Temperatura likwidus i solidus					
when the state of	Energia więzania roztworu stałego i jego umocnienia					
sind or damage	Energia błędu ułożenia					
	Zmiana parametru i gęstości obsadzenia sieci kry- stalicznej					
W osnowie g	Współczynnik rozszerzalności cieplnej					
12 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	Wapółczynnik samodyfuzji					
- Stan	Żaroodporność i odporność korozyjna					
	Zmiana potencjału termodynamicznego i związanej z nim stabilności roztworu					
	Udział objętościowy i morfologia fazy %'					
A sum has been dealers	Parametr sisci i dopasowanie granicy międzyfazowej					
and the second second second	Współczynnik rozszerzalności cieplnej					
W fazia z i innych	Temperatura topnienie					
fazach międzymeta-	Energia wiązenia					
licznych	Energia błędu ułożenia					
	Energia granicy antyfazowej i kinetyka uporządko- wania					
	Morfologia wydzieleń i kinetyka ich wzrostu					
Index (a) Statements	Ogólna stabilność fazy					
	Zakręsy stabilności (temperatura - czas)					
W węglikach,	Skład chemiczny i struktura krystaliczna					
1 borkach	Kształt, wielkość i rozmieszczenie					
	Koherencja z osnową					
	Topografia i mobilność granicy					
Na granicach ziarn	Mechanizm zasadkowania i wzrostu wydzieleń na granicach					
	Mikrosegregacja śladowa i związana z nią kruchość					

nym przesyceniu esnowy γ w te pierwiastki może występić niekorzystne zjawisko wydzielania stabilnych faz międzymstalicznych 5, μ i faz Lavesa, oddziaływujęcych niekorzystnie na własności stopu. Może następić również rozpad roztworu stałego γ wg relacji:

 $v_1 \longrightarrow v_2 + \alpha$

Faza %'i fazy pokrewne: γ", η oraz δ

Decydujący wpływ na żarowytrzymałość nadstopów niklu wywiera faze γ , odpowiadająca międzymetalicznemu związkowi A₃B o sieci regularnej płaskocentrycznej, geometrycznie zwarcie wypełnionej. Składnikiem A w fazie γ'

(1)

jest zawsze pierwiastek bardziej elektroujemny - Ni, Co, Fe, natomiast składnik B jest bardziej elektrododatni - głównie Al, Ti, No, Ta i V [4, 16]. Mimo że faza 🎓 jest metastabilna, to jej odmiana no sieci heksagonalnej i składzie Ni₃Ti wykazuje pełną koherencję z osnową no i stabilność w wysokich temperaturach. Wynika to głównie ze zbieżności parametru sieci z fazę 👔 (ok. 0,1% niedopasowania) i związanej z tym niskiej energii granicy antyfazowej no no nakwięc wskutek długotrwałego starzenia zachodzi rozkład roztworu stałego 🛪 wg następującego schematu:

(2)

Obniża się przy tym poważnie żarowytrzymałość i plastyczność stopu.

Ilość wydzielonej fazy w zeleży przede wszystkim od ogólnej zawartości w stopie Al, Ti i Nb, gdyż skład chemiczny tej fazy wywiera znaczny wpływ na jej morfologię, zachowanie się w stopie i właściwości.Roztwór o zwiększonej koncentracji Co, Cr, Mo, W i Fe posiada ograniczoną rozpuszczalność Al i Ti, co wpływa na zwiększenie ilości i trwałości fazy w Atowy Cr, Mo, W i Fe, których zawartość w tej fazie nie przekracza na ogół ich średniej zawartości w ogólnej masie stopu, mogę prawdopodobnie zastępować zarówno atomy Ni, jak i Al [4, 6].

Większość pierwiastków zastępujących Al w fazie Ni₃Al zwiększa jej parametr sieci, trwałość oraz temperaturę dysocjacji w roztworze stałym J. Skład chemiczny fazy J'wpływa również na stopień dopasowania jej sieci krystalicznej do sieci osnowy Corzutuje na morfologię wydzieleń. Stwierdzono [17], że przy niedopasowaniu sieci poniżej 0,2% wydzielenia fazy J posiadaję kształt kulisty. Niedopasowanie sieci w granicach 0,5-1,0% prowadzi do występienia wydzieleń o kształcie sześcianów, natomiast gdy niedopasowanie sieci przekracza 1,25%, wydzielenia J przyjmuję kształt płytek.

Wpływ składu chemicznego nadstopów niklu na zmianę parametru sieci fazy ¾', temperaturę jej rozpuszczania i udział procentowy w stopie ujmuje rys. 2. Natomiast wpływ składu chemicznego nadstopu i związanego z nim stopnia niedopasowania sieci ¾ - ¾' na morfologię wydzieleń przedstawiono na rys. 3 [18].

W stosowanych powszechnie nadstopach niklu, stosunek Ti:Al wynosi 1:1 [4]. W miarę wzrostu tego stosunku faza wzbogaca się w tytan, a kiedy Ti:Al > 3:1, powstaje stabilna faza – Ni₃Ti o sieci heksagonalnej zwarcie wypełnionej, nie wykazująca koherencji z osnową γ [6, 18]. Faza γ występuje w postaci dużych płytek wewnątrz ziarn osnowy. Jej niekorzystny kształt i duża kruchość wpływają na obniżenie plastyczności nadstopów niklu. Wypływa stęd wniosek, że wysoko żarowytrzymałe stopy niklu, które są umacniane metastabilną fazą γ' , nie nadają się do długotrwałej pracy w podwyższonych temperaturach.

Rys. 2. Wpływ Mo. Al 1 T1 ne własności fez 7 i 7 m nadstopach (14 Cr-Al-T1-Mo)-N1 [18] modelowych nad-



- 15 -



Rys. 3. Wpływ niedopasowania parametru sieci 3 i 3' na morfologię fazy [18]

Przy podwyższonej ponad 4% wag. zawartości niobu obok fazy η może występować także metastabilna faza Ni₃Nb o sieci tetragonalnej przestrzennie centrycznej, oznaczana jako η lub koherentna z osnową η . Faza ta tworzy drobne wydzielenia płytkowe i do pewnego stopnia spełnia rolę zbliżoną do fazy η' [4]. W określonych warunkach metastabilna faza η'' przemienia się w stabilnę odmianę δ , również o symbolu Ni₃Nb, lecz o sieci ortorombowej. Faza te nie wykazuje koherencji z osnową η' i występuje w postaci dużych wydzieleń płytkowych. Podebnie jak faza η'' , wpływa ona niekorzystnie na własności stopów.

Po przekroczeniu temperatury ok. 0,6 T_{top}. danego stopu,przyśpieszeniu ulega proces koegulacji wydzieleń fazy ', co można zapisać w postaci zależności [6, 19, 20]

gdzie:

τ - czas,

* - energia granicy międzyfazowej: * - *',

D – współczynnik dyfuzji składników stopowych fazy 🌮 w 😙 ,

C_ - równowagowa koncentracja molowa składników stopowych fazy 🍸 w 🏌

V_ - udział molowy 👸 ,

R - stała gazowa,

h - liniowy wymiar wydzielenia.

W podanej wyżej zależności wpływ składu chemicznego uwzględniają wielkością, C orez D. I tak np. stwierdzono [6], że w stopie Ni-Cr-Ti-Al ezybkość koagulacji malała przy wzroście zawartości chromu od 10 do 37%. Wynikało to częściowo ze zmniejszenia naprężeń koherencyjnych i związanych z tym wartości 🐐 i D. Wzrost naprężeń koherencyjnych przy wyższym stosunku Ti/Al przyśpiesza koagulację [6]. Szybkość koagulacji fazy ∦ jest obniżana przez dodatek Co, Mo oraz W. Wzrost zawartości Nb od 2 do 5% znacznie zmniejsza szybkość wzrostu ¶', pomimo wzrostu naprężeń koherencyjnych [21]. Niob wchodzi bowiem prawie całkowicie do ∜',co wpływa na obniżenie wartości C_ i D.

Przy udziale objętościowym fazy 🐩 w strukturze poniżej 33% naprężenie w procesie pełzania nie wywiera wpływu na koagulację wydzieleń; obserwuje się to dopiero przy zawartości fazy 🌮 powyżej 50% [21-23].

W stopach Ni-Cr-Al nie stwierdza się wpływu B i Zr na szybkość wzrostu wydzieleń 🚏 [22].

Fazy węglikowe

Jak wynika z tabl. 1, podstawowymi węglikami występującymi w żarowytrzymałych stopach niklu są: MC, M₇C₃, M₂₃C₆ i M₆C.

Węgliki typu MC tworzę się już w precesie krzepnięcia stopu. Rozmieszczaję się one mierównomiernie w osnowie 🛪 i po granicach ziarn; na ogóż nie wykazują określonej orientacji krystalograficznej z osnową.Węgliki MC więżą pokaźną ilość węgla wchodzącego w skład madstopów miklu. Utrudmione rezpuszczenie węglików MC w roztworze stałym, będące wynikiem trwałości ich wiązania Btomowego, wpływa na opóźnienie wzrostu ziarn w precesach przesycania [4].

Wychodząc z danych termedynamicznych, można przyjąć następujące uszeregewanie węglików typu MC wg zmniejszającej się stabilności: TiC, TaC, NbC i VC. Jednakże w realnych nadstepach niklu w wyniku obecności fezy g⁴ kelejmeść tego uszeregowania jest miece odmienna, a mianowicie: TaC, NbC. ZrC. TiC i VC.

W wymienionych węglikach atomy metali wykazują daleko idącą zamienność w sieci krystalicznej. Cechą charakterystyczną węglików TiC oraz (TiNb)C w stopach niklu jest rozpuszczenie w nich Cr, Mo i W, co zmniejsza znacznie siły wiązania tych węglików, a tym samym obniża ich atabilność w temperaturach powyżej 900°C [6]. Jednakże węgliki TaC i NbC zachowują stabilność de temperetur 1200-1260°C, mime ebecneści w mich pierwiestków Mo i W.

Węglik M₇C₃ epetyka się w stopach miklu o małej zawartości chromu, nie zawierających molibdenu i wolframu oraz immych milnie węglikotwórczych pierwiastków [6]. Stąd też węglik ten mie występuje w nedetopach o bardziej złożonym składzie chemicznym. Węglik ten występuje w postaci mieregulernych blokewych wydzieleń. Przy podwyższeniu temperatury do ok. 1100°C wlega przemianie w węglik M₂₂C₅.

Węglik M₂₃C₆, charakteryetyczny dla nadstopów miklewych e średmiej i wyeskiej zawartości chromu, wydziela się podczas obróbki cieplnej oraz w

- 18 -

warunkach pracy materiału w zakresie temperatur 760-980°C w wyniku wiązania przez chrom węgla z osnowy 🈙 oraz przemiany węglika MC [6]. W stopach zawierających molibden i wolfram węglik M₂₃C₆ odpowiada w przybliżeniu formule Cr₂₁(Mo,W)₂C₆. Zależnie od składu chemicznego stopu w węgliku M₂₃C₆ mogą wystąpić również Ni, Co i Fe [4]. Podczas przesycania stopu część węglików M₂₃C₆ ulega rozpuszczeniu, wydzielając się następnie podczas obróbki cieplnej lub pracy stopu w niższych temperaturach. Postać wydzieleń węglika M₂₃C₆ zależy od temperatury wydzielania i zawartości węgla. Węglik ten rozmieszcza się głównie po granicach ziarn i bliźniaków, na błędach ułożenia oraz w miejscach zakończenia bliźniaków. Przy znacznym przesyceniu roztworu 🕇 stwierdzono wydzielenia M₂₃C₆ po granicach ziarn tworzące charakterystyczne układy komórkowe, które wpływają szczególnie niekorzystnie na własności mechaniczne stopu. Korzystną natomiast postać węglika M₂₃C₆ w postaci pojedynczych globulitycznych wydzieleń po granicach ziarn ujawniono, prowadząc proces wydzielania w zakresie temperatur 900-1000°C [4].

Węgliki M₆C tworzę się głównie w stopach o względnie wysokiej zawartości molibdenu i wolframu, w zakresie temperatur 800-1000°C i wyższych [6]. Grupuję się głównie na granicach ziarn łącznie z $M_{23}C_6$, a przy zawartości w stopie 6-8% at. Mo lub W, ich skład chemiczny odpowiada najczęściej formułom (Ni, Co)₃Mo₃C oraz (Ni, Co)₂W₄C.





Oddziaływanie chromu, molibdenu i wolframu na rodzaj węglików w nadstopach na osnowie niklu przedstawia przykładowo rys. 4. Badania nadstopów niklu wykazały [4, 6], że węgliki M₂₃C₆ sa na ogół stabilne do temperatury 1050°C, M_C - do 1150°C, a węglik MC - co najmniej do 1200°C, jakkolwiek w niektórych stopach ten ostatni węglik może przemieniać się w średnim zakresie temperatur w inny typ węglika i fazę 👕 . Na podstawie licznych danych eksperymentalnych przyjmuje się, że w żarowytrzymałych stopach niklu dominuje następująca przemiana fazy węglikowej 6, 16 :

$$MC + \gamma - M_{23}C_6 + \gamma'$$
 (4)

Odpowiada to w szczególności następującej przemianie:

 $(Ti, Mo)C + (Ni, Cr, Al, Ti) - Cr_{21}Mo_2C_6 + Ni_3(Al, Ti).$

Przemiana ta została stwierdzona w zakresie temperatur od 760 do 980⁰C, a w pewnych przypadkach stwierdza się jej odwrotny przebieg [24]. Przy określonym składzie chemicznym stopu może również występować przemiana [6]:

$$MC + \gamma \longrightarrow M_c C + \gamma'$$
 (5)

co w szczegółowym ujęciu prowadzi do relacji:

(

Ti, Mo)C + (Ni, Co, Al, Ti)
$$\longrightarrow$$
 Mo₂(Ni, C⁻)₂C + Ni₂(Al, Ti)

Dla określonego składu chemicznego stopu i temperatury może zachodzić wymiana atomów określonego metalu między węglikami M₆C i M₂₃C₆, co prowadzi do zmiany ich proporcji w stopie, a co ogólnie można zapisać:

$$M_6C + M' = M_{23}C_6 + M'$$
 (6)

lub przy uwzględnieniu składu chemicznego

$$Mo_2(Ni, Co)_2C = Cr = Cr_{21}Mo_2C_6 + (Ni, Co, Mo)$$

Złożoność przemian fazowych i procesów wydzieleniowych występujących w żarowytrzymałych stopach niklu wpłynęła na podjęcie prób opracowania na wzór stopów żelaza odpowiednich wykresów CTP, co przykładowo dla wybranych stopów przedstawiono na rys. 5 i 6 [15, 16, 25, 26].







Rys. 6. Wykres CTP oraz cykl obróbki cieplnej stopu U-700 o składzie chemicznym 0,7 C-15,0 Cr-52,7 Ni-5,3 Mo-18,5 Co-3,5 Ti-4,3 Al-0,03 B [16]

Borki

Bor wprowadzony do nadstopów niklu w ilości od 50 do 500 ppm lokalizuje się głównie nagranicach ziarn, zarówno jako składnik roztworu stałego r jak i odpowiednich związków M₃B₂ [27]. Obecność boru na granicach ziarn przeciwdziała ich dekchezji pod działaniem naprężeń rozrywających. Związki boru o kształcie blokowym względnie półksiężycowych wydzieleń wyrastają od granicy ziarna w jego wnętrze. Cechuje je znaczna twardość i żarotrwałość. W stopie U-700 na przykład [27] ponad 120 ppm boru reaguje z pierwiastkami metalicznymi, tworząc następujące związki: $(Mo_{0.48} Ti_{0.07} Cr_{0.39} Ni_{0.03})_3 B_2$ względnie $(Mo_{0.031} Ti_{0.07} Cr_{0.49} Co_{0.07})_3 B_2$.

Fazy międzymetaliczne topologicznie gęsto obsadzone i kontrola składu chemicznego metodą Phacomp

W nadstopach niklowych zawierających Fe, Cr, Mo i W, w określonych warunkach obróbki cieplnej wydzielają się niepożądane w strukturze – ze względu na obniżenie własności mechanicznych, twarde i kruche fazy międzymetaliczne: S, μ, X i fazy Lavesa. Jak wynika z rys. 7, w stopie poczwór-



Rys. 7. Wykres równowagi faz układu Ni-Cr-Mo-Co w temperaturze 1200⁰C [28]

nym Ni-Co-Cr-Mo fazy te tworzę pasmo związków międzymetalicznych, dzielących układ na dwie podstawowe części - stopy o osnowie sieci regularnej przestrzennie centrycznej oraz regularnej płaskocentrycznej [28].

Wykazano [29],że skłonność nadstopu na osnowie niklu do tworzenia faz ♂ i µ jest związana z ilością brakujących elektronów - N, na 3 podpowłoce p⊥erwszego długiego okresu. Im większy niedobór elektronów N, tym większa skłonność do tworzenia wymienionych faz [30].

Ilość brakujących elektronów N_v dla podstawowych pierwiastków wchodzących w skład nadstopów niklu wynosi [4]:

Cr, Mo	Mn	Fe	Co	Ni
4,66	3 66	2,66	1,71	0,66

Pierwiastki tej samej grupy układu okresowego mają tę samą wartość N_v. Stąd w stopie jednofazowym średnia liczba brakujących elektronów N_v jest wyrażona sumą udziałów atomowych poszczególnych pierwiastków, pomnożonych przez odpowiadającą im wartość N_v. Jeśli \overline{N}_{v} przekroczy wartość krytyczną (ok, 2,52), w odpowiednich warunkach obróbki cieplnej tworzy się faza \mathcal{G} [4].

Wielkość $\overline{\mathbb{N}}_{\mathcal{N}}$ może stanowić cenny wskaznik kontroli składu chemicznego nadstopu, a ściśle biorąc podatności osnowy γ do tworzenia faz międzymetalicznych $\overline{\mathbf{O}}$ i μ . Trudność polega jednak na określeniu proporcji rozdziału pierwiastków pomiędzy poszczególne fazy stopu. W tym celu, wychodząc z odrowiednich upraszczających założeń teoretycznych oraz danych eksperymentalnych odnośnie do rozdziału pierwiastków, opracowano dla programowania składu chemicznego odpowiednie programy obliczeniowe ra maszyny cyfrowe 16. Ze względu jednak na trudności dokładnego określenia rozdziału pier-

wiastków pomiędzy fazy, opracowany sposób znany pod nazwą Phacomp ma na razie głównie znaczenie metodyczne.

2.4. Oddziaływanie czynników technologicznych na strukturę

Z badań przedctawionych w pracy [31] wynika, że obok doboru odpowiednich dodatków stopowych na wzrost żarowytrzymałości stopów wpływają w znacznym stopniu warunki obróbki cieplnej oraz cieplno-mechanicznej. Szczególnie jednak wzrostowi temu sprzyja równoczesne oddziaływanie dodatków stopowych i obróbki cieplnej oraz dodatków stopowych i obrobki cieplnomechanicznej.

We wspomnianej pracy stwierdzono ponadto, że stopy na osnowie Ni-Cr-Al i Ni-Cr-Ti-Al są wyjątkowo wrażliwe na oddziaływanie czynników technologicznych, o czym świadczy fakt, że rozpad przesyconego roztworu stałego jest bardzo intensywny już przy schładzaniu tych stopów wraz z piecem z temperatury 1100-1200⁰C.

Analizując wpływ na strukturę i żarowytrzymałość takich czynników technologicznych jak prędkość krystalizacji odlewów zależnie od sposobu odlewania oraz warunki obróbki cieplnej stopu, wykazano [1], że zbyt długotrwałe starzenie odlewów ze stopów Ni-Cr w nadmiernie podwyższonych temperaturach (1000^OC przez 600h) może doprowadzić do nadmiernego skoagulowania najmniejszych wydzieleń faz umacniających stop dyspersyjnie i do zubożenia roztworu stałego w pierwiastki umacniające canowę, co zmniejsza żarowytrzymałość; na granicach ziarn pojawia się strefa zubożona w fazę %'. Strefa ta jest wzbogacona w Ti a zubożona w Cr. Autor pracy [1] potwierdza, iż kształt i wielkość cząstek fazy % zależy od jej składu oraz od obróbki cieplnej. O roli tej ostatniej świadczy m.in. fakt,że zmniejszenie prędkości chłodzenia przy przesycaniu lub wzrost czasu starzenia prowadzi do zwiększenia cząstek tej fazy.

W oparciu o dane z pracy [31] można zauważyć, że obok doboru odpowiednich dodatków stopowych, na wzrost żarowytrzymałości stopów wpływają dobrane optymalnie warunki obróbki cieplnej lub cieplno-mechanicznej. Szczególnie jednak wzrostowi temu sprzyja równoczesne oddziaływanie dodatków stopowych i obróbki cieplno-mechanicznej. W pracy tej stwierdzono ponadto, że stopy na osnowie Ni-Cr-Al i Ni-Cr-Ti-Al są wyjątkowo wrażliwe na oddziaływanie czynników technologicznych, o czym świadczy fakt, że rozpad przesyconego roztworu stałego 🕤 jest bardzo intensywny już przy schładzaniu tych stopów wraz z piecem z temperatury 1100-1200°C.

W pracy [32] badano własności mechaniczne grubo- i drobnoziarnistych struktur stopu Ni-Cr, ukształtowanych metodą doboru odmiennych parametrów obróbki cieplnej. Stwierdzono, że wytrzymałość na pełzanie jest większa w przypadku stopów gruboziarnistych. Natomiast materiał drobnoziarnisty posiadał większy potencjalny "zapas plastyczności". Wytrzymałość na pełzanie struktur drobnoziarnistych była większa przy małych czasach obciężenia (poniżej 15'), lecz ze wzrostem temperatury przewaga ta malała.

W pracy [1] ctwierdzono, że minimalną prędkość pełzania można uzyskać przy optymalnej wielkości ziarn. To optimum jest efektem dwóch przeciwstawnych oddziaływań – im drobniejsza struktura, tym szybciej zachodzi odkształcenie plastyczne ziarn i poślizg ich granic, zaś im ta struktura jest bardziej gruboziarnista, tym większa jest – jak twierdzi autor – prędkość dyfuzji po granicach ziarn.

Z badań przedstawionych w pracy [3] wynika, że żarowytrzymałe stale i stopy poddane elektrożużlowemu przetopowi charakteryzują się zwiększoną plastycznością w stanie lanym. Elektrożużlowy przetop pozwolił otrzymać wysokiej jakości odkuwki elementów wirników turbin. W przypadku wykonywania tych odkuwek w oparciu o zwykłe wlewki uzyskano od 80 do 100% braków, gdyż w strefie ogniowej tych wlewków występowały takie wady technologiczne, jak pęknięcia, porowatości i skupiska wtrąceń niemetalicznych. Rozszerza się także zakres temperatur, w których możliwa jest kucie. Ten sam autor sygnalizuje dwukrotne polepszenie żarowytrzymałości odlewniczego stopu Ni wskutek indukcyjnego przetopu w próżni. Natcmiast przetop łukowy tych stopów w próżni prowadzi do wzrostu plastyczności i obrabialności metalu. W cytowanej pracy podaje się również, że przetop łukowy w próżni podnosi dwukrotnie udarność stopów żarowytrzymałych; udaje się również odkształcać plastycznie te stopy, które wskutek dużej skłonności do międzykrystalicznego kruchego pękania były dotychczas stosowane w stanie odlewanym.

Korzystny wpływ przetopu w próżni żarowytrzymałych stopów na osnowie niklu można prawdopodobnie wytłumaczyć wyeliminowaniem reakcji Ti zawartego w stopie z N₂ w atmosferze. Jak bowiem stwierdzono w pracy [33]. Ti tworzy łatwo azotki TiN, wydzielające się w postaci dużych skupisk pomiędzy osiami dendrytów, co wiąże się ze znacznę mikrosegregację składu chemicznego. Ponieważ TiN jest twardy i nierównomiernie rozłożony, doprowadza to w konsekwencji do występienia kruchości.

Boksztajn [1] na podstawie prowadzonych badań stwierdza, że żarowytrzymałość odlewniczych stopów Ni-Cr jest wyższa od żarowytrzymałości przerabianych plastycznie stopów Ni-Cr, co wynika – zdaniem cytowanego autora – z faktu, że prędkość dyfuzji w stopach odlewniczych jest mniejsza. Więże się to z tym, że w stopach odkształconych plastycznie jest większa sumaryczna powierzchnie granic ziarn. Chodzi w tym przypadku oczywiście o odlewnicze stopy Ni-Cr, które nie były modyfikowane.

O odlewniczych modyfikowanych i rafinowanych stopach Ni pisze m.in. Łanskaja [31], podając, że niewielkie dodatki ziem rzadkich, a także Ca, Ba i B wpływają korzystnie na żarowytrzymałość i plastyczność stopów. Dzieje się tak z jednej strony poprzez ich działanie rafinujące wskutek dużego powinowactwa do O_2 , N_2 i H_2 oraz wskutek odsiarczenia, jak również z powodu łączenia się tych dodatków ze szkodliwymi niskotopliwymi domieszkami, takimi jak Pb, Bi, Sn i inne, w wysokotopliwe związki, z drugiej zaś strony – na skutek modyfikowania, tj. rozdrobnienia struktury.

Również Grigorowicz [34] podkreśla, iż szkodliwe działanie zanieczyszczeń można zlikwidować lub zmniejszyć poprzez:

- dobór czystych materiałów wsadowych i przy pomocy różnorodnych procesów rafinujących, włączywszy w to - topienie w próżni, topienie wiązką elektronową, przetop elektrożużlowy, topienie przy pomocy łuku elektrycznego z zastosowaniem silnie zasadowych żużli i inne sposoby;
- wprowadzenie dodatków więżących szkodliwe wtrącenie w trudno topliwa, trwałe termodynamicznie zwięzki, które zazwyczaj dodatkowo wykazuję korzystne działanie modyfikujące; dodatkami takimi mogę być m.in. Mg i Ca, a także lantanowce i inne.

2.5. Oddziaływanie składu chemicznego i struktury na umocnienie

W procesie umocnienia wieloskładnikowych i wielofazowych stopów niklu, zarówno w temperaturach otoczenia jak i w podwyższonych, współdziała cały szereg mechanizmów i zjawisk, których poznanie stanowi nieodzowny warunek racjonalnego rozwoju tych tworzyw, o czym wspomniano w rozdz. 2.1. Zagadnienia te stanowią obecnie przedmiot intensywnych badań [35], stąd wszelkie uogólnienia i klasyfikacje mają charakter umowny. Istnieje jednak dostateczna ilość przesłanek teoretycznych i danych eksperymentalnych do wyszczególnienia głównych czynników wpływających na umocnienie omawianych stopów, a mianowicie [6]:

- nasycenie osnowy 🐐 dodatkami stopowymi,
- ilość i morfologia fazy 👘 ,
- struktura granic ziarn oraz rodzaj, morfologia i rozmieszczenie węglików.
- wielkość ziarn osnowy i ich orientacja,
- konfiguracja dyslokacji w osnowie 🏌
- oddziaływanie wydzieleń stabilnych faz międzymetalicznych.

Każdemu z wymienionych czynników towarzyszy cały szereg złożonych zjawisk strukturalnych i fizykochemicznych, często o przeciwstawnym oddziałyvaniu na własności wytrzymałościowe i plastyczne oraz odporność na kruche pękanie i to zarówno w temperaturach otoczenia, jak i w podwyższonych.

Potwierdza to bliższa analiza wymienionych mechanizmów umocnienia. Umocnienie roztworu stałego r zapewniają głównie rozpuszczona w nim pierwiastki stopowe zmniejszające współczynnik dyfuzji oraz energię błędu ułożenia, co wpływa na utrudnienie poślizgu poprzecznego. Dodatki stopowe wchodzące w skład roztworu stałego wykazują w stosunku do niklu różnicę średnicy atomowej d.chodzącą do 13%, a odchytke wartości N, mieści się w zakresie 1-7% [6, 15, 36].

Zmianę energii błędu ułożenia na 1% rozpuszczonego pirrwiastka w powiązaniu z wartością N przedstawia rys. 8 [37, 38], natomiast wpływ dodatków stopowych na przyrost granicy plasty zności ilustruje rys. 9 [39].



Rys. 8. Zmiana EBU roztworu 🦿 na 1% rozpuszczonego pierwiastka w powiązaniu z N [6]

Poszczególne pierwiastki stopowe dodane w ilości 1% wywołują następującą zmianę stałej sieciowej (kX) [6]:

Co	Fe	Cr	Мо	W	V	Al	Ti
0,011	0,020	0,033	0,035	0,038	0,006	0,025	0,006

Odpowiadają temu następujące przyrosty $\rm R_{O2}~kG/mm^2~w$ temperaturze oto-czenia:

Co	Fe	Cr	Мо	W	V	A1	Ti
1,8	56	16	17	18	3,4	20	4

Ponieważ Al występuje na ogół w fazie γ , stąd podana wartość przyrostu umocnienia roztworu stalego γ (ΔR_{co}) ma znaczenie czysto teoretyczne.





Ogólnie można stwierdzić, że dodatkami intensywnie umacniającymi osnowę fazy 3 będą pierwiastki o szerokim zakresie rozpuszczalności, znacznie różniące się średnicą atomu od Ni oraz wykazujące wysoką temperaturę topnienia. Dwa pierwsze z wymienionych czynników wykluczają się jednak wzajemnie, gdyż szeroki zakres rozpuszczalności zgodnie z zasadą Hume--Rothery'ego występuje jedynie przy nieznacznym zróżnicowaniu średnic atomowych. Na podstawie analizy fazowej serii nadstopów niklowych o złożonym składzie chemicznym wykazano, że pierwiastkami wpływającymi szczególnie ihtensywnie na umocnienie osnowy 3 są: Co, Fe, Cr, Mo, W, V, Ti i Al [40, 41].

Ilość i morfologia fazy

Oddziaływanie fazy y na mechaniczne własności stopów niklu jest uwarunkowane całym zespołem czynników, w tym głównie udziałem objętościowym tej fazy, strukturą jej granicy, zakresem stabilności i koherencji,pocatnością na koagulację oraz twardością. Wymienione czynniki i cechy fazy y' są w dużym stopniu zależne od jej składu chemicznego, w tym głównie od stosunku Ti/Al [4, 15, 35]. Wpływ fazy ở na własności mechaniczne stopów niklu jest na ogół rozpatrywany w oparciu o znane modele przemieszczania się dyslokacji przez przeszkody w postaci twardych wydzieleń. Może się to odbywać wg dwu odrębnych mechanizmów polegających na [42]:

- przecinaniu wydzieleń,

- omijaniu wydzieleń.

r

Analiza umocnienia w odniesieniu do stopów niklu pozwała na określenie udziału poszczególnych mechanizmów tego zjawiska w ogólnym przyroście wytrzymałości stopów. Oznaczając:

- f udział objętościowy fazy *',
 - promień wydzieleń,
- * energia granicy domen antyfazowych lub energia błędu ułożania,
- e stopień niedopasowania sieci,
- ${}^{}_{\sigma}$ i ${}^{}_{\sigma}$ krytyczne naprężenie poślizgu osnowy ${}^{}_{\sigma}$ i fazy ${}^{}_{\sigma}$,
 - λ odległość między wydzieleniami,
 - E₁ i E₂ granice sprężystości miękkiej osnowy i twardych wydzieleń

- oraz przyjmując, że dyslokacje będą przemieszczały się poprzez wydzielenia, można określić wzrost umocnienia jako wypadkowę działania czterech składowych mechanizmów, a mianowicie [35]:

 utwardzenie wynikające z obecności granic domen antyfazowych i błędów ułożenia:

$$107 \approx \frac{1}{r^3} r^{\frac{1}{2}} r^{\frac{3}{2}}$$
 (

7)

(10)

2) utwardzenie wynikające z koherencji faz:

$$\Delta \mathcal{G} \mathcal{E} \approx f^{\frac{1}{2}} r^{\frac{1}{2}} \mathcal{E}^{\frac{3}{2}}$$
(8)

 utwardzenie wynikające z różnicy granicy plastyczności między osnową a wydzieleniami:

$$\Delta \sigma \approx \frac{1}{r^2} \frac{1}{r^2} (\sigma_{\eta}' - \sigma_{\eta})$$
(9)

 utwardzenie spowodowane różnicę modułów sprężystości miądzy osnową a wydzieleniami:

$$\Delta G_{G} \approx \lambda^{-1} \left(1 - \frac{E_{1}^{2}}{E_{2}^{2}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Energia granicy antyfazowej jest funkcją stopnia uporzędkowania wydzielenia i energii jego wiązania [4]. Energia ta rośnie ze wzrostem stosunku Ti/Al. Wzrost tego stosunku zwiększa również naprężenie koherencyjne na granicy wydzielenie – osnowa.

Sposób przemieszczania się dyslokacji w stopach zawierających wydzielenia determinowany jest głównie odległością pomiędzy wydzieleniami, tj. minimalnym promieniem krzywizny linii dyslokacyjnej wygiętej pod działaniem naprężenia:

gdzie:

G - moduł odkształcenia postaciowego,

T - przyłożone naprężenie.

Jeżeli odległości między wydzieleniami w płaszczyźnie poślizgu są mniejeze od 2d, następuje wówczas przecinanie wydzieleń przez linie dyslokacji. Natomiast gdy odległość między wydzieleniami jest większa od 2d, wówczas zasadniczym sposobem pokonywania przeszkód przez dyslokacje jest przechodzenie pomiędzy wydzieleniami, z jednoczesnym tworzeniem się wokół nich pętli. Wówczas umocnienie jest wynikiem utwardzania koherentnego oraz wzrostu wytrzymałości wynikającej ze znanej zależności Orowana [42]:

$$\Delta G \approx \lambda^{-1} \ln \left(\frac{r}{h}\right)$$

gdzie:

b - wektor Burgersa.





Jak już wspomniano, efekt umocnienia fazę zależy od jej udziału objętościowego w strukturze stopu,co z kolei jest determinowane zawartościę takich pierwiastków jak Al, Ti i Nb rys. 10 i 11.

(11)

(12)

Wpływ wielkości wydzieleń na umocnienie przejawia się – jak już wspomniano – w sposobie przemieszczania się dyslokacji. Przy wielkości wydzieleń poniżej wartości krytycznej dyslokacje przecinają wydzielenia, a wytrzymałość jest proporcjonal-

na do wartości r². W miarę wzrostu wydzieleń, po przekroczeniu pewnej ich wartości wytrzymałość jest odwrotnie proporcjonalna do promienia [43]. Ilustruje to rys. 12, odnoszący się do stopu niklu z zawartością 20% Cr [44].





Rys. 11. Zależność wytrzymałości R₁₀₀ dla grupy nadstopów na osnowie niklu [16]



Obróbka cieplna stopów niklu winna zapewnić "wystąpienie w strukturze wydzieleń 🏌 o krytycznej wielkości promienia lub nieco mniejszej.

Przytoczone dane wskazują, że faza 🦿 odgrywa szczególną rolę w procesie umocnienia stopów niklu. Jej wpływ umacniający rośnie z temperaturą oraz rozciąga się na szeroki zakres występowania koherencji wydzieleń i osnowy fazy T. W porównaniu do węglików i innych faz międzymetalicznych zapewnie ona wysoką plastyczność stopu niezależnie od cech morfologicznych, przy równoczesnym silnym działaniu umacniającym, uwarunkowanym oddziaływaniem granic antyfazowych i naprężeń koherencyjnych z dyslokacjami [6].

Struktura granic ziarn oraz rodzaj, morfologia i rozmieszczenie węglików

W ogólnym ujęciu, własności mechaniczne materiałów polikrystalicznych są efektem umocnienia ziarn oraz ich granic, co z kolei jest w dużym stopniu determinowane procesami rozpuszczania pierwiastków stopowych i wydzielania faz. Oddziaływanie granic ziarn staje się szczególnie wyraźne w temperaturach powyżej 0,6 T_{top}. Wpływ tego czynnika musi być zatem uwzględniony w żarowytrzymałych stopach niklu pracujących w zakresie temperatur ok. 0,8 T_{top}.

Badania [6] prowadzone na licznych gatunkach stopów Ni wykazały korzystny wpływ ciągłej siatki % po granicach ziarn osnowy na własności mechaniczne, a w szczególności na odporność na pękanie. Efekt oddziaływania węglików jest znacznie mniej korzystny. Stwierdza się, że ciągła siatka węglików na granicach ziarn ułatwia rozprzestrzenianie się pęknięć, a utrudniony w tych warunkach poślizg po granicach ziarn wpływa na koncentrację naprężeń i przyspiesza występienie kruchego złomu. Z drugiej zaś strony, jeśli na granicach ziarn nie ma węglików, to poślizg granicy jest ułatwiony wskutek równoczesnego występowania pustek i nieciągłości w toku odkształcenia plastycznego w podwyższonych temperaturach. Istnieje zatem pewna optymalna ilość i rozmieszczenie węglików po granicach ziarn zapewniające najlepsze własności w podwyższonych temperaturach.

Szczególnie niekorzystny wpływ na granicach ziarn wywierają komórkowe układy węglika M₂₃C₆, stanowiące przeszkodę dla poślizgu granicy w czasie odkształcania. Zaobserwowany niekorzystny wpływ węglików po granicach ziarn na własności ciągliwe stopów niklu skłania do obniżenia zawartości C w tych materiałach, przy czym przyjmuje się jako dolną granicę zawartość 0,03% C [45]. Większość badaczy [46] przypisuje węglikom znaczny wpływ na wytrzymałościowe i plastyczne własności stopów niklu w podwyższonych temperaturach. Szczególna rola węglików polega na zwiększaniu stabilności chemicznej osnowy przez wiązanie pierwiastków podatnych do tworzenia niekorzystnych faz międzymetalicznych. Dlatego też zrozumienie i poznanie najkorzystniejszego składu chemicznego, rodzaju i morfologii węglików ma podstawowe znaczenie przy projektowaniu stopów, a w szczególności zmniejsza liczbę prób przy doborze składu chemicznego stopów i warunków jego obróbki cieplnej [6, 16].

Węglik M₂₃C₆ wywiera istotny wpływ na własności stopów niklu. Jego lokalizacja na granicach ziarn decyduje o odporności na pękanie wyniku w hamowania poślizgu. Przyjmuje się, że złom następuje w wyniku pękania po granicach ziarn, względnie w wyniku dekohezji granicy międzyfazowej M₂₃C₆ i & . Szczególnie szkodliwe są wydzielenia M₂₃C₆ o strukturze komórkowej. Można je usunąć przez właściwy dobór składu chemicznego i warunków obróbki cieplnej. Zjawisku temu przeciwdziała wydzielanie się fazy 🍸 po granicach ziarn, blokującej wzrost komórek M₂₃C₆. W procesie umocnienia żarowytrzymałych stopów niklu duże znaczenie przypisuje się występowaniu wzdłuż granic ziarn pasm roztworu stałego, zubożonych w fazę 🏌 . Badania [46] wskazują, że istnieje pewna optymalna szerokość strefy przygranicznej zubożonej w 🎖 . Jeśli strefa ta ulega zawężeniu, zmniejsza się ciągliwość w procesie pełzania, natomiast gdy strefa ta ulega nadmiernemu rozszerzeniu, zwiększa się znacznie szybkość pełzania, a występujące odkształcenie plastyczne skraca czas do złomu.

Szczególnie intensywny wpływ na podwyższenie żarowytrzymałości stopów niklu wywierają dodatki B i Zr [46-49]. W wyniku ich oddziaływania wzrasta żywotność elementów ok. 13 razy, wydłużenie ok. 7 razy,naprężenie zrywające ok. 1,9 razy a współczynnik n, określający zależność szybkości pełzania od naprężenia rośnie od 4 do 9 razy. Stwierdzono również, że dodatek Mg w ilości od 0,01 do 0,05% może znacznie podnieść własności mechaniczne stopów niklu przerabianych plastycznie. Nie ma jednak danych dotyczących wpływu B i Zr na żarowytrzymałe odlewnicze stopy niklu [6].

Wielkość ziarn osnowy i ich orientacja

Wytrzymałość stopów niklu zależy w znacznym stopniu od wielkości ziarn osnowy , a w szczególności od stosunku przekroju elementu do wielkości ziarna [50]. Przy stałym stosunku tych parametrów czas do zerwania oraz wytrzymałość na pełzanie rosną z wielkością ziarna. W wieloskładnikowych stopach niklu, szczególnie odlewniczych, niezbędna jest więc kontrola wielkości ziarna, gdyż zbyt drobne ziarno obniża wytrzymałość na pełzanie i naprężenia niszczące, z kolei ziarno grube oddziaływuje niekorzystnie na granicę plastyczności i wytrzymałość na rozciąganie.

Znaczny wzrost żarowytrzymałości uzyskuje się w stopach niklu o odpowiednio zorientowanych krystalograficznie ziarnach, w których kierunki o najwyższej wartości krytycznego naprężenia poślizgu pokrywaję się z kierunkiem maksymalnej składowej naprężenia [35, 51].Szczególnie duży wzrost własności uzyskano w stopach o dużym, wydłużonym ziarnie. W stopach tych wytrzymałość w podwyższonych temperaturach jest proporcjonalna do wartości L/d, gdzie: L = długość ziarna, d = średnica jego przekroju [52].

W procesach technologicznych mających na celu powstanie struktury złożonej z dużych podłużnych ziarn szczególnego znaczenia nabiera sterowanie przebiegiem rekrystalizacji wtórnej, przy wykorzystaniu wprowadzonych mechanicznie do stopu częstek dyspersyjnych [35].

Konfiguracja dyslokacji w osnowie 🛪

W procesie umocnienia nadstopów coraz częściej ostatnio wykorzystuje się tworzenie w osnowie γ siatki dyslokacji o odpowiedniej konfiguracji. Jest to siatka o średniej wielkości oczka , proporcjonalnej do odległości między wydzieleniami fazy γ' [35]. Dyspersyjne wydzielenia umiejscowione są w węzłach tej siatki. Przyrost wytrzymałości jest wtedy proporcjonalny do gęstości dyslokacji zgodnie z relacją [53, 54]:

$$\Delta \sigma_{\rm DC} = 1,6 \, {\rm Gb} \, g^{\frac{1}{2}}$$
 (13)

Ponieważ $\lambda_c \approx g^2$, wytrzymałość jest powiązana z wielkością λ_c (a stąd i z odległością między wydzieleniami γ') zależnością:

$$\Delta G_{\rm DC} = \frac{K \cdot 1, 6 \ Gb}{A_{\rm C}} \tag{14}$$

gdzie: K - stała.

Wynika z tego, że siatka dyslokacji zależy od wielkości wydzieleń z'i rośnie wraz z nimi w procesie pełzania. Dla utworzenia w strukturze stopów odpowiedniej siatki dyslokacji wykorzystuje się najczęściej zabiegi obróbki cieplno-mechanicznej.

Oddziaływanie wydzieleń stabilnych faz międzymetalicznych

Wszystkie fazy międzymetaliczne o sieciach topologicznie zwarcie wypełnionych wywierają szczególnie niekorzystny wpływ na własności żarowytrzymałych stopów niklu. Dotyczy to przede wszystkim faz G , L i faz Lavesa, jak również fazy 7 powstającej w wyniku przemiany fazy 3'[55, 56] . To niekorzystne działanie faz międzymetalicznych ma dwie podstawowe przyczyny. Po pierwsze są to fazy twarde i kruche, podatne do kruchych pęknięć, które mogą stanowić zaczątek złomu. Ich wydłużona płytkowa postać i struktura granicy z osnową sprzyjają dekohezji wzdłuż tej granicy. Dotyczy to szczególnie fazy 6 [57].

Drugim niekorzystnym czynnikiem jest wiązanie przez fazy międzymetaliczne dodatków stopowych umacniających osnowę, co może prowadzić do znacznego spadku własności mechanicznych stopu.

Przytoczone względy zadecydowały o opracowaniu metod takiego doboru i obliczania składu chemicznego stopów na osnowie niklu, aby wykluczyć możliwość pojawiania się faz międzymetalicznych o czym wspomniano w rozdziale 2.3.

- 31 -

3. ZAŁOŻENIA I TEZA PRACY

Z przytoczonych danych piśmiennictwa wynika, że wprowadzenie do nadstopów na osnowie niklu silnie węglikotwórczych pierwiastków - Mo, W, Ta, Ti, Nb i Zr zapewnia znaczny przyrost żarowytrzymałości tych tworzyw i przesuwa do wyższych temperatur zakres ich pracy. Dodatki węglikotwórcze wywierają intensywny wpływ zerówno na skład chemiczny i umocnienie osnowy g, jak również - i to przede wszystkim - na skład chemiczny, morfologię i rozmieszczenie w strukturze węglików, wydzieleń fazy w i innych faz międzymetalicznych. Szczegółowe poznanie tego oddziaływania stwarza teoretyczną podstawę dla racjonalnego doboru składu chemicznego i technologii żarowytrzymałych stopów niklu, odpowiadających wymogom współczesnej techniki.

Wzrostowi zawartości pierwiastków silnie węglikotwórczych w składzie chemicznym nadstopów towarzyszy na ogół występowanie znacznej niejednorodności strukturalnej, uwarunkowanej głównie zróżnicowaniem wielkości i kształtu wydzieleń węglików oraz nierównomiernością ich rozkładu, co z kolei wpływa na równomierność rozmieszczenia fazy g'. Zagadnienia te nie zostały jednak dotąd szczegółowo poznane. Większość dotychczasowych prac badawczych w tym zakresie koncentrowała się bowiem na określeniu rodzaju i morfologii powstających węglików i ich przemian fazowych w warunkach obróbki cieplnej i pracy materiału. Mniej natomiast wiadomo o oddziaływaniu węglików w procesach umocnienia i dekohezji nadstopów.

Z dostępnych danych piśmiennictwa wynika, że oddziaływanie węglików na mechaniczne własności nadstopów niklu może przejawiać się zarówno w hamującym wpływie tych wydzieleń na przebieg odkształcenia plastycznego po granicach ziarn, jak również oddziaływaniem na procesy dekohezji, w tym zarodkowanie i rozwój pęknięć. W dotychczasowych badaniach był wielokrotnie potwierdzany niekorzystny wpływ na obniżenie plastyczności i wzrost podatności na kruche pękanie nadstopów, komórkowych układów węglika M₂3^C6 po granicach ziarn oraz wydzieleń węglika M₆C w układzie Widmannstättena w obrębie ziarn fazy ¥. W przeciwieństwie do tego pojedyncze wydzielenia globulityczne, zarówno na granicach ziarn jak i w ich obrębie, na ogół nie obniżaję ciągliwych własności nadstopów.

W odniesieniu do nadstopów z podwyższoną zawartością silnie węglikotwórczych pierwiastków szczególnego znaczenia nabiera dokładne poznanie oddzieływania na umocnienie i dekohezję siatki węglików na granicach ziarn oraz dużych, masywnych wydzieleń węglików w obrębie ziarn. Wyjaśnienia wymaga również oddziaływanie w procesie umocnienia nadstopów przemian zachodzących w fazie węglikowej oraz towarzyszących temu zmian koncentracji składników stopowych, zarówno w obrębie wydzieleń węglików, jak i otaczającej je osnowy ở . Wiąże się z tym zagadnienie wpływu pierwiastków węglikotwórczych i wydzieleń węglików na niejednorodność rozmieszczenia w strukturze nadstopów wydzieleń fazy ở'.

Na podstawie dotychczasowych badań oraz przesłanek teoretycznych można zatem założyć, że przy danym składzie chemicznym i fazowym żarowytrzymałego stopu na osnowie niklu zwiększenie dyspersji i równomierności rozmieszczenia w strukturze wydzieleń węglików i fazy %'winno zapewnić istotny wzrost umocnienia i odporności stopu na kruche pękanie zarówno w temperaturach otoczenia, jak i w podwyższonych.

W przypadku wieloskładnikowych stopów odlewniczych w rodzaju nadstopów na osnowie niklu stopień dysperaji wydzielanych w osnowie faz,w tym głównie węglików, zależy od ich składu chemicznego i rodzaju – jako czynników określających stabilność tych faz, warunków krystalizacji oraz przemian zachodzących w procesach obróbki cieplnej. Czynniki te wpływają również na równomierność rozmieszczenia faz w osnowie oraz ogólną jednorodność struktury.

Na podstawie przytoczonych wywodów i założeń sformułowano główną tezę rozprawy, która przyjmuje, że w żarowytrzymałych stopach odlewniczych na osnowie niklu, zawierających silnie węglikotwórcze pierwiastki, zwiększenie stopnia dyspersji oraz równomierności rozmieszczenia faz i składników stopowych – uzyskane poprzez odpowiedni dobór składu chemicznego oraz zastosowanie zabiegów modyfikacji i obróbk! cieplnej – może zapewnić znaczący wzrost umocnienia w podwyższonych temperaturach, porównywalny względnie wyższy od uzyskiwanego w stopach przerabianych plastycznie o zbliżonym składzie chemicznym, przy zachowaniu zadowalającej odporności na kruche pekanie.

Koncentrując badania na stopach odlewniczych, w pracy zwrócono szczególną uwagę na określenie wpływu mikrododatków – boru i cyrkonu oraz modyfikatorów – magnezu i wapnia na proces zarodkowania oraz morfologię i trwałość fazy węglikowej.

Badana grupa odlewniczych stopów niklu należy do tworzyw złożonych pod względem fazowym, pozbawionych niskotopliwych pierwiastków o dużym współczynniku dyfuzji w sieci Ni. Zgodnie z danymi piśmiennictwa [2, 3] w stopach tych w miarę wzrostu niejednorodności ziarn maleje rola ich granic, a głównym czynnikiem decydującym o wzroście żarowytrzymałości jest umocnienie granic międzyziarnowych rozgałęzionymi, częstkami trwałych w wysokich temperaturach wydzieleń, które są w stanie zahamować rozwój pełzania na powierzchni granic, opartego na mechanizmie dyfuzyjnym.Wydaje się więc, że modyfikacja zmniejsza wprawdzie żarowytrzymałość stopów homogenicznych, lecz z naddatkiem ję poprawia po przeprowadzeniu ich umocnienia dyspersyjnego. W pracy podjęto również próbę doświadczalnej weryfikacji nie potwierdzonych dotąd przypuszczeń niektórych badaczy [6, 10;13], że mikrododatki boru i magnezu w żarowytrzymałych stopach niklu blokują węgiel wewnątrz ziarn oraz wpływają na zwiększenie dyspersji i równomierności rozmieszczenia węglików MC. Wysunięte w tym zakresie sugestie tych autorów dotyczyły stopów przerabianych plastycznie o względnie prostym składzie chemicznym. Podjęte w niniejszej pracy badania stanowię próbę przesnalizowania tego zjawiska w wieloskładnikowych odlewniczych stopach niklu, bogatych w dodatki silnie węglikotwórcze.

Ponadto założono, że podwyższenie trwałości węglika MC przez wprowadzenie do stopu Ta i Zr posiada korzystny wpływ na własności mechaniczne stopu, przez ograniczenie przemian węglików i towarzyszących temu niekorzystnych zmian koncentracji składników w obszarach przygranicznych faz y i y'.

the party second second particles a property for the party of the part

The party of the second s

4. BADANIA WŁASNE

4.1. Cel i program badań

Zgodnie z przyjętą tezą pracy podstawowym celem prowadzonych badań i poprzedzających je studiów teoretycznych było określenie wpływu składu chemicznego oraz procesów metalurgicznych i obróbki cieplnej na chemiczną i strukturalną jednorodność badanych stopów. Przyjmując równomierność rozmieszczenia, dyspersję i stabilność węglików oraz fazy y za kryterium jakości struktury badanych stopów, w pracy skoncentrowano się na określeniu współzależności pierwotnej i wtórnej struktury stopów niemodyfikowanych i modyfikowanych oraz na jej oddziaływaniu na cechy i własności materiału, charakteryzujące jego umocnienie w temperaturze otoczenia i w temperaturach podwyższonych.

Ze względu na brak kompleksowych informacji na temat pełnego procesu technologicznego badanych stopów (temperatura przegrzania, temperatura i sposób odlewania, parametry obróbki cieplnej itp.) dla konkretnych składów chemicznych tych stopów, jak również ze względu na całkowity brak danych o sposobie modyfikowania i wpływie tego zabiegu na parametry wszystkich dalszych zabiegów procesu technologicznego, zdecydowano się na trójetapowość studiów i badań nad doborem optymalnego składu chemicznego badanych stopów.

W etapie pierwszym przeanalizowano stosowane w świecie żarowytrzymałe stopy niklu w aspekcie ich przydatności dla bieżących i perspektywicznych potrzeb krajowego przemysłu oraz technologicznych możliwości ich wytwarzania jako stopów odlewniczych. Kierując się względami poznawczymi – zgodnie z przyjętą tezą pracy oraz praktycznym aspektem prowadzonych badań – zaprogramowano 15 wariantów składu chemicznego wieloskładnikowych, żarowytrzymałych stopów na osnowie niklu, nie mających ścisłych odpowiedników wśród stosowanych obecnie w świecie nadstopów niklu. Różnice w składzie chemicznym poszczególnych stopów dotyczą przede wszystkim zawartości pierwiastków silnie węglikotwórczych.

Drugi etap badań obejmował wykonanie zaprojektowanych stopów oraz wstępnę ocenę ich makro- i mikrostruktury przy zastosowaniu metod mikroskopii świetlnej i elektronowej oraz mikroanalizy rentgenowskiej. Analizowano strukturę w stanie lanym oraz po przesycaniu w różnych warunkach, przyjmując zgodnie z założeniami za kryterium selekcji rozdrobnienie i równomierność rozłożenia faz umacniających stop dyspersyjnie. Zdecydowano się posługiwać przy tym dodatkowo odpowiedniością struktur uzyskanych w bada-
niach, do struktur podawanych w literaturze za nader korzystne w aspekcie własności nadstopów [4]. W końcowej fazie tego etapu badań przeprowadzono próby modyfikacji wybranych stopów o zmiennej zawartości dodatków węglikotwórczych, stosując jako modyfikatory magnez i wapń. Pozwoliło to określić najkorzystniejsze warunki modyfikacji.

Biorąc za podstawę jednorodność struktury w stanie niemodyfikowanym oraz podatność stopu do zmiany morfologii i rozmieszczenia faz pod wpływem modyfikowania, wytypowano do zasadniczego, trzeciego etapu badań 5 spośród badanych stopów o niskiej, średniej i wysokiej zawartości pierwiastków węglikotwórczych, modyfikując je magnezem. W tym etapie badań strukturę stopów kształtowano głównie poprzez obróbkę cieplną – przesycanie i starzenie.

Za dodatkowe kryterium oceny wybranych stopów (poza kryterium wyłącznie strukturalnym - jak w poprzednich etapach) przyjęto pomiary dekrementu tłumienia i modułu sprężystości E w podwyższonych temperaturach. Zastosowano również badania fraktograficzne. Zmierzano przy tym do wytypowania jednego lub więcej stopów, w których uzyskuje się największy efekt jednorodności struktury i wzrostu umocnienia w wyniku zespolenia oddziaływania składu chemicznego, modyfikacji i obróbki cieplnej.

Struktury uzyskane w końcowym etapie badań przyrównano do struktur żarowytrzymałych odlewniczych stopów niklu najwyższej jakości produkowanych za granicą, uzyskując tym samym swoiste sprzężenie zwrotne pomiędzy uzyskanymi w niniejszej pracy efektami, a aktualnym stanem wiedzy w rozpatrywanym zakresie.

Na podstawie uzyskanych wyników badań eksperymentalnych oraz prowadzonych studiów teoretycznych podjęto próbę przedstawienia modelu struktury odlewniczych stopów niklu przeznaczonych na elementy turbin gazowych w powiązaniu z ich składem chemicznym i technologią oraz określono zasady rozdziału pierwiastków stopowych pomiędzy fazy.

Porównując wyniki badań strukturalnych z przebiegiem zmian twardości i dekrementu tłumienia, określono czynniki determinujące mechanizm umocnienia badanych stopów w zakresie temperatur od 20 do 1000°C.

4.2. Materiał do badań

Na podstawie szczegółowej analizy wpływu pierwiastków stopowych na strukturę i własności żarowytrzymałych stopów niklu, w pierwszej fazie badań zaprojektowano 15 stopów o zróżnicowanym składzie chemicznym, stanowiących materiał wyjściowy, a zarazem układ odniesienia dla kolejnych etapów badań.

Skład chemiczny poszczególnych, zaprogramowanych wsadów ujmuje tablica 3, natomiast tablica 4 - skład chemiczny wykonanych stopów.

Lp.	Skład wsadu w [%]											
	С	Cr	Co	Ti	Al	W	Mo	Nb	Zr	Та	B+Ce	Ni
4	0,15	12	5	3	5	6	4	1	0,005		0,02	reszta
5	0,15	12	20	5	5	64-			0,5	3	0,02	
6	0,15	12	10	3	3		2	0,5	0,05	1	0,02	•
7	0,15	12	10	4	4	2	2	0,5	0,05	1	0,02	
8	0,15	12	20	3	3				0,5	3	0,02	н
9	0,15	16	8,5	3,4	3,4	2,6	1,75	0,9	0,01	1,75	0,02	
10	0,15	15,5	20	4,3	2,8	3		2	0,05	2,0	0,02	п
11	0,15	12	5	3	3		Fil		0,05	1,5	0,02	
12	0,15	12	15	5	3		4	1,5	0,05	1,5	0,02	н
13	0,15	12	15	3	5	5	4		0,05	1,5	0,02	н
14	0,15	12	5	5	5	5		1,5	0,05	1,5	0,02	н
15	0,15	12	15	3	3	3		1,5	0,55	1,5	0,02	
16	0,15	12	5	5	3	5	4		0,55	1,5	0,02	
17	0,15	12	5	3	5	1	4	1,5	0,55	1,5	0,02	
18	0,15	12	15	5	5	1.1	- 1		0,55	1,5	0,02	

Skład badanych stopów w % wagowych

Stopy nr 1+3 nie ujęte w tablicach 3 i 4 zawierały jedynie Ni, Cr oraz Al i odpowiadały konwencjonalnym nadstopom typu NIMONIC. Wykonano je dla celów rozpoznawczych przy opracowywaniu technologii. W pozostałych 15 stopach (nr 4-18) wariantowano głównie zawartość pierwiastków silnie węglikotwórczych - W, Mo, Nb i Ta. W celu uwypuklenia oddziaływania tych dodatków, zawartość węgla we wsadzie wszystkich stopów od nr 4 do 18 była identyczna i wynosiła ok. 0,15%, przy stosunkowo niskiej zawartości chromu ok. 12%. Kobalt dodawano w ilości od 5 do 20%, Al + Ti - od 6 do 10%, B + Ce - ok. 0,02% oraz od 0,01 do 0,55% Zr. W efekcie, zawartość niklu w stopach nr 4-18 wahała się od ok. 50% Ni (stop nr 10) do ok. 75% Ni (stop nr 11).

Wytopy prowadzono w indukcyjnym piecu próżniowym VSG-02 firmy Balzers. Wead do przetopu w ilości 1,2 kg składał się z czystych składników.Oprócz aluminium wszystkie pozostałe metale załadowywano bezpośrednio do tygla ceramicznego. Po roztopieniu w próżni rzędu 10⁻⁴ Tr i przegrzaniu ciekłego metalu do temperatury 1350±1400°C, wprowadzano aluminium przez zanurzenie naważki pod powierzchnię ciekłego metalu. Po wymieszaniu kępieli metalo-

Tablica 4

1 1 1 1	Oznaczony pierwiastek w [%] wagowych													
Numer wytopu	С	Cr	Co	Ti	Al	W	Мо	Nb	Zr	Та	8	Ce	Fe	N1
4	0,120	11,7	5,1	3,0	5,0	6,0	4,30	1,05	0,005		0,0095	0,005	1,53	62,0
5	0,140	11,7	20,3	4,1	4,8				0,650	3,10	0,0090	0,005	0,22	54,8
6	1,151	12,1	10,8	2,8	2,7	20	2,20	0,45	0,055	1,05	0,011	0,005	0,50	66,8
7	1,150	11,3	11,0	3,3	3,95	1,97	2,30	1,10	0,069	1,07	0,010	0,005	0,61	63,2
8	0,160	11,5	19,4	2,8	3,1	x 1			0,620	3,20	0,012	0,005	0,25	58,7
9	0,150	15,1	10,9	3,3	3,5	2,40	1,82	0,86	0,130	1,70	0,010	0,005	0,57	61,0
10	0,132	15,1	19,3	4,5	2,9	2,80	315	1,66	0,073	2,50	0,012	0,005	1,32	49,1
11	0,117	11,9	4,9	2,4	3,0				0,050	1,65	0,009	0,005	0,13	75,6
12	0,155	11,7	14,6	4,3	3,4		4,00	1,34	0,067	1,74	0,012	0,005	1,10	57,4
13	0,141	11,5	15,2	3,9	4,9	4,50	4,30		0,056	1,95	0,010	0,005	0,28	53,1
14	0,160	11,8	5,2	4,3	4,7	4,40		1,37	0,040	1,80	0,013	0,005	2,00	62,0
15	0,138	11,8	14,6	3,0	3,4	4,95	= =	1,45	0,750	1,95	0,011	0,005	1,95	55,7
16	0,140	11,9	5,6	4,0	3,7	4,90	4,30		0,530	1,40	0,009	0,005	0,28	63,0
17	0,160	11,7	5,35	3,0	4,75		3,90	1,20	0,550	1,55	0,010	0,005	0,93	66,9
18	0,150	11,9	14,7	4,2	4,6	2010			0,770	1,62	0,011	0,005	0,25	61,5

Wyniki analizy chemicznej

- 38 -

wej i wyrównaniu temperatury do wszystkich stopów wprowadzano mikrododatki: 0,01% B i 0,01% Co w postaci odpowiednio przygotowanej mieszaniny, po czym stop wygrzewano przez 3 minuty celem wymieszania kępieli i rozprowadzenia mikrododatku. Odlewanie prowadzono do form grafitowych. W pierwszej fazie badań stopy odlewano w postaci prętów Ø 20 x 230 mm. Ze względu na występowanie wad odlewniczych w odlewanych prętach zmieniono kształt odlewu, stosując do zasadniczego cyklu badań wlewek o wymierach Ø 42 x x 100 mm. Dla każdego stopu wykonano 4 wytopy.

Przeprowadzono serię prób mających na celu określenie wpływu temperatury zalewania na makrostrukturę wlewków. Na tej podstawie ustalono, że optymalna temperatura zalewania winna wynosić 1340±1360°C, co kontrolowano termopara Pt-PtRh.

Ocenę wpływu składu chemicznego na jednorodność struktury oraz rozmieszczenie faz i dodatków stopowych prowadzono równolegle na próbkach w stanie lanym i przesyconym. W tym celu próbki z wykonanych stopów przesycano w temperaturze 1220°C w czasach 5, 10, 20 i 40 godz. z następnym chłodzeniem na powietrzu oraz w wodzie i z piecem [58].

Na podstawie badań strukturalnych i mikroanalitycznych stwierdzono najkorzystniejszą strukturę w sensie równomierności rozmieszczenia i dyspersji faz – w stopach nr 7, 8, 9, 11 i 16. Stopy o tym składzie chemicznym wytypowano do końcowego etapu badań. Zastosowano jednakże w odniesieniu do nich dodatkowe zabiegi modyfikowania i obróbki cieplnej.

Próby modyfikowania magnezem i wapniem prowadzone na stopach nr 819 wykazały intensywny wpływ na makro- i mikrostrukturę mikrododatku 0,07; *0,1% Mg [59]. W wyniku tego do badań ujętych w niniejszej pracy zastosowano stopy otrzymane przez przetop wyjściowych stopów nr 7, 8, 9, 11 i 16, wprowadzając dodatkowe modyfikowanie przy użyciu ok. 0,1% Mg oraz obróbkę cieplną. W efekcie dla każdego z pięciu badanych stopów rozpatrywano 5 wariantów technologicznych, a mianowicie: stan lany, stan przesycony z 1220°C/40 godz. oraz stan przesycany z 1220°C/40 godz. z następnym starzeniem w 850, 950 i 1050°C w czasie 16 godzin.

4.3. Metody badawcze

Dla rozwiązania podjętego zagadnienia wykorzystano odpowiedni zestaw metod badawczych i pomiarowych, a w szczególności:

- badania makro- i mikrostruktury z zastosowaniem mikroskopu świetlnego,
- mikroskopie elektronowa,
- mikroanalizę rentgenowską,
- fraktografię z zastosowaniem mikroskopu skaningowego,
- pomiary twardości i mikrotwardości,
- pomiary dekrementu tłumienia i modułu sprężystości E.

Badania makrostruktury na przekroju wlewków prowadzono przy powiększeniach 1,5 i 50 x na próbkach trawionych w odczynniku Marble'a oraz w odczynniku o składzie: 2 ml HCl + 2 ml HNO_z + 3 ml gliceryny.

W badaniach metalograficznych na mikroskopie świetlnym stosowano zgłady wycięte prostopadle do osi włewków, trawione w odczynniku o składzie: 30 g FeCl₃ + 1 g CuCl₂ + 0,5 g ZnCl₂ + 100 ml HCl + 500 ml H₂O. Stosowano również trawienie elektrolityczne w odczynniku Villele o składzie: 5 ml HF + 10 ml H₂O₂ + 85 ml gliceryny.

Mikroskopia elektronowa obejmowała obserwacje struktury na cienkich foliach i replikach ekstrakcyjnych z zastosowaniem identyfikacji faz metodą dyfrakcji elektronowej. Badania prowadzono na transmisyjnym mikroskopie elektronowym typu JEM-100 B o zdolności rozdzielczej 7 Å, przy napięciu przyspieszającym 100 kV.

W celu wykonania cienkich folii z próbek metalograficznych odcinano płytki o grubości ok. 2 mm, które następnie szlifowano mechanicznie dwustronnie do grubości 0,05 mm. Tak przygotowane preparaty wyjściowe poddawano elektrolitycznemu ścienianiu w roztworze o składzie: 1 cz. $\rm NH_4Cl$ + + 10 cz. butyloglikolu, przy napięciu 21,5 V, w temperaturze – 10°C.

Repliki ekstrakcyjne wykonywano oddzielnie w celu izolacji fazy * oraz izolacji fazy węglikowej. Do ekstrakcji fazy *, wypolerowany zgład metalograficzny poddawano trawieniu elektrolitycznemu w 10-procentowym roztworze kwasu fosforowego przy napięciu 3 V, natomiast ekstrakcję fazy węglikowej uzyskiwano trawięc zgład chemicznie w odczynniku o składzie: 25 g FeCl₃ + 25 g CuCl₂ + 300 ml Hcl + 100 ml HNO₃. Na odpowiednio wytrawione zgłady napylono w próżni cienką warstwę węgla, którą następnie oddzielono elektrolitycznie od powierzchni próbki w 10-procentowym roztworze kwasu nadchlorowego w kwasie octowym przy napięciu 12 V.

W celu ujawnienia rozmieszczenia pierwiastków stopowych w poszczególnych fazach prowadzono badania na mikroanalizatorze rentgenowskim. Analizowano próbki poddawane uprzednio trawieniu w celu ujawnienia wydzieleń fazy węglikowej. Określono rozkład powierzchniowy i liniowy następujących pierwiastków: Ni, Co, Cr, Al, Ti, Mo, W, Ta, Nb, Zr i C. Badania przeprowadzono na mikroanalizatorze rentgenowskim JXM-50A o zdolności rozdzielczej 150 Å, przy napięciu przyspieszającym 25 kV.

Do badań fraktograficznych użyto przełomów otrzymanych w próbach dynamicznego zginania próbek o średnicy Ø 10 w stanie lanym oraz obrobionym cieplnie z naciętym karbem na głębokości 0,2 mm. Obserwacje prowadzono na elektronowym mikroskopie skaningowym JSM-S1 o zdolności rozdzielczej 250 A, przy napięciu przyspieszającym 10 kV.

Pomiary twardości wykonano metodą VICKERS'a na twardościomierzu typ WPM przy obciążeniu 10 kG. Mikrotwardość mierzono na odpowiedniej przystawce do mikroskopu firmy Reichert typ MeF2, przy obciążeniu 20 g.

Pomiary tłumienia drgań mechanicznych, tj. tarcia wewnętrznego,w funkcji temperatury próbki prowadzono na urządzeniu typu Elastomat typ 1.024 firmy Forster o zakresie częstotliwości pracy od 0,5 do 100 kHz z możliwością wzbudzania drgań przetwornikami magnetycznymi i piezoelektrycznymi. Dla przeprowadzenia pomiarów tłumienia drgań od 20 do 1000⁰C skonstruowano odpowiednią przystawkę do urzędzenia, złożoną z piecyka i układu pomiaru temperatury. Stosowano próbki o wymiarach Ø 10 x 100 mm wykonane z ćwiartek wlewków po przecięciu ich na cztery części wzdłuż osi. W wyniku tego oś próbek umiejscowiona była w przybliżeniu w połowie promienia wlewków. Z uwagi na charakter mierzonych wielkości fizycznych szczególną uwagę zwrócono na zachowanie identycznych wymiarów i pełnej symetrii próbek, starając się przy tym wyeliminować z badań próbki, w których ujawniono jakiekolwiek wady.

Fizykalną charakterystykę mierzonych wielkości podaje stosunkowo obszerna literatura przedmiotu [60+67]. Zgodnie z przyjętym podziałem w metalach o strukturze polikrystalicznej w wysokich temperaturach można wyróżnić trzy składowe tarcia wewnętrznego:

- tło,

- maksima pochodzące od relaksacji naprężeń na granicach ziarn,

- tarcie wewnętrzne związane z przemianami fazowymi.

Tarcie wewnętrzne Q⁻¹ wyżarzonych monokrystalicznych metali w temperaturach wyższych od 0,5÷0,6 T_{top} może być przedstawione w następującej postaci [61, 62]:

$$Q^{-1} = q \left[\omega \exp E_{a}/kT \right]^{-n} = A \exp \left(- E/kT \right)$$
 (15)

gdzie:

q, A	- stałe,	A PLANTING DATION PRIMARY AND AND IN
ω	 częstość kołowa drg 	jań,
Eo	- energia aktywacji b	oliska energii aktywacji samodyfuzji,
E=n.E	 wielkość wyznaczona 	a z nachylenia prostej ln Q względem 1/1
n	= 0,1+0,4.	

Parametr "n" występujący we wzorze (15) tylko częściowo zależy od tamperatury, natomiast zwiększa się gwałtownie ze wzrostem ilości domieszek 1 gęstości defektów [62].

Zeleżność (15) może być otrzymana przy założeniu, że na wysokotempereturowe tło tarcia wewnętrznego mają wpływ procesy o stałej w przybliżeniu energii aktywacji, lecz o bardzo szerokim rozkładzie czasów relaksacji: $\tilde{\tau} = \tilde{\tau}_{o} \exp \left(E_{o}/kT\right)$. W takim przypadku tarcie wewnętrzne może być przedstawione w następującej postaci [62, 63]:

$$q^{-1} = \int_{0}^{\infty} \psi(\tau_{0}) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^{2} \tau^{2}} d\tau_{0}$$
(16)

gdzie: 🌵 (T_) - funkcja rozkładu wielkości T_.

Przyjmując funkcję rozkładu w postaci:

$$\psi(\tilde{\tau}_{0}) = B \cdot \tilde{\tau}_{0}^{n-1}$$
(17)

gdzie: B – stały współczynnik – otrzymuje się po scałkowaniu – zależności (15).

Funkcja rozkładu (17) odzwierciedla w przybliżeniu przestrzenny rozkład dyslokacji w krysztale [63].

Moduł Younga obliczono na podstawie pomiarów częstotliwości rezonansowych drgań giętnych. Drgania takie mogą zachodzić w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach dla każdej harmonicznej. Zgodnie z instrukcją stosowanego urządzenia "Elastomat", moduł E obliczono ze wzoru:

$$E = \frac{256L^3 \pi mf^2}{4.73^4 d^49810} \left\{ 1 + \frac{d^2}{L^2} \left[3.09 + 1.7\mu + 1.7 - \frac{d^2}{L^2} \left(4.4\mu + 4.4 \right) \right] \right\}$$
(18)

gdzie:

L - długość próbki,

d - średnica próbki,

m - masa próbki,

f - częstotliwość rezonansowa.

W toku pomiarów dla niektórych próbek ujawniono pewne zróżnicowanie częstotliwości rezonaneowych w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach. W tych przypadkach obliczono dla danej próbki dwie wartości modułu E i dwie wartości liczby Poissona, po czym określono ich średnie charakterystyczne wartości dla danego stopu ujmowane na wykresach.

these without as at another are anterested but sheet (#1) therein had

5. WYNIKI BADAŃ

5.1. Badania makrostruktury

Obserwacje wielkości i kształtu ziarn pierwotnych stopów po odlaniu wykazały znaczne zróżnicowanie makrostruktury w zależności od warunków odlewania i składu chemicznego. Ustalono, że w warunkach prowadzonych badań optymalna temperatura odlewania wynosi 1340÷1380°C. Temperatura ta zapewniła istotne zmniejszenie wielkości ziarn pierwotnych na przekroju wlewka przy zachowaniu wystarczającej lejności stopu. W makrostrukturze stopów po odlaniu stwierdzono występowanie kryształów kolumnowych niezależnie od temperatury odlewania i warunków odprowadzania ciepła z odlewu (ryc. 13 i 14). Celem zapewnienia rozdrobnienia struktury oraz równomierności i równoosiowości ziarn pierwotnych na przekrojach wlewka przeprowadzono zabiegi modyfikowania stopów.

Wpływ modyfikowania magnezem na makrostrukturę stopu nr 8 ilustrują rys. 15+18. Wynika z nich, że największe ujednorodnienie i rozdrobnienie makrostruktury z pełnym usunięciem kryształów kolumnowych uzyskuje się przez wprowadzenie magnezu w ilościach 0,07-0,1%. W stopach zawierających W i Mo wpływ modyfikowania Mg na makrostrukturę był mniej efektywny. Ilustrują to przykładowo rys. 19+21. Niemniej jednak potwierdza się i w tym przypadku korzystne oddziaływanie na zwiększenie równomierności makrostruktury dodatku Mg w ilości ok. 0,07-0,1%.

Modyfikowanie badanych stopów przy pomocy wapnia okazało się mniej skuteczne od modyfikowania magnezem. Mimo to jednak pod wpływem modyfikowania wapniem w ilości 0,35% uzyskano w stopie nr 8 wyraźne zmniejszenie szerokości strefy kryształów kolumnowych (rys. 22 i 23).Modyfikowanie mieszaniną Mg i Ca nie dało pozytywnych wyników (rys. 24). Również azot nie wpłynął na makrostrukturę badanych stopów.

Szczegółowe badania morfologii struktur pierwotnych wykazały, że w próbkach niemodyfikowanych ilość wydzieleń faz wtórnych na granicach dendrytów zwiększa się wzdłuż promienia od powierzchni do wnętrza wlewka (rys. 25 i 26).

Modyfikowanie magnezem zwiększa ilość wydzieleń międzydendrytycznych (rys. 27). Przy zawartości modyfikatora w granicach 0,07+0,1% Mg struktura na całym przekroju wlewka zmienia się z dendrytycznej na globulityczną (rys. 28), przy czym wydzielenia wtórne rozmieszczone są zarówno na granicach ziarn, jak i w ich obrębie. Po przekroczeniu krytycznej zawartości dodatku modyfikującego struktura przyjmuje z powrotem układ dendrytyczny (rys. 29). Efekt ten stwierdzono dla wszystkich pięciu badanych stopów (rys. 30).

Przejście pierwotnej struktury dendrytycznej w globulityczną i wzrost równomierności rozmieszczenia wydzieleń wtórnych przy okraślonej,krytycznej zawartości dodatku modyfikującego stwierdzono również w przypadku modyfikowania badanych stopów wapniem (rys. 31 i 32).

5.2. Badania metalograficzne na mikroskopie świetlnym

Obserwacje mikrostruktur badanych stopów zarówno w stanie lanym jak i po przesycaniu i starzeniu wykazały, że przy zachowaniu identycznych warunków wytapiania, modyfikowania i odlewania, skład chemiczny stopów wywiera zasadniczy wpływ na morfologię i rozmieszczenie faz.

Stwierdzono, że wytopy nr 8 i 11 nie zawierające W i Mo, mimo zróżnicowanej zawartości pozostałych pierwiastków, wykazują prawie identyczne mikrostruktury w danych warunkach obróbki cieplnej.Z kolei stopy nr 7, 9 i 16, zawierające w swym składzie chemicznym W i Mo, wykazały duże podobieństwo występujących w nich struktur. Wpływ Mo i W na strukturę żarowytrzymałych stopów niklu zaznaczył się szczególnie wyraźnie w stopie nr 16, w którym sumaryczne zawartość W + Mo wyniosła ok. 9%, podczas gdy w stopach 7 i 9 wynosiła ok. 4%.

Strukturę po odlaniu, charakterystyczną dla stopów nr 8 i 11, przedstawiają rys. 33+35. Struktura ta odznacza się stosunkowo równomiernym rozmieszczeniem fazy %' i węglików w osnowie (rys. 33). Obserwuje się obszary eutektyki * + %' (rys. 34), a na granicach ziarn skupienia dużych wydzieleń węglików i fazy *' (rys. 35).Miejscami widoczne są pojedyncze podłużne wydzielenia faz międzymetalicznych i wtrąceń niemetalicznych.

W stopach nr 7 i 9 ujawniono po odlaniu występowanie mikroobszarów osnowy o dużej dyspersji wydzieleń i węglików, otoczonych skupiskami dużych wydzieleń fazy γ' (rys. 36). Efekt ten zaznaczył się szczególnie wyraźnie w stopie nr 16, w którym ujawniono kolumnowe ułożenie krystalitów fazy γ' . W stopie tym występiły ponadto wydzielenia wtrąceń niemetalicznych i innych nie dających się zidentyfikować na mikroskopie świetlnym faz występujących w mikrostrukturze jako ciemne, trudno trawiące się obszary (rys. 37).

Przesycanie stopów nr 8 i 11 przy temperaturze $1220^{\circ}C/40h$ wpłynęło na przejście do roztworu wydzieleń po granicach ziarn i ogólne ujednorodnienie struktury, które składa się z równomiernie rozmieszczonych w osnowie γ wydzieleń faz wtórnych (niewętpliwie fazy γ' i węglików). Ponadto występuję w strukturze pojedyncze nie rozpuszczone węgliki regularnego kształtu, zawierające w swym wnętrzu charakterystyczne wtręcenia (rys.38). Struktura przesycanych stopów nr 7 i 9 odznacza się stosunkowo dużę nierównomiernościę rozmieszczenia fazy γ' i wydzieleń węglików w osnowie γ (rys. 39). Obserwuje się obszary zawierające skupiska dużych, nie rozpuszczonych wydzieleń fazy 🦿 (rys. 40). Podobną strukturę ujawniono po przesycaniu w stopie nr 16.

Wpływ starzenia w 950°C/16h na strukturę stopów nr 8 i 11 przesyconych z 1220°C/40h przedstawia rys. 41. Struktura po starzeniu odznacza się bardzo dużą gęstością rozmieszczenia w osnowie fazy π' oraz węglików wtórnych. Charakterystyczne jasne obwódki wokół dużych węglików pierwotnych wskazują na zjawisk⁻ częściowego ich rozpuszczenia w procesach obróbki cieplnej i związane z tym zmiany koncentracji składników w przyległych obszarach osnowy. Podwyższenie temperatury starzenia stopów nr 8 i 11 do 1050°C wpływa na znaczny wzrost i koagulację wydzieleń fazy π' oraz wydzieleń po granicach ziarn – węglików i faz międzymetalicznych, z czym wiąże się wystąpienie częściowego rozpuszczenia fazy π' w przygranicznych obszarach osnowy (rys. 42;43).

Strukturę uzyskaną w stopach 7 i 9 po starzeniu 950°C/16h przedstawia rys. 44. W stopie nr 16 w tych samych warunkach starzenia obserwuje się duże obszary struktury, zawierające skupiska wydzieleń fazy γ' znacznych wielkości (rys. 45). Wpływ starzenia omawianej grupy stopów przy temperaturze 1050°C/16h zaznacza się wyraźnym zwiększeniem wydzieleń fazy γ' oraz intensywnym rozpuszczaniem fazy γ' w strefach przygranicznych (rys.46±48).

5.3. Badania strukturalne na mikroskopie elektronowym

Zastosowanie techniki cienkich folii i replik ekstrakcyjnych w badaniach na mikroskopie elektronowym transmisyjnym umożliwiło określenie morfologii roztworu stałego & i wydzieleń &' po przesycaniu i starzeniu, jak również identyfikację i określenie postaci wydzieleń węglików.

W roztworze stałym 7 po przesycaniu stwierdzono obecność koherentnych wydzieleń fazy 7' (rys. 49). Występujące w strukturze węgliki MC o regularnych kształtach odznaczały się niejednorodną budową wewnętrzną (rys. 50). W stopie nr B koherentne wydzielenia fazy 7' w osnowie 7 odznaczały się znaczną dyspersją (rys. 51). W wydzieleniach węglika MC stwierdzono wyraźne zdefektowanie budowy krystalicznej (rys. 52).

W stopie nr 9 po przesycaniu charakter kontrastu dyfrakcyjnego wskazuje na początkowe stadia procesu wydzielania fazy f' (rys. 53). Charakterystycznym szczegółem struktury tego stopu jest występowanie w osnowie f'licznych pętli dyslokacyjnych (rys. 54). Charakter struktury ujawnionej w przesyconym stopie nr 11 nie odbiegał zasadniczo od przedstawionego w stopie nr 8. Natomiast w stopie nr 16 roztwór stały po przesycaniu wykazał znaczne zdefektowanie struktury w postaci spiętrzeń i pętli dyslokacyjnych oraz błędów ułożenia (rys. 55). Nie ujawniono efektów dyfrakcyjnych wskazujących na istnienie naprężeń koherencyjnych na granicy faz f, f'. Ujawniono jednak w osnowie obszary o zmniejszonej absorpcji elektronów (występujące w obrazie mikroskopowym jako jasne pola), odpowiadające niewątpliwie obszarom tworzącej się fazy 🔭 – rys. 56. Jak wynika z rys.56, faza węglikowa w stopie nr 16 odznacza się dużą nieregularnością kształtu.

W celu określenia zmian wielkości i kształtu wydzieleń fazy \mathfrak{F} w zależności od składu chemicznego i temperatury starzenia stopów, na replikach ekstrakcyjnych przeprowadzono obserwacje wydzieleń \mathfrak{F} , których wyniki przedstawiono na rys. 57 \pm 72. Ocenę wielkości wydzieleń przeprowadzono przy wykorzystaniu metod metalografii ilościowej [68-72], a w szczególności metody liniowej, przyjmując za miarę wielkości wydzieleń średnią cięciwę [Å]. Dla każdej próbki zmierzono 500 cięciw odciętych na siecznych przez wydzielenia fazy \mathfrak{F} . Korzystano przy tym z mikrofotografii o powiększeniu 10000 razy. Wyniki pomiarów i obliczeń zestawiono w tablicy 5. Zamieszczony w tej tablicy współczynnik zmienności długości cięciw V = $\frac{S(L)}{L}$. 100% można uznać za miarę zmienności wielkości wydzieleń fazy \mathfrak{F} w próbce. Im wartość tego współczynnika jest większa, tym bardziej zróżnicowane pod względem wielkości wydzielenia posiada próbka.

Tablica 5

Nr wytopu Tempe- ratura starzenia	Symbol para- metru ^x)	7	8	9	11	16
Desire allow to the	Ē	14,20	17,60	12,20	8,98	11,80
850 ⁰	v	1820,45	1550,85	728,57	2201,96	3276,44
	δ	36,24	34,83	45,31	25,29	27,42
- A de la compañ	ī	11,10	12,24	9,66	8,20	7,16
950 ⁰	v	3235,13	2034,43	2124,66	4537,30	4625,64
a l'a ellere	8	35,38	41,33	39,33	24,35	28,34
Conditioner of the	ĩ	15,06	45,27	10,09	22,04	12,94
1050 ⁰	v	5820,69	2790,91	4912,12	7264,71	5836,00
to the second	δ	43,06	41,56	28,07	58,40	25,81

Wyniki pomiarów wielkości wydzieleń fazy 🦿 i parametrów jej rozmieszczenia

×) 🗖 – średnia cięciwa fazy 🍸 w badanych próbkach [Å]

V - współczynnik zmienności długości cięciw: V = $\frac{S(L)}{r}$. 100%

δ - współczynnik zmienności: $\overline{\delta} = \frac{\underline{\beta}(n_L)}{\overline{n}_L}$. 100% (wskaźnik niejednorodności rozkładu fazy \mathfrak{F}') Ocenę niejednorodności rozmieszczenia wydzieleń fazy przeprowadzono w oparciu o zaproponowany w pracy [72] współczynnik zmienności:

$$\delta = \frac{G(n_L)}{n_L} \cdot 100\%$$

gdzie:

n_L - średnia liczba wydzieleń przeciętych przez sieczną o długości L,
 G(n,) - średnie odchylenie kwadratowe.

W badaniach zastosowano sieczną o długości 70 000 Å, którą losowo przykładano do mikrofotografii o powiększeniu 10 000 x w 50 miejscach. Wyniki analizy niejednorodności rozmieszczenia wydzieleń fazy γ' w badanych próbkach ujęto w tablicy 5. Im większa jest wartość współczynnika δ , tym bardziej nierównomierne jest rozmieszczenie wydzieleń fazy γ' w próbce.

Przy zliczaniu wydzieleń przeciętych przez sieczną o długości L brano pod uwagę zarówno wydzielenia wyekstrahowane jak i odwzorowane, a zatem preparatyka repliki miała znikomy wpływ na wartość współczynnika δ .

Identyfikacja wydzieleń węglików na replikach ekstrakcyjnych przy zastosowaniu dyfrakcji elektronowej wykazała, że w całym zakresie stosowanych składów chemicznych i zabiegów technologicznych, dominują w badanych stopach węgliki typu MC (rys. 73;74). W stopach nr 7, 9 i 16 ujawniono ponadto, szczególnie po wysokim starzeniu, węgliki typu M₂₃C₆; w stopach nr 8 i 11 wydzielenia te należały do rzadkości. Wydzielenia węglika M₂₃C₆ grupujące się głównie na granicach ziarn posiadały charakterystyczny nieregularny kształt (rys. 75;80).

5.4. Mikroanaliza rentgenowska

Badania mikroanalityczne przeprowadzono dla wszystkich pięciu badanych stopów w stanie lanym oraz po obróbce cieplnej wg czterech przyjętych wariantów. W każdej z badanych próbek analizowano wybrany, charakterystyczny mikroobszar odpowiadający przeciętnej mikrostrukturze stopu. W wyniku prowadzonych badań ujawniono powtarzające się prawidłowości rozdziału pierwiastków stopowych pomiędzy poszczególne fazy w zależności od składu chemicznego stopu i warunków jego obróbki cieplnej.

Z uwagi na dużą gęstość rozmieszczenia wydzieleń fazy oraz ich dyspersję, rozdzielczość metody mikroanalizy rentgenowskiej okazała się na ogół niewystarczająca dla ujawnienia względnych różnic składu chemicznego faz w i w badanych stopach. Było to możliwe jedynie w przypadku wydzieleń dużych – kolumnowych lub sferoidalnych, powstających w określonych warunkach składu chemicznego i obróbki cieplnej.

Jak podano już w pkt. 5.3 pracy, mikrostruktura stopów nr 8 i 11 w stanie lanym składa się z osnowy y z wydzieleniami fazy y o zróżnicowanej wielkości i postaci oraz węglików typu MC, co ilustruje rys. 81a. W skład węglików MC wchodzą głównie pierwiastki Ta i Ti (rys. 81b, c), Zawartość aluminium w węglikach nie różni się od średniej zawartości tego pierwiastka w osnowie (rys. 81d). Dotyczy to również molibdenu, wolframu i żelaza, występujących w omawianych stopach w postaci domieszek. Natomiast pierwiastki Ni, Co i Cr nie występują w węglikach MC (rys. 81e, f).

Przedstawiony rozdział pierwiastków pomiędzy fazy stopów nr 8 i 11 nie ulega istotnym zmianom jakościowym w warunkach przesycania i starzenia. Ewentualne różnice ilościowe były trudne do uchwycenia przy zastosowanej metodzie mikroanalizy. Występujący w badanych stopach cyrkon w ilości kilku dziesiątych procent występował częściowo w węglikach MC, a częściowo w związkach z siarką (rys. 82a, b, c). Uzyskane dane wskazują na obecność w strukturze złożonych związków cyrkonu typu węglikosiarczków. Prowadzone badania wykazały, że występujące pod wpływem starzenia w wysokich temperaturach zjawisko zubożenia stref przygranicznych w wydzielenia fazy a wiaże się z wydzieleniem węglików tytanu na granicach ziarn (rys. 83a, b). Przejście tytanu z przygranicznych obszarów roztworu % do węglików zwiększa równocześnie rozpuszczalność w tych obszarach fazy Ni_z(Al, Ti). Jak wynika z rys. 83c, chrom jak i inne pierwiastki węglikotwórcze nie biorą udziału w tym procesie. Chrom nie występuje również w węglikach MC, w których wchodzą głównie tantal i tytan.

W porównaniu do przedstawionych danych dla stopów nr 8 i 11 fazy występujące w stopach nr 7 i 9 wykazały znacznie większe zróżnicowanie składu chemicznego. Stopy te zawierają bowiem wszystkie z zastosowanych w badaniach dodatków węglikotwórczych. Również cechy morfologiczne występujących miejscami dużych skupisk fazy umożliwiły jakościową analizę jej składu chemicznego. Mikroanaliza szczegółu struktury w stopie w stanie lanym, zawierającego w osnowie z + g['] węgliki MC oraz wyspowe skupiska fazy

🐒 (rys. 84a) wykazała, że w skład węglików MC wchodze głównie tantal (rys. 84b), niob (rys. 84c) i tytan (rys. 84d). Ten ostatni pierwiastek wchodzi wspólnie z aluminium w skład fazy %'(rys. 84d i 84e). Chrom wykazuje znacznie zmniejszonę zawartość w węglikach MC i w fazie 🕷 w porównaniu do osnowy 🕤 (rys. 84f). Nikiel nie występuje w węqlikach MC, natomiast w obszarach fazy 🐒 zwiększa się jego koncentracja w porównaniu do osnowy 🍸 (rys. 84g). Kobalt, który również nie wchodzi w skład węglików, wykazuje jednak zmniejszoną koncentrację w obszarach bogatych w fazę 🐒 (rys. 84h). Pierwiastki Mo i Fe, których koncentracja w węglikach MC odpowiada ich średniej zawartości w osnowie * , migrują z obszarów fazy *' (rys. 84i, j). Natomiast pozostałe pierwiastki, w tym głównie W oraz Zr, rozmieszczają się równomiernie w całej osnowie stopu (rys. 84k, 1). Rozkład pierwiastków w fazach stopów nr 7 i 9 po przesyceniu, jak również przesyceniu i starzeniu, ogólnie rzecz biorąc, odpowiadał ujawnionemu w stanie lanym. Stwierdzono jednak, że w strukturze po przesycaniu węgliki typu MC występują w postaci konglomeratów pojedynczych cząstek (rys. 85a)

i zawierają w swym składzie oprócz Ta (rys. 85b), Ti i Nb również Mo (rys. 85c). Po następnym starzeniu w temp. 950⁰C, na granicach ziarn pojawiły się ponadto wydzielenia wskazujące na obecność w strukturze węglików Cr (rvs. 86a, b, c). Stop nr 16 odznaczający się stosunkowo wysoką zawartościa W. Mo i Ti wykazał w stanie lanym strukturę o dużym zróżnicowaniu cech morfologicznych (rys. 87a). W węglikach typu MC ujawniono głównie Ta (rys. 87b) oraz Ti (rys. 87c) i częściowo W (rys. 87 d). W rozetowych wydzieleniach fazy 🍸 ujawniono głównie Ti (rys. 87c) oraz Al. Natomiast pierwiastki Cr i Mo wykazują wyraźnie zmniejszoną koncentrację w fazie 🍸 (rys. 87d, e, f). Przesycanie stopu nr 16 nie wywołało istotnych zmian jakościowych w rozdziale pierwiastków pomiędzy fazy. Występujące w strukturze węgliki typu MC zawierają w strukturze Ta i Ti, a częściowo Mo i W. W obszarach zawierających duże nierozpuszczone wydzielenia fazy 🛪 występują głównie Ni, Al i Ti. W stanie starzonym stop nr 16 zawiera w swym składzie węgliki typu MC, w skład których wchodzi również prawie wyłącznie Ta i Ti (rys. 88a, b). Z porównania (rys. 88c i 88d) wynika, że względna różnica zawartości w osnowie i w fazie 🌮 Al i Ti jest większa dla drugiego z tych pierwiastków. Oznacza to, że faza 🕈 składa się głównie z Ni i Ti. Jak wynika z rys. 88e i 88f, wolfram rozkłada się prawie równomiernie w całej masie stopu z nieznacznym zwiększeniem koncentracji w obszarach węglików MC (rys. 88e), podczas gdy Mo wykazuje wyraźnie zmniejszoną koncentrację w obszarach odpowiadających fazie 🦿 (rys. 88f).

5.5. Badania fraktograficzne

Obserwacje powierzchni przełomów w mikroskopie skaningowym ujawniły, że mechanizm dekohezji badanych stopów w temperaturze otoczenia uwarunkowany jest ich składem chemicznym, temperaturą odlewania oraz modyfikowaniem i obróbka cieplną.

W niemodyfikowanym stopie nr 8 po odlaniu z temperatury 1500°C stwierdzono na przełomach liczne łupliwe pęknięcia kruchych faz, przechodzące miejscami do osnowy wykazującej niewielkie odkształcenie plastyczne (rys. 89). Z obniżeniem temperatury odlewania do 1340°C uzyskano w stanie lanym przełomy z dużym udziałem pęknięć ciągliwych (rys. 90). Ich charakterystyczną cechą jest występowanie ciągliwych otoczek wokół kruchych wydzieleń wykazujących pęknięcia łupliwe.

Modyfikowanie magnezem stopów nr 8 i 11 wpłynęło w istotnym stopniu na wzrost udziału pękania ciągliwego oraz rozdrobnienie szczegółów morfologicznych powierzchni przełomów (rys. 91 i 92). Efekt ten znacznie słabiej zaznaczył się w wytopach nr 7, 9 i 16, wykazujących przełomy o umiarkowanym udziałe powierzchniowego odkształcenia plastycznego,z licznymi szczelinami dekohezyjnymi i pęknięciami o charakterze kruchym (rys. 93 i 94). Wpływ składu chemicznego stopów na zróżnicowanie postaci przełomów w identycznych warunkach modyfikowania i obróbki cieplnej zaznaczył się wyraźnie zarówno po przesyceniu jak i następnym starzeniu.

W stopach nr 8 i 11 po przesyceniu wystąpiły przełomy transkrystaliczne z charakterystycznymi, cięgliwymi otoczkami osnowy wokół twardych i kruchych wydzieleń faz (rys. 95). W przeciwieństwie do tego transkrystaliczne przełomy przesycanych stopów nr 7, 9 i 16 odznaczały się stosunkowo niewielkim udziałem powierzchniowego odkształcenia plastycznego (rys. 96).

Zmiany struktury i umocnienia w mikroobszarach wywołane starzeniem wpłynęły na wystąpienie przełomów mieszanych z udziałem pęknięć transkrystalicznych oraz międzykrystalicznych z pęknięciem po granicach ziarn i faz. Ilustruje to przykładowo rys. 97, odnoszący się do stopu nr 8.

W poszczególnych stopach występuje jednak znaczne zróżnicowanie cech morfologicznych przełomu transkrystalicznego. W stopach nr 8 i 11 przełom transkrystaliczny wykazuje wyraźne cechy pękania ciągliwego (rys. 98), podczas gdy w stopach nr 7 i 9 udział odkształcania plastycznego na przełomie wyraźnie spada (rys. 99). W stopie nr 16 obok pęknięć międzykrystalicznych ujawniono obszary przełomu transkrystalicznego z dużym udziałem pęknięć o charakterze łupliwym (rys. 100).

5.6. Pomiary twardości i mikrotwardości

Wyniki pomiarów twardości przy temperaturze otoczenia zestawiono w tablicy 6 oraz na rys. 101.

Tablica 6

	Stan stopu										
Nr stopu	lany	przesacany z 1220 ⁰ C/40h	przesycany z 1220 ⁰ C/40h + starzenie w 850 ⁰ C/16h	przesycany z 1220 [°] C/40h + starzenie w 950 [°] C/16h	przesycany w 1220 ⁰ C/40h + starzenie w 1050 ⁰ C/16h						
7	381,6	364	413,5	408,2	368,5						
8	402,5	379,6	430,7	394,3	379,1						
9	386	383	427,6	394,1	389,8						
11	385,5	338	401,8	386,6	361,7						
12	401,5	372	449	405	409,3						

Wyniki pomiarów twardości HV w temperaturze otoczenia w zależności od obróbki cieplnej stopu; w zestawieniu ujęto wartości HV jako średnie z 10 pomiarów W stanie lanym najniższą twardość ok. 382 HV wykazał stop nr 7. Twardość stopów nr 9 i 11 była tylko nieznacznie wyższa i wynosiła ok. 386 HV. Natomiast w stopach nr 8 i 16 uzyskano najwyższe wartości twardości – ok. 402 HV.

Przesycanie wpłynęło na wyraźny spadek utwardzenia poszczególnych stopów, zmieniającego się w szerokich granicach – ok. 338 HV (stop nr 11) do ok. 380 HV (stopy nr 8 i 9).

Pod wpływem starzenia przy temperaturze 850°C twardość wszystkich badanych stopów przekroczyła 400 HV, osiągając w stopach nr 8 i 16 najwyższe wartości – ok. 430 i 450 HV odpowiednio. Ze wzrostem temperatury starzenia, badane stopy wykazały zróżnicowaną podatność na spadek twardości. W szczególności stopy nr 9 i 16 po starzeniu przy temperaturze 1050°C wykazały twardość równą względnie nawet wyższą od uzyskanej po starzeniu przy temperaturze 950°C.

Na podstawie dokonanych pomiarów można stwierdzić, że w całym rozpatrywanym zakresie temperatur starzenia najniższą twardość wykazał stop nr 11. Kolejno w stopach 7, 9, 8 i 16 uzyskiwano po starzeniu coraz to wyższę twardość.

Wyniki pomiarów mikrotwardości osnowy 🛪 w obszarach nie zawierających węglików oraz masywnych wydzieleń fazy 📲 – zestawiono w tablicy 7 oraz na rys. 102.

Tablica 7

		Nr próbki	Zakres zmienności HV osnowy	
Po przesycaniu z 1220 ⁰ C/40h		7 9 16 8 11	528-540 500-540 480-495 495-515 460-480	
	850 ⁰ C	7 9 16 8 11	430-440 440-480 440-480 440-495 400-430	
Po przesycaniu z 1220 ⁰ C/40h i starzeniu	950 ⁰ C	7 9 16 8 11	500-540 460-500 430-440 480-500 400-415	
and the strength of a	1050 ⁰ C	7 9 16 8 11	500-515 440-500 415-495 430-450 415-440	

Wyniki pomiarów mikrotwardości (HV) osnowy w zależności od obróbki cieplnej stopów Po przesyceniu mikrotwardość osnowy $\frac{1}{2}$ dla stopu nr 11 wynosiła od 460 do 480 HV₂₀, dla stopów nr 8 i 16 – od 495 do 520 HV₂₀, zaś dla stopów nr 7 i 9 – od 500 do 540 HV₂₀.

Pod wpływem starzenia wzajemne relacje mikrotwardości osnowy 🛪 poszczególnych stopów uległy istotnym zmianom. W całym jednak zakresie temperatur starzenia najniższą mikrotwardość (400-440 HV₂₀) stwierdzono dla osnowy stopu nr 11. Również stop nr 16 wykazujący po starzeniu najwyższą twardość odznaczał się stosunkowo niskimi wartościami mikrotwardości osnowy – od 415 do 495 HV₂₀ i dużym ich rozrzutem.

Największe utwardzenie osnowy 🕆 wystąpiło w stopach nr 7, 8 i 9 po starzeniu przy temperaturze 950⁰C. Odpowiednie wartości mikrotwardości osnowy dla poszczególnych stopów wynosiły (rys. 102):

stop nr 7 - od 500 do 540 HV_{20} , stop nr 8 - od 480 do 500 HV_{20} , stop nr 9 - od 460 do 500 HV_{20} .

Z zestawionych danych wynika, że w badanych stopach przebieg zmian mikrotwardości osnowy 🕆 może znacznie odbiegać od średniej twardości stopu w danych, identycznych warunkach obróbki cieplnej. Nie istnieje również prosta zależność twardości i mikrotwardości osnowy 🕆 od zawartości dodatków stopowych. Pozwala to na stwierdzenie, że proces umocnienia badanych stopów zależy w dużym stopniu od morfologii składników strukturalnych i rozdziału dodatków stopowych pomiędzy fazy stopu.

5.7. Pomiary tłumienia drgań i ocena własności sprężystych w podwyższonych temperaturach

Jak wspomniano juž w rozdziale 4.3, przyczyną tłumienia drgań mechanicznych w ciałach stałych jest zjawisko tarcia wewnętrznego, polegające na zmianie energii drgań sprężystych na wewnętrzne procesy niesprężyste, a w tym głównie na przemieszczanie się defektów sieciowych na procesy dyfuzyjne oraz ruchy domen magnetycznych. Z dotychczasowych badań [61] wynika, że wartość tarcia wewnętrznego w wysokich temperaturach może stanowić wskaźnik żarowytrzymałości materiału. Im mniejsze jest tarcie wewnętrzne, tj. im niższa jest wartość dekrementu tłumienia drgań, tym materiał jest bardziej żarowytrzymały. Współzależność tę wykorzystano w prowadzonych badaniach nad porównawczą oceną umocnienia badanych stopów w podwyższonych temperaturach w zależności od obróbki cieplnej.

Na rys. 103:107 przedstawiono dla badanych stopów zależność dekrementu tłumienia od temperatury w zakresie od 20 do 1000⁰C. Przebieg i wzajemne relacje poszczególnych krzywych dają podstawę do następujących stwierdzeń:

 z wyjątkiem stopu nr 9 (rys. 105), w pozostałych 4 stopach najniższe wartości dekrementu tłumienia uzyskuje się po starzeniu w temperaturze 950°C,

- w przypadku stopu nr 16 wysokotemperaturowe starzenie w 950° i 1050°C wpływa najintensywniej na obniżenie dekrementu tłumienia w odniesieniu do surowego stanu lanego (rys. 107),
- poszczególne stopy wykazują wyraźne zróżnicowanie temperatury początku intensywnego wzrostu dekrementu tłumienia, tj. temperatury, której odpowiada punkt przecięcia prostych aproksymacyjnych na rys.103.107; temperatury te wynoszą odpowiednio: stop nr 7 ok. 750°C; stop nr 8 ok 670°C; stop nr 9 ok. 700°C; stop nr 11 ok. 680°C i stop nr 16 ok. 800°C.

W celu dokonania analiży porównawczej badanych stopów, uzyskane dane pomiarowe zestawiono na rys. 108;111 wg wariantów technologicznych. Z zestawienia przebiegu krzywych wynika, że:

- w stanie lanym stop nr 16 wykazuje wyraźnie wyższą wartość dekrementu tłumienia w porównaniu do pozostałych stopów (rys. 108),
- po starzeniu przy temperaturze 850°C najniższą wartość dekrementu tłumienia wykazały stopy nr 7 i 9 (rys. 109), przy temperaturze 950°C, stopy nr 7, 8 i 16 (rys. 110), a przy temperaturze 1050°C - stopy nr 9 i 16 (rys. 111); występujące po starzeniu przy 850°C względnie niskie wartości dekrementu tłumienia dla stopu nr 9 i stosunkowo wysokie dla stopu nr 8 - stanowią pewne odstępstwo od powtarzającej się prawidłowości.

Na podstawie pomiaru częstotliwości rezonansowych drgań giętnych i wprowadzenia odpowiednich danych do wzoru (18) obliczono wartości modułu Younga w zakresie temperatur 20-1000°C dla poszczególnych stopów i wariantów technologicznych. Uzyskane wyniki ujęto graficznie na rys.112‡115. I tak można zauważyć, że w stanie lanym najwyższe wartości modułu Estwierdzono w stopie 11 (rys. 112), ze wzrostem temperatury od 20 do 1000°C wartość E maleje stopniowo od ok. 2,3 . 10^5 do ok. 1,6 . 10^5 N/mm². Najniższe wartości E uzyskano w stopie nr 8, przy czym wartości te są dla odpowiednich temperatur niższe średnio o 0,25 . 10^5 N/mm² w porównaniu do stopu nr 11. W całym zakresie stosowanych temperatur starzenia i pomiaru najwyższe wartości modułu E uzyskano dla stopu nr 7, zaś wartości E najniższe - dla stopu nr 8. W pozostałych stopach moduł E przyjmował wartości pośrednie (rys. 113±115). Jak wynika z rys. 115, powyżej ok. 800°C stop nr 7 wykazuje większą intensywność spadku wartości modułu E aniżeli pozostałe stopy. 6. ANALIZA WYNIKÓW

6.1. Uwagi wstępne

Przeprowadzone badania wykazały, że silnie węglikotwórcze pierwiastki, w tym głównie W, Mo, Ta, Ti, Nb i Zr, wywierają intensywny wpływ na strukture odlewniczych stopów żarowytrzymałych na osnowie niklu, mechanizm ich dekohezji oraz pozostające w ścisłej korelacji z żarowytrzymałością - tłumienie drgań i własności sprężyste. Stwierdzono, że wymienione dodatki wpływają na strukturę zarówno poprzez zmianę morfologii i składu chemicznego fazy węglikowej, jak i towarzyszące temu zmiany w strukturze i składzie chemicznym faz 🛪 i 🛪'. Porównanie uzyskanych w niniejszej pracy wyników z danymi piśmiennictwa oraz z wcześniejszymi badaniami własnymi[73] wskazuje, że wpływ pierwiastków węglikotwórczych na strukturę i własności wieloskładnikowych nadstopów na osnowie niklu można znacznie zintensyfikować przez odpowiedni dobór parametrów procesów modyfikowania i obróbki cieplnej. Potwierdza to zasadniczą tezę wykonanej pracy oraz weryfikuje doświadczalnie wysuwane przez niektórych badaczy sugestie w odniesieniu do korzystnego oddziaływania mikrododatków magnezu, boru i cyrkonu na równomierność rozmieszczenia wydzieleń weglików w całej osnowie nadstopu niklu.

Zgodnie z przyjętym tematem i tezą pracy, w prowadzonych badaniach skoncentrowano się na określeniu czynników determinujących równomierność rozmieszczenia faz i dodatków stopowych w strukturze wieloskładnikowych stopów niklu, które zawierają silnie węglikotwórcze pierwiastki. Uzyskane dane wskazują, że szczególnie intensywny wpływ na niejednorodność strukturalną badanych stopów, zarówno w stanie lanym jak i po obróbce cieplnej, wywiera sumaryczna zawartość Mo i W. Obecność tych pierwiastków w roztworze stałym γ zmniejsza rozpuszczalność w nim pozostałych dodatków węglikotwórczych, szczególnie tytanu i niobu, w wyniku czego składniki te gromadzą się głównie w wydzieleniach fazy γ' oraz węglikach, odznaczających się dużą niejednorodnością wielkości, kształtu i rozmieszczenia (rys. 33--48 i 57-80). Natomiast oddziaływanie molibdenu i wolframu posiada mniejszy wpływ na niejednorodność strukturalną badanych stopów, poprzez tworzenie węglików i faz międzymetalicznych tych pierwiastków.

Szczegółowa analiza wyników badań przeprowadzona w oparciu o przesłanki teoretyczne i dane z wcześniejszych prac pozwala na sprecyzowanie w uogólnionym ujęciu wpływu pierwiastków węglikotwórczych oraz zabiegów modyfikowania i obróbki cieplnej na morfologię struktur, rozdział pierwiastków pomiędzy fazy oraz niektóre cechy mechanizmu dekohezji i ur badanej grupy odlewniczych stopów żarowytrzymałych na osnowie ni

6.2. <u>Morfologia faz</u>

Odlewnicze niemodyfikowane stopy żarowytrzymałe na osnowie n wyższoną zawartością pierwiastków węglikotwórczych wykazuję sł Joc do tworzenia gruboziarnistych struktur pierwotnych z wydzieleniami dużych skupisk fazy §', względnie ciągłej siatki węglików po granicach ziarn [58, 59, 73].

W wyniku modyfikowania badanych stopów dodatkiem 0,07‡0,1% Mg, względnie – jakkolwiek ze słabszymi efektami – dodatkiem wapnia w ilości 0,35%, uzyskuje się wielokrotne zmniejszenie wielkości ziarna pierwotnego i zanik struktury kolumnowej, z czym wiąże się ogólne ujednorodnienie makrostruktury na przekroju wlewka (rys. 15-48). Towarzyszy temu przejście pierwotnej struktury dendrytycznej w globulityczną i wzrost równomierności rozmieszczenia faz wtórnych – fazy w i węglików w osnowie fazy w, w tym szczególnie zmniejszenie ilości obu tych wydzieleń po granicach ziarn (rys. 25-32). Potwierdza to tym samym dane z piśmiennictwa, z których wynika, że mikrododatki B, Zr i Mg zwiększają równomierność rozmieszczenia węglików w strukturze [6].

Mikrostruktura badanych stopów, zarówno w stanie lanym jak i po obróbce cieplnej, wykazuje ścisłą zależność od sumarycznej zawartości silnie węglikotwórczych pierwiastków: Mo, W, Ti, Ta i Nb. Szczególnie intensywny wpływ wywiera na makro- i mikrostrukturę obecność w stopie Mo i W. Jak zostanie podane w dalszych rozważaniach, oddziaływanie Cr i Zr różni się od oddziaływania wymienionych uprzednio pierwiastków węglikotwórczych.

Ujawnione po odlaniu mikrostruktury stopów można podzielić na 3 podstawowe odmiany, co ilustrują rys. 116-119. Tak więc, mikrostruktura nie zawierających Mo i W stopów nr 8 i 11, o stosunkowo niedużej zawartości pozostałych silnie węglikotwórczych pierwiastków (stop 8: Ti+Ta \otimes 6% oraz stop 11: Ti+Ta \otimes 4,5%) może być ujęta schematycznie tak, jak przedstawiono to na rys. 116. Jej cechą charakterystyczną jest duża równomierność rozmieszczenia fazy π' i węglików MC, zawierających wewnątrz "zarodki krystalizacji". Miejscami występują ułożone w łańcuszki po granicach ziarn wydzielenia węglików MC i fazy π' . Stosunkowo słabo zaznaczone i nieliczne są obszary eutektyki $\pi = \pi'$

Stopy nr 7 i 9 zawierające Mo i W, w których sumaryczne zawartości pierwiastków węglikotwórczych wynosiły dla stopu nr 7: Mo + W + Ti + Ta § 9% oraz dla stopu nr 9: Mo + W + Ti + Ta + Nb § 10,4% i posiadały po odlaniu mikrostrukturę przedstawioną schematycznie na rys. 117. Jej charakterystyczną cechą jest znaczna dyspersja fazy 7' i węglików w osnowie fazy 7 i równoczesne występowanie charakterystycznych obszarów eutektyki 7 + 7', w których wielkość wydzieleń 🚀 zwiększa się koncentrycznie w kierunku od wnętrza do obrzeża.

Stop nr 16 o sumarycznej zawartości Mo + W + Ti + Ta = 15,5% posiadał po odlaniu największą niejednorodność i zróżnicowanie cech morfologicznych mikrostruktury. Dominowały w niej skupiska eutektyki + * z kolumnowymi wydzieleniami fazy * na obrzeżu, tworzące charakterystyczne "półksiężyce". Przedstawia to schematycznie rys. 118. W mikrostrukturze tego stopu wystąpiły również stosunkowo liczne wydzielenia faz międzymetalicznych, głównie na obrzeżu eutektycznych obszarów * + *'.

Uwarunkowane składem chemicznym zróżnicowanie mikrostruktur badanych stopów po odlaniu wpływa na jednorodność rozmieszczenia faz po następnym przesycaniu i starzeniu (rys. 38-46). W każdym jednak z badanych stopów po starzeniu w 950⁰C, a szczególnie w 1050⁰C, wystąpiło charakterystyczne dla stopów typu Nimonic zjawisko strukturalne, polegające na utworzeniu wzdłuż granic ziarn jasnych obszarów przygranicznych pozbawionych dużych wydzieleń $\chi'(rys. 47 i 48)$. Wyniki badań [4, 6] prowadzonych na klasycznych stopach typu Nimonic o stosunkowo niewielkiej zawartości pierwiastków węglikotwórczych wykazały, że efekt ten polega na wydzieleniu się w procesie starzenia węglików chromu typu M₂₃C₆ po granicach ziarn. W wyniku tego przygraniczne strefy obszaru 🖇 ubożeją w Cr, przez co zwiększa się w tych obszarach ilość Al i Ti zawartych w fazie 🏌 . Z uzyskanych w niniejszej pracy danych wynika jednak, że w przypadku badanych stopów odlewniczych Ni efekt zubożenia stref przygranicznych w fazę 🎷 poprzedzany jest raczej wydzieleniem węglików Ti po granicach ziarn (rys. 81a-81c). Nie można również wykluczyć wydzielania się węglików chromu, których ciągłą siat~ kę po granicach ziarn ujawniono w niektórych przypadkach (rys. 86a+86c). Obserwacje te pokrywają się częściowo z wynikami wcześniejszych prac sugerujących, że jasna faza po granicach ziarn może stanowić nagromadzenie cząstek fazy 🍸 ściśle związanych z węglikami i że nadmierne lub całkowite rozpuszczanie fazy 🐒 podczas obróbki cieplnej powoduje następnie pojawienie się tej fazy i kruchość stopów.

Modelową mikrostrukturę badanych stopów uzyskiwaną po wysokotemperaturowym starzeniu, opracowaną na podstawie porównawczej analizy wyników badań metalograficznych i mikroanalitycznych przedstawia rys. 119.

Badania na cienkich foliach ujawniły, że w stanie przesyconym badane stopy wykazują duże zróżnicowanie stopnia koherencji fazy f'z osnową f, jak również zróżnicowanie stopnia i charakteru zdefektowania roztworu stałego. Z zestawienia wyników obserwacji mikroskopowych nasuwa się wniosek, że ze wzrostem w stopie zawartości pierwiastków silnie węglikotwórczych ulega opóźnieniu w warunkach przesycania proces wydzielania fazy f' i zwiększa się stopień zdefektowania roztworu stałego fw wyniku wystąpienia pętli dyslokacyjnych i błędów ułożenia (rys. 49;56). Zagadnienie to wymaga jednak dalszych szczegółowych badań.

Ocena wielkości wydzieleń fazy 🎢 i analiza niejednorodności ich rozkładu wskazuje na znaczne zróżnicowanie poszczególnych stopów w danych warunkach obróbki cieplnej (rys. 57-72 i tablica 5).Po starzeniu w 1050⁰C największy wzrost fazy * wystąpił w stopie nr 11, odznaczającym się najmniejszę sumarycznę zawartościę pierwiastków stopowych zarówno dodatków węglikotwórczych, jak i Al i Co. Stopy 7, 9 i 16 wykazały po starzeniu w 950⁰C zbliżonę wielkość wydzieleń * oraz zbliżony rozrzut wielkości wyrażony wartościę współczynnika zmienności długości cięciw (tablica 5).Z wszystkich badanych materiałów stop nr 8 odznacza się najmniejszę wielkością wydzieleń fazy * w całym zakresie temperatur starzenia. Można to tłumaczyć wysokę zawartością Co w omawianym stopie (20%) i oddziaływaniem tego pierwiastka na hamowanie dyfuzji atomów Al i Ti w roztworze * .

Identyfikacja węglików prowadzona metodami dyfrakcji elektronowej, uzupełniona metodami mikroanalitycznymi wykazała, że w całym zakresie rozpatrywanych wariantów technologicznych dominującą fazą węglikową w omawianych stopach są węgliki MC. Węgliki te powstające w procesie krystalizacji podlegają jedynie częściowemu rozpuszczaniu w procesach obróbki cieplnej. Ich szczególną cechą jest występowanie we wnętrzu charakterystycznych mikrowtrąceń (np. rys. 38, 44, 46), odgrywających przypuszczalnie rolę zarodków krystalizacji. Większość węglików MC cechuje niejednorodność, tj. warstwowość budowy (rys. 50) oraz znaczne zdefektowanie wewnętrzne (rys. 52).

W stopach niemodyfikowanych o składzie" chemicznym zbliżonym do stopów rozpatrywanych w pracy ujawnia się liczne wydzielenia węglika $M_{23}C_6$ i M_6C oraz przemiany węglika MC w węglik $M_{23}C_6$ [73]. W prowadzonych badaniach stwierdzono również sporadycznie wydzielenia $M_{23}C_6$, lecz były one nie-liczne i występowały głównie w stopach z zawartością Mo i W (rys. 75;80 oraz 86c). Prowadzi to do wniosku, ża zabieg modyfikowania intensyfikuje wydzielanie węglików MC w procesie krystalizacji stopu, a w konsekwencji związanie węgla w stabilne węgliki MC przeciwdziałe wydzielaniu w procesach obróbki cieplnej węglików $M_{23}C_6$ względnie M_6C .

6.3. Rozdział pierwiastków stopowych pomiędzy fazy

Przeprowadzone badania mikroanalityczne ujawniły w badanych stopach powtarzające się prawidłowości rozkładu pierwiastków stopowych oraz jego zmiany uwarunkowane różnicami składu chemicznego i warunków obróbki cieplnej.

Z pierwiastków wchodzących w skład roztworu stałego 🋪 – Ni, Co i Cr we wszystkich badanych stopach niezależnie od obróbki cieplnej nie występują w węglikach MC (rys. 81e, f, 83c, 84g, 84h). Z kolei zawartość Al, W i Fe w węglikach odpowiada na ogół średniej zawartości tych pierwiastków w całej masie stopu (np. 81d, 84d, 84f, 84k, 88e). Występowanie Al w składzie węglików jest cechą charakterystyczną składu chemicznego faz węglikowych badanych stopów niklu. Ogólnie można stwierdzić, że w skład roztworu stałego % wchodzą wszystkie składniki stopowe niezależnie od preferencji występowania w innych fazach.

Jak wspomniano już w rozdziale 5.4, rozdzielczość zastosowanej metody mikroanalizy rentgenowskiej jest zbyt mała, by ujawnić względne różnice składu chemicznego osnowy γ i dyspersyjnych wydzieleń fazy γ' . Stęd też dokonanie jakościowej mikroanalizy wydzieleń γ' było możliwe jedynie w przypadku dużych pojedynczych ziarn oraz ich skupisk w obszarach eutektyki $\gamma + \gamma'$ (rys. 87a, 88a). W obszarach dużych wydzieleń fazy γ' obserwuje się wyraźny wzrost zawartości Ti (rys. 84d, 87c, 88c) oraz częściowo Al (rys. 84d, 88d). Oznacza to, że chodzi w tym przypadku o fazę Ni₃(Al, Ti), w której względna zawartość Ti (w odniesieniu do osnowy γ) jest wyższa aniżeli Al. Natomiast zawartość Ni w fazie γ nie odbiega zbytnio od średniej zawartości tego pierwiastka w całej masie stopu (rys. 84g). Cr, Mo, W, Co i Fe wykazują na ogół wyraźnie zmniejszoną koncentracją w fazie γ' w porównaniu do osnowy γ (rys. 84f, 84h, i, j, 87d, e, f, 88e, f).

W składzie węglików MC występuje przede wszystkim Ta (rys. 81b, 84b, 85b, 86b, 87b, 88b) oraz Ti (rys. 81c, 84d, 88c) i – zależnie od składu chemicznego – Nb (rys. 84c), Mo (rys. 85c) i W (rys. 87d). Należy jednak podkreślić, że w porównaniu do molibdenu, wykazującego tendencję do migracji z fazy T' i koncentracji w węglikach, wolfram odznacza się nieporównywalnie większą równomiernościę rozkładu w całej masie stopu.

Badane stopy zawierały dodatek Zr w ilości od 0,01-0,55%. Pierwiastek ten wchodzi częściowo w skład węglików MC, lecz w większym stopniu tworzy związki z siarką, rozmieszczone po granicach ziarn (rys. 82a, b, c).W wielu przypadkach ujawniono wydzielenia związków cyrkonu, będących konglomeratami faz węglikowych i siarczkowych.

Pod wpływem wysokotemperaturowego starzenia wystąpiły w strukturze niekorzystne wydzielenia węglików Ti po granicach ziarn (rys. 83a, b). Również w stopach zawierających Mo i W stwierdzono w nielicznych przypadkach po granicach ziarn niekorzystną ciągłą siatkę wydzieleń zawierających w swym składzie Cr (rys. 86a, b, c) oraz ślady innych pierwiastków węglikotwórczych. Chodzi w tym przypadku przypuszczalnie o węglik M₂₃C₆ o złożonym składzie chemicznym.

W prowadzonych badaniach uzyskano dane potwierdzające przypuszczenia, że wydzielenia węglika MC w badanych stopach stanowią konglomerat cząstek o zróżnicowanym składzie chemicznym, na co wskazuje selektywność absorbcji i promieniowania przy tworzeniu obrazu mikroskopowego (rys. 85a). Spostrzeżenie to jest zgodne z efektami ujawnionymi na mikroskopie elektronowym, gdzie zaobserwowano niejednorodną budowę wewnętrzną ziarn węglika MC (rys. 50 i 52).

Zastosowana metoda mikroanalizy nie pozwoliła na zidentyfikowanie mikrowtrąceń umiejscowionych we wnętrzu węglików MC (rys. 35, 38, 44). Stwierdzono jedynie, że we wtrąceniach tych dominują pierwiastki o bardzo małej liczbie atomowej. Nasuwa się zatem przypuszczenie, że chodzi o związki typu tlenków, borków i azotków.

6.4. Oddziaływanie struktury na mechanizm dekohezji i umocnienia

Ujawnione w badaniach strukturalnych różnice morfologii i rozmieszczenia faz w poszczególnych stopach wywierają istotny wpływ na przebieg pękania w temperaturze otoczenia.

Ze wzrostem udziału w strukturze po odlaniu skupisk masywnych, kolumnowych wydzieleń fazy & i faz międzymetalicznych (rys. 36 i 37) zmniejsza się udział powierzchniowy odkształcenia plastycznego na przełomach transkrystalicznych oraz pojawiają się liczne szczeliny dekohezyjne (rys. 93 i 94). Jednorodnej strukturze występującej po przesycaniu w stopach nr 8 i 11 (rys. 38) odpowiadają przełomy z dużym udziałem pęknięć ciągliwych (rys. 95). W przeciwieństwie do tego, w stopach nr 7, 9 i 16 o strukturze niejednorodnej uzyskuje się po przesyceniu przełomy o stosunkowo niewielkim udziałe odkształcenia plastycznego (rys. 96).

Charakterystyczną cechą przełomów badanych stopów w stanie starzonym jest wystąpienie pęknięć międzyziarnistych (rys. 37). Wiąże się to najprawdopodobniej z wydzieleniem węglików po granicach ziarn i pojawieniem się stref przygranicznych roztworu 🎓 pozbawionych wydzieleń 🎓 (rys. 47 i 48).

Zaobserwowany w badaniach na mikroskopie elektronowym prowadzonych techniką cienkich folii wzrost stopnia koherencji wydzieleń i osnowy ¥ w miarę zwiększania w stopach zawartości pierwiastków węglikotwórczych (rys. 49, 51, 53 i 56) wpływa na charakter przełomów transkrystalicznych po starzeniu. W porównaniu do stopów nr 8 i 11 (rys. 98), w stopach 7, 9 i 16 udział powierzchniowego odkształcenia plastycznego na przełomach jest stosunkowo nieznaczny (rys. 99 i 100). W szczególności, w starzonym stopie nr 16 występiło charakterystyczne zjawisko przenikania się pęknięć ciągliwych i łupliwych (rys. 100). Oznacza to, że rozwój pękania polega na równoczesnym zarodkowaniu pęknięć ciągliwych, przypuszczalnie w osnowie % oraz pęknięć łupliwych - w fazie . Przyjmując wg Cottrella mechanizm zarodkowania mikroszczelin na przecięciu płaszczyzn poślizgu, zjawisko to można tłumaczyć zróżnicowaniem relacji wartości krytycznych naprężeń poślizgu i dekohezji w płaszczyznach {100}

Porównanie wyników pomiarów twardości i mikrotwardości oraz tłumienia drgań i modułu sprężystości E pozwala na ocenę badanych stopów pod względem ich podatności na umocnienie w temperaturze otoczenia i temperaturach podwyższonych.

Najwyższą twardość w temperaturze otoczenia uzyskuje się po starzeniu w 850°C, szczególnie w odniesieniu do stopów nr 8, 9 i 16.Wysoką twardość stopów nr 9 i 16 tłumaczy ich skład chemiczny i struktura, bogata w twarde wydzielenia wtórne. Natomiast znaczne utwardzenie stopu nr 8, wyższe od stopu nr 7 bogatszego w składniki stopowe, można wyjaśnić znaczną dyspersją wydzieleń fazy ¶' (tablica 5) i wysoką zawartością kobaltu. Zarówno po przesycaniu, jak i po starzeniu najwyższą mikrotwardość osnowy § + + ¶' uzyskano w stopach nr 7 i 9. Oznacza to, że stopy te cechuje największa podatność na zmianę własności mechanicznych pod wpływem zabiegów cieplnych. W przeciwieństwie do tego stop nr 16, wykazujący największą twardość, odznacza się najniższą mikrotwardością osnowy $\gamma + \overline{\gamma}$ 'i niewrażliwością na zmiany tej mikrotwardości pod wpływem obróbki cieplnej. Oznacza to, że umocnienie stopu nr 16 jest w dużej mierze warunkowane obecnością w strukturze wydzieleń twardych faz.

Z wynikami pomiarów twardości i mikrotwardości w pełni korelują wyniki pomiarów tłumienia drgań i własności sprężystych w podwyższonych temperaturach. Stop nr 11 o najniższej zawartości pierwiastków węglikotwórczych odznacza się najniższymi charakterystykami umocnienia zarówno w temperaturach otoczenia, jak i w temperaturach podwyższonych. Pozostaje to w zgodności z pomiarami wielkości fazy 🌮 . Należy jednak podkreślić, że stop ten wykazuje największą równomierność rozmieszczenia faz i pierwiastków stopowych. Dzięki temu własności mechaniczne i fizyczne charakteryzu~ jące jego umocnienie, jakkolwiek niższe, nie odbiegają znacznie od odpowiednich wartości dla pozostałych stopów, o większej niejednorodności strukturalnej. W szczególności stop nr 16 o identycznej ze stopem nr 11 zawartości C, Al, Cr, Co i Ta, posiadający jednak wyższą o 11% zawartość Ti, W i Mo (tablica 4), w wielu przypadkach nie odbiega zbytnio własnościami od stopu nr 16. Wyraźne różnice zaznaczają się jedynie w położeniu temperatury początku intensyfikacji procesów aktywowanych cieplnie (rys. 103:107). Wskazuje to na korzystny wpływ procesów modyfikowania i obróbki cieplnej na rozmieszczenie faz oraz na ogólną jednorodność struktury, co może w znacznym stopniu zrekompensować oddziaływanie składu chemicznego.

Wychodząc z założenia, że wzrost dekrementu tłumienia drgań z temperaturą jest przede wszystkim efektem intensyfikacji procesów dyfuzyjnych, można stwierdzić, że w badanych stopach intensyfikacja procesów aktywowanych cieplnie następuje – zależnie od składu chemicznego stopu – w zakresie temperatur od 670°C (stop nr 8) do 800°C (stop nr 16), co wynika z rys. 103±107. Są to wartości równe, względnie wyższe od spotykanych w literaturze dla stopów o podobnym składzie chemicznym, przerabianych plastycznie [76].

Zakładając, że temperatura początku intensyfikacji procesów aktywowanych cieplnie wynosi ok. 0.6 T_{top}, zaś temperaturę pracy stopów typu Nimonic określa się na ok. 0,8 T_{top}, można przyjąć, że górna temperatura pracy badanych stopów będzie się mieścić w zakresie od ok. 850 do 1000⁰C.

Zastosowanie metod matematycznych pozwoliło aproksymować wyznaczone eksperymentalnie krzywe zmiany dekrementu tłumienia z temperaturą do dwóch przecinających się prostych, których równanie podano na rys.103:107. Można przyjąć, że punkty przecięcia tych prostych wyznaczają temperaturę początku intensyfikacji procesów aktywowanych cieplnie. Natomiast przebieg zmian modułu sprężystości E w funkcji temperatury, który jest prawie identyczny dla wszystkich stopów, można ująć wielomianem 4 stopnia w postaci: Współczynniki A_o, A₁, A₂, A₃ i A₄ tego wielomianu obliczono przy pomocy minikomputera firmy Hewlett-Packard i ujęto w postaci odpowiedniego zapisu.

- is in evidence a brughe givernantile anglinistication a facin g' relation are resentioning Tr. & sainje schrief, all Tephont Energianija evidialed from \$² = primate startence toings of exception pressures.
- to a for events all beginging a subliced, a st. to, to, at the st. to, a for a state of a state of
- b) Hillsbir e totered streads synapping intensity to signally a fact y do applitude multiple toteredescore all elements also will's merits atops are planting and by a large prioridirerreases with in weglinds part meaning well'synap modelly wellings.
- (The second second second second second second second second to the problem of the second second by strained a most interval of a problem is the second second second second second backs at any links means.

7. WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań wynikają następujące wnioski:

- Modyfikowanie żarowytrzymałych stopów na osnowie niklu z wysoką zawartością pierwiastków węglikotwórczych mikrododatkiem 0,07;0,1% Mg zapewnia znaczne rozdrobnienie ziarn pierwotnych, zanik struktury kolumnowej, przejście struktury dendrytycznej w globulityczną oraz zwiększenie równomierności rozkładu w osnowie wydzieleń fazy i węglików.
- 2. Ze wzrostem sumarycznej zawartości pierwiastków silnie węglikotwórczych, w tym głównie W i Mo, zwiększa się znacznie nierównomierność rozmieszczenia faz w strukturze odlewniczych stopów typu Nimonic. Efekt ten utrzymuje się również po obróbce cieplnej. Chrom jako pierwiastek węglikotwórczy nie wywiera wyraźnego wpływu na niejednorodność strukturalną omawianych stopów.
- 3. W modyfikowanych magnezem żarowytrzymałych stopach niklu o sumarycznej zawartości silnie węglikotwórczych pierwiastków od 4,5 do 15,5% dominującą fazą węglikową jest węglik MC o wysokiej stabilności, zawierejący głównie Ta i Ti oraz w zależności od składu chemicznego - Nb i domieszki Mo, W, Zr. Węglik MC powstaje w procesie krystalizacji i zarodkuje na wtrąceniach niezidentyfikowanych faz o bardzo dużej dyspersji.
- 4. Ze wzrostem w stopie pierwiastków węglikotwórczych w fazie zwiększa się koncentracja Ti, a maleje udział Al. Szybkość koagulacji wydzieleń fazy w procesie starzenia maleje ze wzrostem sumarycznej zawartości w stopie pierwiastków węglikotwórczych oraz kobaltu.
- 5. Osnowa y badanych stopów składa się głównie z Ni, Co, Cr, Al i W. Ni, Co i Cr prawie nie występują w węglikach. W obszarach fazy y stwierdza się wyraźnie zmniejszoną zawartość Cr, Co, Mo i W.
- 6. Molibden w badanych stopach wykazuje tendencję do migracji z fazy do węglików. Wolfram rozmieszcza się równomiernie w całej masie etopu w tym głównie w osnowie i jego przemieszczanie się do węglików jest znacznie wolniejsze aniżeli molibdenu.
- 7. Faza węglikowa wydzielana po granicach ziarn w procesie wysokotemperaturowego starzenia zawiera głównie Ti. W stopach o dużej zawartości Mo i W zachodzi w tych międzyziarnowych obszarach również wydzielanie się węglików chromu.

- 8. Optymalny zespół cech i własności w odniesieniu do równomierności rozmieszczenia faz ciągliwości w procesie pękania i umocnienia w podwyższonych temperaturach wykazują stopy nr 7 i 9, które zawierają od 9 do 10,4% pierwiastków silnie węglikotwórczych; stopy te wykazują równocześnie znaczną podatność na oddziaływanie zabiegów modyfikowania i obróbki cieplnej, jako czynników technologicznych zapewniających dodatkowy wzrost umocnienia.
- 9. W zależności od składu chemicznego poczętek procesów aktywowanych cieplnie określony metodą pomiaru dekrementu tłumienia drgań występuje w badanych stopach w zakresie od 670 do 800°C, co pozwala przewidywać górną temperaturę pracy tych stopów w zakresie od 850 do 1000°C.
- 10. Temperaturowa zależność dekrementu tłumienia może być aproksymowana do dwóch przecinających się prostych, natomiast przebieg zmian modułu sprężystości z temperaturę można opisać wielomianem czwartego stopnia, tj. zależnościę: E = $A_0 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^3 + A_4T^4$.
- 11. Wyniki badań strukturalnych i umocnienia uzyskane dla stopu nr 16 wskazują na możliwość znacznego podwyższenia stabilności strukturalnej i żarowytrzymałości stopów niklu o zawartości pierwiastków węglikotwórczych 15% i wyższej w temperaturach powyżej 1000⁰C, pod warunkiem doboru odpowiednich parametrów modyfikowania i obróbki cieplnej.
- 12. Uzyskane wyniki wskazują na celowość prowadzenia dalszych badań nad morfologią i składem chemicznym faz węglikowych, jako teoretycznymi podstawami kształtowania się własności żarowytrzymałych wieloskładnikowych stopów odlewniczych na osnowie niklu.

A STATE OF THE REPORT OF THE PARTY OF THE PA

LITERATURA

- BOKSZTAJN S.Z.: Strojenija i swojstwa mietaliczeskich spławow. Izd. "Mietałłurgija", Moskwa, 1971.
- [2] KOŁOBNIEW J.F.: Żaroprocznost litiejnych aluminiewych spławow. Izd. "Mietałłurgija", Moskwa, 1963.
- [3] MOWCZAN B.A.: Granicy kristalitow w litych mietałłach i spławach.Izd. "Technika", Kijew, 1970.
- [4] BETTERIDGE W., HELSOP J.: The Nimonic Alloys, Arnold. London, 1974.
- [5] NICKEL E.G., WEINMAN H.: DEW Technische Berichte, Tom 9, zeszyt 2, 1969.
- [6] DECKER R.F., SIMS Ch.T.: The Metallurgy of Nickel Base Alloys. W monografii pod redakcją Sims Ch.T.; Hagel W.C.: "The Superalloys" New York, London, Sydney, Toronto 1972.
- [7] DOUGLASS D.L.: Fundamentals of the reactions between metals and their environment at high temperatures, SAMPE 16th National Symposium, Anaheim, California, 1971.
- [8] HESLOP J.: Proc.-Journees Int. des Applications du Cobalt, Brussels, 1964.
- [9] DECKER R.F., FREEMAN J.W.: Trans. AIME, vol. 218, 277, 1960.
- [10] NATAPOW E.S., OL'SHANETSKII V.E., PONOMARENKO E.P.: Met. Sci. an Heat Treat, 1, 11, 1965.
- [11] RICHARDS E.G., TWIGG P.L.: Influence of Boron on a Ni Cr Austenitic Alloy, 11th Creep Colloquium, Saclay - France, 1967.
- [12] HULL F.C., STICKLER R.: Effects of N, B, Zr and V on the Microstructure, Tensile and Creep - Rupture Properties of a Cr - Ni - Mn - Mo Stainless Steel, Jt. Int. Conf. on Creep, Inst. of Mech. Eng., London, 1963.
- [13] GRUSSARD C., PLATEAU J., GENRY G.: The influence of Boron in Austenitic Alloys, in Jt Int. Conf. an Creep, Inst. of Mech. Eng., London, 1963.
- [14] TIEN J.K., GAMBLE R.P.: Met. Trans., vol. 2, 1663-67, 1971.
- [15] DECKER R.F.: Strengtheining Mechanisms in Nickel-base Superalloys, Climax Molybdemum Company Symposium, Zurich, (May 5-6) 1969.
- [16] STICKLER R.: Phase Stability in Superalloys, w monografii pod redakcją: Sahma P.R., Speidela M.O. - "High-Temperature Materials in Gas-Turbines", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - London - New York, 1974.
- [17] HAGEL W.C., BEATTIE H.J.: Iron and Steel Inst., Spec. Rep. 64,98-107.
- [18] LOOMIS W.: Influence of Mo on the γ' phase in Ni-base superalloys, Met. Trans, vol. 3, 1972.
- [19] HESLOP J.: Cobalt, 24, 128, 1964.
- [20] FELL E.A.: Metallurgia, 63, 157, 1961.
- [21] MITCHEL W.J.: Z. Metallkunde, vol. 55, 613, 1964.
- [22] DECKER R.F., FREEMAN J.W.: Trans AIME, vol. 218, 277, 1960.
- [23] ROWE J.P., FREEMAN J.W.: "Relation Between Microstructure and Creep Resistance in Nickel-base Alloys", in Proceedings - International Conference on Creep, Institute of Engineers, London, 1963.

- [24] SIMS Ch.T.: J. Met. (October 1966).
- [25] COLLINS H.E., QUIGG R.J.: Relative stability of carbides and intermetallic phases in Ni-base superalloys, Trans. ASM. 61, 1968.
- [26] SUSUKIDA H. i inni: Strength and microstructure of Ni base superalloys after long term heating, Kobe Technical Institute, Akashi -Japan, 1972.
- [27] BOESCH W.J., CANADA H.B.: J. Metals., April 1968.
- [28] WOODYATT L.R., SIMS Ch.T., BEATTIE H.J.: Trans. AIME, vol. 236, 519, 1966.
- [29] DAS D.K., RIDEOUT S.P., BECK P.A.: Trans. AIME, vol. 194, 1071,1951.
- [30] BOESCH W.J., SLANEY J.S.: Metal Prog., vol, 86, 109, 1964.
- [31] LANSKAJA K.A.: Żaroprocznyje stali, Izd. "Mietałłurgija", Moskwa 1969.
- [32] DORONIN I.W.: Wlijanije wieliczyny zierna na procznost i płasticznost spława XH67BMT. Mietałłowiedienije i tiermiczeskaja obrabotka mietałłow. Nr 1, 1975.
- [33] BAKANOWA T.P. i inni: Sostaw izbytocznych faz w litom żaroprocznom nikielnom spławie, Mietałłowiedienije i term. obrabotka mietałłow., Nr 4, 1975.
- [34] GRIGOROWICZ W.K.: Żaroprocznost i diagrammy sostojanija. Izd. "Mietałłurgija", Moskwa 1969.
- [35] DECKER R.F.: Nickel-based and Cobalt-based Superalloys: w monografii pod redakcją Sahm P.R. i Speidel M.O.: High - "Temperature Materials in Gas Turbines", Elsener Scientific Publishing Company, Amsterdam 1974.
- [36] SHARP W.H.: Sowriemiennoje sostojanie i perspektiwy razwitja kobaltowych i nikielienych spławow; w monografii: Żaroprocznyje matieriały Izd. "Mietałłurgia", Moskwa 1969.
- [37] BEESTON B.E.P., DILLAMORE I.L., SMALLMAN R.E.: Met. Sci. J., vol. 2, 12, 1960.
- [38] BEESTON B.E.P., FRANCE L.: J. Inst. Met., vol. 96, 105, 1968.
- [39] PELLOUX M.N., GRANT N.J.: Trans. AIME, vol. 218, 232, 1960.
- [40] TARR C., MARSHALL J.: "Phase Relationships in High Temperature Alloys" AIME Fall Meeting, Chicago, Illinois, (October 30-November 3, 1966).
- [41] MIHALISIN J., PASQUINE D.: "Phase Transformation in Nickel-base Alloys", International Symposium on Structural Stability in Superalloys, Seven Springs, Pennsylvania, 1968.
- [42] OROWAN E.: Symp. of Inter. Stresses in Metals and Alloys, Inst. of Metals, London, 1948.
- [43] ROWE J.P., FREEMAN J.W.: Joint Int. Conf., on Creep. Inst. of Mech. Eng., London Session, 65, 1963.
- [44] MITCHELL W.J.: Z. Metall. vol. 57, 1966.
- [45] FELL E.A., MITCHELL W.J., WAKEMAND D.W.: "Structural Processes in Creep". The Iron and Steel Inst. Spec. Rep. 70, 136, 1969.
- [46] BIEBER C.G.: "The Melting and Hot Rolling of Nickel and Nickel Alloys". Metals Handbook, ASM, Cleveland, 1948.
- [47] KOFFLER R.W., PENNINGTON W.J., RICHMOND F.M.: Universal Cyclops Steel Corporation, Res. and Dev. Dep. Rep. 48, 1956.
- [48] DECKER R.F., ROWE J.P., FREEMAN J.W.: NACA Tech. Note 4049 Washingten D.C. 1957.
- [49] VOLK K.E., FRANKLIN A.W.: Z. Metallkunde, vol. 51, 172, 1960.
- [50] RICHARDS E.G.: J. Inst. Met., vol. 96, 365, 1968.

- [51] CHODOROWSKI J. i inni: Analiza aktualnego stanu literatury, ustalenie programu badań, próby rozpoznawcze. Międzyresortowy problem badań podstawowych I-22 pt. "Materiały na urządzenia energetyczne i technologiczne pracujące w podwyższonych temperaturach". Sprawozdanie z pracy naukowo-badawczej. Politechnika Warszawska – Warszawa 1976 – nie publikowane.
- [52] COWAN T.W.: J. Metals, vol. 20, 1968, 22.
- [53] SIMS C.T.: A contemporary view of Ni-base superalloys, J. Metals vol. 18, 1966, 1119.
- [54] SABO G.P., STICKLER R.: Microstructure of Ni-base superalloys, Phys. Status Solidi, vol. 35, 1968, 11.
- [55] FRANK F.C., KASPER J.S.: Acta Cryst., vol. 11, 184, 1968.
- [56] FRANK F.G., KASPER J.S.: Acta Cryst., vol. 12, 483, 1969.
- [57] ROSS E.W.: "Recent Research on In-100", AIME Annual Meeting. Dallas (February 1963).
- [58] GIEREK J. i inni: Teoretyczne podstawy optymalizacji składu chemicznego i technologii stopów żarowytrzymałych na osnowie niklu i kobaltu. Międzyresortowy problem badań podstawowych I=22 pt. "Materiały na urzędzenia energetyczne i technologiczne pracujące w podwyższonych temperaturach". Sprawozd. z prac. nauk.-bad. nr 3101 i 3102. Pol. Sl. IIM - Katowice, 1976 - nie publikowane.
- [59] SMARZOCH K.: Wpływ modyfikacji na strukturę pierwotną wybranych stopów niklu. Pol. Sl. IIM, praca dyplomowa, Katowice 1976.
- [60] POSTNIKOW W.S.: Releksacjonnyje jawljenija w mietałłach i spławach. "Mietałłurgizdat", Moskwa 1960.
- [61] POSTNIKOW W.S.: Wnutrjennoje trjenije w mietałłach. Izd. "Mietałłurgija", Moskwa 1969.
- [62] PINES B.J., KAMAZIN A.A.: "Fizika Mietałłow i Mietałłowiedjenije",12, 1966.
- [63] POSTNIKOW W.S. i inni: Wnutrjennoje trjenije w mietalliczeskich matieriałach, Izd. "Nauka" Moskwa 1970.
- [64] KACZYŃSKI J., PROWANS S.: Postawy teoretyczne metaloznawstwa. Wyd. "Sleek" Katowice 1972.
- [65] KRIWOGLAZ M.A.: "Fizika mietałłow i mietałłowiedjenije". 5, 1960.
- [66] ROBINSON P., ROWLINGS R.: "Wnutrjennoje trjenije mietałłow, "Mietałłurgizdat", 1963.
- [67] MORON J.W.: Badania magnetyczne nad zjawiskami migracyjnymi w roztworach międzywęzłowych żelaza "Hutnik, 10, 1972.
- [68] ASHBY M.F., EBELING R.: On the Determination of the Number, Size,Spacing and Volume Fraction of Spherical Second-Phase Particles from Extraction Replicas. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, vol. 236, 1966.
- [69] HILLIARD J.E.: The Counting and Sizing of Particles in Transmission Microscopy. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, vol. 224, 1962.
- [70] RYS J.: Watep do metalografii ilościowej. Wyd. "Śląsk" 1970.
- [71] GIFKINS R.C.: Optical microscopy of metals. Sir Issac Pitman and Sone Ltd. London 1970.
- [72] RYŚ J., WIENCEK K.: Ilościowa ocena niejednorodności struktury stopów. Materiały Konferencji PAN, Krynica 1974.
- [73] GIEREK J. i inni: Niejednerodność rozmieszczenia faz w strukturze etopów edlewniczych na osnowie niklu. Materiały IX Konferencji Metaloznawczej PAN, Kraków 1977 (w druku).

- [74] BIEBER K.G., DECKER R.F.: Żaroprocznyje matieriały (tłum. z ang.) Izd. "Mietałłurgija", Moskwa 1969.
- [75] MACIEJNY A.: Kruchość metali, Wyd. "Śląsk" 1973.
- [76] PISARENKO G.S., JAKOWLEW A.P., MATWIEJEW W.W.: Własności tłumienia drgań materiałów konstrukcyjnych. (tłum. z rosyjskiego) WNT Warszawa 1976.

STRESZCZENIE

Przeprowadzono badania morfologii, rozmieszczenia i składu chemicznego faz serii odlewniczych stopów żarowytrzymałych typu Nimonic, zawierających do 15,5% silnie węglikotwórczych pierwiastków, tj. Mo, W, Nb, Ta, Ti i Zr. W oparciu o badania strukturalne i mikroanalityczne oraz pomiary tłumienia drgań i modułu sprężystości E, określono możliwości oddziaływania na makro- i mikrostrukturę badanych stopów i ich umocnienie w temperaturach otoczenia i podwyższonych poprzoz odpowiedni dobór ilości i rodzaju dodatków węglikotwórczych oraz parametrów ich modyfikowania i obróbki cieplnej.

Badania wykazały korzystny wpływ na makro- i mikrostrukturę modyfikującego mikrododatku 0,07-0,1% Mg. Stwierdzono, że wzrost zawartości w nadstopie pierwiastków silnie węglikotwórczych, w tym głównie Mo i W, zwiększa znacznie niejednorodność strukturalną. W modyfikowanych magnezem odlewniczych nadstopach niklu z zawartością do kilkunastu procent pierwiastków silnie węglikotwórczych, dominuje węglik MC o wysokiej stabilności, zewierający głównie Ta i Ti oraz w zależności od składu chemicznego – Nb oraz domieszki Mo, W i Zr. Węglik MC tworzy się w procesie krystalizacji, zarodkując na wtrąceniach niezidentyfikowanych faz o dużej dyspersji. Osnowa w badanych stopów składa się głównie z Ni, Co, Cr, Al i W. W obszarach fazy w złożonej z Ni, Al i Ti stwierdza się wyraźnie zmniejszoną zawartość Cr, Co, Mo i W. Faza węglikowa wydzielana po granicach ziarn w procesie wysokotemperaturowego starzenia zawiera głównie Ti. W stopach o dużej zawartości Mo i W zachodzi w tych międzyziarnowych obszarach również wydzielanie się węglików chromu.

W zależności od składu chemicznego, początek procesów aktywowanych cieplnie – określony metodą pomiaru dekrementu tłumienia drgań występuje w badanych stopach w zakresie od 670 do 800°C, co pozwala przewidywać górną temperaturę pracy tych stopów w zakresie od 850° do 1000°C. Przez zastosowanie metod matematycznego przetwarzania danych określono dla badanych stopów funkcjonalną zależność od temperatury dekrementu tłumienia drgań i modułu sprężystości.

W efekcie prowadzonych badań wykazano, że w warunkach stosowanej technologii optymalny zespół cech strukturalnych oraz fizycznych charakteryzujących ciągliwość i umocnienie wykazują nadstopy o zawartości ok. 10% pierwiastków silnie węglikotwórczych. Dalszy wzrost zawartości tych dodatków w odlewniczych nadstopach niklu może być celowy, jedynie pod warunkiem odpowiedniego doboru parametrów modyfikowania i obróbki cieplnej zapewniejących zwiększenie jednorodności strukturalnej. ВОЗДЕЙСТВИЕ КАРБИДООБРАЗУКЦИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ОДНОРОДНОСТЬ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФАЗ СЕРИИ ЛИТЕЙНЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Резюме

Проведены исследования морфологии, распределения и химического состава серии литейных жаропрочных сплавов типа "Нимоник", содержащих до 15,5% сильно карбидообразующих элементов т.е. Мо, W, Nb, Ta, Ti и Zr.

Опираясь на структурные и микроаналитические исследования, а также измерение глушения колебаний и модуля упругости Е, определены возможности воздействия на макро- и микроструктуру исследуемых сплавов и их упрочнение в окружающей и повышенной температурах путем соответствующего подбора количества и рода карбидообразующих добавок а также параметров их модифицирования и их термической обработки.

Исследования показали на макро- и микроструктуру модифицированной микродобавки 0,07-0,1% Mg. Установлено, что рост содержания в суперсплаве элементов сильно карбидообразующих, главным образом Мо и W, значительно увеличивает структурную неоднородность.

В модифицированных магнитом литейных суперсплавах содержащих несколько процентов элементов сильно карбидообразующих, преобладает карбид МС высокой устойчивости, содержащий главным образом Та и Ті и в зависимости от химического состава - Nb а также примеси Мо, W и Zr.

Карбит МС образуется в процессе кристаллизации, зародыт появляется при включении неотождествленных фаз большой дисперсии. Основа у исследуемых сплавов состоит в основном из Ni, Co, Cr, Al и W. В полях фазы * состоящей из А] и Ті подтверждается отчетливо уменьпенное содержание Сг. Со, Мо и W. Карбидная фаза выделяемая на границах зёрен в процессе высокотемпературного старения содержит в основном Ті. В сплавах с большим содержанием Мо и W происходит в межзерновых полях тоже выделение карбидов хрома. В зависимости от химического состава, начало химически активированных процессов - определенных методом измерения декремента глушения колебаний, появляется в исследуемых сплавах в переделе от 670 до 800°С, что дает возможность предвидеть максимальную температуру применения этих сплавов в пределе от 850 до 1000°С. Применяя методы математического преобразования данных, определена зависимость декремента глушения колебаний и модуль упругости в функции температуры для исследованных сплавов. В итоге проведенных исследований доказано, что в условиях применяемой технологии оптимальная структура и физическая жаректеристика, определяющие статическую вязкость и упрочнение проявляют супероплавы с содержанием ок. 10% сильно карбидообразующих элементов. Дальнейшее

увеличение содержания этих примесей в литейных суперсплавах никеля может быть целесообразно, только при условии соответствующего подбора параметров модифицирования и термической обработки обеспечивающих увеличение структурной однородности

A CARDNERSENANCIAN OF INCOME AND DESCRIPTION OF THE REPORT OF THE AND A DESCRIPTION OF THE REPORT OF T

Any a result of the application of antimatical extension of two many

THE INFLUENCE OF CARBIDE - FORMING ELEMENTS AND TECHNOLOGICAL FACTORS ON STRUCTURAL HOMOCENEITY AND CHEMICAL COMPOSITION OF THE PHASES OF A HEAT-RESISTING ALLOYS ON NICKEL BASIS

Summary

systemagness/ Denstownys a No.

some another the events inder rader and blues events and an and the events and the second sec

The research has been carried out on morphringy, distribution and chemical composition of the phases of a series of heat - resisting Nimonic type casting alloys, which have up to 15,5 percent of a strongly carbideforming elements as Mo, W, Nb, Ta, Ti, Zr. On the basis of structural and microanalitic research and the measurements of vibration damping and modulus of elasticity "E" - the possibilities of reaction on microstructure of the examined alloys have been estimated. Simultaneously have been specified its strenthening in ambient and higher temperature, throughout an adequate selection of a number and type of carbide - forming additions and the parameters of its modification and heat treatment.

The research showed a profitable influence on macro- and microstructure of modificating micro-addition 0,07 up to 0,1% Mg. It has been confirmend that the increasing contents of the strongly carbide - forming elements in superalloys, among that mainly Mo and W, conside. ably enlarge structural heterogeneity. In the microstructure of a nickel casting superalloys with high content of the strongly carbide-forming elements-predominate high-stability carbide MC, which contents mainly Ta, Ti - and dependebly on chemical composition: Nb, Mo, W and Zr. Carbide MC is formed in crystallization process, nucleating on inclusions of unidentified phases with high dispersions.

A matrix γ of the examinated alloys contents mainly with Ni, Co, Cr, Al. W. In range of phase γ' consisted with Ni, Al, and Ti, clearly decreased content of Cr, Co, Mo, W, is confirmed.

A carbide phase, precipitated on grain boundry in high-temperature ageing process contents mainly Ti.

In alloys of higher contents of Mo and W, the precipitation of chromium carbide in intergranular range is confirmed.

Accordingly to chemical composition, the beginning of the thermal activated process - definite by, a method of measurement of vibration damping decrement is occuring in range between 670[°] up to 800[°]C of examinated alloys. That allow to anticipate the upper working working teuperature of these alloys in range of 850[°]C up to 1000[°]C.
As a result of the application of mathematical method of the data transformation functional dependence from temperature of vibration damping decrement and modulus of elasticity for examinated alloys, has been specified. In an effect of carried out research was proved, that in applied technology the optimum complex of structural and physical characteresitics describing ductility and strengthening-shows superalloys with about 10 percentage content of strongly carbide-forming elements.

The continuation of contents grow of these additions in nickel casting superalloys could be proper-only under conditions of adequate selection of modification and heat treatment parameter, assuring increase of a structural homogeneity.

which componenties of the phones of a sector of terminating theories of the sector of

we as and first out a structure of the an in the bar in the two mate particuands then are betransing entructures of the annuality module - (sector of a source to become line, agond that estable we are all "sources which we have a the structure with sign annual the and established and and and and the structure of the sector of the establish of the structure of the structure of the structure of the establish in the structure of a sector of the structure of

A service of the excitated altime "receive allow of the service and the service and the service measure and the service of the

A particle many presidential at grain powery in titleringenearing and

The antique of her are homorous at we and we the production of produ-

Apparently in constant compartment the beginning of the matrix data typested printed - antality by a series of antality of an antiing angement is manufag in targe between \$20° of an \$20°C of additioned allows, they allow to any second of the space society society to matrix of these allows in range of Barto of the proving society preservation of

ATLAS RYSUNKÓW ÷

OPIS	RYSUNKÓW	
------	----------	--

η.,

Nr rys.	Nr stopu	Obróbka cieplna	Opis	Powiększenie
13	8	stan lany	Makrostruktura wlewka odlanego w temperaturze 1500 ⁰ C bez modyfikacji	1 . *
14	8	jw.	Makrostruktura wlewka odlanego w temperaturze 1340 ⁰ C bez modyfikacji	1,5 x
15	8	j₩.	Makrostruktura wlewka odlanego w temperaturze 1340 ⁰ C modyfikowanego 0,05% Mg	1,5 x
16	8	jw.	Makrostruktura wlewka odlanego w temperaturze 1340 ⁰ C modyfikowanego 0,07% Mg	1,5 x
17	8	jw.	Mikrostruktura wlewka odlanego w temperaturze 1340 ⁰ C modyfikowanego 0,10% Mg	1,5 ×
18	8	jw.	Makrostruktura wlewka odlanego w temperaturze 1340 ⁰ C πodyfikowanego 0,12% Mg	1,5 x
			,	1 the state

- 74 -

ATLAS RYSUNKÓW

Nr rys.	Nr stopu	Obróbka cieplna	Opie	Powiększenie
13	8	stan lany	Makroatruktura wlewka odlanego w temperaturze 1500 ⁰ C bez modyfikacji	1.4
14	8	jw.	Makrostruktura wlewka odlanego w temperaturze 1340 ⁰ C bez modyfikacji	1,5 x
15	8	jw.	Makrostruktura wlewka odlanego w temperaturze 1340 ⁰ C modyfikowanego 0,05% Mg	1,5 x
1 6	8	jw.	Makrostruktura wlewka odlanego w temperaturze 1340 ⁰ C modyfikowanego 0,07% Mg	1,5 x
17	8	jw.	Mikrostruktura wlewka odlanego w temperaturze 1340 ⁰ C modyfikowanego 0,10% Mg	1,5 x
18	8	-wt	Makroetruktura wlewka odlanego w temperaturze 1340 ⁰ C modyfikowanego 0,12% Mg	1,5 ×

- 74 -





Nr rys.	Nr stopu	Obróbka cieplna	Opis	Powiększenie
19	9	stan lany	Makrostruktura wlewka odlanego w temperaturze 1340 ⁰ C bez modyfikacji	1,5 x
20	9	jw.	Makrostruktura wlewka odlanego w temperaturze 1340 ⁰ C modyfikowanego 0,10% Mg	1,5 x
21	9	jw.	Makrostruktura wlewka odlanego w temperaturze 1340 ⁰ C modyfikowanego 0,15% Mg	1,5 x
22	8	jw.	Makrostruktura wlewka cdlanego w temperaturze 1340 ⁰ C modyfikowanego 0,35% Ca	1,5 ×
23	9	jw.	Makrostruktura wlewka odlanego w temperatu- rze 1340 ⁰ C modyfikowanego 0,35% Ca	1,5 x
24	8	jw.	Makrostruktura wlewka odlanego w temperaturze 1340 ⁰ C modyfikowanego 0,10% Ca i0,07% Mg	1,5 x

1 76 -



nr rys.	stopu	Obróbka cieplna	Opis	Preparatyka i metoda obserwacji	Powięk- szenie
25	8	stan lany	Struktura zewnętrznej części wlewka odlanego w tempera- turze 1340°C, niemodyfikowanego, widoczne liczne drobne wydzielenia po granicach dendrytów	trawienie odczynnikiem Marble'a	50 x
26	8	jw.	Struktura wewnętrznej części wlewka odlanego w tempera- turze 1340°C, niemodyfikowanego, widoczne liczne wy- dzielenia po granicach dendrytów	jw.	50 x
27	8	jw∘	Struktura wewnętrznej części wlewka odlanego w tempera- turze 1340°C, modyfikowanego 0,03% Mg; struktura den- drytyczna z licznymi drobnymi wydzieleniami	jw.	50 x
28	8	jw.	Struktura wewnętrznej części wlewka odlanego w tempera- turze 1340°C, modyfikowanego 0,10% Mg; widoczna struk- tura globulityczna z licznymi wydzieleniami	jw.	50 x
29	8	jw.	Struktura wewnętrznej części wlewka odlanego w tempera- turze 1340°C, modyfikowanego 0,12% Mg; struktura den- drytyczna z wydzieleniami	jw.	50 x
30	9	jw.	Struktura wewnętrznej części wlewka odlanego w tempera- turze 1340°C,modyfikowanego 0,10% Mg; widoczna struk- tura globulityczna z wydzieleniami o zróżnicowanej wielkości	jw.	50 x
31	8	jw.	Struktura wewnętrznej części wlewka odlanego w tempera- turze 1340°C,modyfikowanego 0,05% Ca; struktura den- drytyczna z wydzieleniami	jw.	50 x
32	8	jw.	Struktura wewnętrznej części wlewka odlanego w tempera- turze 1340ºC, modyfikowanego 0,15% Ca; struktura glo- bulityczna z wydzieleniami	jw.	50 x

4

OP IS RYSUNKÓW

1

L

78 -



Rys. 31

Rys. 32

Nr rys.	Nr stopu	Obróbka cieplna	Opis	Preparatyka i metoda obserwacji	Powięk- szenie
33	8	stan lany	W osnowie y dyspersyjne wydzielenia fazy %' oraz węgliki typu MC	trawienie elektroli- tyczne, odcz. Villela	1500 x
34	11	iw.	Struktura jak na rvs. 33: widoczne obszary	trawienie jak na rys 1	-
			eutektyki T + T	mikroskop świetlny (pole jasne)	750 x
35	11	jw.	Struktura jak na rys. 33; na granicach	- DO. 6	
		1	ziarn wydzielenia 🏌 i MC	jak na rys. 1	1500 x
36	7	jw.	W os⊓owie jak na rys. 33 obszary eutektyki ☆ + ☆ z dużymi wydzieleniami	jak na rys. 2	500 x
37	16	jw.	Duże obszary eutektyki ຫຼ + ຈູ່ z kolumno~ wymi ziarnami ຈູ່; fazy międzymetaliczne występują jako ciemne	jw.	500 x
38	11	1220 ⁰ C/40h/ powietrze	Struktura jak na rys. 33	jak na rys. 1	1500 x
39	7	jw.	W osnowie & nierozpuszczone wydzielenia &' zmiennej wielkości	jak na rys. 2	500 x
40	7	jw.	Struktura jak na rvs. 39	- wt	500 x

- 80 -



rys.	stopu	Obróbka cieplna	Opis	Preparatyka i metoda obserwacji	Powiększenie
41	11	1220 [°] C/40h/powietrze +950 [°] C/16h/powietrze	W osnowie % dyspersyjne wydzielenia % oraz węgliki MC ze śladami częścio- wego rozpuszczania	jak rys. 1	1500 x
42	8	1220 ⁰ C/40h/powietrze +1050 ⁰ C/16h/powietrze	W osnowie * wydzielenia *'; na gra- nicach ziarn wydzielenia w postaci cięgłej siatki i pojedyncze cząstki MC; przygraniczne strefy osnowy * nie za- wierają wydzieleń	jw.	1500 x
43	11	jw.	W osnowie 7 częściowo skoagulowane wy- dzielenia	jw.	1500 x
44	7	1220 ⁰ C/40h/powietrze +950 ⁰ C/16h/powietrze	Struktura jak na rys. 41	jw.	1500 x
45	16	jw.	W osnowie & wydzielenia fazy &'; w obezarach byłej eutektyki & + &' na- etępił rozrost i koagulacja fazy %'	jw.	15 00 x
46	9	1220 ⁰ C/40h/powietrze +1050 ⁰ C/16h/powietrze	Struktura jak na rys. 41	jw.	1500 x
47	16	jw.	Struktura jak na rys. 42	jak rys. 2	100 x
48	16	jw.	Struktura jak na rys. 41, szerokie pasmo wydzieleń węglików na granicach ziarn; w strefie przygranicznej s brak wydzieleń	jw.	750 x

OPIS RYSUNKÓW

.

- 82 -



Nr rys.	Nr stopu	Obróbka cieplna	Opis	Preparatyka i metoda obserwacji	Powiększenie
49	7	1220 ⁰ C/40h/powietrze	Koherentne wydzielenia fazy უ'w osnowie უ	cienka folia	20000 ×
50	7	jw.	Węglik MC o złożonej budowie wewnętrznej	jw.	27000 x
51	8	jw.	Jak rys. 49	jw.	27000 x
52	8	jw.	Jak rys. 50	jw.	33000 x
53	9	jw.	Jak rys. 49	jw.	33000 x
54	9	jw.	Pętle dyslokacyjne w fazie y za- wierającej koherentne wydzielenia fazy y'	jw.	50000 x
55	16	jw.	Błędy ułożenia i dyslokacje w fa- zie g	jw.	27000 x
56	16	jw.	Wyekstrahowany węglik M ^C 6 na gra- nicy osnowy 🛪 + ŋ'	jw.	20000 x

OPIS RYSUNKÓW

- 84 -

.



Rys. 55

Rys. 56

Nr rys.	Nr Stopu	Obróbka cieplna	Opis	řreparatyka 1 metoda obserwacji	Powiększenie
57	7	1220 ⁰ C/40h/powietrza +850 ⁰ C/16h/powietrze	Wydzielenia fazy y'o średniej wielkości liniowej 1820,45 [Å]	replika wę- glowa ek- strakcyjna	100C0 ×
58	7	1220 ⁰ C/40h/powietrze +950 ⁰ C/16h/powietrze	Wydzielenia fazy %'o sredniej wielkości liniowej 3235,13 [Å]	jw.	10000 x
59	7	1220 ⁰ C/40h/powietrze +1050 ⁰ C/16h/powietrze	Wydzielenia fazy 🎖 o średniej wielkości liniowej 5820,69 [Å]	jw.	10000 x
φĹ.	8	1220 ⁰ C/40h/powietrze +850 ⁰ C/16h/powietrze	Wydzielenia fazy 💣 o średniej wielkosci liniowej 1550,85 [Å]	jw.	10000 x
61	ხ	1220 ⁰ C/40h/powietrze +950 ⁰ C/16n/powietrze	∜ydzielenia fazy ¶'o średniej wielkosci liniowej 2034,43 [Å]	jw.	10000 x
. 2	8	1220 ⁰ C/40h/powietrze +1050 ⁰ C/16h/powietrze	Wydzielenia fazy ∜'o średniej wielkości liniowej 2790,91 [Å]	jw.	10000 x
6 3	9	1220 ⁰ C/40h/powietrze +850 ⁰ C/16h/powietrze	Wydzielenia fazy %'o średniej wielkości liniowej 728,57 [Å]	jw.	10000 x
64	9	1220 ⁰ C/40h/powietrze +950 ⁰ C/16h/powietrze	Wydzielenia fazy %'o średniej wielkości liniowej 2124,66 [Å]	jw.	10000 x

- 86 -



Rys. 63

.

Rys. 64

Nr rys.	Nr stopu	Obróbka cieplna	Opis	Preparatyka i metoda obserwacji	Powiększenie
65	9	1220 ⁰ C/40h/powietrze +1050 ⁰ C/16h/powietrze	Wydzielenia fazy γ'o średniej wielkości liniowej 4912,12 [Å]	replika węglowa ekstrakcyjna	10000 x
66	11	1220 ⁰ C/40h/powietrze +850 ⁰ C/16h/powietrze	Wydzielenia fazy ¾'o średniej wielkości liniowej 2701,96 [Å]	jw.	10000 x
67	11	1220 ⁰ C/40h/powietrze +950 ⁰ C/16h/powietrze	Wydzielenia fazy 🎷 o średniej wielkości liniowej 4537,30 [Å]	jw.	10000 x
68	11	1220 ⁰ C/40h/powietrze +1050 ⁰ C/16h/powietrze	Wydzielenia fazy γ' o średniej wielkości liniowej 7264,71 [Å]	jw.	10000 x
69	16	1220 ⁰ C/40h/powietrze +850 ⁰ C/16h/powietrze	Wydzielenia fazy 🌾 o średniej wielkości liniowej 3276,44 [Å]	jw.	10000 x
70	16	1220 ⁰ C/40h/powietrze +950C/16h/powietrze	Wydzielenia fazy _T 'o średniej wielkości liniowej 4525,64 [Å]	jw.	10000 x
71	16	1220 ⁰ C/40h/powietrze +1050 ⁰ C/16h/powietrze	Wydzielenia fazy ∛'o średniej wielkości liniowej 5836,60 [Å]	jw.	10000 x
72	16	1220 ⁰ C/40h/powietrze +1050 ⁰ C/16h/powietrze	Wydzielenia fazy අ'o średniej wielkości liniowej 5997,25 [Å]	jw.	10000 x

.

- 88 -

- 89 -



Rys. 65



Rvs. 66



Rys. 67



Rys. 68







Rys. 70

15,400.

1.5 Am.

Rys. 71

.

Rys. 72

Nr rys.	Nr stopu	Obróbka cieplna	Opis	Preparatyka i metoda obserwacji	Powiększenie
73 74	11	1220 ⁰ C/40h/powietrze +850 ⁰ C/16h/powietrze	Węglik typu MC i odpowiadający mu dyfraktogram	replika węglowa ekstrakcyjna	10000 x
75 76	9	1220 ⁰ C/40h/powietrze +950 ⁰ C/16h/powietrze	Węglik typu M ₂₃ C ₆ i odpowia- dający mu dyfraktogram	.wt	° 20000 x
77 78	11	1220 ⁰ C/40h/powietrze +850 ⁰ C/16h/powietrze	Jak rys. 75 i 76	jw.	10000 x
79 80	16	1220 ⁰ C/40h/powietrze +950 ⁰ C/16h/powietrze	Jak rys. 75 i 76	jw.	20000 x

.

- 06



Rys. 73



Rys. 75







Rys. 74



Rys. 78



Rys. 79

Nr rys.	Nr stopu	Obróbka cieplna	Opis	Powiększenie
81a	8	stan lany	Zgład trawiony elektrolitycznie w odczynniku Villela; obraz elektronów wtórnych	1600 x
81b	8	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu powierzchniowego Ta	1600 x
81c	8	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu powierzchniowego Ti	1600 x
81d	8	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu powierzchniowego Al	1600 x
81e	8	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu powierzchniowego Ni	1600 x
81f	8	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu powierzchniowego Cr	1600 x

- 92 -





Rys. 81a

Rys. 81b



Rys. 81c

Rys. 81d



Rys. 81e

Nr rys.	Nr stopu	Obróbka cieplna	Opis	Powiększenie
82a	8	1220 ⁰ C/40h/powietrze	Zgład trawiony elektrolitycznie w odczynniku Villela Obraz elektronowy odbiciowy, kompozycyjny	1400 x
826	8	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu powierzchnio– wego Zr	1400 x
82c	8	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu powierzchnio- wego S	1400 x

- 94 -



Rys. 82a



Rys. 82b



Rys. 82c

-			of 10 KTOOKKOW	
Nr rys.	Nr stopu	Obróbka cieplna		Powiększenie
83a	8	1220 ⁰ C/40h/powietrze +1050 ⁰ C/16h,'powietrze	Zgład trawiony elektrolitycznie w od- czynniku Villela Obraz elektronowy, odbiciowy kompozy- cyjny	1400 x
836	8-	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu powierzch- niowego Ti	1400 x
83c	8	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu powierzch- niowego Cr	1400 x

- 96 -



Rys. 83a



Rys. 83b



Rys. 83c

Nr rys.	Nr stopu	Obróbka ciepina	Opis	Powiększenie
84a	9	stan lany	Zgład trawiony elektrolitycznie w odczynniku Villela Obraz elektronowy odbiciowy kompozycyjny	16 00 x
84b	9	jw.	Rentgenowsk. obraz rozkładu powierzchniowego Ta	1600 x
84c	9	jw.	Rentgenowski opraz rozkładu powierzchniowego Nb	1600 x
84d	9	Jw.	Rentgenowski obraz rozkładu powierzchniowego Ti	1600 x
84e	9	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu powierzchniowego Al	1600 x
24 F	9	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu powierzchniowego Cr	1600 x

- 86 -



Rys. 84e

Rys. 84f

Nr rys.	Nr stopu	Obróbka cieplna	Opis	Powiekszenie
84g	9	1220 ⁰ C/40h/powietrze	Rentgenowski obraz rozkładu po- wierzchniowego Ni	1600 x
84h	9	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu po-	
	1.1.2		wierzchniowego Co	1600 x
84i	9	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu po-	
			wierzchniowego Mo	1600 x
84j	9	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu po- wierzchniowego Fe	1600 x
84k	9	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu po- wierzchniowego W	1600 x
841	9	jw.	Rentgenowski obroz rozkładu po- wierzchniowego Zr	1600 x

100 -





Rys. 84k

Rys. 841

Nr rys.	Nr stopu	Obróbka cieplna	Opis	Powiększenie
85a	g	1220 ⁰ C/40h/powietrze	Zgład trawiony elektrolitycznie w odczynniku Villela Obraz elektronowy absorbcyjny	1400 x
85b	9	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu po- wierzchniowego Ta	1400 ×
85c	9	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu po- wierzchniowego Mo	1400 ×
1			and the second sec	

- 102 -



Rys. 85c

Nr rys.	Nr stopu	Obróbka cieplna		Powiększenie
8€a	9	1220 ⁰ C/40h/powietrze +950 ⁰ C/16h/powietrze	Zgład trawiony elektrolitycznie w od- czynniku Villela Obraz elektronowy absorbcyjny	1400 x
86b	9	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu powierzch- niowego Ta	1400 ×
86c	9	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu powierzch- niowego Cr	1400 x

.

- 104 -


Nr rys.	Nr stopu	Obróbka cieplna		Powiększenie
87a	16	stan lany	Zgład trawiony elektrolitycznie w odczyn- niku Villela Obraz elektronów wtórnych	1200 x
87b	16	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu powierzchnio- wego Ta	1200 x
87c	16	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu powierzchnio- wego Ti	1200 x
87d	16	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu powierzchnio- wego W	1200 x
87 e	16	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu powierzchnio- wego Cr	1200 x
87f	16	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu powierzchnio- wego Mo	1200 x

- 106 -





Rys. 87c



Rys. 87d



Rys. 87f

Rys. 87e

Nr rys.	Nr stopu	Obróbka cieplna	Opis	Powiększenie	
88a	16	1220 ⁰ C/40h/powietrze +950 ⁰ C/16h/powietrze	Zgład trawiony elektrolitycznie w od- czynniku Villela Obraz elektronowy odbiciowy kompozycyjny	1600 x	
886	16	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu powierzch- niowego Ta	1600 x	
88c	16	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu powierzch- niowego Ti	1500 ×	
88d	16	1	Rentgenowski obraz rozkładu powierzch- niowego Al	1600 x	
88e	16	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu powierzch- niowego W	1600 x	
88 f	16	jw.	Rentgenowski obraz rozkładu powierzch- niowego Mo	1600 x	

- 108 -



Rys. 88e

Rys. 88f

Nr rys.	Nr stopu	Obróbka cieplna	Opis	Preparatyka i metoda obserwacji	Powiększenie
89	8	stan lany	Przełom transkrystaliczny z przewagą pęknięć łupliwych	mikroskop skaningowy	1000 x
90	8	jw.	Przełom transkrystaliczny z przewagę pęknięć ciągliwych	jw.	1000 x
91	8	jw.	Przełom transkrystaliczny drobnoziarnisty z przewagę pęknięć cięgliwych	jw.	1000 x
92	11	jw.	Przełom transkrystaliczny drobnoziarnisty z przewagę pęknięć cięgliwych	jw.	100 ×
					2

- 110 -



Rys. 91

Rys. 92

Nr rys.	Nr stopu	Obróbka cieplna	Opis	Preparatyka i metoda obserwacji	Powiększenie
93 °	7	stan lany	Przełom transkrystaliczny z charakterystycznymi szczelinami dekohezyjnymi	mikroskop skaningowy	100 x
94	16	jw.	Jak rys. 93	jw.	100 x
95	8	1220 ⁰ C/40h/powietrze	Przełom transkrystaliczny z ciągliwymi otoczkami wokół wydzieleń twardych faz	jw.	3000 x
96	9	1220 ⁰ C/40h/powietrze	Przełom transkrystaliczny o nieznacznym odkształceniu plastycznym	jw.	3000 x

. 112 -



Rys. 95

Rys. 96

Nr rys.	Nr stopu	Obróbka cieplna	Opis	Preparatyka i metoda obserwacji	Powiększenie
97	8	1220 ⁰ C/40h/powietrze +850 ⁰ C/16h/powietrze	Przełom mieszany z udziałem pęknięć międzykrystalicznych i transkrystalicznych	mikroskop skaningowy	300 x
98	8	1220 ⁰ C/40h/powietrze +850 ⁰ C/16h/powietrze	Przełom transkrystaliczny o wyraźnie zaznaczonym pęka- niu ciągliwym	jw.	1000 x
99	9	1220 ⁰ C/40h/powietrze +850 ⁰ C/16h/powietrze	Przełom transkrystaliczny o niewielkim powierzchniowym odkształceniu plastycznym	jw.	3000 x
100	16	1220 ⁰ C/40h/powietrze +850 ⁰ C/16h/powietrze	Przełom transkrystaliczny o naprzemianlegle występują- cych mikroobszarach pęknięć łupliwych i ciągliwych	jw.	1000 ×
		15 10 10 10		1.00	1.5

- 115 -Rys. 98 Rys. 97 Rys. 100 Rys. 99





Rys. 104. Przebieg zmian dekrementu tłumienia drgań stopu nr 8 w zależności od obróbki cieplnej i temperatury

- 117 -



Rys. 106. Przebieg zmian dekrementu tłumienia drgań stopu nr 11 w zależności od obróbki cieplnej i temperatury



Rys. 107. Przebieg zmian dekrementu tłumienia drgań stopu nr 16 w zależności od obróbki cieplnej i temperatury



Rys. 108. Porównawcze zestawienie przebiegu zmian dekrementu tłumienia badanych stopów w stanie lanym



Rys. 109. Porównawcze zestawienie przebiegu zmian dekrementu tłumienia badanych stopów po starzeniu w 850°C



Rys. 110. Porównawcze zestawienie przebiegu zmian dekrementu tłumienia badanych stopów po starzeniu w 950°C



Rys. 111. Porównawcze zestawienie przebiegu zmian dekrementu badanych stopów po starzeniu w 1050ºC



Rys. 112. Zmiana modułu sprężystości w zależności od temperatury badanych stopów w stanie lanym







r(°C) Rys. 114. Zmiana modułu sprężystości w zależności od temperatury badanych stopów po starzeniu w 950°C



Rys. 115. Zmiana modułu sprężystości w zależności od temperatury badanych stopów po starzeniu w 1050⁰C



Rys. 117. Model mikrostruktury stopów nr 7 i 9 w stanie lanym



M23C5+MC

Rys. 119. Model mikrostruktury otrzymanej w wyni starzenia badanych stopów wyniku wysokotemperaturowego



WYDAWNICTWA NAUKOWE I DYDAKTYCZNE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ MOŻ-

NA NABYĆ W NASTĘPUJĄCYCH PLACÓWKACH:

Gliwice — Księgarnia Techniczna, ul. M. Strzody 14b;
Gliwice — Punkt sprzedaży Studenckiej Spółdzielni Pracy, ul. Wrocławska 4/6;
Katowice — Księgarnia nr 004, ul. Warszawska 11;
Katowice — Księgarnia nr 015, ul. Żwirki i Wigury 33;
Bytom — Księgarnia nr 048, pl. Kościuszki 4;
Chorzów — Księgarnia nr 063, ul. Wolności 22;
Dąbrowa Górnicza — Księgarnia nr 081, ul. ZBoWiD-u 2;
Rybnik — Księgarnia nr 126, Rynek 1;
Sosnowiec — Księgarnia nr 181, ul. Zwycięstwa 7;
Zabrze -- Księgarnia nr 230, ul. Wolności 288;
Zawiercie — Księgarnia nr 250, ul. 3 Maja 11;
Warszawa — Ośrodek Rozpowszechniania Wydawnictw PAN, Pałac Kultury i Nauki.

Wszystkie wydawnictwa naukowe i dydaktyczne zamawiać można poprzez Składnicę Księgarską w Warszawie, ul. Mazowiecka 9.